

Resolución HCD N°: 73/05

Síntesis, Caracterización y Funcionalización de
Diversos Sistemas Ferríticos Nanoparticulados para
Aplicaciones Específicas en Nanotecnología

por Mercedes Arana

Presentado ante la Facultad de Matemática,
Astronomía y Física como parte de los
requerimientos para la obtención del grado de
Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

29 de mayo, 2015

© FaMAF - UNC 2015

Directora de Tesis: Paula Gabriela Bercoff

"Síntesis, caracterización y funcionalización de diversos
sistemas ferríticos particulados para aplicaciones específicas en
nanotecnología" por Arana Mercedes, Paula Bercoff y Silvia
Elena Jacobo, está autorizada por [Creative Commons
Reconocimiento-CompartirIgual 2.5 Argentina License](#).



Universidad Nacional de Córdoba
FACULTAD DE MATEMÁTICA ASTRONOMÍA Y FÍSICA

Resolución HCD N°: 73/05

Síntesis, Caracterización y Funcionalización de Diversos Sistemas
Ferríticos Nanoparticulados para Aplicaciones Específicas en
Nanotecnología

por Mercedes Arana

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de
Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

29 de mayo, 2015

© FaMAF – UNC 2015

Directora de Tesis: Paula Gabriela Bercoff



"Síntesis, caracterización y funcionalización de diversos sistemas ferríticos
particulados para aplicaciones específicas en nanotecnología" por Arana Mercedes,
Paula Bercoff y Silvia Elena Jacobo, está autorizada por [Creative Commons
Reconocimiento-CompartirIgual 2.5 Argentina License](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/arg/).

Síntesis, caracterización y funcionalización de diversos sistemas ferríticos particulados para aplicaciones específicas en nanotecnología

Resumen

El objetivo de esta tesis fue sintetizar, caracterizar y funcionalizar nanopartículas (NPs) de óxidos de hierro y otros compuestos intermetálicos tradicionales para aplicaciones de interés tecnológico.

Para sintetizar las nanopartículas se eligieron los métodos de síntesis químico sol-gel y co-precipitación y el mecanoquímico de molienda de alta energía.

Se prepararon tres sistemas diferentes de NPs, por los distintos métodos de síntesis, con el fin de funcionalizarlas. Éstos fueron:

1. Ferritas de Mn-Zn y Mn-Zn-Li
2. Magnetita recubierta con C (molienda)
3. Ferritas de Ni y de Ni-Gd.

Todos los polvos se caracterizaron exhaustivamente, estudiando sus propiedades estructurales, magnéticas y morfológicas por difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (VSM), dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID), microscopías electrónica de barrido, de transmisión y de transmisión de alta resolución (SEM, TEM y HR-TEM).

De cada sistema de partículas se seleccionaron los polvos con propiedades óptimas y se funcionalizaron para aplicaciones biotecnológicas (hipertermia y biosensores) y para dispositivos de transferencia de calor.

En primera instancia, debido a que las NPs de magnetita han demostrado actividades de peroxidasa y que han sido usadas para detectar un amplio rango de biomoléculas, se propuso el uso de NPs de magnetita recubiertas con C para el desarrollo de un biosensor electroquímico de glucosa. Las mismas demostraron una excelente actividad catalítica del peróxido de hidrógeno generado enzimáticamente. Esta característica permitió cuantificar glucosa a potenciales lo suficientemente negativos como para evitar la interferencia de grandes excesos de compuestos altamente oxidables como ácidos ascórbico y úrico o matrices complejas como suero de sangre humana. El bioelectrodo resultante demostró un rendimiento analítico excepcional, comparable e incluso mejor que los presentados en trabajos previos con NPs de magnetita. La simplicidad de la preparación, la elevada sensibilidad, la selectividad, y la excelente reproducibilidad del biosensor propuesto y la correlación notable de los resultados para suero de sangre humana, con aquellos obtenidos usando métodos espectrofotométricos, convierten al biosensor propuesto en una muy buena alternativa para aplicaciones prácticas en muestras biológicas reales. Este es el primer ejemplo de uso de NPs de magnetita recubiertas con C para el desarrollo de un biosensor amperométrico con una detección de glucosa altamente selectiva, adquiriendo ventajas de actividad intrínseca de peroxidasa.

Por otra parte, con las NPs magnéticas de ferrita de Mn-Zn, se preparó un ferrofluido (FF) biocompatible para su uso en hipertermia. Para ello se trató químicamente la superficie de las NPs, y se las recubrió apropiadamente para obtener un FF de 5 mg/ml, estable por 12 horas. Se midió la capacidad del fluido de entregar calor en presencia de campos magnéticos alternos, lo cual permitió conocer los valores de SAR e ILP. Como resultado de estos estudios se encontró que el fluido preparado con NPs magnéticas de Mn-Zn tiene un buen rendimiento para hipertermia, con un valor de ILP de $(0,40 \pm 0,03)$ nH m²kg⁻¹, esto es, del orden de los fluidos disponibles comercialmente. Estos resultados reflejaron que el FF preparado es una excelente alternativa a los usuales FFs de óxidos de Fe usados en este campo, como lo son los de la magnetita y la maghemita ya que es de bajo costo y de rápido tiempo de síntesis.

Por último, con las NPs de ferritas de Ni y de Ni-Gd fabricadas por los distintos métodos de síntesis, se prepararon FFs para aplicaciones en dispositivos de transferencia de calor. Para ello se trató químicamente la superficie de las NPs, se las recubrió con ácido oleico y se las suspendió en kerosén. Se prepararon FFs de 5 y 10 % v/v de concentración. Se fabricó un dispositivo para medir conductividad y difusividad térmicas de FFs en función de campo magnético, como un accesorio para un VSM. Se calibró el dispositivo con agua, kerosene y otros solventes y luego se lo utilizó para medir la conductividad y la difusividad térmica de los fluidos preparados en función del campo magnético. Las mediciones permitieron caracterizar exitosamente a los FFs, encontrando que en presencia de campo magnético la conductividad térmica se modifica notablemente incrementándose entre un 50 % y un 173 % para campos menores a 1000 Oe. Esta propiedad hace propicia la utilización de los fluidos magnéticos en contacto con un imán permanente de baja intensidad para dispositivos que requieren disipación de calor. Los fluidos hechos con NPs de Ni-Gd sintetizadas por sol-gel, presentan mayor conductividad térmica que los de NPs de ferrita de Ni, debiéndose dicho incremento al comportamiento magnetocalórico del Gd. Se calculó el calor específico de los FFs y se encontró que este disminuye si los mismos están bajo la acción de un campo magnético.

Abstract

The synthesis, characterization and functionalization of iron oxides nanoparticles (NPs) and other traditional intermetallic compounds NPs for applications in technology, were the main challenges of this Thesis.

For synthesizing the NPs, the chemical sol-gel and co-precipitation methods and the mechanochemical high energy ball milling method were chosen.

Through the different synthesis methods, three NPs systems were prepared:

1. Mn-Zn and Li-Mn-Zn ferrites
2. Carbon coated magnetite
3. Ni and Ni-Gd ferrites

The prepared powders were exhaustively characterized by investigating their structural, magnetic and morphologic properties using X ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), superconducting quantum interference devices (SQUID), scanning and transmission electron microscopy, and high resolution transmission electron microscopy (SEM, TEM and HRTEM).

The powders with optimum properties were selected and functionalized for biological applications (biosensors and hyperthermia) and heat transfer devices.

In the first place, as magnetite NPs have demonstrated peroxidase-like activities and has been used for sensing in a wide range of biomolecules, carbon coated magnetite was proposed for an electrochemical glucose biosensor. This compound showed an excellent catalytic activity for enzymatically produced hydrogen peroxide. This feature allowed quantifying glucose at negative enough potentials to avoid high levels of ascorbic and uric acids, or complex matrix as human serum. The resulting bioelectrode showed an exceptional analytic performance, comparable or even better than previous results with magnetite NPs. The simplicity of the preparation method, the high sensitivity, the selectivity and the excellent reproducibility of the proposed biosensor and the remarkable correlation of the results for human blood serum with those obtained using the spectrophotometric method, make the proposed biosensor a very good alternative for practical applications in real biological samples. This is the first example of carbon coated magnetite NPs used for the development of an amperometric biosensor with highly selective glucose detection and peroxidase-like activity advantages.

Secondly, a biocompatible ferrofluid (FF) was prepared for hyperthermia treatments with Mn-Zn ferrite NPs. The NPs surface was chemically treated and properly covered resulting in a 5 mg/mL FF which was stable for 12 hours. SAR and ILP values were measured under an alternating magnetic field. As a result from this studies, it was possible to determine that the FF prepared with Mn-Zn ferrite NPs has a good performance for hyperthermia, with an ILP value of $(0,40 \pm 0,03) \text{ nH m}^2\text{kg}^{-1}$, similar to the commercially available fluids. These results indicate that the prepared FF is an excellent alternative to the usual iron oxides used for this application, such as magnetite and maghemite, as it is low cost and can be obtained after a fast synthesis process.

Finally, with the synthesized Ni and Ni-Gd ferrites, several FFs were prepared for heat transfer devices applications. For this, the NPs surfaces were chemically treated, coated with oleic acid and suspended in kerosene. 5 and 10 % v/v concentrated FFs were prepared. A thermal conductivity and diffusivity measurements device was constructed for using it as an accessory for a VSM. It was calibrated with water, kerosene and oleic acid and then was used for measuring the prepared ferrofluids thermal conductivity and diffusivity. The results allowed a successful ferrofluids characterization, finding that their thermal conductivity and diffusivity is significantly modified under a magnetic field, reaching enhances from 50 to 173 % for fields lower than 1000 Oe. This property makes it appropriate the use of magnetic fluids for putting them in contact under a low intensity magnetic field with devices that demand heat dissipation.

The heating capacity of FFs was calculated, finding that it decreases when the fluids are under a magnetic field.

The sol-gel synthesized Ni-Gd ferrites present a higher thermal conductivity than Ni ferrite because of the well-known magnetocaloric behavior of Gd.

Síntesis, caracterización y funcionalización de diversos sistemas ferríticos particulados para aplicaciones específicas en nanotecnología

Índice

Capítulo 1: Introducción

1.1 Nanomateriales y nanotecnología	5
1.2 Magnetismo: del bulk al nanomaterial	7
1.2.1 Sistemas ferríticos	9
1.3 Objetivos de la Tesis	12
1.3.1 Objetivos generales	12
1.3.2 Objetivos específicos	12
1.4 Referencias	12

Parte I: Síntesis y caracterización de las partículas magnéticas

Capítulo 2: Preparación de las partículas

2.1 Introducción	21
2.2 Métodos de síntesis	21
2.2.1 Molienda de alta energía	22
2.2.2 Sol-gel (autocombustión)	24
2.2.3 Co-precipitación	26
2.3 Equipamiento utilizado	27
2.4 Materiales y sustancias	27
2.4.1 Sustancias utilizadas y polvos precursores	27
2.5 Parámetros de síntesis de nanopartículas de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn	28
2.5.1 Por el método de sol-gel	28
2.5.2 Por molienda de alta energía	30
2.6 Parámetros de síntesis de nanopartículas de magnetita con C sintetizadas por molienda de alta energía	30
2.7 Parámetros de síntesis de ferritas de Ni	31
2.7.1 Por el método de sol-gel	31
2.7.2 Por el método de co-precipitación	31
2.7.3 Por molienda de alta energía	32
2.8 Muestras a estudiar	32
2.9 Referencias	33

Capítulo 3: Resultados obtenidos y caracterización de las partículas

3.1 Técnicas de caracterización y equipamiento utilizado	39
3.1.1 Difracción de rayos X	39
3.1.1.1 El método de Rietveld	40
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	42
3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión	43

3.1.4 Magnetometría de muestra vibrante	43
3.1.5 Magnetometría con dispositivos de interferencia cuántica	45
3.1.6 Espectroscopía Mössbauer	45
3.1.7 Calorimetría diferencial	46
3.1.8 Equipamiento utilizado	47
3.2 Caracterización de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn sintetizadas por sol-gel	48
3.2.1 Caracterización estructural	48
3.2.2 Caracterización magnética	49
3.2.3 Caracterización morfológica	53
3.2.4 Discusión de la sección	55
3.3. Caracterización de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn sintetizadas por molienda	55
3.3.1. Caracterización estructural	55
3.3.2 Caracterización magnética	57
3.3.3 Caracterización morfológica y distribución de tamaños	59
3.3.4 Superparamagnetismo	61
3.3.5 Anisotropía magnética	62
3.3.6 Discusión de la sección	64
3.4 Caracterización de magnetita recubierta con C sintetizada a partir de molienda	65
3.4.1 Caracterización estructural	65
3.4.2 Caracterización magnética	68
3.4.3 Caracterización morfológica y distribución de tamaño.	70
3.4.4 Discusión de la sección	72
3.5 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por métodos químicos	73
3.5.1 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por co-precipitación	73
3.5.2 Caracterización de ferritas de Ni y de Ni-Gd sintetizadas por sol-gel	74
3.6 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por molienda	76
3.7 Conclusiones del Capítulo 3	79
3.8 Referencias	80

Parte II: Aplicaciones exploradas

Capítulo 4: Biosensores de glucosa

4.1 Introducción	89
4.2 Materiales	90
4.3 Equipamiento y metodología	90
4.4 Sensores de peróxido de hidrógeno	93
4.4.1 Electrodo	93
4.4.2 Sensibilidad de los sensores al peróxido de hidrógeno	95
4.4.3 Interferencias en la detección de peróxido de hidrógeno	99
4.5 Biosensor de glucosa	102
4.5.1 Electrodo	102
4.5.2 Sensibilidad del biosensor a la glucosa	103
4.5.3 Tiempo de respuesta del biosensor	104

4.5.4 Estabilidad y otras características del biosensor	104
4.5.5 Interferencias en la detección de glucosa	106
4.6 Conclusiones del Capítulo 4	108
4.7 Referencias	109
Capítulo 5: Ferrofluidos para hipertermia	
5.1 Generalidades de los ferrofluidos	117
5.2 Ferrofluidos biocompatibles para hipertermia	118
5.3 Preparación de ferrofluidos de quitosano	119
5.4 Evaluación	122
5.5 Discusión del Capítulo 5	126
5.6 Referencias	126
Capítulo 6: Ferrofluidos para dispositivos de transferencia de calor	
6.1 Introducción	133
6.2 Ferrofluidos para dispositivos de transferencia de calor	133
6.3 Incrementos en la conductividad térmica de nanofluidos. Estado del arte	134
6.4 Diseño y fabricación de un equipo de medición de conductividad y difusividad térmicas	135
6.4.1 Bases teóricas del método	136
6.4.2 Características del dispositivo	138
6.4.3 Calibración (kerosén, agua, ácido oleico)	140
6.4.4 Límites	143
6.5 Preparación de los ferrofluidos de ferritas de Ni basados en kerosén	143
6.6 Caracterización termomagnética de los ferrofluidos preparados	144
6.6.1 Influencia de la aplicación de campos magnéticos en la conductividad y la difusividad térmicas de los ferrofluidos preparados	145
6.6.2 Conductividad y difusividad térmicas y la concentración de los ferrofluidos preparados	148
6.6.3 Influencia del dopaje con Gd a las ferritas de Ni sobre las propiedades termomagnéticas de los ferrofluidos preparados	148
6.6.4 Influencia del método de preparación de las nanopartículas en la conductividad y la difusividad térmicas de los ferrofluidos preparados	151
6.6.5 Otras observaciones	154
6.6.5 Calor específico de ferrofluidos en presencia de campo magnético	156
6.7 Discusión	157
6.7.1 Mecanismos de conducción del calor. Estado del arte	157
6.7.2 Modelos propuestos	160
6.7.3 Conclusiones y discusión final	164
6.8 Referencias	166
Capítulo 7: Conclusiones generales	173

Anexos	
Anexo I: Estudio de la distribución catiónica en las ferritas de Li-Mn-Zn sintetizadas por sol-gel	177
Anexo II: Investigación preliminar de los parámetros de síntesis para la obtención de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ en C	184
Listado de publicaciones	191
Agradecimientos	193



Capítulo 1

Introducción

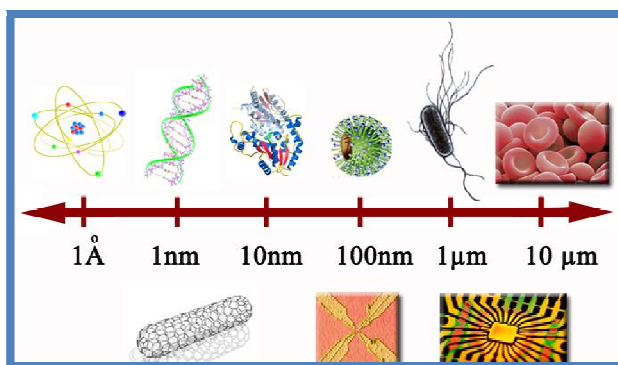
En este capítulo se hace una introducción a la nanotecnología y a los materiales magnéticos nanoestructurados, y se definen los conceptos teóricos básicos necesarios para comprender los sistemas a estudiar en los capítulos siguientes.

Contenidos del Capítulo 1

1.1 Nanomateriales y nanotecnología	5
1.2 Magnetismo: del <i>bulk</i> al nanomaterial	7
1.2.1 Sistemas ferríticos	9
1.3 Objetivos de la Tesis	12
1.3.1 Objetivos generales.....	12
1.3.2 Objetivos específicos.....	12
1.4 Referencias.....	12

1.1 Nanomateriales y nanotecnología

Los nanomateriales son materiales que tienen al menos una de sus dimensiones del orden de los nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Si bien el criterio para definir el límite entre materiales micrométricos y nanométricos está bastante discutido, se puede identificar a éstos como los materiales cuya escala relevante está entre los micrones y los 0,2 nm (escala atómica/molecular), tal como se muestra en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1: Fuente: www.barinas.net.ve

Los nanomateriales pueden ser partículas esféricas, cilíndricas, o hexagonales, así como también hilos o nanotubos de largo micrométrico y ancho nanométrico o láminas delgadas de espesor nanométrico. Estas estructuras pueden presentarse en forma de polvo, en sólidos macroscópicos nanoestructurados o formando matrices compuestas.

Los materiales reducidos a la nanoescala pueden presentar propiedades muy diferentes a las que exhiben en una escala macroscópica, posibilitando aplicaciones únicas. Al reducir las dimensiones, sustancias opacas como el cobre, por ejemplo, pueden volverse transparentes; o materiales inertes como el platino pueden transformarse en catalizadores; materiales estables como el aluminio pueden transformarse en combustibles; sólidos como el oro pueden volverse líquidos a temperatura ambiente; o aislantes como la silicona pueden volverse conductores, etc.

Son de especial interés las partículas de tamaño nanométrico, también llamadas nanopartículas (NPs) ya que son potencialmente importantes tanto para la industria como en la medicina, debido a que se las puede funcionalizar usando ciertas propiedades de su superficie y del interior de las mismas, para diferentes aplicaciones a través de ciertos procesos fisicoquímicos. Una de las aplicaciones más interesantes de las nanopartículas es la preparación de nanofluidos. Para ello se precisa activar apropiadamente la superficie de las mismas y recubrirla con algún dispersante para evitar la interacción entre ellas. Son de especial interés para preparar fluidos, aquellas cuyo material constituyente es ferro o ferrimagnético ya que con ellas se pueden preparar ferrofluidos, los cuales tienen una amplia gama de aplicaciones tanto en la industria como en la nanomedicina.

Existen tres categorías básicas de nanomateriales desde el punto de vista comercial y de desarrollo: óxidos metálicos, nanoarcillas y nanotubos de carbono. El desarrollo en el que más se ha avanzado desde el punto de vista comercial es en el de las nanopartículas de óxidos metálicos.

En este contexto, la nanotecnología es la ciencia que se dedica a manipular, diseñar y estudiar la materia a escala nanométrica, para producir nuevos materiales en la macroescala, o materiales con nuevas propiedades. Es un campo esencialmente multidisciplinar ya que incluye diversas áreas de la ciencia como la química orgánica e inorgánica, la biología molecular, física de semiconductores, microfabricación, la ciencia de superficies, etc. Para desarrollarse, la nanotecnología requiere que varios campos de las ciencias naturales, que están altamente especializados, se complementen. Los físicos juegan un rol importante, no sólo en la construcción de distintos equipos de caracterización, sino también en el estudio de las leyes utilizadas para estudiar los fenómenos producidos a dicha escala y para explorar los mecanismos que mejoren las propiedades de los materiales. En medicina, el desarrollo específico dirigido a nanopartículas biocompatibles promete ayuda al tratamiento de ciertas enfermedades. La nanotecnología ha hecho que confluyan en un mismo objetivo las ciencias química, bioquímica, biología molecular, física, electrónica, informática, medicina, matemáticas e ingenierías, entre otras.

Por otra parte, la nanotecnología hizo surgir las mismas inquietudes que cualquier nueva tecnología, incluyendo preocupaciones acerca de la toxicidad y el impacto ambiental de los nanomateriales y sus potenciales efectos en la economía global.

En los últimos años, algunos países de Latinoamérica en vías de desarrollo han decidido invertir fuertemente en nanotecnología, colocándose a la altura de instituciones europeas, asiáticas y norteamericanas en un marco de competitividad internacional. Estas decisiones se tomaron en vistas de que el desarrollo de esta ciencia favorecerá al futuro de los países, ya sea a través de la implementación de nanomateriales para la cura de ciertas enfermedades o de la industrialización de los nuevos materiales sintetizados para el consumo interno o exportación, así como también por ser el desarrollo de esta ciencia, una esperanza realista y concreta para los problemas de la última era como lo son por ejemplo, la contaminación ambiental y el desarrollo de energías alternativas.

En Argentina, la Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN) es una entidad de derecho privado y sin fines de lucro, creada por decreto por el Poder Ejecutivo Nacional y pertenece a la Jurisdicción del Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación Productiva. Su responsabilidad principal es fomentar la generación del valor agregado de la producción nacional, para el consumo del mercado interno y para la inserción de la industria local en los mercados internacionales.

Además, durante los últimos años, las políticas de Estado de la Presidencia de la Nación Argentina, puestas de manifiesto en la aprobación de financiamientos de proyectos, entregas de subsidios a los diversos laboratorios pertenecientes a instituciones miembros del Conicet (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y el otorgamiento de un gran número de becas de Doctorado y de Post-Doctorado en el área, han permitido a los científicos desarrollar esta tecnología que tiene cada vez más promesas.

Diversos organismos del Conicet ya sean de Buenos Aires, Córdoba, Santa Fe, u otras provincias, ya cuentan con laboratorios en los que se trabaja en nanotecnología contribuyendo tanto a lo académico -a través de publicaciones- como a la industria -a través del patentamiento conjunto los productos

desarrollados con las universidades y empresas, y las colaboraciones entre diferentes facultades y especialidades-.

La nanotecnología hoy en día está considerada como un área estratégica a nivel nacional por ser una tecnología sofisticada y accesible a la vez, una combinación conveniente a la hora de pensar soluciones específicas para las grandes problemáticas actuales. “Energía, salud y medio ambiente van a ser los campos más revolucionados”, coinciden científicos del INIFTA¹.

1.2 Magnetismo: del *bulk* al nanomaterial

A partir de observaciones experimentales sobre algunos materiales, se sabe que éstos, en presencia de un campo magnético H , perciben una fuerza cuya magnitud es proporcional a la carga del material y a otra cantidad denominada momento dipolar magnético μ . Ambas cantidades físicas (campo y momento magnéticos) son de carácter vectorial, es decir tienen intensidad, dirección y sentido. El momento magnético es una medida de la intensidad de la fuente magnética de un cuerpo. El vector momento magnético puede calcularse según el caso, dependiendo si se trata de un imán sin cargas eléctricas libres o de un circuito eléctrico cerrado. En el primer caso, por ejemplo, si el cuerpo del imán es una barra de largo d con polos magnéticos en los extremos de la misma, el módulo está dado por el producto entre p y d , siendo p la fuerza de la masa magnética de uno de sus polos y d la distancia entre los mismos. La dirección es siempre colineal con las líneas de fuerza magnética, las cuales salen del polo norte del cuerpo y van en dirección al polo sur del mismo. En el segundo caso, el módulo del momento magnético está dado por el producto entre la corriente que circula por el conductor y el área encerrada por el circuito, mientras que la dirección está dada por la regla de la mano derecha entre el vector posición de la carga y la velocidad de la misma.

La magnetización, denotada por el vector M , se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen, y la magnetización específica σ , como el momento magnético por unidad de masa.

En el sistema de unidades “cgs”, para la densidad de flujo magnético o inducción magnética B se tiene la relación: $B = H + 4\pi M$. En esta expresión H se mide en oersted (Oe), M en emu por centímetro cúbico (emu/cm³) y B en Gauss (G).

En la mayoría de los materiales, M es proporcional al campo magnético H , con una constante de proporcionalidad χ que se llama susceptibilidad magnética, de manera que resulta: $M = \chi H$. Estos materiales son conocidos como paramagnéticos ($\chi > 0$) o diamagnéticos ($\chi < 0$).

Sin embargo, existen materiales que no verifican esta relación, al no ser M una función univaluada de H sino que su valor depende de la historia de los campos aplicados. Estos materiales se llaman ferromagnetos o ferromagnéticos. Un caso típico es el mostrado en la Figura 1.1, en la cual se grafica la componente de M en la dirección del campo aplicado en función de la magnitud de este campo. El ciclo se conoce como curva o ciclo de histéresis o ciclo de magnetización y se obtiene midiendo la magnetización del material al aplicar un campo

suficientemente grande en una dirección, ir disminuyéndolo hasta hacerlo cero y luego llevándolo nuevamente al valor inicial pero en sentido opuesto.

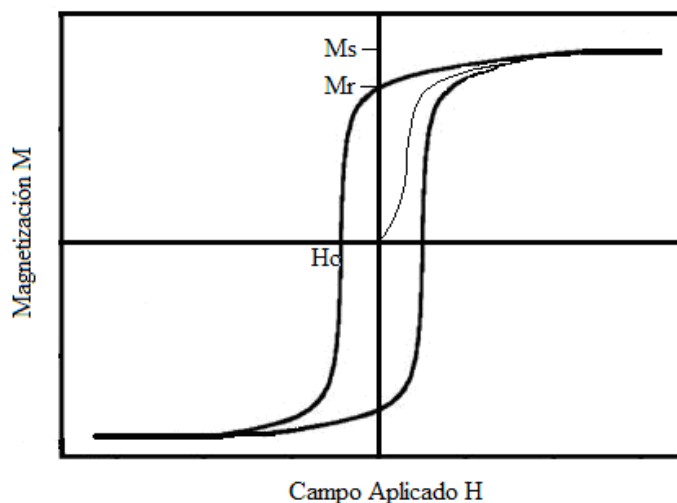


Figura 1.1: Ciclo de histéresis, M vs. H para un ferromagneto típico.

Luego de alcanzar la saturación, al disminuir el campo hasta cero, la muestra queda magnetizada con M_r , la magnetización remanente o de remanencia, la cual es una propiedad muy importante de los materiales magnéticos.

La curva que comienza en el origen se conoce como curva de magnetización inicial, y después de haber magnetizado la muestra, esta curva no puede obtenerse en un ciclo después de quitarle el campo, ya que el proceso de magnetización a partir del cual una muestra no es más "virgen" es un proceso teóricamente irreversible.

El campo coercitivo o coercitividad, H_c , es el valor absoluto del campo magnético para el cual la magnetización en dirección del campo es cero. Los materiales con coercitividad baja (menor a los 100 Oe) o nula se denominan materiales blandos y aquellos con alta coercitividad (de miles de Oe) se llaman duros. El área del ciclo es la cantidad de energía que se disipa como calor.

La Figura 1.1 muestra además que para campos suficientemente altos, el valor de magnetización alcanza un valor de saturación M_s , que es el estado de mayor grado de ordenamiento de espines. En este estado todos los momentos magnéticos del material están alineados en el sentido del campo. La magnetización de saturación es una propiedad intrínseca del material y es independiente de la cantidad de muestra en cuestión, si se mide correctamente.

Los materiales ferrimagnéticos son materiales que pueden ser representados por dos subredes ferromagnéticas interpenetradas, cada subred con momentos magnéticos opuestos a la otra y de diferente magnitud, de manera tal que la magnetización total es la diferencia de momento magnético entre ambas. Si esta magnitud coincide, el material se denomina antiferromagnético y su magnetización neta es nula pues los momentos de ambas subredes se anulan entre sí.

El nanomagnetismo es el área que involucra el estudio de materiales magnéticos nanoestructurados. En los últimos años se han estudiado de manera

intensiva sistemas de nanopartículas de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. Estos estudios fueron motivados por las nuevas propiedades que presentan estos sistemas, como elevadas magnetización y remanencia, y elevados campos coercitivos, entre otras^{2,3}. Todas estas propiedades tienen aplicaciones directas en nuevos desarrollos tecnológicos, como dispositivos magnéticos para el almacenamiento de datos⁴, imanes permanentes nanoestructurados⁵ o la obtención de imágenes por resonancia magnética⁶. Muchos de estos sistemas resultan además de gran interés para aplicaciones biológicas y biomédicas, como el biosensado⁷, tratamientos por hipertermia y *drug delivery*⁸⁻¹¹ y dispositivos de transferencia de calor¹²⁻¹⁴, entre muchos otros.

En el caso de las nanopartículas magnéticas, la presencia de defectos en sus superficies, la rotura de ligaduras, la fluctuación en el número de vecinos atómicos y la variación en las distancias interatómicas inducen desorden en el arreglo de los espines superficiales y frustración magnética. Como consecuencia, el orden magnético interno y las transiciones de fase magnéticas dependen fuertemente del tamaño de las nanopartículas.

Al disminuir el tamaño de las nanopartículas ferri o ferromagnéticas por debajo de cierto tamaño crítico, la energía de anisotropía, responsable de mantener el momento magnético alineado en ciertas direcciones específicas, se vuelve comparable a la energía térmica. Cuando esto sucede, la energía térmica provoca fluctuaciones rápidas del momento magnético en el tiempo con respecto al tiempo de medición instrumental, y las nanopartículas pierden su estabilidad magnética volviéndose superparamagnéticas. Es necesario analizar el tiempo característico ante fluctuaciones frente al tiempo de obtención de las mediciones.

Lo que diferencia a los materiales superparamagnéticos de los paramagnéticos mencionados en un principio, es que estos últimos tienen momentos magnéticos varios órdenes de magnitud menor. Muchas aplicaciones se basan en que el orden magnético de las partículas se mantenga o no estable en el tiempo. Por lo tanto, la posibilidad de reducir el tamaño de un sistema se ve favorecido o no, dependiendo de la aplicación, con el superparamagnetismo. Esto se denomina límite superparamagnético.

Una variable interesante de los materiales magnéticos, que tiene que ver con el cambio de fase magnética en función de la temperatura, es la temperatura de Curie. Esta temperatura, es aquella por encima de la cual un material ferro o ferrimagnético pierde su orden magnético, comportándose como un material puramente paramagnético. En este sentido, todos los materiales magnéticos se desordenan al calentarse.

1.2.1 Sistemas ferríticos

La energía de interacción magnética entre átomos vecinos en una red cristalina está determinada por el producto entre una constante, J (llamada constante de intercambio), con el producto escalar entre los momentos magnéticos vecinos. De esta manera, si dicha constante es positiva, los momentos magnéticos vecinos se alinean antiparalelamente entre sí, minimizando de esta manera la energía; mientras que por otro lado, si el valor de J es negativo éstos se alinean paralelamente entre sí.

Un material ferromagnético, está compuesto de dominios magnéticos, que son regiones físicas en las cuales la interacción de intercambio es negativa,

resultando por ende que los momentos magnéticos de los átomos o iones estén fuertemente acoplados y paralelos unos a otros (incluso en ausencia de campo magnético). Así resulta que un dominio puede tener un momento magnético macroscópico de magnitud considerable.

Un material ferrimagnético monodominio en su versión más simple puede pensarse como dos subredes ferromagnéticas interpenetradas. Si A y B son las dos subredes, las interacciones del tipo AA, AB y BB son todas positivas, pero la interacción AB es la más intensa, lo cual hace que los momentos de A y de B se alineen antiparalelos entre sí. Lo que resulta de la competencia entre las distintas interacciones es que ambas subredes estén frustradas, es decir, que en cada subred los momentos se tienen que alinear paralelos unos con otros, aún cuando la interacción de intercambio entre dichos átomos sea positiva.

Si M_A y M_B son las magnitudes de los momentos magnéticos de las dos subredes entonces el momento ferrimagnético es idealmente $M_{\text{ferrim}} = M_B - M_A$, suponiendo que $M_B > M_A$. Si el material fuese ferromagnético, el momento sería $M_{\text{ferro}} = M_A + M_B$. Entonces el acoplamiento ferrimagnético entre subredes resulta en un momento por ión que es menor que el que produciría un acoplamiento ferromagnético.

El ferrimagnetismo aparece en tres tipos de estructuras cristalinas: granate, hexagonal y espinela, en materiales que se conocen como ferritas, más comúnmente conocidas como óxidos ferríticos.

En general, las ferritas espinelas tienen la fórmula química MeFe_2O_4 , donde Me representa un ión metálico divalente o una combinación divalente de iones con un radio iónico de aproximadamente entre 1 y 6 Å. En el caso de ferritas simples, Me es un ión divalente.

Las ferritas espinelas cristalizan en una red cúbica de oxígenos centrada en las caras (f. c. c). La celda unidad contiene 8 moléculas y se representa con la fórmula química $\text{M}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$. Los aniones de oxígeno son los más grandes físicamente e idealmente forman una red compacta. Dentro de esta red aparecen dos tipos de posiciones intersticiales que son ocupadas por los cationes metálicos.

Existen 96 intersticiales en cada celda, 64 tetraédricos (llamados sitios A) y 32 octaédricos (llamados sitios B), de los cuales los cationes metálicos ocupan 8 y 16 respectivamente. Cada catión en un sitio A tiene 4 iones de O vecinos, distribuidos en los vértices de un tetraedro imaginario y cada catión en un sitio B tiene 6 iones de O vecinos, ubicados en la forma de un octaedro regular.

El cubo del Esquema 1.2 (a) representa la celda elemental de la estructura en forma de espinela. Los octantes sombreados y sin sombreadar están ocupados por los iones de la forma que se muestra en la Figura 1.2 (b).

Cada ión de oxígeno tiene tres vecinos más cercanos en los sitios B y uno en un sitio A, y la disposición se muestra en la Figura 1.3.

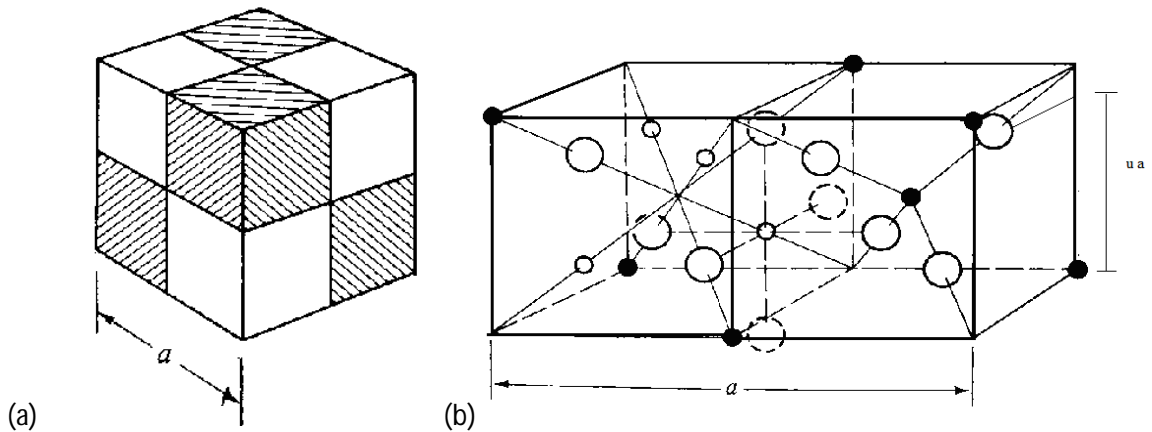


Figura 1.2: Celda unidad de ferrita espinela (a) e iones de ferrita espinela en la celda unidad (b). Los círculos negros representan a los iones metálicos en los sitios tetraédricos, los blancos pequeños a los iones metálicos en los sitios octaédricos y los círculos blancos grandes a los iones de oxígeno.

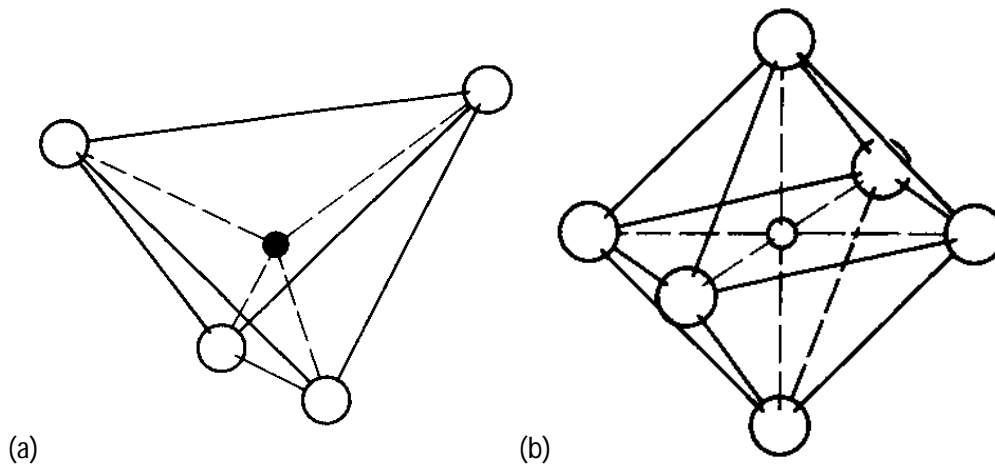


Figura 1.3: Ión metálico en un sitio A (a) e ión metálico en un sitio B (b).

El metal divalente Me que aparece en la fórmula de la espinela del tipo MeFe_2O_4 es comúnmente Fe (magnetita), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, o Mg, aunque en ferritas más complejas Me representa una combinación de iones de valencia igual a dos.

Cabe destacar que el hecho de que los iones de O formen una estructura f. c. c. perfecta es cierto solamente en primera aproximación. En realidad hay pequeñas desviaciones debido a una deformación causada por los iones metálicos. Los sitios tetraédricos, que son menores que los sitios octaédricos tanto en ferritas espinelas como en otros óxidos, son muy pequeños para contener un ión metálico si consideramos los iones de oxígeno como esferas sólidas.

Hay una gran variedad de distribuciones catiónicas posibles en cada ferrita espinela. Su fórmula química puede representarse por $(\text{Me}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+})_A [\text{Me}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]_B \text{O}_4$, donde los paréntesis y los corchetes denotan los sitios catiónicos tetraédricos A y octaédricos B, respectivamente, como lo indican los subíndices, y δ representa el grado de inversión (fracción de sitios A ocupados por cationes divalentes).

Cuando los 8 iones divalentes están en los sitios A (tetraédricos) y los 16 iones trivalentes en los sitios B, es decir $\delta = 1$, la espinela se denomina normal. Un ejemplo de ferrita normal es la ferrita de Zn cuya distribución catiónica es $(\text{Zn}_1^{2+})_A[\text{Fe}_2^{3+}]_B\text{O}_4$.

Cuando los 8 sitios A están ocupados por iones trivalentes y los 16 sitios B tienen iones di y trivalentes, es decir, cuando $\delta = 0$, se dice que la espinela es inversa. Un ejemplo de ferrita espinela inversa es la ferrita de Ni, cuya correspondiente distribución catiónica se representa por la fórmula química: $(\text{Fe}_1^{3+})_A[\text{Ni}_1^{2+}\text{Fe}_1^{3+}]_B\text{O}_4$. Los 8 iones divalentes y los 8 trivalentes que se ubican en los sitios B lo hacen al azar.

Las espinelas con alguna distribución catiónica entre normal e inversa, se denominan espinelas parcialmente inversas: $0 < \delta < 1$. Para una distribución completamente al azar se tiene $\delta = 1/3$. En la mayoría de las ferritas la cantidad δ depende del método de preparación; para obtener $\delta = 1/3$, deben ser templadas desde altas temperaturas.

En una ferrita simple (o pura) hay un único tipo de ión Me, como por ejemplo, NiFe_2O_4 . Pero la mayoría de las ferritas simples cristalizan juntas, y es común encontrar soluciones sólidas de dos o más ferritas simples conocidas como ferritas mezcladas. En algunos casos el ión divalente puede ser reemplazado por combinaciones de iones mono y trivalentes y aún se conserva la estructura espinela, siempre y cuando la combinación tenga valencia dos.

1.3 Objetivos de la Tesis

1.3.1 Objetivos generales

En esta tesis se propone sintetizar por distintos métodos, caracterizar empleando diversas técnicas y explorar algunas aplicaciones específicas en nanotecnología de sistemas ferríticos tradicionales nanoparticulados.

1.3.2 Objetivos específicos

Se propone preparar, por los métodos químicos sol-gel y co-precipitación, y por el método mecano-químico de molienda de alta energía, nanopartículas (de magnetita, de ferrita de Li-Mn-Zn y ferrita de Ni-Gd) para algunas aplicaciones de interés: biomédicas –biosensores y ferrofluidos para hipertermia-, e industriales -dispositivos de transferencia de calor-. Para ello, se precisa una exhaustiva caracterización en la que se exploren todas las propiedades relevantes para las aplicaciones de interés; la optimización de los parámetros físicos determinantes de las propiedades de los materiales nanoestructurados a aprovechar; y la posterior evaluación de la aplicabilidad para los fines propuestos, de manera que se pueda garantizar que las funcionalizaciones realizadas resulten satisfactorias.

1.4 Referencias

1. Benialgo, M. Tecnópolis 2012. *Nanotecnología: de cada ciencia, lo mejor* (2012).
2. J. L. Dormann, D. Fiorani, E. T. in *Advances in Chemical Physics* (ed. I. Prigogine, S. A. R.) 345 (John Wiley and Sons, 1997).

3. Kodama, R. H. & Berkowitz, A. E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B* **59**, 6321–6336 (1999).
4. *Magnetic Storage Systems Beyond 2000*. (Springer Netherlands, 2001). doi:10.1007/978-94-010-0624-8
5. Sun, S. Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles. *Adv. Mater.* **18**, 393–403 (2006).
6. Na, H. Bin, Song, I. C. & Hyeon, T. Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents. *Adv. Mater.* **21**, 2133–2148 (2009).
7. Erden, P. E., Zeybek, B., Pekyardimci & Kiliç, E. Amperometric carbon paste enzyme electrodes with Fe₃O₄ nanoparticles and 1,4-Benzoquinone for glucose determination. (2013). at <<http://informahealthcare.com/doi/abs/10.3109/10731199.2012.712045>>
8. Sharma, M., Mantri, S. & Bahadur, D. Study of carbon encapsulated iron oxide/iron carbide nanocomposite for hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3975–3980 (2012).
9. Kim, D. H. *et al.* Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *Curr. Appl. Phys.* **6**, e242–e246 (2006).
10. Kallumadil, M. *et al.* Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1509–1513 (2009).
11. Neuberger, T., Schöpf, B., Hofmann, H., Hofmann, M. & von Rechenberg, B. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 483–496 (2005).
12. Philip, J., Shima, P. D. & Raj, B. Evidence for enhanced thermal conduction through percolating structures in nanofluids. *Nanotechnology* **19**, 305706 (2008).
13. Chandrasekar, M. & Suresh, S. A Review on the Mechanisms of Heat Transport in Nanofluids. *Heat Transf. Eng.* **30**, 1136–1150 (2009).
14. Krichler, M. & Odenbach, S. Thermal conductivity measurements on ferrofluids with special reference to measuring arrangement. *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 85–90 (2013).

Parte I

Síntesis y caracterización de
partículas magnéticas



Capítulo 2

Preparación de las partículas

En este capítulo se describen los métodos utilizados para sintetizar los distintos sistemas a estudiar: los métodos químicos sol-gel (autocombustión) y coprecipitación, y el método mecánico de molienda de alta energía. También se detallan las condiciones y parámetros de síntesis de los distintos óxidos de hierro sintetizados, a saber, ferritas de Mn-Zn y de Li-Mn-Zn, magnetita con recubrimiento de C, y ferritas de Ni y de Ni-Gd.

Contenidos del Capítulo 2

2.1 Introducción	21
2.2 Métodos de síntesis.....	21
2.2.1 Molienda de alta energía.....	22
2.2.2 Sol-gel (autocombustión).....	24
2.2.3 Co-precipitación.....	26
2.3 Equipamiento utilizado	27
2.4 Materiales y sustancias.....	27
2.4.1 Sustancias utilizadas y polvos precursores	27
2.5 Parámetros de síntesis de nanopartículas de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn.	28
2.5.1 Por el método de sol-gel	28
2.5.2 Por molienda de alta energía	30
2.6 Parámetros de síntesis de nanopartículas de magnetita con C sintetizadas por molienda de alta energía	30
2.7 Parámetros de síntesis de ferritas de Ni	31
2.7.1 Por el método de sol-gel	31
2.7.2 Por el método de co-precipitación	31
2.7.3 Por molienda de alta energía	32
2.8 Muestras a estudiar.....	32
2.9 Referencias	33

2.1 Introducción

En el área de Ciencia de Materiales los procesos de síntesis de materiales y la aplicación que se les quiere dar a los mismos están íntimamente vinculados. En este sentido, el diseño de un experimento adecuado es fundamental en un proceso cíclico en el cual se sintetiza un material, se lo caracteriza, se estudian sus propiedades desafiándolo a una aplicación y en función de esos resultados se modifican los parámetros de síntesis nuevamente hasta obtener las condiciones y parámetros de síntesis apropiados. Finalmente se funcionaliza el material cuyas propiedades son óptimas para la aplicación de interés, se valida el rango y las condiciones de aplicación.

La elección del método de síntesis depende del producto final que se quiere preparar (materiales orgánicos, cristalinos, sólidos orgánicos, nanomateriales, materiales amorfos, monocristales, películas delgadas, etc.) y de la aplicación que se le quiere dar (biomedicina, pinturas, industria petrolera, sensores, etc.). Para el diseño de las condiciones de síntesis se debe tener en cuenta qué parámetros controlar en función de las propiedades que se desea que tenga el producto final. Algunas de las propiedades de interés son la estructura cristalina, la composición química, la pureza, el tamaño de grano, la superficie, la forma, la anisotropía, la textura, la porosidad, la biocompatibilidad o toxicidad, entre otros.

2.2 Métodos de síntesis

Entre los métodos más conocidos de síntesis de óxidos en polvo está el método cerámico, en el cual los precursores son sólidos, las reacciones se producen en fase sólida o en fusión, se puede incorporar alguna atmósfera controlada y requiere, en general, de temperaturas elevadas (hasta 2300 °C). La reacción sucede en la interfase entre cristales que se encuentran en contacto. Primero se reorganizan los sólidos en la interfase para formar un nuevo sólido (nucleación) y el proceso continúa con el crecimiento debido a la reacción en las dos nuevas interfaces formadas. La velocidad de la reacción está limitada por la difusión de cationes a través de la microestructura.

Otro método de síntesis es el spray drying, en el que se disuelven reactivos adecuados en un solvente y se depositan en una cámara de temperatura por *spray* en forma de gotas finas, dejando así atrás una mezcla íntima de los reactivos.

El método de freeze-drying consiste en congelar en nitrógeno líquido una solución de un solvente común con reactivos y removiendo luego el solvente a bajas presiones.

En el método de coprecipitación, los cationes metálicos requeridos precipitan en forma simultánea con un reactivo en común: con bases, oxalatos, formiatos o citratos, y luego se calientan subsecuentemente a las temperaturas necesarias para obtener el producto final.

El proceso de sol-gel involucra la formación de un sol concentrado de óxidos o hidróxidos de reactivos y los convierte en un gel semi-rígido removiendo el solvente. El gel deshidratado se trata a la temperatura adecuada para obtener el producto de interés.

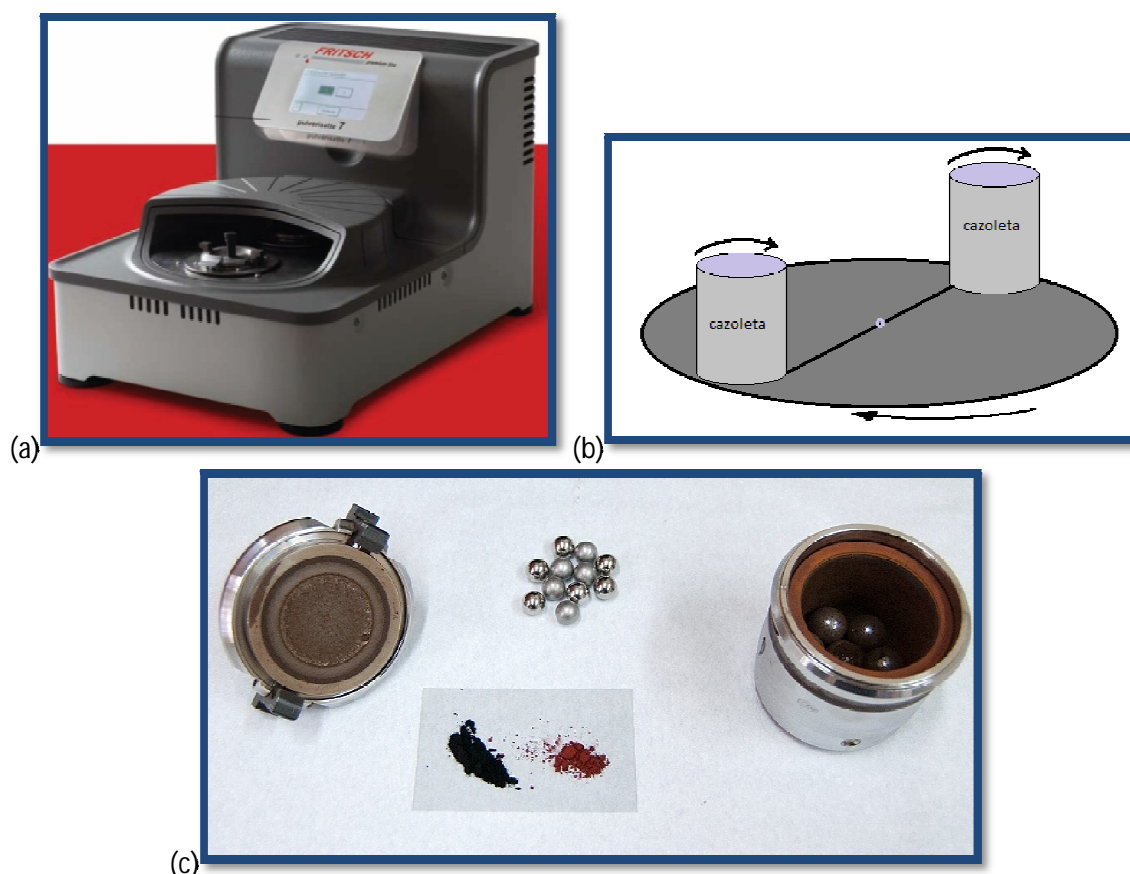
La molienda de alta energía es un método mecanoquímico tradicional de síntesis de polvos y se lleva a cabo en las cazoletas de un molino. Dentro de los más comunes está el molino de bolas planetario; éste consiste de dos o más

cazoletas en las cuales se colocan bolas y los precursores del material a producir. Las cazoletas están a una cierta distancia del centro del molino, y éstas giran respecto al centro y sobre sí mismas; de esta manera las bolas chocan con los precursores entregándoles energía mecánica que el polvo utiliza para romperse y realizar determinadas reacciones químicas.

De acuerdo a los diferentes métodos de síntesis analizados y considerando la disponibilidad para implementación de algunos de ellos en los laboratorios a los que se tuvo acceso, para preparar los compuestos a estudiar en esta Tesis se seleccionaron tres de ellos: los métodos químicos sol-gel (autocombustión) y co-precipitación, y el método mecanoquímico de molienda de alta energía.

2.2.1 Molienda de alta energía

El molino planetario (ver Esquema I (a)) lleva ese nombre debido a que el sistema de rotación del mismo se asemeja al del sistema de los planetas orbitando en torno a una estrella como el Sol (Esquema I (b)). Los planetas no sólo giran alrededor del Sol sino también sobre sí mismos. La doble rotación, además de incrementar la energía que las bolas le entregan al polvo, tiene como fin evitar la distribución homogénea del polvo en los bordes exteriores de la misma a causa de la fuerza centrífuga. De esta manera, la fuerza centrífuga en cada cazoleta se suma a la exterior y ésta se modifica según su posición en el disco, favoreciendo una mezcla homogénea. En el Esquema I, además del molino y del sistema planetario, se muestra una cazoleta, su tapa, las bolas de molienda y polvos precursores (c).



Esquema I: (a) Molino planetario de bolas. (b) Doble rotación de cazoletas sobre el eje central y sobre sí mismas. (c) Una cazoleta, su tapa, bolas de molienda y polvos precursores.

En su trabajo de 2001, Suryanarayana¹ decía que “el término mecanoquímico se aplica al proceso en el cual las reacciones químicas y las transformaciones de fase tienen lugar debido a la aplicación de energía mecánica”. La cantidad de energía que las bolas entregan al polvo depende de la relación masa de las bolas respecto de la masa del polvo (m_b/m_p), de la velocidad de rotación del molino (en general en r.p.m.), del diámetro de las bolas y del tiempo de molienda. La molienda de alta energía se realiza con equipos que pueden alcanzar elevadas r.p.m. (500 – 1200) y permite obtener materiales en tiempos relativamente cortos o nuevos materiales cuyas reacciones químicas necesarias para la formación requieren energías elevadas como para formarse por otros métodos. Por este motivo, se dice que la síntesis por molienda es mecanoquímica y es reconocida como una forma efectiva de producir reacciones de estado sólido a bajas temperaturas. Las reacciones de intercambio químico en procesos de molienda recibieron especial atención por Paul McCormick² en Australia mientras que el fenómeno de molienda en general fue un tópico de investigación muy popular en la Unión Soviética y en Europa Oriental³.

Los mecanismos subyacentes en el proceso de molienda son la deformación repetida, la fractura y la soldadura del polvo durante las colisiones en el medio de molienda. La fractura de las partículas expone superficies reactivas, y la soldadura genera reacciones químicas que tienen lugar sin las restricciones de la energía cinética. Las velocidades de difusión se incrementan por la elevada concentración de los defectos de la red, lo cual provee caminos de difusión más cortos^{4,5}. En particular, este proceso mecánico favorece la formación de partículas finas (nanoestructuradas)^{6,7} debido a las fracturas que se producen en el material a causa de los choques reiterados con las bolas.

El proceso de síntesis mecanoquímica es apropiado para producir materiales magnéticos blandos como óxidos mixtos y éstos pueden producirse por oxidación o reducción. Por ejemplo, si A y B son dos metales y O es el elemento químico oxígeno, una reacción de oxidación posible es $AB + 2O \rightarrow ABO_2$, la cual se produce fácilmente si la molienda se realiza en aire, ya que el mismo favorece la oxidación. Una reacción típica de reducción puede ser $AO_2 + BO_2C \rightarrow ABO_2 + CO_2$, en la cual C es el elemento químico carbono. En esta última reacción, el CO_2 (dióxido de C) se elimina en forma de gas y para ello es conveniente utilizar cazolotas en las cuales se pueda incorporar una atmósfera controlada de gas inerte (libre de O, como Ar o N_2) para que el C se combine con el O presente en los precursores en vez de con el O de ambiente (aire). De esta manera, el material de interés se puede diseñar correctamente si se eligen adecuadamente la atmósfera y la estequiometría de los precursores.

Dentro del grupo de los materiales magnéticos blandos, los más comunes son los sistemas ferríticos. A partir de una mezcla estequiométrica de óxidos simples como precursores, en la mayoría de las reacciones mecanoquímicas producidas en un molino de bolas de alta energía (en medio seco) se puede producir de un 80 a un 95 % de ferrita espinela, mientras que la monofase ferrítica puede obtenerse usualmente con un posterior tratamiento térmico⁸. Algunos inconvenientes de esta técnica mecanoquímica son, por ejemplo, que es muy difícil obtener una distribución de tamaños localizada⁹, y que, además, las partículas exhiben una fuerte tendencia a la aglomeración¹⁰.

En algunos casos, la amplia distribución de tamaños y la aglomeración deben ser eliminadas para hacer las partículas útiles para algunas aplicaciones en particular, como la preparación de ferrofluidos. En este caso, sonicar el polvo resultante de la molienda puede eliminar la aglomeración, y la centrifugación separar las partículas nanoestructuradas de las microestructuradas.

Por otra parte, mientras que algunos métodos de síntesis son apropiados para preparar nanopartículas con una distribución localizada de tamaños, la mayoría de ellos son muy caros y pueden proveer sólo pequeñas cantidades de polvo. En este sentido, la molienda es una técnica económica alternativa para la síntesis de nanopartículas en gran escala, ya que es posible obtener hasta 5 g de polvo nanométrico de una sola vez y en pocas horas.

2.2.2 Sol-gel (autocombustión)

Como ya se mencionó, la técnica de sol-gel es uno de los métodos para producir materiales sólidos y consiste de un proceso en el cual un sol (suspensión dispersa de pequeñas partículas en el seno de una fase líquida) experimenta una transición a gel, caracterizada por la formación de una red tridimensional que se extiende a través del líquido. En particular, el método es elegido frecuentemente para sintetizar óxidos metálicos.

La técnica permite la formación de un gel por eliminación de disolvente a partir de una dispersión de partículas coloidales discretas que contiene los reactivos en forma de óxido o hidróxido. De esta forma se evita la difusión y la segregación de las diferentes especies. El gel obtenido se calcina, obteniéndose un producto cristalino en polvo.

El método permite la obtención de materiales de alta calidad y morfología controlada debido a un mayor control ejercido en la homogeneización de precursores, la cual se traduce en posibilidades sintéticas importantes, como es la posibilidad de formar y obtener fibras o películas a partir de geles.

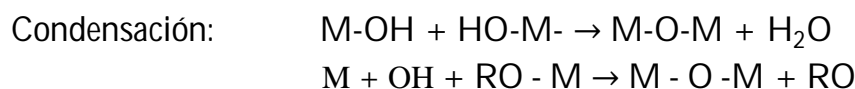
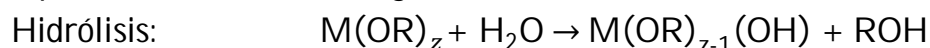
Estos geles se pueden preparar a partir de alcóxidos metálicos estabilizados en un medio orgánico libre de agua, o a partir de quelatos metálicos estabilizados en soluciones acuosas. El método comprende la disolución de alcóxidos metálicos y complejos quelato en un disolvente adecuado, seguido de reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización, derivando en la formación de un gel con red continua.

La particularidad de este proceso consiste en producir materiales muy puros, con estequiometría controlada, sin un gasto elevado de energía. Los materiales se pueden diseñar desde el principio, basándose en las características deseadas del material final. Como se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear, dándole tantas formas y usos como la imaginación y las necesidades lo requieran; siendo posible obtener materiales porosos o densos, cristales, sólidos amorfos, brillantes u opacos, etc.

Método de sol-gel a partir de alcóxidos

Se parte de una mezcla de alcóxidos metálicos en alcohol, de modo que la solución resultante presente la composición deseada. Cuando los metales no se encuentren disponibles en forma de alcóxidos, éstos se pueden añadir a la mezcla en forma de sal orgánica, como acetatos. La hidrólisis se lleva a cabo en condiciones controladas de pH (ácido o base añadido como catalizador),

temperatura, relación molar agua/alcóxido, y elección del disolvente. Las reacciones que tienen lugar durante la hidrólisis y la condensación se pueden representar mediante las siguientes ecuaciones:



En el caso de geles multicomponentes la situación es más compleja, debido a la distinta reactividad de cada alcóxido frente a la hidrólisis.

Método de sol-gel a partir de quelatos

Esta vía consiste en la utilización de precursores que pasan a un estado vítreo cuando se elimina el disolvente. La idea de esta síntesis consiste en la reducción de la concentración de metales en estado libre en el seno de una disolución acuosa mediante la formación de complejos metal-quelato solubles.

Es frecuente la utilización de agentes quelantes fuertes del tipo del ácido cítrico o del EDTA, ya que en determinadas condiciones de pH, temperatura y concentración de metales es posible la gelificación tras la evaporación del disolvente.

Esta ruta es conocida como método Pechini en honor a su pionero Maggio Pechini¹¹, quien en 1967 patentó el procedimiento para obtener titanatos alcalinotérreos para su utilización como dieléctricos de condensadores. Existen autores que la llaman ruta citratos, debido a que los precursores que se emplean son en muchas ocasiones citratos.

El proceso, en líneas generales, puede describirse en cinco etapas:

I. Preparación de una disolución de alcóxidos metálicos, óxidos, hidróxidos o carbonatos en un ácido alfa-carboxílico, como el ácido cítrico, controlando la relación cationes/carboxilato con el fin de asegurar una adecuada quelación y disolución de todas las especies.

II. Adición de un polialcohol (por ejemplo, el etilenglicol) y desarrollo de la reacción de poliesterificación entre este alcohol y el ácido quelante, manteniendo la disolución a una temperatura entre 100 – 150 °C.

III. Calentamiento continuo hasta la eliminación del agua y desarrollo de la resina polimérica sólida de poliéster con los iones precursores acomplejados en su estructura.

IV. Carbonización del material en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 – 400 °C para proceder a la descomposición de la estructura orgánica.

V. Calcinación del polvo carbonizado a la temperatura adecuada para obtener la fase cristalina deseada, que se suele presentar en forma de agregados de partículas nanométricas.

Esta metodología se utiliza en la preparación de óxidos de hierro – hematita, maghemita, magnetita–, cuando se persigue el control de determinada morfología o tamaño. Se aplica también para la obtención de superconductores de alta temperatura crítica, capacitores de titanatos y niobatos, o electrodos para pilas de combustible de base óxido tipo perovskita.

Se han propuesto muchas variantes al método cambiando el ácido alfa-carboxílico (ácido poliacrílico) o introduciendo los iones en forma nitrato (ruta

nitratos). A su vez, se han utilizado otros agentes quelantes y formadores de redícula sólida similar al poliéster, como son los aminoácidos, los cuales evitan la segregación de iones en el carbonizado al tener mayor potencial quelante y mayor potencia combustible durante el proceso de quemado¹².

El método de sol-gel tiene diversas ventajas frente a otros métodos de síntesis de nanomateriales. Entre ellas se encuentran la elevada homogeneidad y pureza del material resultante, el control total del tamaño de partícula, áreas superficiales altas y tamaño de poro regulado, excelente estabilidad térmica, facilidad en la adición de elementos en la red de los nanomateriales (dopajes), control de la nanocrystalinidad manipulando la porosidad, minimización de la degradación térmica (debido a las bajas temperaturas a las que se realizan todas las etapas), posibilidad de controlar la funcionalización (modificando los precursores y las velocidades de hidrólisis y condensación), control de la resistencia mecánica mediante la regulación de las condiciones de secado y envejecimiento.

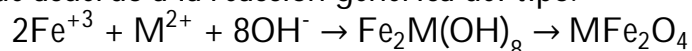
Los materiales se pueden diseñar desde el principio y orientar las condiciones en función de las características deseadas del material final. El método también permite obtener una distribución homogénea de formas y de tamaños a escalas extremadamente finas, como del orden de los nanómetros, y partículas con superficies libres de defectos tanto puntuales como lineales.

El proceso de sol-gel a partir de los quelatos, resulta un método propicio para sintetizar nanopartículas de óxidos de hierro u otros metales de transición, como lo son las ferritas mixtas, motivo por el cual se eligió dicha vía para tal fin.

2.2.3 Co-precipitación

Este proceso consiste en la preparación de una solución que contiene Fe^{3+} y el metal divalente de interés M^{2+} . La disolución tiene lugar en medio básico (solución de NaOH $\text{pH} > 9$). Una vez elaborada la mezcla de sales, ocurre una reacción de hidrólisis que conlleva la formación de una mezcla paramagnética, que produce la deshidratación y el reordenamiento atómico conductivo a la estructura de una ferrita.

El método representa una manera sencilla y conveniente para sintetizar nanopartículas de óxidos de hierro con metales, a partir de soluciones acuosas del tipo $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de acuerdo a la reacción genérica del tipo:



El grado de nucleación es grande en el comienzo del proceso, cuando el exceso de iones hidroxilo provee una superficie de carga neta negativa al núcleo, limitando la posibilidad de crecimiento. Bajo estas condiciones se producen partículas polidispersas de menos de 50 nm de diámetro

El tamaño, la forma, y la composición de las nanopartículas magnéticas depende en gran medida del tipo de sales utilizadas (sulfatos, nitratos), la relación $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, la temperatura de reacción, el valor pH y la fuerza iónica. Una variedad de disposiciones experimentales han sido reportadas para facilitar la co-precipitación continua de partículas magnéticas por mezcla rápida.

2.3 Equipamiento utilizado

Para la síntesis por molienda se utilizó un molino de alta energía, *Planetary Micro Mill Fritsch PULVERISETTE 7 Premium line* con cazoletas de acero endurecido de 45 mL de volumen. Para la síntesis por co-precipitación y sol-gel se utilizaron un agitador-calentador magnético y vasos de precipitados *Pirex*, entre otros elementos de uso común en laboratorios químicos.

2.4 Materiales y sustancias

Se eligió sintetizar tres sistemas diferentes de nanopartículas de ferritas espinelas, algunas de ellas sustituidas con determinados metales de transición. Éstos fueron:

1. Ferritas de Mn-Zn ($\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$)
2. Magnetita (Fe_3O_4)
3. Ferritas de Ni (NiFe_2O_4)

A los primeros dos sistemas se los eligió para aplicaciones biológicas debido a su elevada magnetización de saturación y buena biocompatibilidad.

La ferrita de Mn-Zn ha sido estudiada con exhaustivo detalle durante muchos años para diferentes aplicaciones¹³⁻¹⁵ y ha demostrado presentar propiedades muy diversas; en particular es favorable para aplicaciones biológicas debido a su biocompatibilidad y su baja temperatura de Curie. En este trabajo, este compuesto es de interés para la preparación de ferrofluidos para hipertermia, para lo cual, se usan más comúnmente nanopartículas de magnetita o maghemita cuya temperatura de Curie es mucho mayor que la ferrita mixta de Mn-Zn.

Por otra parte, la ferrita de Mn-Zn dopada con Li y sintetizada por sol-gel ha demostrado poseer elevada magnetización de saturación, excelente cristalinidad, mejores propiedades dieléctricas y de absorción respecto a este sistema sin Li^{16,17}, entre otras, habiéndose ya demostrado que el Li mejora ciertas propiedades de dicha ferrita, por lo cual resulta de interés particular estudiar el origen de este comportamiento. Además, se propone investigar la posibilidad de obtener estos efectos en la ferrita sintetizada por otros métodos.

La magnetita se eligió con el fin de aprovechar su conocida y explorada actividad intrínseca de peroxidasa¹⁸⁻²⁰, probando un recubrimiento de nanopartículas con C para mejorar las propiedades de catálisis en electrodos compuestos de grafito.

Las propiedades de la ferrita de Ni fueron investigadas intensivamente durante la última década, debido a sus aplicaciones en grabado magnético, dispositivos de microondas y ferrofluidos²¹⁻²⁵. En esta Tesis este compuesto es de interés para la preparación de ferrofluidos para dispositivos de transferencia de calor. Además se dopó a la ferrita de Ni con gadolinio (Gd)^{26,27} con el fin de evaluar el efecto magnetocalórico de dicho elemento, para aplicaciones en dispositivos de transferencia de calor²⁸⁻³⁰.

2.4.1 Sustancias utilizadas y polvos precursores

Para la síntesis de las ferritas espinelas, se usaron las siguientes sustancias químicas en grados analíticos: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (acetato de Mn II), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato férrico), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acetato de Zn II), Li_2CO_3

(carbonato de Li), HNO₃ (ácido nítrico), C₆H₈O₇ (ácido cítrico), H₂O (agua deionizada), C₂H₆O₂ (etilenglicol), NH₃ (amoníaco) y Ni(NO₃)₃ (nitrato de Ni II). Además, se usaron los óxidos en polvo MnO 99 % (CAS: 1344-43-0), Fe₂O₃ 99,8 % (CAS: 1317-60-8), ZnO 99,7 % (CAS: 1314-13-2), todos de *Strem Chemicals* y Li₂O 99,5 % (CAS: 12057-24-8) de *Alfa Aesar*, NiO y Gd₂O₃ 99,9 % (CAS: 12064-62-9) de *Alfa Aesar* y carbón activado (C) en polvo Pro-análisis (CAS: 7440-44-0) de *Cicarelli*. Además se utilizaron las sales NiCl₂·6H₂O y FeC·6H₂O y oleato de amonio.

2.5 Parámetros de síntesis de nanopartículas de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn

2.5.1 Por el método de sol-gel

Para la síntesis de las ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn (Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ y Li_{0,2}Mn_{0,4}Zn_{0,2}Fe_{2,2}O₄, respectivamente) por sol-gel se utilizaron grados analíticos de acetato de Mn(II), nitrato férrico, acetato de Zn(II) y carbonato de Li, en cantidades estequiométricas, con una relación entre precursores como se indica en la **Tabla 2.1**.

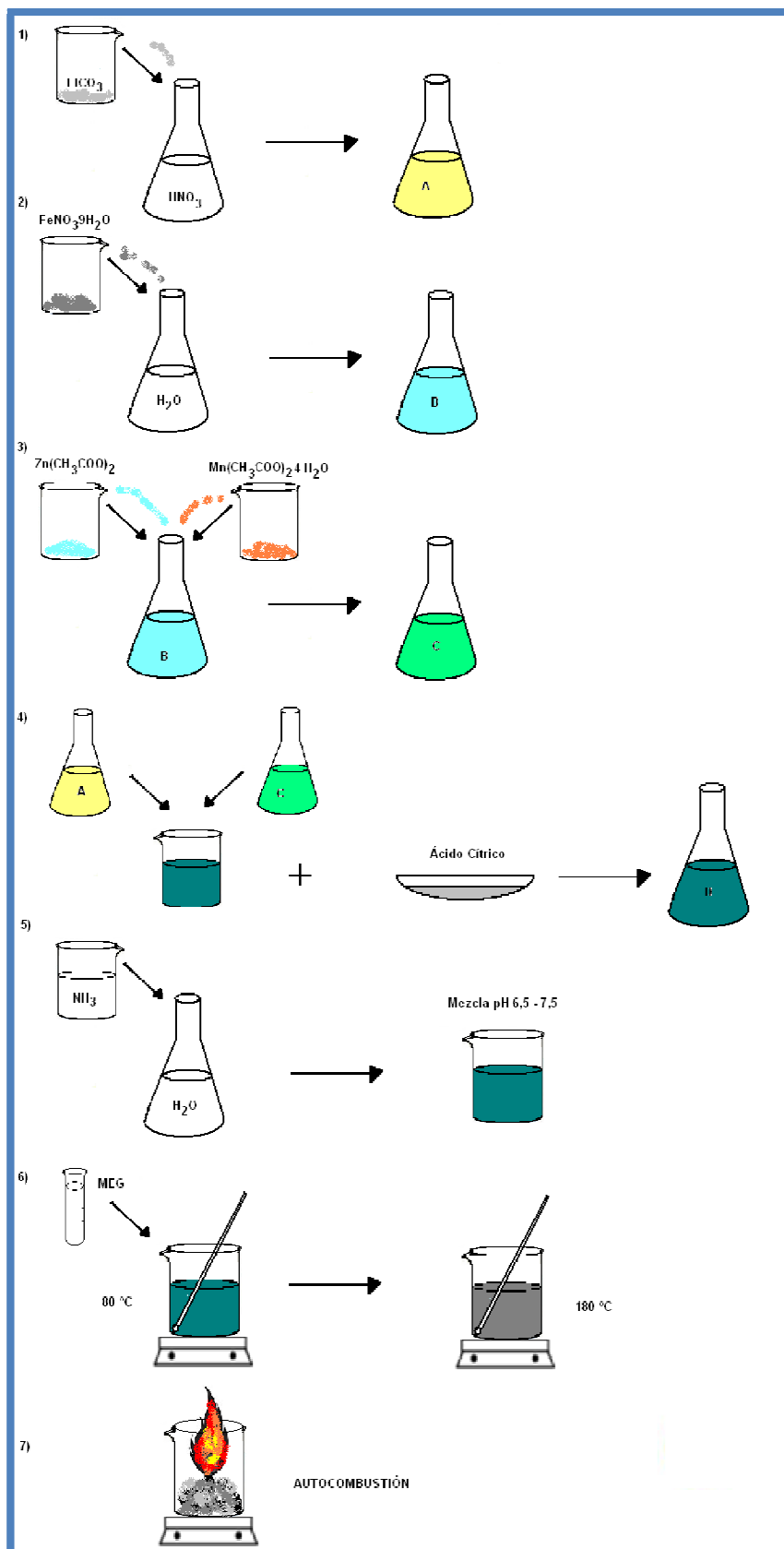
Tabla 2.1: Composición estequiométrica de reactivos para preparación de 3 g de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn.

Muestra	Ferrita a obtener	Composición másica de la mezcla de partida (g)			
		Li ₂ CO ₃	Zn(CH ₃ COO) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Mn(CH ₃ COO) ₂
S	Mn _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	0,0000	1,6676	10,2317	1,1846
SL	Li _{0,2} Mn _{0,4} Zn _{0,2} Fe _{2,2} O ₄	0,1060	0,5897	11,9402	1,2567

El proceso de síntesis se detalla en el Esquema II. En primer lugar, el carbonato de litio se disolvió en ácido nítrico concentrado, hasta obtener una solución clara (solución A). Luego, el nitrato férrico hidratado se disolvió en agua deionizada (solución B), agregando a la solución el acetato de manganeso (II) y el acetato de zinc (II) (solución C). Estas dos soluciones se mezclaron con cantidad suficiente de ácido cítrico (solución D). El valor de pH de la solución de citrato metálico se ajustó a valores de 6,5 – 7,5 mediante el agregado de solución de amoníaco (mezcla). La solución se calentó lentamente y con agitación, usando el calentador-agitador magnético, hasta que se obtuvo un líquido viscoso. En ese instante se agregó el etilenglicol (agente gelificante) de manera tal que la proporción molar entre ácido cítrico y etilenglicol fuera 1:1,2. Luego, la mezcla se calentó hasta aproximadamente 160 – 180 °C durante 2 – 3 horas, con agitación constante. Una vez alcanzado el punto de ignición, el gel se encendió en una combustión de autopropagación hasta lograr una carbonización completa, generando así la ferrita en polvo.

De acuerdo a trabajos previos^{16,17} que permitieron determinar los parámetros apropiados de la síntesis, los polvos resultantes se trataron térmicamente durante 2 h en atmósfera de Ar a 1000 °C. La muestra sin litio se

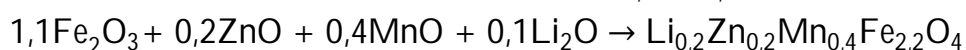
denominó S y la muestra con Li SL, haciendo S, en ambos casos, referencia a sol-gel y en el último, L al litio.



Esquema II: Pasos del proceso de sol-gel para la preparación de ferritas de Li-Mn-Zn.

2.5.2 Por molienda de alta energía

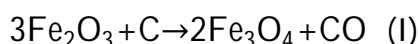
Se prepararon por molienda de alta energía, una ferrita de Mn-Zn de estequiometría $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y otra ferrita de Mn-Zn con en la cual se espera que el Li reemplace al Zn de acuerdo a la fórmula química $\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ ^{16,17}. Para ello se usaron los óxidos de los elementos constituyentes como precursores, a saber, hematita (Fe_2O_3), óxido de cinc (ZnO), óxido de manganeso (MnO) y óxido de Li (Li_2O). La molienda se realizó a 600 r.p.m., con bolas de acero endurecido y cazoletas del mismo material, con una relación de masas $m_b/m_p = 20$. Los precursores se molieron desde 15 hasta 120 minutos en proporciones estequiométricas, de acuerdo a las reacciones:



Luego de la molienda, las muestras sin Li se denominaron Mt y las muestras con Li MLt , haciendo M referencia a la molienda y L al Li, y siendo t el tiempo de molienda en minutos ($t = 15, 30, 45, 60, 90$ y 120). Los polvos resultantes de la molienda no fueron tratados térmicamente.

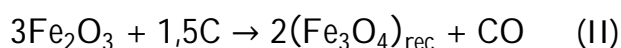
2.6 Parámetros de síntesis de nanopartículas de magnetita con C sintetizadas por molienda de alta energía

Para sintetizar magnetita (Fe_3O_4) recubierta con C por el método de molienda se usaron hematita y carbón activado como únicos precursores, con el fin de que el carbono favorezca a la reducción de oxígeno. Esto es, la relación de 3 átomos de O cada 2 átomos de Fe que hay en la hematita debe disminuirse a 4 átomos de O cada 3 de Fe con una relación de 1,5 a 1,3 para que el exceso de O se libere en forma de monóxido y/o dióxido de carbono, de acuerdo a la reacción (I).



Cabe aclarar que esta reacción contempla la cantidad exacta de C necesario para la reducción, con el fin de estudiar la factibilidad de la reducción de la hematita a magnetita (I) mediante la incorporación de C.

Además, se realizó en paralelo una molienda con una pequeña cantidad de carbono adicional respecto a la reacción I, con el fin de que el exceso de C recubra a las NPs de magnetita, y comparar el efecto de la molienda en función del contenido de C, esto es:

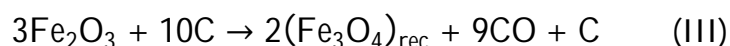


El adicional de C se introdujo de manera tal que el exceso del mismo se mantenga en la muestra incluso luego de que el proceso de reducción de hematita hubiera terminado.

La molienda se realizó con 7 bolas de carburo de tungsteno (WC) de 15 mm de diámetro y 25 g cada una, a 700 rpm con una relación de masas $m_b/m_p = 35$ durante 3 horas.

En este punto de la síntesis, se realizó un proceso preliminar de caracterización estructural y magnética que permitió ajustar algunos de los parámetros de síntesis fundamentales, como el tiempo y la atmósfera de molienda y la cantidad de carbono.

El incremento de carbono según la reacción (II) favoreció la cristalización de magnetita, aunque la cantidad extra de C no resultó suficiente para que cristalice la magnetita en cantidades apreciables. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la afinidad del C por el oxígeno libre en el ambiente es mayor que la afinidad del C por el oxígeno presente en la estructura de la hematita, ya que para liberar un oxígeno de la estructura debe romper enlaces que en el ambiente no existen. Por este motivo se decidió incorporar a la molienda una atmósfera de Ar, para que el C sólo tome el oxígeno proveniente de la hematita, favoreciendo el cambio de fase, e incrementar aún más la cantidad de C, como lo indica la reacción (III):



La nomenclatura para las muestras resultantes de la molienda en Ar se estableció como CH*t*, en la cual C y H representan a los precursores, carbono (C) y hematita (H) y *t* es el tiempo de molienda en horas, que toma los valores: 1, 2, 3, 6, 12 y 18 h.

La magnetita comenzó a formarse a las 6 horas de molienda en atmósfera de Ar. De esta manera se puso de manifiesto que es posible reducir la hematita a magnetita con carbón activado en atmósfera de Ar por molienda, aunque para lograr una monofase cristalina de magnetita, se requirió un mayor tiempo de molienda (18 horas) y un tratamiento térmico a 500 °C (temperatura suficiente para no evaporar el C presente y para que el tamaño de las nanopartículas no crezca considerablemente)^{31,32}. El proceso de caracterización completa en cada una de las etapas de esta síntesis se presenta en el Capítulo 3 “Resultados obtenidos y caracterización de las partículas”.

2.7 Parámetros de síntesis de ferritas de Ni

2.7.1 Por el método de sol-gel

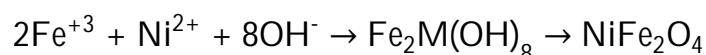
Para preparar por el método sol-gel la ferrita de Ni, NiFe₂O₄, se utilizaron los nitratos de los elementos constituyentes como precursores. Se pesaron diferentes proporciones de nitratos de hierro, níquel y gadolinio, de acuerdo a la proporción requerida por la estequiometría. Luego, estos precursores se diluyeron en agua deionizada, de tal forma que en todas las preparaciones se cumplieron los balances: [Fe(III)] + [Ni(II)] = 1 M y [Fe(III)] + [Ni(II)] + [Gd(II)] = 1 M^{27,35}.

A cada solución metálica (50 ml) se le agregó una solución de ácido cítrico 3 M (50 ml) y se la calentó a 40 °C durante aproximadamente 30 min con agitación constante. La fina mezcla se evaporó lentamente hasta que se observó la formación de un gel altamente viscoso que combustionó a 200 °C. El residuo final de la combustión se calcinó a 1000 °C en aire durante 2 h.

A los polvos resultantes se los denominó SN y SG, haciendo S referencia a sol-gel, N al níquel y G al gadolinio.

2.7.2 Por el método de co-precipitación

La síntesis de ferritas de Ni del tipo NiFe₂O₄ por el método de co-precipitación se llevó a cabo a través de la reacción:



Para ello se utilizaron las sales $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeC} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en grados analíticos. La digestión se llevó a cabo a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Luego se produjo la filtración y se lavó repetidas veces con agua, alcohol y acetona.

Una vez lavadas las nanopartículas, se resuspendieron en una solución amoniacal y se les agregó oleato de amonio ($\text{pH} \sim 10$) con agitación a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Luego, se separaron y secaron las partículas y el polvo resultante se denominó PN, haciendo P referencia a la precipitación y N al níquel.

2.7.3 Por molienda de alta energía

Para sintetizar por molienda los compuestos ferríticos de Ni (NiFe_2O_4) se utilizaron los óxidos NiO y Fe_2O_3 en cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción:



Para formar el compuesto, la molienda se realizó a 700 r.p.m., en cazoletas de acero endurecido con 7 bolas de carburo de tungsteno (WC) con un cociente de masas m_b/m_p de 35 durante 20 hs de molienda y se denominó MN, haciendo M referencia a la molienda y N al níquel. Este tiempo de molienda es del orden de los reportados por otros autores para sistemas similares^{33,34}.

2.8 Muestras a estudiar

En la Tabla 2.2 se presentan los nombres de todas las muestras sintetizadas y una breve descripción de cada método de síntesis. Las casillas de color celeste claro corresponden a las muestras sintetizadas por sol-gel, las de color celeste de intensidad intermedia a las sintetizadas por molienda y el celeste más oscuro a la sintetizada por co-precipitación.

Tabla 2.2: Denominación y descripción de los métodos de síntesis de las muestras preparadas. En los casos que corresponde t se refiere al tiempo de molienda.

Nombre	Método de síntesis	Tratamiento térmico (TT)	Ferrita deseada	Estequiometría deseada
S	Sol-gel/quelatos	2 hs/ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /Ar	Mn-Zn	$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$
SL	Sol-gel/quelatos	2 hs/ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /Ar	Li-Mn-Zn	$\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$
SN	Sol-gel/quelatos	2 hs/ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /aire	Ni	NiFe_2O_4
SG	Sol-gel/quelatos	2 hs/ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ /aire	Ni-Gd	$\text{Gd}_{0,12}\text{NiFe}_{1,88}\text{O}_2$
Mt	Molienda/600 r.p.m./bolas Fe-C endurecido	Sin TT	Mn-Zn	$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$
MLt	Molienda/600 r.p.m./bolas Fe-C endurecido	Sin TT	Li-Mn-Zn	$\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$
MN	Molienda/700 r.p.m./bolas WC	Sin TT	Ni	NiFe_2O_4
CHtT	Molienda en Ar/700 r.p.m./bolas de WC	2 hs/ $500\text{ }^\circ\text{C}$ /Ar	Magnetita en C	Fe_3O_4 en C
PN	Co-precipitación	Sin TT	Ni	NiFe_2O_4

2.9 Referencias

1. Suryanarayana, C., Ivanov, E. & Boldyrev, V. . The science and technology of mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* **304-306**, 151–158 (2001).
2. McCormick, P. G. Application of mechanical alloying to chemical refining (overview). *Mater. Trans.* **36**, 161–169 (1995).
3. Boldyrev, V. & Boldyreva, E. Mechanochemistry of Interfaces. in *Materials Science Forum* **88-90**, 711–714 (1992).
4. Schaffer, G. B. & McCormick, P. G. Displacement reactions during mechanical alloying. *Metall. Trans. A* **21**, 2789–2794 (1990).
5. Forrester, J. S. & Schaffer, G. B. The chemical kinetics of mechanical alloying. *Metall. Mater. Trans. A* **26**, 725–730 (1995).
6. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
7. Takacs, L. Self-sustaining reaction induced by ball milling. *Prog. Mater. Sci.* **47**, 355–414 (2002).
8. I. Chicinas. Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8**, 439–448 (2006).
9. Khodaei, M., Enayati, M. H. & Karimzadeh, F. in (2002).
10. Nasr Isfahani, M. J. *et al.* Magnetic properties of nanostructured MnZn ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 152–156 (2009).
11. Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *IP Reaserch Communities* 1–7 (1963).
12. Monrós, G. *et al.* Spinels from gelatine-protected gels. *J. Mater. Chem.* **5**, 85 (1995).
13. Botta, P. M., Bercoff, P. G., Aglietti, E. F., Bertorello, H. R. & Porto López, J. M. Synthesis and magnetic properties of zinc ferrite from mechanochemical and thermal treatments of Zn–Fe₃O₄ mixtures. *Mater. Sci. Eng. A* **360**, 146–152 (2003).
14. Ismail, I., Hashim, M., Amin Matori, K., Alias, R. & Hassan, J. Milling time and BPR dependence on permeability and losses of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ synthesized via mechanical alloying process. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1470–1476 (2011).
15. Venkataraju, C., Sathishkumar, G. & Sivakumar, K. Effect of cation distribution on the structural and magnetic properties of nickel substituted nanosized Mn–Zn ferrites prepared by co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 230–233 (2010).
16. De Fazio, E., Bercoff, P. G. & Jacobo, S. E. Magnetic and Dielectric Properties of Nanophase Lithium-Substituted Manganese-Zinc Ferrite. in *Solid State Phenomena* **168-169**, 353–356 (2011).
17. Arana, M., Bercoff, P. G. & Jacobo, S. E. Li-substituted Mn-Zn ferrite: Structural and Magnetic Properties After Different Thermal Treatments. *Procedia Mater. Sci.* **1**, 620–627 (2012).
18. Comba, F. N., Rubianes, M. D., Herrasti, P. & Rivas, G. A. Glucose biosensing at carbon paste electrodes containing iron nanoparticles. *Sensors Actuators B Chem.* **149**, 306–309 (2010).

19. Teymourian, H., Salimi, A. & Khezrian, S. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. *Biosens. Bioelectron.* **49**, 1–8 (2013).
20. Peng, H.-P., Liang, R.-P., Zhang, L. & Qiu, J.-D. Facile preparation of novel core-shell enzyme-Au-polydopamine-Fe₃O₄ magnetic bionanoparticles for glucose sensor. *Biosens. Bioelectron.* **42**, 293–9 (2013).
21. Hasmonay, E. *et al.* Optical properties of nickel ferrite ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 195–199 (1999).
22. Hasmonay, E., Depeyrot, J. & Raikher, Y. L. Magnetic and optical properties of ionic ferrofluids based on nickel ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **88**, 6628–6635 (2000).
23. Rapolu Sridar, D. Ravinder, K. V. K. Dielectric Properties of Copper substituted Nickel nano-ferrites. *Int. J. Eng. Res. Appl.* **3**, 2021–2024 (2013).
24. S.S. Yattinahalli, S. B. Kaparkar, H. H. Ayachit, and S. N. M. Synthesis and structural characterization of nano-sized nickel ferrite. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* **22**, 147–150 (2013).
25. Hernandez-Gomez, P., Munoz, J. M. & Valente, M. A. Field-Induced Microwave Absorption in Ni Ferrite Nanoparticles. *IEEE Trans. Magn.* **46**, 475–478 (2010).
26. Sileo, E. E. & Jacobo, S. E. Gadolinium–Nickel ferrites prepared from metal citrates precursors. *Phys. B Condens. Matter* **354**, 241–245 (2004).
27. Jacobo, S.E., Bercoff, P. G. Magnetic and electric properties of Ni ferrite with Gd substitution. *Proceeding SAM/CONAMET 2009* **15**, 2133–2138 (2009).
28. Vitalij K. Pecharsky, K. A. G. J. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal Magn. Magn. Mater.* **200**, 44–56 (1999).
29. Lian, W., Xuan, Y. & Li, Q. Characterization of miniature automatic energy transport devices based on the thermomagnetic effect. *Energy Convers. Manag.* **50**, 35–42 (2009).
30. De Oliveira, N. a. & von Ranke, P. J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Phys. Rep.* **489**, 89–159 (2010).
31. M. Hisa, A. Tsutsumi, T. A. Reduction of Iron Oxides by Nano-Sized Graphite Particles Observed in Pre-Oxidized Iron Carbide at Temperatures around 873K - 1907.pdf. *Mater. Trans.* **45**, 1907–1910 (2004).
32. R. Hussain, R. Qadeer, M. A. and M. S. X-Ray diffraction study of heat-treated graphitized and ungraphitized carbon. *Turkish J. Chem.* **24**, 177–183 (2000).
33. Bid, S., Sahu, P. & Pradhan, S. K. Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe₂O₄ by Rietveld's analysis. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **39**, 175–184 (2007).
34. Bid, S. & Pradhan, S. . Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method. *Mater. Chem. Phys.* **84**, 291–301 (2004).
35. Apesteguy, J. C., Bercoff, P. G. & Jacobo, S. E. Preparation of magnetic and conductive Ni–Gd ferrite-polyaniline composite. *Phys. B Condens. Matter* **398**, 200–203 (2007).

A decorative graphic on the right side of the page consists of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue ring around its center. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles. The circles are positioned at the top right, middle right, and bottom right of the page.

Capítulo 3

Resultados obtenidos y caracterización de las partículas

En este capítulo se presenta la caracterización a través de distintas técnicas, de los materiales sintetizados por sol-gel, co-precipitación y molienda. Con la interpretación de los resultados de la caracterización, se investigan las propiedades magnéticas, estructurales, morfológicas, entre otras, de los distintos compuestos de acuerdo sus potenciales aplicaciones.

Contenidos del Capítulo 3

3.1 Técnicas de caracterización y equipamiento utilizado	39
3.1.1 Difracción de rayos X	39
3.1.1.1 El método de Rietveld.....	40
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	42
3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión	43
3.1.4 Magnetometría de muestra vibrante.....	43
3.1.5 Magnetometría con dispositivos de interferencia cuántica	45
3.1.6 Espectroscopía Mössbauer	45
3.1.7 Calorimetría diferencial.....	46
3.1.8 Equipamiento utilizado	47
3.2 Caracterización de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn sintetizadas por sol-gel ..	48
3.2.1 Caracterización estructural	48
3.2.2 Caracterización magnética	49
3.2.3 Caracterización morfológica	53
3.2.4 Discusión de la sección.....	55
3.3. Caracterización de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn sintetizadas por molienda	55
3.3.1. Caracterización estructural	55
3.3.2 Caracterización magnética	57
3.3.3 Caracterización morfológica y distribución de tamaños.....	59
3.3.4 Superparamagnetismo	61
3.3.5 Anisotropía magnética	62
3.3.6 Discusión de la sección.....	64
3.4 Caracterización de magnetita recubierta con C sintetizada a partir de molienda.....	65
3.4.1 Caracterización estructural	65
3.4.2 Caracterización magnética	68
3.4.3 Caracterización morfológica y distribución de tamaño.....	70
3.4.4 Discusión de la sección.....	72
3.5 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por métodos químicos.....	73
3.5.1 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por co-precipitación ...	73
3.5.2 Caracterización de ferritas de Ni y de Ni-Gd sintetizadas por sol-gel	74
3.6 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por molienda	76
3.7 Conclusiones del Capítulo 3.....	79
3.8 Referencias.....	80

3.1 Técnicas de caracterización y equipamiento utilizado

En esta sección se describen brevemente las técnicas de caracterización de materiales utilizadas en este trabajo, las marcas y modelos de los equipos utilizados y las instituciones a las cuales éstos últimos pertenecen.

3.1.1 Difracción de rayos X

Todo cristal tiene un orden periódico en su microestructura y los átomos que lo componen se ordenan formando planos cristalinos. En un experimento de difracción de rayos X (DRX), se incide radiación X sobre el material de interés y los átomos posicionados en los planos se comportan como centros dispersores. De esta manera, los átomos constituyentes de la estructura son los responsables del patrón de difracción observado.

Para que se difracten los rayos X se debe cumplir la ley de Bragg: $2d\sin\theta = n\lambda$, donde d es la distancia entre planos cristalinos (de Bragg), θ es el ángulo de incidencia del haz respecto a los planos, n es el orden de interferencia y λ es la longitud de onda del haz incidente.

El espectro de DRX se puede obtener de varias maneras, aunque la más sencilla es transformando en polvo la muestra a analizar y esto hace que haya pequeñísimos cristales del mismo material pero diferentemente orientados. Si bien el haz de rayos X incide en toda la muestra, únicamente se difracta en los planos con los que forma un determinado ángulo. Por lo tanto, hay una enorme cantidad de pequeños fragmentos de material que, por su disposición en el espacio, no cumplen la ley de Bragg, y por ende no ayudan a definir la estructura del material (fondo del espectro).

Un detector de rayos X va formando un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas. El difractograma de rayos X consiste de una serie de picos de intensidad obtenidos para diferentes ángulos de incidencia y representa unívocamente la estructura cristalina de la muestra como el patrón de la Figura 3.1 (a). En la Figura 3.1 (b) se muestra uno de los equipos utilizados para estudiar las muestras de interés para esta Tesis.

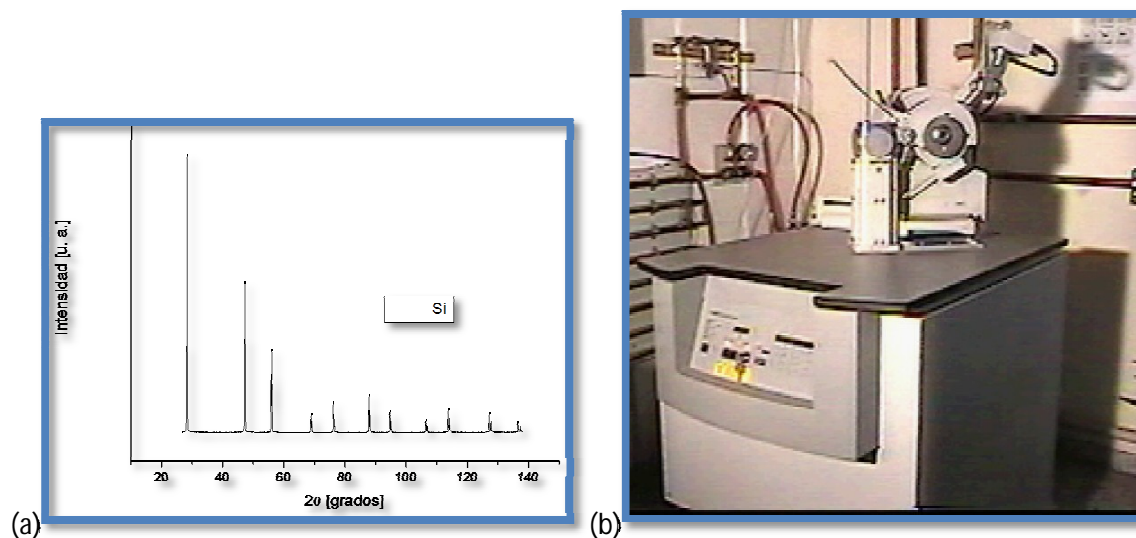


Figura 3.1: Espectro de difracción de Rayos X de un monocristal de Si (a) y difractómetro de rayos X, marca *Phillips X'PERT PW 3830*, de radiación de Cu-K α , Grupo de Ciencia de Materiales (GCM) - FaMAF (b).

La identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra se determina indexando los picos del espectro medido con un patrón constituido con los picos teóricos reportados en las bases de datos existentes. Desde hace aproximadamente una década hasta la actualidad esta indexación se puede realizar con la asistencia de los *softwares FindIt, PeakFit*, entre otros; mientras que una interpretación más minuciosa, detallada y compleja de los difractogramas de rayos X junto con la determinación de los parámetros estructurales se realizan, por lo general, mediante el refinamiento de dichos espectros con el método de *Rietveld* a través de los programas *FullProf Suite* y *Topas*, entre otros.

3.1.1.1 El método de Rietveld

A partir del espectro de DRX que se obtiene de un experimento de difracción se pueden determinar las propiedades estructurales de la muestra, ya que toda sustancia posee un difractograma que es único. El método de Rietveld trabaja con una expresión matemática para la intensidad de los difractogramas, comparándola con la experimental, para obtener de los mismos la mayor cantidad de información referente a la estructura cristalina con excelente precisión. Dentro de la información que es posible obtener están: la abundancia de las fases presentes, los parámetros de red, el tamaño de cristal, el volumen de celda, las tensiones, la distancia entre átomos, los factores térmicos, las ocupaciones, etc.

El método no permite determinar qué tipo de estructura tiene una determinada muestra, sino que es una técnica para el refinamiento del espectro de dicha muestra que permite conocer su estructura interna. Para ello se necesita de un modelo inicial para comenzar el trabajo. Los problemas solubles por el método de Rietveld van desde una muestra casi ideal hasta estructuras complicadas que sólo poseen un esqueleto básico en común con el modelo.

El método de Rietveld se basa en ajustar un difractograma teórico a uno experimental, mediante el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre el difractograma experimental y el calculado. El refinamiento consiste en un proceso de variaciones sistemáticas de las características de la muestra y del experimento hasta lograr que el patrón simulado sea lo más cercano posible al experimental.

La función a minimizar por cuadrados mínimos está dada por la ecuación:

$$S = \sum w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2$$

En donde:

$$w_i = 1 / I_i^{\text{calc}}$$

I_i^{exp} e I_i^{calc} , son las intensidades experimentales y calculadas respectivamente en el punto $2\theta_i$ (θ_i es el i -ésimo ángulo de Bragg), y w_i es el factor de peso correspondiente.

Las características en el modelo matemático se plasman en lo que se conoce como parámetros refinables, que son los que se ajustan como los parámetros reticulares o parámetros microestructurales.

Para una mejor precisión de los resultados, es necesario que se mida un difractograma lo más extenso posible. Por lo general, para mediciones en un difractómetro convencional se recomienda medir valores de intensidad vs. 2θ

desde 10° a 120° con un paso de 0,02 ° y un tiempo de 5 segundos por paso, como mínimo.

Hay diversos factores que afectan la intensidad relativa de las reflexiones. Muchos de ellos tienen que ver con las propiedades intrínsecas de la muestra y otros con las aberraciones sistemáticas, con la geometría de la difracción.

Los factores dependientes de la muestra que influyen en la forma de los difractogramas de difracción son: la distribución catiónica, el factor de estructura, la multiplicidad de los planos de Bragg, la vibración térmica, el factor de polarización, la extinción, la absorción, la microabsorción, el tamaño de cristal, la orientación preferencial, las tensiones residuales, entre otros.

Algunos de los factores relacionados con aberraciones sistemáticas son: el factor de Lorentz, la polarización en el monocromador, el desplazamiento de la muestra, la transparencia, la divergencia axial, el error por muestra plana, los *slits* utilizados, etc.

En el modelo teórico se incluyen tanto aspectos estructurales (estructura cristalina, parámetro de red, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria) como factores microestructurales (concentración de las fases, tamaño de cristal, microdeformaciones), además de los factores instrumentales como la óptica del equipo de difracción de rayos X. El modelo está diseñado para refinar simultáneamente ambos tipos de parámetros.

Algunos parámetros a refinar son el cero del difractómetro, los parámetros de desplazamiento vertical de la muestra, el fondo, el factor de temperatura global, la forma de los picos, parámetros de asimetría, los parámetros microestructurales: efecto de tamaño y/o tensiones, factores de escala de todas las fases, constantes de red, ocupación catiónica, orientación preferencial, posiciones atómicas, entre otros.

La calidad de acuerdo entre el perfil calculado y el experimental está dada por los índices R_p , R_{wp} , R_{exp} y la bondad del ajuste GoF , a saber:

$$\text{El factor de perfil: } R_p = \frac{\sum w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2}{\sum w_i (I_i^{\text{exp}})^2}$$

$$\text{El factor de perfil pesado: } R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2}{\sum w_i (I_i^{\text{exp}})^2} \right)^{1/2}$$

$$\text{El factor del perfil pesado esperado: } R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i (I_i^{\text{exp}})^2} \right]^{1/2} \quad \text{donde N es}$$

el número de observaciones y P el número de parámetros a refinar.

$$\text{La bondad del ajuste: } GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

El proceso de minimización de S se controla por la relación entre los parámetros usuales, R_{wp} y R_{exp} . La convergencia se alcanza cuando el factor GoF^2 , conocido comúnmente como χ^2 , se acerca suficientemente a 1.

Si la muestra está compuesta por varias fases diferentes, aparte de parámetros globales de refinamiento, se realiza un ajuste particular de cada fase,

razón por la cual también es necesario que se indique el factor de Bragg, R_{Brag} , que es el valor que determina la precisión del ajuste asociada con la fase particular.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*), es un dispositivo que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, lo que significa que se pueden examinar a una elevada magnificación características que sólo pueden observarse a distancias muy cercanas a la muestra. Los nuevos microscopios electrónicos de barrido vienen con cañón de emisión de campo y se llaman FE-SEM (por sus siglas en inglés, *Field Emission Scanning Electron Microscope*). Éste proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados; con esta facilidad se mejora la resolución espacial y se minimizan cargas sobre el espécimen a observar, evitando daños en muestras sensibles.

La preparación de las muestras a analizar es relativamente sencilla si éstas son conductoras. Sin embargo, materiales aislantes como la mayoría de los óxidos férricos, generalmente deben recubrirse con una capa delgada (~ 5 a 10 nm) de cromo u oro para que adquieran propiedades conductoras. Posteriormente, la muestra se barre con electrones acelerados que viajan a través del cañón y se colecta la información adquirida del barrido con un detector adecuado a la información que se desee recabar.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Además, la energía que pierden los electrones al interactuar con la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con él que se hacen la mayoría de las imágenes. Esta técnica permite caracterizar morfológicamente una muestra.

La Figura 3.2 muestra los equipos utilizados en este trabajo. Las mediciones para esta Tesis fueron realizadas con el SEM perteneciente al LABMEM de San Luis y con el FE-SEM perteneciente al LAMARX.

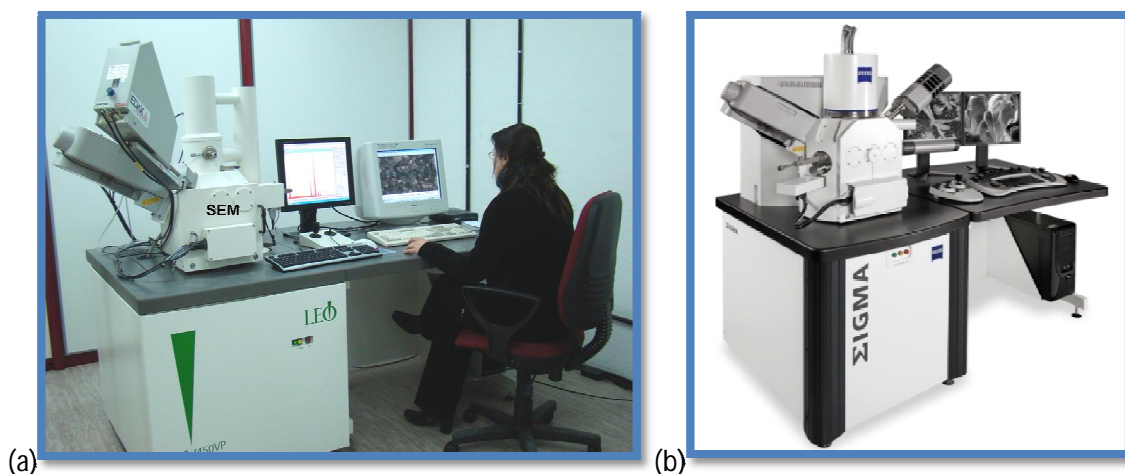


Figura 3.2: Microscopio electrónico de barrido LEO 1450 VP, LABMEM, San Luis (a) y microscopio electrónico cañón de emisión de campo (*SIGMA, Zeiss*), LAMARX, UNC Córdoba.

3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión o TEM (por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscope*) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, al igual que el SEM, pero en vez de crear la imagen con los electrones dispersados lo hace con los transmitidos. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra-fina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Una de las ventajas frente al SEM es que con el TEM se pueden estudiar muestras nanoestructuradas cuyas dimensiones sean menores a la resolución del microscopio de barrido. Además, permite conocer la estructura cristalina de la muestra estudiada, pues se puede hacer difracción de rayos X observando la dispersión de los planos cristalinos en otro detector.

En la Figura 3.3 se muestra un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución o HR-TEM (por sus siglas en inglés, *High Resolution Transmission Electron Microscope*) como el utilizado en esta Tesis.

Las imágenes TEM de este trabajo fueron obtenidas del microscopio de transmisión de la UBA y las imágenes de HR-TEM fueron tomadas en instalaciones del Instituto Balseiro.



Figura 3.3: Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución *Philips CM200-FEG TEM/STEM*.

3.1.4 Magnetometría de muestra vibrante

Un magnetómetro de muestra vibrante o VSM (por sus siglas en inglés *Vibrating Scanning Magnetometer*) es un instrumento que mide magnetización en función de campo magnético. Una muestra se coloca dentro de un campo

magnético uniforme para ser magnetizada. Luego ésta comienza a vibrar sinusoidalmente, normalmente mediante el uso de un material piezoeléctrico.

El funcionamiento del magnetómetro se basa en el cambio de flujo que se detecta en una bobina cuando se hace vibrar la muestra magnetizada en sus proximidades. Para caracterizar magnéticamente un polvo se lo compacta en forma de pastilla en una prensa mecánica, con el fin de garantizar que en presencia de campo magnético sólo se produzcan rotaciones de momento de espín. La pastilla se prepara por lo general con forma de un disco de espesor ancho mucho menor al radio del mismo, debido a que esta forma permite calcular adecuadamente un factor (denominado desmagnetizante), asociando la forma a un elipsoide oblado. Esta forma es apropiada para realizar mediciones de magnetización ya que se minimizan los campos magnéticos internos de la muestra que pueden producir una disminución en el momento magnético real de la misma (efecto desmagnetizante). Una vez preparada la pastilla, ésta se coloca en el extremo de una varilla no magnética fijada a un vibrador mecánico. El campo oscilante de la muestra induce una FEM (fuerza electromotriz) en las bobinas captoras cuya magnitud es proporcional al momento magnético. El dispositivo se calibra con un patrón de magnetización conocido. La Figura 3.4 (a) muestra el esquema típico de funcionamiento de un VSM, y la Figura 3.4 (b) el magnetómetro utilizado para medir las propiedades de las muestras estudiadas en esta Tesis.

El VSM es equipo muy versátil, puede usarse para medir magnetización de materiales blandos y duros. Es muy sensible, ya que llega a detectar momentos magnéticos muy pequeños ($\sim 10^{-5}$ emu, lo cual corresponde a $0,04 \mu\text{g}$ de Fe).

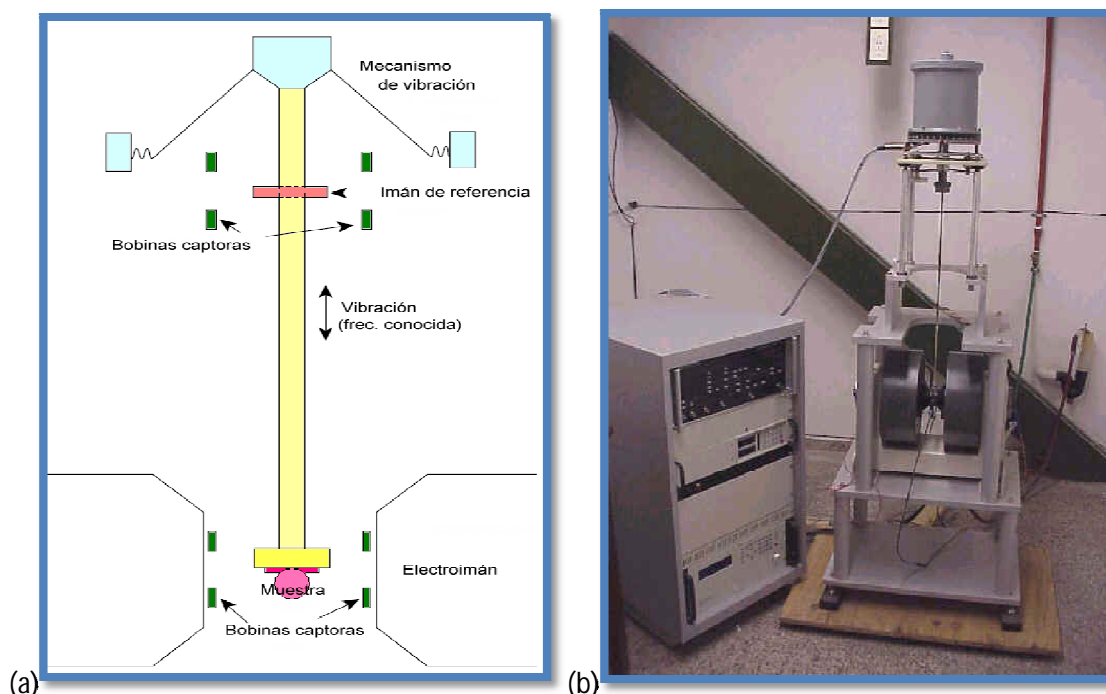


Figura 3.4: Esquema típico de un VSM (a) y VSM *Lakeshore 7300*, de máximo campo aplicado de 1200 kA/m ($1,5 \text{ kOe}$), GCM - FaMAF (b).

3.1.5 Magnetometría con dispositivos de interferencia cuántica

La magnetometría con dispositivos de interferencia cuántica o SQUIDs (por sus siglas en inglés, *Superconducting Quantum Interference Devices*) se usa para medir magnetización en función de campo magnético y en función de la temperatura cuando estas magnitudes son extremadamente pequeñas. Son los magnetómetros más sensibles, con niveles de ruido muy bajos, por lo que se recomienda usarlos para caracterizar a muestras con poca señal magnética.

El principio básico está estrechamente ligado a la cuantización del flujo magnético y es el fenómeno por el cual los estados favorecidos para un anillo superconductor son aquellos en los que el flujo es un múltiplo de cierto cuanto de flujo.

En la Figura 3.5 se muestra el SQUID utilizado para las mediciones en esta Tesis, perteneciente a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos, sito en la Facultad de Ciencias Exactas de la UBA.



Figura 3.5: SQUID 7 T *Quantum Design*, Laboratorio de Bajas Temperaturas, UBA.

3.1.6 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en la emisión y la absorción resonante de rayos *gamma* en sólidos. Esta técnica de caracterización consiste en sondear transiciones nucleares y es sensible a interacciones débiles como las del electrón con el núcleo. Además, debido a la alta energía y a los anchos de línea extremadamente estrechos de los rayos *gamma*, es una de las técnicas más sensibles en términos de resolución de energía y tiene la capacidad de detectar cambios de apenas algunas partes por 10^{11} .

En su forma más común, la espectroscopía de absorción Mössbauer, consiste en exponer una muestra sólida a un rayo de radiación *gamma*, y medir la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra con un detector. Los átomos en la fuente que emite los rayos *gamma* deben ser del mismo isótopo que los átomos en la muestra que los absorbe. De acuerdo con el efecto Mössbauer, una fracción significativa (dada por el factor Lamb-Mössbauer) de los

rayos gamma emitidos no pierde energía para retroceder y por lo tanto la energía tiende aproximadamente a ser absorbida por los átomos del blanco. Las únicas diferencias son atribuibles al ambiente químico del blanco, que es lo que se desea observar.

En los espectros resultantes, la intensidad del rayo *gamma* es trazada como una función de la velocidad de la fuente. En las velocidades correspondientes a los niveles de energía resonante de la muestra, algunos de los rayos *gamma* son absorbidos, resultando una caída en la intensidad medida y una correspondiente inmersión en el espectro. El número, las posiciones, y las intensidades de las inmersiones (picos) proporcionan la información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y pueden ser usados para caracterizar la muestra.

Esta técnica es apropiada para caracterizar compuestos particulares ajustando los espectros obtenidos con funciones cuyas constantes se relacionan con parámetros físicos. La identificación se produce comparando esos parámetros con los disponibles en las bases de datos de la literatura. En algunos casos, un compuesto puede tener más de un tipo de sitio cristalográfico disponible para que los átomos relevantes ocupen. En tales casos, puesto que cada lugar tiene un entorno único, tendrá su propio conjunto de picos. Por ejemplo, la hematita (Fe_2O_3) contiene dos sitios cristalográficos para los átomos de hierro y el espectro correspondiente tiene doce picos, seis que corresponden a cada tipo de sitio. Así, la hematita también tiene dos conjuntos de parámetros de Mössbauer, uno para cada sitio cristalográfico.

En la Figura 3.6 se muestra un equipo para realizar mediciones de espectroscopía Mössbauer. Las mediciones de espectrometría Mössbauer realizadas para esta Tesis se realizaron en la UBA.

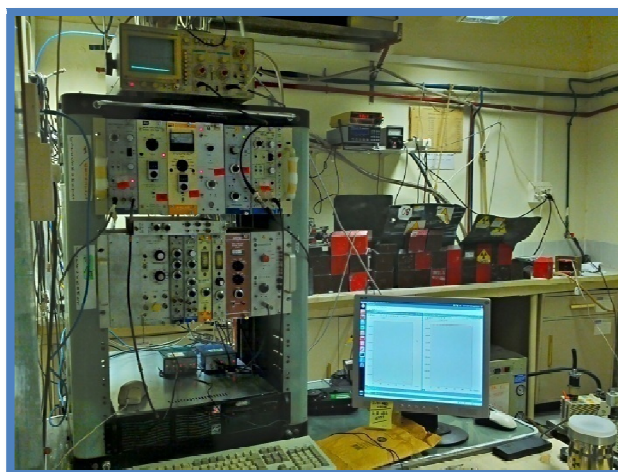


Figura 3.6: Espectrómetro Mössbauer.

3.1.7 Calorimetría diferencial

La termogravimetría (TG) mide la masa de una muestra en función del tiempo y/o de la temperatura, mientras se somete la muestra a una rampa de temperatura controlada en una atmósfera específica.

El experimento se diseña manteniendo constantes algunos de los parámetros de estudio: temperatura, velocidad de calentamiento, velocidad de enfriamiento, o cualquier combinación de ellos. La atmósfera puede ser estática o

dinámica con un caudal determinado, empleando condiciones de presión reducida, siendo los gases más habituales para tal fin N_2 , Aire, Ar y CO_2 .

La TG permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa ya sean descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc., pero no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

Además, con un equipo de termogravimetría, es posible determinar la temperatura de transición del estado ferromagnético al paramagnético (temperatura de Curie) mediante un arreglo experimental sencillo. Esto se realiza colocando un imán sobre el horno en el cual se introduce la muestra para su tratamiento térmico. Este imán genera un campo magnético lo suficientemente fuerte como para que la muestra lo perciba. A temperatura ambiente, la fuerza total medida por la balanza tiene dos contribuciones: la del peso y la de la fuerza debida a la interacción con el campo magnético. El imán se coloca sobre la balanza produciendo una fuerza atractiva, de manera que la fuerza sobre la muestra es menor en presencia del imán que en ausencia del mismo, mientras que si se lo coloca de manera de generar una fuerza repulsiva, el peso resultante es mayor. Cuando el horno llega a la temperatura de Curie del material en estudio, la contribución al peso generada por la interacción magnética desaparece, presentándose un cambio drástico en la curva "fuerza vs. temperatura". Este efecto permite determinar, con bastante precisión, la temperatura de Curie.

En la Figura 3.7 (a) se muestra la balanza donde se coloca la muestra a estudiar y la referencia (que suele dejarse vacía) y en la Figura 3.7 (b) el calorímetro diferencial dual *SDT Q-600 TA Instruments* con horno, utilizado en esta Tesis.

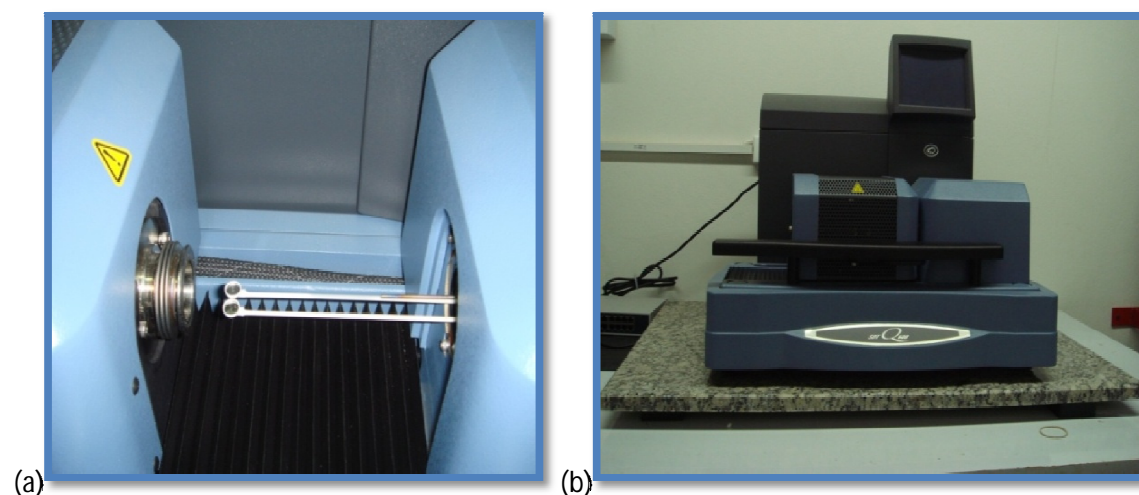


Figura 3.7: Balanza del calorímetro diferencial dual (a) y calorímetro diferencial dual (TG - DSC), *SDT Q-600, TA Instruments*, GCM, FaMAF (b).

3.1.8 Equipamiento utilizado

Para investigar las propiedades estructurales y morfológicas, y la distribución de tamaños de los polvos sintetizados se utilizaron los difractómetros de rayos X convencionales *Philips X'Pert PW 3830*, de radiación de $Cu-K_{\alpha}$ perteneciente al Grupo de Ciencia de Materiales (GCM) de FaMAF, Universidad Nacional Córdoba (UNC) y *Philips X'Pert PRO PanAnalytical* perteneciente al Instituto de Investigaciones en Físico Química, de la UNC; el microscopio

electrónico de barrido LEO 1450 VP, perteneciente al LABMEM de San Luis; el microscopio electrónico con cañón de emisión de campo *SIGMA-Zeiss*, perteneciente al LAMARX de la UNC; el microscopio electrónico de transmisión EM 10A/B (*Zeiss*) que opera con un voltaje de 6 kV, perteneciente a la Universidad de Buenos Aires (UBA); y un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución *Philips* CM 200 equipado con un filamento de emisión LaB6 que opera a 200 keV, perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica - Instituto Balseiro, de San Carlos de Bariloche.

La investigación de las propiedades magnéticas de los polvos sintetizados se realizó a temperatura ambiente con un magnetómetro de muestra vibrante, VSM, *Lakeshore* 7300, de campo máximo de 1200 kA/m (15 kOe) y en función de la temperatura con un crióstato *Cryogenics*, ambos del GCM de FaMAF, con un SQUID 7 T *Quantum Design* del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Facultad de Ingeniería de la UBA, y con un espectrómetro de Mössbauer periódicamente calibrado con una lámina de hierro natural. La temperatura de Curie se determinó con un calorímetro diferencial SDT Q600 (*TA Instruments*) en atmósfera de N₂, perteneciente al GCM de FaMAF y un imán de NdFeB.

3.2 Caracterización de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn sintetizadas por sol-gel

En la Tesis de Licenciatura en Física “Preparación y caracterización de ferritas de Li-Mn-Zn para diferentes aplicaciones”¹, se determinaron las condiciones para la obtención de las ferritas del tipo $\text{Li}_{0,5x}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6-x}\text{Fe}_{2+0,5x}\text{O}_4$ (para x tomando los valores 0,0; 0,1; 0,2 y 0,4) sintetizadas por sol-gel, de manera tal de optimizar sus propiedades, tanto las cristalográficas como las magnéticas y las morfológicas². Durante el proceso de caracterización se determinó -a través de refinamientos de los patrones de DRX por el método de Rietveld- un modelo de distribución catiónica que permitió ajustar correctamente los espectros, explicando a la vez el comportamiento magnético de las muestras en función del contenido de Li. Sin embargo, el modelo era una determinación teórica indirecta y requería contrastación experimental que lo validara. Para ello, en la presente Tesis Doctoral se continuó con el estudio a través de otras técnicas que complementen la información experimental y permitan la determinación experimental del modelo de distribución catiónica.

En esta sección se agregan los estudios por SQUID, espectrometría Mössbauer y termogravimetría, a la caracterización estructural, morfológica y magnética de los polvos S y SL (ver Tabla 2.2 del Capítulo 2) correspondientes a los contenidos de Li, x, de 0,0 y 0,4, respectivamente.

3.2.1 Caracterización estructural

En la Figura 3.8 se presentan los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las muestras S y SL. Los picos se indexaron por comparación de los espectros medidos de las muestras con los archivos de los espectros indexados en la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): ICSD # 28514 para la ferrita de MnZn, # 26170 para ZnO y # 24698 para FeO.

La presencia de las reflexiones de los planos (311), (400) y (220) en ambos espectros confirma la formación de la ferrita de Mn-Zn con una estructura espinela bien definida y dos fases secundarias –en el caso del patrón de DRX de la muestra S– las cuales están indexadas como w y z (wüstita y óxido de cinc, respectivamente).

Cabe remarcar que la muestra SL es monofásica y que, debido a la ausencia de fases secundarias con Li sumado a un pequeño corrimiento de la posición de los picos de la ferrita de Mn-Zn, se puede decir que el Li se encuentra incorporado a la espinela con la estequiometría especificada.

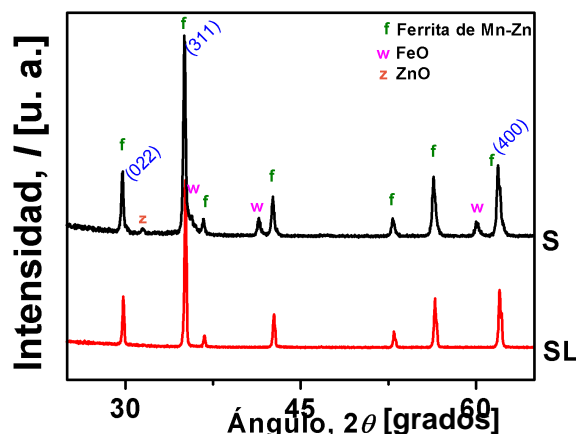


Figura 3.8: Espectros de difracción de rayos X de las muestras S y SL.

3.2.2 Caracterización magnética

La caracterización magnética de las dos espinelas de Mn-Zn sintetizadas se realizó con mediciones de magnetometría de muestra vibrante (VSM), con mediciones en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID), con espectroscopía Mössbauer y con termogravimetría (TG) con campo magnético.

VSM

En la Figura 3.9 se presentan los ciclos de magnetización específica en función de campo magnético aplicado de los polvos S y SL.

Como puede verse en la Figura 3.9 ambas muestras saturan a campos menores a 15 kOe. La magnetización de saturación específica de la muestra S es 66,2 emu/g, mientras que la de la muestra SL es de 101,5 emu/g, es decir, la magnetización de la muestra SL es 34,8 % más elevada que la de la S. Esto puede explicarse por un lado, teniendo en cuenta que la muestra S no es monofásica, y que las fases secundarias (óxidos de hierro y cinc) disminuyen la magnetización. Por otra parte, se piensa que la inclusión de Li^+ y de Fe^{3+} en la red promueve un reacomodamiento de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos, incrementando la magnetización de saturación hasta los más altos valores obtenidos ($> 50 \text{ emu/g}^3$). Debido a que la magnetización de saturación se mide en emu/g, y que la muestra S contiene las tres fases, para conocer el valor de la magnetización de saturación de la ferrita, debe corregirse el valor experimental medido por la presencia de las fases secundarias, para lo cual es preciso conocer el porcentaje de cada una de ellas.

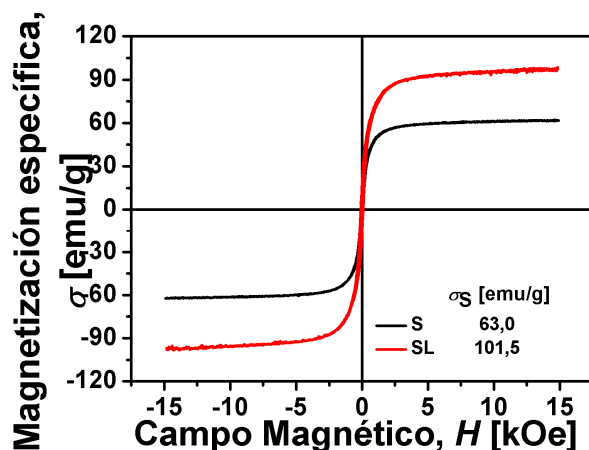


Figura 3.9: Ciclos de magnetización en función de campo magnético aplicado para los polvos S y SL.

La coercitividad es baja en cada caso, con valores menores a 100 Oe y de acuerdo a la definición usual de materiales magnéticos blandos⁴, se caracteriza a las muestras S y SL como tales en este caso.

SQUID

En la Figura 3.10, se muestra la curva de magnetización reducida, $M(T)/M_0$, en la cual M_0 es la magnetización de saturación a $T = 4$ K para la muestra S.

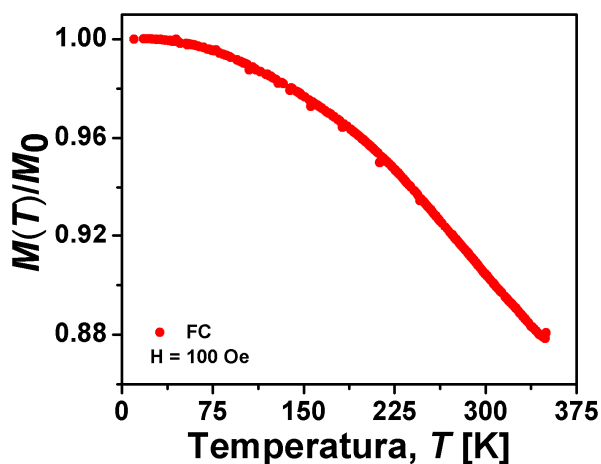


Figura 3.10: Magnetización reducida de la muestra S en función de la temperatura.

La medición obtenida para la muestra SL fue similar. De la misma se puede decir que al aumentar la temperatura de $T = 4$ K a 300 K, la magnetización se reduce aproximadamente un 12 %. Este efecto debe ser considerado al comparar los valores de magnetización experimentales (medidos a temperatura ambiente) con los teóricos (a 0 K). Debido a que los momentos magnéticos no están perfectamente alineados entre sí a temperatura mayor que 0 K, hay un error asociado a la magnetización teórica al calcularla como la diferencia entre los momentos de la subred B menos los de la subred A.

Espectroscopía Mössbauer

Se tomaron espectros de absorción Mössbauer ^{57}Fe con geometría de transmisión, a temperatura ambiente, usando un analizador multicanal con un modo de aceleración constante y una fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ con una actividad inicial de 20 m Ci. Los espectros de los polvos (40 mg) se midieron en un porta muestra de acrílico circular de 20 mm de diámetro. Los corrimientos isoméricos medidos (IS) se refieren al α -Fe. Para ajustar los espectros medidos con curvas teóricas se usó el software *Normos/Site*.

Es sabido que los cationes de Mn, Zn y Fe en la estructura espinela de las ferritas de Mn-Zn se distribuyen entre los dos sitios intersticiales, tetraédricos (A) y octaédricos (B). En general, los espectros de Mössbauer de las ferritas de Mn-Zn se ajustan con un sexteto correspondiente a los átomos de Fe de los sitios A y otro sexteto correspondiente a los átomos de Fe de los sitios B. En este caso, las muestras estudiadas (S y SL) se ajustaron con dos sextetos {A} y {B} (uno para cada sitio cristalográfico, A y B) y un doblete {D1} para tener en cuenta la probable existencia de pequeñas partículas de baja cristalinidad.

El espectro de Mössbauer de la muestra S, se ajustó con un doblete adicional correspondiente a la fase secundaria (FeO) detectada en el correspondiente espectro de DRX (Figura 3.8).

En las Figuras 3.11 (a) y (b) se muestran los espectros Mössbauer obtenidos de las muestras S y SL, respectivamente, en donde la velocidad (variable del eje de abscisas) se refiere a la velocidad relativa de la fuente respecto al absorbente.

Los correspondientes parámetros de ajuste se presentan en la Tabla 3.1. Los espectros de seis líneas de ambas muestras se analizaron en términos de dos sub-espectros. Respecto al espectro de la muestra SL, el patrón más fino puede deberse a los iones de Fe^{3+} de los sitios B, mientras que el patrón más ancho a los Fe^{3+} y a los Fe^{2+} de los sitios A, tal como sugiere el valor de corrimiento isomérico IS (Tabla 3.1). De los parámetros, se interpreta que el ensanchamiento del patrón A, {A}, se debe a la distribución de los campos hiperfinos en los sitios A, causado por una distribución aleatoria de los cationes en los sitios B⁵.

La presencia de {D1} puede estar relacionada al hecho de que una fracción de iones de Fe tiene pocos primeros vecinos con espines ordenados. Este hecho hace que sea difícil cuantificar la distribución de iones de hierro entre los sitios A y B⁵. La presencia de {D2} está relacionada al óxido FeO, que es antiferromagnético, ya que esa fase tiene asociado un doblete de dichas características⁶.

Aunque la distribución exacta de los átomos de hierro es difícil de obtener por un análisis de Mössbauer, este estudio permitió confirmar la presencia de Fe^{3+} en sitios octaédricos y de Fe^{2+} -sin descartar alguna contribución de Fe^{3+} - en los sitios tetraédricos para la muestra SL.

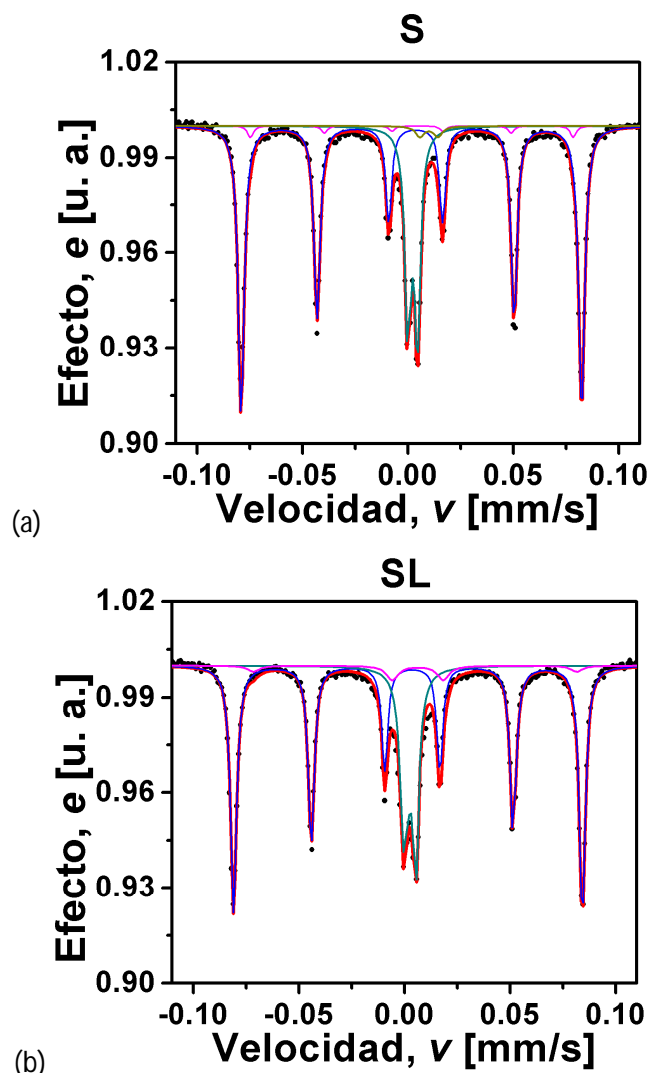


Figura 3.11: Espectros Mössbauer de las muestras S (a) y SL (b).

Tabla 3.1: Parámetros derivados del análisis de Mössbauer para los sextetos {A} y {B}, y los dobletes {D1} y {D2}: B_{hf} (campo magnético hiperfino en Teslas), IS (corrimiento isomérico referido al α -Fe), ancho de línea Γ y SA (área espectral relativa de cada componente).

	{B} Γ 0,32 mm/s			{A} Γ 0,40 mm/s		
	B_{hf} [T] ($\pm 0,1$)	IS [mm/s] (0,02)	SA [%]	B_{hf} [T] ($\pm 0,1$)	IS [mm/s] (0,02)	SA [%]
S	50,0	0,37	60,0	47,4	0,42	13,0
SL	50,8	0,38	70,0	49,0	0,75	10,0
	{B} Γ 0,40 mm/s		{A} Γ 0,50 mm/s			
	IS [mm/s] (0,02)	SA [%]	IS [mm/s] (0,02)	SA [%]		
S	0,44	22,0	1,0	5,0		
SL	0,34	20,0	-	-		

Temperatura de Curie

Se realizaron mediciones de termogravimetría de la muestra S, bajo un campo magnético provisto por un imán permanente de NdFeB, con el fin de determinar su temperatura de Curie.

La Figura 3.12 muestra la curva de masa vs. temperatura para esta muestra, en la cual la transición ferro-paramagnética se pone en evidencia a los 150 °C. Este valor experimental de T_c concuerda con los reportados por otros autores para esta ferrita⁷.

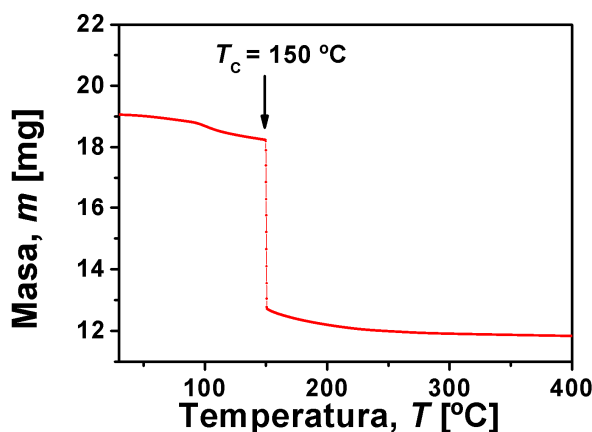


Figura 3.12: Peso de la ferrita de Mn-Zn en función de la temperatura en presencia de las fuerzas de gravedad y magnéticas (imán NdFeB). Se ve claramente la transición ferro-paramagnética a los 150 °C (temperatura de Curie).

Con el presente estudio calorimétrico en presencia de campo magnético, se muestra que la ferrita de Mn-Zn es ferrimagnética a temperatura ambiente y que si bien el estado paramagnético se alcanza a los 150 °C, ésta es una temperatura relativamente baja, respecto a otros sistemas similares^{8,9}.

Se sabe que las propiedades magnéticas de las ferritas espinelas dependen de la suma vectorial de los momentos magnéticos en los sitios tetraédricos (A) y los sitios octaédricos (B), los cuales se alinean antiparalelamente entre sí. También se verificó experimentalmente en numerosos estudios, que la distribución de los cationes entre ambas redes es fuertemente dependiente de la preparación del material. Por lo tanto, es importante tener en cuenta una determinación apropiada de la distribución catiónica en la red tanto para describir como para predecir las propiedades magnéticas del material. Debido a que las diferencias en la ocupación de sitios se manifiestan en las diferentes intensidades relativas en los patrones de DRX, el método de Rietveld es uno de los métodos más usados para determinar las distribuciones catiónicas. Por esta misma razón, para lograr una correcta determinación de la distribución catiónica se requiere un adecuado modelo de estructura magnética. Este modelo se describe en el Anexo I.

3.2.3 Caracterización morfológica

Se obtuvieron micrografías SEM de las muestras S y SL para diversas magnificaciones. Según las Figuras 3.13 (a) y (b), se ve claramente que la muestra sin Li es morfológicamente muy diferente a la muestra con Li.

En una escala grande (1 kX) se puede apreciar que la muestra S es muy irregular y que tiene agrupaciones de diferentes tamaños, mientras que la SL es más homogénea y posee aglomeraciones más grandes que la muestra sin Li. Se puede notar que la muestra SL es más porosa y que tiene granos cristalinos más grandes que la S. Por otra parte, resulta evidente con la imagen magnificada a 10

kX, que la muestra sin Li está más aglomerada que la que tiene Li. Mientras que, con una magnificación de 40 kX se ve que el tamaño de las partículas de ferrita en la muestra sin Li es del orden de los 200 nm y que éste es aún mayor para la muestra con Li. Además, la muestra con Li es más redondeada y posee bordes de granos más suaves.

De este análisis de las imágenes SEM, se puso de manifiesto que la incorporación de Li tiene efectos significativos en la morfología de las ferritas de Mn-Zn, lo cual es un indicador de que el Li modifica su estructura.

En el Anexo I, se muestran los refinamientos por el método de Rietveld de los espectros de difracción de rayos X y el modelo de distribución catiónica de las muestras estudiadas construido en función de los resultados de la caracterización y la correlación entre las propiedades magnéticas, estructurales y morfológicas de los polvos.

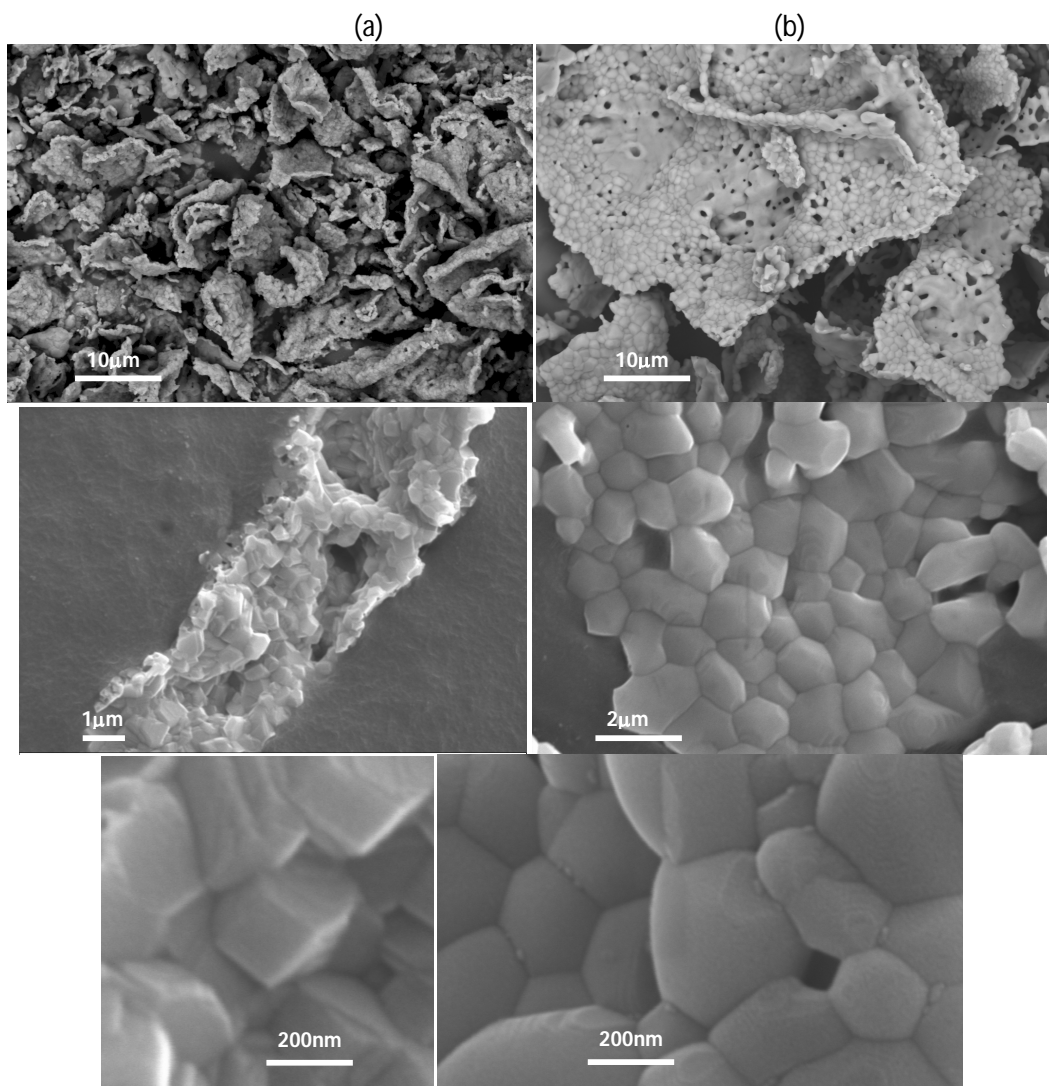


Figura 3.13: Micrografías SEM de las muestras S (a) y SL (b) para diferentes escalas.

3.2.4 Discusión de la sección

En las condiciones experimentales seleccionadas, sustituir al Zn por el Li en la ferrita de Mn-Zn favoreció la disminución de fases secundarias e incrementó la magnetización de saturación.

La presencia del doblete D1 en los espectros de Mössbauer hace difícil cuantificar la distribución de los iones de Fe entre los sitios A y B. Sin embargo, la existencia del patrón magnético de seis líneas debido a la interacción de superintercambio entre las subredes de iones magnéticos tetraédricos (A) y octaédricos (B) y el incremento en los campos hiperfinos (B_{hf}) de los sitios A y B sugieren un incremento en el acoplamiento magnético, lo cual está evidenciado por el incremento en σ_s que alcanza los 101,5 emu/g para la muestra sin Li.

La sustitución con Li favoreció la migración de iones a los diferentes sitios cristalográficos, lo cual se sustenta con la obtención de una única fase material y ninguna fase segregada en la muestra SL.

Los polvos sintetizados son ferritas de Mn-Zn nanoestructuradas, y están compuestos de partículas de diámetros del orden de los 200 nm cuya morfología y tensiones se modifican ligeramente cuando se incorpora el Li en la celda unidad. Ambas muestras estudiadas se comportan ferrimagnéticamente hasta su temperatura de Curie, $T_C = 150$ °C.

3.3. Caracterización de ferritas de Mn-Zn y Li-Mn-Zn sintetizadas por molienda

En esta sección se estudian ferritas de Mn-Zn sintetizadas por molienda, pertenecientes a las series Mt y MLt (ver Tabla 2.2 del Capítulo 2). Las mismas tienen igual composición que las ferritas de Mn-Zn sintetizadas por sol-gel.

3.3.1. Caracterización estructural

En la Figura 3.14 se presentan los difractogramas de rayos X de los polvos de las series Mt (a) y MLt (b) resultantes de la molienda.

La presencia de las reflexiones de los planos (311), (4 0) y (220) en los espectros de la Figura 3.14 (a) indica que la ferrita de Mn-Zn comienza a formarse antes de $t = 15$ min y que además de la espinela hay dos fases secundarias presentes a cortos tiempos de molienda, a saber, hematita (Fe_2O_3) y wüstita (FeO). Los picos se indexaron por comparación de los espectros medidos de las muestras con los archivos de los espectros indexados en la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): ICSD # 28514 para la ferrita de MnZn, # 15840 para Fe_2O_3 y # 24698 para FeO. La cantidad de hematita del polvo disminuye con el tiempo de molienda más notoriamente para los polvos de la serie Mt , ya que a los 120 minutos la hematita está casi completamente consumida, mientras que la disminución de dicha cantidad no es significativa al variar los tiempos de molienda de 15 a 120 minutos para la serie de muestras MLt (ver Figura 3.14 (b)).

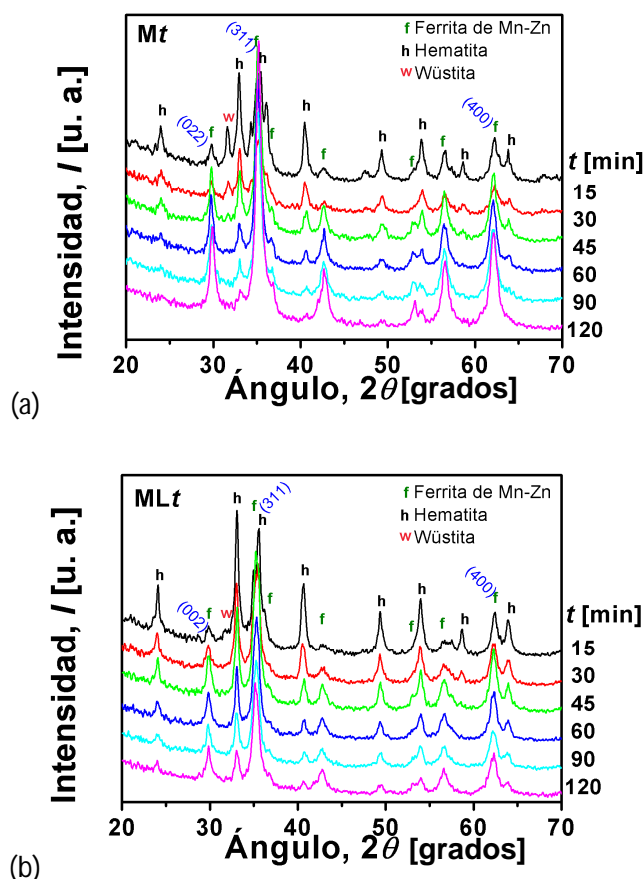


Figura 3.14: Espectros de difracción de rayos X de las muestras Mt (a) y MLt (b) resultantes de la molienda para $t = 15, 30, 45, 60, 90$ y 120 minutos.

Los difractogramas de la serie Mt también prueban que la fase espinela de Mn-Zn puede ser obtenida por molienda en un tiempo extremadamente corto, ya que luego de 60 minutos de molienda solamente hay un 12 % de hematita y la wüstita se consumió completamente. Si bien analizando la serie MLt se puede ver que luego de 15 minutos de molienda, ya se forma la ferrita de Mn-Zn (notar la presencia de las reflexiones (311), (440) y (220)) el porcentaje de la misma a los 120 minutos aún es significativo ($> 20\%$), indicando que la reacción esperada aún no se completó.

En los difractogramas de la serie MLt , no se observó ninguna reflexión correspondiente a alguna fase con Li, lo cual significa que, o este elemento ya se podría haber incorporado a la espinela a tiempos de molienda lo suficientemente cortos -aunque sin garantizar la estequiometría deseada-, o que la intensidad de los picos de reflexión de alguna fase con Li sea muy baja como para detectarse por difracción de rayos X convencional. Sin embargo, los espectros no permiten observar tampoco corrimientos en los máximos de los picos de reflexión, lo cual pone en duda la incorporación del Li a la estructura espinela de la ferrita de Mn-Zn. La presencia del Li en la estructura espinela, al ser éste un átomo muy liviano y poseer un factor de dispersión muy pequeño (en relación a los factores de los demás átomos presentes), sería difícil de detectar además por otros métodos (como, por ejemplo, EDS) y, al no ser los espectros obtenidos apropiados para

hacer un análisis de Rietveld confiable, no se puede garantizar la inclusión de este ión en la fase espinela sintetizada por este método.

Otras pruebas en las que los precursores de la serie MLt se molieron por más tiempo (más de 180 minutos) no permitieron disminuir el porcentaje de hematita al nivel de la muestra M120, lo cual indica que para eliminar la hematita remanente sería necesario realizar un tratamiento térmico o modificar la relación entre las masas de los precursores originales.

Es preciso mencionar que en los difractogramas de las muestras M y ML los picos son muy anchos, indicando tamaños de cristal muy pequeños, y con posiciones no tan definidas como los obtenidos para las muestras sintetizadas por sol-gel (Figura 3.8), por lo que se puede decir que éstos últimos poseen mayor cristalinidad. El hecho de que los tamaños de cristal sean mayores para las muestras S y SL se debe posiblemente al tratamiento térmico a 1000 °C (Ar) al que fueron sometidas éstas últimas muestras y a las diferencias en el proceso de sinterizado con las series M y ML.

3.3.2 Caracterización magnética

Se midió la magnetización específica, σ , de las muestras Mt y MLt en función del campo magnético aplicado H y los resultados se muestran en las Figuras 3.15 (a) y (b), respectivamente. Como las muestras no saturaron completamente, se calcularon las magnetizaciones de saturación específicas de las muestras estudiadas haciendo un ajuste de la magnetización específica en función de H^{-1} a campos grandes, asumiendo que en ese régimen se tiene un comportamiento dado por la expresión:

$$\sigma(H) \sim \sigma_s + \frac{C}{H} + \frac{D}{H^2}$$

donde el último termino en el régimen de campos altos puede desprejarse. De esta manera, resulta:

$$\sigma\left(\frac{1}{H}\right) \sim \sigma_s + C \cdot \frac{1}{H}$$

De esta última expresión, es evidente que la ordenada al origen de dicha recta se corresponde con la magnetización de saturación específica.

Según la Figura 3.15 (a) hay un incremento significativo en σ cuando el tiempo de molienda varía entre 15 y 120 minutos para la serie de muestras Mt y cuando el tiempo va entre 15 y 90 minutos para la serie MLt . Este efecto se debe al incremento del porcentaje de la fase ferrítica con el tiempo de molienda a expensas de las fases secundarias. En el *inset* en la Figura 3.15 (a) se muestra que la magnetización específica de saturación (σ_s) de la serie Mt como una función de t , va desde 12,2 emu/g luego de 15 minutos hasta 50,3 emu/g después de 120 minutos de molienda. De la misma manera, en el *inset* de la Figura 3.15 (b) se muestra que la magnetización de saturación específica de la serie MLt como una función de t , toma valores desde 9,58 emu/g luego de 15 minutos hasta 43,6 emu/g después de 90 y 120 min de molienda, o sea, 6,7 emu/g menos que la saturación de la muestra M120. No se podría asociar en este caso el efecto de disminución de la saturación a la ocupación por parte del Li de ciertos sitios específicos en la espinela de Mn-Zn (como sucede para esta ferrita sintetizada por

sol-gel y explicada en la sección anterior¹⁰⁾ por los motivos explicados al interpretar los espectros de difracción, aunque sí se puede asociarlo a la presencia de hematita en el polvo.

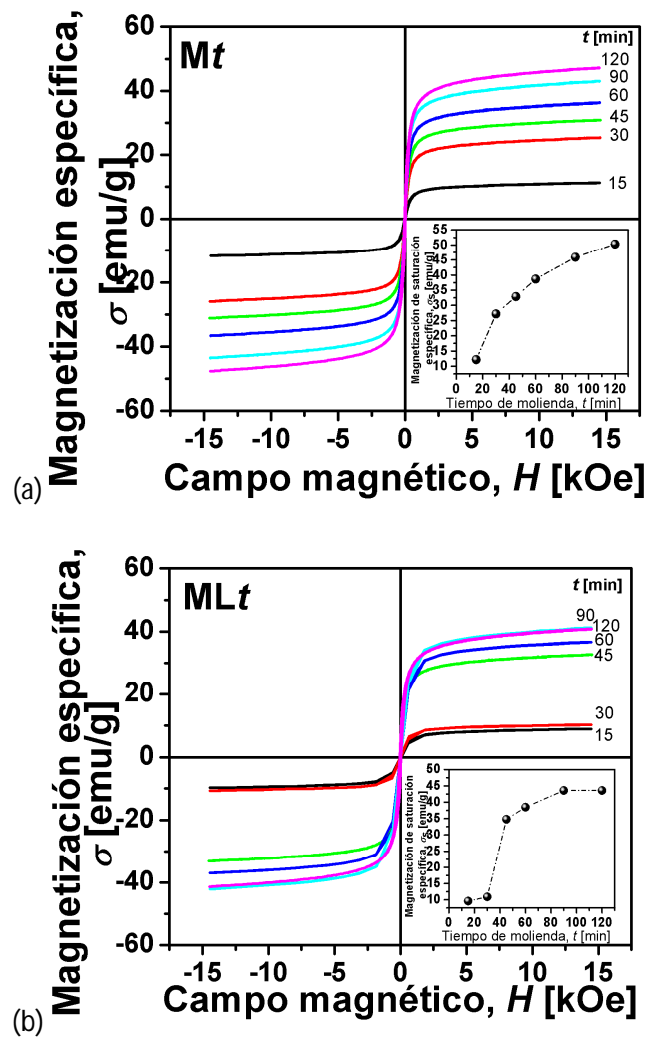


Figura 3.15: Magnetización específica en función del campo magnético aplicado de las muestras *Mt* (a) y *MLt* (b). *Insets*: magnetización específica de saturación de los polvos molidos en función del tiempo de molienda.

Las pruebas en las que los precursores de la serie *MLt* se molieron por más de 120 min resultaron en una disminución de la magnetización de saturación. Los valores de magnetización de saturación específica de ambas series de muestras se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Magnetización específica de saturación (σ_s) de los polvos de las series *Mt* y *MLt*.

<i>t</i> [min]	σ_s [emu/g]	
	<i>Mt</i>	<i>MLt</i>
15	12,2	9,6
30	26,1	10,9
45	31,8	34,8
60	38,7	38,5
90	45,9	43,6
120	50,3	43,6

De la Figura 3.15, se puede ver claramente que luego de 60 minutos de molienda, el valor de σ_s es prácticamente el 70 % del máximo valor obtenido (50,3 emu/g para la muestra M120), el cual está en buen acuerdo con trabajos sobre NPs magnéticas similares^{3,11} y coincide con el valor de saturación del material en *bulk*. Por otra parte, los campos coercitivos, H_c , y la magnetización específica remanente σ_R , son prácticamente nulos, motivo por el cual todas las muestras son consideradas superparamagnéticas.

Si bien el método de síntesis de molienda de alta energía permitió la obtención de ferrita de Mn-Zn y no hay ninguna fase secundaria con Li en la muestras de la serie ML, la reacción esperada no pudo finalizarse sin un tratamiento térmico y la magnetización de saturación del polvo M120 resultó mayor que la de la muestra ML120. Pese a los antecedentes de mejoras en las propiedades magnéticas de este compuesto con la incorporación de Li, al sintetizar los polvos con otros métodos, el valor de σ_s medido para esta muestra puede ser otro indicio de que el Li no se incorporó a la estructura.

Considerando que 120 minutos es un tiempo lo suficientemente corto como para obtener ferritas de Mn-Zn sin fases secundarias y con propiedades magnéticas satisfactorias, se profundizó en las propiedades de los polvos de la serie *Mt* con un mayor nivel de detalle.

3.3.3 Caracterización morfológica y distribución de tamaños

Los tamaños medios de cristalitas, D_{CS} , de las muestras se calcularon usando la fórmula de Scherrer.

En la ecuación (3.1), λ es la longitud de onda incidente, $FWHM$ el ancho del pico a la mitad de altura en radianes, respecto del máximo del pico de difracción, F_M el ancho instrumental en radianes y θ el ángulo de Bragg.

$$D_{CS} = \frac{0,88\lambda}{(FWHM-F_M) \cos \theta} \quad (3.1)$$

La longitud de onda λ del equipo con el que se tomaron las medidas es 1,5427 Å, el ancho experimental en radianes es $F_M = 0,0017$ y el ancho $FWHM$ de cada muestra se determinó con los picos mejor definidos.

Los valores de los tamaños de cristalitas de las muestras, calculados usando (3.1) de las muestras se presentan en la Tabla 3.3 y son todos de 11 o 12 nm, indistinguibles con sus errores, los cuales se calcularon por propagación.

Tabla 3.3: Tamaños de cristal de los polvos molidos durante los diferentes tiempos calculados con la fórmula de Scherrer (D_{CS}), y tamaños de partículas medidos de imágenes TEM (D_{PT}), con sus respectivas incertezas asociadas y desviaciones estándar.

t [min]	D_{CS} [nm]	D_{PT} [nm]	Δ_T [nm]
30	12 ± 2	–	–
45	12 ± 2	20	10
60	12 ± 1	19	11
90	11 ± 1	–	–
120	11 ± 1	15	9

Esos valores concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores¹² para sistemas similares, en los que los tiempos de molienda son mucho mayores a 120 minutos. Sin embargo, cabe aclarar que los valores obtenidos con la fórmula de Scherrer estiman sólo los tamaños de los cristalitas más pequeños.

El análisis de los tamaños de partícula y de su distribución se llevó a cabo a través de las microscopías SEM y TEM.

De micrografías SEM y TEM

En la columna izquierda de la Figura 3.16 se muestran las micrografías SEM de las muestras M45 y M120. Dichas imágenes muestran que el polvo resultante de la molienda está compuesto de partículas de diámetros de 30 nm o menos, las cuales reducen su tamaño a medida que se incrementa el tiempo de molienda (tal como se espera).

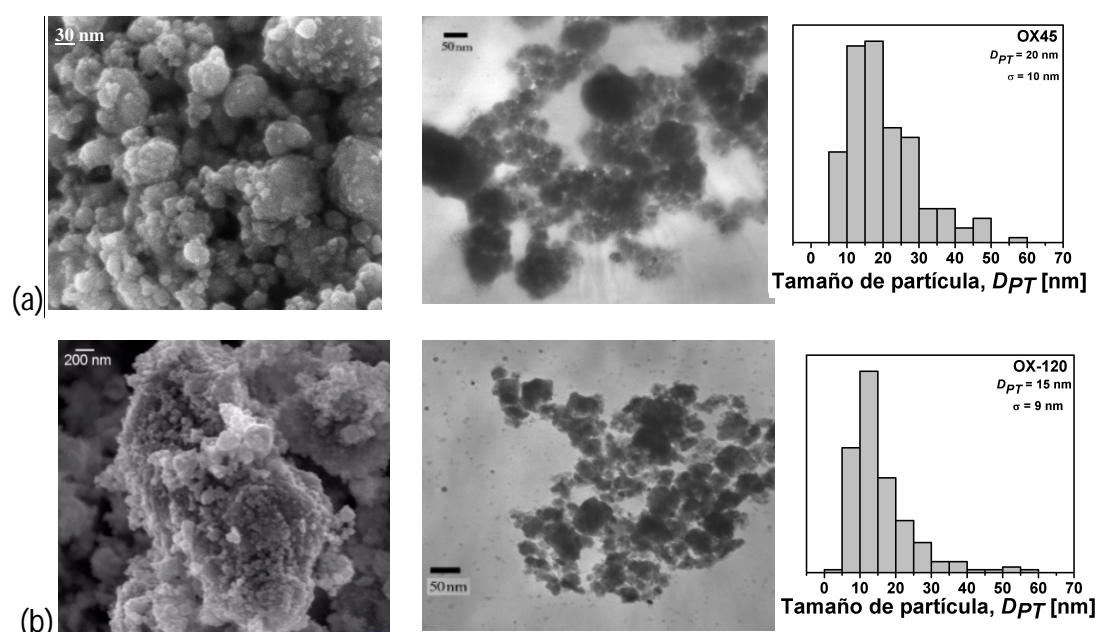


Figura 3.16: Micrografías SEM (columna izquierda) e imágenes TEM (columna central) de los polvos Mt , para $t = 45$ (a) y 120 min (b). En la columna derecha se presentan los histogramas obtenidos de las imágenes TEM (columna derecha).

Durante el proceso de molienda es inevitable obtener una amplia distribución de tamaños de partícula y esto no es deseable para la mayoría de las aplicaciones. Por ese motivo, las partículas más pequeñas se separaron por centrifugación de los polvos después de la molienda, utilizando una mezcla de hexano y etanol con una relación de volumen de 1:2 como disolvente.

En la columna central de la Figura 3.16 se presentan las imágenes TEM de los mismos polvos luego de descartar las partículas más grandes.

Con la asistencia del *software ImageJ* se midieron en las imágenes TEM los tamaños de más de 200 partículas de cada muestra y los histogramas resultantes se muestran en la columna de la derecha de la Figura 3.16. El análisis de las imágenes TEM indica que las distribuciones de tamaño de partícula son log-normal, con diámetros promedio de partícula, D_{PT} , que varían de 20 nm para la

muestra M45 hasta 15 nm para la muestra M120. Los valores de los tamaños con sus correspondientes incertezas obtenidos de las Figuras 3.16 (a) y (b) se presentan en la Tabla 3.3. Estos resultados, además, confirman que la centrifugación de los polvos es un buen método para seleccionar las partículas más pequeñas y localizar la dispersión.

3.3.4 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo se identifica por tres características en las curvas de magnetización en función de la temperatura T : un superparamagneto no tiene remanencia ni coercitividad y hay una temperatura bajo la cual el orden ferromagnético reaparece, conocido como la temperatura de bloqueo (T_B). Además, en un material superparamagnético ideal tampoco existen interacciones entre los momentos magnéticos de las nanopartículas constituyentes del mismo.

Para poder realizar un análisis más profundo sobre el efecto superparamagnético y la variación de la magnetización en función de la temperatura de la muestra M120, se midieron las curvas de enfriamiento a campo cero o ZFC (por sus siglas en inglés, *Zero Field Cooling*) y enfriamiento con campo o FC (por sus siglas en inglés *Field Cooling*). El máximo en la curva ZFC indica la temperatura de bloqueo promedio. Bajo esta temperatura, los momentos magnéticos de las NPs se vuelven estables frente a fluctuaciones térmicas y se reobtiene un orden del tipo ferromagnético; en este régimen, las NPs son monodominios, sin paredes de dominio y su magnetización se revierte por rotación coherente de espín hacia la dirección del campo magnético aplicado.

La curva FC se une a la curva ZFC del estado superparamagnético en la temperatura de irreversibilidad, T_{irr} . Si T_{irr} es mayor que T_B esto indica que hay distribución de tamaños o que las NPs tienen interacciones muy débiles¹³ entre sí; cuanto mayor es la interacción más próximas están ambas temperaturas.

Las mediciones de ZFC y FC de la muestra M120 se realizaron llevando la temperatura desde 30 a 280 K con un campo aplicado de 200 Oe. La magnetización específica en función de la temperatura en los modos ZFC y FC se muestra en la Figura 3.17.

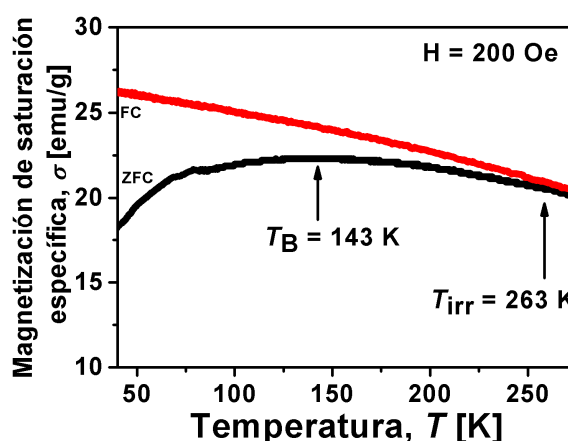


Figura 3.17: Curvas ZFC y FC de la muestra M120.

De la Figura 3.17 se puede ver claramente una amplia distribución de temperaturas de bloqueo, consecuencia de una amplia distribución de tamaños y

por ende de anisotropías magnéticas. Las temperaturas de bloqueo promedio, $\overline{T_B}$, y de irreversibilidad se determinaron gráficamente de la Figura 3.17, resultando $\overline{T_B} = 143$ K y $T_{irr} > 263$ K, respectivamente. Como las curvas ZFC y FC comienzan a separarse a los 263 K, se puede decir que las NPs son no interactuantes, lo cual provee mayor evidencia de que el sistema se comporta como un superparamagneto. El comportamiento superparamagnético observado en la Figura 3.15 es consistente con los tamaños de las partículas medidos por TEM.

Cabe mencionar que, en la sección 3.2, la caracterización de la ferrita de Mn-Zn (de igual composición y de diámetro promedio de 200 nm) permitió afirmar que la muestra S es ferrimagnética a temperatura ambiente y que el paramagnetismo se pone de manifiesto recién a temperaturas mayores a 150 °C. En este caso se puede ver que el sistema es superparamagnético inclusive a temperatura ambiente, poniendo en evidencia el determinante efecto del tamaño de las partículas sobre las propiedades magnéticas del compuesto.

3.3.5 Anisotropía magnética

Las ferritas de manganeso cinc tienen la mayor permeabilidad y magnetización de saturación dentro del grupo de las ferritas conocidas como blandas. Esto tiene la ventaja de que hay diversas estequiometrías con anisotropía magnetocristalina y magnetostricción prácticamente nulas, lo cual permite evitar sensibilidad ante tensiones¹⁴. Por esto mismo, la superficie de las NPs, provee una contribución significativa a la anisotropía total.

La temperatura de bloqueo teórica de una partícula magnética puede calcularse usando el conocido balance entre la energía térmica y la energía magnética:

$$25k_B T_B = K_a V \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2), K_a es la constante de anisotropía magnética y V el volumen de la partícula.

Reescribiendo el volumen de la partícula V en la ecuación (3.2) en términos del tamaño crítico de partícula correspondiente al límite superparamagnético, d_c , y asumiendo nanopartículas completamente esféricas, la constante de anisotropía magnética puede obtenerse fácilmente:

$$K_a = \frac{150k_B T_B}{\pi \cdot d_c^3} \quad (3.3)$$

Considerando el tamaño crítico de partícula como $d_c = 15$ nm, según información de TEM (ver Tabla 3.3), y usando la temperatura de bloqueo promedio obtenida de la Figura 3.17 (la cual puede ser considerablemente menor para partículas de menor tamaño), se puede estimar un valor para la anisotropía magnética promedio efectiva a través de la expresión (3.3). De esta manera:

$$K_a = (2,79 \pm 0,03) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$$

Cabe mencionar, que este valor es un orden de magnitud mayor a los valores de anisotropía de las ferritas de Mn-Zn en *bulk*¹⁵ y dos órdenes de

magnitud mayor que las anisotropías de sistemas particulares similares. Por ejemplo, R. Justin *et al*¹⁶ determinaron que la anisotropía magnética de partículas de ferritas de Mn-Zn de 25 nm es 778 erg/cm³. Este incremento se explica teniendo en cuenta que K_a es una anisotropía magnética efectiva con contribuciones tanto del volumen como de la superficie.

La energía de anisotropía magnética es $E_K = K_a \cdot V = K_V \cdot V + K_S \cdot S$, donde K_V es la anisotropía magnética del *bulk* (interior de la partícula), K_S es la contribución de la superficie, con lo cual $K_a = K_V + 6K_S/d_C$.

Sin embargo, resulta más apropiado y con mayor sentido físico calcular la energía de anisotropía superficial, conociendo K_a de la ecuación (3.3) y usando el valor de la literatura dado por Joseyphus para el valor de la anisotropía magnética volumétrica del *bulk*¹⁵: $K_V = 4 \cdot 10^4$ erg/cm³. De esta manera:

$$K_S = \frac{d_C(K_a - K_V)}{6}$$

$$K_S = (0,0673 \pm 0,0008) \text{ erg/cm}^2 \quad (3.4)$$

Las incertezas asociadas a K_a y K_S fueron calculadas con sus correspondientes propagaciones de errores. Como el tamaño promedio de las nanopartículas de la muestra M120 es 15 nm, el valor de la constante de anisotropía magnética estimada con las ecuaciones (3.3) y (3.4) se corresponden con la constante de anisotropía magnética efectiva y la anisotropía magnética superficial de este polvo, respectivamente.

Otra magnitud interesante que se puede conocer a partir del valor de K_a es el campo de anisotropía efectivo, que está dado por:

$$H_a = \frac{2K_a}{M_S} = \frac{2K_a}{\sigma_S \rho'}$$

donde ρ es la densidad de la partícula. En este caso $\sigma_S = 50,3$ emu/g y $\rho = 4,8245$ g/cm³ de acuerdo a la literatura¹⁷. De esta manera resulta:

$$H_a = (2300 \pm 7) \text{ Oe}$$

Este valor, es claramente mayor que la coercitividad de la muestra y la discrepancia puede entenderse teniendo en cuenta la "paradoja de Brown".

La fórmula de Brown está basada en cálculos asumiendo un cristal perfecto con forma de esferoide, mientras que los cristales reales no son esferoides y contienen imperfecciones, introducidas por el método de síntesis. Estas imperfecciones incluyen defectos como dislocaciones, intersticiales y vacancias, y la superficie suele estar estropeada por pozos, protuberancias, fracturas y rayaduras.

Algunas de estas imperfecciones pueden disminuir el campo requerido para la nucleación de paredes de dominio. La condición para la nucleación en partículas es que se cumpla:

$$H + H_d > 2K/M_S$$

donde H es el campo magnético aplicado, necesario para revertir la magnetización de una partícula, y H_d es el campo demagnetizante. El campo aplicado requerido puede ser mucho menor al esperado si H_d y M_S , son mayores a los del *bulk* o si el

valor de K es muy bajo, también respecto al del *bulk*. En este caso el valor de M_s es del orden del *bulk* y K es mayor por defectos que provienen de la superficie. Luego, suponiendo que cada partícula es un esferoide de ferrita de Mn-Zn, entonces su campo demagnetizante máximo es $H_d = 4\pi M_s/3 = 1000$ Oe, mientras que en la proximidad de los defectos puede ser mucho mayor aún, ya que los cristales de los cuales están constituidas las partículas no son perfectos y al provenir de molienda son excesivamente defectuosos en su superficie. El valor local de K , el cual se debe al acople espín órbita, puede modificarse por las imperfecciones o inhomogeneidades en la composición química de la partícula. De las diversas posibilidades, las variaciones locales del campo demagnetizante se asumen como los mayores nucleadores de paredes de dominio. La creación de paredes de dominio, en las cercanías de los pozos o protuberancias superficiales puede disminuir el campo coercitivo debido a los elevados campos demagnetizantes¹⁸.

De esta manera:

$$H > 2K/M_s - H_d = (2300 - 1000) \text{ Oe}$$

o, lo que es lo mismo:

$$H > 1300 \text{ Oe.}$$

3.3.6 Discusión de la sección

La caracterización de los polvos Mt permitió confirmar la síntesis de ferrita de Mn-Zn para $t = 120$ min con un mínimo porcentaje de fases secundarias, siendo este tiempo muy corto. El método permite obtener la fase deseada directamente luego de la molienda, sin la necesidad de realizarle un tratamiento térmico.

Según la caracterización de los polvos de la serie MLt , la estequiometría esperada no se pudo obtener, no se pudo eliminar completamente la hematita, no se detectó ninguna fase secundaria con Li, y, además, las propiedades magnéticas no resultaron mejores que las de la ferrita sin dopar, como sucedió en la muestra SL sintetizada por sol-gel. Por otra parte, resulta difícil determinar si el Li se incorpora en la estructura de la espinela o no.

La caracterización estructural y morfológica de los polvos de la serie Mt pudo determinar que los polvos son nanoestructurados con partículas esféricas, y que si bien poseen una amplia distribución de tamaños del tipo log-normal, ésta pudo localizarse separando las partículas más pequeñas con sonicado y centrifugado. Teniendo en cuenta que las NPs de la muestra M120 se comportan como un superparamagneto, que el desorden de ligaduras en la superficie, puesto de manifiesto con el valor de anisotropía magnética superficial, favorece las condiciones para realizarles un recubrimiento, luego de separarlas por centrifugación, las NPs de ferrita de Mn-Zn sintetizadas por molienda, resultan muy buenas candidatas para preparar ferrofluidos.

3.4 Caracterización de magnetita recubierta con C sintetizada por de molienda

En esta sección se presenta la caracterización de los polvos resultantes de la molienda de hematita y carbón activado, descritos en la sección 2.6 del Capítulo 2.

La Figura 3.18 muestra los difractogramas de los polvos precursores propuestos para la síntesis de magnetita recubierta con carbón activado. Como se puede ver de los espectros, el carbono es amorfo, ya que no presenta ningún pico de reflexión, a diferencia de la hematita, la cual presenta bien definidos los picos característicos de su estructura.

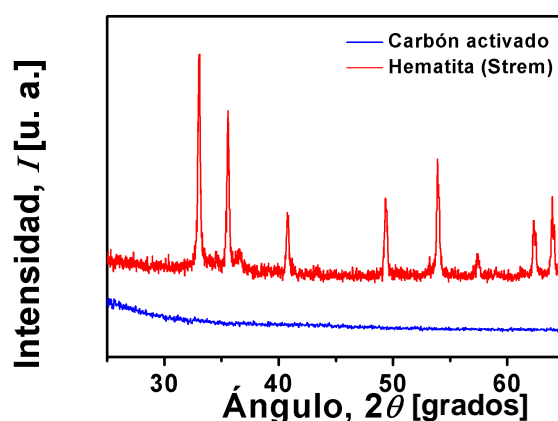


Figura 3.18: Difractogramas de los polvos precursores, hematita y carbón activado.

En el Capítulo 2 se mencionaron las reacciones químicas esperadas I, II y III que fueron parte del proceso preliminar de determinación de los parámetros de síntesis. Ese primer estudio se presenta en el Anexo II.

3.4.1 Caracterización estructural

En la Figura 3.19 se muestran los difractogramas de los polvos resultantes de tratar térmicamente los productos obtenidos de la molienda de hematita y carbón activado durante 2 horas en atmósfera de Ar, a 500 °C, es decir, de la serie CHtT (ver Tabla 2.2 del Capítulo 2).

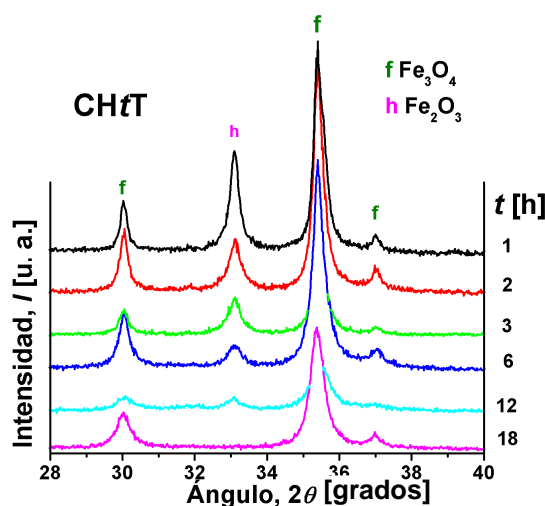
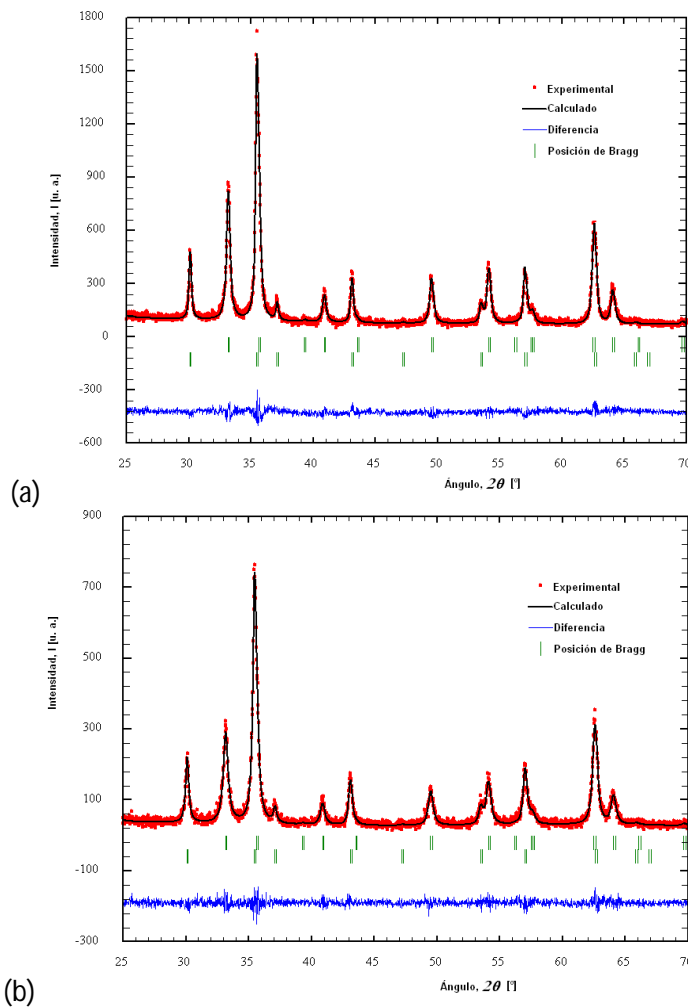
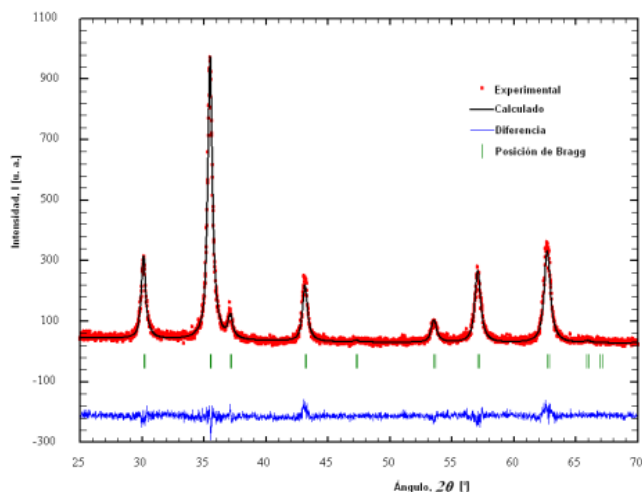


Figura 3.19: Difractogramas de los polvos de la serie CH*t*T resultantes del tratamiento térmico de los productos molidos para los tiempos $t = 0, 1, 2, 3, 6, 12$ y 18 horas.

El espectro de DRX del polvo CH18T, sólo presenta reflexiones correspondientes a la magnetita, indicando que la reducción de hematita a ferrita a través del C amorfo se completó a las 18 horas de molienda en atmósfera inerte, con su posterior tratamiento térmico.

Para la determinación de los parámetros cristalográficos de interés se refinaron los difractogramas de la serie CH*t*T con el método de Rietveld. Las Figuras 3.20 (a) a (c), muestran los ajustes de los correspondientes espectros de las muestras CH1T, CH3T y CH18T, respectivamente.





(c)

Figura 3.20: Ajustes por el método de Rietveld de los difractogramas de las muestras CH1T (a), CH3T (b) y CH18T (c).

Los coeficientes convencionales de Rietveld (Chi^2 , GoF y el R_{Bragg} de cada fase cristalina) correspondientes a los refinamientos de los difractogramas de todas las muestras para todos los tiempos de molienda, se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Parámetros indicativos de los resultados de los refinamientos por Rietveld (Chi^2 , GoF y R_{Bragg}) de las muestras de la serie CH*T*.

Muestra	Chi^2	GoF	R_{Bragg}	
			Fe_2O_3	Fe_3O_4
CH1T	1,26	11,708	6,78	4,45
CH3T	1,13	4,511	4,33	2,73
CH6T	1,22	9,86	7,10	4,10
CH12T	1,55	24,326	26,0	10,6
CH18T	1,14	6,361	0,0	4,77

A pesar de que el método de Rietveld es apropiado para determinar los parámetros cristalográficos y el porcentaje de las fases presentes, es bien sabido que es bastante difícil hacerlo cuando un material amorfo está presente en la muestra. Por lo tanto, incluso cuando los valores obtenidos de Chi^2 son cercanos a 1 en cada caso, el parámetro de calidad global es elevado (indicando que el ajuste no es muy bueno globalmente). Con motivo de tener en cuenta la fracción amorfa, debería hacerse un análisis diferente de los refinamientos (por ejemplo, espectroscopía Mössbauer). Sin embargo, los parámetros obtenidos para la fase cristalina de interés (magnetita) son aceptables.

Los valores de los parámetros estructurales principales de la magnetita obtenidos por el método de Rietveld para el parámetro de celda a , la distancia interplanar d , el volumen de celda v , la densidad ρ , el tamaño de cristalito D_{CS} (que en el método de Rietveld se calcula automáticamente con la fórmula de Scherrer) y el contenido de fases F de cada muestra, se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Parámetro de red (a), distancia interplanar (d), volumen de celda unidad (v), densidad (ρ), tamaño de cristal (D_{CS}) y porcentaje de fases (F) de las muestras CH*T* obtenidos de los difractogramas por el método de Rietveld.

Muestra	a [Å] ($\pm 0,0001$)	d [Å] ($\pm 0,0002$)	v [Å ³] ($\pm 0,001$)	ρ [g/cm ³] ($\pm 0,01$)	D_{cs} [nm] (± 1)	F [%]	
						Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
CH1T	8,3879	0,4720	590,139	5,21	43	56,6	43,4
CH3T	8,3895	0,4721	590,482	5,21	28	51,0	48,8
CH6T	8,3872	0,4719	589,996	5,21	27	20,1	79,9
CH12T	8,3803	0,4716	588,532	5,22	11	20,3	79,7
CH18T	8,3813	0,4716	588,760	5,22	20	0,0	100,0

Según los datos presentados, el parámetro de red de la magnetita cambia sutilmente con el tiempo de molienda. Este cambio puede ser atribuido a las tensiones, las cuales son generadas en el proceso de síntesis debido al impacto de las bolas con el polvo. De la misma manera, el volumen de celda se ve afectado por el tiempo de molienda. Además, la distancia interplanar de la magnetita disminuye mientras aumenta el tiempo de molienda de 1 a 18 horas, tomando valores entre 0,4720 y 0,4716 Å, respectivamente. La densidad de la fase ferrítica se mantiene aproximadamente constante, con cambios del orden de la precisión del método de cálculo y con valores que van de 5,21 a 5,23 g/cm³.

El tamaño de cristal de la magnetita disminuye de 43 a 11 nm en las muestras molidas de 1 a 12 horas y hay un pequeño incremento después de 18 horas de molienda. Este incremento puede explicarse con la desaparición de la hematita, la cual tiende a prevenir el crecimiento de los cristalitos¹⁹.

La Figura 3.21 muestra cómo se incrementa el porcentaje de magnetita a expensas de la disminución de hematita en función del tiempo de molienda. Es evidente que el proceso esperado en la reacción finaliza a las 18 hs cuando el porcentaje de magnetita es 100 %.

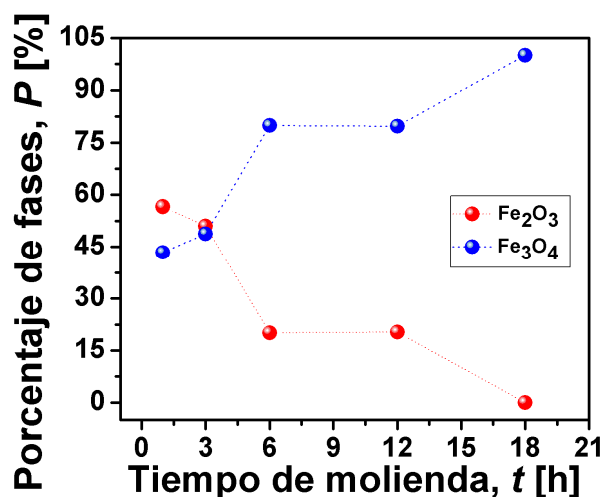


Figura 3.21: Porcentaje de fases de las muestras CH t T.

3.4.2 Caracterización magnética

Se midió la magnetización específica de las muestras de la serie CH t T como una función del campo magnético aplicado y los ciclos de histéresis se presentan en la Figura 3.22.

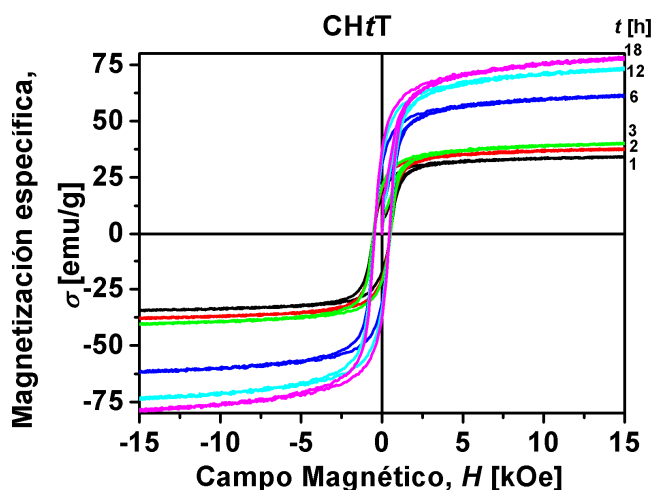


Figura 3.22: Magnetización específica de las muestras CH t T en función de campo magnético para $t = 1, 2, 3, 6, 12$ y 18 h.

Todas las curvas σ vs. H de las muestras CH t T muestran el comportamiento ferrimagnético típico esperado (Figura 3.22). La magnetización de saturación de dichas muestras, calculada con la aproximación de campos grandes utilizada para las series Mt y MLt (ver página 57), a partir de ajustar las curvas de la Figura 3.22, toma valores desde 34,1 emu/g, luego de una hora de molienda, hasta 78,0 emu/g, luego de 18 horas.

El valor de la magnetización específica de saturación para magnetita en *bulk* es 92 emu/g²⁰, el cual es comparable a la magnetización de saturación específica de la muestra CH18T (78,0 emu/g). Para tener en cuenta esta disminución en la magnetización de NPs magnéticas de Mn-Zn, diversos autores propusieron varias teorías, incluyendo efectos de superficie, *spin-canting*, pureza y efectos de tamaño, entre otros. A una de esas explicaciones la introdujeron Lu *et al*.²¹, proponiendo una posible supresión de la magnetización en una o varias capas superficiales del nanomaterial debido a la estructura desordenada de espines en su superficie, al reducirse los acoples. Ya que el cociente superficie/volumen aumenta significativamente en los materiales desde el *bulk* (micropartículas) hasta las nanopartículas, es esperable que el efecto de una capa superficial no magnética sea mucho mayor en NPs con la subsecuente disminución de σ_s . En este caso particular, las ligaduras químicas superficiales de las nanopartículas resultantes de la molienda tienden a romperse debido al proceso de síntesis, contribuyendo al desorden superficial y, teniendo en cuenta la teoría de Lu, disminuyendo la magnetización de saturación respecto del *bulk*.

En todos los casos, los campos coercitivos de las muestras son de alrededor de 500 Oe. Los polvos exhiben valores de coercitividad más altos de lo normal para esta espinela y se aproximan ligeramente a la saturación, indicando que las nanopartículas se agregan en *clusters*, tal como se confirmó posteriormente por SEM y TEM (ver sección 3.4.4) con una amplia dispersión en las dimensiones.

En la Tabla 3.6 se presentan los valores de magnetización específica de saturación, magnetización específica remanente y campo coercitivo, obtenidos de los ciclos de histéresis.

Tabla 3.6: Parámetros magnéticos de los polvos CHfT: magnetización de saturación específica, magnetización específica remanente y campo coercitivo con sus respectivas incertezas asociadas.

t [h]	σ_s [emu/g]	$\Delta\sigma_s$ [emu/g]	σ_R [emu/g]	$\Delta\sigma_R$ [emu/g]	H_c [kOe]	ΔH_c [kOe]
1	0,5	0,3	0,2	0,3	0,80	0,01
2	0,9	0,3	0,4	0,3	0,70	0,01
3	2,1	0,6	1,0	0,6	0,70	0,01
6	11,5	0,1	4,8	0,1	0,49	0,01
12	73,0	0,1	34,4	0,1	0,47	0,01
18	78,0	0,1	37,1	0,1	0,45	0,01

3.4.3 Caracterización morfológica y distribución de tamaño

Las micrografías electrónicas de barrido muestran que las partículas son nanoestructuradas (ver Figura 3.23) y están en los polvos aisladas y formando *clusters*.

En la Figura 3.24 se muestran las imágenes de micrografías de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b) de la muestra CH18T. En la imagen de electrones retrodispersados, los elementos con un número atómico Z alto aparecen más brillantes que elementos con Z bajo. La comparación de las Figuras 3.24 (a) y (b) indica que los cristales nanométricos de ferrita están uniformemente inmersos en carbono.

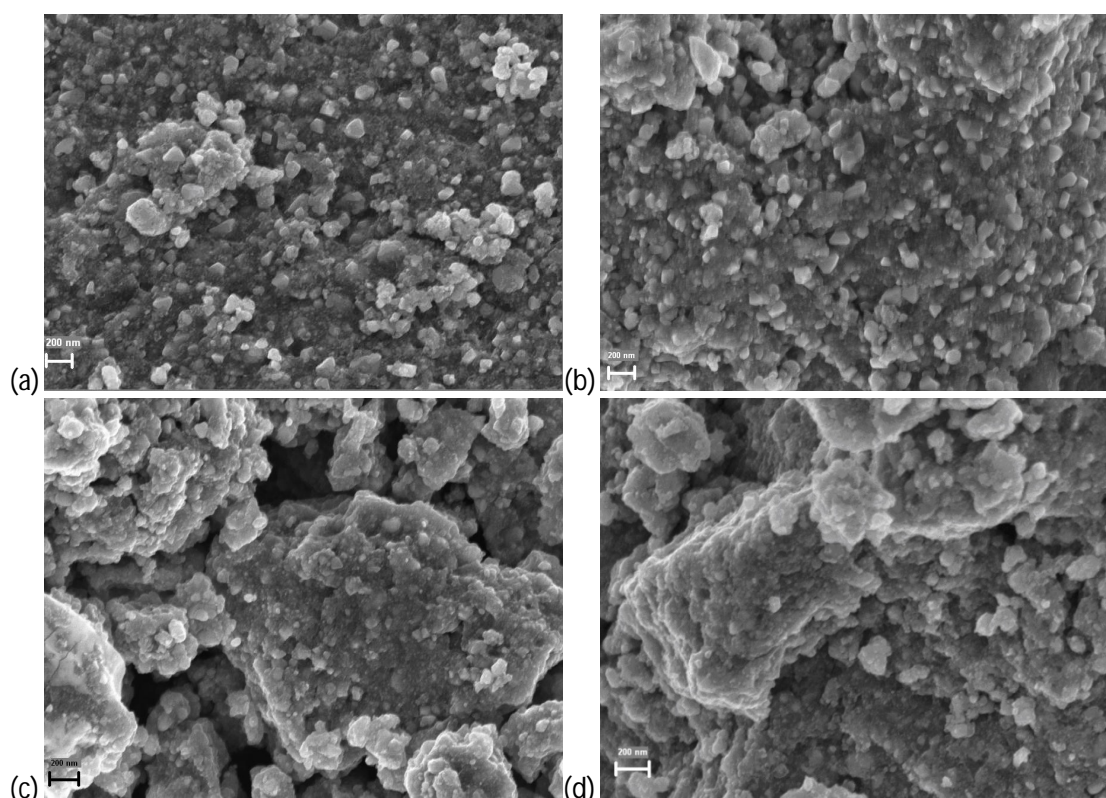


Figura 3.23: Imágenes de SEM de las muestras CHfT, para $t = 1$ (a), 2 (b), 3 (c) y 6 h (d).

Este resultado fue confirmado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, la cual también fue utilizada para estudiar las muestras. Para ello, los polvos se dispersaron en alcohol etílico. Luego, pequeñas gotas se

depositaron en láminas ultrafinas de carbono (del orden de 4 nm de ancho), las cuales se depositaron sobre grillas de Cu y se colocaron en el soporte del TEM.

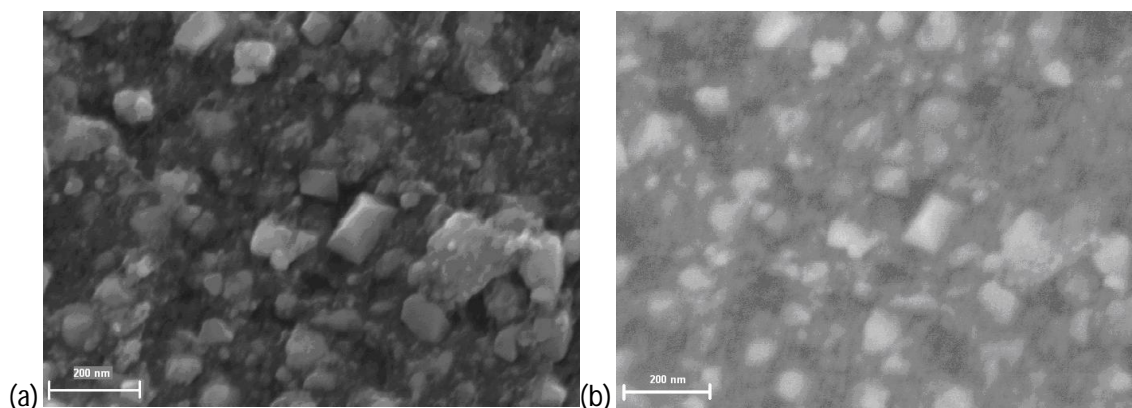


Figura 3.24: Micrografías SEM de la muestra CH18T de electrones secundarios (a) y de electrones retrodispersados (b).

En las imágenes de HRTEM de la muestra CH18T (Figura 3.25 (a)) también se pueden ver nanopartículas cristalinas cubiertas con la fase amorfa del carbono. Sólo se identificó un único valor de espaciamento interplanar y se asoció a la magnetita ($d = 4,847 \text{ \AA}$ correspondiente al plano (111)). En la Figura 3.25 (b) se muestra una distribución log-normal con un tamaño promedio de nanopartículas de 20 nm, mayor a la muestra molida durante 18 h sin tratar (ver Anexo II), cuyo tamaño es de 11 nm. Este incremento se asocia al crecimiento de los cristales y, por ende, de las partículas con el tratamiento térmico y al ya mencionado efecto de la desaparición de la hematita remanente que frena el crecimiento de grano¹⁹.

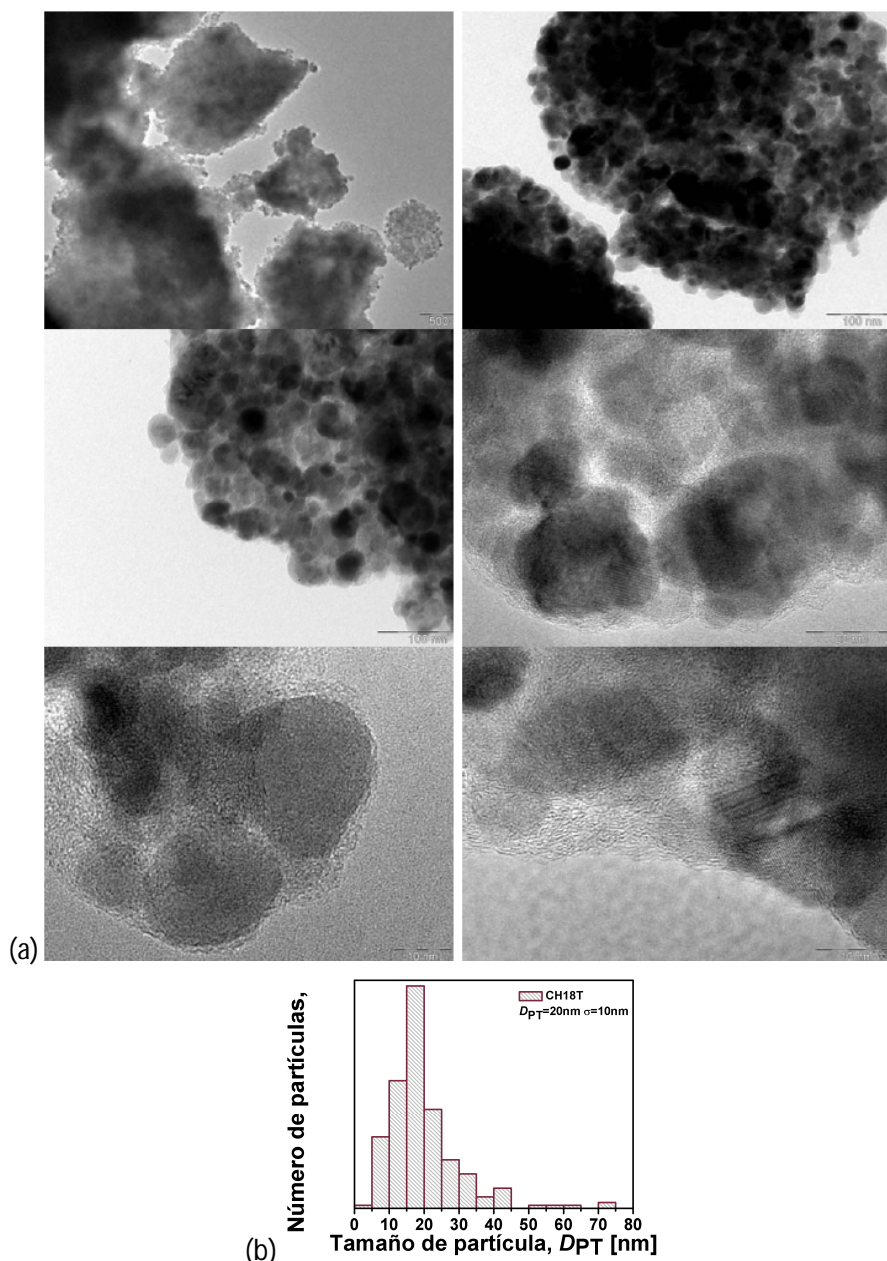


Figura 3.25: Imágenes de HRTEM de la muestra CH18T (a) y distribución log-normal de los tamaños de partículas (b).

Este análisis, sumado al resultado de DRX, confirma la existencia de NPs magnéticas cristalinas de magnetita monofásicas, ya que la hematita se reduce completamente a magnetita, tal como se confirmó con los refinamientos por el método de Rietveld.

3.4.4 Discusión de la sección

La caracterización de las partículas de la serie CH*T*, permitió confirmar que se puede obtener magnetita monofásica y cubierta con C luego de 18 h de molienda de alta energía y de un tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de Ar. Las partículas de la muestra CH18T son de 20 nm de diámetro promedio y tienen una magnetización de saturación de 78 emu/g.

Estas partículas son potenciales candidatos a mejorar electrodos de pasta de C, debido a que poseen tamaños óptimos, excelente cristalinidad y un entorno conductor de C adecuado para realizar experimentos de electroquímica.

3.5 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por métodos químicos

En esta sección se describen algunas características de las ferritas de Ni sintetizadas por métodos químicos, ya sea por el método de co-precipitación (denominada PN) o por el método de sol-gel (denominadas SN y SG), tal como se describió en las secciones 2.7.1 y 2.7.2 del Capítulo 2.

3.5.1 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por co-precipitación

En la Figura 3.26 se muestra el ciclo de magnetización en función de campo magnético, de la muestra PN (ver Tabla 2.2 del Capítulo 2).

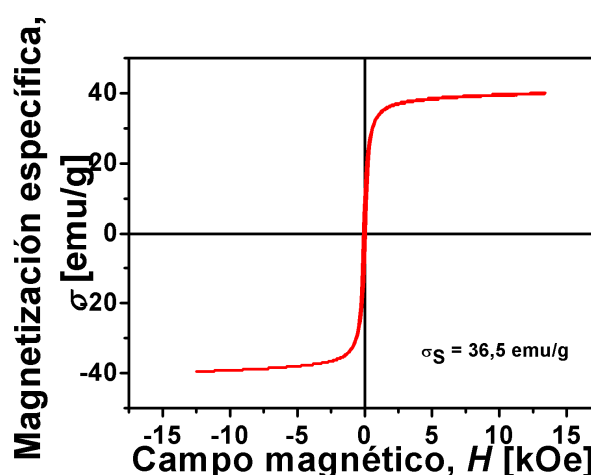


Figura 3.26: Magnetización en función del campo magnético de la muestra PN.

La magnetización de saturación de la muestra PN toma el valor de 36,5 emu/g, algo menor al valor del *bulk* (50 emu/g²²). Debido a que esta técnica de síntesis permite obtener materiales con elevada cristalinidad, el efecto de esta disminución puede estar asociado principalmente a la disminución del tamaño de partícula, con el consecuente efecto superficial ya mencionado anteriormente.

En la Figura 3.27 se presentan micrografías SEM de la muestra PN y su histograma de tamaños de partículas medidos a partir de las imágenes de SEM (D_{PS}), con el *software ImageJ*. Se puede ver que el tamaño promedio es de 80 nm con un sigma de 20 nm. La Figura 3.27 (c) es una ampliación de la Figura 3.27 (b), en donde se puede ver que algunas nanopartículas están facetadas a lo largo de distintos planos de la espinela, demostrando la alta cristalinidad de las mismas.

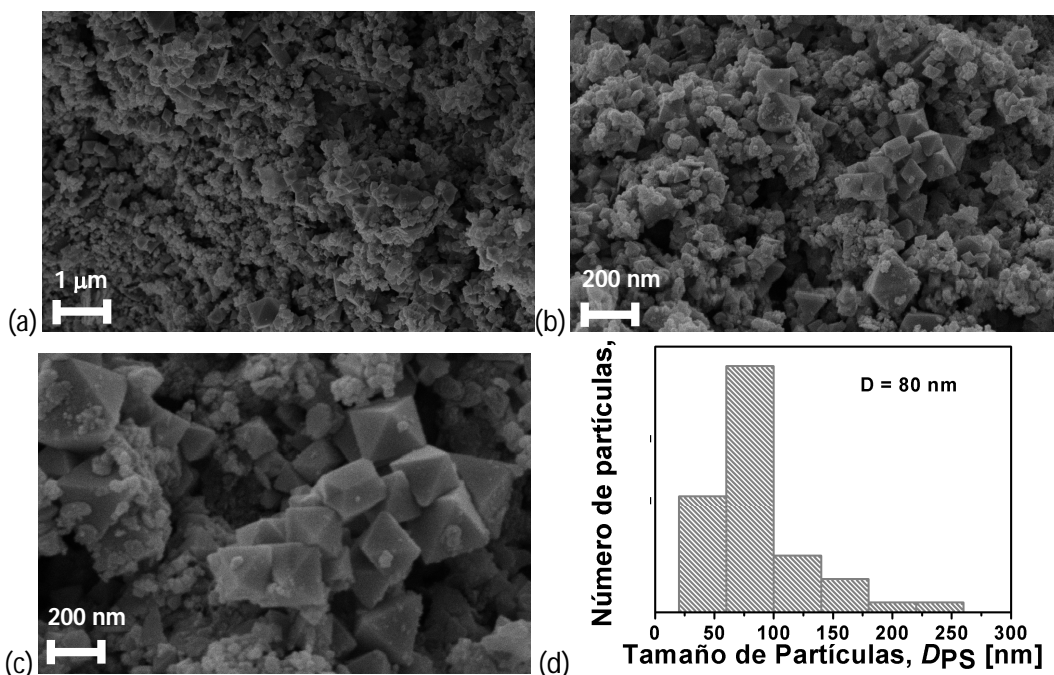


Figura 3.27: Micrografías SEM con magnificaciones de 13 kX (a), 20 kX (b) y 44 kX (c), y distribución de tamaños de partícula (d) de la muestra PN.

3.5.2 Caracterización de ferritas de Ni y de Ni-Gd sintetizadas por sol-gel

En la Figura 3.28 se muestran los difractogramas y los ciclos de histéresis correspondientes a las ferritas de Ni y Ni-Gd sintetizadas por sol-gel y denominadas SN y SG (ver Tabla 2.2 del Capítulo 2).

En el espectro de DRX de la muestra SN de la Figura 3.28 (a) sólo se ven picos correspondientes a la ferrita de Ni, resultando el polvo SN monofásico, mientras que el espectro de DRX del polvo SG presenta otros picos correspondientes a la fase ortorrómbica del ferrato de gadolinio ($GdFeO_3$) cuya proporción representa el 3 %. Estos resultados indican que los iones de Gd no pueden entrar totalmente en la red de la ferrita debido al mayor radio iónico que tiene el ión de Gd frente al ión de Fe, aunque algunos iones de Gd podrían residir en los bordes de granos y formar óxidos²³. Cabe mencionar que el pronunciado corrimiento en la posición de los picos de la fase ferrítica del espectro SG respecto al SN, se debe a la incorporación del Gd en la estructura espinela.

Por otra parte, de los ciclos de magnetización presentados en la Figura 3.28 (b), se puede decir que el valor de la magnetización específica de saturación del polvo SN coincide exactamente con el valor del *bulk* (50 emu/g²²) y que el de la muestra SG es significativamente menor, a saber, de 30,4 emu/g. Este efecto se debe a la presencia del ferrato de gadolinio, el cual disminuye la magnetización total. Ambas muestras saturan a partir de los 7,5 kOe y presentan el comportamiento ferrimagnético típico de este tipo de compuestos, con una pequeña remanencia (ver Tabla 3.8). La muestra SG tiene una coercitividad de 240 Oe, mientras que la muestra SN no posee coercitividad.

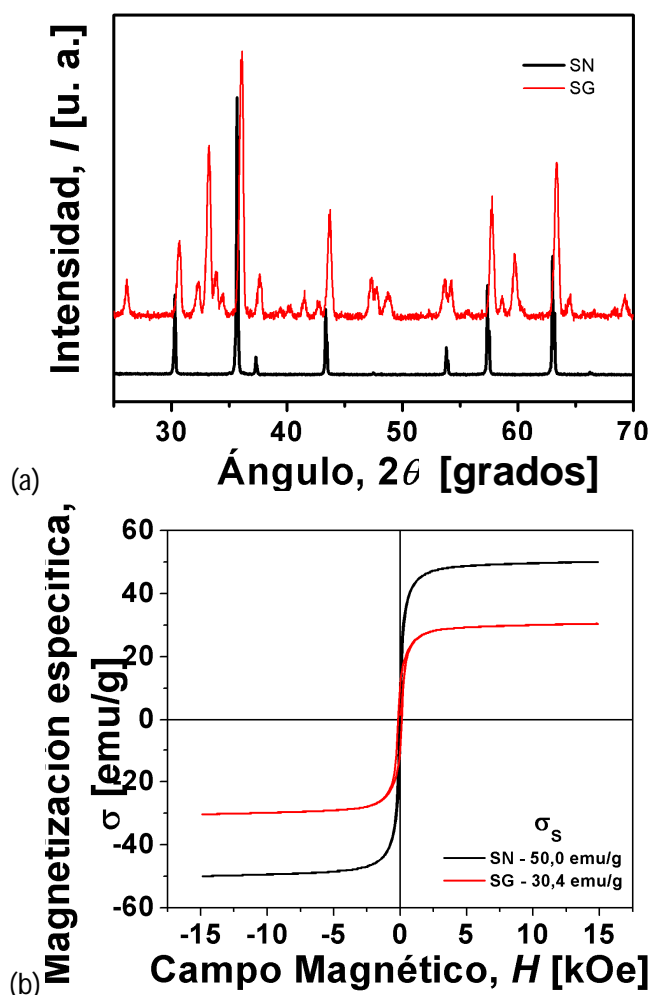


Figura 3.28: Difractogramas (a) y ciclos de magnetización específica en función de campo aplicado (b) de las muestras SN y SG.

En las Figuras 3.29 (a) y (b) se presentan imágenes SEM de las muestras SN y SG, respectivamente, y en la Figura 3.30 se muestran los histogramas de los tamaños de partículas, D_{PS} medidos a partir de dichas imágenes.

Las partículas de la muestra SN tienen un tamaño promedio de 270 nm y la muestra SG de 250 nm. Ambas muestras tienen una distribución de tamaños localizada, pero mientras la muestra SN tiene una distribución del tipo log-normal, la SG tiene una del tipo gaussiana.

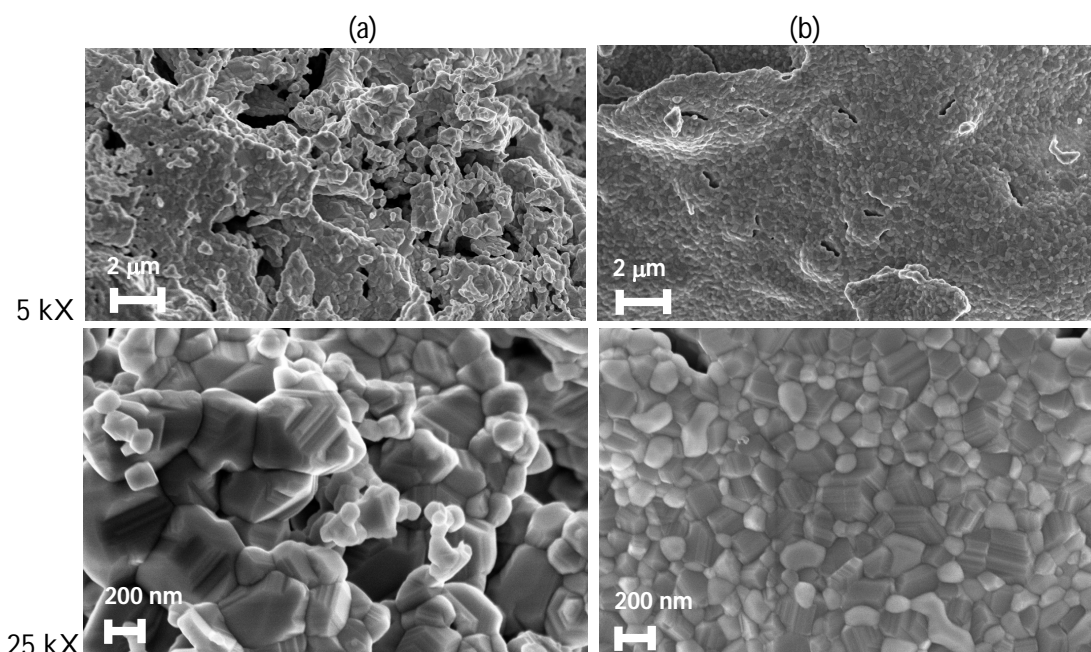


Figura 3.29: Imágenes de micrografías SEM de las muestras SN (a) y SG (b).

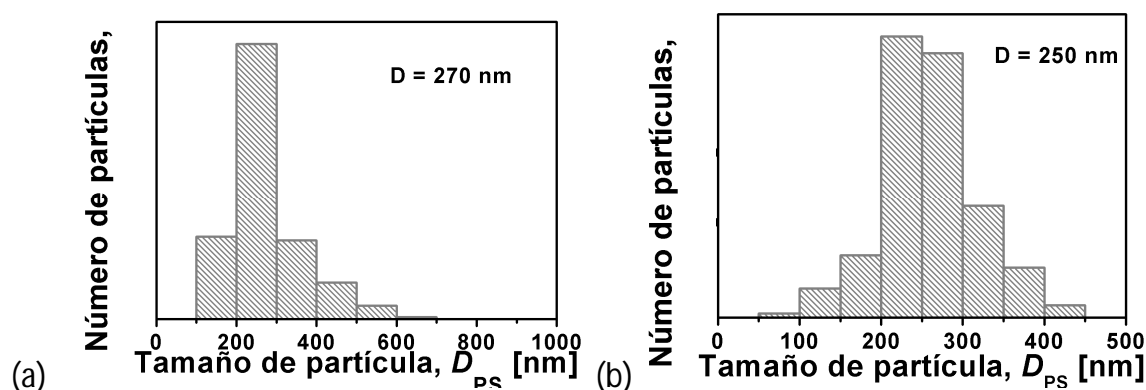


Figura 3.30: Histogramas con las distribuciones de tamaños de partículas medidos por SEM D_{PS} de las muestras SN (a) y SG (b).

Cabe decir también, que se descartaron experiencias para dopar a la ferrita de Ni con Gd por el método de molienda, ya que en las condiciones de molienda exploradas no se consiguió la fase deseada.

3.6 Caracterización de ferritas de Ni sintetizadas por molienda

En esta sección se presenta la caracterización del polvo de ferrita de Ni sintetizado por molienda tal como se describió en la sección 2.7.3 del Capítulo 2 y denominada MN (ver Tabla 2.2).

En la Figura 3.31 se muestran el difractograma (a) y el ciclo de magnetización específica (b) en función del campo magnético aplicado de la muestra MN.

El espectro de DRX muestra que hay una pequeña porción de hematita presente en el polvo, además de la ferrita (el pico sin indexar corresponde al aluminio del portamuestra).

El hecho de que no exista ninguna fase secundaria con Ni y que el NiO se haya consumido, indica que la estequiometría indicada no es exactamente la esperada, debido a la pequeña deficiencia de hierro que tiene la muestra, evidenciada por la segregación de Fe_2O_3 , tal como ya ha sucedido en otros trabajos para esta misma reacción²⁴. Sin embargo, cabe mencionar que no hay ninguna reflexión de fase contaminante que provenga de las cazoletas, incluso luego de 20 horas de molienda. Esto sugiere que los porcentajes de fases contaminantes (si están presentes) están por debajo del rango detectable por DRX (1 – 2 % en peso).

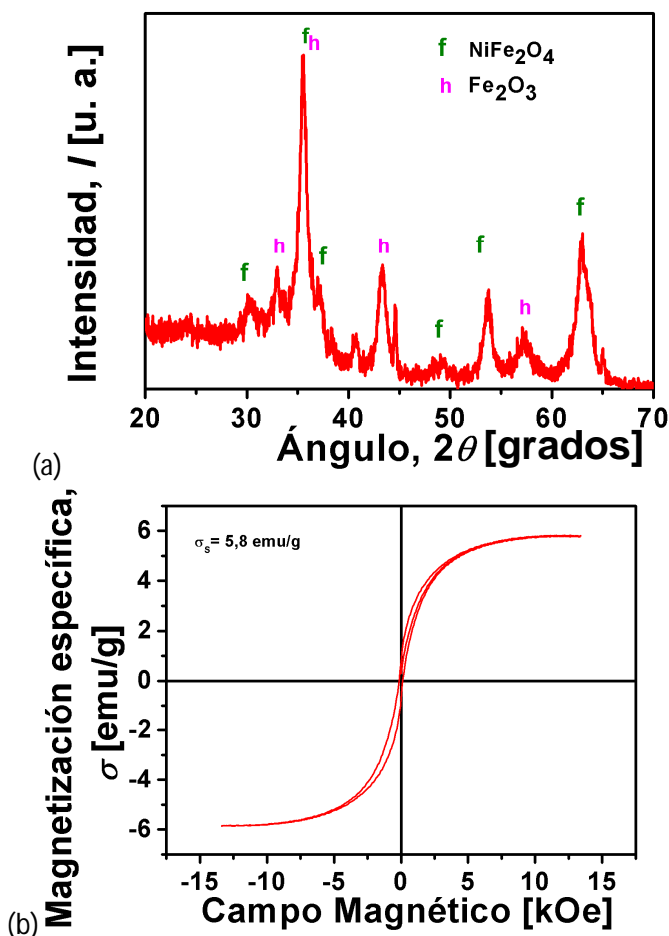


Figura 3.31: Difractograma de la muestra MN (a) y ciclo de magnetización específica en función de campo magnético aplicado (b) corregido por la presencia de hematita.

La magnetización de saturación de la ferrita de níquel se obtuvo del ciclo de histéresis de la Figura 3.31 (b), habiéndole restado la contribución paramagnética (lineal) de la hematita (recta que pasa por el origen y con la pendiente de la curva M vs. H de la muestra a campos altos), y toma el valor de $(5,8 \pm 0,1)$ emu/g. Este valor es aproximadamente 10 veces menor que el valor de saturación de la ferritas de la muestra SN y del orden de 7 veces menor que el de la muestra PN (cercano al valor del *bulk* pero menor) y coincide con el que reportaron S. Tehran *et al*²⁵ poniendo en evidencia nuevamente el efecto producido por la molienda en la superficie de las partículas, que no se manifiesta en partículas sintetizadas por métodos químicos.

Como se puede ver de la Figura 3.31 b), la curva σ vs. H crece más lentamente que en los casos anteriormente estudiados en este capítulo. Este hecho se puede explicar suponiendo que el polvo está constituido tanto de partículas como de *clusters*. Esta observación se atribuye a la presencia de nanopartículas con morfología *core-shell*, con una capa superficial del tipo *spin-glass* y espines del *core* ferrimagnéticamente alineados, por motivos similares a los que se explicó en la sección 3.3.2 y 3.4.3 para la magnetita molida por 18 horas. Para este compuesto se repite el efecto por el cual el desorden y el *canting* en la capa superficial de espines, asociado a las roturas de ligaduras de superintercambio, generan simetrías locales. Estos átomos cercanos a la capa de superficie, son los factores responsables de la disminución en el valor de $\sigma_s^{21,25}$. Estos efectos son especialmente dominantes en el caso de ferritas debido a la presencia de interacciones de superintercambio. En nanopartículas de ferritas más pequeñas con mayor relación superficie/volumen esos efectos son más fuertes.

El campo coercitivo y la magnetización remanente son del orden del límite de detección de equipo de medición, motivo por el cual se trata al sistema como nanopartículas superparamagnéticas.

En la Figura 3.32 se muestran imágenes SEM de la muestra MN (a) y el correspondiente histograma con la distribución de tamaños D_{PS} (b). Se puede observar en este caso también una distribución de tamaños del tipo log-normal con un tamaño promedio de 50 nm y una desviación estándar de 10 nm.

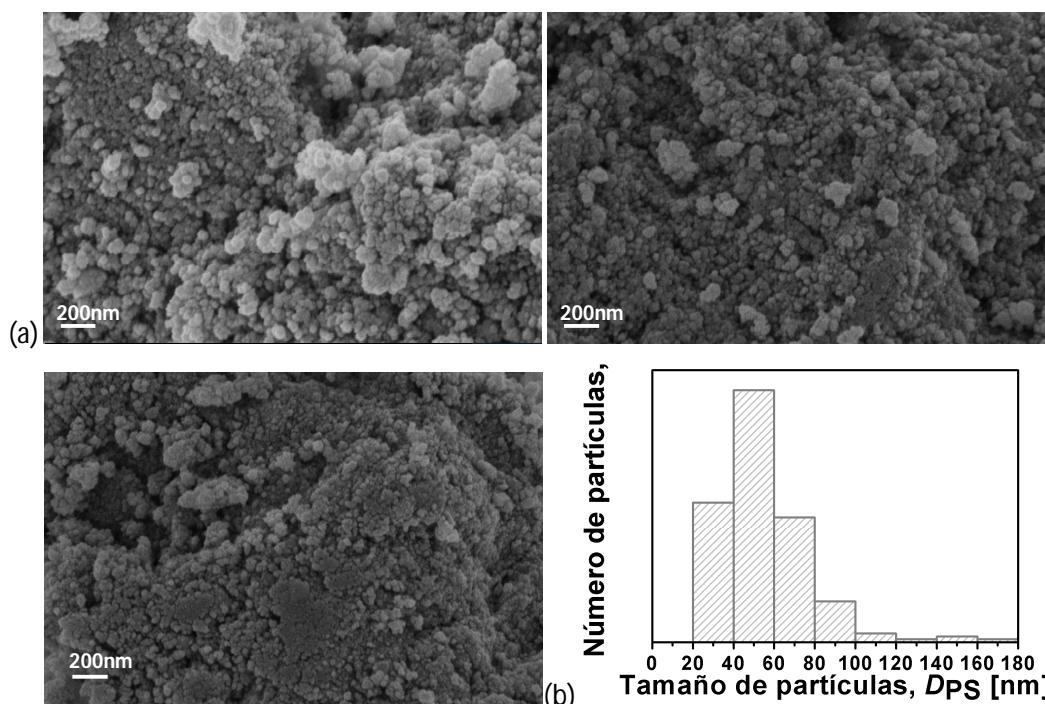


Figura 3.32: Imágenes de micrografías SEM con una magnificación de 5kX de la muestra MN (a) e histograma de la distribución de tamaños de partícula medidos por SEM D_{PS} (b) de la muestra MN.

3.7 Conclusiones del Capítulo 3

En este capítulo se pudieron caracterizar exitosamente a través de distintas técnicas los diversos sistemas sintetizados tanto desde el punto de vista estructural como el morfológico y el magnético.

A modo de resumen se presentan las características más relevantes de los distintos compuestos estudiados en la Tabla 3.8. Las casillas de color celeste claro corresponden a las muestras sintetizadas por sol-gel, las de color celeste de intensidad intermedia a las sintetizadas por molienda y el celeste más oscuro a la sintetizada por co-precipitación.

Tabla 3.8: Fases presentes, comportamiento magnético, magnetizaciones de saturación, campos coercitivos y tamaños promedios de partícula de las muestras estudiadas.

Muestra *	Fases Presentes	Comportamiento **	σ_s [emu/g]	H_c [Oe]	D_p [nm]
S	Ferrita de Mn-Zn	Ferrim-	63,0	83	200
SL	Ferrita de Li-Mn-Zn	Ferrim-	101,5	85	> 200
M120	Ferrita de Mn-Zn	Superparam-	50,3	-	15
ML90 ***	Ferrita de Mn-Zn + H	Superparam-	43,6	-	-
CH18T	Magnetita en C	Ferrim-	78,0	450	20
MN ***	Ferrita de Ni + H	Superparam-	5,8	-	50
PN	Ferrita de Ni	Ferrim-	36,7	-	80
SN	Ferrita de Ni	Ferrim-	50,0	-	270
SG ***	Ferrita de Ni-Gd + F	Ferrim-	30,4	140	250

* De las series *Mt*, *MLt* y *CHtT* sólo se presentan los datos de las muestras cuyas propiedades son óptimas (mayor magnetización de saturación, ausencia de fases secundarias o menor tamaño de partícula, etc.).

** m- se refiere a magnético.

*** H se refiere a hematita y F a ferrato de gadolinio.

Como se puede apreciar de la Tabla 3.8, algunas propiedades, como el comportamiento magnético y la magnetización de saturación, se modifican significativamente cuando un mismo compuesto se sintetiza por distintos métodos. Las muestras PN y MN están compuestas de nanopartículas de tamaños promedios del mismo orden de magnitud pero magnéticamente se comportan diferente y sus magnetizaciones de saturación difieren de modo notable entre sí. Este efecto puede asociarse principalmente a los defectos superficiales de las partículas preparadas por molienda, aunque sin descartar otras explicaciones como los defectos del interior (dislocaciones y excesos de vacancias) posiblemente producidos por los golpes de la síntesis.

Además, tanto las propiedades magnéticas como las estructurales se ven influenciadas al ser dopadas con algún catión. Por ejemplo, la inclusión del Li en el caso de ferritas de Mn-Zn sintetizadas por sol-gel incrementa la magnetización de saturación, mientras que el Gd en ferritas de Ni la disminuye. Además, las muestras con tamaños de partícula de 80 nm o menos presentaron valores de magnetización muy distantes de aquellos del *bulk*, poniendo en evidencia el efecto característico de la nanoescala, es decir, el dominio de la superficie frente al volumen, afectando las propiedades macroscópicas significativamente. Esta discrepancia fue mucho más evidente en nanopartículas sintetizadas por molienda y con tiempos de molienda largos (18 horas para la muestra CH18T y 20 horas

para la muestra MN), debido a que esta técnica produce defectos en la superficie que modifican las propiedades macroscópicas de las muestras.

En función de estas características analizadas se seleccionaron las muestras con propiedades adecuadas para preparar: ferrofluidos biocompatibles con ferritas de Mn-Zn y no biocompatibles con ferritas de Ni, para aplicaciones biomédicas y en dispositivos de calor, respectivamente, y para preparar biosensores de glucosa con magnetita en C. La funcionalización de las partículas y la evaluación de la factibilidad de que las mismas se usen para las aplicaciones propuestas se describen en la Parte II, más precisamente en los Capítulos 4 y 5.

3.8 Referencias

1. Arana, M. Preparación y caracterización de ferritas de Mn-Zn para diferentes aplicaciones. (Universidad Nacional de Córdoba, 2011).
2. Arana, M., Bercoff, P. G. & Jacobo, S. E. Li-substituted Mn-Zn ferrite: Structural and Magnetic Properties After Different Thermal Treatments. *Procedia Mater. Sci.* **1**, 620–627 (2012).
3. Smit, J. & H. P. L. W. *Ferrites: Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications*. (Philips Technical Library, 1959).
4. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. & Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 36–50 (1999).
5. Dobson, D. C., Linnett, J. W. & Rahman, M. M. Mössbauer studies of the charge transfer process in the system $Zn_xFe_{3-x}O_4$. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2727–2733 (1970).
6. Yoshikawa, T. *et al.* Mössbauer study on the antiferromagnetic FeO synthesized under high pressure. *Hyperfine Interact.* **205**, 135–138 (2012).
7. Jan Smit, H. P. J. W. *Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical application*. (Wiley, New York, 1959).
8. Upadhyay, T., Upadhyay, R. V., Mehta, R. V., Aswal, V. K. & Goyal, P. S. Characterization of a temperature-sensitive magnetic fluid. *Phys. Rev. B* **55**, 5585–5588 (1997).
9. G. Vaidyanathan, R. Arulmurugan, S. D. Likhite, M. R. Anantharaman, Milind Vaidya, S. S. & N. D. S. Effect of preparation on magnetic properties of Mn-Zn ferrite. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **11**, 289–294 (2004).
10. De Fazio, E., Bercoff, P. G. & Jacobo, S. E. Magnetic and Dielectric Properties of Nanophase Lithium-Substituted Manganese-Zinc Ferrite. in *Solid State Phenomena* **168-169**, 353–356 (2011).
11. Yoshikazu Todaka, M. N. & Satoshi Hattori, Koichi Tsuchiya, M. U. Synthesis of ferrite nanoparticles by mechanochemical processing using a ball mill. *Mater. Trans.* **44**, 277–284 (2003).
12. Verdier, T., Nivoix, V., Jean, M. & Hannoyer, B. Characterization of nanocrystalline Mn-Zn ferrites obtained by mechanosynthesis. *J. Mater. Sci.* **39**, 5151–5154 (2004).
13. J. L. Dormann, D. Fiorani, E. T. in *Advances in Chemical Physics* (ed. I. Prigogine, S. A. R.) 345 (John Wiley and Sons, 1997).
14. Haihua, L. *et al.* Effects of Fe²⁺ content in raw materials on Mn-Zn ferrite magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 153–157 (2001).

15. Joseyphus, R. J. Superparamagnetic Particle Size Limit of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles Synthesised Through Aqueous Method. in *AIP Conference Proceedings* **833**, 31–34 (AIP, 2006).
16. Justin Joseyphus, R., Narayanasamy, A., Shinoda, K., Jeyadevan, B. & Tohji, K. Synthesis and magnetic properties of the size-controlled Mn–Zn ferrite nanoparticles by oxidation method. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1510–1517 (2006).
17. Wang, X., Gui, Y., Wang, Y., Hao, S. & Liu, C. Sintering process and grain growth of Mn-Zn ferrite nanoparticles. *Rare Met.* **25**, 526–530 (2006).
18. B. D. Cullity, C. D. G. *Introduction to magnetic materials. Materials Today* **12**, 45 (2009).
19. Arana, M., Galván, V., Jacobo, S. E. & Bercoff, P. G. Cation distribution and magnetic properties of LiMnZn ferrites. *J. Alloys Compd.* **568**, 5–10 (2013).
20. Han, D. H., Wang, J. P. & Luo, H. L. Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **136**, 176–182 (1994).
21. Lu, H. M., Zheng, W. T. & Jiang, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 320–325 (2007).
22. Chappert, J. & Frankel, R. Mössbauer Study of Ferrimagnetic Ordering in Nickel Ferrite and Chromium-Substituted Nickel Ferrite. *Phys. Rev. Lett.* **19**, 570–572 (1967).
23. Jacobo, S.E., Bercoff, P. G. Magnetic and electric properties of Ni ferrite with Gd substitution. *Proceeding SAM/CONAMET 2009* **15**, 2133–2138 (2009).
24. Bid, S., Sahu, P. & Pradhan, S. K. Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe₂O₄ by Rietveld's analysis. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **39**, 175–184 (2007).
25. Shahbaz Tehrani, F., Daadmehr, V., Rezakhani, a. T., Hosseini Akbarnejad, R. & Gholipour, S. Structural, Magnetic, and Optical Properties of Zinc- and Copper-Substituted Nickel Ferrite Nanocrystals. *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 2443–2455 (2012).

Parte II

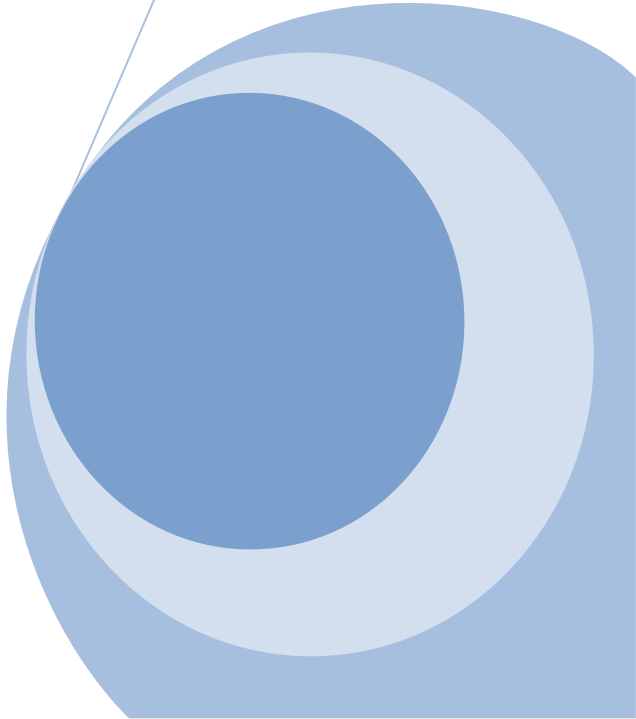
Aplicaciones exploradas



Capítulo 4

Biosensores de glucosa

En este capítulo se expone la funcionalización de las NPs de magnetita recubiertas con C para su uso como un nanomaterial catalítico que se incorpora a un electrodo ya conocido, modificándolo. Se caracteriza el comportamiento electroquímico de un electrodo compuesto de grafito con la incorporación de las NPs de magnetita recubiertas con carbono, investigando su actividad catalítica de peroxidasa. Además, se estudia la aplicabilidad del electrodo compuesto como una biosuperficie nanoestructurada para la detección selectiva de glucosa, incorporando glucosa oxidasa (GOx) al electrodo de grafito con nanopartículas.



Contenidos del Capítulo 4

4.1 Introducción.....	89
4.2 Materiales.....	90
4.3 Equipamiento y metodología	90
4.4 Sensores de peróxido de hidrógeno	93
4.4.1 Electroodos	93
4.4.2 Sensibilidad de los sensores al peróxido de hidrógeno	95
4.4.3 Interferencias en la detección de peróxido de hidrógeno	99
4.5 Biosensor de glucosa.....	102
4.5.1 Electrodo.....	102
4.5.2 Sensibilidad del biosensor a la glucosa.....	103
4.5.3 Tiempo de respuesta del biosensor	104
4.5.4 Estabilidad y otras características del biosensor.....	104
4.5.5 Interferencias en la detección de glucosa.....	106
4.6 Conclusiones del Capítulo 4	108
4.7 Referencias	109

4.1 Introducción

Se sabe que varios tipos de nanomateriales exhiben actividades enzimáticas en un amplio rango de condiciones no fisiológicas, como valores extremos de pH, elevada temperatura o en presencia de inhibidores. Este tipo de nanomateriales funcionales, que podrían denominarse “enzimas artificiales”, han llamado mucho la atención en los últimos años debido a que poseen diversas ventajas, como lo son, en particular, la estabilidad bajo condiciones extremas y la efectiva capacidad biocatalítica por la que se puede remplazar a las enzimas naturales. Las NPs de magnetita no son la excepción, ya que han demostrado actividades intrínsecas de peroxidasa y han sido aplicadas como nanomiméticas de la peroxidasa para detectar un amplio rango de biomoléculas.

En la actualidad, hay una creciente demanda de herramientas analíticas que tengan alta sensibilidad y confiabilidad, rápida respuesta, excelente selectividad, precisión y bajo costo¹⁻³. En particular, se ha resuelto que los biosensores tienen aplicaciones versátiles en los campos de control ambiental, detección de materiales peligrosos, farmacéutica y diagnósticos clínicos⁴⁻⁶. Luego, el principal desafío en el desarrollo de biosensores es la construcción exitosa de una superficie bioespecífica, altamente sensitiva y selectiva para un analito particular, que pueda generar señales detectables, acopladas a un transductor apropiado (electroquímico, óptico, piezoeléctrico, térmico, entre otros)⁷.

Desde el punto de vista electroquímico, los nanomateriales ofrecen propiedades excepcionales, tales como una rápida cinética de transferencia electrónica, un elevado cociente superficie volumen, una excelente biocompatibilidad, estabilidad química y la posibilidad de fácil acoplamiento biomolecular^{2,5,8}. Por lo tanto, los nanomateriales han sido utilizados en el diseño de superficies biofuncionales con el fin de estimular eventos de bioreconocimiento y transmisión de señal⁷. Igualmente, varios tipos de materiales exhiben actividad enzimática en un amplio rango de condiciones no fisiológicas, tales como valores de pH extremos, elevadas temperaturas o en la presencia de inhibidores⁹. Este tipo de nanomateriales funcionales, que podrían ser llamados “enzimas artificiales”, han atraído fuertemente la atención en los últimos años, debido a varias ventajas, como la estabilidad bajo condiciones hostiles y una biocatálisis efectiva en reemplazo de enzimas naturales, entre otros. Incluso, aunque las nanopartículas (NPs) magnéticas con diferentes composiciones, tamaños y formas han sido desarrolladas para aplicaciones biomédicas, las más usadas frecuentemente son la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la magnetita (Fe_3O_4)¹⁰⁻¹⁵. En este sentido, las NPs de magnetita han demostrado actividades intrínsecas de peroxidasa y han sido usadas en “nanomimética” para detectar un amplio rango de biomoléculas¹⁶⁻²².

Por más de 50 años²³ los biosensores de glucosa han sido el ícono clásico en el desarrollo de biosensores^{24,25}. El principal desafío para el diseño de biosensores electroquímicos de glucosa –usando electrodos de pasta de carbón– es desarrollar estrategias que permitan una disminución significativa del elevado voltaje requerido para la oxidación de peróxido de hidrógeno y para mejorar la cuantificación de glucosa bajo condiciones altamente selectivas²⁶. Comba *et al*²⁶⁻

²⁸ reportaron las ventajas de los electrodos de pasta de carbono (CPE) modificados con NPs de hierro y magnetita como biosensores de glucosa.

Una característica de especial interés de los biosensores es la sensibilidad S , que es una cantidad que representa cuánta corriente por mol (M) de sustancia detecta el biosensor. Aunque la sensibilidad del sensor aumenta con la cantidad de magnetita, contenidos elevados de las mismas promueven un comportamiento significativamente resistivo debido a la baja naturaleza conductiva de la magnetita. Se sabe que la forma y la estructura de las NPs de magnetita influyen la actividad catalítica de peroxidasa-nanomimética, la cual está altamente relacionada con los átomos expuestos de hierro activos, y/o con los planos cristalinos de las NPs⁹, según el caso. Por otra parte, las interfaces de las partículas juegan un rol importante en las respuestas del sensor. De hecho, con el fin de mejorar la actividad catalítica, han sido propuestas diversas modificaciones a las NPs de magnetita; se han propuesto compuestos que son tanto orgánicos^{29,30} como inorgánicos³¹⁻³³ y para diferentes reacciones catalíticas, obteniendo resultados favorables en cada caso. Sin embargo, nunca se han estudiado partículas recubiertas con carbono para esta aplicación.

4.2 Materiales

Los reactivos utilizados fueron: peróxido de hidrógeno de alta pureza (en solución acuosa al 30 % v/v); glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$), ambos marca *Merck*; ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 de marca *Baker*; glucosa oxidasa (GOx) tipo X-S, *Aspergillus niger* (EC1.1.3.4.) de 158.900 unidades por gramo de sólido, número de catálogo G-7141, de *Sigma*; suero sintético de sangre humana *Standatrol S-E-2* (Lot # 1202085070), nivel N1 (#085070) y nivel N2 (#085070) del laboratorio *Wiener Lab.*; aceite mineral de *Aldrich*; polvo de grafito (grado 38) marca *Fischer Scientific*; micropartículas comerciales de magnetita (0,5-1,0 μm) provistas por *Strem Chemicals*.

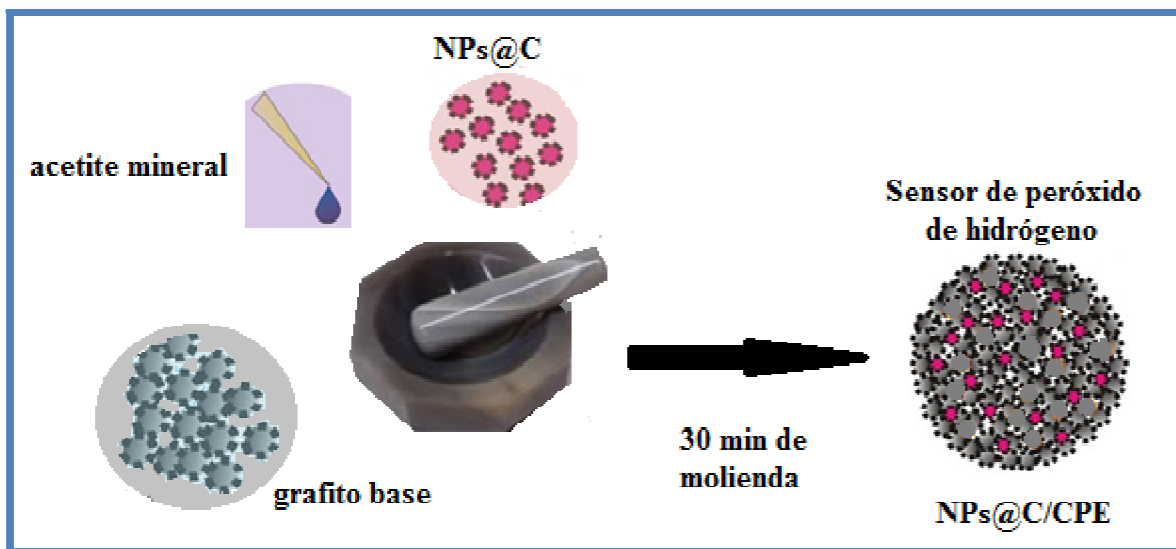
Para preparar todas las soluciones se utilizó agua ultra pura (1 = 18 MW) obtenida de un sistema de MilliPro-MilliQ; y como electrolito de soporte se utilizó una solución de *buffer* fosfato (pH 7,40). Se utilizaron otros químicos como grados reactivos aunque sin mayor purificación.

4.3 Equipamiento y metodología

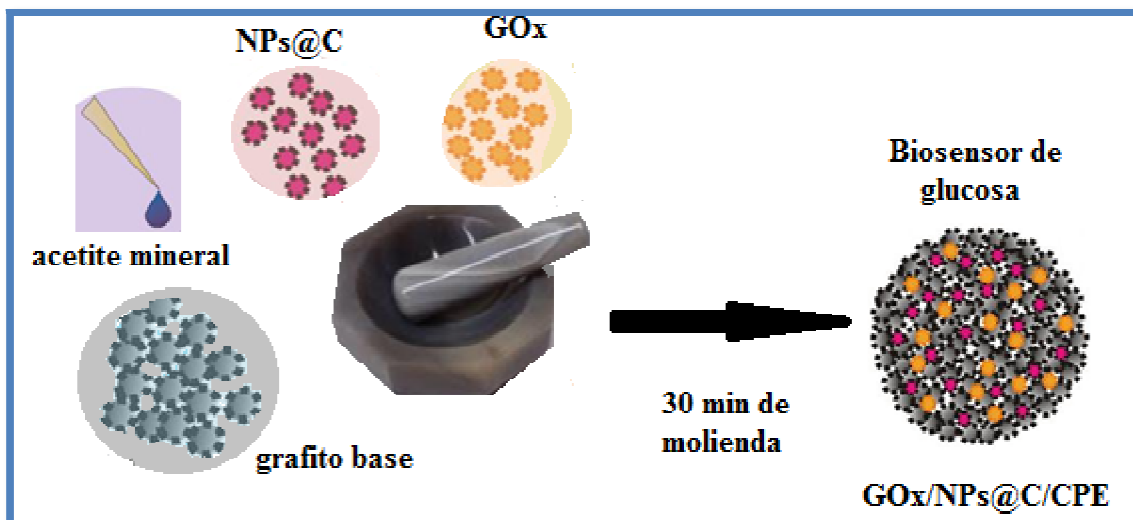
Las mediciones de electroquímica se realizaron con un potenciostato TEQ 04. Los electrodos se insertaron en la celda (BAS, Modelo MF-1084) a través de agujeros en la cubierta de teflón. Como electrodos de control y de referencia se usaron un alambre de platino (Pt) y otro de plata recubierto con cloruro de plata (Ag/AgCl) de 3 mol/L 1KCl (BAS, *Model RE-5B*), respectivamente. Todos los potenciales se refirieron a éste último. Durante las mediciones de corriente en función del tiempo (mediciones amperométricas), el transporte convectivo se proveyó con un agitador magnético.

Para la caracterización electroquímica de las nanopartículas de magnetita recubiertas con carbono (NPs@C), se preparó en primera instancia un electrodo

de pasta de carbono (CPE) mezclando mecánicamente el polvo de grafito con el aceite mineral, en proporciones de 70 y 30 % en masa (m/m) respectivamente y en un mortero de ágata durante 30 min. Además, se prepararon otros electrodos, denominados NPs@C/CPE, NPs/CPE y MNs/CPE, agregándole al CPE NPs de magnetita recubiertas con carbono, NPs de magnetita sin recubrir y las micropartículas de magnetita comercial (0,5 – 1,0 mm) o MPs, respectivamente y según el caso, tal como se muestra en el Esquema I.



Esquema I: Aceite mineral, nanopartículas de magnetita recubiertas con carbono, grafito base y el mortero de ágata con el que se prepara la pasta del electrodo luego de 30 min de molienda.

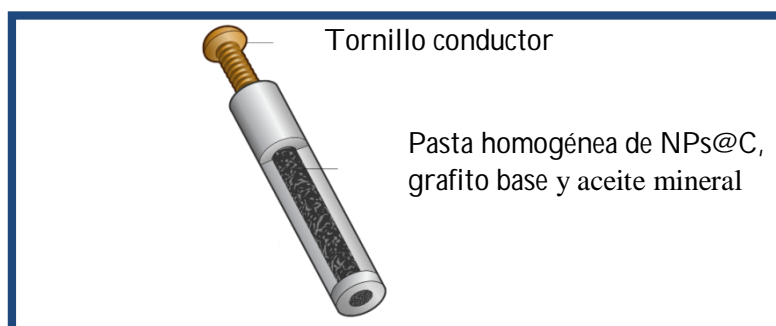


Esquema II: Aceite mineral, nanopartículas de magnetita recubiertas con carbono, grafito base, glucosa oxidasa y el mortero de ágata con el que se prepara la pasta del electrodo luego de 30 min de molienda.

En todos los casos, los electrodos se prepararon mezclando primero las NPs@C (o las MPs o las NPs según el caso), con el aceite mineral por 10 minutos, luego se incorporó el polvo de grafito, y por último se mezcló toda la pasta durante un tiempo adicional de 30 min.

En la preparación de los electrodos con GOx, esta enzima se colocó luego de mezclar durante 5 min las NPs@C con el aceite mineral, mezclándose durante 5 minutos más y recién entonces incorporando el grafito. Toda esa pasta también se mezcló durante los 30 min posteriores (ver Esquema II). Para lograr una correcta homogeneización del electrodo, fue estrictamente necesario respetar la rigurosidad de estos pasos.

Una vez mezclados mecánicamente los polvos con el aceite, una porción de la pasta resultante se empaquetó firmemente en la cavidad del tubo de teflón (de 3 mm de diámetro). El contacto eléctrico se estableció a través de un tornillo de acero inoxidable conductor tal como se muestra en el esquema III.



Esquema III: Electrodo de teflón en contacto con el tornillo conductor y empaquetado con la pasta homogénea de NPs@C, grafito base y aceite mineral.

Antes de comenzar cada experimento se obtuvo una superficie plana puliendo el electrodo sobre un papel de pesar. Los experimentos de corriente en función de voltaje (voltimetría cíclica) se realizaron en una solución de buffer fosfato, pH 7,40, como electrolito de soporte. Las mediciones de amperometría también se realizaron en una solución de buffer fosfato 0,05 mol/L de pH 7,40 aplicando el potencial de trabajo deseado y permitiendo que la corriente instantánea decaiga a un estado estacionario previo a la adición del analito y el subsecuente monitoreo de la corriente. Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente (25 °C).

Observación importante: para realizar los experimentos que involucraron el suero sintético de sangre humana, el personal de laboratorio usó batas de laboratorio, anteojos y guantes de látex durante todo el tiempo de la experiencia. Todo el material descartable utilizado en los experimentos se eliminó de acuerdo a las reglas de riesgo biológico. Los artículos de vidrio, los electrodos y las mesadas de trabajo se fregaron con solución acuosa de hipoclorito luego de su uso.

4.4 Sensores de peróxido de hidrógeno

4.4.1 Electroodos

Para la funcionalización de las partículas del polvo CH18T (ver capítulo 3), consistente de nanopartículas de magnetita recubiertas con carbono amorfo (NPs@C) se estudió la respuesta electrocatalítica al peróxido de hidrógeno (H_2O_2) de electrodos conteniendo un porcentaje de las mismas. Se realizaron en primera instancia tres electrodos, modificando el material del electrodo compuesto de grafito base (CPE) con la incorporación de dichas NPs. A continuación, se describe la nomenclatura de los electrodos a estudiar:

-CPE base: CPE

-CPE base + 5,0 % m/m de micropartículas comerciales: 5 % MPs/CPE

-CPE base + 5,0 % m/m de NPs magnéticas recubiertas con carbono (CH18T): 5 % NPs@C/CPE

Con el fin de detectar el voltaje de trabajo y estudiar las reacciones redox, se realizaron ensayos de voltametría cíclica entre $-0,200$ y $+0,800$ V con los electrodos de CPE modificados. La concentración del H_2O_2 utilizado fue $0,010$ mol/L.

En la Figura 4.1 se presentan y comparan entre sí los voltagramas de los distintos electrodos ensayados y, aunque sólo se presenta uno de ellos para cada electrodo, cada una de las curvas se midió 6 veces para garantizar reproducibilidad. De la Figura, se ve claramente que hay una importante disminución en la sobretensión de electrooxidación y principalmente de la electroreducción del peróxido de hidrógeno. Además, se ve que hay un incremento significativo de las corrientes asociadas al electrodo 5 % NPs@C/CPE, comparándolas con la débil respuesta electroquímica del electrodo base CPE^{26,30,34-36} y del 5 % MPs/CPE³⁵.

Al trabajar con el electrodo 5 % NPs@C/CPE, se puede ver que la corriente de reducción comienza a incrementarse a potenciales más negativos que $-0,200$ V, como se espera de acuerdo a la conocida excelente acción electrocatalítica de reducción del H_2O_2 que tienen las NPs de magnetita^{9,22,30}. Es importante remarcar que las NPs también catalizan la oxidación del H_2O_2 , comenzando en potenciales mayores a $+0,300$ V, aunque este efecto es menos pronunciado que en el caso de reducción. Por lo tanto, la reducción preferencial de H_2O_2 por NPs@C/CPE, permite alcanzar valores de bajo potencial para la detección amperométrica, lo que ofrecería una alternativa provechosa, frente al material para electrodos comercialmente disponible para la cuantificación enzimática selectiva de glucosa. Por este motivo, se eligió un voltaje de $-0,100$ V como potencial de trabajo para los siguientes experimentos amperométricos.

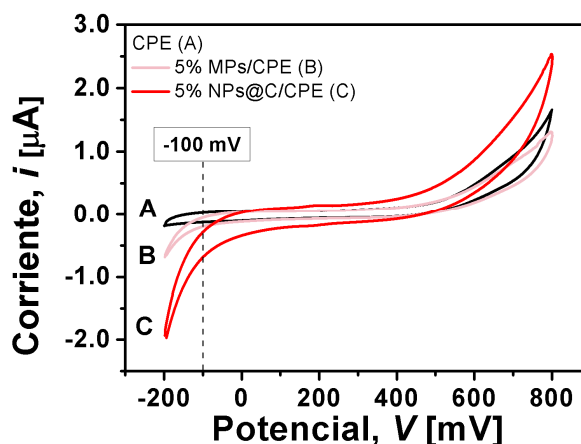


Figura 4.1: Voltagramas cíclicos para H₂O₂ 0,010 mol/L con electrodos de: pasta base de carbono, CPE (A); CPE modificado con 5,0 % m/m de microparticulas de Fe₃O₄, 5 % MPs/CPE (B) y CPE modificado con 5,0 % m/m de NPs de Fe₃O₄ recubiertas con carbono, 5 % NPs@C/CPE (C). Electrolito de soporte: solución de *buffer* fosfato 0,050 mol/L, pH 7,40 y velocidad de escaneo: 0,100 V/s.

Una vez determinado el voltaje de trabajo, se procedió a elegir el porcentaje apropiado de contenido de NPs, CNPs, (en % m/m) que debe tener el electrodo CPE para maximizar la señal de respuesta y minimizar las corrientes capacitivas. Para ello se prepararon, además del electrodo 5 % NPs@C/CPE, cuatro electrodos más, con valores de CNPs de 2,5, 10,0, 15,0 y 20,0 % m/m. Los nuevos electrodos se denominaron:

- CPE base + 2,5 % m/m de NPs@C: 2,5 % NPs@C/CPE
- CPE base + 10,0 % m/m NPs@C: 10 % NPs@C/CPE
- CPE base + 15,0 % m/m NPs@C: 15 % NPs@C/CPE
- CPE base + 20,0 % m/m NPs@C: 20 % NPs@C/CPE

Se realizaron experimentos de voltametría cíclica en peróxido de hidrógeno 0,010 mol/L entre -0,200 y +0,800 V y los voltagramas medidos se muestran en la Figura 4.2 (se omiten resultados para 2,5 y 15% para mayor claridad en la imagen). En la Figura, se puede ver que hay un incremento significativo en las corrientes de reducción para el H₂O₂ con el incremento de la cantidad de nanomaterial, tal como se esperaba; mientras que, por otra parte, hay un importante incremento también en las corrientes capacitivas (áreas encerradas por los ciclos) que pueden ser vistas más claramente en el electrodo 20 % NPs@C/CPE. Este comportamiento se debe a la naturaleza no conductiva de la magnetita y al comportamiento resistivo de la matriz compósito en presencia de un alto contenido de NPs, tal como se reportó previamente²⁶, debido a una débil aglutinación. En la Figura 4.2 se pone de manifiesto que el contenido de NPs@C en el material compósito CPE es un parámetro crítico para el óptimo rendimiento del electrodo.

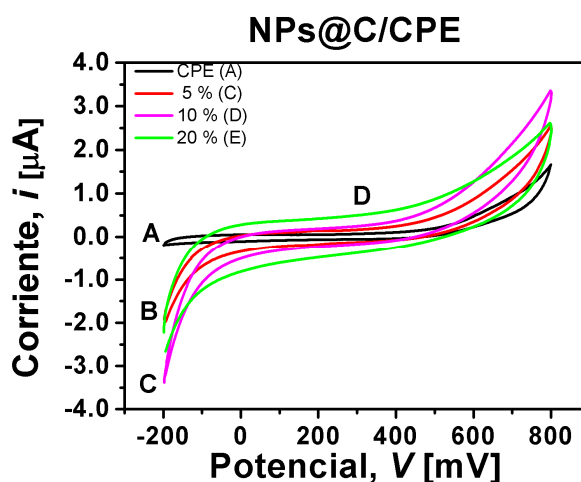
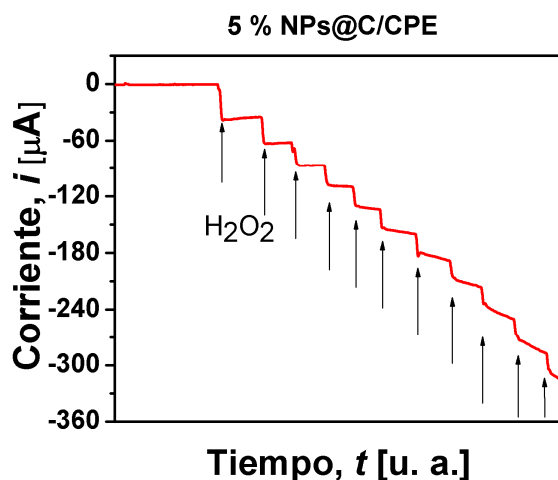


Figura 4.2: Voltagramas cíclicos en H_2O_2 0,010 mol/L y electrodos de CPE con distintos porcentajes de contenido de NPs@C: 0,0 (A), 5,0 (B), 10,0 (C) y 20,0 % m/m (D). Otras condiciones: idénticas a las mencionadas en la Figura 4.1.

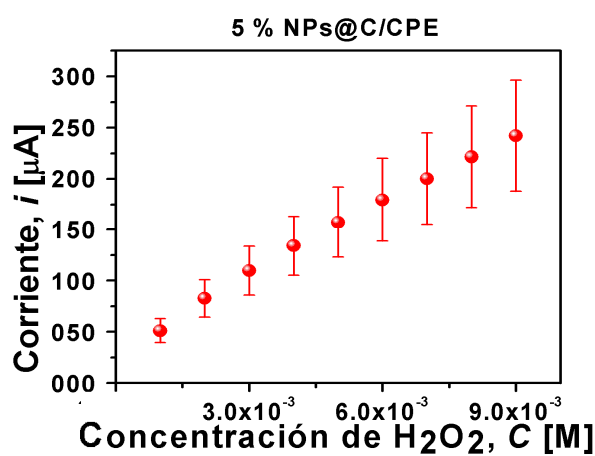
4.4.2 Sensibilidad de los sensores al peróxido de hidrógeno

La sensibilidad de un electrodo a un determinado compuesto es el parámetro más representativo y de mayor interés desde el punto de vista de la caracterización electroquímica de un compuesto. Este parámetro, está dado por la pendiente (en la región lineal) de la función de la corriente detectada por el electrodo a una dada concentración del compuesto. Para estudiar la sensibilidad de los distintos electrodos al peróxido de hidrógeno se realizaron experimentos amperométricos a $-0,100$ V. Los mismos consistieron en aplicaciones sucesivas de H_2O_2 de concentración $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L a la solución de soporte, con el fin de conocer la respuesta del electrodo (la señal de corriente) en función de su concentración y conocer así la sensibilidad. Cada amperometría se repitió cinco veces con motivo de obtener información sobre la reproducibilidad del experimento.

En la Figura 4.3 (a) se muestra una amperometría típica para una de las composiciones de interés (5% NPs@C/CPE), en la cual, cada escalón se corresponde con la señal de corriente detectada luego de una inyección de peróxido de hidrógeno (flechas negras) en la celda, es decir, cuando se incrementa la concentración. En la Figura 4.3 (b) se muestra la variación de la corriente en función de la concentración de H_2O_2 . La barra de error de cada punto se calculó promediando los distintos valores de corriente medidos en cada experimento para una misma concentración.



(a)



(b)

Figura 4.3: (a) Amperometría de peróxido de hidrógeno con el electrodo 5% NPs@C/CPE (las flechas indican las inyecciones de H_2O_2 $1,0 \cdot 10^{-3}$ M). (b) Sensibilidad del electrodo al peróxido de hidrógeno en función de la concentración. Electrolito de soporte: solución de *buffer* fosfato 0,050 mol/L, pH 7,40.

La Figura 4.4 (a) muestra los resultados obtenidos de los registros amperométricos a $-0,100$ V para adiciones sucesivas de H_2O_2 $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L al trabajar con electrodos de CPE con diferentes porcentajes de NPs@C, a saber: (A) 0,0; (B) 2,5; (C) 5,0; (D) 10,0, (E) 15,0 % y (F) 20,0 % m/m. Las barras de errores de cada punto se calcularon promediando los distintos valores de corriente medidos en cada experimento para una misma concentración.

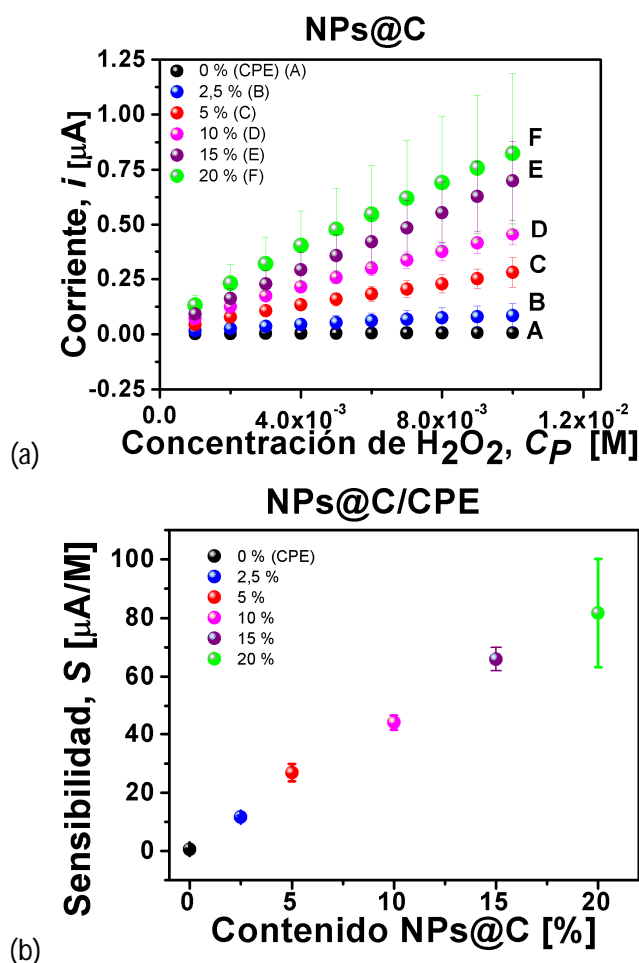


Figura 4.4: (a) Curvas de calibración para sucesivas adiciones de H₂O₂ 1,0·10⁻³ mol/L a -0,100 V y electrodos CPE con diferentes porcentajes de contenido de NPs@C: 0,0 (A); 2,5 (B); 5,0 (C); 10,0 (D); 15,0 (E) y 20,0 % m/m (F). (b) Sensibilidades al peróxido de hidrógeno obtenidas de los experimentos amperométricos mostrados en (a). Otras condiciones idénticas a las mencionadas en la Figura 4.3.

La Figura 4.4 (b) muestra los correspondientes valores de sensibilidad al H₂O₂ obtenido de las curvas de calibración a -0,100 V (mostrados en la Figura 4.4 (a)). Las sensibilidades de cada electrodo se obtuvieron ajustando los puntos de las curvas de calibración con una función lineal. Los valores de S de los electrodos de CPE con 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 y 20,0 % m/m de NPs@C obtenidos son: (0,63 ± 0,07), (11,7 ± 0,5), (27 ± 3), (44 ± 3), (66 ± 4) y (8 ± 2) · 10¹ μ A/M, respectivamente.

Los valores de sensibilidad del CPE en función de CNPs se ajustaron por cuadrados mínimos y se obtuvo la relación lineal: $S(C_{\text{NPs}}) = [(4,4 \pm 0,1) \cdot C_{\text{NPs}} + (0,63 \pm 0,06)] \mu\text{A/M}$ entre ellos, en la cual, CNPs se debe colocar en % m/m. El coeficiente de regresión fue $R^2 = 0,999$. Esta recta permite calcular la sensibilidad de un electrodo de NPs@C/CPE para algún dado valor de CNPs entre 0,0 y 20,0 % sin realizar ningún ensayo.

Como ya se concluyó anteriormente de los experimentos de voltametría cíclica (Figura 4.2), y según los resultados presentados en la Figura 4.4, hay una importante influencia del contenido de NPs@C en la pasta base CPE sobre la

sensibilidad al H_2O_2 . Sin embargo, para 15 y 20 % NPs@C/CPE, en adición al importante incremento de la sensibilidad, se observan además muy baja reproducibilidad en la curva de calibración (muchas dispersiones) y elevadas corrientes capacitivas. Este hecho puede atribuirse a la complicación generada por la aglutinación de NPs en la matriz compuesta al incrementar el contenido de NPs²⁶. En vista de estos resultados, el electrodo de 10 % NPs@C/CPE fue seleccionado como el material de composición óptima para obtener respuestas altamente sensitivas.

Con el fin de estudiar la naturaleza de la sensibilidad de los electrodos NPs@C/CPE al H_2O_2 , se preparó un electrodo con 10 % de NPs de magnetita sin recubrir para comparar su sensibilidad con la del electrodo 10 % NPs@C/CPE. Las NPs elegidas para esta experiencia se sintetizaron por coprecipitación y tienen un tamaño promedio igual al de las NPs@C (ver sección 3.4 del Capítulo 3). El electrodo resultante se denominó 10 % NPs/CPE. Se realizaron experimentos de voltamperometría con las mismas condiciones experimentales que los realizados para 10 % NPs@C/CPE y los resultados se muestran en la Figura 4.5. De los mismos, se puede ver que a -0,100V la respuesta al H_2O_2 del electrodo con NPs@C es más elevada que la del electrodo con NPs de magnetita sin recubrir, a igual porcentaje de contenido.

El valor de sensibilidad S , de 10 % NPs/CPE, es de $(9 \pm 3) \mu\text{AM}^{-1}$, calculado a partir de la curva de calibración de la Figura 4.5 (b). Este valor es menor a la sensibilidad del electrodo de NPs@C ($(44 \pm 3) \mu\text{AM}^{-1}$) por un factor de 5 y con un error relativo del 33 %. Este ensayo demostró que el principal factor determinante para el incremento de la sensibilidad de electrodos del tipo NPs@C/CPE es el carbono circundante de las partículas. Con este hecho se puede inferir que el carbono amorfo del recubrimiento provee un mejor entorno para la actividad catalítica y la transferencia electrónica de las NPs@C al incorporarse al CPE.

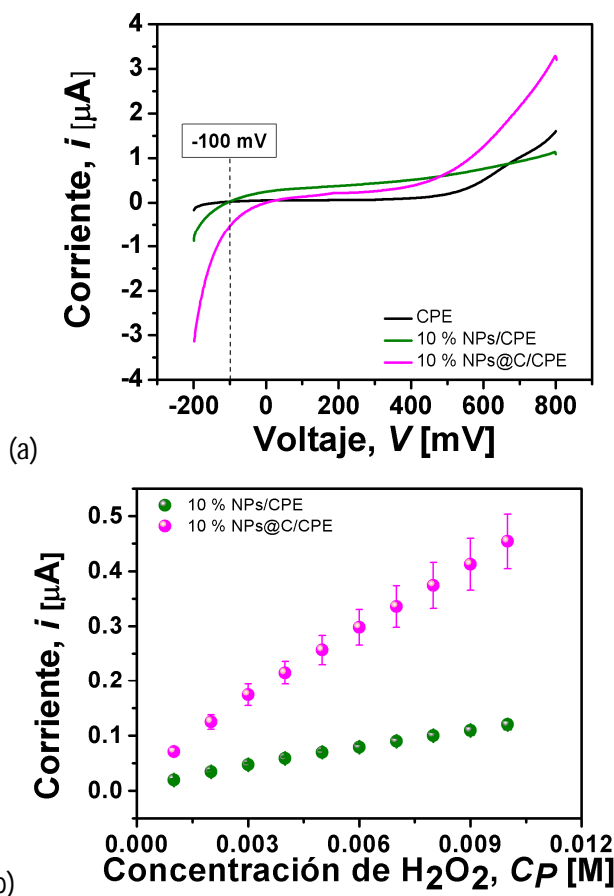


Figura 4.5: Volagramas (a) y curvas de calibración para sucesivas adiciones de H_2O_2 $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L a $-0,100$ V (b) de los electrodos CPE con 10 % de NPs de magnetita sin recubrir y 10 % de NPs@C. Otras condiciones idénticas a las mencionadas en las Figuras 4.1 y 4.3.

4.4.3 Interferencias en la detección de peróxido de hidrógeno

En el desarrollo de estrategias de biodetección para determinación de glucosa en sangre, hay un aspecto a remarcar y es el de la interferencia de compuestos altamente oxidables, usualmente presentes en fluidos biológicos, tales como el ácido ascórbico y el ácido úrico denominados AA y AU, respectivamente y que están presentes en la sangre junto con la glucosa. Para estudiar dicha interferencia se investigó la actividad catalítica del electrodo 10 % NPs@C/CPE a la oxidación de estos compuestos.

La Figura 4.6 muestra los típicos perfiles voltamétricos obtenidos a $-0,100$ V/s para soluciones de (a) AA $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L y (b) AU $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L del CPE (líneas negras) en comparación con 10 % NPs@C/CPE (líneas fucsias). Para NPs@C/CPE, hay un corrimiento negativo de 46 mV en el pico de potencial de oxidación en AA y un incremento despreciable en el pico de corriente que va de 23,6 a 24,7 mA. Por otra parte, para el AU, el efecto catalítico es más evidente, con un corrimiento negativo de 73 mV en el pico de potencial de oxidación y un incremento en el pico de corriente con un corrimiento negativo de 12,5 a 21,6 mA (1,7 veces). Sin embargo, aunque las NPs@C revelan una catálisis pobre para la oxidación del AU, el efecto no es muy significativo comparado a la catálisis exhibida por el peróxido de hidrógeno.

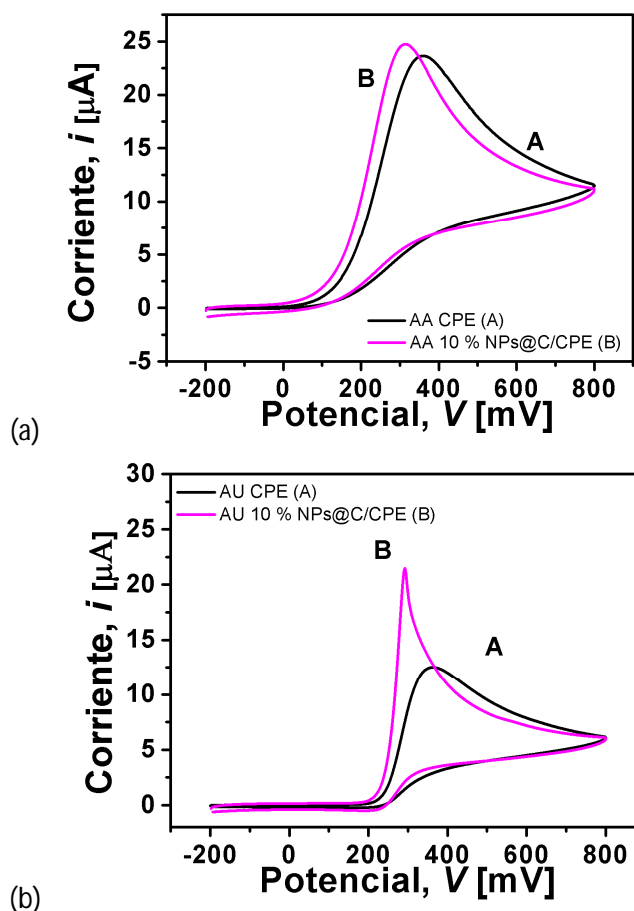


Figura 4.6: Voltagramas cíclicos con: (a) ácido ascórbico (AA) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L; (b) ácido úrico (AU) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L del electrodo CPE (A) y del modificado con 10,0 % m/m de NPs de Fe_3O_4 recubiertas con carbono (10 % NPs@C/CPE). Otras condiciones idénticas a las mencionadas en la Figura 4.1.

En las Figuras 4.7 (a) – (c) se presentan los perfiles de corriente versus tiempo para electrodo 10 % NPs@C/CPE para una adición de $10 \mu\text{L}$ de H_2O_2 1 M y sucesivas aplicaciones de AA y AU. La Figura 4.7 (a) presenta el perfil de corriente versus tiempo para la adición de peróxido de hidrógeno seguida de 21 adiciones sucesivas de $10 \mu\text{L}$ de AA 0,01 mM; la Figura 4.7 (b) presenta el perfil para la adición de H_2O_2 seguida de 20 agregados de $10 \mu\text{L}$ de ácido úrico 0,005 M. Y por último, la Figura 4.7 (c) muestra el perfil cuando se agregan al H_2O_2 10 adiciones de $20 \mu\text{L}$ de ácido úrico 0,005 M y 10 de $20 \mu\text{L}$ de ácido ascórbico 0,01 mM. Como se puede ver en las tres figuras, no hay interferencia alguna de la señal de corriente de la solución buffer con peróxido de hidrógeno al inyectar las soluciones de los ácidos ascórbico y úrico de forma separada ni al incorporarlos a la misma solución.

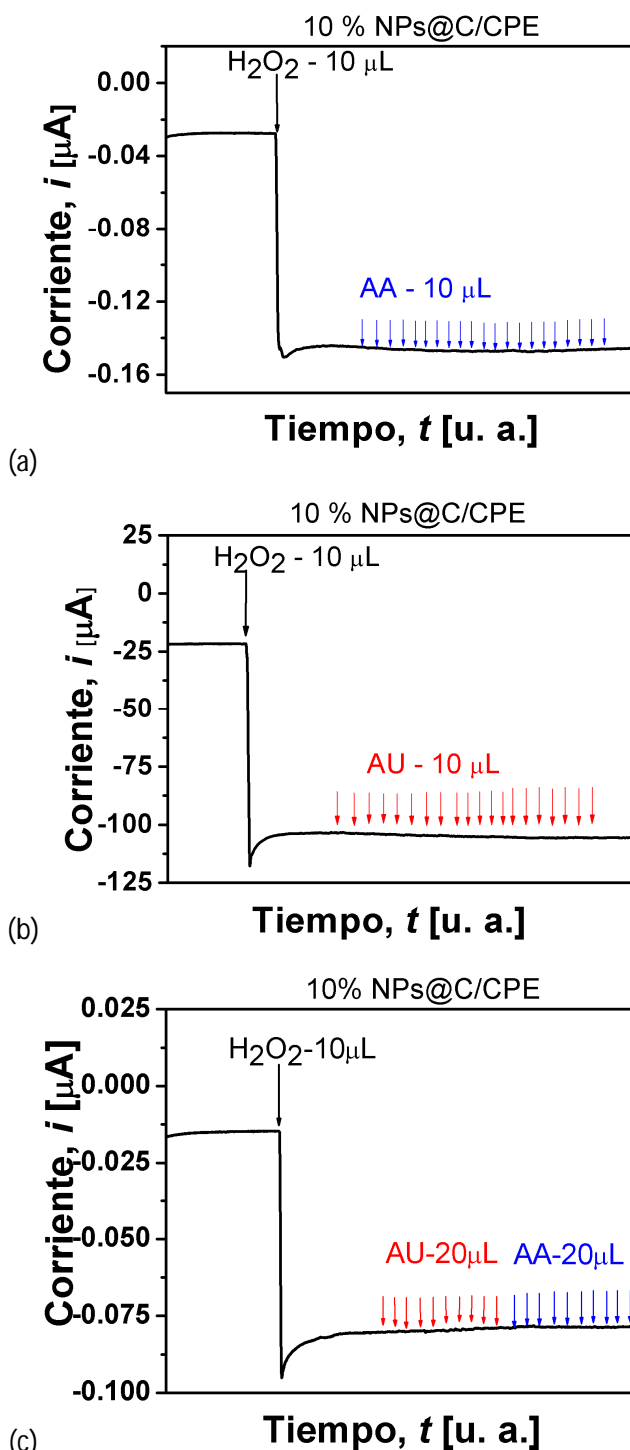


Figura 4.7: Perfiles de corriente versus tiempo del electrodo 10 % NPs@C/CPE para una adición de $10 \mu\text{L}$ de H_2O_2 1 M y sucesivas adiciones de: (a) $10 \mu\text{L}$ de ácido ascórbico 0,01 mM; (b) $10 \mu\text{L}$ de ácido úrico 0,005 M; y (c) $20 \mu\text{L}$ de ácido úrico 0,005 M (hasta una concentración y de $20 \mu\text{L}$ de ácido ascórbico 0,01 mM. Otras condiciones idénticas a las mencionadas en la Figura 4.3.

Por lo tanto, se puede afirmar que, a $-0,100\text{V}$ (el potencial seleccionado para la detección amperométrica de H_2O_2), no hay respuesta a sucesivas adiciones de AA y AU, lo cual garantiza una detección altamente específica del peróxido de hidrógeno. Estos resultados permiten concluir que el electrodo del

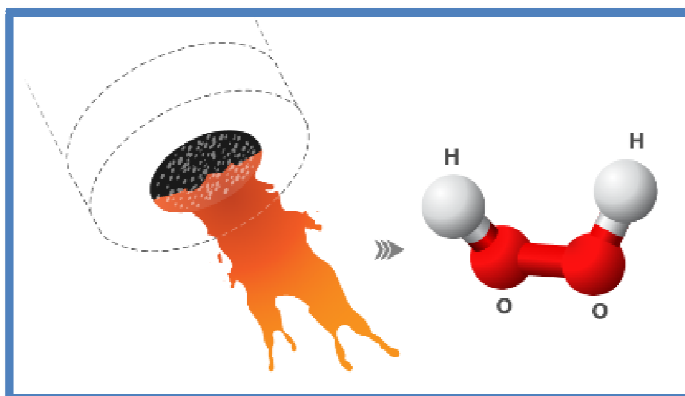
tipo NPs@C/CPE constituye un sistema altamente eficiente para la reducción electrocatalítica de peróxido de hidrógeno, haciendo que sea posible considerar su aplicación en estrategias de biosensado para la determinación altamente sensible y selectiva de peróxido de hidrógeno.

4.5 Biosensor de glucosa

Debido al excelente funcionamiento de los electrodos del tipo NPs@C/CPE en la reducción de peróxido de hidrógeno y la remarkable selectividad observada en los experimentos amperométricos con interferentes, el siguiente paso fue el diseño de un biosensor de glucosa modificando al electrodo 10% NPs@C/CPE con la incorporación de glucosa oxidasa (GOx) como biocatalizador.

4.5.1 Electrodo

La GOx cataliza la oxidación de glucosa a ácido glucónico ($C_6H_{12}O_7$) en la presencia de oxígeno, y por esta razón se dice que es la regeneradora natural del sitio activo de la enzima, produciendo H_2O_2 luego de la regeneración de GOx, como se muestra en el Esquema IV.



Esquema IV: La glucosa oxidasa (GOx) cataliza la oxidación de glucosa liberando peróxido de hidrógeno.

En diversos trabajos se demostró que la cantidad de GOx en el compuesto es un parámetro fundamental en el desarrollo de biosensores, siendo esta cantidad usualmente comprendida entre 5,0 y 10,0 %^{9,26–32,34,37,38}. Es importante notar que, para cantidades excesivas de GOx, comúnmente mayores a 10,0 % m/m, el consumo de oxígeno se vuelve más importante, produciendo una disminución del rango lineal^{9,26–36,38}. Por tales motivos, se decidió incorporar al electrodo 10 % NPs@C/CPE un 5,0 % m/m de GOx para comparar su respuesta a la glucosa con resultados reportados previamente²⁶.

En la estrategia de diseño del biosensado, el electrodo se preparó dispersando 5,0 % m/m de GOx en CPE modificado con 10,0 % de NPs@C y se denominó 5 % GOx/10 % NPs@C/CPE. Se tomó como señal analítica, la reducción de la corriente del H_2O_2 producida durante el paso de regeneración de GOx a $-0,100$ V.

4.5.2 Sensibilidad del biosensor a la glucosa

Se realizaron 5 ensayos amperométricos con 5 % GOx/10 % NPs@C/CPE con sucesivas adiciones de 10 μL de glucosa de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, a $-0,100$ V y uno de los perfiles obtenidos se presenta en la Figura 4.8 (a). En la Figura, se puede ver que para cada adición de glucosa se obtuvo una respuesta muy rápida y bien definida.

La Figura 4.8 (b) presenta la curva de calibración obtenida de los perfiles de corriente en función del tiempo (mostrado en Figura 4.8(a)), mientras que el *inset* muestra una curva de calibración para adiciones sucesivas de 50 μL de glucosa de $6,25 \cdot 10^{-4}$ mol/L, a $-0,100$ V en el rango extendido de concentraciones de glucosa. Se obtuvo una relación lineal entre la corriente y la concentración de glucosa hasta $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (135 mg/dL), comprendiendo completamente el rango fisiológico y valores patológicos incipientes. Para concentraciones de glucosa mayores, la corriente creció de un modo no lineal en función de la concentración.

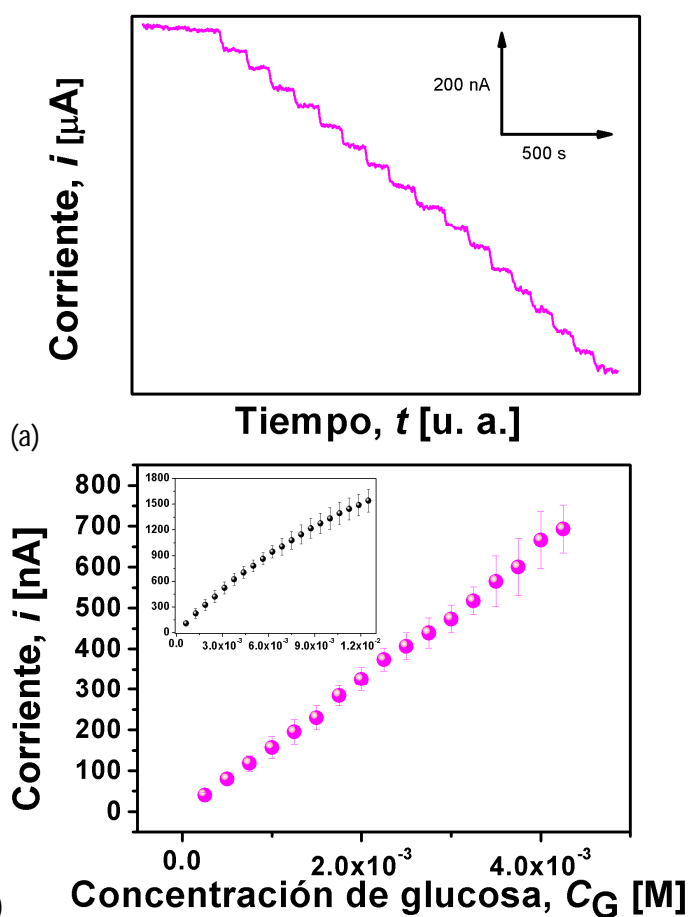


Figura 4.8: (a) Registros amperométricos para sucesivas adiciones de 50 μL de glucosa $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L realizadas a $-0,100$ V del CPE con 10,0 % m/m de NPs@C y 5,0 % m/m de GOx (5% GOx/10% NPs@C/ CPE); (b) curvas de calibración obtenidas de los registros amperométricos (mostrados en a). *Inset*: curva de calibración para adiciones sucesivas de 50 μL de glucosa, $6,25 \cdot 10^{-4}$ mol/L en un rango extendido de calibraciones. Otras condiciones: como en Figura 4.3.

La sensibilidad del biosensor de glucosa a $-0,100\text{ V}$ es de $(1,62 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}\text{ nAL/mol}$ con un coeficiente de regresión $R^2 = 0,9992$. El límite de detección, calculado como $3,3 \cdot \sigma/S$, donde σ es 10 veces el blanco de desviación estándar, es de $2,0 \cdot 10^6\text{ mol/L}$, mientras que el límite de cuantificación calculado como $10 \cdot \sigma/S$ es $6,1 \cdot 10^6\text{ mol/L}$. Cabe mencionar que el proceso de inmovilización de la enzima usualmente altera el microentorno del sitio activo de la misma y esto puede afectar a las características intrínsecas de la misma.

4.5.3 Tiempo de respuesta del biosensor

Con el fin de determinar el tiempo de respuesta, se realizaron experimentos amperométricos para cinco adiciones separadas de glucosa $5,0\text{ mM}$ ($0,90\text{ g/dL}$). Se encontró que se necesita un tiempo de $(11 \pm 1)\text{ s}$ para alcanzar el 90% del estado de corrientes estacionarias. Dicho tiempo de respuesta del biosensor es comparable a aquellos dispositivos del tipo POCs, o de "puntos de atención" (por sus siglas en inglés, Point of Care), los cuales están comercialmente disponibles y sirven para realizar análisis médicos en sangre para el seguimiento de pacientes durante la noche.

Se realizaron experimentos amperométricos similares con $5,0\%$ GOx/CPE a $-0,100\text{ V}$ y no dieron respuestas, lo cual es esperable debido a la pobre reducción de peróxido de hidrógeno enzimáticamente generado en el CPE base³⁴.

Además de la sensibilidad, los límites de detección y de cuantificación, de la curva de calibración también se calcularon algunos parámetros cinéticos del bioelectrodo, como la constante de Michaelis-Menten¹, K_M^{app} y el incremento máximo de corriente, I_{max} , ambos con el ajuste Eadie-Hofstee². Los valores obtenidos de los mismos fueron: $K_M^{\text{app}} = (0,02298 \pm 0,0004)\text{ mol/L}$ e $I_{\text{max}} = (4,39 \pm 0,06) \cdot 10^3\text{ nA}$, respectivamente. El valor encontrado para el parámetro K_M^{app} cae dentro del rango reportado para el K_M^{app} de GOx en una solución homogénea³⁹ y en el compuesto de matriz de carbono cerámico, para el cual $K_M^{\text{app}} = (0,020 \pm 0,002)\text{ mol}$ ⁴⁰, sugiriendo que el entorno provisto por la matriz compuesta de NPs@C, en el que se inmovilizó la GOx, es adecuado para la actividad biocatalítica de la enzima, y que no altera microentorno del sitio activo de la GOx.

4.5.4 Estabilidad y otras características del biosensor

Se precisa que, para aplicaciones de detección, las matrices de electrodos no sean ni altamente hidrofóbicas ni totalmente hidrofílicas. En un entorno

¹ La constante de *Michaelis-Menten* es un parámetro característico de la enzima y representa la concentración del sustrato a la cual el incremento de corriente total detectada luego de la reacción, es la mitad del máximo. Es útil porque de ella se puede calcular la corriente máxima I_{max} , aún cuando la misma no se alcanza experimentalmente (debido al comportamiento asintótico).

² El ajuste *Eadie-Hofstee*, resulta de una representación gráfica de la función matemática utilizada en electroquímica para el estudio de la cinética de las reacciones enzimáticas, por la que se relaciona la corriente detectada luego de una reacción con la concentración del sustrato: $I_{\text{max}} = I \cdot \left(1 - \frac{K_M^{\text{app}}}{S}\right)$.

hidrofóbico, el analito no puede acercarse a la enzima embebida, mientras que en un entorno hidrofílico de una matriz de CPE, la enzima puede alterar su conformación para exponer los residuos hidrofóbicos, y consecuentemente su sitio activo puede ser más o menos accesible a la difusión de los analitos. Igualmente, la difusión de los analitos hacia el nanomaterial catalítico también puede estar afectado por el ambiente hidrofóbico. El principal factor que, claramente refleja los problemas de difusión en un biosensor amperométrico, es el cambio en la velocidad de la respuesta. Como está ampliamente documentado en muchos trabajos^{26,28,37,41}, para el descubrimiento de los biosensores enzimáticos de glucosa basados en CPE modificados con nanomateriales, se han propuesto estrategias muy diversas, en las cuales se demuestra claramente que las corrientes estacionarias se alcanzan en unos pocos segundos, sobrellevando los problemas de difusión incluso en un entorno hidrofóbico. En este contexto, la determinación de los parámetros cinéticos de la estrategia de biodetección propuesta confirmó que el ambiente hidrofóbico no afecta significativamente la afinidad de la enzima inmovilizada. Es importante remarcar que, en algunos casos, el valor de K_M^{app} del bioelectrodo es incluso menor que aquel de la enzima en solución⁴¹, evidenciando el incremento de la afinidad enzimática hacia su sustrato. La superficie, fácilmente renovable, entre otras ventajas, es una de las más prominentes características exhibidas por electrodos de pasta de carbono. Este atributo, acoplado al proceso de miniaturización y a las ventajas de los nanomateriales, hace que este tipo de compósitos sean herramientas factibles para la detección de glucosa en un único ensayo, con estabilidad a largo plazo de GOx/NPs@C/CPE, permitiendo además, evaluar la sensibilidad de cada ensayo amperométrico en glucosa. La estabilidad del compósito a corto plazo demuestra ser excelente, ya que el paso determinante de la velocidad o RDS (por sus siglas en inglés: *rate - determining step*) para 10 ensayos amperométricos sucesivos con glucosa a $-0,100$ V fue de 1,2 %; mientras que la sensibilidad a lo largo de 15 días de uso periódico para ensayos amperométricos a $-0,100$ V se mantuvo constante. El electrodo GOx/NPs@C/CPE se almacenó a 4 °C después de cada serie de experimentos. La estabilidad de la sensibilidad a largo plazo se evaluó de las curvas de calibración amperométricas a $-0,100$ V, para matrices de electrodos compósitos, modificados con GOx y NPs@C. La respuesta del biosensor se mantuvo al 100 % luego de 100 días después de la fecha de la preparación y del primer test, demostrando una notable estabilidad a largo plazo. Estos resultados sugieren que los electrodos NPs@C/CPE proveen un microentorno adecuado para preservar la actividad biocatalítica de la GOx.

En la Tabla 4.1 se presenta un resumen útil para la comparación del rendimiento de los diferentes biosensores electroquímicos de glucosa modificados con magnetita o NPs de Fe como elementos catalíticos.

Tabla 4.1: Rendimiento de diversos biosensores electroquímicos de glucosa modificados con magnetita o NPs de Fe como elementos catalíticos

Biosensor de glucosa	Rango lineal [mol/L]	Sensibilidad [nA.L/mol]	Estabilidad a largo plazo	R ²	Límite de detección [M]
GOx/Fe ₃ O ₄ /CPE ²⁶	1,0 · 10 ⁻³ – 8,0 · 10 ⁻³	(3,2 ± 0,4) · 10 ⁴	90 % después de 10 meses almacenado a 4 °C	-	3,0 · 10 ⁻⁴
GOD/Fe/CPE ²⁸	5,0 · 10 ⁻⁴ – 2,0 · 10 ⁻²	(8,8±0,5) · 10 ³	91 % después de 140 días almacenado a 4 °C	-	2,0 · 10 ⁻⁴
BQ/Fe ₃ O ₄ /CPEE ³⁰	1,9 · 10 ⁻⁸ – 3,1 · 10 ⁻⁶	1,66 · 10 ⁹	No disponible	0,975	1,9 · 10 ⁻⁷
GOD/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /MWNTs/GC ³¹	1,0 · 10 ⁻⁶ – 3,0 · 10 ⁻²	No disponible	No disponible	0,99994	8 · 10 ⁻⁷
GOx/mNPs@C/CPE ^{42,43}	1,25 · 10 ⁻⁴ – 7,5 · 10 ⁻³	(1,62 ± 0,05) · 10 ⁵	100 % después de 100 días de almacenado a 4 °C	0,9992	2,0 · 10 ⁻⁶

GOx/GOD: glucosa oxidasa; Fe₃O₄: NPs de magnetita electroquímicamente sintetizadas; Fe: NPs de Fe aciculares obtenidas por reducción térmica de NPs de goetita acicular; Fe₃O₄@SiO₂: NPs de magnetita recubiertas con SiO₂. NPs@C: NPs de magnetita recubiertas con C; BQ: benzocaína 1,4; CPE: electrodo de pasta de carbono; CPEE: electrodo de pasta de carbono enzimático (GOD); MWNTs: nanotubos de carbono amurallado; GC: electrodos de carbono vítreo.

4.5.5 Interferencias en la detección de glucosa

Para evaluar la efectividad del sensor, se lo desafió más aún con la adición de AA y AU, de manera similar a la evaluación a la selectividad del peróxido de hidrógeno. La Figura 4.9, presenta los perfiles de corriente en función de tiempo a -0,100 V obtenidos luego de una adición de glucosa de 5,0 · 10⁻⁴ mol/L, seguida de sucesivas adiciones de AA 2,5 · 10⁻⁵ mol/L (a) y AU 4,0 · 10⁻⁵ mol/L (b) hasta adquirir concentraciones finales de 2,0 · 10⁻⁴ mol/L y 4,0 · 10⁻⁴ mol/L, respectivamente.

Como se puede ver en los ensayos de interferencia, no se reveló ninguna señal interferente en presencia de glucosa para tales concentraciones, las cuales son incluso mayores a los niveles fisiológicos máximos encontrados en el suero humano. Este hecho evidencia que las ventajas de la detección preferencial electrocatalítica del peróxido de hidrógeno generado enzimáticamente, son de la elevada sensibilidad y la excelente selectividad por la glucosa.

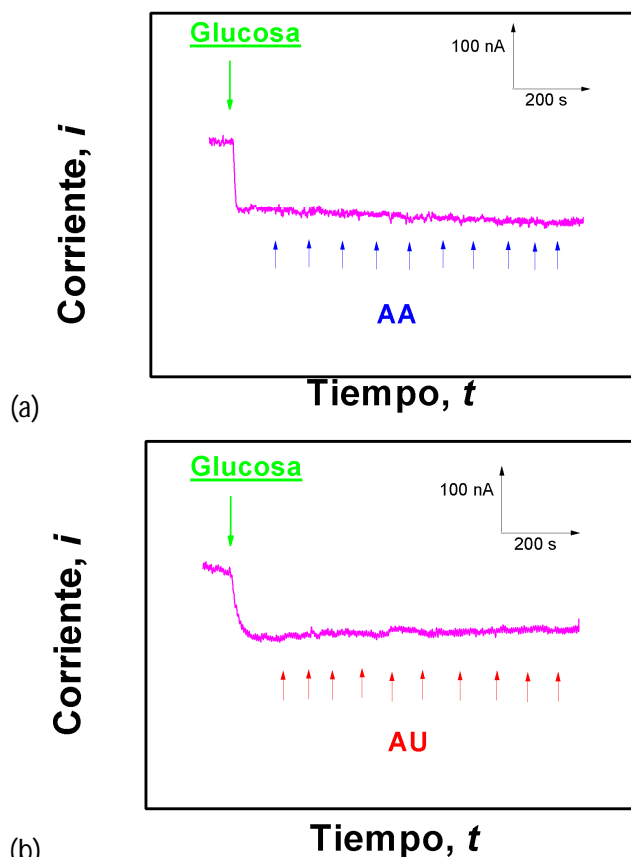


Figura 4.9: Perfiles de corriente versus tiempo del electrodo 5 % GOx/10 % NPs@C/CPE para una adición de glucosa de $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L de concentración y sucesivas adiciones de: (a) AA $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (hasta alcanzar concentraciones finales de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L) y (b) AU $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (hasta alcanzar una concentración final de $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Otras condiciones: como en la Figura 4.3.

Para evaluar la aplicabilidad del bioelectrodo para determinaciones prácticas de glucosa, el electrodo 5% GOx/10 % NPs@C/CPE también se desafió a una evaluación más profunda con muestras de suero sintético de sangre humana *Standatrol*, con niveles fisiológicos normales (N1) y patológicos (N2).

La Figura 4.10 muestra uno de los 5 ensayos amperométricos realizados con 1000 μ L de N1 (a) y 500 μ L de N2 (b). Las concentraciones de glucosa detectadas por el electrodo luego de repetir 5 veces el experimento fueron de $(91,6 \pm 0,4)$ mg/dL para el nivel N1 y de (232 ± 6) mg/dL para el nivel N2, mientras que las concentraciones de glucosa reportadas por *Wiener* para los niveles N1 y N2 fueron de 89 mg/dL y 238 mg/dL, respectivamente. Estos valores tienen un error relativo de 2,8 % y 2,6 % para las muestras N1 y N2, respectivamente, indicando un notable rendimiento del biosensor de glucosa propuesto para los ensayos prácticos en este trabajo.

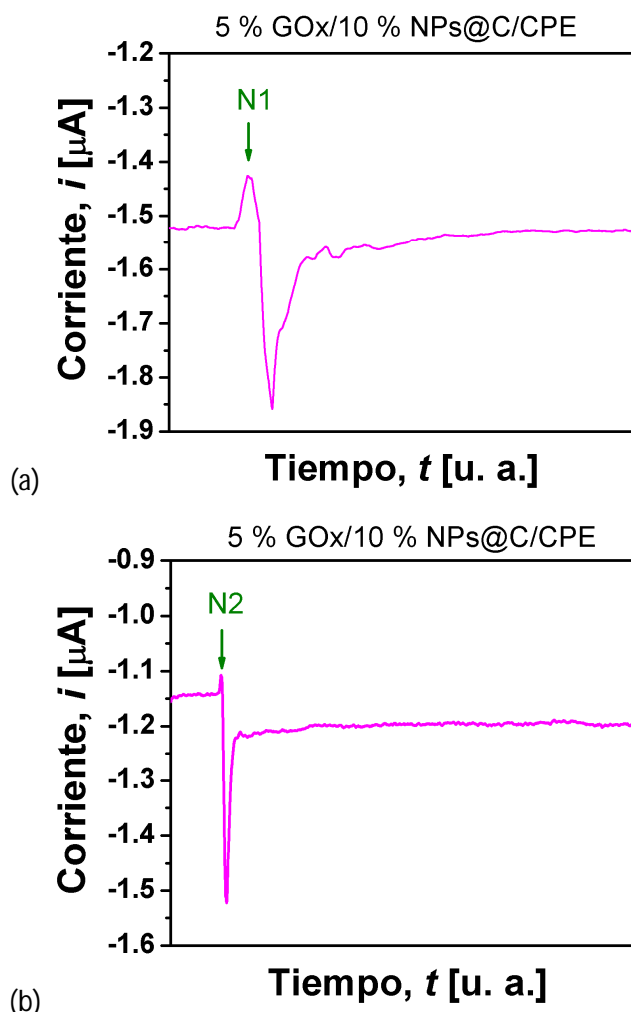


Figura 4.10: Perfiles de corriente versus tiempo realizados con 5 % GOx/10 % NPs@C/CPE para una adición de 1000 μL de N1 (a) y 500 μL de N2 (b). Otras condiciones: como en la Figura 4.3.

Con tales favorables respuestas obtenidas durante la evaluación de los electrodos de 5 % GOx/10 % NPs@C/CPE, abarcando el rango de niveles fisiológicos normales y patológicos, y considerando que en la literatura disponible hasta la fecha una concentración de 5 % de GOx es el valor mínimo sugerido para obtener detecciones selectivas y sensitivas de glucosa, no se encontró necesidad de proceder a incrementar el contenido de GOx en el electrodo 10% NPs@C/CPE.

4.6 Conclusiones del Capítulo 4

En primera instancia se propuso el uso de NPs@C para el desarrollo de un biosensor electroquímico de glucosa y las NPs@C demostraron una excelente actividad catalítica del peróxido de hidrógeno generado enzimáticamente. Esta característica permitió cuantificar glucosa a potenciales lo suficientemente negativos como para evitar la interferencia de grandes excesos de compuestos altamente oxidables como ácidos ascórbico y úrico o matrices complejas como suero de sangre humana. El bioelectrodo resultante

demostró un rendimiento analítico excepcional, comparable e incluso mejor que los presentados en trabajos previos con NPs de magnetita. La simplicidad de la preparación, las elevadas sensibilidad y selectividad, la excelente reproducibilidad del biosensor propuesto y la correlación notable de los resultados para suero de sangre humana, con aquellos obtenidos usando métodos espectrofotométricos, convierten al biosensor propuesto en una muy buena promesa para aplicaciones prácticas en muestras biológicas reales.

Este es el primer ejemplo de uso de NPs de magnetita recubiertas con C para el desarrollo de un biosensor amperométrico con una detección de glucosa altamente selectiva, adquiriendo ventajas de actividad intrínseca de peroxidasa. Sobre la base de la actividad catalítica de las NPs@C y sus posibilidades de funcionalización ya conocidas, se espera que la modificación de la superficie de estas NPs con biomoléculas permita obtener biosensores muy eficientes para un amplio rango de biomoléculas.

4.7 Referencias

1. Kumar, S. *et al.* Microfluidic-integrated biosensors: prospects for point-of-care diagnostics. *Biotechnol. J.* **8**, 1267–79 (2013).
2. Cicolatti, E. P. *et al.* Current status and trends in enzymatic nanoimmobilization. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 56–67 (2014).
3. Syed, M. A. Advances in nanodiagnostic techniques for microbial agents. *Biosens. Bioelectron.* **51**, 391–400 (2014).
4. Kirsch, J., Siltanen, C., Zhou, Q., Revzin, A. & Simonian, A. Biosensor technology: recent advances in threat agent detection and medicine. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8733–68 (2013).
5. Kruss, S. *et al.* Carbon nanotubes as optical biomedical sensors. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **65**, 1933–50 (2013).
6. Ragavan, K. V., Rastogi, N. K. & Thakur, M. S. Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. *TrAC Trends Anal. Chem.* **52**, 248–260 (2013).
7. D’Orazio, P. Biosensors in clinical chemistry - 2011 update. *Clin. Chim. Acta.* **412**, 1749–61 (2011).
8. Chu, Y. W., Engebretson, D. A. & Carey, J. R. Bioconjugated Magnetic Nanoparticles for the Detection of Bacteria. *J. Biomed. Nanotechnol.* **9**, 1951–1961 (2013).
9. Liu, S., Lu, F., Xing, R. & Zhu, J.-J. Structural effects of Fe₃O₄ nanocrystals on peroxidase-like activity. *Chemistry* **17**, 620–5 (2011).
10. Albornoz, C. & Jacobo, S. E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 12–15 (2006).
11. Albornoz, C., Sileo, E. E. & Jacobo, S. E. Magnetic polymers of maghemite (γ -Fe₂O₃) and polyvinyl alcohol. *Phys. B Condens. Matter* **354**, 149–153 (2004).
12. François, N. J., Allo, S., Jacobo, S. E. & Daraio, M. E. Composites of polymeric gels and magnetic nanoparticles: Preparation and drug release behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 647–655 (2007).

13. Bica, D., Vékás, L. & Ra \square a, M. Preparation and magnetic properties of concentrated magnetic fluids on alcohol and water carrier liquids. *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 10–12 (2002).
14. Apesteguy, J. C., Jacobo, S. E., Schegoleva, N. N. & Kurlyandskaya, G. V. Characterization of nanosized spinel ferrite powders synthesized by coprecipitation and autocombustion method. *J. Alloys Compd.* **495**, 509–512 (2010).
15. Podzus, P. E., Daraio, M. E. & Jacobo, S. E. Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 2710–2712 (2009).
16. Zheng, A.-X. *et al.* Highly-efficient peroxidase-like catalytic activity of graphene dots for biosensing. *Biosens. Bioelectron.* **49**, 519–24 (2013).
17. Chen, Z. *et al.* Dual enzyme-like activities of iron oxide nanoparticles and their implication for diminishing cytotoxicity. *ACS Nano* **6**, 4001–12 (2012).
18. Liu, C.-H., Yu, C.-J. & Tseng, W.-L. Fluorescence assay of catecholamines based on the inhibition of peroxidase-like activity of magnetite nanoparticles. *Anal. Chim. Acta* **745**, 143–8 (2012).
19. Liu, J. *et al.* Au@Pt core/shell nanorods with peroxidase- and ascorbate oxidase-like activities for improved detection of glucose. *Sensors Actuators B Chem.* **166-167**, 708–714 (2012).
20. Patila, M. *et al.* Enhancement of cytochrome c catalytic behaviour by affecting the heme environment using functionalized carbon-based nanomaterials. *Process Biochem.* **48**, 1010–1017 (2013).
21. Teymourian, H., Salimi, A. & Khezrian, S. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. *Biosens. Bioelectron.* **49**, 1–8 (2013).
22. Niu, X. *et al.* Visual and quantitative determination of dopamine based on CoxFe₃-xO₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics. *J. Alloys Compd.* **587**, 74–81 (2014).
23. CLARK, L. C. & LYONS, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **102**, 29–45 (1962).
24. Wang, J. In vivo glucose monitoring: towards 'Sense and Act' feedback-loop individualized medical systems. *Talanta* **75**, 636–41 (2008).
25. Scognamiglio, V. Nanotechnology in glucose monitoring: advances and challenges in the last 10 years. *Biosens. Bioelectron.* **47**, 12–25 (2013).
26. Comba, F. N. *et al.* Highly Sensitive and Selective Glucose Biosensing at Carbon Paste Electrodes Modified with Electrogenenerated Magnetite Nanoparticles and Glucose Oxidase. *Electroanalysis* n/a–n/a (2010). doi:10.1002/elan.200900566
27. Comba, F. N., Gutierrez, F., Herrasti, P., Rubianes, M. D. & Rivas, G. A. Effect of the Incorporation of Proteins on the Performance of Carbon Paste Electrodes Modified with Electrogenenerated Magnetite Nanoparticles towards the Reduction of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis* **24**, 1541–1546 (2012).
28. Comba, F. N., Rubianes, M. D., Herrasti, P. & Rivas, G. A. Glucose biosensing at carbon paste electrodes containing iron nanoparticles. *Sensors Actuators B Chem.* **149**, 306–309 (2010).

29. Eguílaz, M., Villalonga, R., Yáñez-Sedeño, P. & Pingarrón, J. M. Designing electrochemical interfaces with functionalized magnetic nanoparticles and wrapped carbon nanotubes as platforms for the construction of high-performance bienzyme biosensors. *Anal. Chem.* **83**, 7807–14 (2011).
30. Erden, P. E., Zeybek, B., Pekyardımcı, & Kiliç, E. Amperometric carbon paste enzyme electrodes with Fe₃O₄ nanoparticles and 1,4-Benzoquinone for glucose determination. (2013).
31. Baby, T. T. & Ramaprabhu, S. SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor. *Talanta* **80**, 2016–22 (2010).
32. Liang, R.-P., Yao, G.-H., Fan, L.-X. & Qiu, J.-D. Magnetic Fe₃O₄@Au composite-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of magnetic nanoparticle-enriched g-fetoprotein. *Anal. Chim. Acta* **737**, 22–8 (2012).
33. Ge, X., Zhang, W., Lin, Y. & Du, D. Magnetic Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles-based test strip immunosensing device for rapid detection of phosphorylated butyrylcholinesterase. *Biosens. Bioelectron.* **50**, 486–91 (2013).
34. Rodríguez, M. C. & Rivas, G. A. Highly Selective First Generation Glucose Biosensor Based on Carbon Paste Containing Copper and Glucose Oxidase. *Electroanalysis* **13**, 1179–1184 (2001).
35. Lin, M. S. & Leu, H. J. A Fe₃O₄-Based Chemical Sensor for Cathodic Determination of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis* **17**, 2068–2073 (2005).
36. Luque, G. L., Rodríguez, M. C. & Rivas, G. A. Glucose biosensors based on the immobilization of copper oxide and glucose oxidase within a carbon paste matrix. *Talanta* **66**, 467–71 (2005).
37. Peng, H.-P., Liang, R.-P., Zhang, L. & Qiu, J.-D. Facile preparation of novel core-shell enzyme-Au-polydopamine-Fe₃O₄ magnetic bionanoparticles for glucosesensor. *Biosens. Bioelectron.* **42**, 293–9 (2013).
38. Arana, M., Jacobo, S. E., Troiani, H. & Bercoff, P. G. Synthesis and Characterization of Carbon-Coated Magnetite for Functionalized Ferrofluids. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 4547–4550 (2013).
39. Kamin, R. A. Studies and Characterization of the Immobilized Enzyme Layer. 1198–1205 (1980).
40. Sampath, S. & Lev, O. Inert metal-modified, composite ceramic-carbon, amperometric biosensors: □ renewable, controlled reactive layer. *Anal. Chem.* **68**, 2015–21 (1996).
41. Liu, J., Lu, F. & Wang, J. Metal-alloy-dispersed carbon-paste enzyme electrodes for amperometric biosensing of glucose. *Electrochem. commun.* **1**, 341–344 (1999).
42. Mercedes Arana, Paula Bercoff, S. J. and M. R. in *SYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ROLE IN BIOMEDICINE* (2014).
43. Arana, M., Tettamanti, C. S. & Bercoff, P. Magnetite NPs@C with highly-efficient peroxidase-like catalytic activity as an improved biosensing strategy for selective glucose detection. *Electroanalysis* 1–22 (2014).



Capítulo 5

Ferrofluidos para hipertermia

En este capítulo, se propone la funcionalización de las nanopartículas de Mn-Zn sintetizadas por molienda de alta energía, en la preparación de ferrofluidos biocompatibles. Además, se evalúa la aplicabilidad de los fluidos magnéticos en tratamientos de hipertermia, como una novedosa alternativa frente a los tradicionales ferrofluidos de magnetita y maghemita, utilizados por lo general para este fin.

Contenidos del Capítulo 5

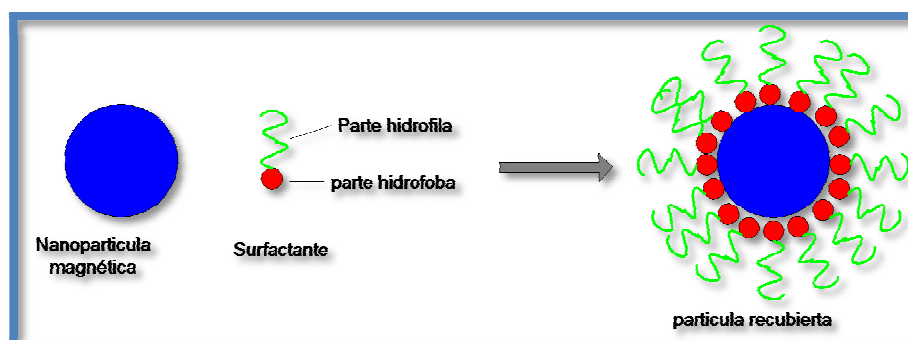
5.1 Generalidades de los ferrofluidos	117
5.2 Ferrofluidos biocompatibles para hipertermia.....	118
5.3 Preparación de ferrofluidos de quitosano	119
5.4 Evaluación	122
5.5 Discusión del Capítulo 5.....	126
5.6 Referencias.....	126

5.1 Generalidades de los ferrofluidos

Los ferrofluidos (FFs) son dispersiones coloidales de nanopartículas (NPs) magnéticas en un solvente no magnético (acuoso u orgánico), son una clase de material híbrido de gran utilidad que resulta de la estabilización de una dispersión coloidal. Estas dispersiones se estabilizan en el líquido portador y presentan propiedades de fluido y magnéticas, por lo que son de gran importancia tecnológica.

La suspensión coloidal se puede lograr por dos vías. La primera es mediante el recubrimiento de las partículas magnéticas con moléculas de un surfactante que produzca la repulsión entrópica necesaria para vencer las fuerzas de London-Van der Waals y de las fuerzas magnéticas que provocan interacciones magnéticas de tipo dipolo-dipolo; estas interacciones llevan a un estado de agregación irreversible y a la subsecuente sedimentación del sólido.

Para poder recubrir las NPs, en el caso que no estén recién formadas y húmedas, se debe activar primero su superficie. En el caso de nanopartículas de óxidos inorgánicos se logra por lo general, con un ataque químico como, por ejemplo, sonicándolas con una solución de amoníaco. El recubrimiento consiste en pegarle a la superficie (activada) de las NPs magnéticas, la cabeza hidrófoba de un biopolímero con el fin de que su parte hidrófila quede en contacto con la solución acuosa, tal como se muestra en el Esquema 5.1.



Esquema 5.1: Nanopartícula magnética recubierta con un biopolímero.

Para la preparación de un FF se requieren preferentemente partículas superparamagnéticas, debido a que en ese caso las partículas son no-interactuantes, aunque no es un requerimiento definitivo de estabilidad¹, siempre y cuando se logre la repulsión entrópica. El mecanismo repulsivo entre NPs también puede lograrse cargando eléctricamente la superficie de las partículas produciendo una repulsión coulombiana¹⁻⁷. La selección del mecanismo a utilizarse depende principalmente de las propiedades de los fluidos portadores y de las partículas. El proceso de dispersión usualmente se lleva a cabo con un equipo de ultrasonido y/o un homogeneizador de alta velocidad.

Otra forma de producir un ferrofluido es por la peptización de partículas magnéticas formando un sol magnético; que puede ser alcalino o ácido según el tratamiento que se realice posteriormente^{8,9}, aunque este método no se utiliza en esta Tesis.

Existen varias patentes de coloides de metales y numerosos trabajos publicados al respecto. El hecho de que exista tanto interés en este tipo de materiales es debido a que es posible aprovechar las propiedades que cada una de las partes constituyentes tiene por separado: la conductividad o magnetismo de las partículas y las propiedades mecánicas como ductilidad y viscosidad de los materiales orgánicos.

En particular, un FF preparado con líquidos biocompatibles y NPs biocompatibles -o bien recubiertas con surfactantes no tóxicos-, resulta una buena alternativa para aplicaciones en diagnóstico y terapia en biomedicina, entre las cuales se encuentra la destrucción local de células cancerosas por la técnica denominada "hipertermia". Para esta aplicación se han propuesto (y se continúan estudiando) distintos FF acuosos biocompatibles de ferritas¹⁰. Los materiales más usados en tratamientos de hipertermia están orientados preferentemente a espinelas simples, en particular magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La razón para esta elección resulta obvia ya que la síntesis de estas ferritas es relativamente simple y además, son biocompatibles. Su uso, sin embargo, está asociado con ciertos inconvenientes, en particular, con la dificultad de controlar sus propiedades magnéticas, lo cual es fundamental ya que para esta aplicación, es conveniente contar con materiales de una temperatura de Curie relativamente baja¹¹ (cerca a la temperatura ambiente). Una posible solución a este problema es el uso de óxidos magnéticos complejos, en los que las propiedades de interés pueden ser más fácilmente controladas por variaciones composicionales o de tamaño de partícula o que garanticen el estado superparamagnético.

En este capítulo, se describe el recubrimiento y la suspensión de NPs de ferrita de Mn-Zn con quitosano para preparar un FF apto para su uso en hipertermia y se evalúan las propiedades de dicho fluido para esta aplicación.

5.2 Ferrofluidos biocompatibles para hipertermia

La hipertermia magnética es una de las principales aplicaciones de los FF biocompatibles, debido a la habilidad de las nanopartículas magnéticas (NPMs) de absorber potencia de un campo de radiofrecuencias. En los últimos 20 años se han realizado diversos esfuerzos para mejorar las técnicas de hipertermia para aplicaciones clínicas. En este campo, la ciencia ha avanzado a pasos agigantados, aunque la mayoría de los FF utilizados para esta aplicación son de NPs de magnetita y maghemita. Estos compuestos abundan en la naturaleza, pero son difíciles de obtener de forma sintética y con las propiedades óptimas para tal aplicación. En este contexto, es de gran interés ampliar el rango de composición de las NPs con el fin de preparar FF aptos para uso en hipertermia.

Este tipo de tratamiento basa su efectividad en la destrucción de tumores malignos elevando la temperatura del tejido canceroso a alrededor de 43 °C por un lapso de entre 20 y 60 minutos, teniendo en cuenta que la temperatura en los tejidos tumorales se eleva más rápidamente que en los tejidos normales; esto es porque los tumores tienen mayor sensibilidad al calor debido al flujo de sangre propio de este tipo de tejidos. Uno de los métodos más prometedores de hipertermia localizada consiste en ubicar partículas magnéticas de ferritas en el sitio afectado por el tumor y

luego someter este volumen a la acción de un campo magnético alterno, de manera de aprovechar la capacidad de las partículas magnéticas de disipar energía durante un ciclo de histéresis por pérdidas magnéticas. La piedra angular para el uso clínico masivo y confiable de la hipertermia en el tratamiento contra el cáncer es una técnica que pueda proveer un efecto térmico local muy controlado en toda la masa tumoral, dejando el tejido sano inalterado. Es más, la técnica en cuestión debería ser capaz de localizar la fuente de calor en la posición que se encuentre el tumor dentro del cuerpo.

El éxito en el uso de pérdidas por histéresis para producir calor de manera controlada requiere que la magnitud de la magnetización de las partículas sea lo más alta posible, además de que la coercitividad tenga un valor razonable, de manera que se asegure la eficiencia en la conversión de energía magnética en calor, pero no tan alto como para que su aplicación resulte impráctica en medicina. Es evidente que, en este contexto, las anisotropías magnéticas de los materiales en cuestión juegan un papel decisivo en la efectividad y confiabilidad de este tipo de terapia tumoral.

Una forma de evaluar la capacidad del FF para ser usado en tratamientos de hipertermia es la medición del coeficiente *SAR* (por sus siglas en inglés, *Specific Absorption Rate*), el cual es un indicador de cuánta energía por unidad de tiempo y de masa puede entregar el FF en forma de calor al ambiente circundante (tumor) y se mide en W/kg, esto es:

$$SAR = \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{\rho dV} \right)$$

Este coeficiente depende de diversas magnitudes físicas, como la magnetización de saturación y el volumen de las partículas, la intensidad del campo magnético aplicado H_E , la frecuencia angular de oscilación del campo alterno, ω , y el tiempo de relajación del momento magnético de las NPs (o de Néel) τ_N :

$$SAR = f(\sigma_S, V, H_E, \omega, \tau_N) \cdot \frac{\omega \tau_N}{1 + (\omega \tau_N)^2}$$

En la próxima sección se presenta la preparación de un FF de NPs de Mn-Zn sintetizadas por molienda de alta energía, recubiertas con quitosano y suspendidas en el mismo biopolímero. Además, se estudian sus propiedades magnéticas y térmicas con el fin de ser usadas para tratamientos de hipertermia magnética.

5.3 Preparación de ferrofluidos de quitosano

Para la preparación del FF se utilizaron las sustancias: quitosano ($C_6H_{11}O_4 \cdot n$), ácido acético (CH_3-COOH), amoníaco (NH_3), hexano (C_6H_{14}) y etanol (C_2H_6O). Además se utilizaron frascos de vidrio con tapa a rosca de plástico y vasos de precipitado de vidrio Pírex y otros elementos típicos de un laboratorio de química.

La preparación de los FF constó de cuatro pasos, a saber, selección de las NPs con el tamaño óptimo, preparación de la superficie de las NPs, recubrimiento de las NPs y suspensión. Las NPs elegidas para este fin, fueron las de ferritas de Mn-Zn

sintetizadas por molienda de alta energía, y caracterizadas en la sección 3.3 del Capítulo 3, a saber, las muestras de la serie Mt , para $t = 15, 30, 45, 60, 90$ y 120 min. El método se repitió exactamente igual para cada una de las muestras de la serie. A continuación, se describen cada uno de los pasos.

1. Selección de las nanopartículas con el tamaño óptimo

Si bien el tamaño medio de las NPs es pequeño y apropiado para diversas aplicaciones y, en particular para hipertermia, la amplia distribución de tamaños de partícula de los polvos resultantes de la síntesis -inherente al proceso de molienda- es indeseable. Por este motivo, luego de la molienda, se buscó separar las partículas más pequeñas del resto del polvo.

Para separar las partículas de acuerdo a su tamaño y elegir las más pequeñas se suspendió el polvo de la muestra en una solución de hexano y etanol (cociente en volumen de 2:1), se sonicó y luego se centrifugó la dispersión.

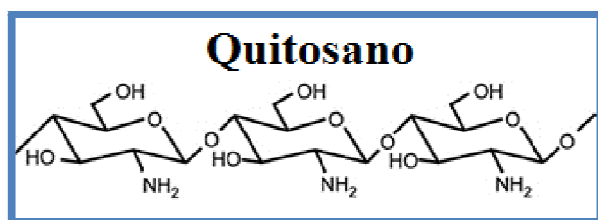
Una vez lograda la separación, se extrajo con una pipeta el líquido que contenía a las NPs más pequeñas, dejando las más grandes aglomeradas en el fondo del tubo. La solución de NPs se trasvasó a un frasco adecuado. Se quitó la solución de hexano y etanol por trasvaso hacia otro recipiente manteniendo a las NPs en el frasco con un imán.

2. Preparación de la superficie de las NPs

En primera instancia, la activación se realizó en un medio básico, y luego se sonicaron las partículas durante 20 min en una solución de amoníaco al 50 % v/v.

3. Recubrimiento de las NPs

Por su estructura polimérica y su biocompatibilidad, se eligió como surfactante al quitosano* (ver Esquema 5.2) para recubrir a las NPs de Mn-Zn¹²⁻¹⁴.



Esquema 5.2: Estructura molecular de quitosano, el biopolímero utilizado como surfactante para recubrir a las NPs de ferrita de Mn-Zn.

Las partículas se suspendieron en una solución de quitosano al 2 % v/v en ácido acético, sonicando durante 6 horas para recubrirlas con el biopolímero. Después del sonicado las partículas se dejaron en contacto con quitosano durante 24 horas, resultando en un satisfactorio recubrimiento de 2 nm de espesor.

En la Figura 5.1 se muestran las imágenes SEM y TEM de las NPs de ferrita de Mn-Zn, M120R, luego del tratamiento de su superficie y su recubrimiento en quitosano. Se puede ver que las NPs están bien recubiertas y más dispersas que las NPs sin recubrir (ver Figura 3.3 del Capítulo 3).

* El quitosano es un polisacárido lineal, es decir, una molécula formada por una gran cantidad de glúcidos sencillos que no se descomponen en compuestos más simples y que están unidos entre sí a través de enlaces glucosídicos.

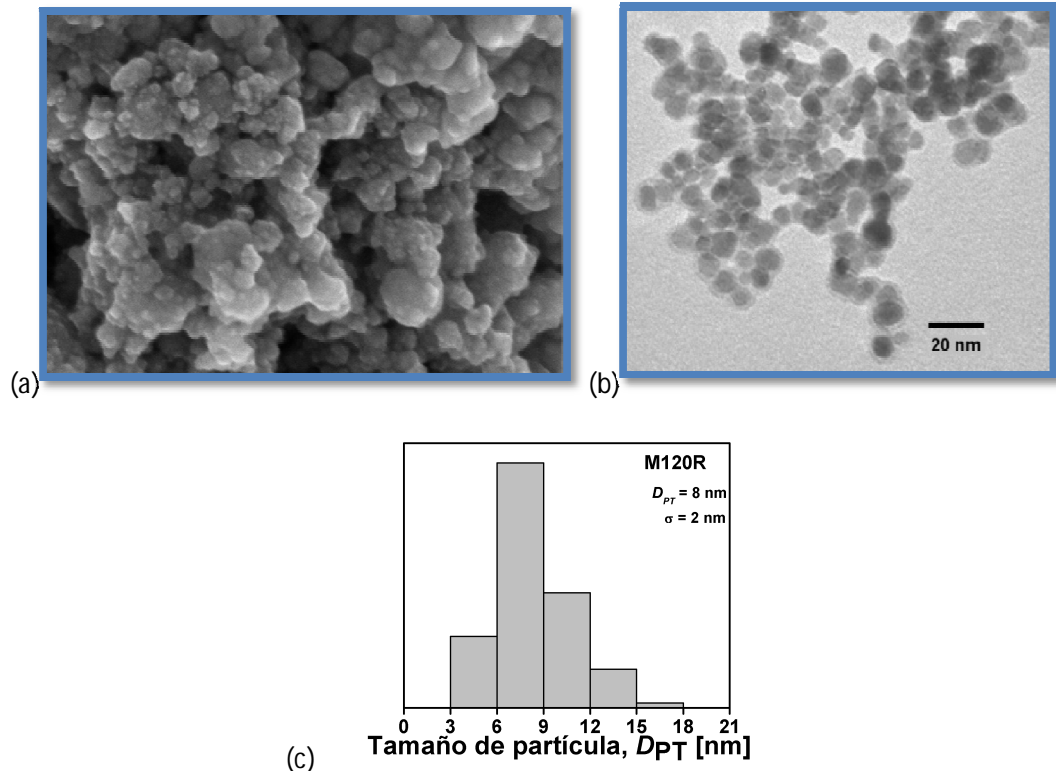


Figura 5.1: Imágenes SEM (a) y TEM (b) de las NPs de ferrita de Mn-Zn con recubrimiento de quitosano, M120R, y distribución de tamaño calculada de imágenes TEM (c).

Estos resultados demuestran que la combinación de la centrifugación con la separación magnética es una estrategia óptima en la que dos métodos tradicionales, son utilizados para seleccionar las partículas más pequeñas y hacer más focalizada una distribución de tamaños, ampliando así el rango de aplicabilidad de los productos resultantes de las síntesis.

4. Suspensión

Luego de la decantación, se sonicaron 51,0 mg de las NPs recubiertas con quitosano en 10 mL de una nueva solución de quitosano al 0,5 % v/v y se obtuvieron FF estables de NPs de ferrita de Mn-Zn en quitosano. La nomenclatura de los fluidos magnéticos preparados se definió como: F-M t , para $t = 15, 30, 45, 60, 90$ y 120 s.

En la Figura 5.2 se muestra una foto de la serie F-M t . El ferrofluido F-M120 fue el más estable, con una duración de 12 horas y una concentración máxima de 5,1 mg/mL.

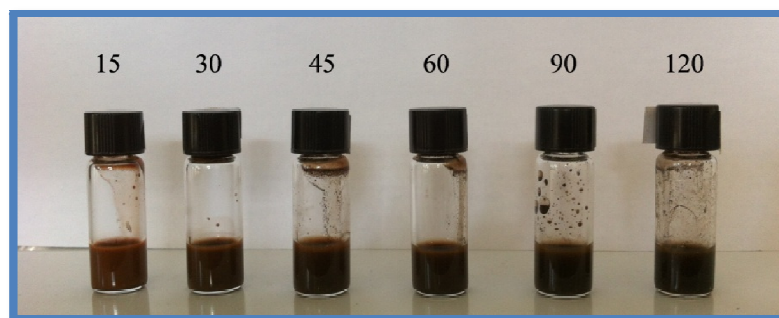


Figura 5.2: Ferrofluidos de NPs de ferrita de Mn-Zn, F-Mt, para $t = 15, 30, 45, 60, 90$ y 120 . El número sobre cada frasco indica el tiempo de molienda de los polvos precursores.

La diferencia de colores que puede observarse a simple vista entre los fluidos magnéticos F-M15 y F-M120 se debe principalmente a la diferencia que hay entre ellos en los contenidos de hematita (rojiza) y de magnetita (negra). El FF hecho con las partículas del polvo M120, además de resultar el más estable de la serie, está compuesto de las partículas con la mayor magnetización de saturación y el menor porcentaje de fases secundarias. Por las óptimas características mencionadas respecto de los demás FF, se eligió al denominado F-M120 para los estudios de calor entregado en mediciones de *SAR*.

En la Figura 5.3 se muestra una foto del fluido F-M120 en presencia y ausencia del campo magnético de un imán. De la foto, se puede apreciar claramente la característica bifásica del fluido, esto es, la fase sólida conformada por las partículas (marrón oscuro) y la fase líquida, conformada por el líquido (amarillo). Cabe aclarar que, al quitar el imán, las partículas volvieron a su estado de dispersión homogénea (frasco de la derecha) sin necesidad de volver a sonicar.



Figura 5.3: Ferrofluido F-M120 en presencia (derecha) y ausencia (izquierda) de campo magnético externo.

5.4 Evaluación

Para evaluar la posibilidad de usar este fluido para aplicaciones en hipertermia y validar su rendimiento, se realizaron las correspondientes mediciones del coeficiente *SAR* (por sus siglas en inglés, *Specific Absorption Rate*). Durante los experimentos de medición, se mantuvo la temperatura del FF por debajo de los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para minimizar la evaporación del fluido y prevenir su desestabilización.

Los experimentos de SAR se realizaron en un recipiente de vidrio claro *Dewar*, con un 1 mL de FF localizado en el centro de una bobina de 5 vueltas y de 25 mm de diámetro interno. La bobina se alimentó con 265 kHz de corriente alterna. La temperatura del fluido se determinó con sensores de fibra óptica en contacto con el FF y conectados a un acondicionador de señales (*Neoptix*), con una apreciación de 0,1 °C.

Se estudió la dependencia de *SAR* en función del campo aplicado, H_0 . Para ello se eligieron valores de campo de 150, 250, 400 y 500 Oe. Se registró una curva de temperatura, T , en función del tiempo, t , durante un tiempo máximo de 500 s, para cada valor de H_0 y los gráficos se presentan en la Figura 5.4.

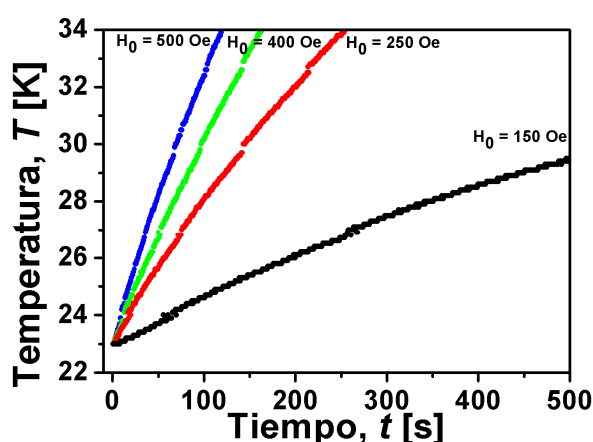


Figura 5.4: Temperatura del ferrofluido F-M120 en un función del tiempo para varias amplitudes de campo magnético externo aplicado (150, 250, 400 y 500 Oe) y una frecuencia de campo constante de 265 kHz.

Se calcularon valores experimentales de SAR con las pendientes medidas a 25 °C según la expresión¹⁵:

$$SAR = C \cdot \frac{m_{FF}}{m_{NPM}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

donde C es el calor específico del FF -el cual se aproximó al del agua (4187 J/kg°C) por ser un FF acuoso-, m_{FF} es la masa del FF y m_{NPM} la masa de las NPs magnéticas del *Dewar*.

En la Figura 5.5 se muestran los valores obtenidos de SAR en función de H_0^2 . El valor más alto de SAR (80 W/g) se observó para la mayor amplitud y los valores obtenidos están dentro del rango de valores observados en la literatura para nanopartículas de óxidos^{16,17}.

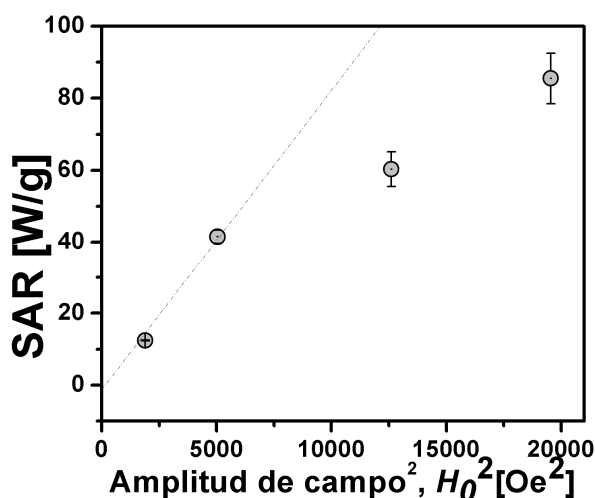


Figura 5.5: Valores de SAR en función de H_0^2 . La línea de puntos indica la respuesta lineal a bajos campos.

De la teoría de respuesta lineal¹⁸, se espera una dependencia cuadrática de SAR respecto de H_E de acuerdo a la expresión:

$$SAR \approx \frac{\pi \mu_B f \chi''}{\rho} \cdot H_0^2$$

donde ρ es la densidad de las NPMs, μ_B es el magnetón de Bohr y f es la frecuencia de excitación y donde χ'' es la componente disipativa de la susceptibilidad. Esta magnitud, según la aproximación de Rosensweig, adopta la expresión:

$$\chi'' = \frac{\mu_B \sigma_S^2 V \rho^2}{3 k_B T} \cdot \frac{\omega \tau_N}{1 + (\omega \tau_N)^2}$$

con $\omega = 2\pi f$, la frecuencia angular de excitación.

Sin embargo, como se puede ver en la Figura 5.5, sólo hasta $H_0 = 250$ Oe se mantuvo una dependencia de SAR cuadrática con H_0 , mientras que para valores de H_0 mayores o iguales a 400 Oe se observó una tendencia a la saturación, debido a la saturación del área del ciclo M vs. H . Por este motivo, la ecuación no puede ser usada para modelar el comportamiento de la muestra en todo el rango de campos^{16,17}.

Kallumadil *et al*⁹ sugieren que siempre que valga el régimen lineal, en las condiciones experimentales dadas, es conveniente caracterizar la disipación de las NPs con el parámetro ILP (por sus siglas en inglés *Intrinsic Loss Power*), aparte del valor de SAR . La ventaja de ILP frente a SAR , es que este parámetro no depende de determinadas condiciones experimentales como la intensidad del campo y se vincula con SAR de acuerdo a la expresión:

$$ILP \approx \frac{SAR}{f \cdot H_E^2}$$

El cálculo del valor de SAR para diferentes frecuencias y campos es muy simple si se utiliza el ILP . El coeficiente ILP es también más apropiado para comparar la capacidad de disipación de varios FF.

De acuerdo a la Figura 5.5, no es completamente cierto que el valor de ILP sea independiente de H_0 y $f^{19,20}$. La independencia es válida sólo para H_0 bajo. Sobre ese límite la pendiente de la dependencia de SAR con H_0^2 comienza a disminuir (ver Figura 5.5) como consecuencia de la saturación del ciclo magnético^{16,17}. Además, la independencia sobre la frecuencia tampoco está asegurada ya que, a bajas amplitudes (régimen lineal), el ILP depende de la componente disipativa de la susceptibilidad magnética ($\chi''(f)$), la cual, de hecho, depende de la frecuencia. Acerca de esta cuestión y proponiendo el uso de ILP como un buen parámetro de comparación, Kallumadil *et al*¹⁹ aseguran -sobre las simulaciones de Rosensweig¹⁸- que para nanopartículas con un índice de polidispersión mayor a 0,1, los espectros de $\chi''(f)$ se amplían lo suficientemente como para hacer despreciable la dependencia con la frecuencia en las regiones de interés clínico, entre 100 y 900 kHz.

El valor de ILP del FF preparado con las NPs M120 se calculó de la información de SAR vs H_0^2 (ver Figura 5.5) en la región de respuesta lineal y se determinó un valor de $(0,40 \pm 0,03)$ nHm²kg⁻¹. Kallumadil *et al*¹⁹ hicieron una medición de ILP exhaustiva con NPs de óxidos de hierro comercialmente disponibles, de diferentes tamaños y recubrimientos, encontrando una muy buena correlación entre el valor de ILP y el diámetro magnético¹⁹. El ILP de la muestra M120 está en muy buen acuerdo con los obtenidos para FF de pequeñas NPs de óxidos de Fe con diámetros magnéticos entre 7 y 9 nm¹⁹ (ver Figura 5.6).

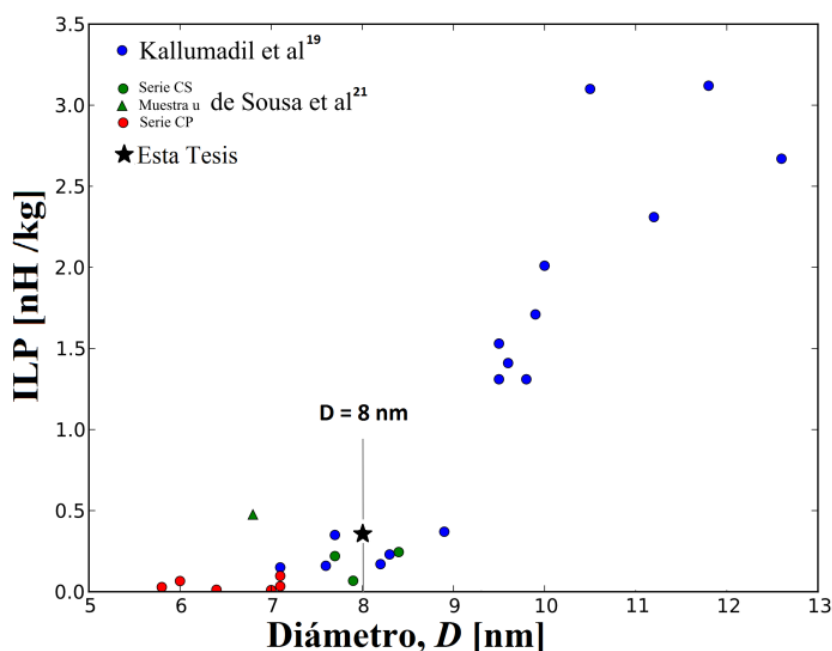


Figura 5.6: Valores de ILP para FFs con nanopartículas de distintos diámetros (Kallumadil *et al*¹⁹, Sousa *et al*²¹ y esta Tesis).

El ILP del fluido F-M120 y el diámetro magnético medio (8 nm) determinado de la Figura 5.1 están en un muy buen acuerdo con la información recabada por Kallumadil *et al* mostrada en la Figura 5.6. Estos resultados confirman que tanto el

ferrofluido preparado como las nanopartículas poseen una calidad similar a los ya aceptados y comercialmente disponibles.

5.5 Discusión del Capítulo 5

La técnica de mecanoquímica para sintetizar NPs de ferrita en poco tiempo es además una técnica de bajo costo que puede ser fácilmente implementada para obtener grandes cantidades de polvo. Incluso cuando existe daño estructural en las partículas, debido a las repetidas colisiones con las bolas en las cazoletas, el mismo proceso lleva a la superficie de las partículas a ser propensas a la modificación para su recubrimiento y funcionalización, haciendo que las NPs sean apropiadas para la preparación de un FF.

La aparente desventaja que inicialmente presupone una gran distribución de tamaño de partículas se pudo solucionar realizando una selección de las partículas, descartando las más grandes y manteniendo las partículas más pequeñas bastante más monodispersas por simple centrifugación.

La preparación del FF de quitosano (biocompatible) con las NPs más pequeñas (obtenidas de la separación) fue exitosa y el fluido magnético resultó estable durante 12 horas, tiempo mayor a la duración usual de los tratamientos de hipertermia (10 – 30 minutos)²². Además, el FF mostró un buen rendimiento para hipertermia de acuerdo a los resultados de *ILP*, haciendo de este fluido una excelente alternativa a los usuales FF de óxidos de Fe usados tradicionalmente en este campo.

5.6 Referencias

1. Odenbach, S. Recent progress in magnetic fluid research. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R1135–R1150 (2004).
2. Ganguly, R. & Puri, I. K. Field-Assisted Self-Assembly of Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical, MEMS and BioMEMS Applications. *Adv. Appl. Mech.* **41**, 293–335 (2007).
3. Wang, C. Y., Hong, J. M., Chen, G., Zhang, Y. & Gu, N. Facile method to synthesize oleic acid-capped magnetite nanoparticles. *Chinese Chem. Lett.* **21**, 179–182 (2010).
4. Zhang, L., He, R. & Gu, H.-C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2611–2617 (2006).
5. Li, D. *et al.* An easy fabrication of monodisperse oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Mater. Lett.* **64**, 2462–2464 (2010).
6. Abareshi, M., Goharshadi, E. K., Mojtaba Zebarjad, S., Khandan Fadafan, H. & Youssefi, A. Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe₃O₄ nanofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3895–3901 (2010).
7. Charles, S. W. in *Ferrofluids* (ed. Odenbach, S.) **594**, 3–18 (Springer Berlin Heidelberg, 2002).
8. Van Ewijk, G. A., Vroege, G. J. & Philipse, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 31–33 (1999).

9. Khalafalla, S. & Reimers, G. Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. *IEEE Trans. Magn.* **16**, 178–183 (1980).
10. C.F. Chan, D., B. Kirpotin, D. & A. Bunn, P. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 374–378 (1993).
11. Veverka, M. *et al.* Magnetic heating by cobalt ferrite nanoparticles. *Nanotechnology* **18**, 345704 (2007).
12. Podzus, P. E., Daraio, M. E. & Jacobo, S. E. Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 2710–2712 (2009).
13. Kim, D. H. *et al.* Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *Curr. Appl. Phys.* **6**, e242–e246 (2006).
14. Liang, R.-P., Yao, G.-H., Fan, L.-X. & Qiu, J.-D. Magnetic Fe₃O₄@Au composite-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of magnetic nanoparticle-enriched g-fetoprotein. *Anal. Chim. Acta* **737**, 22–8 (2012).
15. Andrés Vergés, M. *et al.* Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain–multidomain limit. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, 134003 (2008).
16. Zélis, P. M. *et al.* Structural and magnetic study of zinc-doped magnetite nanoparticles and ferrofluids for hyperthermia applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, 125006 (2013).
17. Lacroix, L.-M. *et al.* Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles: Evidences for Stoner–Wohlfarth behavior and large losses. *J. Appl. Phys.* **105**, 023911 (2009).
18. Rosensweig, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal Magn. Magn. Mater.* **252**, 370–374 (2002).
19. Kallumadil, M. *et al.* Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1509–1513 (2009).
20. Wildeboer, R. R., Southern, P. & Pankhurst, Q. A. On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**, 495003 (2014).
21. De Sousa, M. E. *et al.* Stability and Relaxation Mechanisms of Citric Acid Coated Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *J. Phys. Chem. C* **117**, 5436–5445 (2013).
22. Huang, H. & Hainfeld, J. Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia. *Int. J. Nanomedicine* **8**, 2521–2532 (2013).



Capítulo 6

Ferrofluidos para dispositivos de transferencia de calor

En este capítulo, se propone la funcionalización de las nanopartículas de Ni sintetizadas por métodos químicos y por molienda de alta energía, en la preparación de ferrofluidos basados en kerosén para dispositivos de transferencia de calor. Para ello, se estudian las propiedades termomagnéticas de los fluidos preparados con un dispositivo para medir conductividad térmica en función de la intensidad del campo magnético aplicado.

Contenidos del Capítulo 6

6.1 Introducción.....	133
6.2 Ferrofluidos para dispositivos de transferencia de calor	133
6.3 Incrementos en la conductividad térmica de nanofluidos. Estado del arte ...	134
6.4 Diseño y fabricación de un equipo de medición de conductividad y difusividad térmicas.....	135
6.4.1 Bases teóricas del método	136
6.4.2 Características del dispositivo	138
6.4.3 Calibración (kerosén, agua, ácido oleico).....	140
6.4.4 Límites	143
6.5 Preparación de los ferrofluidos de ferritas de Ni basados en kerosén	143
6.6 Caracterización termomagnética de los ferrofluidos preparados.....	144
6.6.1 Influencia de la aplicación de campos magnéticos en la conductividad y la difusividad térmicas de los ferrofluidos preparados.....	145
6.6.2 Conductividad y difusividad térmicas y la concentración de los ferrofluidos preparados	148
6.6.3 Influencia del dopaje con Gd a las ferritas de Ni sobre las propiedades termomagnéticas de los ferrofluidos preparados.....	148
6.6.4 Influencia del método de preparación de las nanopartículas en la conductividad y la difusividad térmicas de los ferrofluidos preparados ...	151
6.6.5 Otras observaciones	154
6.6.6 Calor específico de ferrofluidos en presencia de campo magnético .	156
6.7 Discusión.....	157
6.7.1 Mecanismos de conducción del calor. Estado del arte	157
6.7.2 Modelos propuestos	160
6.7.3 Conclusiones y discusión final	164
6.8 Referencias.....	166

6.1 Introducción

Los FF también se consideran materiales funcionales avanzados cuando se colocan en partes determinadas de ciertos dispositivos a través de sus fuerzas magnéticas, aprovechando el magnetismo de las partículas que lo forman. Por esta razón, otros principales aspectos de interés para la investigación de los mismos, involucran el incremento de la magnetización de saturación del fluido, las propiedades específicas de las superficies libres de los nanofluidos en presencia de campos magnéticos externos y efectos magnetoviscosos y magnetoreológicos¹. En particular, en la última década, el uso de FF como medio de transferencia de calor se volvió de creciente interés^{2,3}. La posibilidad de inducir y controlar el proceso de transferencia de calor y de flujo de fluidos con un campo magnético externo en determinados dispositivos, abrió una ventana a un amplio espectro de aplicaciones prometedoras, incluyendo termosifones para propósitos tecnológicos, enfriadores de transformadores eléctricos de alta potencia, y transferencia de calor magnéticamente controlada en sistemas de conversión de energía⁴.

El uso de nanopartículas magnéticas (NPMs) afectadas por un campo magnético externo aplicado con el fin de incrementar la transferencia de calor ofrece determinadas ventajas⁵, en comparación al uso de nanofluidos convencionales (no magnéticos). Una de ellas es la posibilidad de evitar alguna parte móvil necesaria para hacer fluir el fluido (comúnmente en dispositivos de conversión de energía y de enfriado), ya que se puede generar una corriente de FF por diferencias de temperatura y campos magnéticos no uniformes. Esto puede componerse de un simple sistema de imanes permanentes, cuya configuración determina la dirección y el tipo de flujo. Además, la convección termomagnética se puede manejar fácilmente debido a que es mucho más intensa que la gravitacional y también se pueden modificar las propiedades termofísicas (conductividad térmica y viscosidad) de las NPMs usando campos magnéticos externos^{1,6}.

Como se pone de manifiesto, una amplia gama de líquidos pueden usarse para esta última aplicación descrita, no siendo, en este último caso mencionado, necesario el uso de solventes acuosos biocompatibles ya que la aplicación no es de uso medicinal. Para esto, es común usar solventes orgánicos como aceites o hidrocarburos.

6.2 Ferrofluidos para dispositivos de transferencia de calor

Los fluidos de transferencia de calor convencionales (agua, aceite, etilenglicol, kerosén, entre otros) pueden ser una opción para aplicaciones avanzadas si se les incorpora NPs, ya que estas optimizan sus características. Es preciso mencionar que la elección de un fluido portador para preparar un FF adecuado con aplicaciones de transferencia de calor necesita algunos requerimientos adicionales como elevada conductividad, elevada capacidad calorífica, elevado coeficiente de expansión térmica, entre otras características.

Las NPs metálicas elegidas para preparar los fluidos, tales como NPs de Ni, Fe y Co, se han preparado por diversas técnicas simples, tales como la reducción de sales-metales, la reducción de gases de complejos metálicos, la termólisis de complejos metal-polímeros, la descomposición térmica de complejos metal-carbonilo y sistemas de síntesis de NPs sumergidas en arco (SANSS)^{7,8}. Las

NPMs de óxidos metálicos como Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y las ferritas del tipo espinela de Mn, Co, Zn, Ni, etc., son las más usadas en FFs debido a su buena estabilidad química y elevada magnetización. Las NPMs de óxidos metálicos son usualmente preparadas por métodos químicos como sol-gel y co-precipitación, por microemulsiones y recientemente por transferencia de fases^{3,7,9}.

Se han investigado las propiedades de diversos nanofluidos para dispositivos de transferencia de calor debido al elevado valor de conductividad térmica que presentan, la cual es función del líquido base, de las partículas dispersas, de la distribución de tamaño y de la concentración volumétrica, entre otras características.

Este valor puede ser elevado aún más si las partículas que están dispersas en el fluido son magnéticas y se coloca al mismo en presencia de un campo. Estas modificaciones se deben a que cuando los FFs se colocan en un campo magnético no sólo sus propiedades magnéticas y reológicas cambian drásticamente, sino también sus propiedades térmicas. Estos procesos suelen ser rápidos y, en general, reversibles, aunque la reversibilidad depende de diversos parámetros como la temperatura y propiedades intrínsecas de las NPs, la atracción con el solvente, etc.

Por lo tanto, el incremento adicional en la conductividad se debe a propiedades inherentes a las partículas como la conductividad térmica del *bulk* de las mismas y la magnetización específica.

En este capítulo se describe el recubrimiento con ácido oleico y la suspensión en kerosén de NPs de ferrita de Ni para dispositivos de transferencia de calor. Para evaluar el FF para esta aplicación se exploran las propiedades térmicas a través de un dispositivo diseñado y fabricado exclusivamente para este fin.

6.3 Incrementos en la conductividad térmica de nanofluidos. Estado del arte

Diversos autores, como Patel *et al*¹⁰, midieron la conductividad térmica (k) de nanofluidos obteniendo que ésta se modifica fuertemente al variar ciertos parámetros de los FFs tales como la concentración (fracción volumétrica de NPs) y de las NPs que los constituyen, como el tamaño y la composición, entre otros.

Lee¹¹ y Wang *et al*¹² produjeron nanofluidos de óxidos y mostraron que la conductividad de los nanofluidos es bastante mayor a la de los fluidos base y que ésta es mucho más elevada que la predicha por la teoría del medio efectivo o EMT (por sus siglas en inglés, *Effective Medium Theory*). Luego, Eastman *et al*¹³ también notaron que el valor de la conductividad de los fluidos de partículas de Cu, se incrementa hasta un 40 % para concentraciones de 0,3 %. Cuando las suspensiones convencionales requieren elevadas concentraciones de partículas (> 10 %) para adquirir tales dramáticos incrementos, estos autores mostraron que nanofluidos de Cu producen un incremento anómalo en su conductividad, también muy lejos de la EMT e incluso a muy bajas concentraciones volumétricas (< 1 % v/v).

Patel *et al*¹⁴ produjeron nanofluidos de oro usando métodos químicos y observaron incrementos anómalos en la conductividad térmica a concentraciones

casi nulas; Liu *et al*¹⁵ sintetizaron nanofluidos con NPs de Cu y observaron que la conductividad térmica se incrementaba un 23,8 % a 0,1 % v/v. Jana *et al*¹⁶ observaron que los fluidos basados en agua muestran un incremento del 74 % en conductividad al 0,3 % v/v, mucho mayor al record previo de 40 %¹³. Más recientemente, Garg *et al*¹⁷ midieron la conductividad de fluidos de etilenglicol con nanopartículas de Cu y también observaron incrementos anómalos (el doble del predicho por Maxwell¹⁸). Estos estudios mostraron que los nanofluidos metálicos verdaderamente mejoran la calidad de los FFs. Por otra parte, Schmidt *et al*¹⁹ también reportaron que la conductividad térmica de nanofluidos Al₂O₃/decano presentan un incremento anómalo en la conductividad (11 % con 1 % v/v).

En esta sección se propone aportar al vasto volumen estudiado hasta el momento, el estudio de fluidos basados en kerosén con NPs de ferritas de Ni. Las NPs elegidas para este fin son las sintetizadas tanto por los métodos químicos de sol-gel (SN y SG) y co-precipitación (PN), como por el método de molienda (MN), cuya caracterización se describió en la sección 3.5 del Capítulo 3. Cabe mencionar que el método de molienda es novedoso para sintetizar partículas para esta aplicación, ya que en la mayoría de los casos reportados para incrementar la conductividad, se utilizan partículas preparadas por métodos químicos. Además, se propone determinar también la difusividad térmica y el calor específico, variables que usualmente no se determinan en los estudios térmicos de fluidos para transferencia de calor, a pesar de ser de gran relevancia para esta aplicación.

Para estudiar las propiedades térmicas como conductividad, difusividad térmica y calor específico de los FF y evaluar sus propiedades para usarse en dispositivos de transferencia de calor, se diseñó y calibró un dispositivo para medir conductividad y difusividad térmica. Para ello fue preciso tener en cuenta diversos estudios que evidenciaron incrementos en conductividad de los nanofluidos preparados con NPs magnéticas al aplicar campos magnéticos. Uno de ellos fue el aporte de Philip *et al*²⁰, quienes reportaron resultados realmente alentadores, mostrando que la conductividad térmica de los nanofluidos de Fe₃O₄ bajo un campo magnético puede alcanzar hasta 216 % de incremento con tan solo un 4,5 % v/v; además, otros estudios también evidenciaron el incremento de la conductividad térmica de nanofluidos preparados con NPs magnéticas²⁰⁻²³.

En vista de dichos antecedentes, el dispositivo se diseñó de dimensiones y características tales que pudiera usarse como un accesorio que permita realizar mediciones de conductividad entre las bobinas de un magnetómetro, para campos magnéticos de distintas intensidades.

6.4 Diseño y fabricación de un equipo de medición de conductividad y difusividad térmicas

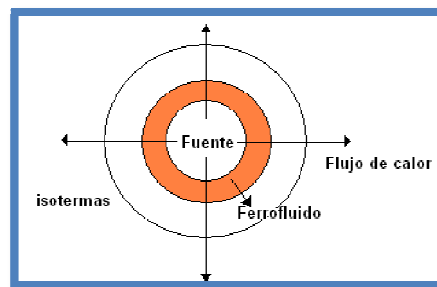
El dispositivo basa su funcionamiento en el “método instantáneo del alambre caliente”, más conocido como *the transient hot wire method*, su denominación en inglés.

El principio del método es simple pero su implementación experimental requiere control automatizado adecuado, adquisición automática de datos y sistemas de análisis, debido a los tiempos experimentales extremadamente cortos

y a los parámetros involucrados en el proceso de medición. Una de las ventajas de esta técnica es que es dinámica e instantánea, con lo cual se pueden eliminar efectos de convección natural.

El método consiste en generar un flujo de calor radial unidimensional con un alambre por el cual circula una corriente y el cual funciona como fuente de calor embebida en el material de testeo, tal como se muestra en el Esquema 6.1. Durante la experiencia, se mide la temperatura en aumento a una distancia definida de la fuente desde que se comienza a entregar la potencia.

El modelo matemático ideal asume que el alambre es una fuente de calor infinitamente larga y fina, que actúa como una fuente lineal y continua.



Esquema 6.1: Corte transversal del dispositivo cilíndrico. Todo el flujo de calor generado por la fuente es transmitido por el ferrofluido únicamente en la dirección axial.

Con una potencia constante, el calentamiento produce un pulso térmico por unidad de tiempo finito y genera isotermas coaxiales cilíndricas en el medio homogéneo infinito que inicialmente estaba en equilibrio. Este medio, cuya conductividad y difusividad se quieren evaluar, debe ser isotrópico y tener propiedades térmicas constantes. Cuando se aplica una potencia eléctrica constante, el alambre instantáneamente entrega calor por unidad de longitud Q (W/m) a la muestra (FF de interés) y ésta lo transmite hacia afuera, tal como se muestra en el Esquema 6.1.

El método dinámico utilizado es apropiado para mediciones de conductividad térmica ya que tiene ventajas frente a otros, como el bajo costo y los cortos tiempos de medición, porque no requiere esperar a que el sistema alcance el estado estacionario. Por estos motivos, el método es ideal para realizar un gran número de pruebas por día y no requiere preparación de las muestras a testear, exceptuando el requerimiento de que el FF esté estabilizado y que hayan pasado por lo menos entre una y dos horas (dependiendo del caso) desde el último sonicado realizado al FF (para evitar incrementos de temperatura producidos por el movimiento Browniano inducido por sonicado)¹⁸.

6.4.1 Bases teóricas del método

La temperatura a una distancia radial r de la fuente, después de un tiempo largo desde el comienzo de la generación de calor, puede expresarse, en buena aproximación, por:

$$T(r,t) = \frac{Q}{k} \cdot \left[\ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2}\right) + \frac{r^2}{4\alpha t} - \frac{1}{4} \cdot \frac{r^2}{4\alpha t} - \dots - \gamma \right]$$

donde α es el coeficiente de difusión térmica, Q es el calor absorbido por el fluido, r el radio medido desde el centro del cilindro, t el tiempo, k la conductividad térmica del fluido y γ la constante de Euler, que vale: 0,5772156.

De esta manera, para tiempos t suficientemente largos, y medidos en segundos (s), se tiene:

$$\frac{r^2}{4\alpha t} \ll 1 \rightarrow T(r,t) = \frac{Q}{k} \cdot \left[\ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2}\right) - \gamma \right]$$

$$T(r,t) = \frac{Q}{k} \cdot \left[\ln(t/t_0) + \ln\left(\frac{4\alpha s}{r_0^2}\right) - \gamma \right]$$

Con $t_0 = 1$ s, con lo cual, como Q , α y k (a un radio fijo, r_0 , de medición) son constantes, se tiene:

$$T(r_0,t) = A \ln(t/t_0) + B \quad (6.1)$$

Entonces:

$$A = \frac{Q}{k} \quad (6.2)$$

$$B = \frac{Q}{k} \left[\ln\left(\frac{4\alpha s}{r_0^2}\right) - \gamma \right] \quad (6.3)$$

De la expresión (6.2) se obtiene que la conductividad térmica se puede expresar como:

$$k = \frac{Q}{A}$$

Mientras que el coeficiente de difusividad térmica se puede calcular de acuerdo a (6.2) y (6.3) como:

$$\alpha = \frac{r_0^2}{4s} \cdot e^{\left(\frac{B}{A} + \gamma\right)}$$

De esta manera, si se conoce el calor absorbido por el FF y se mide T vs. t desde que se enciende la fuente, a una distancia fija r_0 de la misma, se pueden conocer los valores experimentales de k y α , indirectamente, ajustando la curva experimental (6.1) por una función lineal con el método de cuadrados mínimos.

Teniendo en cuenta que la conductividad y la difusividad térmicas se vinculan a presión constante a través de la ecuación:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

siendo, ρ la densidad del fluido y C_p el calor específico isobárico, conociendo ambas magnitudes se puede inferir el valor del calor específico escribiendo adecuadamente la densidad del FF. Si x es la fracción en peso de las NPs y ρ_f la densidad del líquido base, se tiene:

$$\rho = x \cdot \rho_{NPs} + (1 - x) \cdot \rho_f.$$

Luego, C_p puede determinarse simplemente con la ecuación:

$$C_p = \frac{k}{\rho\alpha} \quad (6.4)$$

6.4.2 Características del dispositivo

Las dimensiones y características del dispositivo están diseñadas para que se lo pueda colocar como un accesorio entre las bobinas de un VSM, de manera de poder realizar mediciones de conductividad y difusividad térmica de FF con el mismo, en presencia de campos magnéticos de distintas intensidades.

El dispositivo cuenta con un contenedor de fluidos y un soporte que lo sostiene desde la estructura del VSM. El contenedor de fluidos es un cilindro hueco de cobre con base, de 30 mm de profundidad, 25 mm de diámetro externo (distancia de separación entre las bobinas del VSM) y 8 mm de diámetro interno. Dentro del cilindro se coloca un contenedor de vidrio de 5 mm de diámetro externo y 3,5 mm de diámetro interno, que contiene en su interior una varilla cerámica de 3 mm, alrededor de la cual se enrolla un alambre (fuente de calor) y se coloca una termocupla. Esta termocupla sirve para verificar que antes de comenzar el experimento el FF se encuentre a igual temperatura que el ambiente y que la misma está estabilizada, además para controlar que la temperatura del fluido durante la medición no supere la temperatura de vaporización. La resistencia del alambre utilizado es de 18Ω y la potencia suministrada puede variarse con el regulador de la fuente de tensión de 0 a 12 V, manteniéndose fija y controlada en cada medición. El volumen que existe entre el cilindro hueco de Cu y el contenedor de vidrio es de 0,9 mL, de manera que este es el volumen de fluido requerido para realizar una medida de conductividad con este dispositivo. En las Figuras 6.1 (a) y (b) se muestran fotos con las partes del contenedor.

Para realizar las mediciones correspondientes, se pega -con una cinta de Cu en la superficie exterior del cilindro contenedor de fluido- un chip M35 conectado a una placa de adquisición de datos que registra la temperatura exterior del cilindro y se enciende la fuente durante un tiempo que varía dependiendo de la muestra. La placa registra la temperatura con un paso regulable cada 0,5 segundos y que puede ir entre 0,5 y 5,0 segundos. La apreciación en la medición de la temperatura es de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ con el chip y de 1°C con la termocupla interior.

El contenedor de vidrio está fijo a un cilindro de aluminio, el cual sostiene el contenedor de Cu a través de una argolla de teflón y cuatro tornillos de aluminio, que al ajustarse evitan todo tipo de pérdidas por evaporación, garantizando el hermetismo y la presión constante (ver Figuras 6.1 (c), (d) y (e)).

El soporte del dispositivo es una barra de aluminio que sostiene el cilindro de aluminio con dos llaves tipo G de la estructura del magnetómetro. En la Figura 6.2 se muestran dos fotos del contenedor de fluidos colocado entre las bobinas del magnetómetro mientras se realizan mediciones de temperatura en función de tiempo en presencia de campo magnético.

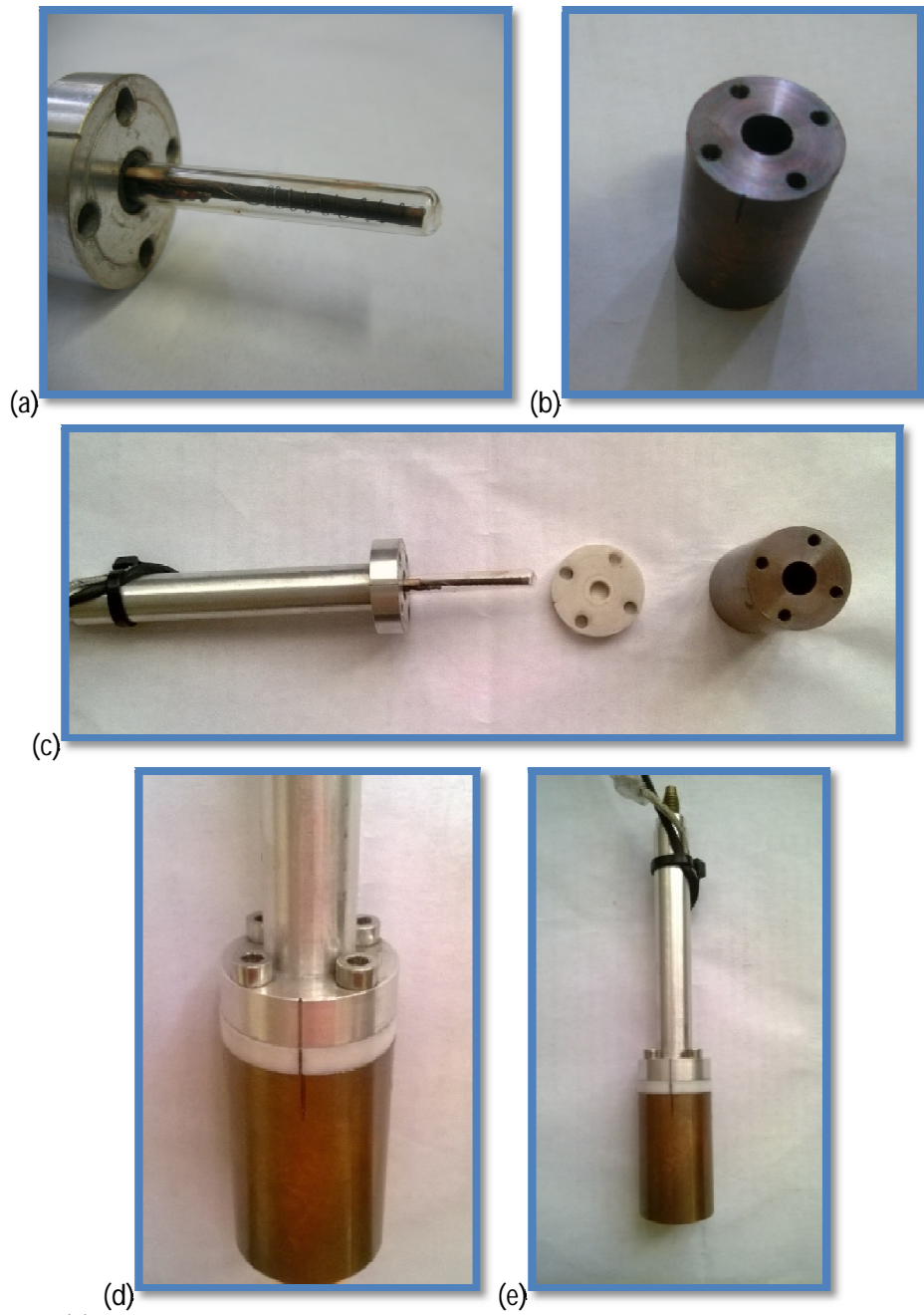


Figura 6.1: (a): contenedor de vidrio en cuyo interior se encuentra el alambre que actúa como fuente de calor y la termocupla; (b): contenedor de los fluidos dentro del cual se colocan 0,9 mL de ferrofluido; (c): soporte de aluminio, argolla de teflón y contenedor de fluidos; (d): tornillos de ajuste; y (e): dispositivo completo armado para realizar una medición.

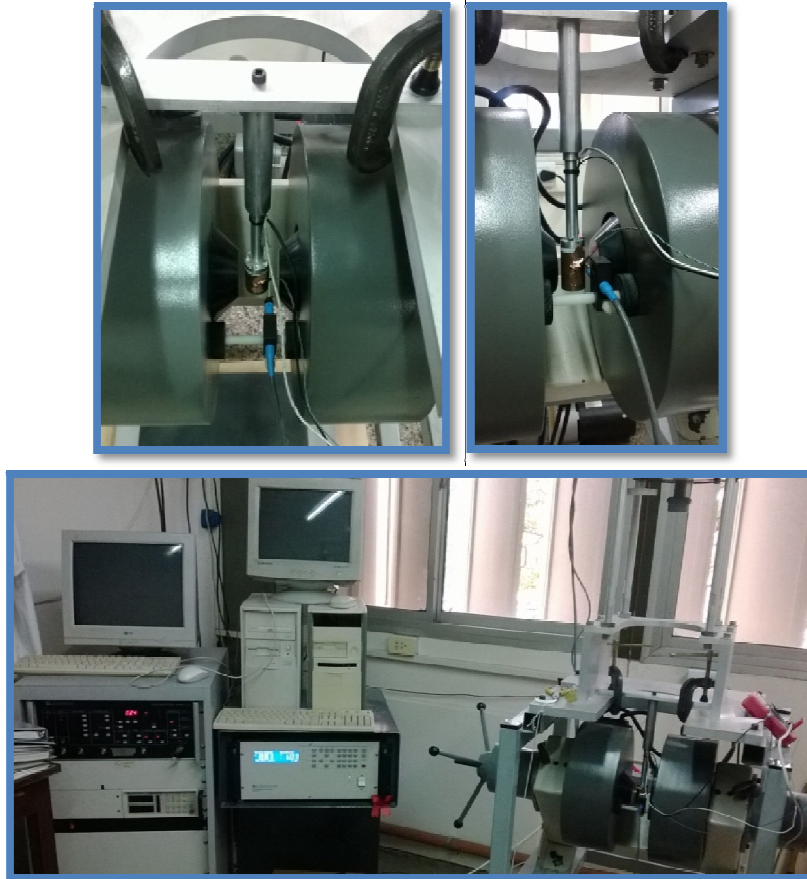


Figura 6.2: Dispositivo para medir conductividad y difusividad térmicas en función del campo magnético aplicado, ubicado entre las bobinas de un magnetómetro.

6.4.3 Calibración (kerosén, agua, ácido oleico)

Debido a que el calor entregado por la fuente al fluido depende del material de ambas superficies en contacto, para cada fluido base, el calor transmitido por la superficie de vidrio es diferente.

Para calibrar el equipo para mediciones de conductividad y difusividad térmica de fluidos basados en kerosén, agua *milliQ* y ácido oleico (sustancias comúnmente utilizadas para preparar la mayoría de los FF), se realizaron mediciones de temperatura en función del tiempo, de estos líquidos sin partículas, usando los valores de conductividad térmica de tabla para conocer el calor en cada caso.

Para la calibración se entregó al alambre una potencia de 2,8 W y se adquirieron los datos de temperatura vs. tiempo cada 2 segundos durante 20, 40 y 50 minutos para el ácido oleico, el kerosén y el agua *milliQ*, respectivamente. Los gráficos con los datos medidos para ambas sustancias se muestran en la Figura 6.3.

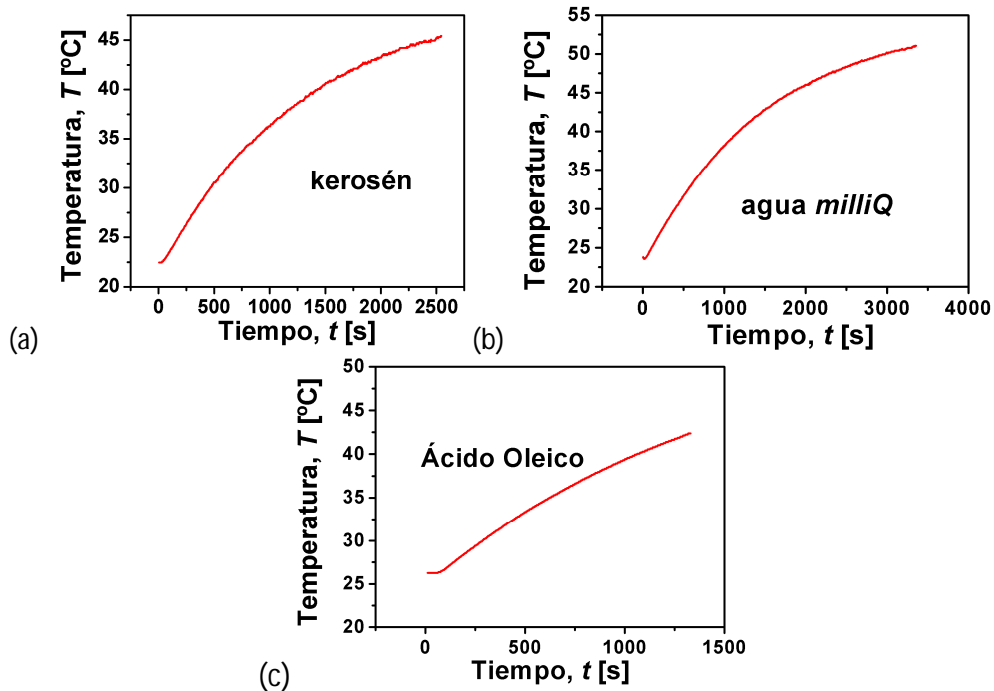


Figura 6.3: Temperatura en función del tiempo en el exterior del contenedor con kerosén (a), con agua *milliQ* (b) y con ácido oleico (c), al entregar una potencia de 2,8 W al alambre interno.

En la Figura 6.4 se muestran los gráficos de temperatura en función del logaritmo natural del tiempo para las tres sustancias. Como se puede ver en las figuras de la columna izquierda de la Figura 6.4, la temperatura varía linealmente con el logaritmo natural del tiempo para valores de t tales que $6,5 < \ln(t/t_0) < 7,5$. Para tiempos fuera de dicho rango, los procesos físicos que ocurren son de una naturaleza que excede el presente estudio.

La región de transmisión de calor constante entonces es la presentada en los gráficos de la columna derecha de la Figura 6.4 para los fluidos y es la que puede ajustarse de acuerdo a la ecuación (6.1).

El experimento se repitió tres veces para cada fluido a una temperatura ambiente constante de 25 °C y las regiones lineales de las curvas de temperatura en función del logaritmo natural del tiempo se ajustaron con rectas, de acuerdo a la ecuación (6.1). Los parámetros A y B resultantes de los ajustes, con sus respectivos errores asociados, se presentan en la Tabla 6.1.

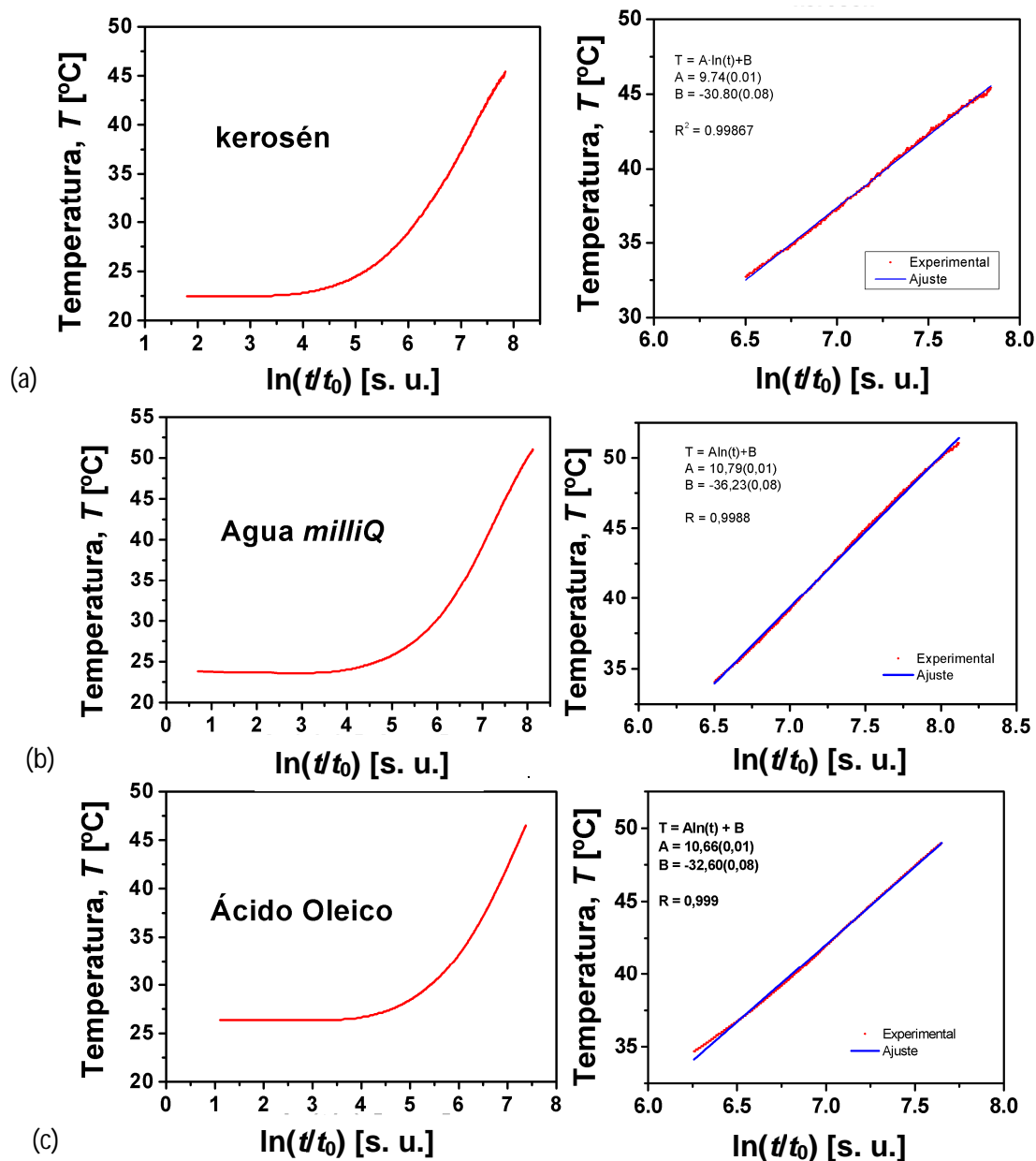


Figura 6.4: Temperatura en función del logaritmo natural de tiempo en el exterior del contenedor (izquierda) y ajustes de la región lineal (derecha) al entregar 2,8 W de potencia al alambre interno a los fluidos base: kerosén (a), con agua *milliQ* (b) y ácido oleico (c).

Tabla 6.1: Parámetros de ajuste de la curva T vs. $\ln(t/t_0)$ para el kerosén, el agua *milliQ* y el ácido oleico

Fluido	A [$\pm 0,01 \cdot 1/^\circ\text{C}$]	B [$\pm 0,08 \text{ }^\circ\text{C}$]
Kerosén	9,10	-25,50
	9,60	-29,80
	8,76	-24,28
Agua milliQ	10,8	-36,23
	9,33	-27,34
	9,88	-31,60
Ácido Oleico	10,00	-29,60
	10,66	-32,60
	10,04	-30,40

Teniendo en cuenta estos parámetros de ajuste, la conductividad térmica de tabla del kerosén y del agua *milliQ*, se calculó el calor transmitido por el fluido de acuerdo a la ecuación (6.2). Esta magnitud calculada para cada fluido se presenta en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Conductividad térmica de tabla, k_{tabla} , calor transmitido por el fluido calculado Q para el kerosén, el agua *milliQ* y el ácido oleico.

Fluido	k_{tabla} [W/m°C]	Q [W/m]
Kerosén	0,149 ²⁴	(1,39 ± 0,01)
Agua <i>milliQ</i>	0,60 ²⁵	(6,003 ± 0,006)
Ácido oleico	0,14 ²⁶	(1,43 ± 0,03)

Esta calibración permitió conocer el calor entregado por la fuente al fluido en cada caso a partir de los valores de tabla de las conductividades térmicas del kerosén, agua *milliQ* y del ácido oleico. Por lo tanto, para la determinación experimental con este dispositivo de las conductividades y difusividades térmicas de FF con propiedades térmicas desconocidas y que tengan al kerosén, al agua o al ácido oleico como fluidos base, deben usarse los valores de calor entregado presentados en la Tabla 6.2. Para utilizar estas constantes de calor se supone que el calor entregado por la fuente al FF no depende de la concentración del fluido, lo cual es válido a bajas concentraciones (< 15 % v/v).

6.4.4 Límites

Este dispositivo permite calcular conductividades térmicas y difusividades térmicas relativas a un valor de tabla conocido, motivo por el cual si se desconocen las propiedades térmicas del fluido base, el método sólo es apropiado para calcular conductividades térmicas relativas y no para obtener valores absolutos.

6.5 Preparación de los ferrofluidos de ferritas de Ni basados en kerosén

Para sintetizar los FF a caracterizar se utilizaron las siguientes sustancias: agua deionizada *milliQ*, solución de hidróxido de sodio (NaOH) entre 10 y 25 % en peso (% m/m), ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂) marca Sintorgan®, solución de ácido nítrico (HNO₃) diluida al 10 % en volumen (% v/v), kerosén, acetona (C₃H₆O) marca Cicarelli, y agua destilada. En los distintos pasos de la síntesis se utilizaron frascos de vidrio con tapa a rosca de plástico y vasos de precipitado de vidrio Pírex, un sonicador, un mechero y elementos típicos de un laboratorio de química.

Para preparar los FF en kerosén se pesaron 200 mg de ferrita de Ni (muestras PN, MN, SN y SG) y se suspendieron en un vaso de precipitado con 20 mL de agua deionizada. Se agregaron diez gotas de solución de hidróxido de sodio hasta pH 10 y se sonicó la solución durante 5 minutos. Agitando con varilla de vidrio, se agregaron 200 mg (pesados) de ácido oleico. Luego se calentó el sistema a baño maría a 95 °C aproximadamente, agitando también durante 5 minutos y controlando que el pH se mantenga en 10. Se retiró del calor y luego de enfriada la solución, se agregó (gota a gota y agitando con la varilla) una solución diluida de ácido nítrico (10 % v/v) hasta obtener pH 6.

Se observó la formación de un sobrenadante negro correspondiente al exceso del ácido oleico. Para retener la parte magnética y decantar el sobrenadante se colocó un imán debajo del vaso y se desechó lo que no estaba pegado al imán. Se lavó el remanente de 4 a 5 veces con pequeñas porciones de agua destilada a unos 50 °C y dos veces con 1 mL de acetona para remover el exceso de agua.

Finalmente, se dispersó la pasta (agitando) en kerosén para obtener concentraciones de 5 y 10 % v/v. La dispersión se pasó a un recipiente adecuado y se homogeneizó en ultrasonido durante un mínimo de 3 horas, dependiendo del fluido.

Los FF preparados con kerosén y con los polvos de las muestras PN, SN, GN y MN se denominaron con una F y un guión seguido del nombre de los polvos, es decir: F-PN, F-SN, F-GN y F-MN, respectivamente.

Los FFs basados en kerosén y denominados F-MN (5 y 10 % v/v) resultaron estables por meses, los fluidos F-PN por semanas y los fluidos F-SN y F-SG (5 y 10 % v/v) por días.

La baja estabilidad de los fluidos F-SN y F-SG, se debe principalmente al tamaño de las partículas, que es mucho mayor que el de las NPs que se suelen usar para preparar ferrofluidos (≤ 100 nm) y que favorece la decantación; además, al estar tratadas térmicamente, las partículas preparadas por sol-gel tienen mayor tendencia a la agregación que las demás (F-MN y F-PN). Sin embargo, se han reportado diversos FFs, como por ejemplo, en el que se preparan ferrofluidos con NPs de tamaños mayores incluso a 200 nm²⁷ como en esta Tesis.

6.6 Caracterización termomagnética de los ferrofluidos preparados

Se realizaron mediciones de conductividad térmica y de difusividad térmica de los FFs de ferritas de Ni basados en kerosén, tanto en función del campo magnético como de la concentración C de los FFs. Se asignaron valores de campo de 0 a 1400 o 2000 Oe -dependiendo del caso- y las concentraciones estudiadas fueron de 5 y 10 % v/v.

La conductividad y la difusividad térmicas se determinaron con el método descrito en la sección 6.3.2, a través de mediciones de temperatura en función del tiempo al otorgar a los sistemas una potencia de 2,8 W en todos los casos. El tiempo de adquisición de datos por paso fue de 2 s en ausencia de campo magnético aplicado y de 3 a 4 s en presencia del mismo. Las mediciones duraron entre 20 y 40 min dependiendo del sistema y de la intensidad del campo magnético. Cada medición se repitió 4 veces en ausencia y 3 veces en presencia de campo magnético aplicado, para cada valor de intensidad de campo. Con los valores de conductividad y de difusividad térmicas calculados para un mismo valor de campo, se calculó un promedio.

Para representar de una manera más apropiada el efecto que tienen las NPs sobre la conductividad y la difusividad térmicas, se calculó el incremento de conductividad térmica respecto al kerosén, a saber:

$$I = \left(\frac{k_F - k_0}{k_0} \right) \cdot 100 \%$$

También se calculó la difusividad térmica relativa, a saber:

$$\alpha_r = \alpha_F / \alpha_0$$

En estas expresiones k_F y α_F son los valores de estas magnitudes para el FF, y k_0 y α_0 , son las del fluido base, que en este caso es el kerosén.

Por último, conociendo la conductividad y la difusividad térmica, se determinó el calor específico a través de la ecuación (6.4) y, para interpretar mejor el resultado de incorporar las NPs, se calculó también el valor de C_{Pr} , o calor específico relativo, dividiendo el valor calculado para el FF por el calculado para kerosén.

En las secciones siguientes se presenta la caracterización termomagnética de los FFs preparados. Se muestran los gráficos de los valores calculados de los incrementos en conductividad térmica y de difusividad térmica relativa de los fluidos magnéticos, a partir de las mediciones de temperatura en función del tiempo, bajo la acción de campos magnéticos de diversas intensidades. Se comparan los valores calculados de los incrementos en la conductividad térmica respecto a la del kerosén y de la difusividad térmica de los fluidos relativa al kerosén en función de la concentración de los mismos. Para una óptima legibilidad de la sección, cada vez que se haga mención a incremento en conductividad se referirá al incremento de conductividad térmica del FF en cuestión respecto a la del kerosén, y cada vez que se mencione difusividad relativa, se referirá a la difusividad térmica del FF en cuestión, relativa a la del kerosén.

6.6.1 Influencia de la aplicación de campos magnéticos en la conductividad y la difusividad térmicas de los ferrofluidos preparados

En primera instancia, en la Figura 6.5 se muestran los incrementos en la conductividad (a) y la difusividad relativa (b) de los ferrofluidos F-SN y F-GN (con NPs preparadas por sol-gel), F-PN (con NPs preparadas por coprecipitación) y F-MN (con NPs preparadas por molienda) de 5 y 10 % v/v de concentración, en función del campo magnético aplicado.

En la Figura 6.5 se observa que al aumentar el campo aplicado, tanto la conductividad como la difusividad de los FFs se incrementan hasta a un máximo y luego disminuyen. Se observa que a campo nulo la presencia de NPs en los fluidos mejora las propiedades respecto a las del kerosén puro ya que todos los incrementos son mayores a cero y las difusividades relativas son mayores a 1. Este comportamiento de crecimiento y caída de los incrementos de la conductividad en función de campo magnético ya fue observado por Philip *et al*²⁸ en ferrofluidos basados en agua y con nanopartículas de magnetita.

Estos primeros resultados obtenidos se representan apropiadamente por determinados parámetros que son de particular interés desde el punto de vista de las aplicaciones en dispositivos de transferencia de calor. Éstos son: el incremento de conductividad a campo nulo ($I(H = 0)$), el incremento máximo de conductividad ($I_{m\acute{a}x}$), el campo magnético para el cual se obtiene el máximo incremento (H_k) de cada FF, la difusividad térmica relativa a campo nulo ($\alpha_r(H = 0)$), la máxima difusividad térmica relativa ($\alpha_{r\acute{m}ax}$) y el campo magnético para el cual se obtiene el máximo valor de difusividad (H_α).

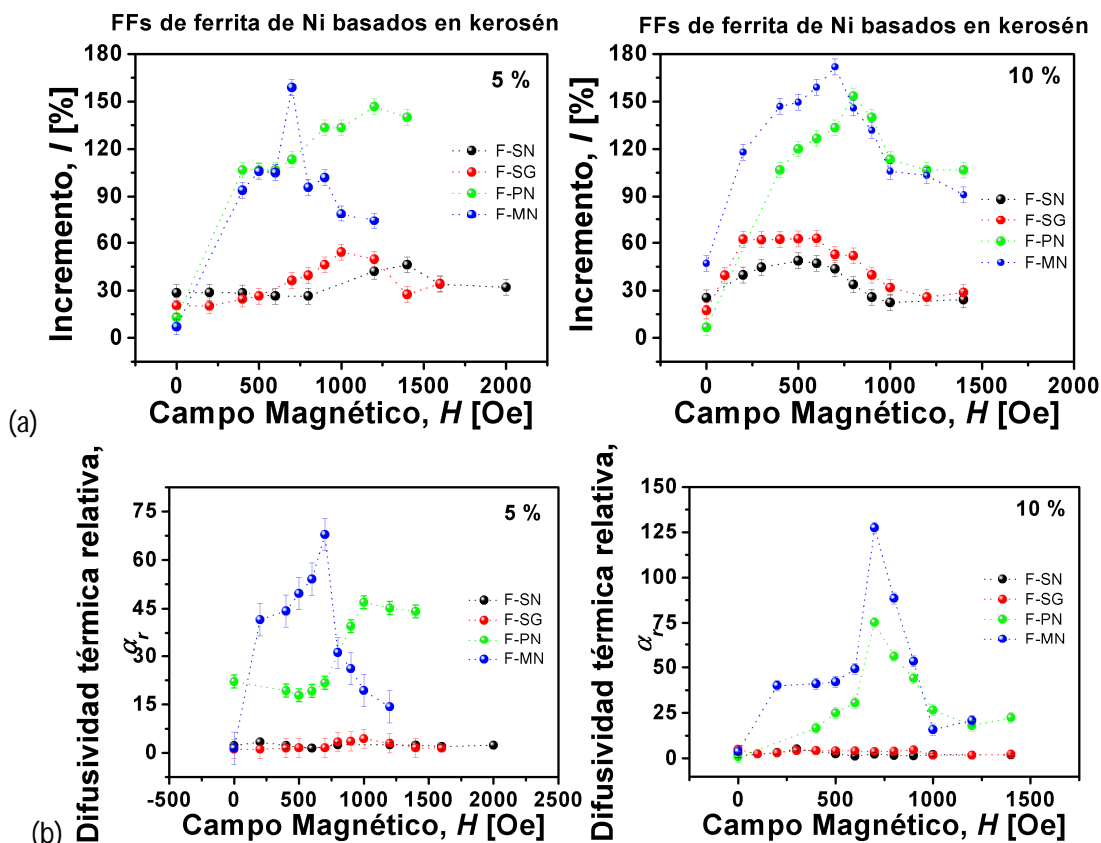


Figura 6.5: Incremento de la conductividad térmica (a) y difusividad térmica relativa (b) de todos los ferrofluidos preparados (F-SN, F-SG, F-PN y F-MN) para concentraciones de 5 % (columna izquierda) y 10 % v/v (columna derecha) de concentración, en función del campo magnético.

En la Tabla 6.3 se presentan los valores de dichos parámetros de interés relacionados con la conductividad y en la Tabla 6.4 los parámetros relacionados a la difusividad. Además, se incorporan a ambas tablas las propiedades de las partículas constituyentes, como la magnetización de saturación y el tamaño, y la concentración de los FFs. Las casillas de color celeste de intensidad intermedia corresponden a los fluidos cuyas NPs fueron sintetizadas por sol-gel, las de color celeste claro a las sintetizadas por molienda y el celeste más oscuro a la sintetizada por co-precipitación.

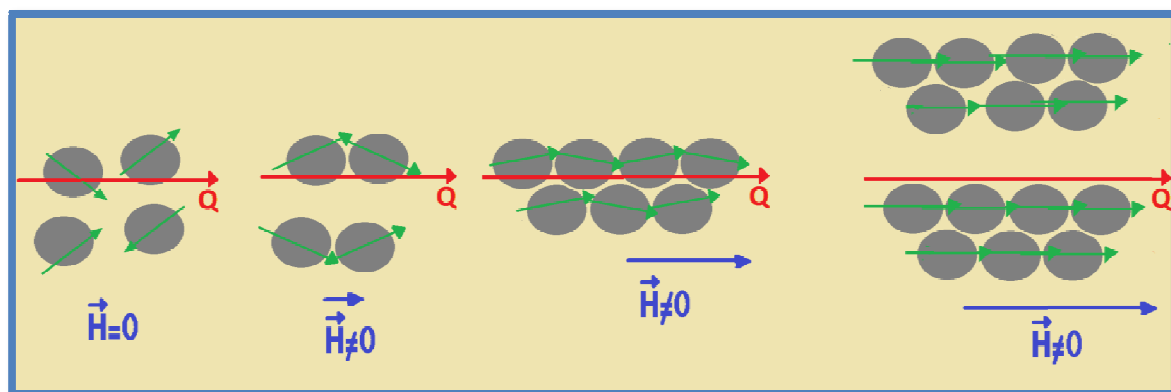
Tabla 6.3: Magnetización de saturación específica de las nanopartículas, tamaño de partícula, concentración de los ferrofluidos, incremento de la conductividad térmica a campo nulo, incremento máximo obtenido y campo magnético para el cual se obtiene el máximo incremento de conductividad térmica de todos los ferrofluidos estudiados.

Fluido	σ_s [emu/g]	D_p [nm]	C [% v/v]	$I(H=0)$ [± 5 %]	I_{\max} [± 5 %]	H_k [± 20 Oe]
F-SN	50,0	270	5	29	46	1400
			10	25	48	500
F-SG	30,4	250	5	20	54	1000
			10	18	63	200 - 600
F-PN	36,7	50	5	13	147	1200
			10	8	152	800
F-MN	5,8	50	5	4	160	700
			10	48	173	700

Tabla 6.4: Magnetización de saturación específica de las nanopartículas, tamaño de partícula, concentración del ferrofluido, difusividad térmica relativa al kerosén a campo nulo, difusividad térmica relativa máxima y campo magnético para el cual se obtiene la máxima difusividad térmica de todos los ferrofluidos estudiados.

Fluido	σ_s [emu/g]	D_p [nm]	C [% v/v]	$\alpha_r (H = 0)$	$\alpha_{r\max}$	H_{α} [± 20 Oe]
F-SN	50,0	270	5	(1,8 \pm 0,2)	(2,5 \pm 0,2)	800 - 1300
			10	(1,4 \pm 0,2)	(3,3 \pm 0,2)	300
F-SG	30,4	250	5	(1,0 \pm 0,3)	(4,0 \pm 0,3)	1000
			10	(2,2 \pm 0,3)	(4,3 \pm 0,3)	300 - 400
F-PN	36,7	50	5	(13 \pm 5)	(48 \pm 5)	1000
			10	(4 \pm 5)	(75 \pm 5)	700
F-MN	5,8	50	5	(2 \pm 5)	(68 \pm 5)	700
			10	(3 \pm 5)	(127 \pm 5)	700

Las variaciones en conductividad y difusividad térmica, en función del campo magnético aplicado se pueden explicar en primera aproximación con un modelo sencillo, tal como se muestra en el Esquema 6.2, teniendo en cuenta la cooperación entre las nanopartículas.



Esquema 6.2: Interacción y cooperación entre las NPs de los FFs en ausencia y presencia de campo magnético. La flecha azul indica la intensidad y dirección del campo aplicado, las flechas verdes los momentos magnéticos de las NPs y la flecha roja la dirección de propagación del calor (Q).

En una suspensión de NPs, en ausencia de campo magnético, todas las partículas son imanes individuales orientados al azar, uniformemente dispersos en el FF y cuyas interacciones magnéticas son nulas, debido a los recubrimientos realizados en su superficie y los tratamientos de estabilización durante el proceso de preparación de los FFs.

A la temperatura de los experimentos (25 °C) los momentos magnéticos de las NPs están orientados al azar porque la energía térmica es considerablemente mayor a la energía de interacción dipolar entre las partículas y éstas se ven únicamente influenciadas por el movimiento Browniano^{28,29}. Al aplicar el campo magnético al fluido se pone de manifiesto la interacción Zeeman, que orienta los momentos magnéticos de las partículas en la dirección del mismo, compitiendo contra la energía térmica, de manera que los momentos se alinean formando dobletes, tripletes y cadenas -también a lo largo de la dirección del campo y de longitudes se incrementan al aumentar el campo magnético-. En el caso de los ferrofluidos estudiados, la teoría de Philip²⁸ basada en la percolación, debido a la

formación de estructuras de interacción de nanopartículas magnéticas, explica claramente los considerables incrementos en la conductividad térmica observada. El número de partículas magnéticas que tienden a alinearse en la dirección del campo magnético se incrementa significativamente con el aumento del campo y se pueden observar incrementos considerables. El incremento del campo magnético exagera este efecto hasta producir formaciones más extensas. Cuando se intensifica mucho el campo aplicado, se unen varias cadenas formando estructuras más grandes de tipo *clusters*, y liberan zonas cada vez más grandes de líquido (cuya conductividad térmica es menor a la de las partículas), llevando así a la disminución de la difusividad y la conductividad térmica.

Cabe mencionar además, que en este simple modelo se supone que las nanopartículas son momodispersas, es decir, que sus tamaños presentan una distribución muy estrecha. Considerar la polidispersión puede explicar mucho mejor aún el efecto de incremento de la conductividad al aumentar el campo magnético, ya que una distribución de tamaños ancha produce un mayor factor de empaquetamiento y, por ende, incrementa las interacciones.

6.6.2 Conductividad y difusividad térmicas y la concentración de los ferrofluidos preparados

De los resultados mostrados en la Figura 6.5 para 5 y 10 % de concentración volumétrica, se puede notar que a mayor concentración, el máximo incremento se alcanza para campos de menor intensidad, tal como lo indican los valores de conductividad y difusividad para ambas concentraciones presentados en las Tablas 6.3 y 6.4. Este fenómeno también se explica con el Esquema 6.2, ya que el incremento en la cantidad de NPs por unidad de volumen favorece aún más la interacción entre ellas en presencia de campo magnético, formando cadenas que incrementan la conducción del calor con campos menores.

El estudio y la comparación entre los comportamientos de los FFs con distintas características se explican en las siguientes secciones.

6.6.3 Influencia del dopaje con Gd a las ferritas de Ni sobre las propiedades termomagnéticas de los ferrofluidos preparados

Hay una gran y variada demostración experimental del efecto magnetocalórico que presenta el Gd, mayoritariamente cuando está puro o en aleaciones³⁰ como el $Gd_{0,65}Co_{0,35}$, $Gd_5Si_2Ge_2$, entre otros compuestos, y hasta ahora no se han reportado estudios de ferrofluidos de compuestos ferríticos de Ni dopados con Gd para dispositivos de transferencia de calor. La temperatura del gadolinio se incrementa cuando éste está bajo la acción de ciertos campos magnéticos, y en ausencia de campo magnético su temperatura disminuye.

Con el fin de investigar la posibilidad de incrementar la conductividad y difusividad de los FFs, mediante el dopaje con Gd de las ferritas de Ni utilizadas, se incorpora al estudio de caracterización termomagnética los FF de NPs de Ni-Gd denominados F-SG.

En la Figura 6.6 se presentan los valores de los incrementos en conductividad (a) y de difusividad térmica relativa (b) de los fluidos F-SN y F-SG de concentraciones de 5 y 10 % v/v, a campo nulo y para los campos magnéticos que producen los máximos incrementos.

En la Figura 6.6 (a) se puede ver que el incremento a campo nulo en conductividad de los FFs del tipo F-SG, es el mismo para ambas concentraciones y del orden del 20 %. Los incrementos a campo nulo producidos por los FFs con NPs sin Gd son mayores, mientras que en presencia de campo magnético los FFs con NPs con Gd producen mayores incrementos. Además, para el fluido F-SG, a mayor dilución también se requiere menor campo para maximizar ambas variables. El incremento máximo en conductividad para el fluido F-SG 10 % v/v, alcanza el 60 % y lo hace con valores de campo en un amplio rango (200 - 600 Oe), fácilmente accesibles, mientras que el máximo en difusividad se obtiene con 300 Oe. Los valores de estos parámetros térmicos de interés se presentan en las Tablas 6.3 y 6.4.

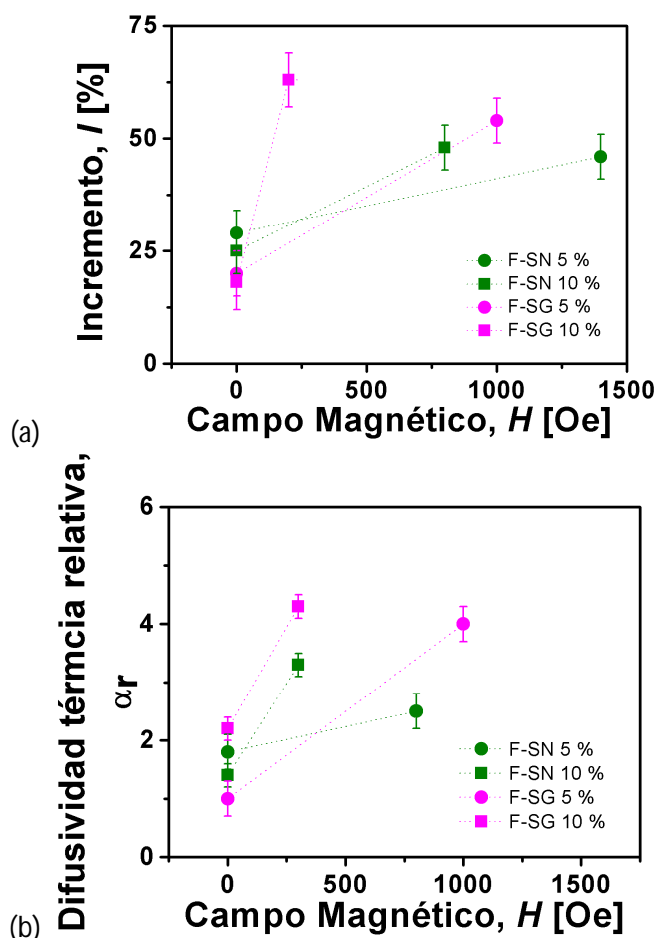


Figura 6.6: Valores de incremento en la conductividad térmica (a) y de difusividad térmica relativa (b) de los ferrofluidos F-SN y F-GN de concentraciones de 5 y 10 % v/v, a campo nulo y para el valor de campo tal que los incrementos obtenidos son máximos.

De este estudio, es evidente que la inclusión de Gd en la estructura de las ferritas de Ni, favorece a las propiedades termomagnéticas de los FFs de kerosén preparados en las mismas condiciones, mientras que, en ausencia de campo, los fluidos de NPs sin Gd, resultaron más apropiados para incrementar los valores de las variables térmicas.

Al significativo incremento en la conductividad y en la difusividad de los FFs del tipo F-SG, respecto de los F-SN en presencia de campo magnético se lo asocia directamente al conocido efecto magnetocalórico del Gd.

El efecto magnetocalórico es un fenómeno en el cual se produce un cambio en la temperatura de un material al exponerlo a un campo magnético. En ese proceso, una variación de la intensidad de un campo magnético externo, permite a los dominios magnéticos del material que se ordenen o desordenen respecto del campo magnético (dependiendo del tamaño de las partículas) por variación de la energía térmica (fonones) presentes en el material. Al disminuir la temperatura, la dirección de los momentos magnéticos de los dominios en un material magnetocalórico es azarosa a energía constante.

La variación de temperatura producida por el efecto magnetocalórico se describe con la ecuación:

$$\Delta T = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C_p(T,H)} \right) \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right) dH$$

donde T es la temperatura, H es el campo magnético aplicado, y C_p y M son el calor específico a presión constante y la magnetización del material de trabajo, respectivamente. De la ecuación se puede ver que el incremento de la temperatura por efecto magnetocalórico puede aumentarse en presencia de un campo magnético (como ya se verificó en la Figura 6.6), con un material de calor específico pequeño o con un cambio grande en la magnetización en función de la temperatura en presencia de un campo.

Para explorar un aspecto más del comportamiento asociado al efecto magnetocalórico observado en la Figura 6.6, se calculó el calor específico a presión constante de los FF estudiados, relativo al kerosén, haciendo uso de la ecuación (6.4).

En la Figura 6.7 se muestra el calor específico relativo de los ferrofluidos F-SN y F-SG en función de la concentración. Se puede ver que éste disminuye al incorporar las partículas y que si bien para el ferrofluido F-SN se mantiene aproximadamente constante -dentro del error- al incrementar la concentración, el calor específico del ferrofluido F-SG disminuye aún más al concentrarse de 5 a 10 % v/v. Esta disminución en el calor específico de nanofluidos en función de la concentración ya fue reportada recientemente por Angayarkanni et al³¹.

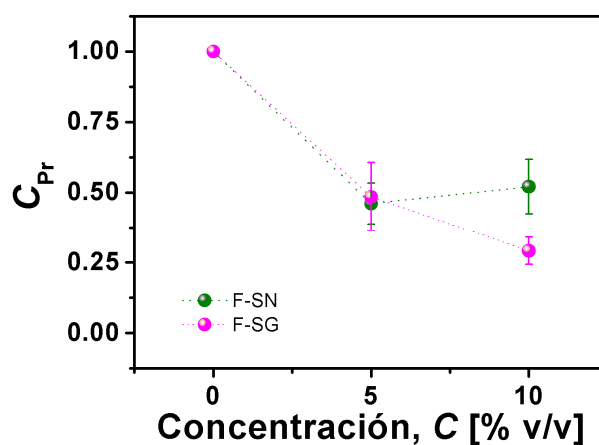


Figura 6.7: Calor específico relativo de los ferrofluidos F-SN y F-SG en función de la concentración a un campo constante de 500 Oe.

Las variaciones del calor específico de los fluidos F-SG y F-SN en función del campo magnético son del orden del error de las mediciones.

En la Tabla 6.5 se muestran los valores calculados de calor específico relativo, a campo nulo y en presencia de campo magnético de los FFs estudiados. Se introduce la variable H_{min} , que representa el campo para el cual se minimiza el calor específico. Las casillas de color celeste claro corresponden a los fluidos cuyas NPs fueron sintetizadas por molienda, las de color celeste de intensidad intermedia a las sintetizadas por sol-gel y el celeste más oscuro a las sintetizadas por co-precipitación.

Tabla 6.5: Magnetización de saturación específica de las nanopartículas, tamaño de partícula, concentración de los ferrofluidos, calor específico relativo al kerosén en presencia y ausencia de campos magnéticos y campos para los cuales el calor específico se minimiza.

Fluido	σ_s [emu/g]	D_p [nm]	C [% v/v]	$C_{pr}(H = 0)$ [s. u.]	$C_{pr}(H \neq 0)$ [s. u.]	H_{min} [Oe]
F-SN	50,0	250	5	(0,50 ± 0,05)	(0,50 ± 0,05)	-
			10	(0,5 ± 0,1)	(0,5 ± 0,1)	-
F-SG	30,4	250	5	(0,5 ± 0,1)	(0,5 ± 0,1)	-
			10	(0,30 ± 0,05)	(0,30 ± 0,05)	-
F-PN	36,7	80	5	(0,5 ± 0,05)	(0,044 ± 0,003)	≥ 400
			10	(0,39 ± 0,05)	(0,06 ± 0,02)	≥ 400
F-MN	5,8	50	5	(0,87 ± 0,01)	(0,06 ± 0,03)	≥ 200
			10	(0,31 ± 0,01)	(0,05 ± 0,03)	≥ 200

Este estudio indica que la inclusión de Gd también modifica el calor específico, además de la conductividad y de la difusividad térmicas, disminuyéndolo, y mejorando así aún más sus propiedades térmicas. Una de las consecuencias más interesantes es que si se quiere entregar al fluido la mínima energía para incrementar en 1 °C su temperatura, es conveniente utilizar el FF con NPs de ferrita de Ni dopadas con Gd (F-SG) y de concentración de 10 % v/v.

De este estudio también se puede concluir que el efecto magnetocalórico que produce el Gd al incluirse en la estructura de la ferrita de Ni, es una contribución novedosa al estado del arte de las aleaciones magnetocalóricas, que puede estar asociado al calor específico del ferrofluido.

6.6.4 Influencia del método de preparación de las nanopartículas en la conductividad y la difusividad térmicas de los ferrofluidos preparados

En el apartado anterior se investigó el efecto del dopaje con Gd en la ferrita de Ni en las propiedades térmicas, encontrando que dicha modificación incrementa la conductividad y difusividad térmica de los ferrofluidos en presencia de campo magnético y el calor específico. En esta sección, se busca estudiar si el método de síntesis de las NPs constituyentes influye en la conductividad y la difusividad de los FFs.

Para ello se comparan las propiedades térmicas de los ferrofluidos F-PN con las de los fluidos F-MN, cuyas partículas se prepararon por el método químico de co-precipitación y por molienda, respectivamente, y que poseen tamaños de partículas coincidentes dentro de la desviación estándar de sus distribuciones, a saber (80 ± 40) nm para F-PN y (50 ± 10) nm para F-MN.

En la Figura 6.8 se grafican los incrementos en conductividad y la difusividad térmica relativa, a campos nulo y máximo, de los fluidos F-PN y F-MN para concentraciones de 5 y 10 % v/v.

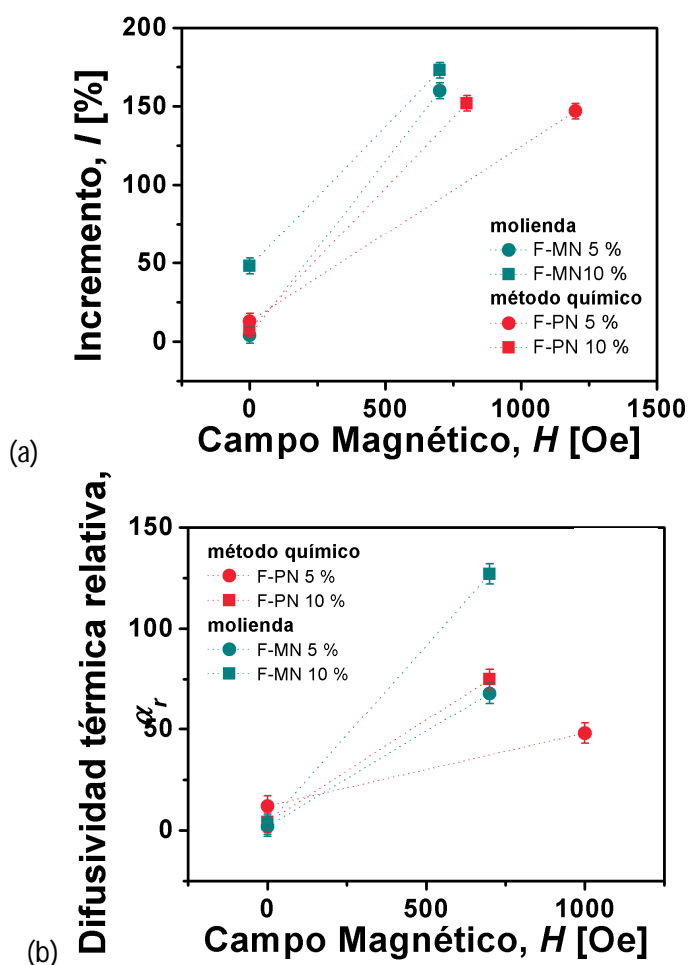


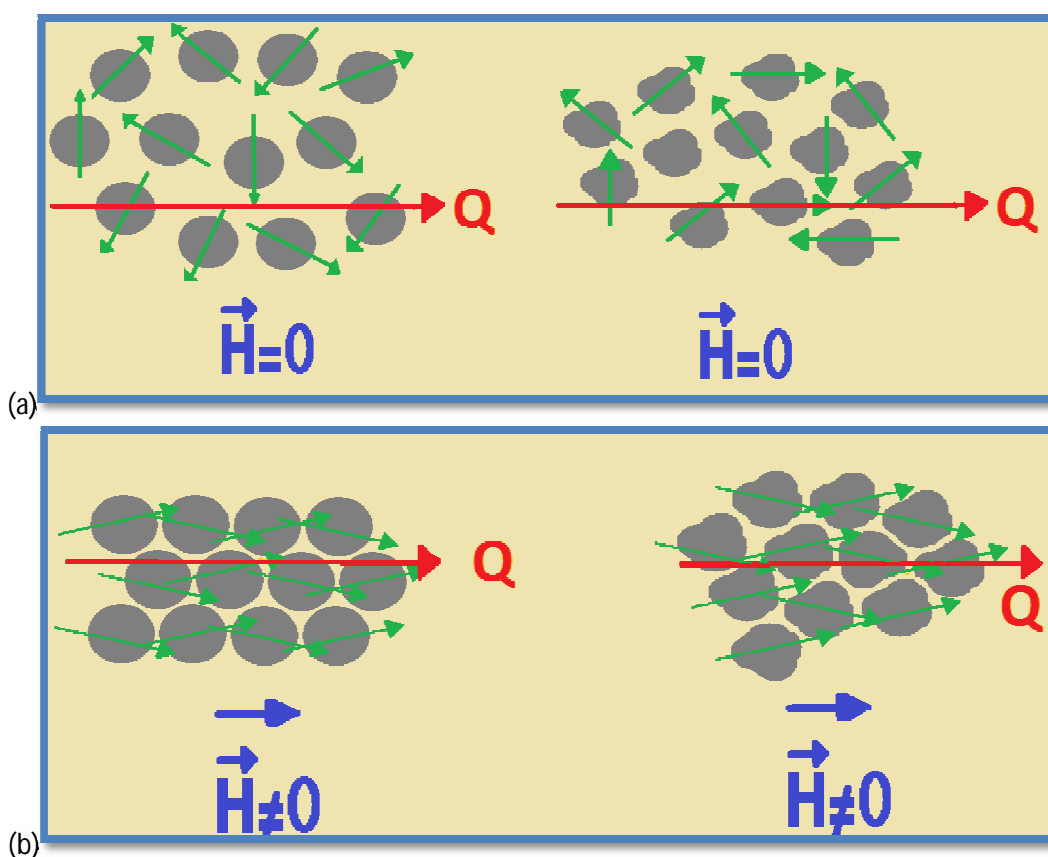
Figura 6.8: Valores de incremento en la conductividad térmica (a) y de la difusividad térmica relativa (b) de los ferrofluidos F-PN y F-MN de concentraciones de 5 y 10 % v/v, a campo nulo y para el valor de campo tal que los incrementos obtenidos son máximos.

De la Figura 6.8 se ve claramente que si bien a campo nulo todos los FFs (F-PN y F-MN) tienen la misma difusividad térmica, el fluido F-MN 10 % tiene una conductividad térmica superior. Por otra parte, en presencia de campo magnético, los FFs cuyas partículas se sintetizaron por molienda, alcanzan incrementos de conductividad y difusividad mayores a los de los FFs con NPs preparadas por método químico, alcanzándose a 700 Oe un incremento del 173 % para el fluido F-MN concentrado, superando al 150 % del F-PN. Este efecto es una evidencia de que las interacciones de la superficie rugosa de las NPs provenientes de molienda también favorecen el incremento en conductividad térmica.

Respecto a los máximos en función de la concentración, se puede notar que la conductividad máxima del fluido con NPs preparadas por molienda es del mismo orden para ambas concentraciones, mientras que la máxima difusividad del FF concentrado es aproximadamente el doble que la del diluido.

Del análisis realizado en este apartado, relativo al efecto del método de síntesis, se puede decir que, en vistas de incrementar la conductividad y la difusividad térmica de los FFs, es más conveniente sintetizar las NPs por el método de molienda. En cuanto a la concentración, para maximizar la conductividad es más apropiado utilizar el FF diluido ya que el máximo valor obtenido es el mismo y se utiliza de esta manera menos material, mientras que para maximizar la difusividad, es conveniente el fluido más concentrado.

Las modificaciones en la conductividad y difusividad de los fluidos al modificar el método de síntesis de las NPs se pueden explicar, en primera aproximación, teniendo en cuenta la morfología regular de las NPs preparadas por métodos químicos y la morfología irregular y la rugosidad de las superficies de las NPs provenientes de molienda, tal como se muestra en el modelo ad-hoc cualitativo ad-hoc representado en el Esquema 6.3.



Esquema 6.3: Efecto en la conductividad y difusividad térmica de los ferrofluidos, cuando las partículas se sintetizan por método químico (a) y por molienda (b). Otras especificaciones como en Esquema 6.2.

Del Esquema 6.3 se puede ver que al aplicar el campo magnético, las NPs preparadas por molienda se pueden reacomodar de diversas maneras al tener formas más irregulares, incrementando la cooperación entre ellas. De esta manera, dejan menos espacio de fluido libre que las NPs cuando tienen -todas- la misma morfología, contribuyendo a una mayor conductividad.

Es importante notar también que para los ferrofluidos de NPs preparadas por molienda, no se requiere que se incremente el campo para maximizar la conductividad y la difusividad de los mismos al disminuir la concentración. Esta

diferencia en el comportamiento, respecto de los FFs preparados con NPs sintetizadas con métodos químicos, puede atribuirse también al efecto mostrado en el Esquema 6.3 ya que las NPs molidas poseen superficies más rugosas y son de morfologías irregulares, requiriendo así campos magnéticos similares para producir los efectos de maximización, incluso al disminuir la concentración del 10 a 5 % v/v.

Tal como se supuso para el modelo de incremento de conductividad térmica en función del campo aplicado, en este caso tampoco el modelo tiene en cuenta la polidispersión de las partículas, lo cual contribuiría a incrementar aún más el efecto en cuestión.

6.6.5 Otras observaciones

Es preciso mencionar que se sabe que las propiedades de las suspensiones dependen del tamaño de partícula³². Por ejemplo, Chopkar *et al*³³, fueron los primeros en mostrar experimentalmente que la conductividad térmica de los nanofluidos de Al70Cu30 depende fuertemente del tamaño de partícula. Además, sus estudios muestran una relación no lineal entre la conductividad y el tamaño de partícula en el rango de diámetros pequeños, entre 10 y 80 nm. Chon *et al*³⁴ y Hong *et al*³⁵ también observaron que la conductividad térmica es dependiente del tamaño de las nanopartículas y más recientemente Kim³⁶ y Patel *et al*¹⁰ mostraron que ésta incrementa linealmente con la disminución del tamaño de partícula, estableciendo que no existe correlación teórica o empírica que pueda explicar dicho comportamiento, el cual tampoco es predecible con el modelo de Maxwell¹⁸.

En vista de estos antecedentes es de gran interés estudiar el efecto de la disminución del tamaño de partícula en la conductividad térmica de ferrofluidos de ferrita de Ni basados en kerosén. Para ello, se realizaron las mediciones de conductividad y difusividad térmicas de los ferrofluidos de ferrita de Ni sintetizados por co-precipitación, cuyo tamaño promedio es de 80 nm, con el fin de comparar los resultados con aquellos obtenidos para los fluidos F-SN (270 nm), cuyas partículas están preparadas también por un método químico, el cual, si bien no es el mismo, produce partículas cuyas superficies también están libres de defectos y son de elevada cristalinidad.

En la Figura 6.9 se muestran el incremento de conductividad (a) y la difusividad relativa (b) de los ferrofluidos F-PN de 5 y 10 % v/v de concentración, con NPs preparadas por co-precipitación, junto a los resultados de los fluidos F-SN, en función de la concentración y del campo magnético.

De la Figura 6.9 (a) se puede decir que los fluidos F-PN a campo nulo presentan una conductividad menor a la de los FFs de partículas más grandes (F-SN), mientras que ésta es mayor en presencia de campo magnético aplicado. El máximo incremento alcanzado para el ferrofluido concentrado es de 150 %, considerablemente mayor al incremento máximo obtenido para F-SN de igual concentración (60 %).

De la Figura 6.9 (b) se puede decir que la difusividad térmica de los fluidos F-PN es mayor tanto en presencia como en ausencia de campo a la de los fluidos F-SN, aunque el efecto es significativamente mayor en presencia de campo magnético, siendo el valor de difusividad relativa del FF con NPs de 80 nm hasta

40 veces mayor que el del fluido con partículas de 270 nm. Los valores de los parámetros de interés se presentan en las Tablas 6.3 y 6.4.

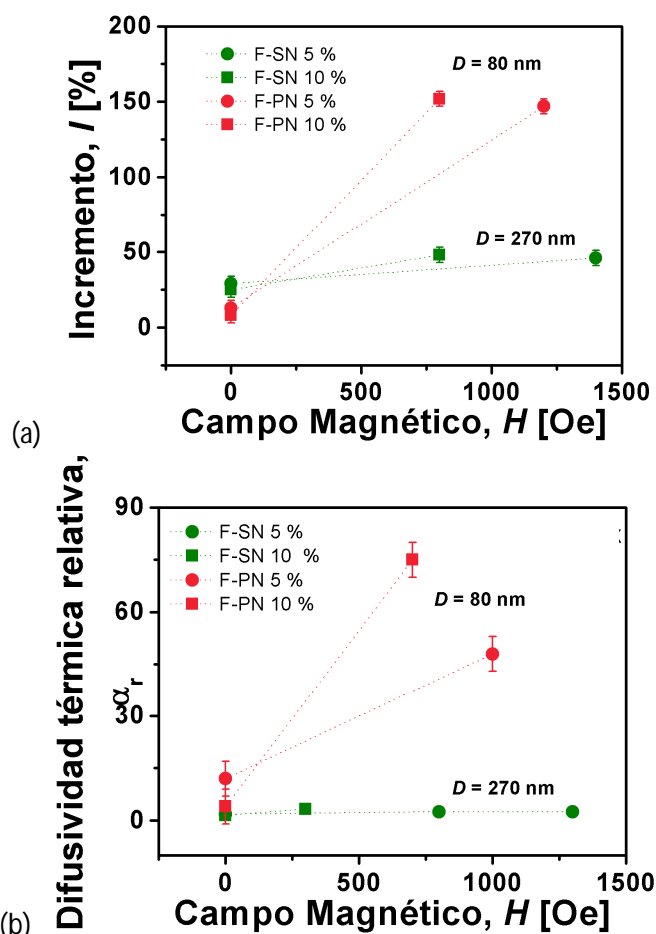
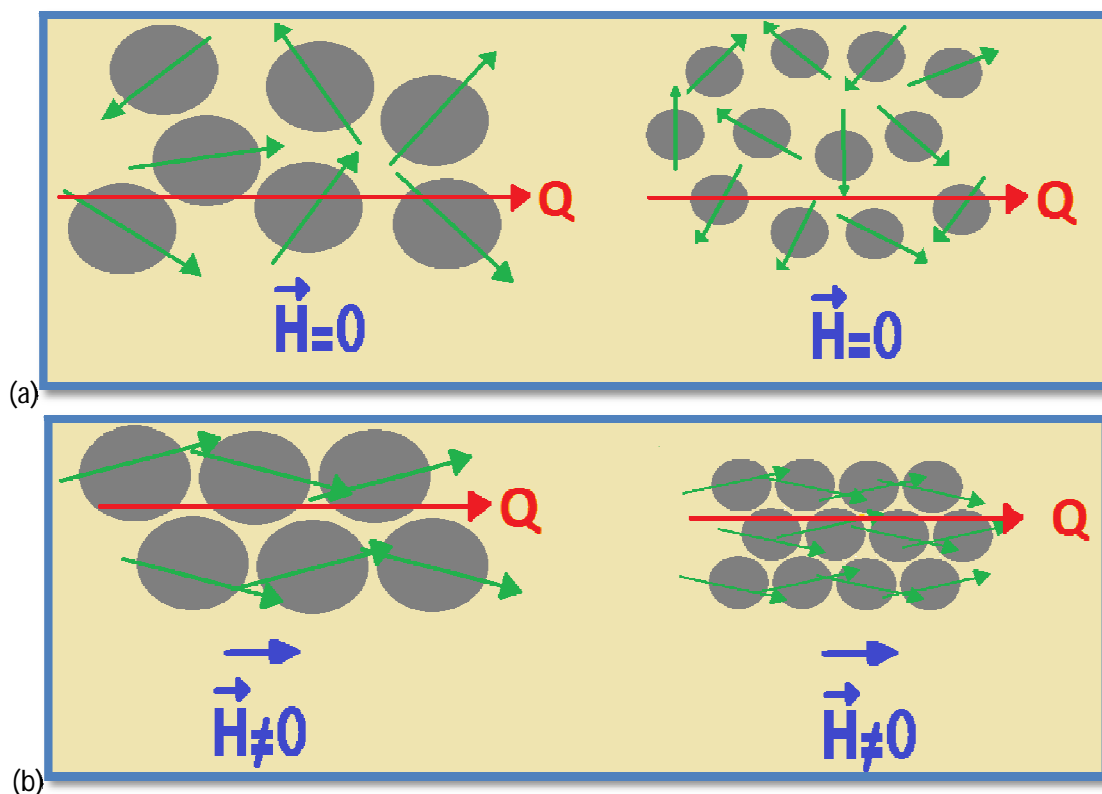


Figura 6.9: Valores de incremento en la conductividad térmica (a) y de difusividad térmica relativa (b) de los ferrofluidos F-SN y F-PN de concentraciones de 5 y 10 % v/v, a campo nulo y para el valor de campo tal que los incrementos obtenidos son máximos.

Este efecto puede explicarse teniendo en cuenta los espacios libres de líquido, ya que éstos dificultan la transmisión del calor. En el Esquema 6.4 se representa otro modelo cualitativo ad-hoc en el que se explica tal comportamiento.

En el Esquema 6.4 (a) se puede ver que en ausencia de campo magnético, cuando el FF está compuesto de NPs grandes hay menos espacio para el fluido base que cuando está compuesto de NPs pequeñas. En la parte (b) del Esquema, se ve claramente que al aplicar el campo magnético las NPs magnéticas se empaquetan, dejando más espacios libres de fluido las partículas más grandes que las pequeñas.



Esquema 6.4: Efecto de la disminución del tamaño de las NPs sobre la conductividad y difusividad térmica de los FF en ausencia (a) y presencia (b) de campo magnético. Otras especificaciones como Esquema 6.2.

Estudiando este aspecto, se pudo verificar lo observado por Kim³⁶ y Patel¹⁰, acerca de que el incremento en la conductividad es mayor al disminuir el tamaño de las NPs, aunque, a diferencia de sus resultados, en este caso sólo sucede en presencia de campo magnético. Es preciso hacer la salvedad de que las partículas preparadas por sol-gel y con las cuales se preparó el fluido F-SN, están tratadas térmicamente y las del fluido del tipo F-PN no lo están; por ende, tienen tendencia a la aglomeración. Este efecto es el factor principal de la gran diferencia entre la conductividad de éste fluido y otro de NPs de menor tamaño, sin tratamiento térmico.

6.6.6 Calor específico de ferrofluidos en presencia de campo magnético

A través de la ecuación (6.4), se pudo calcular el calor específico a presión constante de los FF estudiados. En esta sección se comparan los valores de calor específico de los FFs cuando las NPs son de diferentes tamaños medios. Para ello se estudia el valor de C_p de los fluidos del tipo F-PN y F-MN para compararlo con los FFs ya estudiados del tipo F-SN.

En la Figura 6.10 se muestra el calor específico relativo al kerosén de los ferrofluidos F-MN, de concentraciones 5 y 10 % v/v, en función del campo magnético aplicado.

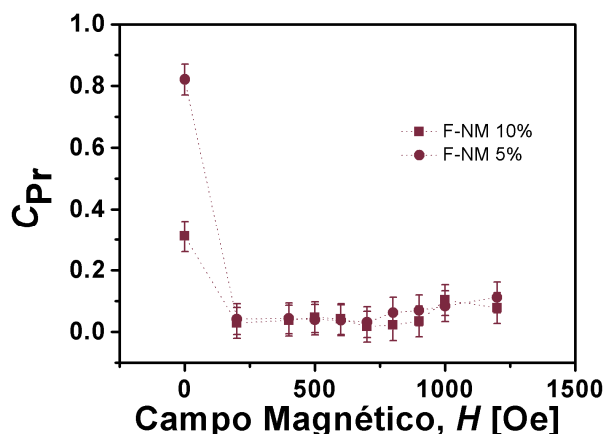


Figura 6.10: Calor específico relativo de los ferrofluidos F-MN de concentraciones 5 y 10 % v/v, en función del campo magnético aplicado.

De la Figura 6.10, se puede ver que el calor específico disminuye al incorporar las partículas y que, a campo nulo, también disminuye para mayor concentración, tal como sucede para el FF de NPs preparadas por sol-gel (ver Figura 6.7). Sin embargo, la disminución del valor de C_{Pr} es más pronunciada al aplicar el campo magnético, manteniéndose aproximadamente constante –dentro del error- al incrementar el campo magnético.

El valor del calor específico relativo promedio en presencia de campo magnético, es de $(0,05 \pm 0,03)$ para el FF concentrado y resulta indistinguible con el del FF diluido. Además, estos valores resultan idénticos a los calculados para los ferrofluidos F-PN (ver Tabla 6.5), motivo por el cual, no hay efecto alguno significativo del método de síntesis (superficie de las partículas) sobre el calor específico. La única ventaja que presentan los FF preparados con NPs de molienda, es que se puede minimizar el calor específico con campos de intensidades a partir de 200 Oe, valor mínimo menor que el requerido para minimizar el valor de C_P del ferrofluido F-PN (400 Oe).

De la Tabla 6.5, se puede notar que en presencia de campo magnético estos valores de calor específico de los ferrofluidos F-PN y F-MN disminuyen al mismo valor y que en ausencia de campo los ferrofluidos de NPs de tamaño mayor (F-SN y F-GN) poseen un menor calor específico a baja concentración (5 % v/v).

6.7 Discusión

6.7.1 Mecanismos de conducción del calor. Estado del arte

Sobre la base de los trabajos de Ji-Hwan Lee³⁷, Xiang Qi Wang³⁸ y Nkurikiyimfura *et al*¹⁸ se puso de evidente manifiesto que en los nanofluidos hay diversos mecanismos responsables de la conducción del calor.

En primer lugar, se puede mencionar el modelo clásico del medio efectivo de Maxwell¹⁸. Éste asume que la conductividad térmica de los ferrofluidos depende de la fracción volumétrica de NPs (ϕ) y esto es así sólo cuando esta fracción es baja y el cociente entre la conductividad de las partículas con respecto al fluido es alto. De acuerdo al modelo de Maxwell, la conductividad térmica, k , de un nanofluido, cuyas NPs tienen una conductividad k_p y cuyo fluido tiene una conductividad k_f , está dada por:

$$k = k_l \cdot \left(\frac{k_p + 2k_l + 2\varphi \cdot (k_p - k_l)}{k_p + 2k_l - \varphi \cdot (k_p - k_l)} \right) \quad (6.5)$$

Sin embargo, la mayoría de los resultados experimentales muestran que la conductividad térmica de los nanofluidos depende además de otros parámetros, tales como el tamaño de partícula, la temperatura del fluido y la acidez, entre otros. En particular, en este Capítulo, se vio que la conductividad de los fluidos estudiados depende, además de la concentración y el tamaño de las NPs, de la morfología y rugosidad de la superficie de las partículas, y del campo magnético externo aplicado (directamente relacionado con la interacción magnética entre las NPs). Esto implica que la teoría clásica del medio efectivo no puede predecir algunas de las nuevas características de la conductividad térmica de los nanofluidos estudiados.

Diversos investigadores propusieron nuevos conceptos y mecanismos detrás del comportamiento de la conductividad térmica de los nanofluidos, para considerar la influencia de los diversos parámetros involucrados en ausencia de campo magnético, modificando la expresión de Maxwell.

Hamilton y Crosser³⁹ propusieron un modelo para mezclas sólido-líquidas cuando las partículas no son esféricas. Yu *et al*⁴⁰ mostraron experimentalmente la existencia de una capa ordenada de moléculas de líquido en la interfase sólido-líquido, predicha en los años '80. Esa estructura de nanocapa fue introducida por Keblinski *et al*⁴¹, quienes estimaron el límite superior de conductividad con el efecto de nanocapa, asumiendo que la conductividad térmica de la nanocapa líquida es la misma que la de la NP sólida. Además, Yu y Choi⁴² propusieron que el concepto de nanocapa actúa como un puente térmico entre una NP y el líquido en *bulk*. Basados en este nuevo mecanismo, Yu y Choi desarrollaron un modelo de Maxwell renovado para la conductividad térmica efectiva de nanofluidos que contienen nanopartículas esféricas con una nanocapa ordenada. Ellos explicaron el concepto de puente térmico con partículas no esféricas y renovaron el modelo de Hamilton-Crosser⁴³ con la siguiente expresión para la conductividad de los nanofluidos:

$$k = k_l \cdot \left(\frac{k_{pe} + 2k_l + 2\varphi \cdot (1-\beta)^3 (k_{pe} - k_l)}{k_{pe} + 2k_l - \varphi \cdot (1+\beta)^3 (k_{pe} - k_l)} \right) \quad (6.6)$$

En esta expresión, $\beta = h/r_p$ es el cociente entre el ancho de la nano-capa (h) y el radio original de la NP (r_p) y k_{pe} es la conductividad efectiva de las NPs, la cual está dada por:

$$k_{pe} = k_l \cdot \left(\frac{2(1-\gamma) + (1+\beta)^3 (1+2\gamma)\gamma}{(\gamma-1) + (1+\beta)^3 (1+2\gamma)} \right)$$

En esta última expresión, γ es el cociente entre la conductividad térmica de la de las NPs y de la nanocapa.

En segundo lugar, cabe mencionar que las teorías del medio efectivo asumen que las partículas son estacionarias en un fluido y no pueden explicar el comportamiento del valor de k dependiente de la temperatura y del tamaño de partícula que presentan los fluidos. Una suspensión estática de partículas de

tamaño nanométrico es diferente a una con partículas de tamaño micro o milimétrico, en el que las NPs están constantemente en movimiento aleatorio, incluso si el fluido *bulk* es estacionario. Por este motivo, hay una diferencia fundamental en los mecanismos de transporte de calor en nanofluidos asociados a los efectos dinámicos (en ausencia de campo magnético).

Se espera que el movimiento browniano, por el cual las partículas se mueven en un líquido y facilitan el transporte de calor directo del tipo sólido-sólido entre cada partícula, incremente la conductividad térmica de los nanofluidos. Se cree que la contribución del movimiento browniano a la conductividad térmica aumenta con la temperatura y con la disminución del tamaño de partícula. Shukla *et al*⁴⁴ propusieron la siguiente ecuación para la conductividad térmica de ferrofluidos, basados en el movimiento browniano de las nanopartículas en un líquido homogéneo y el modelo de Maxwell:

$$k = \left(\frac{k_p + 2k_l + 2\varphi(k_p - k_l)}{k_p + 2k_l - \varphi(k_p - k_l)} \right) + \frac{A\varphi(T - T_0)}{\mu r_p^4} \quad (6.7)$$

donde A es una constante cuyo valor se ajustó con información experimental y toma el valor de $7 \cdot 10^{-36}$, μ es el coeficiente de viscosidad dinámica y T_0 es una temperatura de referencia igual a 294 K. Estos autores encontraron un acuerdo razonable entre los valores predichos y los datos experimentales. Se puede notar que el primer término representa la contribución debido al modelo macroscópico de Maxwell, mientras que el segundo término representa la contribución debida al movimiento browniano de las nanopartículas.

Sin embargo, en presencia de campo magnético, el mecanismo que influencia a la conductividad es la agregación de las NPs. Incluso en ausencia de campo magnético, la agregación es una propiedad inherente de las partículas, tanto de las que están dispersas en líquido como en polvo seco, debido a la fuerza de Van der Waals. Keblinski *et al*⁴¹ conceptualizaron el *clustering* de nanopartículas como un mecanismo de incremento de conductividad térmica de nanofluidos, asumiendo que los *clusters* de NPs proveen caminos locales de percolación para el transporte rápido de calor e incrementan la fracción volumétrica efectiva de NPs. Además, Wang *et al*⁴⁵ desarrollaron un modelo de fractales para predecir la conductividad de los nanofluidos conteniendo *clusters* de NPs. Prasher *et al*^{46,47} estudiaron los efectos de agregación sobre el valor de k de los nanofluidos y mostraron que la constante de tiempo de agregación decrece rápidamente con la disminución del tamaño de las NPs y que los incrementos en conductividad son mayores si aumenta el nivel de agregación, estabilizando los fluidos a un nivel óptimo de agregación. Sin embargo, Xuan *et al*⁴⁸ simularon el movimiento browniano y la agregación de NPs y mostraron que la agregación de NPs reduce la k de los nanofluidos debido a que el movimiento aleatorio de los agregados es menor que los de las nanopartículas sueltas. Estos dos últimos comportamientos mencionados indican que hay una competencia entre el tamaño y la cantidad de los *clusters* en relación al tamaño y la cantidad de NPs sueltas, en ausencia de campo magnético. Sin embargo, esta agregación puede ser más determinante de los incrementos en conductividad térmica en presencia de campo magnético, cuando éste las orienta, ordena y agrega de acuerdo a la intensidad y

en la dirección del mismo, favoreciendo más aún el incremento de conductividad (ver Esquema 6.2).

En su trabajo "*Effect of chain-like magnetite nanoparticle aggregates on thermal conductivity of magnetic nanofluid in magnetic field*", Nkurikiyimfura *et al*⁴⁹, explican el incremento de la conductividad térmica de ferrofluidos de magnetita basados en aceite en función de campo magnético con un modelo de agregación en el que la concentración volumétrica del FF se incrementa en presencia de campo magnético. El modelo usado fue propuesto por Jian Li *et al*⁵⁰ y considera la similitud entre la agregación de las partículas magnéticas en un fluido bajo la influencia del campo magnético y la compresión de un gas. De esta manera, se explicó exitosamente el comportamiento observado de la conductividad térmica en función del campo magnético. Estos autores propusieron que el ferrofluido de nanopartículas, en presencia de campo se comporta como un ferrofluido de nanoagregados con una concentración volumétrica de agregados dada por:

$$\varphi_a = (\varphi_m - \varphi_h) \cdot \tanh(\kappa\varphi\varepsilon) + \varphi_h \quad (6.8)$$

donde φ_m es la máxima carga de NPs, κ es el parámetro de compresión, ε es el parámetro efectivo de Langevin (definido como el cociente entre la energía de interacción de las NPs con el campo magnético local y su energía térmica, $k_B T$) y φ_h es la fracción de volumen hidrodinámico de las NPs:

$$\varphi_h = \varphi \left(\frac{d+\delta}{d} \right)^3$$

donde δ es el espesor del recubrimiento de la NP y d , el diámetro de la misma.

La inducción magnética local está dada por:

$$B = \mu_0 \cdot (H + (4\pi M_L / 3))$$

con M_L igual a la magnetización de Langevin, dada por la expresión:

$$M_L = \varphi M_S L(x)$$

$$x = \mu_0 \pi M_S d^3 H / 6 k_B T$$

y donde L es la función de Langevin ($L(x) = \tanh(x) - (1/x)$).

Cabe aclarar que este modelo puede explicar el comportamiento de la conductividad térmica en función del campo magnético únicamente hasta alcanzar el máximo, ya que luego se llega a una saturación y la conductividad comienza a disminuir respondiendo a otro proceso físico.

6.7.2 Modelos propuestos

Conductividad térmica y la concentración de los ferrofluidos

Teniendo en cuenta el estado del arte, se propuso calcular la conductividad en función de la concentración (en ausencia de campo magnético) predicha por los distintos modelos descritos en la sección 6.7.1 para los ferrofluidos estudiados en este capítulo y se agregó además, una propuesta que combina el modelo propuesto

por Yu y Choi⁴² con la adición de la contribución propuesta por Shukla⁴⁴ (ver ecuaciones (6.6) y (6.7), respectivamente). Esta nueva expresión resulta:

$$k = \left(\frac{k_{pe} + 2k_l + 2\varphi \cdot (1-\beta)^3 (k_{pe} - k_l)}{k_{pe} + 2k_l - \varphi \cdot (1+\beta)^3 (k_{pe} - k_l)} \right) + \frac{C\varphi (T - T_0)}{\mu r^4} \quad (6.9)$$

Con la ecuación (6.9) para la conductividad térmica de fluidos, se considera tanto a la nanocapa que rodea al surfactante que recubre las NPMs -y que en este caso es el ácido oleico- como al movimiento browniano, de las NPs en el fluido.

En la Figura 6.11 se grafica la conductividad térmica que predicen los modelos de Maxwell, Yu y Choi, (ecuaciones 6.5, 6.6 y 6.7, respectivamente) para el fluido de ferrita de F-MN, el modelo combinado propuesto en esta Tesis (dado por la ecuación 6.9) y los datos experimentales correspondientes a la conductividad en función de la concentración.

Los cálculos se realizaron con los siguientes valores de los parámetros:

- Conductividad térmica de la ferrita de Ni: $k_p = 8,75 \text{ W/}^\circ\text{Cm}^{51}$
- Conductividad térmica de la nanocapa de oleico: $k_{oleico} = 0,145 \text{ W/}^\circ\text{Cm}^{24}$
- Altura de la nanocapa de oleico: $h = 2 \text{ nm}$
- Coeficiente de viscosidad dinámica del kerosén: $\mu = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}$
- Cociente entre la conductividad del surfactante (oleico) y de las NPMs: $\gamma = 0,017$
- Temperatura ambiente durante las mediciones: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} (278 \text{ K})$

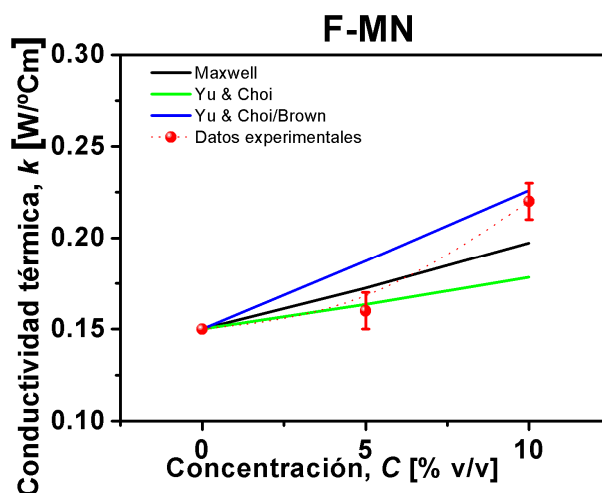


Figura 6.11: Datos experimentales de la conductividad térmica del ferrofluido F-MN en función de la concentración y conductividad térmica predicha por los modelos de Maxwell¹⁸, Yu y Choi⁴², y el modelo combinado de Shukla⁴⁴ con el de Yu y Choi, propuesto en esta Tesis (ecuación 6.9).

El comportamiento de los ferrofluidos F-PN y F-SN no obedece a ninguno de los modelos propuestos. Sin embargo, de la Figura 6.11 se puede decir que el modelo propuesto por Yu y Choi puede explicar el comportamiento de F-MN a una concentración baja (5 % v/v), mientras que al duplicar la concentración el modelo propuesto en la ecuación 6.9 resulta una mejor explicación. Este resultado es esperable, ya que al incrementar la concentración las partículas, éstas están más próximas unas de otras en el fluido y los choques producidos por movimiento Browniano se incrementan notablemente favoreciendo la conducción. El hecho de considerar la capa de oleico, cuya conductividad térmica es menor a la del

kerosén, explica que la conductividad propuesta por el modelo de Yu y Choi sea menor al de Maxwell. Además, es también esperable que ambos ferrofluidos no muestren igual comportamiento, debido a la elevada diferencia de concentración entre ambos, aunque el modelo de Maxwell podría explicar con baja precisión el comportamiento de la conductividad térmica para ambas concentraciones.

Conductividad térmica en función del campo magnético

Para explicar el incremento observado en la conductividad térmica de los ferrofluidos estudiados con el aumento de la intensidad de campo magnético, se utilizó el modelo de agregación de gases propuesto por Jian Li *et al*⁵⁰. Para ello se calculó la concentración de los agregados de NPs en el FF, que varía en función del campo aplicado de acuerdo a la ecuación (6.8), con $\varphi_m = 0,638^{50}$ y la magnetización de Langevin de las NPs aproximada por la magnetización de Langevin de las partículas de diámetro promedio. Para calcular la conductividad térmica se propuso el modelo de Maxwell para un fluido de agregados de concentración φ_a . El parámetro de ajuste fue el coeficiente de compresibilidad, κ .

Los fluidos de baja estabilidad, F-SN y F-SG, no obedecieron a estos modelos, motivo por el cual solo se presentan los resultados de los ajustes para los fluidos F-PN y F-MN.

En la Figura 6.12 se muestran los valores experimentales de conductividad térmica medida para los ferrofluidos F-PN (a) y F-MN (b) de concentraciones 5 y 10 % v/v y los valores predichos por el modelo de Maxwell para agregados, en función de campo magnético.

De acuerdo a la Figura 6.12 (a), los valores experimentales de conductividad y los predichos por el modelo propuesto concuerdan bastante bien para los distintos ferrofluidos. Sin embargo, en el caso de los fluidos con nanopartículas preparadas por co-precipitación los valores de la constante de compresión en función de la concentración no concuerdan con los predichos previamente⁵⁰. Este resultado puede deberse a que el modelo no sea el apropiado o a que los puntos medidos no son suficientes para realizar un buen ajuste.

Según la Figura 6.12 (b), para los fluidos del tipo F-MN de ambas concentraciones los ajustes arrojaron resultados satisfactorios, aunque al disminuir la concentración la constante de compresión resultó similar (dentro del error). Esto se explica nuevamente teniendo en cuenta que en estos ferrofluidos la interacción entre las NPs es muy fuerte, tal como se vio en la sección 6.6.4, haciendo que no se produzcan efectos muy significativos en conductividad al incrementar la concentración en ese régimen.

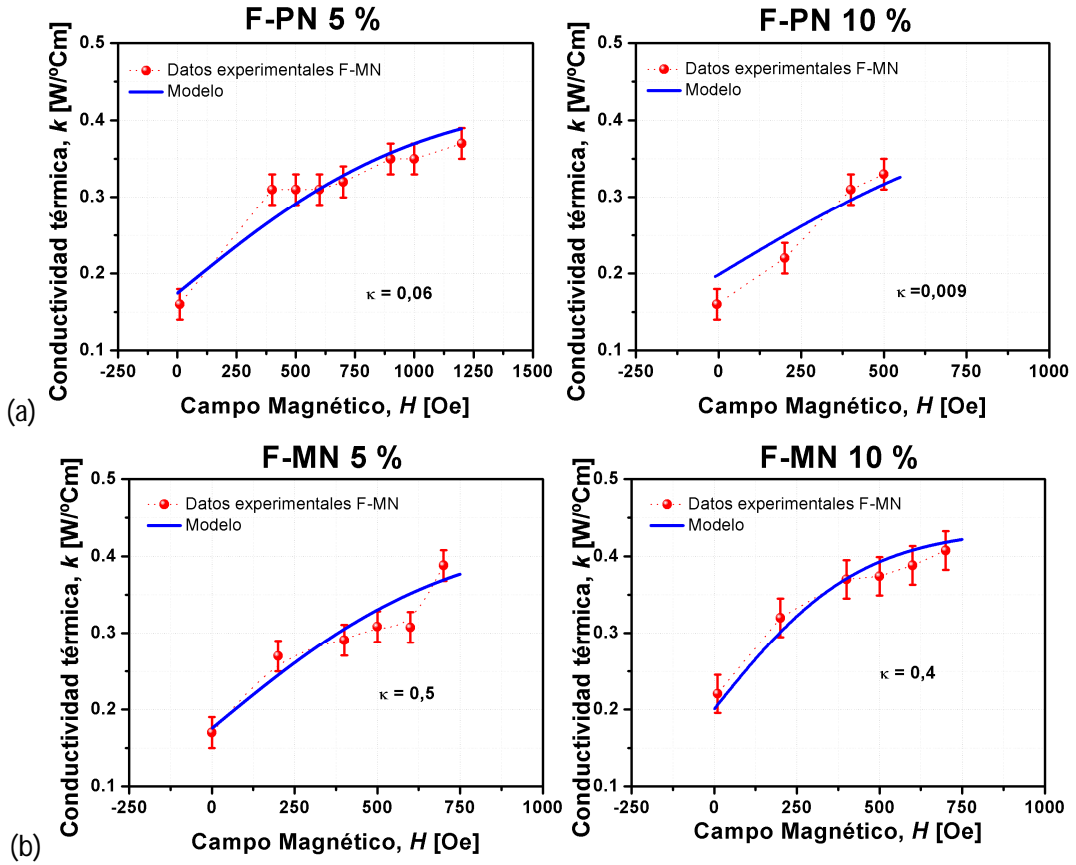


Figura 6.12: Datos experimentales y teóricos de la conductividad térmica de los ferrofluidos F-PN (a) y F-MN (b) en función del campo magnético. La línea llena corresponde al modelo de Maxwell¹⁸ y las ecuaciones propuestas por Jian Li *et al*⁹.

Calor específico y la concentración de los ferrofluidos

Recientemente, Angayarkanni *et al*³¹ mostraron que el calor específico de ferrofluidos de magnetita basados en kerosén disminuye con el incremento de la fracción volumétrica de partícula. En primer lugar, los valores que midieron están en significativo desacuerdo con el modelo teórico clásico de mezclas (ver más abajo Modelo I) -similar al de mezcla de gases ideales-, aunque en buen acuerdo con los modelos derivados de asumir el equilibrio térmico entre las NPs y el medio circundante (ver más abajo Modelo II) -usando las teorías de la mecánica clásica y la estadística-.

Si C_{P-F} , C_{P-NP} y C_{P-FF} son los calores específicos del fluido base, de las NPs y del FF, respectivamente, y, si ρ_F y ρ_{NP} son las densidades de las del fluido base y de las NPs, respectivamente, los Modelos I y II toman las expresiones:

$$\text{Modelo I: } C_{P-FF} = \varphi C_{P-NP} + C_{P-F} (1 - \varphi)$$

$$\text{Modelo II: } C_{P-FF} = \frac{\varphi \rho_{NP} C_{P-NP} + \rho_F C_{P-F} (1 - \varphi)}{\varphi \rho_{NP} + \rho_F (1 - \varphi)}$$

Para estudiar en más detalle la naturaleza del comportamiento del calor específico en función de la concentración (en ausencia de campo magnético) de los

ferrofluidos estudiados en esta Tesis, en la Figura 6.13 se grafican los valores de esta magnitud física, calculados con la ecuación 6.4 y presentados en la Tabla 6.5, correspondientes a los distintos ferrofluidos de ferrita de Ni basados en kerosén. Los valores utilizados para las NPs de ferrita de Ni fueron⁵¹: $C_{P-NP} = 0,640 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, y $\rho_{NP} = 3,9 \text{ g/cm}^3$; para el kerosén: $C_{P-F} = 8,22 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ y $\rho_F = 2,01 \text{ g/cm}^3$.

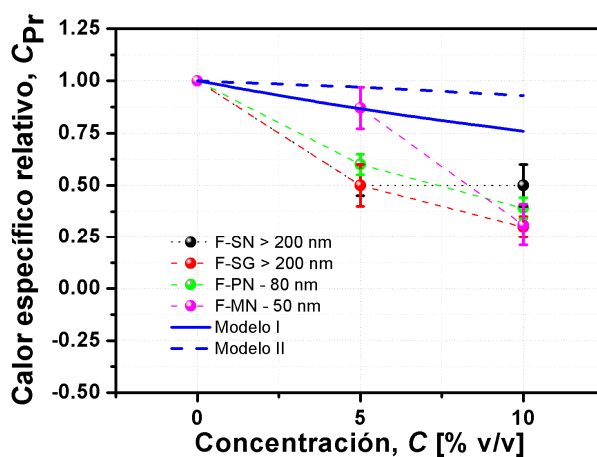


Figura 13: Calor específico relativo en función de la concentración de los FFs estudiados y los Modelos I y II.

La Figura 13 muestra que la variación del calor específico de los fluidos sólo se explica con el modelo II para el FF de baja concentración preparado con NPs de molienda, resultando en buen acuerdo con Higano *et al*⁵² y Angayarkanni *et al*⁵¹, mientras que este modelo no puede explicar el comportamiento medido para los demás fluidos estudiados.

En la Figura 13, además, se puede ver claramente que para concentraciones del 5 % v/v el calor específico relativo disminuye al aumentar el tamaño de las NPs constituyentes, tal como observaron Angayarkanni *et al*⁵¹ -para FF de magnetita basados en kerosén- y Xiong *et al*⁵³ -para NPs de oro de 5 a 50 nm-. Ellos sugirieron que el incremento del valor de C_P en NPs pequeñas está causado por la energía térmica vibracional, que es mayor en la superficie.

6.7.3 Conclusiones y discusión final

Se construyó y calibró un equipo de medición de temperatura en función del tiempo y se lo utilizó exitosamente para determinar la conductividad y difusividad térmica de los ferrofluidos preparados en este capítulo. El mismo permitió caracterizar termomagnéticamente FFs de ferrita de Ni basados en kerosén, tanto en presencia como en ausencia de campo magnético.

En primer lugar, en ausencia de campo magnético se explicó el comportamiento de la conductividad térmica del FF preparado con NPs producidas por molienda en función de la concentración con el modelo clásico de Maxwell, un modelo propuesto por Yu y Choi que considera al surfactante con la propuesta de una nanocapa de fluido que rodea a la NP y una ecuación que combina esta última propuesta con el movimiento browniano, en los distintos regímenes de concentración.

En segundo lugar, se encontró que la conductividad y la difusividad de los ferrofluidos aumentan con el incremento de la intensidad del campo y con el

incremento de la concentración, y que en fluidos de partículas preparadas por métodos químicos, para maximizar la conductividad de los ferrofluidos de menor concentración el campo requerido es mayor que para los fluidos más concentrados. Esto no es así para ferrofluidos sintetizados por molienda, ya que el campo requerido es el mismo para el rango de concentraciones estudiadas.

Se observó además que el incremento en conductividad térmica de los fluidos de NPs preparadas por molienda (~ 170 %) es mayor que el de los fluidos preparados por métodos químicos (~ 50 y 150 %), debido a las elevadas interacciones entre las partículas que producen los defectos existentes en sus superficies, generados durante el proceso de molienda. Los incrementos de difusividad térmica también fueron mayores para ferrofluidos de NPs sintetizadas por molienda, alcanzando valores de difusividad de hasta 70 veces la del kerosén sin partículas.

El comportamiento de la conductividad térmica de los fluidos preparados con las NPs de menor tamaño (< 80 nm), tanto con las de co-precipitación como las de molienda, en función de la intensidad del campo aplicado, se pudieron explicar exitosamente con un modelo de compresión de gases, que propone que el campo magnético aplicado produce un nanofluido de nanoagregados de NPs.

Los ferrofluidos de baja estabilidad, preparados con NPs de gran tamaño (< 200 nm) incrementan también su conductividad en función del campo magnético aunque una tercera parte menos de lo que lo hacen los fluidos más estables. Se pudo verificar además que si se dopa a la ferrita de Ni con Gd la conductividad y la difusividad pueden incrementarse más aún, debido al efecto magnetocalórico producido por dicho catión.

También se pudo calcular el calor específico de los fluidos y se encontró que éste disminuye con la incorporación de las partículas en función de la concentración y aún más en presencia de campo magnético; para concentraciones del 5 % el calor específico coincidió con el valor predicho por la teoría clásica de la mecánica estadística.

Es preciso destacar que todos estos parámetros se pueden controlar y modificar selectivamente en el laboratorio, en función de las aplicaciones. Teniendo en cuenta dichos factores, resulta de gran utilidad volver a remarcar que un incremento en conductividad favorece una mayor entrega/liberación de calor por unidad de temperatura y de distancia, que un incremento de difusividad está relacionado a mayores velocidades de enfriamiento/calentamiento y que una disminución en el calor específico posibilita una disminución de temperatura con menor requerimiento energético.

Las propiedades de conducción y difusión de calor y de capacidad calorífica de los ferrofluidos preparados se maximizan en todo caso con campos menores a 1000 Oe, siendo estos valores fácilmente accesibles con imanes permanentes disponibles comercialmente. Con los fluidos de NPs preparadas por molienda y co-precipitación se pueden desarrollar sencillamente dispositivos de transferencia de calor, colocando en contacto mutuo el objeto que se quiere enfriar/calentar con un ferrofluido y un arreglo apropiado de imanes en contacto con el ambiente o la fuente fría que favorezcan la conducción/disipación de calor.

Los descubrimientos de Philip^{28,54} y de Shima *et al*⁵⁵, mostraron que los nanofluidos magnéticamente ordenados pueden comportarse como un material

multifuncional “inteligente” que funcione como refrigerante y a la vez como *switch* del tipo *on-off*, ofreciendo aplicaciones de gran interés en dispositivos fluidicos micro-electromecánicos o MEMs (por sus siglas en inglés, *Micro-Electro-Mechanical*) y otros dispositivos basados en la nanotecnología de la miniaturización. Estas aplicaciones forman parte de la tecnología de los dispositivos extremadamente pequeños que emergen a la nanoescala como sistemas nanoelectromecánicos o NEMs y a la nanotecnología. Las MEMs se refieren también a las micromáquinas (en Japón) y a las tecnologías de micro sistemas, o MST, por sus siglas en inglés, *Micro System Technologies* (en Europa).

6.8 Referencias

1. Odenbach, S. & Thurm, S. in *Lecture Notes in Physics* **594**, 185–201 (Springer, 2002).
2. Bayat, N. *et al.* in *Colloidal Magnetic Fluids* (ed. Odenbach, S.) **763**, 1–72 (Springer Berlin Heidelberg, 2009).
3. Charles, S. W. in *Ferrofluids* (ed. Odenbach, S.) **594**, 3–18 (Springer Berlin Heidelberg, 2002).
4. E., B. in *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications* (ed. Odenbach, S.) 185–201 (New York: Springer-Verlag, 2002). at <<http://www.amazon.es/Ferrofluids-Magnetically-Controllable-Applications-Lecture/dp/3540439781>>
5. Kuzubov, A. O. & Ivanova, O. I. Magnetic liquids for heat exchange. *J. Phys. III* **4**, 1–6 (1994).
6. Philip, J., Shima, P. D. & Raj, B. Evidence for enhanced thermal conduction through percolating structures in nanofluids. *Nanotechnology* **19**, 305706 (2008).
7. Kolesnichenko, V. L. in *Magnetic Nanoparticles* (ed. Gubin, S. P.) 25–53 (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009).
8. Lo, C.-H., Tsung, T.-T. & Chen, L.-C. Ni Nano-Magnetic Fluid Prepared by Submerged Arc Nano Synthesis System (SANSS). *JSME Int. J. Ser. B* **48**, 750–755 (2005).
9. Vékás, L., Bica, D. & Avdeev, M. V. Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications. *China Particuology* **5**, 43–49 (2007).
10. Patel, H. E., Sundararajan, T. & Das, S. K. An experimental investigation into the thermal conductivity enhancement in oxide and metallic nanofluids. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 1015–1031 (2009).
11. Lee, S., Choi, S. U.-S., Li, S. & Eastman, J. A. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *J. Heat Transfer* **121**, 280 (1999).
12. Wang, X., Xu, X. & S. Choi, S. U. Thermal Conductivity of Nanoparticle - Fluid Mixture. *J. Thermophys. Heat Transf.* **13**, 474–480 (1999).
13. Eastman, J. A., Choi, S. U. S., Li, S., Yu, W. & Thompson, L. J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 718 (2001).

14. Patel, H. E. *et al.* Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2931 (2003).
15. Liu, M.-S., Lin, M. C.-C., Tsai, C. Y. & Wang, C.-C. Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method. *Int. J. Heat Mass Transf.* **49**, 3028–3033 (2006).
16. Jana, S., Salehi-Khojin, A. & Zhong, W.-H. Enhancement of fluid thermal conductivity by the addition of single and hybrid nano-additives. *Thermochim. Acta* **462**, 45–55 (2007).
17. Garg, J. *et al.* Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid. *J. Appl. Phys.* **103**, 074301 (2008).
18. Nkurikiyimfura, I., Wang, Y. & Pan, Z. Heat transfer enhancement by magnetic nanofluids—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **21**, 548–561 (2013).
19. Schmidt, A. J. *et al.* Thermal conductivity of nanoparticle suspensions in insulating media measured with a transient optical grating and a hotwire. *J. Appl. Phys.* **103**, 083529 (2008).
20. Philip, J., Shima, P. D. & Raj, B. Nanofluid with tunable thermal properties. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043108 (2008).
21. Djurek, I. & Djurek, D. Thermal Conductivity Measurements of the CoFe₂O₄ and g-Fe₂O₃ based Nanoparticle Ferrofluids. *Croat. Chem. ACTA* **80**, 529–532 (2007).
22. Fu, H. L. & Gao, L. Theory for anisotropic thermal conductivity of magnetic nanofluids. *Phys. Lett. A* **375**, 3588–3592 (2011).
23. Van Ewijk, G. A., Vroege, G. J. & Philipse, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 31–33 (1999).
24. Kefayati, G. H. R. Lattice Boltzmann simulation of natural convection in partially heated cavities utilizing kerosene/cobalt ferrofluid. *IJST, Trans. Mech. Eng.* **37**, 107–118 (2013).
25. Nieto de Castro, C. a., Li, S. F. Y., Nagashima, A., Trengove, R. D. & Wakeham, W. a. Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 1073 (1986).
26. Solteiro, I. Aceite Vegetal - BIOTEMP® ABB Brasil - Transformadores. 1–39 (2010).
27. Beck, M. P., Yuan, Y., Warriar, P. & Teja, A. S. The effect of particle size on the thermal conductivity of alumina nanofluids. *J. Nanoparticle Res.* **11**, 1129–1136 (2009).
28. Philip, J., Shima, P. D. & Raj, B. Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 203108 (2007).
29. Gavili, A., Zabihi, F., Isfahani, T. D. & Sabbaghzadeh, J. The thermal conductivity of water base ferrofluids under magnetic field. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **41**, 94–98 (2012).
30. Burzo, E., Balasz, I., Deac, I. & Tetean, R. Magnetic properties and magnetocaloric effects in ferrimagnetic compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1109–1112 (2010).

31. Angayarkanni, S. A., Sunny, V. & Philip, J. Effect of Nanoparticle Size, Morphology and Concentration on Specific Heat Capacity and Thermal Conductivity of Nanofluids. *J. Nanofluids* **4**, 1–8 (2015).
32. FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature* **241**, 20–22 (1973).
33. Chopkar, M., Das, P. K. & Manna, I. Synthesis and characterization of nanofluid for advanced heat transfer applications. *Scr. Mater.* **55**, 549–552 (2006).
34. Chon, C. H., Kihm, K. D., Lee, S. P. & Choi, S. U. S. Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al₂O₃) thermal conductivity enhancement. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 153107 (2005).
35. Hong, K. S., Hong, T.-K. & Yang, H.-S. Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 031901 (2006).
36. Kim, S. H., Choi, S. R. & Kim, D. Thermal Conductivity of Metal-Oxide Nanofluids: Particle Size Dependence and Effect of Laser Irradiation. *J. Heat Transfer* **129**, 298 (2007).
37. Lee, J.-H., Lee, S.-H., Choi, C. J., Jang, S. P. & Choi, S. U. S. A Review of Thermal Conductivity Data, Mechanisms and Models for Nanofluids. *Int. J. Micro-Nano Scale Transp.* **1**, 269–322 (2010).
38. Wang, X.-Q. & Mujumdar, A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *Int. J. Therm. Sci.* **46**, 1–19 (2007).
39. Hamilton, R. L. & Crosser, O. K. Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1**, 187–191 (1962).
40. Yu, C.-J., Richter, A. ., Datta, A., Durbin, M. . & Dutta, P. Molecular layering in a liquid on a solid substrate: an X-ray reflectivity study. *Phys. B Condens. Matter* **283**, 27–31 (2000).
41. Keblinski, P., Phillpot, S. ., Choi, S. U. . & Eastman, J. . Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *Int. J. Heat Mass Transf.* **45**, 855–863 (2002).
42. Yu, W. & Choi, S. U. S. The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Maxwell Model. *J. Nanoparticle Res.* **5**, 167–171 (2003).
43. Yu, W. & Choi, S. U. S. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Hamilton-Crosser model. *J. Nanoparticle Res.* **6**, 355–361 (2004).
44. Shukla, R. K. & Dhir, V. K. Study of the Effective Thermal Conductivity of Nanofluids. in *Heat Transfer, Part B* **2005**, 537–541 (ASME, 2005).
45. Wang, B.-X., Zhou, L.-P. & Peng, X.-F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. *Int. J. Heat Mass Transf.* **46**, 2665–2672 (2003).
46. Prasher, R., Phelan, P. E. & Bhattacharya, P. Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid). *Nano Lett.* **6**, 1529–34 (2006).
47. Prasher, R. *et al.* Effect of aggregation on thermal conduction in colloidal nanofluids. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 143119 (2006).
48. Xuan, Y., Li, Q. & Hu, W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. *AIChE J.* **49**, 1038–1043 (2003).

49. Nkurikiyimfura, I., Wang, Y. & Pan, Z. Effect of chain-like magnetite nanoparticle aggregates on thermal conductivity of magnetic nanofluid in magnetic field. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **44**, 607–612 (2013).
50. Jian Li, Yan Huang, Xiaodong Liu, Yueqing Lin, Lang Bai, Q. L. Effect of aggregates on the magnetization property of ferrofluids: A model of gaslike compression.
51. Nelson, A. T. *et al.* Thermal Expansion, Heat Capacity, and Thermal Conductivity of Nickel Ferrite (NiFe₂O₄). *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1559–1565 (2014).
52. Higano, M., Miyagawa, A., Saigou, K., Masuda, H. & Miyashita, H. Measuring the Specific Heat Capacity of Magnetic Fluids Using a Differential Scanning Calorimeter. *Int. J. Thermophys.* **20**, 207–215
53. Xiong, S. *et al.* Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10652–60 (2011).
54. Philip, J., Shima, P. D. & Raj, B. Evidence for enhanced thermal conduction through percolating structures in nanofluids. *Nanotechnology* **19**, 305706 (2008).
55. Shima, P. D., Philip, J. & Raj, B. Magnetically controllable nanofluid with tunable thermal conductivity and viscosity. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133112 (2009).

ANEXO I

Estudio de la distribución catiónica en las ferritas de Li-Mn-Zn sintetizadas por sol-gel

Introducción

Las propiedades físicas en general -y las magnéticas en particular- de una cierta ferrita, están determinadas por su microestructura. Es la distribución de un dado elemento entre ambos sitios catiónicos (los cuales dependen en sí mismos del tamaño de los cationes, la valencia, la magnitud de las ligaduras, la temperatura y la presión) el factor que más afecta a sus propiedades físicas.

Las ferritas de Mn-Zn tienen una estructura de ferrita espinela mixta y luego de la incorporación de nuevos elementos los entornos de los dos sitios cristalográficos (A y B) pueden ser bastante diferentes. Es tan importante determinar los parámetros estructurales la espinela como las ocupaciones de los sitios catiónicos, debido a que la distribución catiónica entre los sitios de red es fundamental para la correlación entre sus propiedades las cuales varían sensiblemente.

Un método confiable para tal determinación es el análisis por el método de Rietveld de los patrones de difracción de rayos X de los polvos de interés¹, en vista de que diferentes autores reportaron el uso exitoso de este análisis para obtener información acerca de distribuciones catiónicas en las redes cristalinas¹⁻⁶.

Consideraciones

Para minimizar las diferencias cuadráticas entre los espectros observados y los espectros calculados, y debido a que para lograr un ajuste aceptable diferentes configuraciones pueden ser efectivas, el método de Rietveld requiere el uso de un modelo de distribución catiónica tan próximo al real como sea posible, de manera que el punto de partida para los refinamientos no sea tan diferente al de los valores convergentes. La distribución o la configuración catiónica particular que da el mejor ajuste de los patrones de difracción experimentales, debe ser apropiada para describir el incremento en la magnetización específica con la inclusión del Li. Ya que la magnetización en un compuesto ferrimagnético está calculada como la diferencia entre el momento magnético de los sitios octaédricos y tetraédricos, el incremento en σ_s puede ser obtenido tanto por un incremento de los momentos B, la disminución de los momentos A, como por ambos efectos.

Para proponer un apropiado modelo de distribución catiónica, se consideraron diversos aspectos.

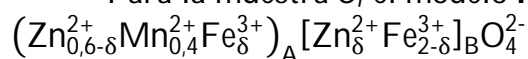
1. El sistema debe ser eléctricamente neutro, esto es, la suma de las cargas iónicas de los cationes en los sitios A y en los sitios B debe ser igual a 8, de manera de neutralizar la carga correspondiente a los cuatro O^{2-} por fórmula unidad.
2. La magnetización de saturación total debe incrementarse con la inclusión de Li (para dar cuenta de los resultados experimentales).
3. Se debe definir un factor de inversión δ ($0 < \delta < 1$) para ambas muestras con el fin de considerar la distribuciones catiónicas de los compuestos $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ y $Li_{0,2}Mn_{0,4}Zn_{0,2}Fe_{2,2}O_4$ por fórmula unidad.

4. Ya que los cationes en la muestra S son diferentes a los de la SL, se deben proponer diferentes modelos para cada sistema.

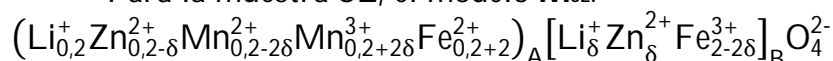
Modelos de distribución catiónica

Luego de diversas propuestas y ajustes que no lograban refinar correctamente las intensidades relativas, los modelos M_S y M_{SL} , fueron los mejores candidatos para ajustar tanto la información magnética como la estructural de los polvos.

Para la muestra S, el modelo M_S :



Para la muestra SL, el modelo M_{SL} :



Los iones de Mn prefieren la coordinación tetraédrica incluso permitiendo algunas ocupaciones octaédricas, mientras que el sistema converge a cero en la ocupación de este catión en el sitio B. Un estado divalente para los iones de Mn fue apropiado para la muestra S, mientras que para la SL se consideraron tanto estados del manganeso divalentes como trivalentes. Por lo tanto, en este caso se tuvo que contemplar también un estado divalente del Fe en los sitios A, de acuerdo al balance natural⁷ $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$. La posibilidad de un estado tetravalente para los iones de Mn se descartó sobre la base de estudios previos realizados por Wende *et al*.⁸

Está aceptado que en ferritas mixtas los iones de Zn ocupan los sitios A. Sin embargo, en este caso se permitió necesariamente la ocupación de los sitios B por los iones de Zn^{2+} , lo cual es un aspecto a destacar.

Refinamientos de los espectros de difracción de rayos X por el método de Rietveld

En los refinamientos realizados en este trabajo, el fondo fue ajustado usando una función polinómica de sexto grado y no se refinaron los parámetros relacionados con las fluctuaciones térmicas, puesto a que su influencia es insignificante comparada a las incertezas introducidas por el refinamiento de los factores de la ocupación. Los valores de los parámetros térmicos fueron tomados de los archivos de los espectros indexados en ICSD: # 28514 para la ferrita de MnZn, # 26170 para ZnO y # 24698 para FeO. Para describir la forma de los picos, se utilizó un perfil pseudo-Voigt TCHZ, función que considera por separado la contribución debido al tamaño de partícula, al ensanchamiento y el ensanchamiento por tensiones (una descripción matemática detallada de la tensión del método de Rietveld se puede encontrar en el libro *The Rietveld Method*⁹). Para explicar la contribución instrumental, se midió un espectro de polvo del silicio (SPI® SRM 640c) en carácter de material de referencia estándar.

Las Tablas I-1 a 3 contienen todos los parámetros y los resultados obtenidos de los refinamientos.

Los valores de tensión calculados mostrados en la Tabla I-3 muestran que la tensión en la muestra con Li es mayor que en la muestra sin Li, de acuerdo a lo observado en la Figura 3.11 del Capítulo 3. Esto provee mayor evidencia de que los iones de litio entraron en la red espinela. Además, se ve que el tamaño de

crystal D_{cs} en la muestra con Li es mayor que el de la muestra sin Li y debido a que las fases secundarias usualmente tienden a prevenir el crecimiento de grano, el incremento de tamaño puede deberse a este factor.

Tabla I-1: Parámetros indicativos de la calidad de los refinamientos (R_{exp} , R_{wp} y GOF) y de los diferentes porcentajes de fases de las muestras S y SL.

Muestra	R_{exp} [%]	R_{wp} [%]	GOF	Ferrite [%]	FeO [%]	ZnO [%]
S	2,93	4,86	1,66	88,7 ± 0,6	10,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1
SL	2,20	3,07	1,40	100,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01

Tabla I-2: Distribución de los diferentes cationes de Li, Mn, Zn y Fe entre los sitios A y B de la espinela de las muestras S y SL

Muestra	Li ⁺		Zn ²⁺		Mn ²⁺		Mn ³⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
S	0,000	0,000	0,273	0,327	0,400	0,000	0,000	0,000	0,327	1,673	0,000	0,000
SL	0,185	0,015	0,185	0,015	0,170	0,000	0,230	0,000	0,000	1,970	0,230	0,000

Tabla I-3: Parámetro de red (a), volumen de celda (V), tamaño de cristal (D_{cs}) y tensión (τ_0) de las muestras S y SL.

Muestra	a [± 0,0001Å]	V [± 1Å ³]	D_{cs} [± 0,2nm]	τ_0 [± 0,001]
S	8,4556	605	57,5	0,029
SL	8,4409	601	84,2	0,059

En las Figuras I-1 (a) y (b) se muestran los espectros de difracción de rayos X de las muestras estudiadas con sus respectivos ajustes por el método de Rietveld. La diferencia entre las intensidades calculadas y observadas se muestra bajo esos patrones.

El valor de R_{wp} está afectado principalmente por dos factores, a saber, el fondo y las fases secundarias. Debido a que se han desarrollado diferentes experimentos en difractómetros convencionales con irradiación de fotones, la contribución del fondo es muy significativa. Por otra parte, considerando que el R_{wp} es un factor global, las fases minoritarias presentes en las muestras también contribuyen a incrementar este valor. Notar que, según la Tabla I-2 el valor de R_{wp} es del orden del 15 % mayor en la muestra sin Li, que contiene fases secundarias.

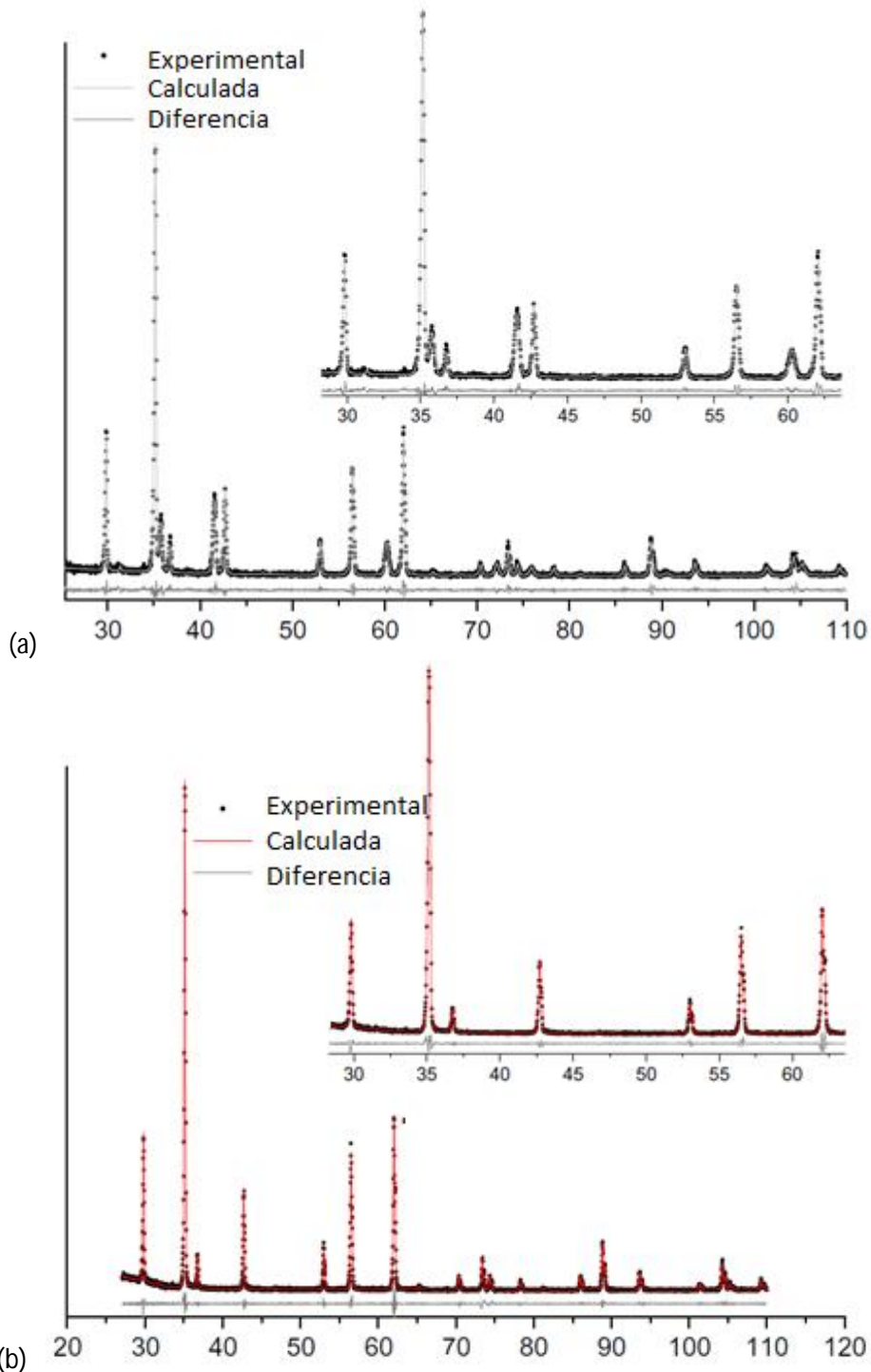


Figura I-1: Difractogramas experimentales (puntos negros), refinamiento de los espectros con el método de Rietveld de la muestra S (línea sólida gris superior (a) y de la muestra SL (línea sólida roja superior (b)). Las líneas grises inferiores representan la diferencia entre el patrón calculado y el observado (línea gris inferior).

Información magnética

Sea σ_S^T la magnetización teórica específica de saturación, calculada con el modelo de distribución catiónica propuesto. Suponiendo que a temperatura ambiente los momentos magnéticos de cada sitio de red están completamente alineados antiparalelos unos con otros, la magnetización de saturación podría ser calculada restando los momentos magnéticos de los sitios B con los sitios A, como se haría a $T = 0$ K.

De acuerdo a esto, se encontró que para la muestra sin Li la magnetización de saturación específica es $\sigma_S^T(S) = (8 - 10 \cdot \delta) \mu_B$, mientras que para la muestra con Li $\sigma_S^T(SL) = (6,9 - 16 \cdot \delta) \mu_B$. Los valores del factor de inversión y los valores calculados para σ_S^T se muestran en la Tabla I-4 con el porcentaje de ferrita y la magnetización de saturación específica corregida de las muestras por fases secundarias.

Table I-4: Factor de inversión (δ), magnetización específica de saturación teórica por formula unidad (σ_S^T), contenido de ferrita (F) y magnetización específica de saturación experimental corregida (σ_S^C), de las muestras S y SL.

Muestra	δ	$\sigma_S^T [\pm 0,01\mu_B]$	$F[\%]$	σ_S^C [emu/g]
S	0,327000	4,73	0,8868	74,7
SL	0,009375	7,25	1,0000	101,5

Incertezas asociadas

Debido a que los momentos magnéticos no están perfectamente alineados a temperatura ambiente, hay un error en el cálculo de la magnetización teórica como la diferencia entre los momentos B y A. La curva FC de magnetización reducida $M(T)/M_0$, de la Figura 3.8 del Capítulo 3, demuestra que la fluctuación de un 12 % en el valor de momento magnético al variar la temperatura entre 4 y 300 K debe ser considerada a la hora de comparar el modelo catiónico propuesto con los datos experimentales.

Un análisis completo de las incertezas fue desarrollado para las magnetizaciones relativas calculada $((M/M_0)_{Calc})$ y experimental $((M/M_0)_{Exp})$. Además de los mencionados efectos térmicos para el error calculado en la magnetización relativa $(\Delta(M/M_0)_{Temperatura})$, el error aportado por el método de Rietveld también se consideró $(\Delta(M/M_0)_{Rietveld})$:

$$\Delta\left(\frac{M}{M_0}\right)_{Calc} = \Delta\left(\frac{M}{M_0}\right)_{Rietveld} + \Delta\left(\frac{M}{M_0}\right)_{Temperatura}$$

La incerteza en las mediciones de magnetización está principalmente influenciada por mediciones de masa $(\Delta(M/M_0)_{Masa})$:

$$\Delta\left(\frac{M}{M_0}\right)_{Exp} = \Delta\left(\frac{M}{M_0}\right)_{Masa}$$

La comparación entre las magnetizaciones relativas experimentales y teóricas con sus respectivas incertezas asociadas se muestra en la Tabla I-5.

Tabla I-5: Comparación entre magnetizaciones relativas experimentales y teóricas y sus incertezas asociadas.

Muestra	$(M/M_0)_{Exp}$	$\Delta(M/M_0)_{Exp}$	$(M/M_0)_{Calc}$	$\Delta(M/M_0)_{Calc}$
S	1,00	0,07	1,00	0,05
SL	1,36	0,09	1,5	0,1

Los valores de magnetización experimental y calculada son indistinguibles dentro del error, validando los modelos catiónicos propuestos para ambas muestras.

Discusión del modelo

Las propiedades magnéticas observadas se explicaron al introducir un modelo de distribución catiónica adecuada, lo cual considera ambos sitios, tanto octaédricos como tetraédricos, para iones de Li.

Bajo las condiciones experimentales descritas de las muestras estudiadas hay una cierta preferencia de los iones de Li y Zn por los sitios A. También se observó la aparición de los iones de Mn^{2+} en los sitios octaédricos. Debido a que la magnetización total es la diferencia $\sigma_B - \sigma_A$, el incremento de la ocupación por Li y Zn en los sitios A, junto con la aparición de Mn^{2+} en sitios octaédricos, (cuyo momento magnético es más grande que Mn^{3+}) incrementó la magnetización neta. El cálculo de δ con los parámetros de Mössbauer presentados en la Tabla 3.3 del Capítulo 3 de la ocupación del Fe en los sitios A y B, se corresponde con los resultados similares obtenidos en los refinamientos por Rietveld ($\delta(S) = 0,36$ y $\delta(SL) = 0,04$).

El modelo completo para distintas concentraciones de Li, se publicó en el trabajo "Cation distribution and magnetic properties of LiMnZn ferrites"⁹.

Referencias

1. Bid, S. & Pradhan, S. . Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method. *Mater. Chem. Phys.* **84**, 291–301 (2004).
2. Bid, S. & Pradhan, S. K. Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by Rietveld's analysis. *Mater. Chem. Phys.* **82**, 27–37 (2003).
3. Wende, C., Olimov, K., Modrow, H., Wagner, F. E. & Langbein, H. Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions. *Mater. Res. Bull.* **41**, 1530–1542 (2006).
4. Bid, S., Sahu, P. & Pradhan, S. K. Microstructure characterization of mechano-synthesized nanocrystalline $NiFe_2O_4$ by Rietveld's analysis. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **39**, 175–184 (2007).
5. Demidzu, H., Nakamura, T. & Yamada, Y. Synthesis and magnetic properties of Li–Mn–Zn spinel oxides. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1816–1821 (2010).
6. Hankare, P. P. *et al.* Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3270–3273 (2009).
7. Wei, Q., Li, J., Chen, Y. & Han, Y. Cation distribution in $NixMn_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites. *Mater. Chem. Phys.* **74**, 340–343 (2002).

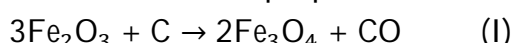
8. Young, R. A. The Rietveld Method. *Oxford University Press* 308 (1995).
9. Arana, M., Galván, V., Jacobo, S. E. & Bercoff, P. G. Cation distribution and magnetic properties of LiMnZn ferrites. *J. Alloys Compd.* **568**, 5–10 (2013).

ANEXO II

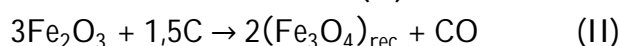
Investigación preliminar de los parámetros de síntesis para la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 en C

En este anexo, se describe el proceso preliminar de caracterización estructural y magnética que permitió ajustar algunos parámetros de síntesis fundamentales, como el tiempo y la atmósfera de molienda, y la cantidad de carbono, debido a que hasta el momento, no se reportó que este método haya sido utilizado para reducir hematita a magnetita a través del C por molienda.

El primer paso fue contemplar la cantidad exacta de C necesario con el fin de estudiar la factibilidad de la reducción propuesta de acuerdo a la reacción (I):



Además, se realizó paralelamente una molienda con una pequeña cantidad de carbono adicional respecto a la reacción I, con el fin de que el exceso de C recubra a las NPs de magnetita, y comparar el efecto de la molienda en función del contenido de C, de acuerdo a la reacción (II):



El adicional de C se introdujo de manera tal que el exceso del mismo se mantenga en la muestra incluso luego de que el proceso de reducción de hematita haya terminado.

La nomenclatura de las muestras molidas hasta 3 horas con los precursores en cantidades relativas de acuerdo a las reacciones esperadas (I) y (II) son CH-I y CH-II, respectivamente.

En la Figura II-1 se muestran los difractogramas de rayos X (a) y los ciclos de histéresis (b) correspondientes a los polvos molidos durante 3 horas, según la cantidad de C.

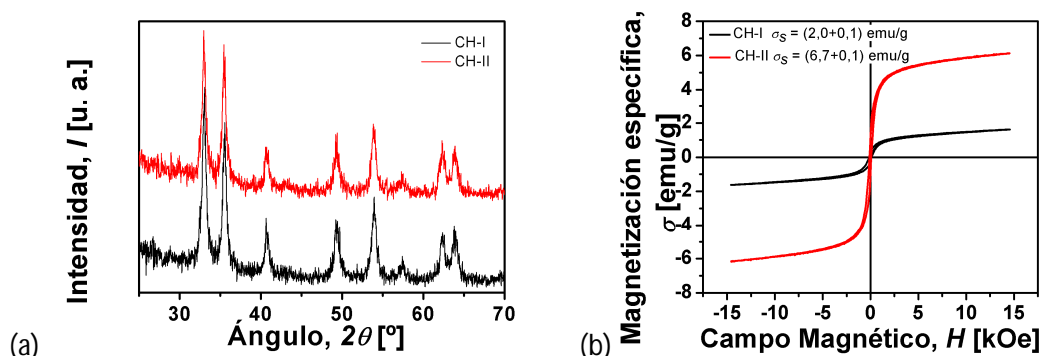


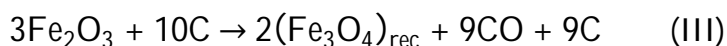
Figura II-1: Difractogramas de rayos X (a) y ciclos de histéresis (b) de los polvos CH-I (negro) y CH-II (rojo), molidos durante tres horas.

De acuerdo a los difractogramas, se puede decir que la única fase cristalina presente en las muestras es la hematita, ya que sólo se observan picos de difracción correspondientes a las reflexiones de la misma, mientras que no hay ningún pico de magnetita, lo cual indica que el tiempo de molienda no fue suficiente para que se produzcan las reacciones esperadas.

Antes de las tres horas de molienda, no se observó el comportamiento ferrimagnético de la magnetita, siendo los ciclos de histéresis de ambas muestras similares. En la Figura II-1 (b) se muestran los ciclos de magnetización en función de campo magnético de los polvos CH-I y CH-II molidos durante tres horas, según ésta, luego de moler durante tres horas se empiezan a observar cambios. Se puede ver un incremento significativo en la magnetización de saturación específica, σ_s , en función del contenido de C y los valores de σ_s son de $(2,0 \pm 0,1)$ emu/g para la muestra CH-I y de $(6,7 \pm 0,1)$ emu/g para CH-II.

El incremento en σ_s , podría estar asociado al comienzo de nucleación de pequeñas cantidades de magnetita o a migraciones de cationes entre sitios intersticiales en cantidades tan pequeñas que no es posible apreciarlas por difracción. El incremento que se manifiesta en la magnetización no parece relacionado con los cambios de masa durante el proceso de formación de la magnetita, ya que la masa disminuye tan sólo un 2,5%, un valor muy inferior al incremento observado. Sin embargo, como se puede ver, el incremento de carbono favoreció a la nucleación, aunque la cantidad de C incorporada a la reacción no resultó suficiente para que cristalizara la magnetita en cantidades apreciables. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la afinidad del C por asociarse al oxígeno libre en el ambiente es mayor que la afinidad del C por el oxígeno presente en la estructura de la hematita, ya que para liberar un oxígeno de la estructura se deben romper enlaces que en el ambiente no existen.

Por este motivo se decidió incorporar a la molienda una atmósfera de Ar, para que el C sólo se asocie al oxígeno proveniente de la hematita, favoreciendo el cambio de fase, e incrementar aún más la cantidad de C, como lo indica la reacción (III):



La nomenclatura de las muestras resultantes de la molienda en Ar se estableció como CH t , donde t es el tiempo de molienda en horas, que tomó los valores: 1, 2, 3 y 6. En la Figura II-2 se presentan los difractogramas de rayos X de los polvos (a) y los ciclos de magnetización específica en función de campo magnético aplicado (b).

Según los espectros de DRX y los ciclos de histéresis medidos la magnetita comienza a formarse a las 6 horas de molienda en atmósfera de Ar, manifestándose en las reflexiones que comienzan a aparecer y en el salto abrupto de la magnetización de saturación. De esta manera se puso de manifiesto que es posible reducir la hematita a magnetita con carbón activado en atmósfera de Ar, aunque para lograr una monofase de magnetita, se requiere un mayor tiempo de molienda y/o un tratamiento térmico.

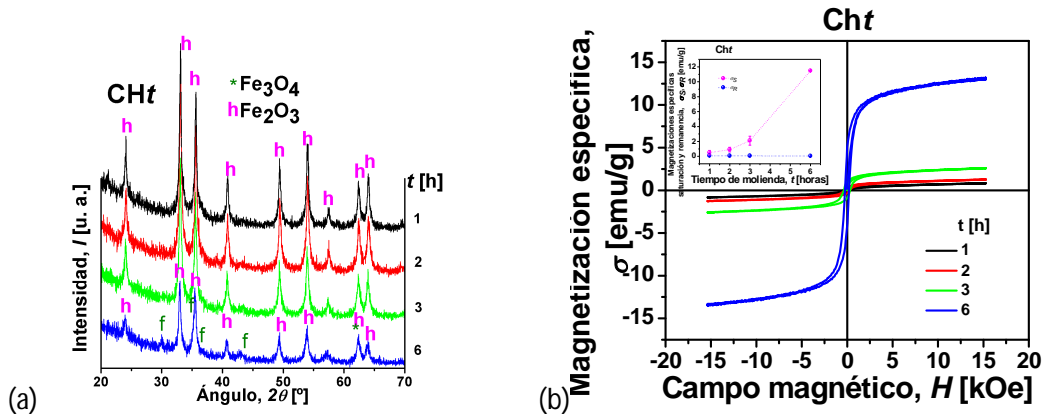


Figura II-2: Difractogramas de rayos X (a) y ciclos de histéresis (b) de los polvos CHt para tiempos de molienda $t = 0, 1, 2, 3$ y 6 h en cazoletas con Ar. El *Inset* de (b) muestra la evolución de la magnetización de saturación específica y magnetización remanente, en función de t .

La Figura II-3 (a) muestra los patrones de DRX de los polvos resultantes de la molienda de los precursores para $t = 12$ y 18 h. Según la Figura, es evidente que se incrementa el porcentaje de magnetita, aunque la hematita está presente en el polvo incluso a las 18 horas de molienda, indicando que la reacción (III) aún no se completó.

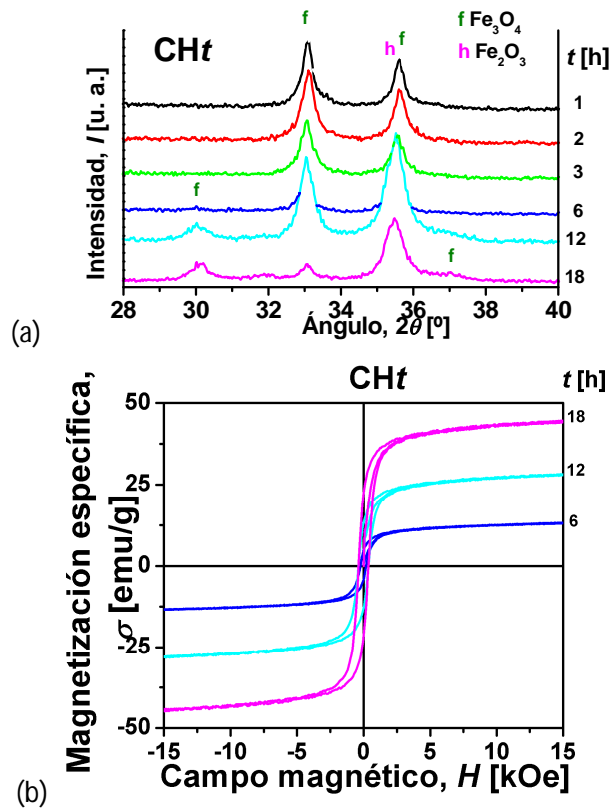


Figura II-3: Difractogramas (a) y ciclos de histéresis (b) de los polvos resultantes de la molienda para los tiempos $t = 12$ y 18 horas. El *inset* de (b) muestra las curvas de magnetización específica en función de campo magnético de la serie CHt para $t = 1, 2$ y 3 h.

Mientras que las curvas σ vs. H de las muestras CH t (para $t = 1, 2$ y 3 h) no saturan y presentan bajos valores de σ , se observa un aumento significativo cuando se incrementa el tiempo de molienda de 6 a 18 horas (Figura II-3 (b)). Este efecto se debe al incremento del porcentaje de magnetita con el tiempo de molienda. Las muestras molidas de 6 a 18 horas muestran el comportamiento ferrimagnético típico, como se esperaba de los resultados obtenidos de DRX (Figura II-3 (a)).

Debido a que es conveniente por lo general minimizar el tiempo de molienda, y en vista de que 18 horas es un tiempo considerable para una síntesis por molienda, se decidió tratar térmicamente a la muestras CH t para que la magnetita termine de cristalizar y eliminar así la hematita remanente. La temperatura del tratamiento se eligió adecuadamente para evitar el crecimiento desmedido de los tamaños de grano y la evaporación del C.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de la muestra CH18 se presentan en las Figuras II-4 (a) y permiten apreciar que el polvo está compuesto de partículas nanoestructuradas, rodeadas de carbono. En las imágenes presentadas, pueden identificarse tanto la hematita como la magnetita, a través de los diferentes espaciamentos, d , de sus correspondientes planos cristalinos, como lo indican las flechas.

La distribución de tamaños de partícula (D_p) en el *inset* de la Figura II-4 (b) muestra que el tamaño promedio de partículas (D_{PT}) obtenido por TEM es 11 nm y que la distribución es del tipo gaussiana.

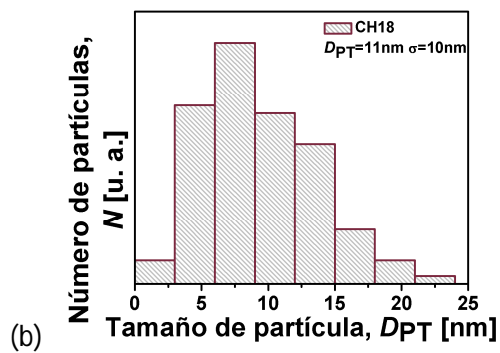
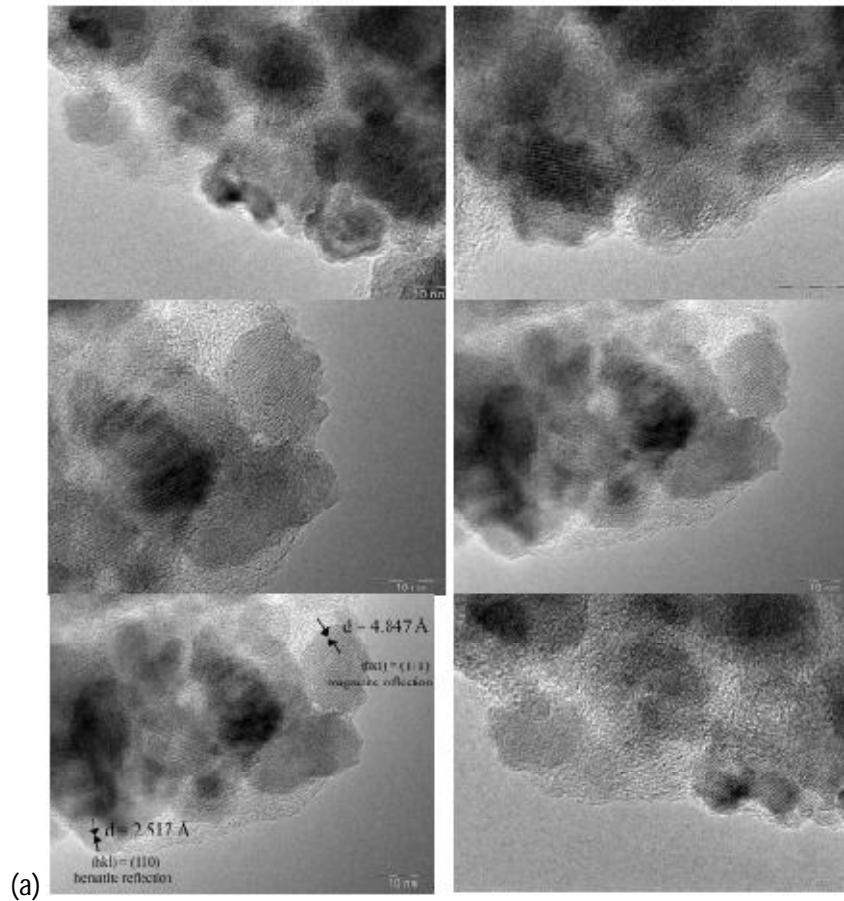


Figure II-4: Imágenes de HRTEM de la muestra CH18 (a) y distribución gaussiana de los tamaños de partícula (b).

Listado de publicaciones

Publicaciones directamente relacionadas con los temas de la Tesis Doctoral:

Revistas

1. Arana, M., Galván, V., Jacobo, S. E., & Bercoff, P. G. (2013). *Cation distribution and magnetic properties of LiMnZn ferrites*. *Journal of Alloys and Compounds*, 568, 5–10.
2. Arana, M., Tettamanti, C. S., & Bercoff, P. (2014). *Magnetite NPs@C with highly-efficient peroxidase-like catalytic activity as an improved biosensing strategy for selective glucose detection*. *Electroanalysis*, Vol 26 Issue 8 pag. 1721–1728
3. Arana M., Bercoff P. G., Jacobo S. E., Mendoza Zélis P., Pasquevich G. A. (2015). *Mechanochemical synthesis of MnZn ferrite nanoparticles suitable for biocompatible ferrofluids*. *Ceramics International*. Volume 42, Issue 1, Part B, January 2016, Pages 1545–1551. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.103.
4. Arana, M., Jacobo, S. E., Bercoff, P. G. (2015). *Influence of nanoparticles synthesis method on the thermomagnetic properties of ferrofluids*. En preparación.

Capítulo de libro

1. Mercedes Arana, Paula Bercoff, S. J. and M. R. (2014). *Carbon-Coated Functionalized Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications*. In *SYNTHESIS, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND ROLE IN BIOMEDICINE*.

Publicaciones en libros de *Proceedings* y en Actas de Congresos relacionadas con los temas de la Tesis Doctoral:

1. Arana, M., Galván V. & Bercoff P.G. (2011). Modelo de correlación entre propiedades magnéticas y estructurales de ferrita de Mn-Zn dopada con Li. VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía, San Carlos de Bariloche, Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica.
2. Arana, M., Bercoff, P. G., & Jacobo, S. E. (2012). *Li-substituted Mn-Zn ferrite: Structural and Magnetic Properties After Different Thermal Treatments*. *Procedia Materials Science*, 1, 620–627. doi: 10.1016/j.mspro.2012.06.084.
3. Arana, M., Jacobo, S. E., Troiani, H., & Bercoff, P. G. (2013). *Synthesis and Characterization of Carbon-Coated Magnetite for Functionalized Ferrofluids*. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(8), 4547–4550. doi: 10.1109/TMAG.2013.2259805.
4. Jacobo, S. E., Arana, M., Bercoff, P. G. (2015). *Gadolinium substitution effect on the thermomagnetic properties of Ni ferrite ferrofluids*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Disponible online desde 14 de noviembre de 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.11.047i>

Publicaciones no directamente relacionadas con los temas de la Tesis Doctoral

1. Esteban Alfonso Olmo, Paula Gabriela Bercoff, José Antonio Alonso Pérez, Abdel Casanova Gómez, María de Fátima Bugallo Davis, M. A. (2011). Procesamiento para obtener ferritas a partir de materiales de desecho de la industria del níquel. *INFOMIN*, 3(12028), 43–51.
2. Abdel Casanova Gómez, Esteban Alfonso Olmo, Mercedes Arana, Paula Gabriela Bercoff, José Antonio Alonso Pérez, F. B. D. (2013). Caracterización estructural de ferritas obtenidas a partir de materiales de desecho de la industria del níquel. *INFOMIN*, 5(1), 22–30.

Publicaciones en congresos relacionadas directamente con los temas de la Tesis Doctoral

1. “11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET”, Binacional, Rosario, Santa Fe, Argentina. 2011. Expositora en la sesión oral: “Efecto de la inclusión de Li en propiedades estructurales y magnéticas de ferrita de Mn-Zn sometida a distintos tratamientos” (Autores: Arana Mercedes, Bercoff Paula, Silvia Elena Jacobo).
2. “VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía AACr” Nacional, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina, 2 al 4 de noviembre de 2011. Participación en la realización del trabajo: “Modelo de correlación entre propiedades magnéticas y estructurales de ferrita de Mn-Zn dopada con Li”. PO-16 (pág. 28). (Arana Mercedes, Galván Víctor, Paula G. Bercoff).
3. “XII Encuentro Superficies y Materiales Nanoestructurados 2012” Nacional, La Falda, Córdoba, Argentina, 16 al 18 de mayo de 2012. Participación: Expositora en la sesión de posters: “Preparación de un ferrofluido biocompatible por mecano-síntesis”. (Autores: “Arana M., Jacobo S. E. y Bercoff P. G.”).
4. “X Latin American Workshop of Magnetism and Magnetic Materials 2013”, Internacional, 8 al 12 de abril de 2013. Buenos Aires, Argentina. Expositora en la sesión de posters del trabajo: “Synthesis and characterization of carbon-coated magnetite for functionalized ferrofluids” (autores: Arana M.; Bercoff P. G.; Jacobo S. E.).
5. “Workshop: Fundamentals of Neutron Scattering Techniques”, Binacional, Natal, Río Grande del Norte, Brasil. 10 de Setiembre de 2013. Participación en la realización del trabajo: “Synthesis and characterization of nanostructured ferrites for ferrofluids” (Autores: Mercedes Arana, Paula G. Bercoff, Silvia E. Jacobo).
6. “XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica”, La Serena, Chile, 6 al 11 de abril de 2014. Participación en la realización del trabajo: “Nanopartículas magnéticas recubiertas con carbono: Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas” (Autores: Cecilia S. Tettamanti, Mercedes Arana, Paula Bercoff, Silvia Jacobo, Gustavo A. Rivas, Marcela C. Rodríguez).

7. “NanoCórdoba 2014”, Córdoba, Córdoba, del 22 al 24 de octubre de 2014. Participación como autora del trabajo: “Aplicaciones biomédicas de nanopartículas de magnetita recubiertas con carbono: estrategias para la detección sensible y selectiva de glucosa”, presentado en forma oral por la Dra. Marcela Rodríguez.
8. “Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 14° SAM CONAMET; III Simposio Materia” 21 – 24 de octubre de 2014, Santa Fe, Argentina. Participación en la realización del trabajo: “Conductividad térmica de un ferrofluido en función de campo magnético”.

Agradecimientos

Es realmente muy difícil para mí empezar a escribir los agradecimientos sin que me salgan lágrimas de emoción. Esta Tesis no hubiera sido posible sin los distintos aportes que realizaron muchas personas e instituciones.

Primero quiero empezar a agradecer a quien se lo merece en primer lugar, que es mi directora, Paula Bercoff. Durante este tiempo, ella fue para mí una guía no solo en lo académico, sino también en lo personal y hoy es para mí una de las personas que más admiro en esta vida. Sin dejar de dirigirme y exigirme, me apoyó en todas las decisiones y me ayudó a empezar a volar, hasta dejarme volar sola y con mis propias alas, enseñándome que siempre se pueden lograr las metas si se tienen lucidez, actitud, deseos claros y ante todo, voluntad de crecer. Le agradezco porque es muy humana, porque, además de pensar siempre en el crecimiento académico, no pierde en ningún momento de vista la humanidad que nos constituye. Le agradezco porque siempre estuvo dispuesta a discutir los proyectos, a planear, a buscar rumbos, a tejer estratégicamente los caminos para vencer al tiempo, transmitiéndome entusiasmo, energía, vocación y profesionalismo.

Agradezco también a mi Co-Directora, Silvia Jacobo, quien, a la distancia y entre sus diversas obligaciones, cátedras y otros tesisas, me introdujo a la físicoquímica con esas brillantes ideas y mágicas soluciones a los imprevistos prácticos con los que me encontré en el laboratorio. Por los afectuosos y alentadores e-mails, por su interés apasionado y su humildad a la hora de explicarme las cosas más básicas, estando yo incluso ya avanzada en la carrera. Por los envíos por correo, los intercambios y los idas y las vueltas tan fraternales.

A Luis Fabietti y Negui Castellano como miembros, junto a Paula, de mi Comisión Asesora, quienes se comprometieron a realizar el seguimiento de esta Tesis y me evaluaron año a año, con mucho respeto e interés. A Jorge Trincavelli quien, como suplente de la comisión, asistió a mis seminarios.

Luego, quiero agradecer a los amigos con los que comencé este posgrado, y que a pesar de las mudanzas de laboratorios, de barrios y de ciudades se mantuvieron presente en mi vida con un cariño indescriptible hasta el día de hoy. A Sole Viqueira, mi primera amiga, con quien me sentí acompañada desde el minuto uno de la Tesis y por sus largas charlas; a Nati Cuello, a Pao Carraro y al Pulga. Con este grupo nos introdujimos en los materiales hasta las profundidades más inexplicables, cuando todavía no sabíamos muy bien por qué lo hacíamos; mientras un desconcierto colectivo nos amenazaba juntos sonreímos en hermosos recreos, cuando aún nuestras Tesis tenían los capítulos vacíos. Por darme contención en todos los momentos compartidos: congresos, escuelas y *workshops*, en los recreos y algunos barcitos de meriendas o cervecitas y cenas.

A mis queridas Noe y Analía, que llegaron a mi vida cada una en distintos momentos y a su forma, para embellecerla, llenarla de detalles nuevos, con quienes compartí muchísimos almuerzos, desayunos y meriendas en el hexágono, en los ratitos libres cronometrados, entre los 20 minutos de medidas y entre el ir y venir

del ultrasonido al difractómetro y al VSM. Ese seguimiento incansable a mis peripecias con los fluidos, ese contener mi infinita ansiedad y esas palabras positivas en momentos de estrés absurdo fueron indispensables para la energía que requería en mi cotidiano.

Imposible dejar de mencionar a mis otros queridos compañeros del Grupo de Ciencia de Materiales; a Seba y Rubén, con quienes pasé muchas horas en los primeros años y que me dieron una cálida bienvenida e introducción al grupo y los equipos; a Gabi, por atenderme de buen humor las miles de veces que la interrumpí para imprimir desde su oficina, a Luis y a Marcos por las interrupciones y las preguntas que tuve que hacer tantas veces por miedo a romper esas cosas que son de todos y que ellos bien saben cuidar, por prestarme también su fuerza física para ajustar y desajustar cosas. A Henry, por los miles de caramelitos y el café colombiano que me dio en los momentos más adecuados, de sueño y de cansancio, en esas siestas calurosas de verano y en aquellas frías de invierno en el 125 y el 121. A María del Carmen, por las tantas veces que le pregunté dónde estaban las cosas y cómo hay que manipular las sustancias químicas, a Carlos Z., a quien hace mucho no veo, pero guardo en mi memoria como una gran persona y agradable compañero. A Víctor, por transmitirme la confianza para comenzar con los refinamientos, por enseñarme implícitamente que a las herramientas de los programas las manejamos nosotros y no al revés, por estar siempre dispuesto a colaborar y transmitir lo que sabe. A Jorge, por repetirme, cada vez que iba a usar el magnetómetro, los pasos a seguir, por los consejos y las puntillosas indicaciones que salvaron a los equipos de alguna descalibración. A Fer, Rafa, Lichy y Sacha por aceptar complacientes mi desorden en la oficina durante el tiempo que la compartimos. A Ceci Blanco, por las agradables sobremesas literarias, por los hermosos buenos gestos y por demostrarme su cariño. A July, Eli, Vicky y Fede, los químicos que trajeron la buena onda de los recién llegados y que no la perdieron con el tiempo. A Silvia U., por confiar en mí en mis especializaciones, por transmitirme su pasión y hacerme picar los bichitos de la curiosidad en la cristalografía y en los materiales cuando aún no había comenzado. A todos los integrantes del Grupo Ciencia de Materiales por los chocolates y los dulces que trajeron de cada viaje a los distintos sitios del país y del mundo, y por las tortas ricas cuyas velas soplamos fugazmente entre las actividades de cada uno. Por ser todas buenas personas y admirables.

A mis amigos desperdigados por el país y por Latinoamérica, esa gente hermosa que me encontré en las intensas escuelas, en congresos y en los cursos de posgrado, a quienes tuve el honrado gusto de conocer y que tengo el agrado de llevar hasta el día de hoy en un lugar especial de los recuerdos y a quienes disfrutaría con mucho gusto de tener de colegas en el futuro, en particular agradezco a mis queridas amigas Lore Arciniegas y Flor Malamud.

A mis compañeros del laboratorio de Electroanálisis de Ciencias Químicas. A Marcela Rodríguez, por abrirme las puertas de su laboratorio, por todo lo aprendido y alcanzado. A mis compañeros de Balseiro. Una mención especial a Gabi Aurelio, mi nexa iniciador en el mundo de los neutrones, por tenerme en cuenta en todos los eventos relacionados a los haces de neutrones y recomendarme siempre buenos

contactos, eventos e instituciones. A Horacio Troiani, por las imágenes de HRTEM y la disposición para la colaboración. A mis compañeros del Proyecto Argentina-Cuba. A Esteban Olmo, a José Antonio, a Asor Martínez, a Abdel Casanova y a todo el personal del CIPIMM, que me recibió con respeto y entusiasmo. A los colegas del Instituto de Física de La Plata, Pedro Mendoza y Gustavo Pasquevich, por la colaboración.

Agradezco también a Daniel Félix del departamento de Electrónica y a Daniel Vicente del Taller Mecánico porque con su trabajo de colaboración se pudo fabricar el dispositivo de transferencia de calor. Gracias por recibirme de buen humor las tantas veces que fui a preguntarles cómo iba, qué faltaba, cómo había salido, si funcionaba. A Héctor Segnorile y Walter Zanineti, por su colaboración con el programa de adquisición de datos.

Bueno, pensar en empezar a hablar de FaMAF me obliga a tragar ese nudo que me aparece repentinamente en la garganta, que vaya sí que se siente. FaMAF en realidad es mi segunda casa. Una casa que me adoptó y de la que me sentí parte desde el primer día, siempre amiga. Primero fui alumna, luego egresada, después estudiante nuevamente y por último también docente. Esas escaleras, las barandas amarillas, el centro de estudiantes, la fotocopiadora, despacho de alumnos, los chicos de personal y sueldo, las chicas de posgrado, los de mesa de entrada, los del área económica, los guardias, los de biblioteca, los profesores y los investigadores que nunca tuve de profesores pero que se dispusieron a brindarme ayuda desinteresada cada vez que lo necesité. FaMAF es una familia hermosa de la cual no me quisiera separar nunca. ¿Lugar de trabajo? No, no. FaMAF es para mí mucho más, es un hogar en esta ciudad, el sitio adonde paso la mayor parte de mi día y en el que todos me saludan a pesar de mi cara seria, de sueño y de cansancio, por más que yo no salude muchas veces por timidez o mal humor. Me siento profundamente agradecida por esta institución, por la educación que me dio y por ser una comunidad tan sólida. Estoy muy orgullosa de haberme egresado aquí, tanto de la Licenciatura como de este Doctorado. No me alcanzan las palabras, más cosas diría aún, pero no quiero convertir esto en un testamento.

Quiero darle las gracias también a la Universidad Nacional de Córdoba, por la excelencia académica de las carreras que ofrece, por la educación pública brindada, porque la veo crecer todos los días, cada vez más cerca de la comunidad, cada vez más inclusiva. Es un orgullo enorme para mí que me otorgue el título esta Universidad, de la que me siento parte también y que tan bien me albergó durante estos 10 años en los que me formé en ella.

También quisiera agradecer al Conicet, por las dos becas otorgadas que me posibilitaron la financiación de esta etapa de estudios de posgrado, dándome la posibilidad de doctorarme sin tener que trabajar de otra cosa. Además debo agradecer a Conicet, Secyt y Foncyt, organismos que -con los subsidios otorgados- permitieron financiar proyectos, comprar el material de laboratorio y el equipamiento y realizar viajes a congresos, escuelas y cursos, que fueron fundamentales para mi formación y para el cumplimiento de los requisitos del

posgrado.

Imposible no agradecer a mi familia por el empuje, el interés por los pequeños pasitos que fui dando, porque empezaron a visitarme cuando yo dejé de tener tiempo de viajar para ir a verlos, y por preguntarme siempre cómo iban las mediciones, aún cuando no sabían muy bien de ellas o cómo iban las cosas en la facultad; y más que agradecerles también quiero pedirles perdón por los faltazos en los momentos especiales y por la distancia. Los quiero infinitamente.

Por último, por ser la persona más especial, le quiero agradecer a Matías, mi novio, mi pareja, mi compañero de vida. Le agradezco por incentivar me siempre a crecer, a enseñarme a creer en mí misma, porque fue la persona que me ayudó a aprender a valorarme, a que no le tuviera miedo a los compromisos y a las responsabilidades que se me fueron presentando en el camino, porque le dio cuotas de realidad a mis ambiciones académicas, siempre aconsejándome con que me cuide en la salud, que no me sobreexijiera demasiado y que me haga tiempo también para otras actividades. Porque cada vez que me desesperaba porque las cosas no salían, me decía que esté tranquila, que no me preocupara, que de a poco irían saliendo, y cuando me sentía devastada frente a los contratiempos que tuve, pude continuar lúcidamente gracias a sus abrazos, a su soporte constante y a su aliento. Le doy gracias por sumar sus proyectos personales a los míos y tenerme en cuenta mí, antes de tomar cualquier decisión en la vida.

¡Muchas gracias a todos de corazón!

Mercedes Arana