

Preparación y estudio de materiales nanoparticulados de óxido de hierro

Iván Aldama¹. Pablo Arévalo¹. Ágata Cubero¹. Marta Pérez¹.
Marta Castelaín². Jose Antonio Molina³. Josefa Isasi¹.

¹Departamento de Química Inorgánica I. Universidad Complutense de Madrid.
Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

²Departamento de Química orgánica I. Universidad Complutense de Madrid.
Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

³Fundación Neurociencias y Envejecimiento. Emilio Carrere, 28105, Madrid
Isasi@quim.ucm.es

Resumen: Se ha utilizado un método de coprecipitación de cloruros para preparar nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), de un tamaño inferior a 25 nm. Estas partículas han sido caracterizadas por difracción de rayos X de polvo (XRD) y por microscopía electrónica de barrido (SEM). Con el objeto de estudiar el comportamiento superparamagnético de estas nanopartículas, se han realizado medidas de la variación de la susceptibilidad magnética y magnetización con la temperatura, utilizando campos diferentes.

Palabras clave: Magnetita, espinela, nanopartículas, superparamagnetismo.

INTRODUCCIÓN

Se está trabajando desde hace años en la búsqueda de sistemas auto-ensamblados de nanocomposites o materiales híbridos, constituidos por polímeros y nanopartículas inorgánicas. Su preparación puede estar ligada a la búsqueda de una mejora en las propiedades mecánicas y térmicas, o bien, a su uso para una propiedad específica, como puede ser su utilización en presencia de campos magnéticos.

Investigaciones recientes abordan el estudio del empleo de nanopartículas de óxidos ó metales, que presentan superparamagnetismo. Este comportamiento superparamagnético es característico de materiales ferro ó ferrimagnéticos, constituidos por partículas de un tamaño suficientemente pequeño. Estas dimensiones originan que a partir de cierta temperatura no se observen multidominios magnéticos y, por el contrario, aparezca un solo dominio en el que las interacciones entre las nanopartículas sean despreciables.

El conjunto de investigaciones que abordan el uso potencial de nanopartículas de tipo magnético, encapsulados en materiales polimericos, resultan especialmente interesantes hoy en el campo de la biomedicina. Estos polímeros magnéticos pueden

utilizarse tanto en tratamientos de hipertermia magnética como para el transporte de medicamentos, tal y como revelan los trabajos llevados a cabo por MORNET (2006) o TOMITAKA (2009) y colaboradores. El uso de estos materiales híbridos va a estar relacionado con el tipo de partículas encapsuladas en el interior de la corteza polimérica, cuya magnetización asimismo, va a ser función del campo aplicado.

En una reciente contribución de TOMITAKA (2008), se hace especial hincapié en la necesidad de que los polímeros magnéticos sean biocompatibles, no tóxicos, y en ocasiones, también biodegradables. Sin embargo, lo esencial es que su núcleo este formado por un material magnético.

LIU *et al.* (2009) también señalan, la importancia de que el material híbrido esté compuesto por partículas inorgánico-poliméricas muy pequeñas, a fin de poder ser utilizadas en biomedicina. A tamaño nanométrico las partículas muestran una mayor estabilidad; facilitándose su circulación por el cuerpo humano y su degradación o eliminación, a través de los procesos digestivos. En esa misma contribución también se hace referencia a la síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados de tipo magnetita (Fe_3O_4) o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estos compuestos, que presentan una estructura tipo espinela inversa, $\text{B}_{\text{Td}}(\text{AB})_{\text{Oh}}\text{O}_4$, existiendo mayor número de vacantes Fe^{3+} en el caso de la maghemita, resultan interesantes al poder ser empleados como núcleos de polímeros magnéticos.

Según se indica en ciertas investigaciones, como las realizados por GALINDO *et al.* (2004), las partículas de magnetita muestran un marcado superparamagnetismo para tamaños inferiores a 25 nm; presentando una respuesta térmica mucho más rápida, una mayor susceptibilidad magnética, una mayor magnetización de saturación, M_s , y un ciclo de histéresis muy pequeño. Se encuentra a tamaño nanométrico un comportamiento típico de un material blando no histerésico.

Uno de los problemas que presenta el uso de magnetita, como núcleo de polímeros magnéticos, es que se oxida a maghemita con facilidad y posteriormente a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lo que origina la pérdida del comportamiento superparamagnético. El recubrimiento con una corteza polimérica reduce la posibilidad de oxidación. Algunos estudios realizados por CHEN (2008) y colaboradores, revelan que la oxidación ocurrida en el interior de esa cáscara sucede muy lentamente.

GUARDIA *et al.* (2007) describen que, debido al tamaño de las nanopartículas y a su fuerte comportamiento magnético, éstas muestran una alta tendencia a la formación de agregados. Este fenómeno puede evitarse dispersando las partículas en presencia de un agente surfactante como es el ácido oleico. De esta forma, posteriormente podrán ser recubiertas con un material polimérico sin que se produzca una reducción en la magnetización a la saturación, M_s .

Los investigadores que abordan hoy la preparación de polímeros magnéticos se plantean dos grandes retos y éstos son, el control del tamaño de las partículas magnéticas constitutivas del núcleo y conseguir alcanzar una distribución homogénea de

las nanopartículas en el interior del polímero. De ese modo, en las investigaciones realizadas por BANERT (2006) y YANG (2008) se emplean ferrofluidos o coloides, formados por partículas magnéticas nanométricas recubiertas por un surfactante; lo que previene los procesos de agregación. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta el momento no resultan totalmente satisfactorios, por ese motivo, será necesario continuar con esta investigación.

En este trabajo se describe, además de la preparación, la caracterización microestructural y estructural, de nanopartículas de óxido de hierro. El comportamiento magnético encontrado indica que las nanopartículas obtenidas podrían constituir núcleos de polímeros magnéticos. Nuestras investigaciones futuras prevén estudiar estas posibilidades.

METODOLOGÍA

Síntesis de magnetita

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de partículas de magnetita (Fe_3O_4) de tamaño nanométrico, por coprecipitación de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, utilizando un matraz redondo de dos bocas de 250 ml. Para realizar la preparación, cantidades estequiométricas de esos reactivos se han disuelto en 20 ml de agua, bajo agitación, durante aproximadamente 5 minutos. Transcurrido ese tiempo, a la disolución resultante se han añadido 110 ml de NH_3 al 25%; observándose un cambio de color instantáneo, de marrón claro a negro. Con el fin de evitar en lo posible la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , la agitación se ha continuado durante 30 minutos en presencia de corriente de Ar, Transcurrido ese tiempo se ha procedido al filtrado de la disolución utilizando un embudo Büchner.

El sólido aislado se ha dejado secar en una estufa durante 3 horas a 100°C ; obteniéndose finalmente un material de color marrón oscuro.

Caracterización de la estructura

Se ha llevado a cabo la caracterización estructural de las nanopartículas de magnetita sintetizadas, a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo recogidos a temperatura ambiente. Para este fin se ha utilizado un difractómetro X'Pert Pro que emplea la radiación K_α del Cu ($\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$). Los difractogramas realizados se han registrado en el rango de 2θ , comprendido entre 10 - 120° , con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de conteo de 15 s. Los datos de difracción de rayos X han sido refinados mediante el método Rietveld, usando el programa FullProf.

Con el objeto de llevar a cabo el estudio microestructural de las nanopartículas de óxido de hierro y poder analizar su morfología, su homogeneidad y su tamaño, se ha utilizado una técnica como la microscopía electrónica de barrido (SEM), haciendo uso del microscopio JSM-6330F FE.

Las medidas de las propiedades magnéticas se han realizado en un magnetómetro Quantum Design XL-SQUID. A fin de evaluar el carácter superparamagnético de las nanopartículas de magnetita sintetizada, se han realizado medidas de magnetización de enfriado sin campo magnético, Zero Field Cooling, ZFC, y enfriado con campo magnético aplicado, FC.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Difracción de Rayos X del Fe_3O_4 sintetizado

Se ha llevado a cabo la caracterización estructural del óxido de hierro preparado, a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo. En la Figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para este material.

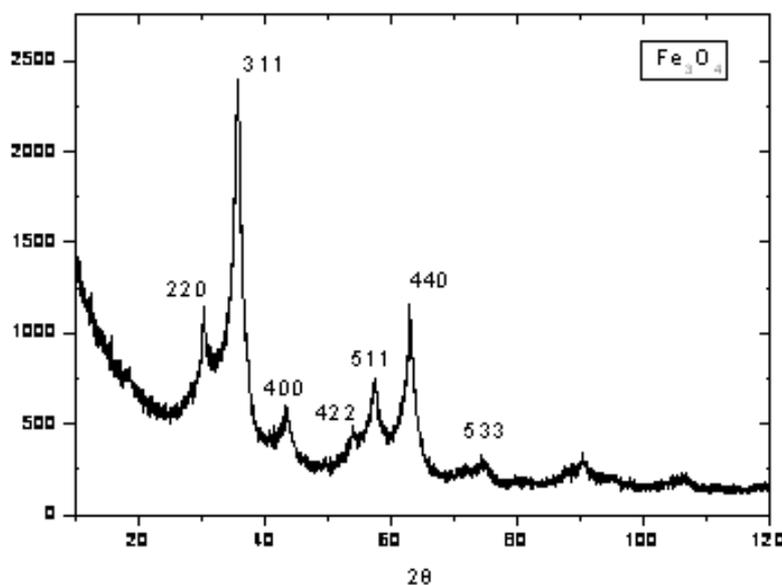


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos X del óxido de hierro sintetizado.

Las reflexiones presentes en el difractograma de rayos X se indexan bien en base a una simetría cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}m$, aunque también se aprecia un cierto ensanchamiento de las bandas, lo que puede ser debido al carácter nanocristalino de la muestra obtenida.

En el refinamiento de los datos de difracción de rayos X por el método Rietveld, utilizando el programa Fullprof, se observa una ligera diferencia entre el difractograma experimental y el calculado (Fig. 2). Dicha diferencia, sin embargo, se encuentra dentro del rango permitido, como así lo revelan los factores del acuerdo indicados en la Tabla 1, con la excepción del índice R_{WP} , cuyo valor es ligeramente superior. Este hecho también puede relacionarse con el carácter nanocristalino del óxido obtenido.

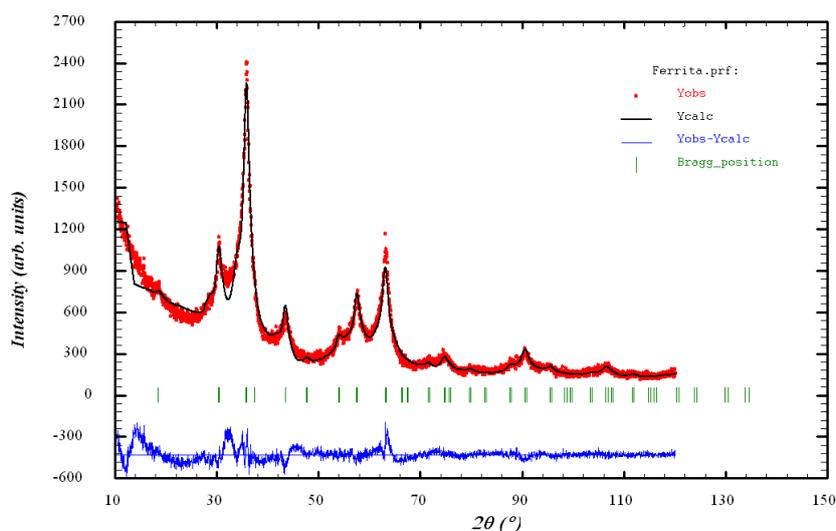


Figura 2. Diagrama refinado de difracción de rayos del óxido Fe₃O₄.

Simetría cúbica, grupo espacial Fd3m		a=8.330(4) Å		
	x	y	z	
Fe (Td)	0.12500	0.12500	0.12500	d(Fe _{Oh} O) 2.153 Å
Fe (Oh)	0.50000	0.5000	0.5000	
O	0.24180	0.24180	0.24180	d(Fe _{Td} O) 1.685 Å
R _{wp} =21.9 13 ≤ R _{wp} ≤ 25	R _p =22.2 12 ≤ R _p ≤ 20	R _b =6.2 3 ≤ R _b ≤ 12	χ ² =3.3	

Tabla 1. Parámetros estructurales obtenidos por el método Rietveld.

Como se puede observar en la Tabla 1, tanto el parámetro de red como las distancias de enlace calculadas, se ajustan bien a los valores que se encuentran tabulados en el tratado de Química Inorgánica estructural de WELLS (1978) ó en contribuciones como las del grupo de GIUSTA (1987).

A partir de los resultados obtenidos es posible describir el tipo estructural espinela inversa, presente en el óxido Fe₃O₄. En esta estructura los cationes Fe²⁺ ocupan las posiciones octaédricas (Oh), en un entorno de coordinación seis [FeO₆], mientras que los cationes Fe³⁺ se sitúan, tanto en los huecos octaédricos como los tetraédricos (Td), con índice de coordinación 4 [FeO₄]. Como se muestra en la Figura 3, los octaedros [FeO₆] se unen por medio de aristas originando cadenas y, a su vez, estas cadenas se encuentran ligadas entre sí a través de tetraedros [FeO₄], que comparten vértices con cuatro cadenas diferentes.

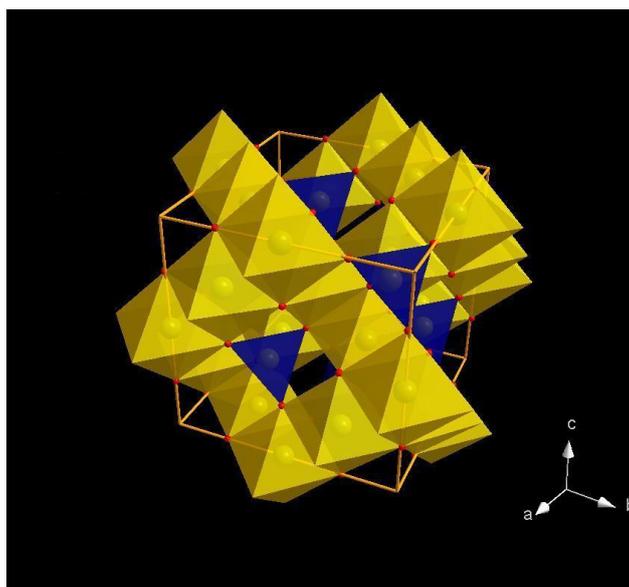


Figura 3. Estructura de espinela inversa presente en el Fe_3O_4 obtenido.

Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de las micrográficas obtenidas por SEM, a 3000 (A) y 50000 (B) aumentos (Fig. 4), para las nanopartículas de magnetita sintetizada, revela la tendencia que muestran las partículas constitutivas de este material a formar aglomerados, debido a su tamaño nanométrico.

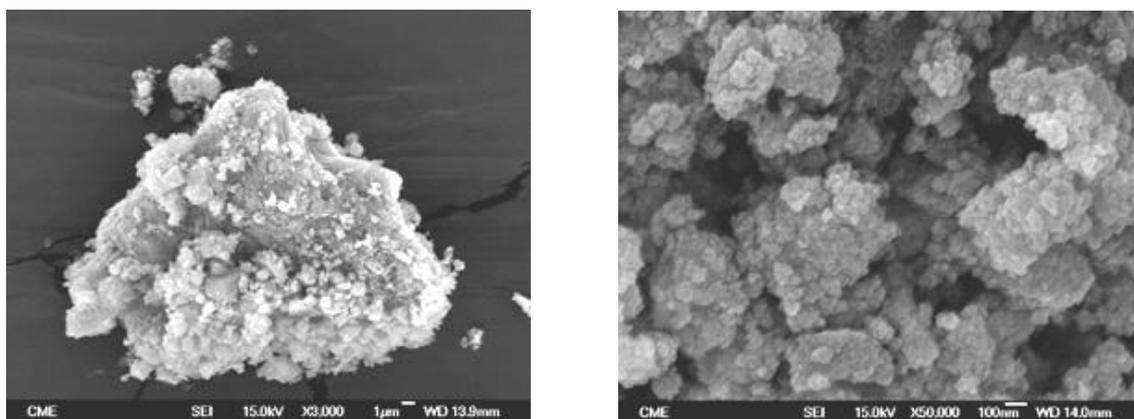


Figura 4. Imágenes obtenidas por SEM a 3.000 (izquierda) y 50.000 (derecha) aumentos del Fe_3O_4 .

Cuando estos aglomerados se observan a mayores aumentos, 150.000, como se muestra en la Figura 5, pueden apreciarse partículas independientes, cuyo tamaño medio, tras evaluar al menos 80 partículas de la muestra, resulta ser de 23,7 nm. Este valor permite justificar la anchura observada en las reflexiones existentes en el diagrama de difracción de rayos X de este óxido

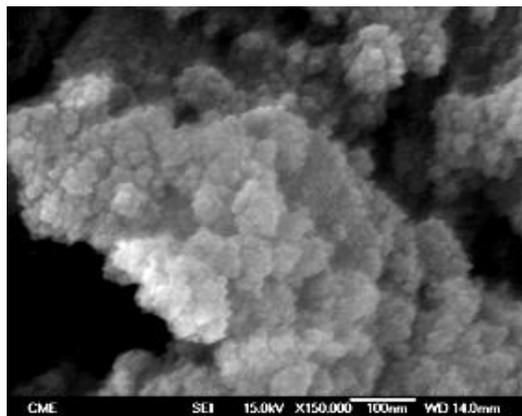


Figura 5. Imagen obtenida por SEM del Fe₃O₄ a 150000 aumentos.

El tamaño nanométrico de las partículas de óxido de hierro preparadas en este trabajo, ha conducido a efectuar un análisis de su posible comportamiento superparamagético, con el fin de evaluar su potencial de utilización como núcleos de polímeros magnéticos.

Comportamiento magnético

En la Figura 6 se presenta la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, medida a ZFC y a FC, para un campo aplicado de 1000Oe. A partir de este tipo de representaciones es posible determinar la temperatura media de bloqueo, T_B , y obtener información acerca de la distribución de tamaños de las partículas o de la temperatura de irreversibilidad (temperatura para la cual se separan las curvas de magnetización a Zero-Field Cooled, ZFC, y Field Cooled, FC).

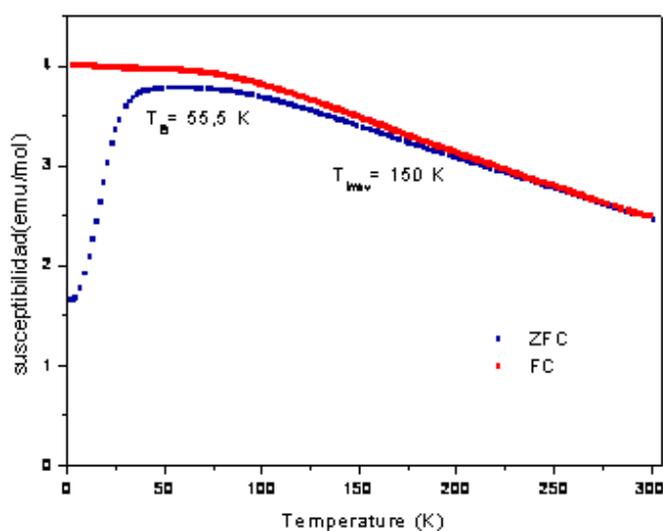


Figura 6. Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, medida a ZFC y FC, para el óxido Fe₃O₄.

Normalmente la presencia de interacciones magnéticas se relaciona con un aumento en la temperatura de bloqueo, T_B , la cual también se suele asociar al máximo de la curva ZFC, que en este caso es de 55.5 K. Por encima de la temperatura de bloqueo las partículas de magnetita presentan un comportamiento superparamagnético, mientras que por debajo de la misma éste es ferrimagnético.

La temperatura de irreversibilidad es aquella para la cual las curvas ZFC y FC se separan. Como describe KNOBEL (2004), generalmente, un aumento en la anchura de la distribución de tamaños de las partículas constitutivas de una muestra, con $\sigma = 1$, lleva asociado una separación de las curvas a temperaturas más altas. Este efecto puede ser explicado considerando que, en la curva ZFC el sistema forma parte de un estado completamente desordenado, y sólo una fracción de las partículas será desbloqueada a temperaturas más altas, por encima del máximo de la curva ZFC. Esas partículas que no contribuyen al aumento de la magnetización en la curva ZFC, por estar bloqueadas aleatoriamente, sí podrán contribuir ahora en la curva FC, puesto que en ese momento estarán desbloqueadas y aplicando campo serán enfriadas. Cuando el tamaño de las partículas no varía mucho en la muestra, $\sigma = 0.1$, lo que indica que prácticamente todas las partículas serán desbloqueadas en un intervalo pequeño de temperatura y contribuirán de la misma forma en las curvas ZFC y FC. En la Figura 6 se puede visualizar que la temperatura de irreversibilidad encontrada en este trabajo es cercana a 150 K, lo que podría corresponder a una distribución no excesivamente ancha y con un tamaño medio de las nanopartículas constitutivas de este material con $\sigma = 0.5$. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos a partir del estudio microestructural, realizado por SEM, en el óxido de hierro nanoparticulado preparado.

En la Figura 7 se presenta la variación de la magnetización en función del campo aplicado en el óxido Fe_3O_4 , a temperaturas por encima y por debajo de la temperatura de bloqueo.

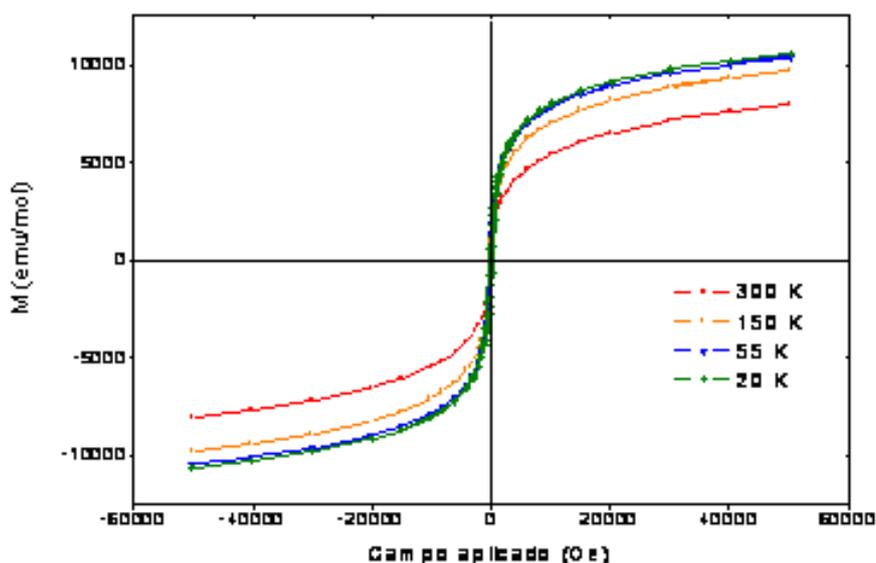


Figura 7. Variación de la magnetización frente al campo aplicado en el óxido Fe_3O_4 .

Puede apreciarse en la figura 7, una ausencia de histéresis, en los ciclos medidos a temperatura superior o igual a la temperatura de bloqueo, 55.5 K; es decir, a 300 y 150 y 55K, lo que justifica el comportamiento superparamagnético encontrado en las nanopartículas de magnetita sintetizadas. Por debajo de la temperatura de bloqueo, a 20 K, se observa la aparición de un pequeño ciclo de histéresis (Fig. 8), característico de un material blando, e indicativo de que a esa temperatura las nanopartículas de óxido de hierro se comportan como lo haría un material ferrimagnético.

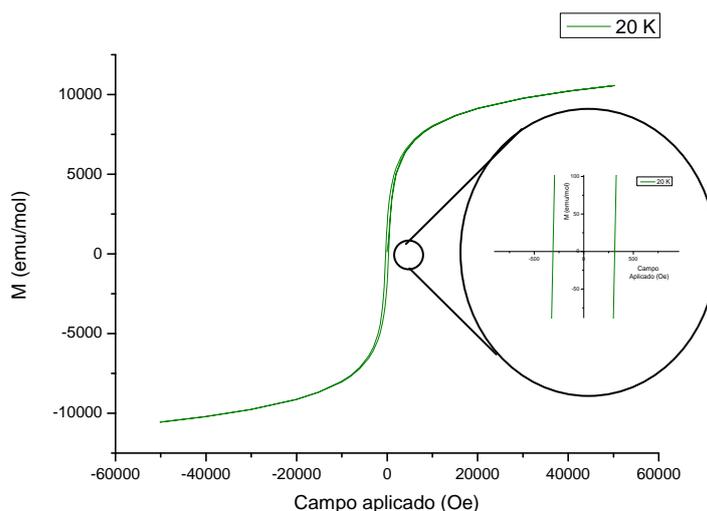


Figura 8. Variación de la magnetización frente al campo a 20K del óxido Fe_3O_4 .

Los valores de la magnetización a la saturación, M_s , y del campo coercitivo, H_c , obtenidos a las temperaturas medidas, se presentan en la Tabla 2.

T (K)	M_s (emu/mol)	H_c (Oe)
20	10565	311.5
55	10399	-
150	9719	-
300	7994	-

Tabla 2. Valores de M_s y H_c obtenidos para el óxido Fe_3O_4 a las distintas temperaturas medidas.

En la tabla 2 se muestra que cuanto mayor es la temperatura de medida menor es la magnetización a la saturación; es decir, el momento para el que todos los dominios magnéticos están orientados en la misma dirección disminuye con la temperatura. En cuanto al valor del campo coercitivo, sólo se observa éste para la temperatura de 20 K, medida realizada por debajo de la temperatura de bloqueo (Figura 8). La falta de ciclos de histéresis y valores de campo coercitivo encontrados para el resto de las temperaturas, indica un comportamiento superparamagnético de este material, consecuencia del tamaño nanométrico de sus partículas constitutivas.

A temperatura ambiente, 300 K, en el óxido obtenido se encuentra un valor de la magnetización a la saturación de 7994 emu/mol, equivalente a 34.53 emu/gr, que resulta ser inferior al teórico que debiera haberse encontrado en el Fe_3O_4 (92 emu/gr) como señala F. Li (2007). Este hecho puede explicarse suponiendo que en el material sintetizado pueda existir una deficiencia de iones Fe^{3+} en las posiciones octaédricas ó que coexistan dos fases de óxido de hierro magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lo que justificaría, además, que el color de las nanopartículas sintetizadas no sea totalmente negro.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 utilizando un método de coprecipitación de cloruros en medio amoniacal. Los estudios realizados por SEM ponen de manifiesto el tamaño nanométrico, inferior a 25 nm, de las nanopartículas obtenidas. El comportamiento superparamagnético, característico de este tipo de nanopartículas, se pone de manifiesto en el estudio realizado. En investigaciones futuras está previsto evaluar la utilización de nanopartículas de hierro en polímeros magnéticos.

BIBLIOGRAFÍA

- Banert, T. y Peuker, U. A. 2006. *Preparation of highly filled super-paramagnetic PMMA-magnetite nano composites using the solution method*. Journal of Materials Science, 41: 3051-3056.
- Chen, W.; Morup, S.; Hansen, M. F.; Banert, T. Y Peuker, U. A. 2008. *A Mössbauer study of the chemical stability of iron oxide nanoparticles in PMMA and PVB beads*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320: 2099-2105.
- Galindo, R. B.; Guerrero, R. S. ; Fernandez, O.S.R. ; Cerda, L.A.G. y Aquino, J. M. 2004. *Preparation of magnetic latexes using styrene monomer*. Journal of Alloys and Compounds, 369: 87-89.
- Giusta, A. D. ; Princivalle, F. y Carbonin, S. 1987. *Cristal structure and cation distribution in some natural magnetites*. Mineralogy and Petrology, 37: 315-321.
- Guardia, P.; Battle-Brugal, B.; Roca, A.G.; Iglesias, O.; Morales, M.P.; Serna, C. J.; Labarta, A. y Batlle, X. 2007. *Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 316: 756-759.
- Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Goglio, G.; Demourges, A. ; Portier, J. ; Pollert, E. y Duguet, E. 2006. *Magnetic nanoparticle for medical applications*. Solid State Chemistry, 34: 237-242.

- Li, F.; Wang, Y. Y Wang, T. 2007. *Synthesis of Fe₃O₄ particle-chain microwires in applied magnetic field*. Solid State Chemistry, 80: 1272-1276.
- Liu, T.Y.; Hu, S.H. ; Liu, D.M. ; Chen, S.Y. y Chen, I.W. 2009. *Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses*. Nanotoday, 4: 52-56
- Tomitaka, A.; Hirukawa, A.; Yamada, T.; Morishita, S. y Takemura, Y. 2009. *Biocompatibility of various ferrite nanoparticles evaluated by in Vitro cytotoxicity assays using HeLa cells*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 21: 1482-1484.
- Wells, A.F. 1978. *Química Inorgánica Estructural*. Ed Reverte, Barcelona.
- Yang, T.; Brown. R.; Kempel, L.C. y Kofinas, P. 2008. *Magneto-dielectric propertiers of polymer-Fe₃O₄ nanocomposites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320: 2714-2720.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

- Knobel, M.; Socolovsky, L. M. y Vargas, J. M. 2004 *Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones en sistemas reales*. Revista Mexicana de Física, E 50 (1): 13-16
- Poole, C. P. y Owens, F. J. 2007 *Introducción a la nanotecnología*. Ed Reverte, Barcelona.

RECURSOS ELECTRÓNICOS

Rosinel, T. Rodriguez-Carvajal, J. WinPLOTTR
<http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr.htm>

Recibido: 31 julio 2009.
Aceptado: 15 septiembre 2009.