

Caracterización de nanopartículas de magnetita sintetizadas por el método de coprecipitación

Characterization of magnetite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method

Morales, Fabiana¹; Sagredo, Vicente¹; Torres, Teobaldo^{2,3}; Márquez, Gerson^{1*}

¹Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

²Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018, Zaragoza, España.

³Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

*gersonmarquez@ula.ve

Resumen

Se sintetizaron dos nanocompuestos de magnetita mediante el método de coprecipitación, usando como agentes precipitantes los hidróxidos de sodio y amonio, para los compuestos Fe_3O_4 -I y Fe_3O_4 -II, respectivamente. Los nanomateriales sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja, difracción de rayos-x y magnetometría de muestra vibrante. En los dos materiales se obtuvo el óxido de hierro esperado, pero adicionalmente en el Fe_3O_4 -I se formaron trazas de impurezas de compuestos de cloro. Ambos nanocompuestos cristalizaron en la estructura cúbica espinela. A temperatura ambiente, los dos compuestos nanoparticulados se encuentran en el régimen superparamagnético, aunque con interacciones magnéticas presentes entre las partículas.

Palabras claves: nanopartículas, magnetita, espinela, coprecipitación, superparamagnetismo.

Abstract

Two nanocomposites of magnetite were synthesized by the coprecipitation method, using as precipitating agents sodium and ammonium hydroxides, for Fe_3O_4 -I and Fe_3O_4 -II, respectively. The synthesized nanomaterials were characterized by infrared spectroscopy, x-ray diffraction and vibrating sample magnetometry. In the two materials, the expected iron oxide was obtained, but traces of impurities of chlorine compounds were formed in Fe_3O_4 -I. Both nanocompounds crystallized in the cubic-spinel structure. At room temperature, the two nanoparticulate compounds are in the superparamagnetic regime, although with magnetic interactions between the particles.

Keywords: nanoparticles, magnetite, spinel, coprecipitation, superparamagnetism.

1 Introducción

El interés en el desarrollo de nuevas tecnologías ha impulsado el estudio de las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales. A medida que las dimensiones de los materiales se reducen hasta tamaños nanométricos, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm, son cada vez más notables los efectos de tamaño y de superficie en las propiedades de los nanomateriales; por lo tanto, un material nanoestructurado presenta propiedades diferentes que las del correspondiente material masivo, lo que crea las posibilidades de que los nanomateriales puedan ser utilizados en aplicaciones nuevas y diferentes (Das 2009, Lu 2007).

Desde mediados del siglo XX, los óxidos ferrimagnéticos como las ferritas se han utilizado en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, debido a sus buenas propiedades magnéticas, como: elevada magnetización de saturación y moderado campo coercitivo (Márquez 2011, Valenzuela 2012). La magnetita (Fe_3O_4) es el material ferrimagnético más conocido y utilizado por el hombre, debido a sus propiedades magnéticas en la escala masiva, como son: alta temperatura de Curie ($T_C \sim 850$ K), valor elevado de magnetización de saturación a temperatura ambiente ($M_S \sim 90$ emu/g) y campo coercitivo con valores entre 200 Oe y 400 Oe, a temperatura ambiente (Barick 2014, Goya 2003). En la nanoescala, el Fe_3O_4 puede presentar nuevas propiedades y comportamientos magnéticos como el superparamagnetismo,

lo que permite que las nanopartículas de este óxido metálico puedan emplearse en potenciales aplicaciones biomédicas: como: agentes de contraste para imágenes por resonancia magnética (MRI), agentes para transporte y liberación controlada de fármacos y agentes de calentamiento para la termoterapia del cáncer o hipertermia magnética (Barick 2014, Kumar 2011).

Las propiedades físicas y químicas (propiedades magnéticas, eléctricas, catalíticas, ópticas, etc) de un material nanoparticulado no sólo dependen del tamaño, sino también de la morfología, estructura cristalina, composición química y dispersión de las partículas que forman el material. Características como el tamaño, la forma y la dispersión de las nanopartículas son dependientes de la ruta de síntesis empleada para producir el material (Lu y col., 2007), es por esto que el método de síntesis juega un papel muy importante en las propiedades que presenta un nanomaterial. La síntesis de nanopartículas de magnetita se ha realizado por diversos métodos, entre los que destacan: coprecipitación, descomposición térmica e hidrólisis (Goya 2003, Lu 2007). Mediante el método de coprecipitación se pueden obtener partículas con tamaños menores a 20 nanómetros, donde el control de las condiciones experimentales definirá el tamaño final de las partículas, la tasa de crecimiento y la formación de una única fase cristalina. Estas condiciones son: el número de núcleos en crecimiento, la cantidad total de los precursores, el coeficiente de difusión en el medio, el tipo de agente precipitante usado (hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de bario, entre otros) y el control de la atmósfera (gas inerte, por ejemplo: nitrógeno o argón). Una vez que se fijan y controlan las condiciones de la síntesis, las características de las nanopartículas pueden ser totalmente reproducibles (Lu y col., 2007).

En este trabajo se presenta la síntesis de dos compuestos de nanopartículas de magnetita, mediante el método de coprecipitación química, empleando dos agentes precipitantes diferentes. Además, se reporta la estructura cristalina, el tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas.

2 Procedimiento Experimental

Se sintetizaron dos compuestos de Fe_3O_4 siguiendo la ruta de síntesis del método de coprecipitación. Como precursores metálicos, se usó el cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y el cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en relación molar 1:2, respectivamente; y los hidróxidos de sodio (NaOH) y de amonio (NH_4OH) como agentes precipitantes. El nanocompuesto sintetizado con hidróxido de sodio fue identificado como Fe_3O_4 -I, mientras que el sintetizado con hidróxido de amonio se identificó como Fe_3O_4 -II.

En la síntesis del compuesto Fe_3O_4 -I, inicialmente se disolvieron 0,43 g de cloruro ferroso y 1,17 g de cloruro férrico, en 20 ml de agua desionizada, empleando agitación

magnética, bajo burbujeo constante de nitrógeno (N_2), durante 15 minutos. Enseguida, a la solución acuosa de los precursores se agregaron 43 ml de hidróxido de sodio (0,4 M), gota a gota, y se mantuvo la agitación magnética y el burbujeo de N_2 durante 1 hora. El compuesto Fe_3O_4 -II se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento de síntesis del Fe_3O_4 -I, pero usando 11,2 ml de NH_4OH (al 29,66 %) en lugar del NaOH. Luego de realizadas las síntesis, ambos compuestos fueron lavados 3 veces, con etanol y agua desionizada, y empleando sonicación y centrifugación. Tal como se muestra en la figura 1, el compuesto Fe_3O_4 -I obtenido presentó una apariencia heterogénea, con dos coloraciones (marrón y negro), mientras que el compuesto Fe_3O_4 -II fue de aspecto homogéneo y de color negro.



Fig. 1. Productos obtenidos en la síntesis del compuesto Fe_3O_4 -I (izquierda) y del compuesto Fe_3O_4 -II (derecha).

Los dos compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro Spectrum RX1 Perkin Elmer, modelo FT-1725X. Las medidas de espectroscopia FTIR fueron realizadas en pastillas de las muestras en polvo soportadas en KBr, en el rango de 4500 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , con el objetivo de determinar la composición química de los nanocompuestos. Se utilizó la técnica de difracción de rayos-x (DRX) para determinar la estructura, cristalinidad, posibles segundas fases y tamaño medio de los dominios cristalinos de las nanopartículas; se empleó un difractómetro de polvo Siemens D5005, con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ ($1,54056 \text{ \AA}$), en el rango 2θ de 15° a 70° , con $0,02^\circ$ de tamaño de paso y tiempo de medida de 5 s/paso. Para determinar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos a temperatura ambiente, se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore 7400, el cual tiene una sensibilidad de medida de $0,1 \mu\text{emu}$. Las medidas fueron realizadas variando el campo magnético aplicado entre $-1,5 \text{ T}$ y $1,5 \text{ T}$.

3 Resultados y Discusión

En la figura 2 se muestran los espectros FTIR de ambos nanocompuestos sintetizados, donde se identifican distintas bandas de absorción. En ambos espectros se observan dos bandas de absorción, alrededor de 3372 y 1621 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones del grupo O-H, lo que indica la presencia de agua y/o alcoholes en las muestras en estudio. Las bandas de absorción cercanas a 2363 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión de enlaces C-O, las cuales sugieren la existencia de dióxido de carbono del ambiente (Socrates 2001).

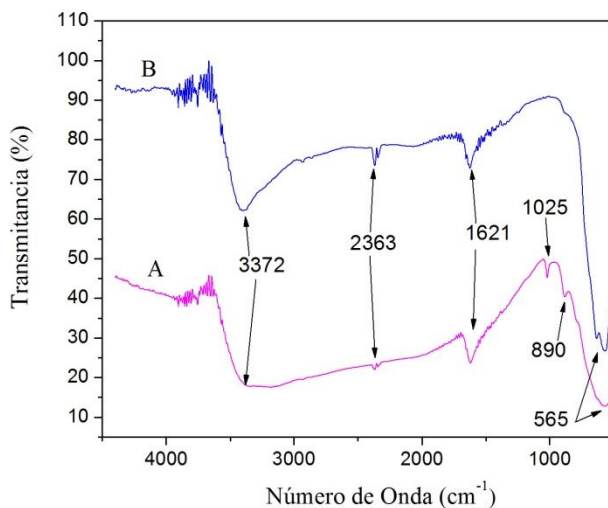


Fig. 2. Espectros FTIR de las muestras de los compuestos Fe_3O_4 -I (A) y Fe_3O_4 -II (B).

En el espectro del compuesto Fe_3O_4 -I se observan dos bandas de absorción alrededor de 1025 cm^{-1} y 890 cm^{-1} , las cuales corresponden a vibraciones de moléculas con cloro (Cl-C y Cl-O), lo que indica que en este compuesto quedaron trazas de impurezas derivadas de las sales precursoras (cloruros férrico y ferroso). La existencia de estas impurezas sugiere que el hidróxido de sodio no fue efectivo en la formación del compuesto puro de magnetita. Por otro lado, en ambos espectros se observa una banda de absorción cercana a 565 cm^{-1} , la cual corresponde a vibraciones de grupos metálicos (Fe-O) y concuerda con los resultados reportados en la literatura (Waldron 1955), para óxidos espinela, donde se atribuyen las bandas de alta frecuencia (565 cm^{-1}) a las vibraciones de los iones situados en los intersticios tetraédricos y las bandas ubicadas alrededor de 370 cm^{-1} a las vibraciones de los iones localizados en los intersticios octaédricos. Por lo tanto, la banda de absorción observada a 565 cm^{-1} indica que los nanocompuestos sintetizados cristalizan en la estructura espinela. Cabe destacar que la absorción relacionada con la vibración Fe-O del compuesto Fe_3O_4 -II es de mayor intensidad que la del compuesto Fe_3O_4 -I, lo que revela que las

partículas del Fe_3O_4 -II poseen una mayor cristalinidad que las partículas del Fe_3O_4 -I.

En la figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos-x obtenidos para las muestras de Fe_3O_4 -I y Fe_3O_4 -II. En el difractograma del compuesto Fe_3O_4 -I se observan algunos máximos de difracción anchos y poco definidos, en medio de abundante ruido, lo cual puede ser producto de que el tamaño de las nanopartículas es muy pequeño. Debido a estas características, no se realizó el cálculo del parámetro de red, ni tampoco se calculó el tamaño medio de los dominios cristalinos de este compuesto; sin embargo, al comparar el patrón de DRX con la ficha cristalográfica de la magnetita (PDF#85-1436), los máximos de difracción son identificados como los correspondientes a la estructura cúbica espinela. Por lo tanto, no se evidencia la presencia de una segunda fase cristalina, tal como se esperaba luego de la síntesis del compuesto, al obtener un producto con dos coloraciones (marrón y negro), como se mostró en la figura 1. Esta posible segunda fase no se observa debido a dos razones: la primera, que esta fase sea un sólido amorfo y, la segunda, que sea un sólido cristalino pero que esté formado por nanocristales muy pequeños, de manera que la intensidad de los picos sea menor a la del ruido.

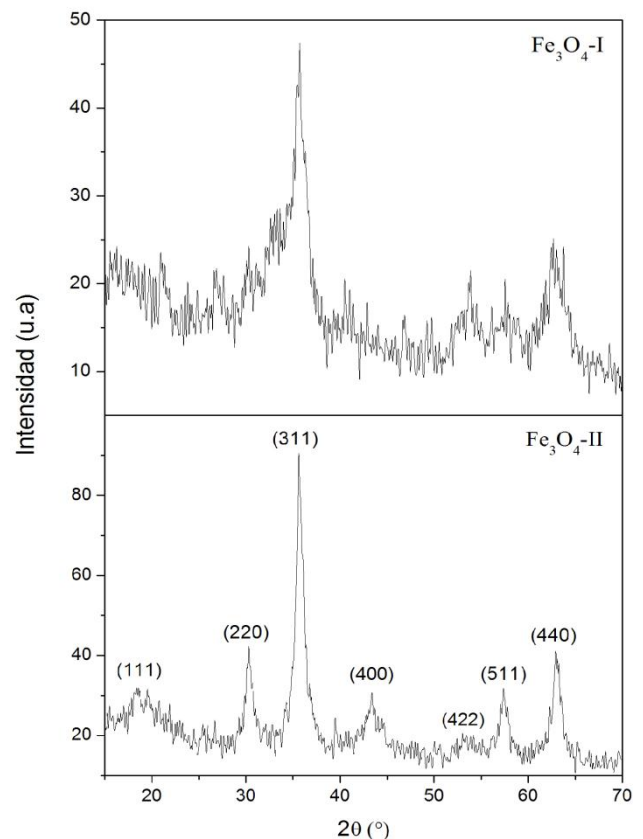


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras de los compuestos Fe_3O_4 -I y Fe_3O_4 -II.

La estructura cristalina del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$ fue resuelta mediante el método de Le Bail (Le Bail 2005), obteniendo el indexado del patrón de difracción que se muestra en la figura 3, el cual corresponde a la estructura cúbica espinela, con parámetro de red $a = 8,33(5) \text{ \AA}$. Se determinó el tamaño medio de los dominios cristalinos, a partir de la ecuación de Scherrer:

$$d = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

donde d es el tamaño del dominio cristalino, k es el factor de dimensión que depende de la forma (para partículas esféricas este factor adopta valores entre 0,89 y 0,9), λ es la longitud de onda de los rayos-x utilizados, β es el ancho a media altura del pico de difracción considerado, y θ es el ángulo de Bragg del máximo de difracción correspondiente (Scherrer 1918). A partir de los picos (311) y (440), se obtuvo un tamaño promedio de monodominio cristalino de 9,09 nm, lo que permite inferir que las partículas tienen un tamaño medio estimado de 9 nm. Por otro lado, al comparar los difractogramas de ambas muestras, se puede distinguir que los picos más intensos y mejor definidos son los correspondientes a la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$, lo que indica que este compuesto es el que posee mayor cristalinidad, confirmando los resultados iniciales, obtenidos con espectroscopia FTIR.

En la figura 4 se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, medidas a 300 K, para los nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$, donde se puede observar que en ambos compuestos no se logra la saturación magnética con el máximo campo aplicado (15 kOe), presentando magnetizaciones máximas de 19,71 emu/g y 38,30 emu/g, respectivamente. Para estimar la magnetización de saturación (M_S) se realizó el ajuste a campo infinito, de acuerdo a la ecuación:

$$M = M_S(1 - \beta/H) \quad (2)$$

donde M es la magnetización y β es un parámetro independiente del campo magnético aplicado (H) (Goya y col., 2003); los valores de magnetización de saturación obtenidos fueron de 35,22 emu/g y 39,88 emu/g, para el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ y el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$, respectivamente. Ambos valores de M_S son menores que la magnetización de saturación de la magnetita como material masivo (90 emu/g), lo que se debe a los efectos de desorden magnético en la superficie de las nanopartículas que forman los dos compuestos. Además, la magnetización de saturación del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$ es mayor que la del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$, lo que se atribuye a la baja cristalinidad del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$, y a que posiblemente las nanopartículas del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ son de menor tamaño que las del $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$.

Como se puede notar en la figura 4, las curvas $M(H)$ de los dos compuestos tienen la forma de "S" característica de los materiales superparamagnéticos; sin embargo, tal como se muestra en la figura 5, ambos nanocompuestos presentan un pequeño ciclo de histéresis a temperatura ambiente, con campos coercitivos de 0,61 Oe y 2,11 Oe, para el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ y el $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$, respectivamente; éstos pueden deberse a la existencia de interacciones magnéticas entre las partículas, o a que a 300 K las partículas más grandes que conforman los nanocompuestos en estudio se encuentran en el régimen bloqueado.

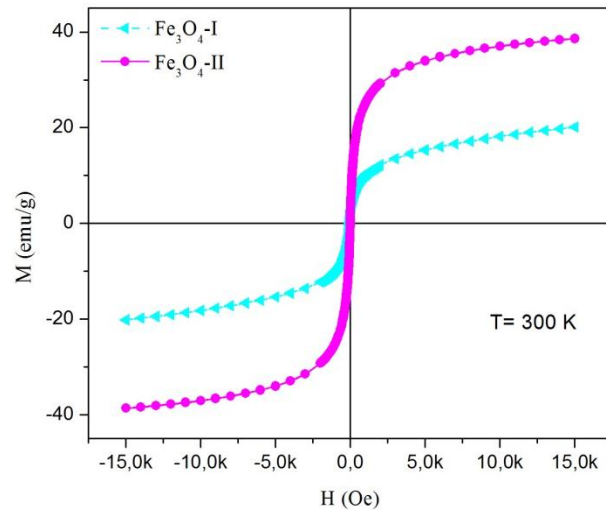


Fig. 4. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, medidas a 300 K, para los compuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$.

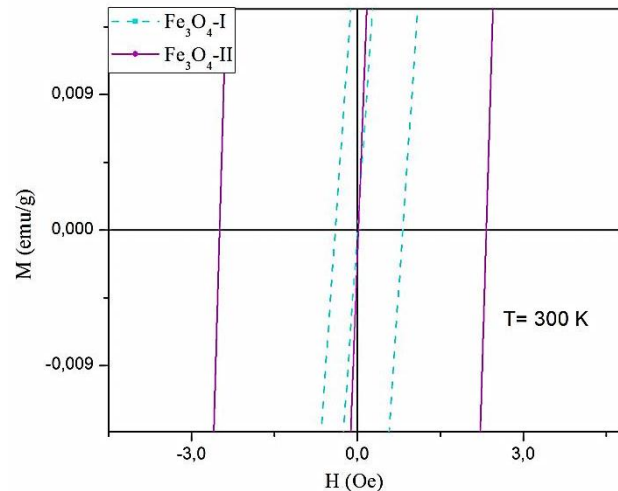


Fig. 5. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, en la región de bajo campo, para los compuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$.

En la figura 6 se observa el gráfico de M/M_S en función de H/T , a 300 K, para la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$, el cual se intentó ajustar a la curva de Langevin, dada por la ecuación:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu_p H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu_p H} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_p H}{K_B T}\right) \quad (3)$$

donde \mathcal{L} es la función de Langevin, μ_p es el momento magnético de partícula, H es el campo magnético externo, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura (Knobel y col., 2004). Debido posiblemente a la existencia de una amplia distribución de tamaños de partícula, así como a las interacciones partícula-partícula, la curva experimental no se ajusta perfectamente a la función de Langevin. Sin embargo, el valor medio del momento magnético de las partículas, obtenido a partir del ajuste, es de aproximadamente 14142 μ_B , lo que confirma que el compuesto Fe_3O_4 -II es superparamagnético a temperatura ambiente, y está formado por nanopartículas con momentos magnéticos gigantes.

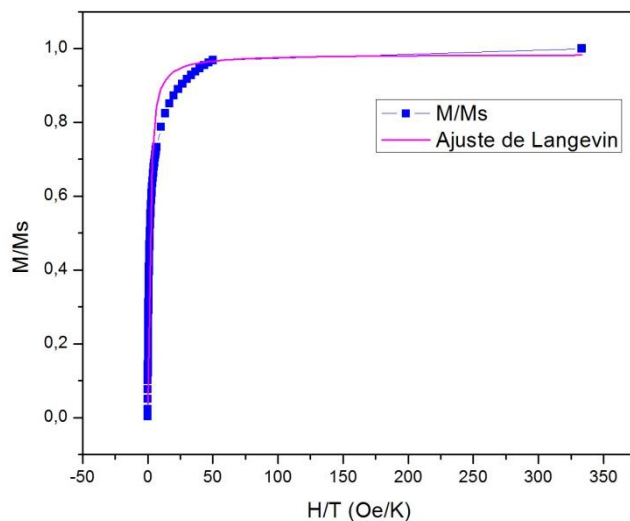


Fig. 6. Curva de magnetización M/M_s en función de H/T , a 300 K, para la muestra de Fe_3O_4 -II.

4 Conclusiones

El hidróxido de sodio (a 0,4 M) resultó ser un agente precipitante no apropiado para la síntesis de nanopartículas de magnetita, ya que el producto final obtenido de la síntesis del compuesto Fe_3O_4 -I, además de presentar una coloración distinta a la esperada para la magnetita (color negro), posee trazas de impurezas de compuestos de cloro, obtenidos como subproductos de las sales precursoras (cloruros férrico y ferroso). Adicionalmente, tiene una baja cristalinidad y un tamaño de partícula pequeño; sin embargo, cristaliza en la estructura cúbica espinela característica de la magnetita. En los estudios magnéticos, se determinó que el compuesto tiene una magnetización de saturación de 35,22 emu/g, la cual es menor que la del Fe_3O_4 como material masivo, lo que se atribuye al desorden magnético en la superficie de las partículas.

Por otro lado, el hidróxido de amonio, utilizado en la

ruta de síntesis del compuesto Fe_3O_4 -II, demostró ser un agente precipitante apropiado para obtener nanopartículas de magnetita, ya que tanto la coloración del producto final como los resultados de los estudios realizados fueron satisfactorios. Se determinó que el compuesto presenta una alta cristalinidad y cristaliza en la estructura cúbica espinela, con un parámetro de red de 8,33 Å. En los estudios magnéticos se determinó que, a 300 K, el compuesto tiene una magnetización de saturación de 39,88 emu/g y un campo coercitivo de 2,11 Oe, cuyo origen es posiblemente la existencia de interacciones magnéticas entre las nanopartículas. Se determinó que las partículas del compuesto Fe_3O_4 -II tienen un momento magnético promedio de 14142 μ_B , el cual confirma que el compuesto es superparamagnético a temperatura ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT por su apoyo financiero mediante el proyecto N° 201500085, y al Laboratorio de Cristalografía de la ULA (proyecto N° LAB-97000821 del Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X) por la colaboración prestada con las medidas de DRX.

Referencias

- Barick KC, Singh S, Bahadur D, Lawande MA, Patkar DP, Hassan PA, 2014, Carboxyl decorated Fe_3O_4 nanoparticles for MRI diagnosis and localized hyperthermia, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 418, pp. 120-125.
- Das I, Ansari SA, 2009, Nanomaterials in science and technology, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 68, pp. 657-667.
- Goya GF, Berquó TS, Fonseca FC, Morales MP, 2003, Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 5, pp. 3520-3528.
- Knobel M, Socolovsky LM, Vargas JM, 2004, Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física E*, Vol. 50, No. 1, pp. 8-28.
- Kumar CSSR, Mohammad F, 2011, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 63, No. 9, pp. 789-808.
- Le Bail A, 2005, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder Diffraction*, Vol. 20, No. 4, pp. 316-326.
- Lu AH, Salabas EL, Schüth F, 2007, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie (International Edition)*, Vol. 46, No. 8, pp. 1222-1244.
- Márquez G, Sagredo V, 2011, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de CoM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$), *Ciencia*, Vol.

19, No. 4, pp. 277-284.

Scherrer P, 1918, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, Vol. 1918, pp. 98-100.

Socrates G, 2001, Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra.

Valenzuela R, 2012, Novel applications of ferrites, Physics Research International, Vol. 2012, pp. 1-9.

Waldron RD, 1955, Infrared Spectra of Ferrites, Physical Review, Vol. 99, No. 6, pp. 1727-1735.

Recibido: 26 de enero de 2018

Aceptado: 15 de septiembre de 2018

Morales, Fabiana: Licenciada en Física de la Universidad de Los Andes. Doctoranda en la Universidad de Buenos Aires. Correo electrónico: fabimorales93@gmail.com.

Sagredo, Vicente: M.Sc. en Física de la Universidad de Purdue. Profesor del Departamento de Física de la Universidad de Los Andes. Correo electrónico: sagredo@ula.ve.

Torres, Teobaldo: Dr. en Física de la Universidad de Zaragoza. Posdoctorante en el Centro Atómico de Bariloche, Argentina. Correo electrónico: teobaldotorresmolina@gmail.com.

Márquez, Gerson: Dr. en Física de la Materia Condensada de la Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Física de la ULA.