



Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable

UAEM-UNAM

Tesis

Síntesis de nanopartículas de magnetita
caracterizadas por espectroscopia Mössbauer

Estudiante de maestría del programa de ciencia de materiales:

Fís. Jonathan Almazán Celis

Tutor Académico:

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía.

Tutor Adjunto:

Dr. Agustín Cabral Prieto.

Toluca, México, a 12 de Octubre de 2016

Índice

1. Introducción	6
2. Antecedentes y marco teórico	7
2.1. Magnetita: Un óxido de hierro con propiedades magnéticas	7
2.2. Maghemita: Similitudes con la magnetita	7
2.3. Magnetita nanoparticulada y sus propiedades superparamagnéticas	8
2.4. Métodos de síntesis de magnetita y maghemita	8
2.5. Técnicas de caracterización	10
2.5.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	10
2.5.2. Difracción de rayos X (XRD)	13
2.5.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)	15
2.5.4. Análisis magnético con dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID)	19
2.6. Aplicaciones de las nanopartículas de magnetita	23
2.6.1. Hipertermia	23
3. Hipótesis y Objetivos	24
3.1. Hipótesis	24
3.2. Objetivo	24
3.3. Metas	24

4. Metodología	25
4.1. Síntesis de magnetita	25
4.2. Caracterización de la magnetita	26
4.2.1. Caracterización por TEM	26
4.2.2. Caracterización por DRX	28
4.2.3. Caracterización por espectroscopia Mössbauer	28
4.2.4. Caracterización por SQUID	29
5. Resultados	30
5.1. Comprobación de la fase del óxido de hierro	30
5.2. Variación y control de tamaño en el proceso de síntesis	35
5.3. Diferencias en el carácter magnético conforme al tamaño de partícula	37
5.4. Resultados complementarios no programados	44
6. Conclusiones	46
7. Perspectiva	46
7.1. Aplicaciones	47
8. Agradecimientos	47

Índice de Figuras

1.	Imagen esquemática del microscopio electrónico de transmisión (TEM)	12
2.	Difracción de los rayos X por ley de Bragg	14
3.	Imagen esquemática del equipo de difracción de rayos X (DRX) de polvos	15
4.	Diagrama del equipo Mössbauer	16
5.	Diagrama del equipo VersaLab	20
6.	DRX de las muestras de magnetita	30
7.	Muestras de magnetita de campo claro de alta resolución	31
8.	Imágenes de magnetita de campo oscuro de difracción de electrones	33
9.	Espectros Mössbauer de a) la magnetita a 300 K sin oxidarse y b) de la maghemita a 4.5 K después de oxidarse	34
10.	Imágenes de campo claro de TEM de las muestras de magnetita	36
11.	Muestras de magnetita de diferente concentración con sus imagenes de campo claro de baja resolución y sus histogramas	37
12.	Variación del espectro Mössbauer según el tamaño de partícula	39
13.	Curvas ZFC-FC de las muestras de magnetita	40
14.	Curvas de Histéresis y ZFC-FC de las muestras de 4nm y 8.5 nm	41
15.	Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas de 4.5 K, 100 K, 200 K y 300 K de la muestra de 4 nm con AO	43
16.	Equipo de hipertermia magnética	44

17.	Temperaturas alcanzadas con baño maria (BM), hipertermia magética (HMA) y el control (CTB)	45
18.	Eliminación de bacterias por baño maria (BM) e hipertermia magética (HM)	45

Índice de Tablas

1.	Variables en la síntesis de magnetita Fe_3O_4 por método de coprecipitación inversa.	26
2.	Distancias de las imágenes de alta resolución de TEM.	32
3.	Indices de Miller obtenidos de los patrones de difracción de electrones	32
4.	Tamaños de magnetita Fe_3O_4 con sus variables en la síntesis.	35

1. Introducción

La magnetita es un mineral que entra dentro de la categoría de los minerales óxidos, cuya fórmula química es $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ que se caracteriza por tener momento magnético debido a su estructura atómica de espinela inversa [1].

Las nanopartículas de magnetita tienen aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas incluyendo medicina. Estas pueden ser direccionadas dentro del organismo mediante un campo magnético externo, con el propósito de transportar medicamentos a zonas específicas del cuerpo, así como para detectar y tratar el cáncer, como es el caso de la hipertermia [2].

Existen varios métodos para obtener nanopartículas de magnetita, donde se mezclan en disolución sales de hierro II con sales de hierro III con temperaturas y ambientes controlados, y en presencia o ausencia de compuestos denominados tensoactivos [3] [4] [5].

Para su estudio existen diversas técnicas de caracterización, dentro de ellas se encuentra la microscopia electrónica de transmisión utilizada para determinar el tamaño de las nanopartículas, la estructura atómica en imágenes de difracción de electrones y de alta resolución, la difracción de rayos X que identifica la cristalinidad de las nanopartículas de magnetita, y la espectroscopia Mössbauer que describe el comportamiento físico y químico a través de las interacciones hiperfinas incluyendo el estado de oxidación, la electronegatividad, el tamaño de partícula, sus propiedades eléctricas [6], entre otras que serán descritas en el presente trabajo.

El propósito de estudiar la magnetita en este trabajo se hace con la idea de establecer los parámetros necesarios para realizar síntesis de manera controlada y así mismo dar a conocer

las propiedades que se obtendrán con dichos productos.

2. Antecedentes y marco teórico

2.1. Magnetita: Un óxido de hierro con propiedades magnéticas

La magnetita se caracteriza dentro de los óxidos de hierro por tener una estructura atómica de espinela inversa. Dentro de este arreglo atómico existen los sitios A y sitios B. En donde el sitio A contiene átomos de hierro con valencia +3 y el sitio B tiene dos átomos de hierro, uno con valencia +3 y otro con valencia +2 [7].

La magnetita es un material que tiene un campo magnético intrínseco, esto debido a su estructura atómica, ya que los momentos magnéticos (dependientes del acoplamiento espín orbita) se orientan en una dirección preferencial, lo que ocasiona que se forme un campo magnético asociado a estos momentos magnéticos orientados.

2.2. Maghemita: Similitudes con la magnetita

Al igual que la magnetita, la maghemita es un mineral que tiene una estructura cristalina de espinela inversa, la única diferencia con respecto a la magnetita es que contiene átomos de hierro con estado de oxidación +3 en el tetrahedro y en el octahedro, con ausencia de hierro +2. La fórmula química de la maghemita es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9]. La maghemita tiene muchas similitudes con la magnetita debido a su compatibilidad en la estructura [10], por lo que las propiedades son muy parecidas, en cuanto al campo magnético la magnetita es un poco más

magnética que la maghemita, con respecto a la saturación de magnetización la magnetita tiene 80 emu/g mientras que la maghemita tiene alrededor de 70 emu/g. La magnetita tiene valores más altos con respecto a propiedades magnéticas, sin embargo la maghemita suele ser utilizada muy a menudo gracias a su fácil proceso de síntesis en laboratorio.

2.3. Magnetita nanoparticulada y sus propiedades superparamagnéticas

En la magnetita existen diferencias magnéticas con respecto al tamaño de partícula. Donde la diferencia más relevante que se puede observar con respecto al tamaño de la partícula, es precisamente que a escalas nanométricas (por debajo de los 100nm de diámetro) el campo magnético intrínseco de la magnetita disminuye, esto debido a que existe una dinámica intermolecular mayor (aumento de la cinética) a escalas nanométricas, por lo tanto los dominios magnéticos pierden la dirección preferencial de orientación y el campo magnético intrínseco total disminuye en intensidad, pero sin perder su propiedad magnética, esto es: se vuelven superparamagnéticas [11].

2.4. Métodos de síntesis de magnetita y maghemita

Existen varios métodos para obtener nanopartículas de magnetita [12] [13] [14] [15]. Por ejemplo el método de síntesis en electroquímica llamado electrooxidación para sintetizar magnetita y maghemita [16], consiste en oxidar una lámina de hierro metálico empleando corrientes eléctricas aplicando de 5V a 10V en presencia de agua y un tensoactivo a una

cierta temperatura (aproximadamente del valor de 60°C). El hierro oxidado reacciona con el oxígeno presente en el agua para formar el óxido de hierro, el cual genera magnetita o maghemita. Conforme se va formando el óxido de hierro, el tensoactivo se adsorbe sobre las partículas formando una capa que rodea a las mismas. Las nanopartículas obtenidas pueden tener tamaños específicos de entre 20 nm - 30 nm.

Otro método de síntesis comúnmente utilizado es la técnica de electrodeposición. Este método se basa en generar nanopartículas de magnetita o maghemita a partir de un arco eléctrico producido por el circuito cerrado de dos electrodos de hierro, en donde al producirse la diferencia de potencial, es posible desprender pequeñas partículas del orden nanométrico que quedan inmersas en el recipiente contenedor de un tensoactivo y los mismos electrodos. Esta técnica es muy limpia, muy rápida de efectuar, pero tiene el defecto de que no es posible obtener de manera controlada tamaños específicos de partícula.

Por último el método de coprecipitación inversa [17], que es el método de síntesis elegido en este trabajo, el cual se basa en llevar una mezcla de sales de hierro II y III de su medio ácido a un PH básico mediante agitación. Las sales de hierro se mezclan en un medio acuoso, en donde tienen que estar completamente disueltas, esta mezcla es ácida y tiene un PH de 1, para después verterlas gota a gota en un medio acuoso de un PH básico de 14 con mayor volumen el cual se mantiene en agitación y a una temperatura constante de entre 80 y 90 °C en una atmósfera inerte. El proceso de formación de magnetita es casi inmediato, en donde se observa que el color amarillento característico de la mezcla de sales de hierro cambia drásticamente a negro, el cual es el color característico de la magnetita, al mismo tiempo

el PH final debe ser mayor a 11, de lo contrario la magnetita no se forma. Con respecto al tamaño de partícula, este método permite obtener un tamaño de partícula del orden de 6 a 8 nm, y es posible al mismo tiempo controlar el promedio del tamaño desde 4 nm hasta superior a los 16 nm, con una variación de unos cuantos nanometros (aproximadamente de 2 nm a 4 nm). Al final del proceso de síntesis se debe lavar la muestra para separar los residuos y así obtener la magnetita nanoparticulada libre de impurezas, para lo cual es muy útil utilizar un magneto externo el cual atrae a la magnetita y la concentra en un lugar específico para llevar a cabo la separación de residuos.

Para fines comparativos de los diferentes métodos de síntesis se aconseja ver la tabla 1 de la referencia de Wei Wu et. al. [18].

2.5. Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas de caracterización para identificar la magnetita. En este trabajo se utilizaron la microscopía electrónica de transmisión, la difracción de rayos X, la espectroscopia Mössbauer y magnetización [19], entre otras.

2.5.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica surge debido a la necesidad de obtener mayor resolución que la que se puede obtener con la microscopía óptica. En la microscopía óptica se puede obtener una resolución del orden de micrómetros hasta un límite de $0.2 \mu\text{m}$, mientras que en la microscopía electrónica se puede obtener una resolución de hasta 0.05 nm. Esto debido a

la diferencia que existe principalmente en la fuente de interacción entre una y otra, ya que en un microscopio óptico se utiliza la luz visible mientras que en el electrónico se utilizan electrones acelerados, y las longitudes de onda que interaccionan con el elemento de estudio tienen una gran diferencia, siendo que la longitud de onda más baja de un fotón en el rango de la luz visible es del orden de 380 nm, mientras que la longitud de onda que puede tener un electrón acelerado a 200 keV es de 2.5 pm.

Esta técnica de caracterización se basa en incidir un haz de electrones que interactúan con la parte electrónica del elemento de estudio. El haz es dirigido mediante lentes magnéticas, llamadas lentes condensadoras. El soporte de la muestra de estudio es una rejilla de 3.5 mm de diámetro, y el grosor es de unos cuantos micrometros, por lo que el haz de electrones atraviesa la muestra, así se analiza, por lo tanto, la transmisión de los electrones que pasaron del otro lado. Después de la interacción el haz de electrones transmitido pasa una vez más por lentes magnéticas para aumentar el diámetro de la imagen, estas lentes reciben el nombre de lente de difracción, lente intermedia y lente proyectora. Al final la imagen se puede visualizar en una pantalla de fósforo con unos binoculares. Una vez que se obtiene una imagen coherente y sin aberraciones para realizar un estudio entonces ésta es captada por una cámara para almacenarla como un archivo en un software (ver figura 1*).

Adicionalmente el TEM puede tener un sistema de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), el cual sirve para detectar elementos químicos de la muestra en estudio. El EDS es semicuantitativo, por lo cual se recomienda utilizar otras técnicas de caracterización

*Fuente de la figura 1: <http://www.librosmaravillosos.com/introduccionciencia/vol01cap07.html>

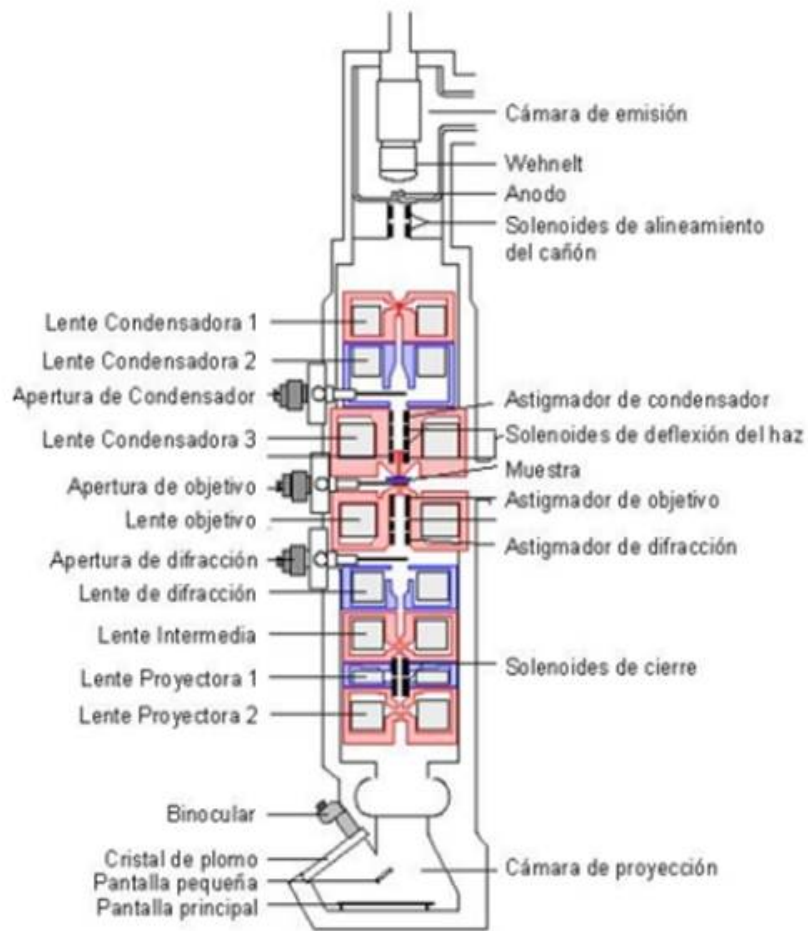


Figura 1: Imagen esquemática del microscopio electrónico de transmisión (TEM)

química para complementar el estudio.

El haz de electrones es generado por una intensidad de corriente que pasa por una punta, que al generar una intensidad de corriente muy alta es cuando se produce la emisión de los electrones. Las puntas pueden ser de un filamento de tungsteno o una punta de LaB_6 .

En la microscopía electrónica de transmisión se pueden obtener diferentes tipos de imágenes, de las cuales se pueden obtener diferente tipo de información, tales son las imágenes de campo

claro de baja resolución, las de campo claro de alta resolución, y las de campo oscuro.

Las imágenes de campo claro de baja resolución sirven principalmente para ver morfologías a escala nanométrica. Las imágenes de campo claro de alta resolución sirven para identificar planos cristalinos en la dirección que incide el haz de electrones condensado, esto es posible gracias a que la resolución que se alcanza es de 0.05 nm. Las imágenes de campo oscuro sirven para analizar planos cristalinos, a diferencia de las imágenes de campo claro, las imágenes de campo oscuro están en espacio recíproco, es decir, la distancia real es el inverso de la distancia que presentan estas imágenes. Para determinar los planos cristalinos es necesario hacer una indexación.

2.5.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que identifica los planos cristalinos de un material periódico (estructuralmente hablando). Esta técnica se basa en la ley de Bragg cuya ecuación está dada por la expresión matemática $n\lambda = 2d\sin\theta$, en donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ver imagen 2**).

El equipo de XRD funciona haciendo incidir rayos X sobre la muestra. En el análisis de rayos X de polvos se hace incidir los rayos X en diferentes direcciones moviendo el ángulo de incidencia, esto con el fin de identificar todos los posibles planos cristalinos que se puedan encontrar en la muestra (ver imagen 3***).

**Fuente de la figura 2: <http://webs.ono.com/jmrubio/idenjade.html> autor: José Manuel Rubio Tendero

***Fuente de la figura 3: <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>

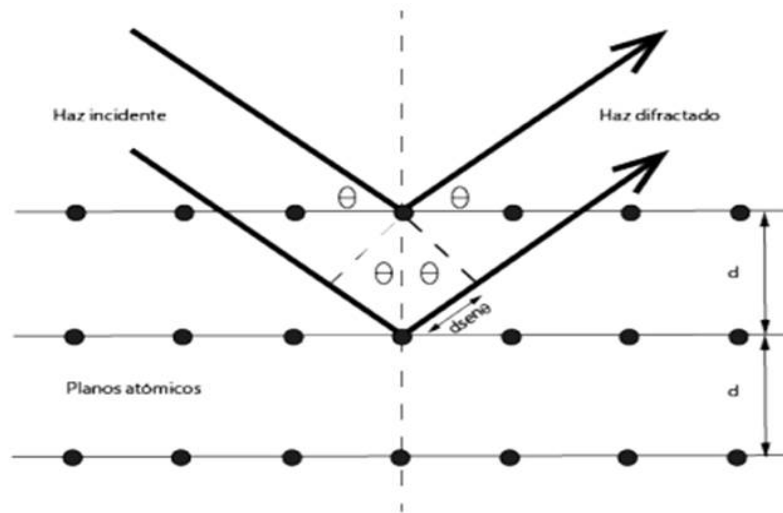


Figura 2: Difracción de los rayos X por ley de Bragg

En XRD se puede calcular el tamaño de cristal si la red cristalina no tiene deformación alguna o mínima y si los cristales predominan de manera general en el elemento de estudio, esto se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer [20]

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

β es el tamaño promedio del cristal,

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0,

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}),

θ es la posición del pico de difracción,

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

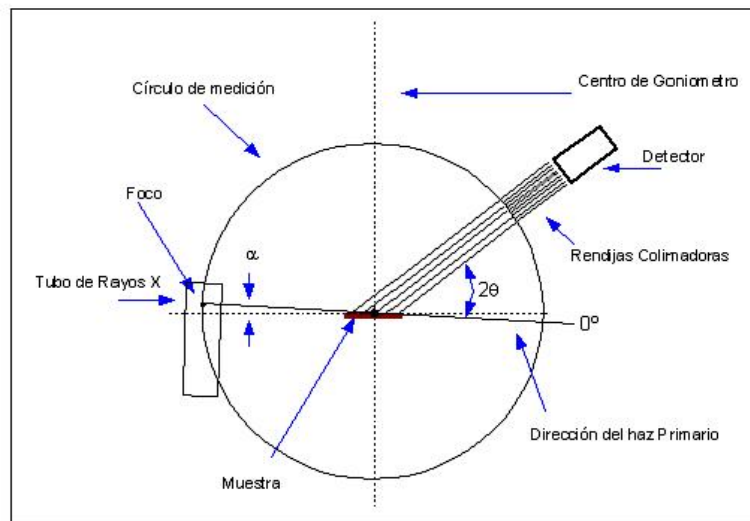


Figura 3: Imagen esquemática del equipo de difracción de rayos X (DRX) de polvos

2.5.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)

La espectroscopia Mössbauer es una técnica nuclear, que a partir del decaimiento nuclear de un isótopo radiactivo se emite un rayo gamma, el cual es absorbido por la muestra a estudiar y se detecta la señal del rayo gamma no absorbida.

En 1958, Rudolf L. Mössbauer estudió la absorción de la resonancia del rayo gamma en el núcleo de ^{191}Ir a partir del núcleo fuente ^{191}Os .

En una red cristalina, un átomo es retenido en la posición de equilibrio por enlaces químicos fuertes de 10 eV. Para la energía de 129 keV de la transición del núcleo de ^{191}Ir la energía de retroceso es 4.7×10^{-2} eV, mucho más pequeña que la energía de enlace. Entonces, cuando el rayo gamma es emitido por un núcleo en una red cristalina, el núcleo puede no retroceder solo, por lo tanto la red cristalina absorbe el momento de retroceso. Entonces todo el proceso

se considera como una emisión y absorción de la resonancia libre de retroceso.

En el primer experimento de Mössbauer donde se observó la absorción de la resonancia libre de retroceso de los rayos gamma del ^{191}Os , el cristal de iridio absorbía a una temperatura de 88K.

El equipo de absorción resonante Mössbauer está compuesto por la fuente de emisión gamma, un transductor electromagnético en el que se monta la fuente radioactiva, por ejemplo ^{57}Co , y modular la energía por el efecto Doppler, el portamuestras y el detector de rayos gamma [21] [22] (ver figura 4****).

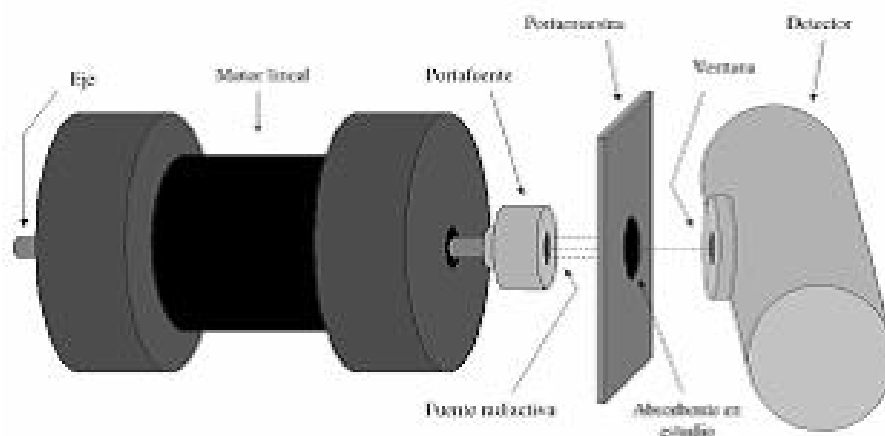


Figura 4: Diagrama del equipo Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer es una técnica de caracterización que tiene tres factores importantes, la interacción del mopoló eléctrico o corrimiento isomérico, la interacción del cuadrupolo eléctrico o desdoblamiento cuadrupolar, y la interacción magnética o efecto Zeeman [7].

**** Fuente figura 4: Alejandro L. Veiga [23]

La interacción magnética que se basa en el efecto Zeeman, es la interacción entre los niveles de energía magnéticos de un núcleo atómico, donde se produce la rotura de la degeneración entre niveles de distinta proyección de espín nuclear por la presencia de un campo magnético extranuclear.

La interacción hiperfina genera seis picos en el caso del ^{57}Fe , los cuales se representan por el Hamiltoniano de la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}$ y el campo magnético extranuclear \mathbf{B} , el cual se escribe de la siguiente manera:

$$H_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}. \quad (2)$$

El desdoblamiento cuadrupolar genera dos picos en ausencia del efecto Zeeman y la energía que describe este desdoblamiento es la diferencia que existe entre estos dos picos. Esta energía se describe como:

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

donde Q es el momento cuadrupolar, V_{zz} es el potencial en dirección del rayo gamma y η es un parámetro de asimetría.

El corrimiento isomérico δ contiene información concreta del átomo absorbedor e indica el estado de oxidación del mismo, este corrimiento depende de la densidad electrónica de tipo S y se observa con el corrimiento del centro del espectro Mössbauer con respecto al eje de la velocidad (mm/s). δ depende de la diferencia de las energías nucleares de la fuente $E_0 - \Delta E_s$ y del absorbedor $E_0 - \Delta E_a$, estas energías están directamente relacionadas a la densidad

electrónica de tipo S del núcleo, $\rho(0)$, de tal manera que δ se puede definir como:

$$\delta = (E_0 - \Delta E_s) - (E_0 - \Delta E_a) = \frac{2}{5}\pi Z e^2 \Delta R^2 \Delta \rho(0) \quad (4)$$

Donde $\Delta \rho(0) = [\rho(0)_a - \rho(0)_s]$ (la densidad de carga electrónica del absorbedor menos la densidad de carga electrónica de la fuente), Z es la carga nuclear, e es la carga electrónica, ΔR^2 es la diferencia de los radios nucleares, de la fuente y del absorbedor, del estado excitado menos el del estado base [8].

Para reportar el corrimiento isomérico se necesita estandarizarlo ya que este depende de las diferentes fuentes de radiación que se utilizan, por ejemplo en este trabajo se utilizó ^{57}Co soportado en Rh ($^{57}\text{Co}/\text{Rh}$), también se utilizan otros soportes como Pd, Cu, acero inoxidable, etc. Por lo tanto el corrimiento isomérico asociado al absorbedor de estudio se expresa de la siguiente manera:

$$\delta_1 = \alpha[\rho_a(0) - \rho_s(0)], \quad (5)$$

donde δ_1 es el corrimiento isomérico asociado al material de estudio, $\alpha = \frac{2}{5}\pi Z e^2 \Delta R^2$, $\rho_a(0)$ es la densidad de carga electrónica del absorbedor, $\rho_s(0)$ es la densidad de carga electrónica de la fuente ($^{57}\text{Co}/\text{Rh}$). Tomando en cuenta el corrimiento isomérico asociado al material de referencia:

$$\delta_{ref} = \alpha[\rho_{ref}(0) - \rho_s(0)] \quad (6)$$

donde δ_{ref} es el corrimiento isomérico asociado al material de referencia (hierro metálico),

$\rho_{ref}(0)$ es la densidad de carga electrónica del material de referencia. Entonces el corrimiento isomérico relativo estandarizado asociado a la muestra de estudio δ_m , se describe de la siguiente manera:

$$\delta_m = \delta_1 - \delta_{ref} = \alpha[\rho_a(0) - \rho_{ref}(0)]. \quad (7)$$

En donde se puede observar que se elimina $\rho_s(0)$ y quedan los factores de densidad electrónica del absorbedor de estudio y el material de referencia solamente.

2.5.4. Análisis magnético con dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID)

El Quantum Design VersaLab es un instrumento diseñado para medir una gran variedad de propiedades físicas de una muestra, mientras se controlan las condiciones que experimenta la muestra, tales como: temperatura, el campo magnético, y la atmósfera. Donde la temperatura va desde los 2 K hasta los 400 K, el campo magnético hasta los 3 T, y un bajo vacío del orden de 10^{-4} Torr.

El equipo VersaLab es un instrumento para medir las curvas magnéticas de enfriamiento sin campo magnético inducido y de enfriamiento con campo magnético inducido contra temperatura (ZFC-FC) y las curvas magnéticas de histéresis, susceptibilidad magnética y momento magnético de sustancias magnéticas. Cuenta con un sistema criogénico automatizado que no requiere un suministro de helio líquido (ver figura 5^{*****}).

***** Fuente de la figura 5: Quantum Design, VersaLab free User's Manual [?]

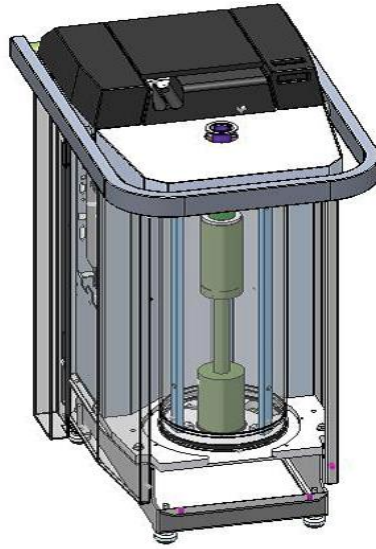


Figura 5: Diagrama del equipo VersaLab

La muestra se introduce con una varilla hacia adentro del equipo de forma centrada. Una vez dentro comienza el sistema de vacío. Se centra el campo magnético alrededor de la muestra y al finalizar comienza la medición [24].

Para las curvas de histéresis se considera el comportamiento de la magnetización M con respecto al campo magnético aplicado. Por lo tanto es importante definir las relaciones matemáticas para el campo magnético.

Primero se define el campo magnético de la siguiente manera:

$$B = \mu H, \quad (8)$$

donde μ es la propiedad magnética del medio conocida como la permeabilidad magnética, H es el campo magnético que pasa por el material, mientras que B es la inducción magnética

medida.

En el vacío la ecuación es:

$$B_0 = \mu_0 H, \quad (9)$$

donde el subíndice 0 indica que es al vacío.

Ahora se introduce la relación entre μ y μ_0 como la permeabilidad relativa μ_r de la siguiente manera:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (10)$$

la cual no tiene unidades.

Ahora se puede definir otra propiedad importante de los materiales magnéticos, es la magnetización M , la cual está definida como:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (11)$$

En presencia de un campo H , los momentos magnéticos de un material tienden a alinearse con el campo en la misma dirección.

La magnitud M es proporcional al campo aplicado de la siguiente manera:

$$M = \chi_m H \quad (12)$$

donde χ_m es conocida como susceptibilidad magnética y está relacionada con la permeabilidad relativa de la ecuación 10 como:

$$\chi_m = \mu_r - 1. \quad (13)$$

Para materiales ferromagnéticos $H \ll M$, por lo tanto de la ecuación 11 se puede considerar:

$$B \cong \mu_0 M \quad (14)$$

Las medidas ZFC-FC muestran el cambio de la susceptibilidad magnética (χ) con respecto a la temperatura (T). La susceptibilidad magnética se puede describir por la ley de Curie para materiales paramagnéticos como:

$$\chi = \frac{c\mu_0 Nm^2}{kT} \quad (15)$$

donde c es una constante, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, N el número de átomos, m el momento magnético y k la constante de Boltzmann.

El momento magnético a temperatura T es aproximado mediante la aproximación de orden cero:

$$M_{ZFC}(T) = M_b e^{\nu\delta t} + M_{eq}(1 - e^{\nu\delta t}) \quad (16)$$

donde ν es la frecuencia de relajación macroespín a temperatura T y δt es una medición del tiempo que está relacionada a la variación de temperatura dinámica en el experimento. En donde a baja temperatura por debajo de la región de bloqueo $M_{ZFC}(T) = M_b$, y a altas temperaturas (superparamagnetismo) $M_{ZFC}(T) = M_{eq}$ (momento magnético en el equilibrio) [26].

2.6. Aplicaciones de las nanopartículas de magnetita

Las nanopartículas de magnetita tienen diversas aplicaciones, dentro de las cuales las de mayor interés repercuten en el área de la medicina [27] [28]. Las nanopartículas de magnetita pueden ser direccionadas dentro de un organismo biológico (por ejemplo el del ser humano) mediante un campo magnético externo, esto con el propósito de transportar medicamentos específicos a zonas del cuerpo específicas, o también para detectar y tratar el cáncer. Una aplicación directa en medicina es la hipertermia magnética.

También la magnetita se utiliza para formar ferrofluidos [29] [30] así como utilizarla como remanente para tratar el agua una vez que se funcionaliza con distintos materiales [31].

La magnetita a nivel macrométrico se utiliza para formar imanes y también como pigmento en pinturas o toners de impresión.

2.6.1. Hipertermia

La hipertermia magnética se basa en inducir un campo magnético alterno con el fin de elevar la temperatura de nanopartículas magnéticas al someterlas a un campo de radiofrecuencia alterna. La hipertermia tiene fines médicos, en donde particularmente se calienta una zona del cuerpo humano que haya sido atacada por un tipo de cáncer con el fin de eliminarlo por el calentamiento que se produce [18] [32] [33].

3. Hipótesis y Objetivos

3.1. Hipótesis

Las nanopartículas de magnetita de diferentes tamaños presentarán propiedades magnéticas hiperfinas diferentes, mismas que pueden ser estudiadas por espectroscopia Mössbauer.

3.2. Objetivo

Sintetizar nanopartículas de magnetita a diferentes tamaños entre 5nm-15nm y caracterizarlas por espectroscopia Mössbauer.

3.3. Metas

1. Sintetizar nanopartículas de magnetita de manera controlada con tamaños de entre 5nm-15nm.
2. Caracterización de las nanopartículas de magnetita con microscopia electrónica de transmisión.
3. Caracterización de las nanopartículas de magnetita con difracción de rayos X.
4. Caracterización e interpretación de la espectroscopia Mössbauer de las nanopartículas de magnetita.
5. Escribir un artículo y mandarlo a una revista científica.
6. Defensa de la tesis frente a un jurado para la obtención del grado de maestría.

4. Metodología

4.1. Síntesis de magnetita

La síntesis de magnetita se llevó a cabo por el método de coprecipitación inversa, en donde se preparan soluciones acuosas de nitrato de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y sulfato de hierro FeSO_4 con agitación en atmósfera de nitrógeno N_2 . Las variables que se modificaron fueron: la concentración de sales, el volumen de la reacción y los surfactantes utilizados, ver tabla 1.

Primero se mezclaron las sales de hierro de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con una cantidad de 0.0278g y de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con una cantidad de 0.0808g (relación de 1:2 molar) en un vaso de precipitado con 10 ml de agua destilada, esta mezcla tiene un pH ácido de 1. Al mismo tiempo se prepara una solución mezclando 2 ml de NaOH de 1M de concentración con 18 ml de agua destilada, dando como resultado de esta solución un pH básico de 14, ésta solución básica se calienta a una temperatura de 85°C , se le suministra nitrógeno y se tapa. Después se gotea la solución de sales de hierro dentro de la solución de NaOH con agitación magnética. La reacción se lleva a cabo al instante y se obtiene un color negro característico de la magnetita. Al finalizar la reacción se utiliza un magneto externo para atraer la magnetita y se lava el producto con agua destilada y metanol para quitar los residuos, este proceso de lavado se lleva a cabo varias veces (entre 5 a 10 veces). Por último se deja la magnetita en una pequeña capa de metanol y se seca al ambiente, al finalizar se almacena la magnetita para su estudio.

FeSO ₄ ·7H ₂ O (mMol/L)	3.3	1.5	3.3	3.3	4.4	3.3	3.3	3.3	13.2	6.6
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (mMol/L)	6.6	3.0	6.6	6.6	8.8	6.6	6.6	6.6	26.4	13.2
Surfactante (mM)	1	0	1	0	0	1	10	1	0	0
	AO		CTAB			AC	CTAB	CTAC		

Tabla 1: Variables en la síntesis de magnetita Fe₃O₄ por método de coprecipitación inversa.

4.2. Caracterización de la magnetita

Se midió mediante microscopia electrónica de transmisión el tamaño de las nanopartículas de magnetita. Este análisis se realizó cada vez que se sintetizaron en el laboratorio las nanopartículas.

Se analizó por difracción de rayos X la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita.

Se estudiaron las nanopartículas mediante espectroscopía Mössbauer. Obteniendo los espectros Mössbauer a temperatura ambiente 300 K y temperaturas menores del orden de 200 K, 100 K y 4.5 K.

Se obtuvieron las curvas de histéresis y ZFC-FC determinando así de las muestras la magnetización y la temperatura de bloqueo.

4.2.1. Caracterización por TEM

Para la obtención de las imágenes de TEM, es necesario obtener una pequeña cantidad de magnetita para suspenderla en metanol, y someterla a ultrasonido para que la magnetita

esté lo más dispersa posible, después se obtiene una muestra de la magnetita dispersada en el metanol con un capilar para muestras de TEM, la cual fué depositada en una rejilla de portamuestras de TEM con una membrana superficial de carbono. Al final se deja evaporar el metanol para poder introducir la rejilla en el TEM.

Para el análisis por TEM de las muestras, se obtuvieron imágenes de campo claro de baja resolución, campo claro de alta resolución y de difracción de electrones. Las condiciones del equipo para la obtención de las imágenes son: el voltaje de operación fué de 200 V, con una intensidad de corriente a 100 mA, así mismo las imágenes obtenidas de campo claro de baja resolución se obtuvieron a 80,000 aumentos (80K X).

Las imágenes de campo claro de baja resolución tienen el propósito de estimar el tamaño promedio y la media de las nanopartículas, considerando el diámetro de las mismas. Para dicho estudio se obtuvieron los histogramas correspondientes a cada muestra utilizó el programa ImageJ, de acceso libre.

Las imágenes de campo claro de alta resolución, tienen como propósito determinar las distancias entre planos cristalinos de las nanopartículas, en donde se puede visualizar únicamente los planos cristalinos en la dirección perpendicular al haz de electrones incidente. Para esta medición se recurre al mismo programa ImageJ. Las imágenes se indexan obteniendo las distancias entre las líneas de filas atómicas, que representan los planos cristalinos de las nanopartículas, las cuales se deben comparar con la tarjeta JCPDS 19-0629 correspondiente a la fase cristalina de óxido de hierro de la magnetita.

Las imágenes de difracción de electrones, tienen el mismo propósito de determinar las dis-

tancias entre planos cristalinos de las nanopartículas, con la diferencia de que las distancias obtenidas en las imágenes se encuentran en espacio recíproco (el inverso de la distancia real).

Para este estudio se utiliza de igual forma el programa ImageJ.

4.2.2. Caracterización por DRX

Las muestras se analizaron mediante DRX para encontrar la fase cristalina correspondiente a la magnetita, esto usando el difractómetro D5000 de Siemens, el cual está acoplado a una fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$. Para este estudio la muestra de magnetita se introduce en el DRX en forma de polvo. Una vez obtenido el difractograma, los picos de más alta intensidad son identificados y comparados con la tarjeta JCPDS 19-0629 correspondiente a la fase cristalina de óxido de hierro de la magnetita.

4.2.3. Caracterización por espectroscopia Mössbauer

Para caracterizar la muestra por medio de Mössbauer, se necesita tener la muestra en polvo, para después colocarla sobre el portamuestras de polvos de forma circular. Para tener un buen análisis es indispensable que la muestra cubra por completo la superficie del portamuestras, de forma práctica se puede ver a contra luz y verificar que la superficie esté completamente cubierta. El portamuestras se coloca entre la fuente de emisión de rayos gamma y el detector de rayos gamma (como se ve en la figura 4). Se utilizó el espectrómetro Mössbauer Wissel acoplado a una fuente de ^{57}Co soportada en Rh, operando en el modo de aceleración constante. La velocidad del espectrómetro Mössbauer fue calibrado con una lámina de hierro de $25\ \mu\text{m}$ de espesor. Los espectros de baja temperatura fueron obtenidos usando el Criostato

Montana.

4.2.4. Caracterización por SQUID

La muestra es preparada en un portamuestras de plástico de 4 cm de longitud, el cual se coloca en tubo de cobre de 10 cm de longitud, este tubo de cobre tiene una rosca externa en su extremo superior, el cual se enrosca a la varilla que se introduce en el equipo, esta varilla mide aproximadamente 1.20 m de longitud.

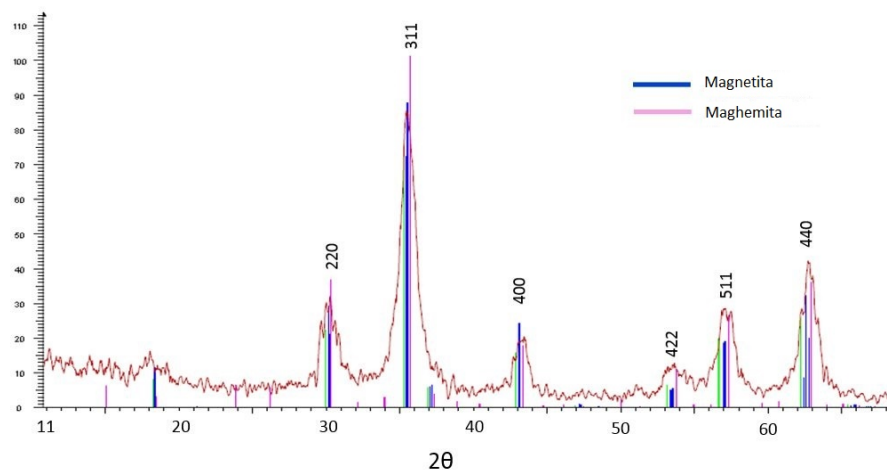
Con este equipo se obtienen las curvas de magnetización ZFC-FC. Para realizar la medición de las curvas ZFC-FC, se sometieron las muestras primero a un campo magnético de 200 Oe, luego se aumenta la temperatura gradualmente desde los 2 K hasta los 300 K, luego se hace desaparecer el campo magnético y se decrece la temperatura hasta los 2 K nuevamente.

Para realizar las curvas de histéresis magnética, se sometieron las muestras a un campo magnético desde 0 Oe hasta 3000 Oe, manteniendo la temperatura fija a 50 K y a 300 K.

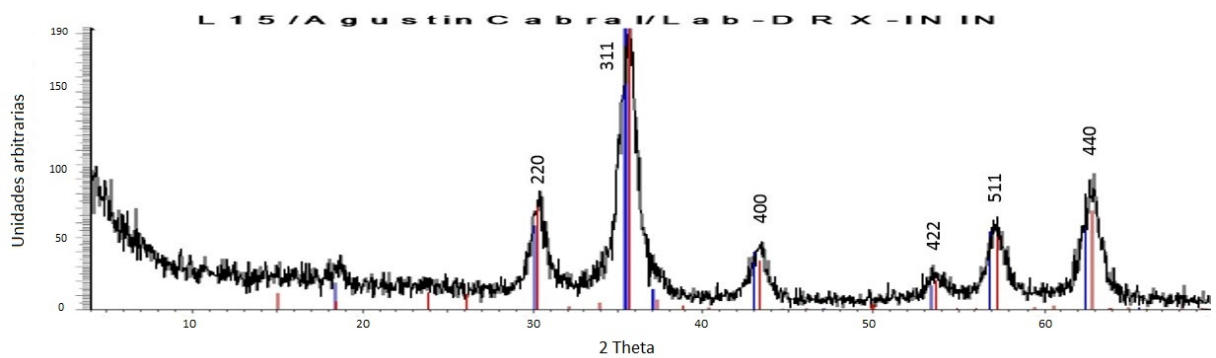
5. Resultados

5.1. Comprobación de la fase del óxido de hierro

Los resultados por difracción de rayos X determinaron la existencia de la estructura atómica de espinela inversa, con lo cual existe la posible presencia de magnetita y de maghemita [14], los difractogramas obtenidos se pueden visualizar en la figura 6.



(a) Muestra de magnetita de 6 nm



(b) Muestra de magnetita de 7 nm

Figura 6: DRX de las muestras de magnetita

Para estimar el tamaño de cristal CS de las nanopartículas con DRX se utiliza la ecuación de Sherrer [20].

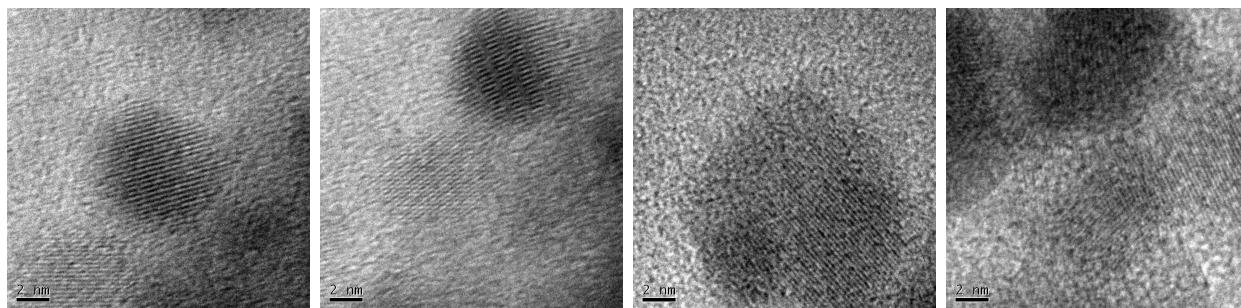
$$CS = \frac{0,94\lambda}{\Gamma R \cos[R\theta]} = 11,85nm \quad (17)$$

En donde:

$$\theta = 17,5^\circ$$

$$\Gamma = 1,47^\circ \text{ para una de las muestras}$$

Las imágenes obtenidas en alta resolución también pudieron determinar los índices de Miller correspondientes a la estructura de espinela inversa, se puede observar en la figura 7 las filas de átomos, cuyos valores se pueden ver en la tabla 2.



(a) 6 nm

(b) 6 nm

(c) 6.5 nm

(d) 6.5 nm

Figura 7: Muestras de magnetita de campo claro de alta resolución

Las imágenes obtenidas de difracción de electrones, mostradas en la figura 8, muestran la difracción de planos cristalinos, con estas imágenes se calculan las distancias interplanares que corresponden a la estructura de espinela inversa, pero no se puede determinar el estado

Distancia medida (nm)	Distancia en literatura (nm)	Indices de Miller
0.2911	0.29	220
0.2532	0.25	311

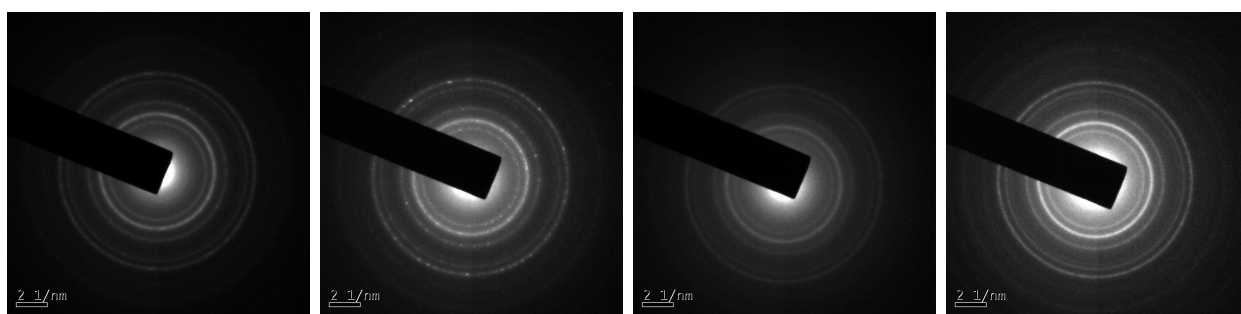
Tabla 2: Distancias de las imágenes de alta resolución de TEM.

de oxidación del hierro contenido en los octahedros, por lo que no se puede diferenciar entre magnetita y maghemita, estas imágenes se pueden observar en la figura 8 cuyos valores se pueden ver en la tabla 3.

Distancia medida	distancia teorica	Indices de Miller
0.3151	0.29	220
0.268	0.25	311
0.2212	0.20	400
0.1721	0.17	511
0.1585	0.16	440

Tabla 3: Indices de Miller obtenidos de los patrones de difracción de electrones

La fase magnetita de las nanopartículas de hierro sólo fue comprobada mediante la técnica Mössbauer, en donde se comprobó que existen el estado de oxidación +3 y +2 en los octahedros de la estructura de espinela inversa correspondiente a la magnetita [7]. Sin embargo los estudios a bajas temperaturas muestran que las muestras se oxidaron debido al tiempo transcurrido de un mes desde su elaboración en la síntesis hasta el momento de la medición,

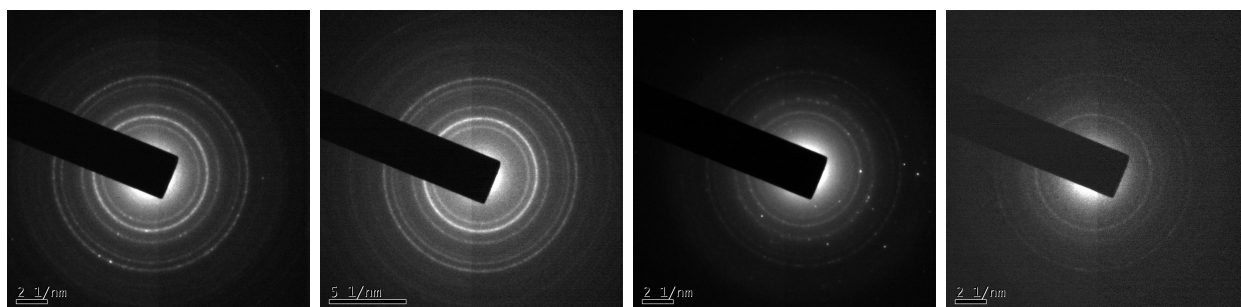


(a) 6.5 nm

(b) 6 nm

(c) 6.5 nm (2)

(d) 6 nm (2)



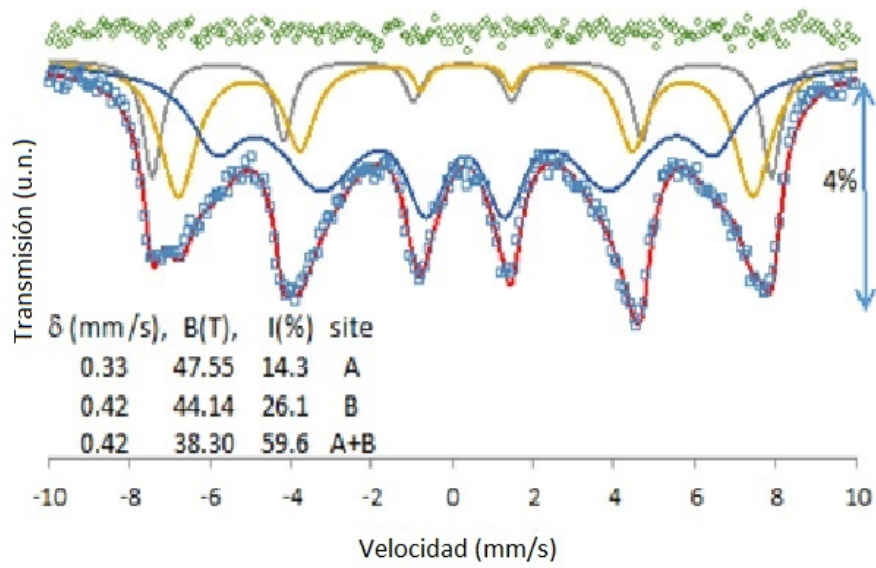
(e) 6 nm CTAC

(f) 8.5 nm

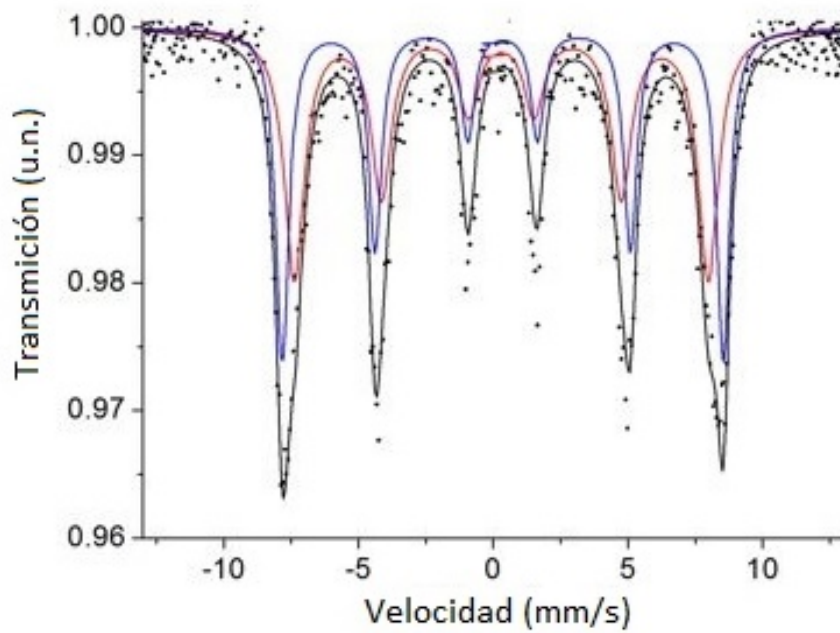
(g) 5 nm

(h) 8 nm AC

Figura 8: Imágenes de magnetita de campo oscuro de difracción de electrones con lo cual se observan los espectros Mössbauer que determinan la presencia de maghemita a temperatura de 4.5 K, esto se puede saber por la presencia de dos sextetos asociados al estado de oxidación +3 tanto en los octaedros como en los tetraedros así como se puede ver en la figura 9, donde se puede visualizar el espectro característico de la magnetita en a) y el de la maghemita en b).



(a) Magnetita 8.5 nm a 300 K



(b) Maghemita 4.5 nm a 4.5 K

Figura 9: Espectros Mössbauer de a) la magnetita a 300 K sin oxidarse y b) de la maghemita a 4.5 K después de oxidarse

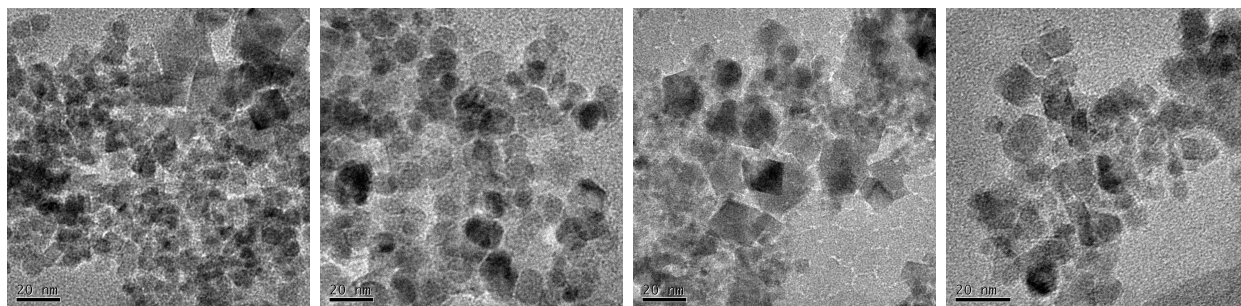
5.2. Variación y control de tamaño en el proceso de síntesis

Mediante el proceso de síntesis fue posible controlar el tamaño de nanopartícula desde los 4.5 nm hasta los 12.7 nm de promedio, con una moda de 4 nm y 8.5 nm respectivamente, todas con una distribución de tamaño aproximada de entre +/- 5 nm. Las imágenes obtenidas en campo claro se pueden observar en la figura 10, donde se observa la variación del tamaño de las NPs sintetizadas.

Los principales factores para variar el tamaño fueron la concentración molar de las sales de hierro con respecto al volumen total de la reacción y el uso de surfactantes durante el proceso de reacción para determinadas muestras, las cuales se pueden ver en la tabla 4. Así mismo se muestran las imágenes de TEM de las muestras con variación de concentración únicamente con sus respectivos histogramas, ver figura 11.

Tamaño promedio de las NPs (nm)	4.5	5.9	6.5	6.7	7.4	8.5	9.2	8.3	8.8	12.7
Moda del tamaño de las NPs (nm)	4	5	6	6.5	6	7	7	8	8.5	8.5
Surfactante (mM)	1 AO	0	1 CTAB	0	0	1 AC	10 CTAB	1 CTAC	0	0
FeSO ₄ 7H ₂ O (mMol/L)	3.3	1.5	3.3	3.3	4.4	3.3	3.3	3.3	13.2	6.6
Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O (mMol/L)	6.6	3.0	6.6	6.6	8.8	6.6	6.6	6.6	26.4	13.2

Tabla 4: Tamaños de magnetita Fe₃O₄ con sus variables en la síntesis.

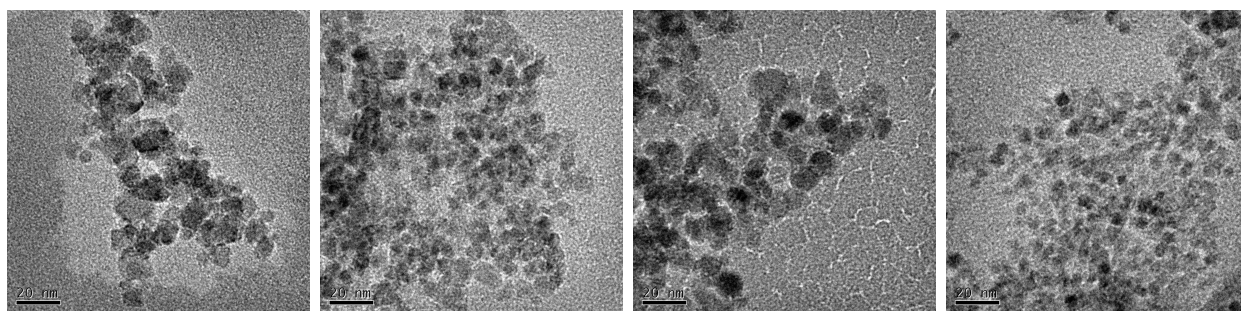


(a) 8.5 nm 13.2:26.4

(b) 8.5 nm 6.6:13.2

(c) 7 nm

(d) 7 nm con CTAB 10

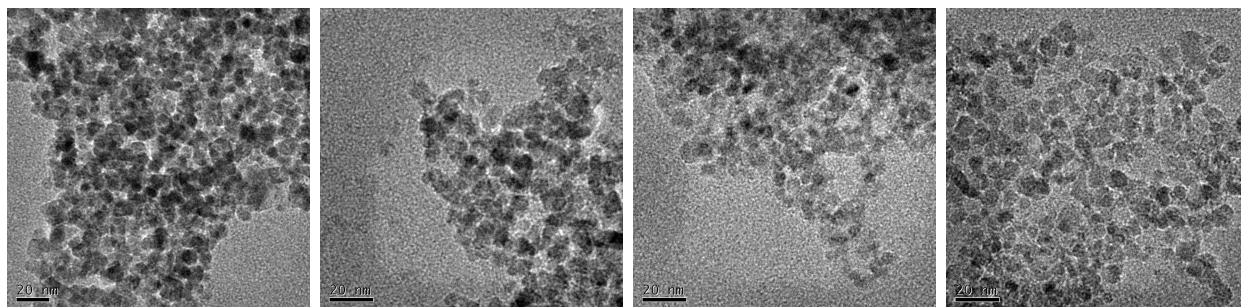


(e) 6 nm con AC

(f) 6 nm con CTAB

(g) 6.5 nm

(h) 6 nm con CTAB



(i) 6 nm

(j) 5 nm

(k) 5 nm

(l) 4.5 nm con AO

Figura 10: Imágenes de campo claro de TEM de las muestras de magnetita

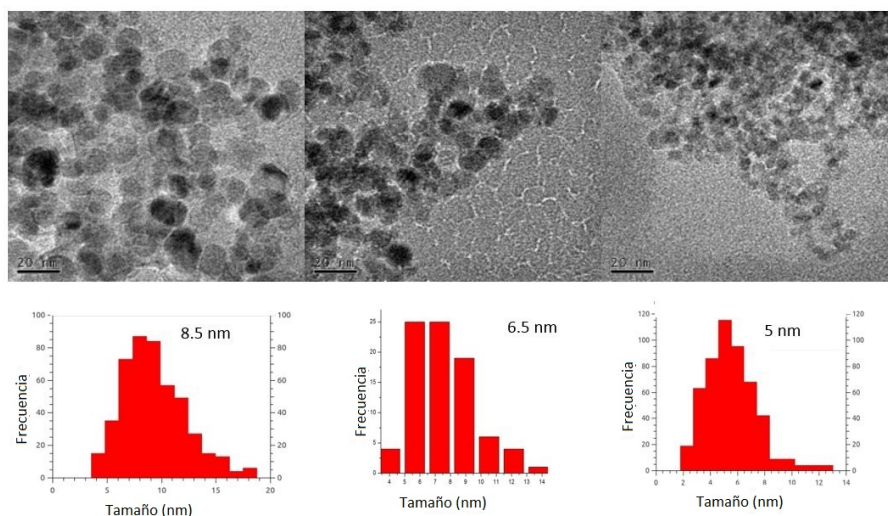


Figura 11: Muestras de magnetita de diferente concentración con sus imágenes de campo claro de baja resolución y sus histogramas

5.3. Diferencias en el carácter magnético conforme al tamaño de partícula

Es fácil notar las diferencias que existen en el campo magnético con los distintos tamaños de las nanopartículas de magnetita por medio de la técnica de espectroscopía Mössbauer, ya que esta técnica de caracterización observa la relajación que existe en los espines atómicos de los átomos de la muestra en estudio. El tiempo de observación del equipo Mössbauer es de 98 ns, en caso de que las nanopartículas de magnetita tengan un tiempo de relajación mayor al tiempo de observación Mössbauer entonces se presenta el sexteto referente al patón ferrimagnético, cuando el tiempo de relajación está por debajo de los 98 ns entonces este patrón desaparece y solo se presenta un doblete [7]. En este caso, como las nanopartículas se encuentran con tamaños menores a 10 nm, el tiempo de relajación de estas está alrededor

de los 98 ns y la magnetita cambia sus propiedades magnéticas y pasa de ser ferrimagnética a superparamagnética [11]. Es sencillo observar los cambios de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente (alrededor de los 296 K), en donde se observa que para los tamaños menores de 10 nm los espines atómicos de los átomos de hierro contenidos en la magnetita están orientados aleatoriamente, y la precesión del espín no permite que exista un patrón ferrimagnético a esos tamaños, en cambio, para las nanopartículas con tamaños mayores a 6 nm se observa que existe una orientación de los espines atómicos para los átomos de hierro contenidos en la magnetita por lo que aparece un patrón magnético [11], ver figura 12.

Las curvas de ZFC-FC mostraron la temperatura de bloqueo de las muestras. La temperatura de bloqueo nos indica el punto en el cual el comportamiento magnético de un material cambia, por encima de esta temperatura las nanopartículas sintetizadas presentan superparamagnetismo y al contrario por debajo de esta temperatura se presenta ferrimagnetismo. Se observa que la muestra de menor tamaño tiene la temperatura de bloqueo más baja que la muestra más grande la cual tiene una temperatura de bloqueo más alta, por lo tanto existe una relación entre tamaño, temperatura de bloqueo y superparamagnetismo. La temperatura de bloqueo para la muestra de 8.5 nm es 275 K, y para la muestra de 4 nm es de 200 K, estos valores se determinaron obteniendo el punto en el cual las curvas ZFC y FC convergen. Las curvas ZFC-FC se pueden observar en la figura 13. Al mismo tiempo se puede observar la variación de la susceptibilidad magnética (χ) la cual decrece por debajo de la temperatura de bloqueo, y es diferente para cada una de las muestras, así mismo la χ es mayor en la curva FC por debajo de la temperatura de bloqueo.

Espectros Mössbauer por tamaño de Fe_3O_4 (Magnetita)

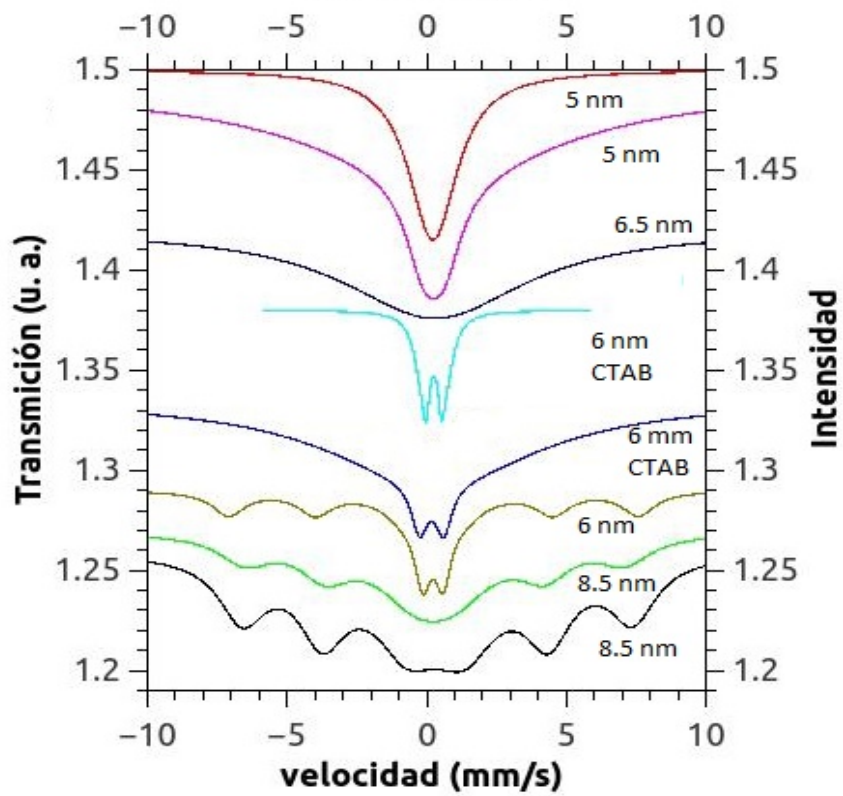
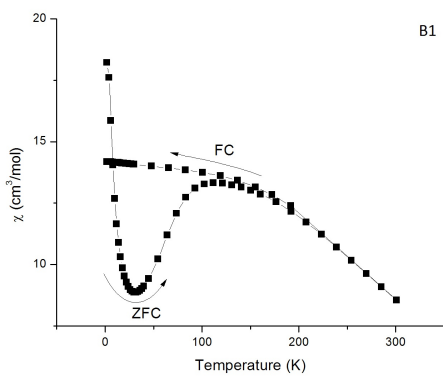
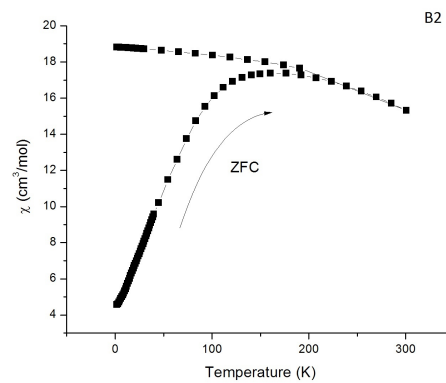


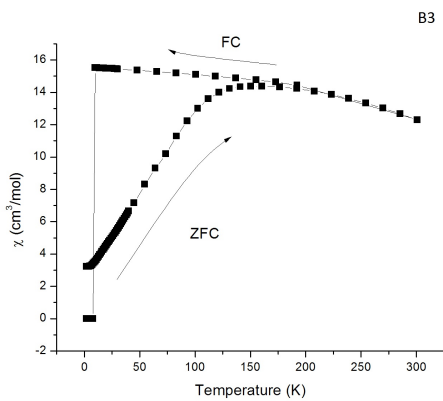
Figura 12: Variación del espectro Mössbauer según el tamaño de partícula



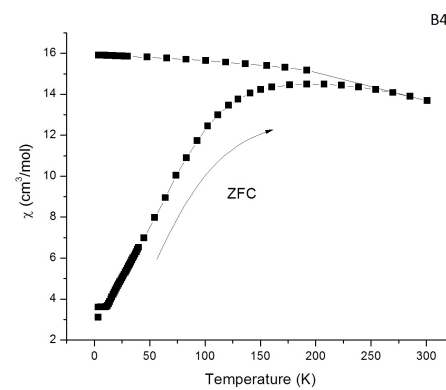
(a) 4 nm con AO



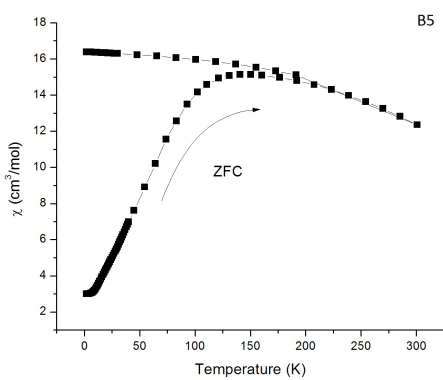
(b) 7 nm con AC



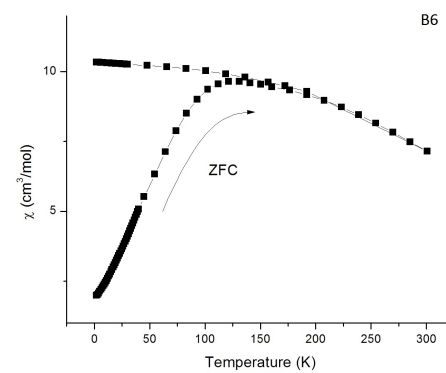
(c) 6 nm con CTAB



(d) 8.5 nm



(e) 6.5 nm



(f) 5 nm

Figura 13: Curvas ZFC-FC de las muestras de magnetita

Las curvas de histéresis, figura 14, muestran la saturación magnética de las muestras. Para la muestra de 8.5 nm es 69.5 emu/g, y para la muestra de 4 nm es de 57.5 emu/g. Así mismo el ancho de la histerésis es más amplio para la muestra de 8.5 nm con un valor de 326 Oe, y más delgado para la muestra de 4 nm con un valor de 219 Oe. Cabe señalar que las demás muestras están dentro de estos parámetros.

Comparando la muestra de 4 nm con la muestra de 8.5 nm de moda en las curvas ZFC-FC e histéresis, se pueden ver las diferencias en la magnetización, histéresis magnética, susceptibilidad y temperatura de bloqueo.

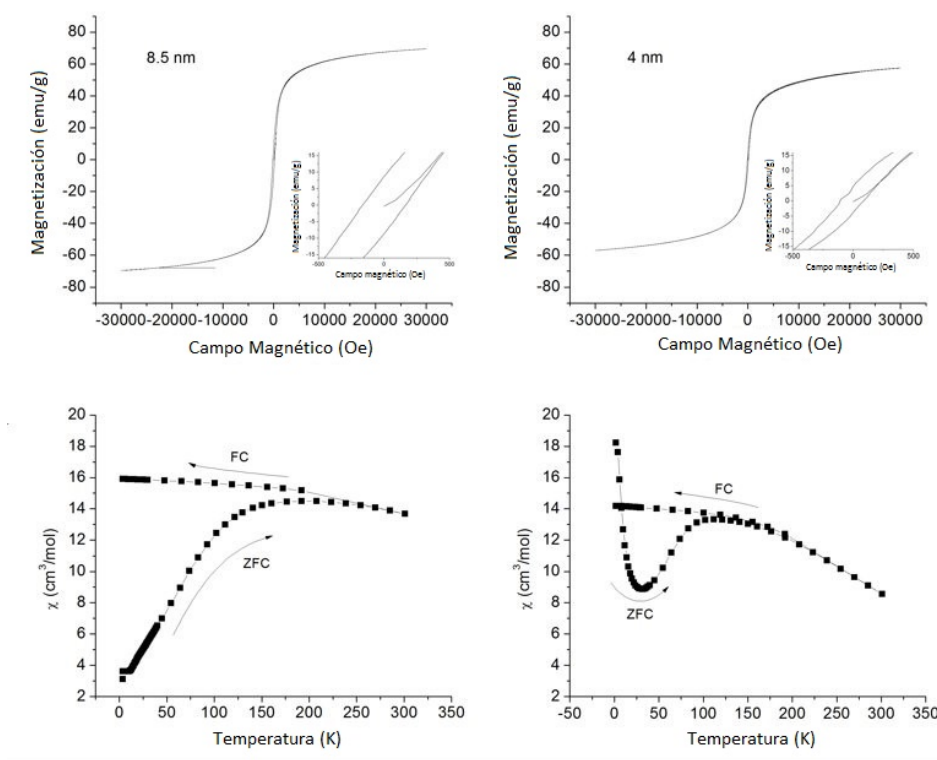


Figura 14: Curvas de Histéresis y ZFC-FC de las muestras de 4nm y 8.5 nm

La variación del carácter magnético cuando se disminuye la temperatura se debe a que los

espines que se encuentran con libertad quedan bloqueados porque disminuye la cinética del sistema, este patrón magnético se puede visualizar en los espectros Mössbauer de la muestra de 4.5 nm de promedio, en los cuales se observa cómo a medida que disminuye la temperatura el patrón magnético aparece. Esto ocurre principalmente porque los espines atómicos tienen ahora un tiempo de relajación superior a los 98 ns [7]. Con este análisis también se puede comprobar que la temperatura de bloqueo que se determinó por las curvas ZFC-FC es de alrededor de los 200 K, ya que se observa una combinación del doblete con el sexteto lo que quiere decir que el tiempo de relajación a esta temperatura es muy similar al tiempo de observación Mössbauer.

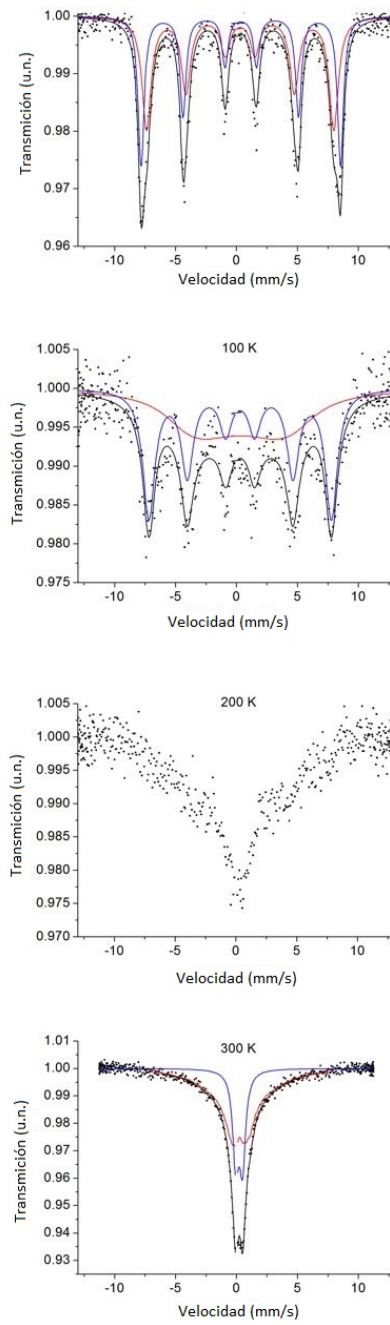


Figura 15: Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas de 4.5 K, 100 K, 200 K y 300 K de la muestra de 4 nm con AO

5.4. Resultados complementarios no programados

Adicionalmente se llevaron a cabo estudios sobre la aplicación de las nanopartículas en hipertermia magnética, como se describe en la sección 2.6.1. El equipo utilizado se compone de una bobina de frecuencia variable la cual induce un campo magnético variable sobre las muestras de magnetita dispersas en un tubo de ensayo con las células bacterianas (figura 16*****)

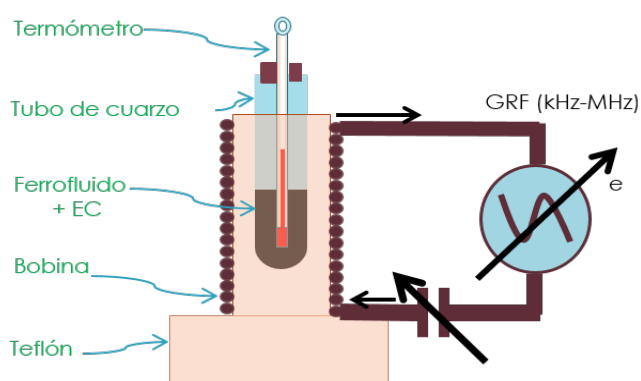


Figura 16: Equipo de hipertermia magnética

Las variaciones de la temperatura llegaron hasta los 50 °C con la muestra de magnetita de tamaño promedio de 12.7 nm (ver figura 17). El objetivo es mantener la temperatura a no más de 45 °C, esto con la intención de que sea soportable para el cuerpo humano.

El tratamiento de hipertermia magnética se probó primeramente con células bacterianas Escherichia Coli (E. Coli), el cual tuvo un efecto favorable eliminando la mayor cantidad de bacterias (ver figura 18).

*****) Fuente de la figura 16: Efectos de hipertermia magnética sobre la bacteria Escherichia coli [34]

Fuente de la figura 17: Efectos de hipertermia magnética sobre la bacteria Escherichia coli [34]

Fuente de la figura 18: Efectos de hipertermia magnética sobre la bacteria Escherichia coli [34]

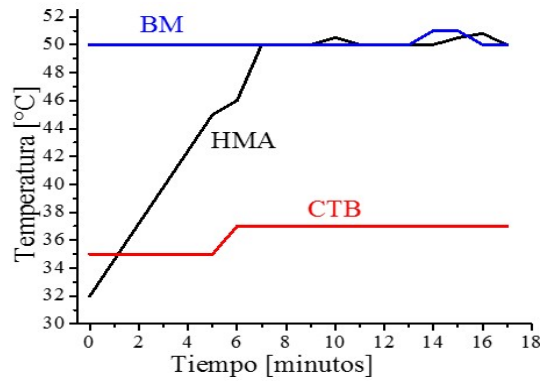


Figura 17: Temperaturas alcanzadas con baño maria (BM), hipertermia magética (HMA) y el control (CTB)



Figura 18: Eliminación de bacterias por baño maria (BM) e hipertermia magética (HM)

6. Conclusiones

Se logró sintetizar magnetita de manera controlada con distribución de tamaño de partícula de entre 4 nm a 8.5 nm, utilizando diferentes concentraciones y los diferentes surfactantes ácido oleico, ácido cítrico, CTAB y CTAC, con una distribución de tamaño de +/- 5 nm. El tamaño de partícula se pudo obtener mediante TEM y XRD.

De las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo la única manera de distinguir entre magnetita y maghemita es mediante la espectroscopía Mössbauer de bajas temperaturas.

Se pudo determinar por espectroscopía Mössbauer que las nanopartículas de entre 4 nm y 6 nm son superparamagéticas porque tienen un tiempo de relajación menor de 97.8 ns, mientras que las que están entre 6.5 nm y 8.5 nm tienen un tiempo de relajación por encima de los 97.8 ns y se consideran ferrimagnéticas.

Así mismo se determinó mediante SQUID que las nanopartículas de menor tamaño (4 nm) son más superparamagnéticas debido a que presentan una menor amplitud en la histéresis y tienen menor saturación de magnetización que las de mayor tamaño (8.5 nm).

7. Perspectiva

El siguiente paso es sintetizar nanopartículas de magnetita con ordenes de 5 nm, 10 nm y 15 nm y funcionalizarlas con agentes biológicamente compatibles de tal forma que puedan adherirse a las células cancerosas y facilite el proceso de eliminación de estas mismas, al mismo

tiempo sería necesario testar diferentes técnicas de conducción de estas nanopartículas dentro del cuerpo humano.

7.1. Aplicaciones

La principal aplicación es en hipertermia magnética. Como se mencionó en el capítulo 2 la hipertermia magnética se utiliza en medicina para eliminar distintos tipos de cáncer al hacer inducir un campo magnético externo variable sobre las nanopartículas dentro del cuerpo para elevar la temperatura de las células cancerosas y así eliminarlas. Para dicho propósito se necesitan nanopartículas de magnetita o maghemita, las cuales han sido estudiadas en el presente trabajo, gracias a su biocompatibilidad y su propiedad superparamagnética que las caracteriza a escalas nanométricas por debajo de los 10 nm, así de como su facilidad para funcionalizarse con agentes orgánicos.

8. Agradecimientos

Gracias a CONACyT por la beca otorgada con mi número de CVU 628729 para solventar mis estudios durante los dos años de maestría y por la beca mixta para realizar una estancia en la Universidad de Rio de Janeiro Brasil en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Gracias al ININ por prestarme sus instalaciones asignándome el número de Becario B4689 y así poder realizar los estudios Mössbauer que requeriré principalmente en esta tesis.

Gracias al CBPF por brindarme la atención y el apoyo para realizar los estudios Mössbauer a bajas temperaturas y los estudios de magnetización.

Gracias a la UNAM por brindarme sus instalaciones para realizar mediciones magnéticas.

Gracias a mis asesores el Dr. Oscar Fernando Olea Mejía y al Dr. Agustín Cabral Prieto por todo su tiempo, apoyo y dedicación que me brindaron.

Gracias a la Dr. Elisa Baggio Saitovitch por su apoyo, porque sin ella este trabajo no se hubiera completado.

Gracias a la Dr. Mariella Alzamora Camarena por su apoyo y dedicación para conmigo.

Gracias al Dr. Roberto Escudero por su apoyo y sus comentarios.

Gracias al equipo del laboratorio de plasmas del ININ, por los estudios en hipertermia realizados en sus instalaciones.

Referencias

- [1] Wei Wu, Quanguo He and Changzhong Jiang, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 97â415.
- [2] Ingrid Hilger and Werner A Kaiser, Iron oxide-based nanostructures for MRI and magnetic hyperthermia, *Nanomedicine* 7 (9) (2012) 1443â1459.
- [3] Thanh Hieu Ngo, Dai Lam Tran, Hung Manh Do, Vinh Hoang Tran, Van Hong Le and Xuan Phuc Nguyen, Facile and solvent-free routes for the synthesis of size-controllable Fe₃O₄ nanoparticles, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010) 035001 (7pp).
- [4] M. Răcuciu, D.E. Creangă and A. Airinei, Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications, *Eur. Phys. J. E* (2006), DOI 10.1140/epje/i2006-10051-y.
- [5] Ling Zhang, Rong He, Hong-Chen Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Applied Surface Science* xxx (2006) xxxâxxx.
- [6] I.V. Alenkina, M.I. Oshtrakh, Z. Klencsar, E. Kuzmann, A.V. Chukin, V.A. Semionkin, ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance studies of human liver ferritin, Ferrum Lek and Maltofer, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130 (2014) 24-36.

- [7] Yi-Long Chen, De-Ping Yang,
Mössbauer Effect in Lattice Dynamics, Experimental Techniques and Applications,
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [8] Gary J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Volume 1, MODERN INORGANIC CHEMISTRY.
- [9] S. Sutradhar, S. Das, A. Roychowdhury, D. Das, P. K. Chakrabarti, Magnetic property, Mössbauer spectroscopy and microwave reflection loss of maghemite nanoparticles (γ - Fe_2O_3) encapsulated in carbon nanotubes, Materials Science and Engineering B 196(2015) 44-52.
- [10] K.J. Davies, S. Wells and S.W. Charles, The effect of temperature and oleate adsorption on the growth of maghemite particles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 122 (1993) 24-28.
- [11] Thanh Hieu Ngo, Dai Lam Tran, Hung Manh Do, Vinh Hoang Tran, Van Hong Le and Xuan Phuc Nguyen,
Facile and solvent-free routes for the synthesis of size-controllable Fe_3O_4 nanoparticles, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **1** (2010) 035001 (7pp).
- [12] Alam Abedini, Abdul Razak Daud, Muhammad Azmi Abdul Hamid, Norinsan Kamil Othman, Radiolytic Formation of Fe_3O_4 Nanoparticles: Influence of Radiation Dose on Structure and Magnetic Properties, PLoS ONE 9 (3) (2014); doi:10.1371/journal.pone.0090055

- [13] Zhichuan Xu, Chengmin Shen, Yuan Tian, Xuezhao Shi and H.-J. Gao, Organic phase synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals using iron chloride as precursor, *Nanoscale*, 2 (2010) 1027-1032
- [14] J.B. Mamania, A.J. Costa-Filho, D.R. Cornejo, E.D. Vieira, L.F. Gamarrá, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid, *MATERIALS CHARACTERIZATION* 81 (2013) 28-36.
- [15] Bifeng Pan, Feng Gao and Hongchen Gu, Synthesis and characterization of surface-hyperbranched magnetite nanoparticle for bovine serum albumin immobilization, *China particulology* vol. 2, no. 6, 261-265, 2004.
- [16] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3436-3441.
- [17] Lazhen Shen, Yongsheng Qiao, Yong Guo, Shuangming Meng, Guochen Yang, Meixia Wu, Jianguo Zhao, Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles, *Ceramics International* 40 (2014) 1519-1524.
- [18] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang and Woo-Sik Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional str-

tegies and biomedical applications,

Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015) 023501 (43pp).

[19] J. B. Mamania, A. J. Costa-Filho, D. R. Cornejo, E. D. Vieira, L. F. Gamarra, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid, MATERIALS CHARACTERIZATION 81 (2013) 28-36.

[20] Ma. Luisa Ramón García,

Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5,

Centro de investigación en energía UNAM.

[21] http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/solare-brennstoffe/analytische-methoden/57fe-moessbauerspektroskopie_en.html

[22] <http://www.rsc.org/membership/networking/interstgroups/mossbauerspect/intropart.asp>

[23] Alejandro L. Veiga,

Avances en Espectroscopia Mössbauer: Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable,

Tesis presentada para el grado de doctor en ingeniería de la universidad nacional de la plata.

[24] Quantum Design, VersaLab free User's Manual, Part Number 1300-001, A2

- [25] William D. Callister Jr.,
Materials Science and Engineering,
John Wiley and Sons, Inc.
- [26] F. Tournus, A. Tamion,
Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of
ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy distribution,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1118-1127.
- [27] Feng Gao, Bi-Feng Pan, Wei-Ming Zheng, Li-Mei Ao, Hong-Chen Gu,
Study of streptavidin coated onto PAMAM dendrimer modified magnetite nanoparticles,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293 (2005) 48-54.
- [28] Bi-feng Pan, Feng Gao, Hong-chen Gu,
Dendrimer modified magnetite nanoparticles for protein immobilization,
Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 1-6.
- [29] R.E. Rosensweig,
Heating magnetic fluid with alternating magnetic field,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 252 (2002) 370-374.
- [30] Koustov Adhikary and Moloy Banerjee,
A Thermofluid Analysis of the Magnetic Nanoparticles Enhanced Heating Effects in
Tissues Embedded with Large Blood Vessel during Magnetic Fluid Hyperthermia,
Journal of Nanoparticles (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/6309231>.

- [31] Pragnesh N. Dave1 and Lakhan V. Chopda,
Application of Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals,
Journal of Nanotechnology (2014); <http://dx.doi.org/10.1155/2014/398569>.
- [32] Nastassja Lewinski, Vicki Colvin, and Rebekah Drezek,
Cytotoxicity of Nanoparticles,
small 4 (1) (2008) 26 â 49.
- [33] R. S. Ningthoujam, R. K. Vatsa and Amit Kumar, Badri N. Pandey,
Heating Tumors to Death using Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles,
Barc Newsletter 323 (2011) 18-23.
- [34] A. Cabral Prieto, J. Almazán Celis, O. Olea Mejía, A. Mercado Cabrera, A. E. Muñoz
Castro, B.G. Rodríguez Méndez, R. Valencia Alvarado, R. Peña Eguiluz y R. López
Callejas,
Efectos de hipertermia magnética sobre la bacteria Escherichia coli,
XXV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, 8-10 dic 2015.