



CENTRO DE INVESTIGACION EN
QUIMICA APLICADA

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de
Magnetita Cobaltada, Fluidos Magnéticos y Látices
Magnéticos

TESIS

Presentada por:

Oscar Eduardo Ayala Valenzuela

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

Saltillo, Coahuila

25 de Enero de 2007



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

TESIS

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de
Magnetita Cobaltada, Fluidos Magnéticos y Látices
Magnéticos

Presentada por:

Oscar Eduardo Ayala Valenzuela

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

Asesores:

Dr. Oliverio Rodríguez Fernández

Dr. José Andrés Matutes Aquino

Saltillo, Coahuila

Enero de 2007

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 25 de Enero de 2007

OSCAR EDUARDO AYALA VALENZUELA

Nombre y firma

Dedicado a mis padres, hermanos y sobrinos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al doctor José Andrés Matutes Aquino por guiarme durante todos los años que me he dedicado a la investigación. Le agradezco el haberme enseñado y motivado a estudiar magnetismo, materiales magnéticos y diferentes técnicas de medición.

Mi agradecimiento a mi asesor de tesis doctor Oliverio Rodríguez Fernández por su gran apoyo y colaboración durante esta etapa de mi formación profesional en el área de polímeros.

A la doctora Rebeca Betancourt Galindo por su apoyo, colaboración y soporte durante este tiempo de investigación.

A los profesores Armando Zaragoza y Rigoberto Ibarra por los conocimientos en materia de materiales poliméricos que me otorgaron incondicionalmente.

A mis sinodales, quienes me han hecho ver y cuestionarme tanto mis fallos como mis aciertos a lo largo de todo el desarrollo de la tesis.

Al CONACYT por el soporte financiero y oportunidades de desarrollo profesional que me ha otorgado.

Al CIQA por darme la oportunidad al aceptarme en su plan doctoral y darme su voto de confianza.

Al CIMAV por el apoyo incondicional recibido.

A Nancy Espinosa Pinales e Imelda Vargas García por su incondicional apoyo con los trámites administrativos ante el departamento de posgrado del CIQA.

A todos mis compañeros y colaboradores que directa o indirectamente han contribuido en este difícil proyecto de mi vida profesional. Profesor Paul Fannin, Anthanasios T. Giannitsis, Dr. Mario Miki Yoshida, Dr. José Trinidad Elizalde, Dr. David Ríos Jara, Dr. Alberto Duarte Moller, y muchos otros más.

INDICE GENERAL

RESUMEN	iv
Introducción	1
Capítulo 1	Antecedentes	3
Capítulo 2	Teoría de relajación y resonancia de sistemas magnéticos de nanopartículas	14
	2.1 Teoría de la espectroscopía magnética	14
	2.2 Componentes de los fluidos magnéticos	19
	2.3 Teoría de relajación de Debye	27
	2.4 Teoría de relajación y resonancia de Néel	34
Capítulo 3	Polímeros	48
	3.1 Polimerización en fase dispersa	48
	3.1.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres ...	51
	3.1.2 Polimerización en suspensión	53
	3.1.3 Polimerización en emulsión	54
	3.1.4 Polimerización en microemulsión	56
	3.1.5 Polimerización en miniemulsión	57
JUSTIFICACIÓN	60
HIPOTESIS	62
OBJETIVOS	63
Capítulo 4	Síntesis de materiales	64
	4.1 Reactivos	64
	4.2 Equipo	65
	4.3 Preparación de nanopartículas magnéticas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	67

	4.4	Preparación de fluidos magnéticos	68
	4.5	Polimerización en presencia de materiales magnéticos	69
Capítulo 5	Resultados		73
	5.1	Nanopartículas superparamagnéticas	73
	5.2	Fluidos magnéticos	82
	5.3	Látices magnéticos	104
CONCLUSIONES			 119
TRABAJO FUTURO			 121
REFERENCIAS			 122
Lista de Figuras			 129
Lista de Tablas			 132
Lista de Símbolos			 133
Sistema internacional de Unidades			 138
Anexos			 139
Anexo A	Técnicas Experimentales		139
	A.1	Difracción de rayos-x (DRX)	139
	A.1.1	Determinación de tamaño de grano por DRX	139
	A.2	Microscopía electrónica de transmisión	141
	A.3	Microscopía electrónica de barrido	142
	A.4	Microscopía óptica	142
	A.5	Espectroscopía Mössbauer	142
	A.6	Magnetometría de muestra vibrante	143
	A.7	Técnicas de medición de impedancia	144
	A.7.1	Medición de la constante dieléctrica y de la permeabilidad por medio de la técnica de la		

línea de transmisión coaxial	146
A.7.2 Mediciones de susceptibilidad en el intervalo de frecuencias de radio y microondas, y su dependencia respecto del campo polarizante	153
A.7.3 Susceptibilidad magnética en función del campo polarizante en la banda de microondas	154

RESUMEN

Esta tesis continúa una nueva línea de la investigación científica en México recientemente iniciada en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y ha invitado a establecer una estrecha colaboración al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), éste documento es uno de los productos de dicha colaboración. Comprende materiales nanoestructurados siguiendo una tendencia estratégica mundial, se justifica desde el punto de vista de la ciencia básica y las aplicaciones, las cuales son importantes y diversas, eventualmente combina materiales magnéticos y polímeros conjugando dos áreas emergentes y de especial interés en nuestro país. Se eligieron métodos de síntesis sencillos y accesibles en nuestros laboratorios y se hace un estudio básico de los materiales por medio del equipamiento que se tiene disponible, a su vez, se diseña, implementa y optimiza un equipo de caracterización especializado con el apoyo económico, equipos e instalaciones del CIMAV y una colaboración internacional establecida con el profesor Paul Fannin, investigador titular y experto referente en la caracterización de fluidos magnéticos en el Trinity College de Dublín, Irlanda.

Las aplicaciones de los fluidos magnéticos son muy diversas y hacen uso de las propiedades físicas de los materiales que los componen, no existe un material que satisfaga óptimamente las características para todas y cada una de las aplicaciones, por lo que en dependencia de cada aplicación existe un fluido magnético óptimo en composición, principalmente por el material magnético y el líquido portador, de los cuales está sintetizado. En ésta tesis se trata la síntesis y caracterización de materiales compuestos de nanopartículas magnéticas, de una variedad selectiva de composiciones, y un polímero. Para el proceso de síntesis se usaron diferentes técnicas: coprecipitación química para obtener nanopartículas magnéticas, peptización para estabilizar un ferrofluido y polimerización en miniemulsión para la síntesis de látices magnéticos.

Se sintetizaron nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) y composiciones de magnetita con contenidos de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) específicos ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ y 1.0) para obtener diferentes composiciones graduales hasta llegar a la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4); las nanopartículas magnéticas obtenidas se estabilizaron en diferentes líquidos por medio de un surfactante con lo cual se produjeron fluidos magnéticos en diferentes líquidos portadores como Isopar M, queroseno, aceite mineral, octano y agua; en una última etapa de síntesis se utilizó el método de polimerización en miniemulsión en presencia de los fluidos magnéticos para encapsular las nanopartículas magnéticas en estireno y así obtener como producto un látex magnético.

La caracterización de los materiales obtenidos en sus diferentes etapas incluye aspectos físicos estructurales como la microscopía electrónica de transmisión y de barrido, microscopía óptica, difracción de rayos-X, adsorción-desorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico, difracción de luz y espectroscopía Mössbauer. La caracterización magnética incluye propiedades tanto estáticas como dinámicas. Las propiedades estáticas fueron caracterizadas por magnetometría de muestra vibrante. Para caracterizar las propiedades dinámicas se utilizó susceptometría de corriente alterna.

Se lograron sintetizar nanopartículas superparamagnéticas con morfología esférica en un intervalo de diámetros entre 3 y 15 nm. Uno de los resultados más importantes obtenidos del presente trabajo es haber encontrado una dependencia lineal de la frecuencia de resonancia de 1.83 a 4.5 GHz en función del contenido de cobalto, en composiciones entre $x = 0$ y $x = 0.1$. Este resultado demuestra que efectivamente se puede controlar la anisotropía magnetocristalina por medio del contenido de cobalto, a su vez se pueden establecer parámetros de síntesis y eventualmente diseñar materiales con características específicas.

El contenido de cada uno de los capítulos es como sigue: En el capítulo 1 se presenta una introducción en la que se habla de la historia del magnetismo y los materiales

magnéticos, ferrofluidos y polímeros magnéticos, así como también su evolución y aplicaciones.

El capítulo 2 es una revisión de la teoría ferrohídrodinámica que rige a los ferrofluidos. Introduce la estructura de las ferro-partículas y de los componentes de un ferrofluido. También presenta la teoría de la relajación Browniana, de la relajación de Néel y de la resonancia.

El capítulo 3 describe teoría del mecanismo de polimerización radicalica en sistemas dispersos. Se incluyen antecedentes de la polimerización en miniemulsión y sus principales diferencias con las polimerizaciones en emulsión y microemulsión.

Después del capítulo 3, se expone la justificación del presente estudio, en base a ésta se enuncia la hipótesis a probar, así como el objetivo general y los diferentes objetivos particulares.

En el capítulo 4 se explican los procesos y se describen los equipos de síntesis utilizados para obtener las nanopartículas magnéticas de magnetita y magnetita cobaltada, fluidos magnéticos y látices magnéticos. Se incluyen especialmente los métodos utilizados durante el desarrollo de la tesis como lo son la coprecipitación química y peptización. También se describen los métodos de preparación de las muestras.

Los resultados y discusión de la caracterización de los diferentes materiales sintetizados se presentan en el capítulo 5.

Después se enuncian las conclusiones, se proponen ideas acerca del trabajo futuro para dar seguimiento a esta línea de investigación.

En el apéndice A.1 se describen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los nanomateriales sintetizados. La caracterización incluye aspectos estructurales y magnéticos. Por último se presenta la técnica de la medida de impedancia, la cual se utiliza para las frecuencias entre 70 MHz y 6 GHz para las mediciones de permeabilidad.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades dinámicas de los ferrofluidos son una clase importante de los sistemas físicos donde se pueden manifestar efectos magneto-mecánicos microscópicos. Existen dos procesos relacionados con las propiedades dinámicas de un ferrofluido: a) el efecto de relajación magnética que se debe a la rotación del momento magnético, μ_m , de la partícula, el cual se debe a la relajación Browniana o de Néel, o una combinación de ambas, y b) el efecto de resonancia debido a la precesión de μ_m . El intervalo típico de frecuencia en el que aparece la relajación es por debajo de 100 MHz, esta resonancia se detecta en la región de microondas. El parámetro que podemos cuantificar es la susceptibilidad magnética compleja, $\chi(\omega, H) = \chi'(\omega, H) - i\chi''(\omega, H)$, dependiente de la frecuencia, ω , y del campo, H , y puede ser estimada por mediciones de impedancia. La susceptibilidad compleja proporciona información de los parámetros microscópicos de una ferropartícula, es decir, el radio magnético, r_m , la constante de anisotropía, K , el campo interno de anisotropía, H_A , y la razón giromagnética, γ .

Los ferrofluidos o fluidos magnéticos son dispersiones estables de partículas magnéticas ultrafinas o partículas magnéticas encapsuladas y dispersas en un medio orgánico o acuoso. La estabilidad de estas partículas se alcanza a través de un surfactante que impide la floculación o sedimentación. Idealmente estas partículas se mantienen uniformemente dispersas en el medio portador aunque estén expuestas a campos magnéticos.

Las nanopartículas magnéticas pueden ser ferromagnéticas como el níquel, hierro o cobalto por sus altas magnetizaciones de saturación, pero presentan problemas de oxidación en la superficie de las partículas, lo cual degrada sus propiedades magnéticas. Las ferritas espinelas son, por mucho, los materiales magnéticos más usados en la producción de ferrofluidos gracias a la diversidad y versatilidad de métodos de producción y su bajo costo.

Las aplicaciones de fluidos magnéticos son muy diversas, se les usa como sellos de exclusión, disipadores de calor, separadores selectivos de materiales, dispositivos ópticos, transductores acústicos y otras aplicaciones tecnológicas. Otras aplicaciones muy importantes de los fluidos magnéticos son las aplicaciones biomédicas como generadores de calor en el tratamiento del cáncer (hipertermia), prótesis, suministro de medicamentos dentro del cuerpo humano, tratamientos para la médula ósea (neuroblastoma) y otras aplicaciones en este ramo. Las aplicaciones tecnológicas son las que hacen mayor uso de los ferrofluidos, pero las aplicaciones más importantes son las biomédicas, ya que tienen que ver con el mejoramiento de la calidad de vida del ser humano. La importancia de este tipo de aplicaciones ha crecido al grado tal que cada dos años se celebra el congreso de Aplicaciones Científicas y Clínicas de Portadores Magnéticos.

La principal motivación para el desarrollo del presente trabajo de tesis es sintetizar y estudiar nanopartículas magnéticas, ferrofluidos y materiales compuestos polímero-magnéticos donde se pueda controlar la anisotropía magnética, K , a través del contenido de cobalto.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

La magnetita (Fe_3O_4) es el primer material magnético conocido por el hombre, el conocimiento de su poder de atraer al hierro se remonta a cientos de años antes de Cristo. Según la historia, los depósitos más grandes de magnetita se encontraron en su forma natural en el distrito de Magnesia, región que actualmente se encuentra en Turquía. Con el tiempo se encontró que los pedazos pequeños de hierro se magnetizaban permanentemente al tocar a la magnetita. El primer uso conocido que se le dio a la magnetita fue como brújula al ver que suspendiendo una varilla de magnetita en agua ésta se alineaba apuntando todo el tiempo en dirección de los polos norte y sur geográficos. El primer estudio científico de magnetismo lo realizó el inglés William Gilbert (1540-1603), quien publicó su libro clásico *On the Magnet* en 1600 [1]. Recientemente se ha encontrado que la magnetita es un *half metal* (half metals son ferromagnéticos cuyas densidades de estados muestran ocupado solamente una sub-banda espín-polarizada a la energía de Fermi E_F . Son compuestos de más de un elemento y son principalmente óxidos o aleaciones de Heusler), esta característica lo sitúa como un fuerte candidato por sus ventajas para aplicarse en la espintrónica, que vendrá a revolucionar esta industria. Así que, desde sus inicios, hasta la fecha y en el futuro la magnetita es el material magnético que más ha sido estudiado y se seguirá estudiando en esta área del conocimiento.

La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) se sintetizó por primera vez en la década de los años 30 del siglo pasado y también ha sido muy estudiada, principalmente por sus características magnéticas, particularmente por su alta anisotropía magnetocristalina. En años recientes se siguen estudiando estos materiales, así como también sus composiciones intermedias variando la cantidad de cobalto. El interés principal en estudiar este tipo de sistemas es lograr su entendimiento básico y profundo por la importancia que tienen sus aplicaciones. Recientemente han surgido nuevos métodos de síntesis mediante los cuales se pueden

controlar diferentes parámetros físicos y químicos. Esto abre la posibilidad de sintetizar materiales nanoestructurados diseñados para aplicaciones muy específicas. Los materiales nanoestructurados presentan efectos muy diferentes a los materiales tradicionales, esto es, materiales con la misma composición química se comportan de manera muy diferente cuando sus partículas son del orden de las micras (m^{-6}) a cuando son del orden de los nanómetros (m^{-9}), incluso existen diferencias considerables cuando las partículas difieren en el orden de 1 nm.

Las propiedades magnéticas que hacen de la magnetita un componente deseable para ferrofluidos se derivan de su estructura cristalina. La magnetita cristaliza en la estructura espinela inversa por encima de 120 K [2]. La estructura espinela inversa consiste de óxidos iónicos en un arreglo cúbico compacto. Los iones hierro (II) ocupan $\frac{1}{4}$ de los sitios octaédricos y los iones hierro (III) están igualmente divididos entre $\frac{1}{8}$ de los sitios tetraédricos y $\frac{1}{4}$ de los sitios octaédricos. Los espines electrónicos de hierro (III) en sitios octaédricos están alineados antiparalelamente a los que están en los sitios tetraédricos; debido a esto, no se observa magnetización neta por estos iones. Los iones de hierro (II), sin embargo, tienden a alinear sus espines en forma paralela con los iones de hierro (III) que se encuentran en los sitios octaédricos adyacentes, provocando una magnetización neta. Este arreglo de espines antiparalelos en un sólido que no se cancelan completamente se le denomina ferrimagnetismo. Los ferrofluidos actualmente son superparamagnéticos, esto quiere decir que los ferrofluidos responden a un campo magnético de la misma forma que un sólido ferromagnético o ferrimagnético, pero se magnetizan y desmagnetizan más rápidamente porque en un ferrofluido los dominios magnéticos son del mismo tamaño que las partículas. La ferrita de cobalto también presenta la estructura espinela inversa [3].

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de las propiedades dinámicas de los fluidos magnéticos, comúnmente llamados ferrofluidos, que son suspensiones coloidales de partículas magnéticas monodominio, dispersas en un líquido portador y recubiertas por una capa de surfactante. El tamaño de una partícula magnética es del orden de algunos

nanómetros y está compuesto de material ferromagnético o ferrimagnético. Cada partícula magnética, también llamada ferropartícula, tiene un momento magnético, μ_m , el cual responde a un campo estático externo, \mathbf{H}_s , o a un campo oscilante, $\mathbf{h}_a(t)$.

Los ferrofluidos son una categoría importante de los sistemas físicos y tienen una alta diversidad de aplicaciones. La parte de investigación de ferrofluidos abarca desde mecánica teórica, magnetismo, ciencia de materiales, espectroscopía y fisicoquímica. Sus aplicaciones han sido reportadas en magneto-electrónica, dispositivos magnéticos, bioelectrónica, transferencia de calor y medicina.

Particularmente en ingeniería electrónica los ferrofluidos son de uso común mejorando el desempeño de dispositivos operados magnéticamente como los motores de pasos, electroimanes, transformadores y altoparlantes. En las bocinas, o altoparlantes, el ferrofluido llena el espacio entre la bobina y las piezas polares donde actúa como agente de enfriamiento. Este incrementa las capacidades de manejo de potencia de la bocina y reduce fallas transitorias. Los ferrofluidos también se usan en impresoras de inyección de tinta, donde una pequeña cantidad de ferrofluido está presente en la tinta y un pequeño campo magnético aplicado a la inyección de tinta desvía la tinta para dibujar cada símbolo. Los ferrofluidos también se usan en el desarrollo de medios de grabación magnética de alta densidad, donde la inversión de la magnetización espontánea determina la eficiencia de la información almacenada [4].

En la industria existe un gran interés por los fluidos magnéticos ya que, por ejemplo en los discos duros para computadora, se usan como sello magnético para evitar el ingreso de partículas de polvo perjudiciales u otras impurezas a la cámara del disco, así como también para lubricación. En sellos rotatorios se comportan como junta toroide hermética libre de fugas. Estos sellos rotatorios se encuentran en el ánodo rotatorio de generadores de rayos-X y en cámaras de vacío usadas en la industria de los semiconductores.

En medicina, los ferrofluidos se usan en prácticas biomédicas donde se emplean separaciones selectivas de virus y bacterias, para el desarrollo de materiales biocompatibles para blancos activos de células cancerígenas con funciones de diagnóstico y terapéuticas [5-7].

Para los usos biomédicos futuros, los investigadores están procurando diseñar los ferrofluidos que puedan dosificar medicamentos a las áreas específicas en el cuerpo aplicando campos magnéticos.

El primer intento reportado para producir un líquido ferromagnético fue realizado por Gowan Knight en 1779 [8]. Knight mezcló limaduras del hierro con agua pero la dispersión no tuvo estabilidad. En 1932 Bitter [9] produjo un coloide, para estudiar los dominios magnéticos, que consistió en una suspensión de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en acetato etílico, sin embargo no fue estable a largo plazo. El primer líquido ferromagnético estable fue fabricado por Elmore [10] en 1938 en el Instituto de Tecnología de Massachusetts. El líquido magnético de Elmore era una suspensión coloidal de magnetita (Fe_3O_4) en base agua estabilizada por jabón.

El interés en ferrofluidos volvió a resurgir a mediados de la década de 1960 cuando Papell [11] y Rosensweig [12] reportaron las aplicaciones prácticas de los ferrofluidos. Desde mediados de la década de 1960 el interés tecnológico en los fluidos magnéticos ha crecido rápidamente, con un aumento significativo en la investigación teórica de las propiedades ferromagnéticas de los fluidos.

En 1965 S.S. Papell fabricó el primer ferrofluido empleando molienda mecánica de magnetita en un molino de bolas en presencia de ácido oleico como surfactante y queroseno [11]. Se empleaban tiempos de molienda de 1000 horas o más. Los principales problemas de este procedimiento provenían de la floculación magnética de partículas por las fuerzas de atracción entre las partículas, sumadas a las atracciones interpartículas causadas por las

fuerzas de van der Waals. Debido a esto el proceso convencional de preparación de ferrofluidos era extremadamente ineficiente. En el año 1974 Khalafalla y Reimers patentaron un método que introdujo avances significativos en la producción y entendimiento de los ferrofluidos a través del método químico de coprecipitación y peptización. El nuevo método eliminó la necesidad de usar la molienda mecánica disminuyendo el tiempo de síntesis y aumentó la estabilidad de los ferrofluidos [13]. El método descrito en dicha patente ha sido utilizado para la síntesis de partículas magnéticas nanométricas y ferrofluidos magnéticos de la presente tesis.

La alta estabilidad de un fluido magnético se alcanza con una combinación del movimiento de la partícula y de la repulsión partícula-partícula, ambas trabajan contra las fuerzas de Van der Waals y las interacciones dipolares magnéticas que tienden a unir las partículas. La repulsión estérica previene la aglomeración de las partículas en fluidos magnéticos que contienen surfactante mientras que la repulsión coulombica considera la estabilidad en el fluido magnético iónico [14,15].

Maigorov [16] aparece como el primero en reportar mediciones de la susceptibilidad en dependencia de bajas frecuencias, mientras que Fannin y colaboradores [17,18] hicieron substanciales progresos adicionales introduciendo la técnica toroidal, usando puentes autobalanceados.

La investigación de las características químicas y físicas de fluidos magnéticos son de gran importancia. Una de las tareas importantes en el estudio de fluidos magnéticos es la investigación de sus propiedades magnéticas, estáticas y dinámicas. La cantidad macroscópica de interés para nosotros es la susceptibilidad magnética compleja, $\chi(\omega)$, que es dependiente de la frecuencia y se puede estimar midiendo la impedancia. El método experimental que hemos usado implica el uso de un campo magnético polarizante, \mathbf{H}_s , y de un campo alterno, $\mathbf{h}_a(t)$, la frecuencia varía entre 100 MHz y 6 GHz. Este intervalo de

frecuencia se observa por medio del uso del analizador de redes como el Hewlett Packard HP 8753, la frecuencia superior que se puede alcanzar es de 6 GHz [19].

Hay dos efectos implicados con las propiedades dinámicas de un ferrofluido, los cuales son:

(a) El efecto de la relajación, que se relaciona con la rotación del vector momento magnético, μ_m , y puede ser debido a la relajación Browniana [20], o la relajación de Néel [21], o una combinación de ambas. La relajación Browniana está implícita en el movimiento Browniano rotatorio físico de la ferropartícula entera, debido a la agitación térmica mientras que la relajación de Néel se relaciona solamente con la rotación del momento magnético dentro de la misma ferropartícula que es, de nuevo, debido a la actividad térmica. Macroscópicamente, uno puede determinar la relajación midiendo $\chi(\omega)$, usando técnicas de medición de impedancia. Si la relajación está presente, aparece un pico prominente en el espectro de $\chi(\omega)$ y uno puede medir el tiempo efectivo de la relajación que se relaciona directamente con el volumen medio de las ferropartículas. La relajación ocurre a bajas frecuencias de prueba de campo alterno, debajo de 100 MHz.

(b) El efecto de la resonancia, que se relaciona con la precesión del vector momento magnético sobre el eje de un campo eficaz. El campo eficaz consiste en el campo de anisotropía interno de las ferropartículas, \mathbf{H}_A , que proviene de los potenciales internos del cristal, del campo aleatorio, $\mathbf{h}(t)$, que proviene del ruido térmico, también llamado campo estocástico, y un campo estático externo, \mathbf{H}_S , si se realizan las mediciones polarizadas con campo. La precesión de μ_m es equivalente a la precesión de un giroscopio mecánico, y μ_m puede también cambiar de dirección. La resonancia aparece cuando la frecuencia de la precesión de μ_m llega a ser igual a la frecuencia del campo alterno de prueba que se utilice para excitar al sistema. La ocurrencia de la resonancia es indicada por la componente en fase de $\chi(\omega)$ al cambiar de un valor positivo a uno negativo. Este cambio de signo refleja la inversión de la dirección del vector momento magnético. La precesión de μ_m se caracteriza por una constante de tiempo, τ_0 , que es el tiempo de precesión. En sistemas reales τ_0 decae

debido al amortiguamiento. En este caso τ_0 está definido por una expresión fenomenológica, $\tau_0 = 1/\alpha_d \omega_{pre}$, donde α_d es la constante de amortiguamiento y adquiere valores dentro del intervalo 0 - 1. La resonancia aparece a frecuencias alternas del campo de prueba relativamente altas, por encima de 500 MHz. Se puede obtener información importante del perfil resonante de $\chi(\omega)$, incluyendo el valor del volumen magnético, v_m , de una ferropartícula, del campo interno de anisotropía, \mathbf{H}_A , y de la razón giromagnética, γ [22].

En esta tesis estudiaremos algunas de las propiedades referidas a la relajación y a la resonancia. Realizamos mediciones polarizadas en un número de ferrofluidos donde \mathbf{H}_S toma un intervalo de valores. En la región de la relajación del espectro investigamos la dependencia de χ sobre \mathbf{H}_S en el intervalo lineal y no lineal del campo de la curva de magnetización. En la región del espectro de resonancia investigamos la dependencia de χ con el campo y mostramos que la ecuación de Landau-Lifshitz es apropiada para describir esta dependencia.

Los materiales inorgánicos encapsulados en polímeros ofrecen ventajas potenciales en muy diversas aplicaciones como los cosméticos, pinturas y tintas. Existe un interés particular en el encapsulado de partículas en la industria agrícola y farmacéutica para producir pesticidas y medicamentos. El encapsulado de materiales inorgánicos con polímeros también es importante en los campos de los adhesivos, textiles, óptica y electrónica [23].

El interés particular en la presente tesis de encapsular materiales magnéticos con un polímero tiene que ver con el estudio básico de este tipo de sistemas de materiales compuestos y en dependencia de los resultados proponer las aplicaciones en las que mejor puedan desempeñarse.

Se pueden producir partículas magnéticas recubiertas por un polímero mediante la precipitación in situ de materiales magnéticos en presencia de un polímero que actúa como un estabilizador. De esta manera, las nanopartículas poliméricas magnéticas se producen en

presencia de dextran [24] soluble en agua, polietilenamina [25], alcohol polivinílico [26], polietilenglicol [27], polioxialquilen difosfonato de sodio [28] y almidón amilasa [29]. En todos los casos, las partículas magnéticas están recubiertas por una capa de polímero hidrofílico.

Otro método para producir partículas poliméricas magnéticas consiste en la síntesis de partículas magnéticas y partículas poliméricas por separado y entonces se mezclan para que se posibilite una adsorción física o química del polímero sobre el material magnético. El material polimérico se puede producir por diferentes vías, por emulsión, o polimerización de precipitación [30].

También es posible usar una estrategia que comprende la polimerización en heterofase en la presencia de partículas magnéticas. El material magnético preferiblemente recubierto de un surfactante se embebe en un polímero usando un proceso como la suspensión, la emulsión, la polimerización de precipitación. Se encapsularon partículas magnéticas en poliglutaraldeido hidrofílico por polimerización en suspensión, resultando partículas con un diámetro promedio de 100 nm [25]. También se sintetizó magnetita conteniendo nanopartículas de 150 a 200 nm por polimerización por precipitación de semillado de ácido metacrilato e hidroxietil metacrilato en presencia de partículas de magnetita conteniendo hidróxido tris(hidroximetil) aminometano en etil acetato [31]. También se pudieron preparar partículas de magnetita recubiertas de polimetacrilato/poli(hidroximetacrilato) por un proceso de microemulsión inversa simple, obteniendo partículas con una distribución de tamaños estrecha, pero con un contenido de magnetita de solo 3.3% en peso [32].

Daniel y colaboradores [33] obtuvieron partículas magnéticas poliméricas dispersando un material magnético en una fase orgánica que consiste de un iniciador órgano-soluble, monómeros vinilaromáticos y/o un compuesto insoluble en agua. La mezcla se emulsificó en agua usando un emulsificador y entonces dió lugar a la polimerización para

obtener partículas poliméricas con un contenido de magnetita entre 0.5 y 35% en peso respecto al polímero. Sin embargo la distribución de tamaño de partícula resultante fue muy amplia (entre 30 y 5000 nm). Charmot y Vidil [34] usaron un método similar para producir micro-esferas compuestas magnetizables de un polímero vinilaromático entrecruzado hidrofóbico, pero obtuvieron una mezcla de partículas magnetizables y microesferas no magnetizables. Wormuth [35] utilizó el proceso de miniemulsión inversa para encapsular partículas magnéticas por un polímero hidrofílico [36].

Ugelstad y colaboradores [37] fueron los pioneros en obtener micropartículas poliméricas magnéticas mono-dispersas por precipitación in situ de óxidos magnéticos dentro de poros preformados mono-tamaño de partículas de polímero, tomando en cuenta las micropartículas usadas como semilla (0.5-1 μm) conteniendo grupos metálicos unidos. Como resultado sintetizaron micropartículas de polímero magnético (0.5-100 μm) con alto grado de monodispersidad y hasta un 35% de hierro como óxidos magnéticos.

Las nanopartículas poliméricas magnéticas deben satisfacer algunos criterios para ajustarse a nuevas aplicaciones biomédicas: no sedimentación, distribución de tamaños uniforme, contenidos magnéticos altos y uniformes, comportamiento superparamagnético, no toxicidad, ninguna fuga de hierro, alta selectividad en caso de que estas partículas sean usadas para propósitos de hipertermia, y generación de suficiente calor a frecuencias más bajas para aumentar la calefacción selectiva [38]. Por lo tanto, son de gran interés las partículas de magnetita homogéneamente encapsulada en un polímero hidrofóbico que mantengan alejados a los componentes solubles en agua de entrar en contacto con las partículas de magnetita.

Hay varias razones para utilizar el poliestireno como material hidrofóbico para el encapsulado en aplicaciones biomédicas [39], es decir, es barato y es un polímero que permite adsorciones físicas de anticuerpos o proteínas, también puede ser funcionalizado,

por ejemplo, por los grupos carboxílicos que permite el enlace covalente de anticuerpos, proteínas o células.

La polimerización en miniemulsión directa se puede utilizar para el encapsulado eficiente de materiales insolubles en agua en los polímeros hidrofóbicos para obtener partículas híbridas las cuáles son homogéneas en su tamaño y su contenido de material inorgánico como recientemente se demostró para el encapsulado de CaCO_3 [40] hidrofobizado. La miniemulsión directa se entiende como una dispersión acuosa de gotitas estables de aceite que tienen un tamaño entre 50-500 nm la cual se prepara agitando un sistema que contiene el aceite, el agua, un surfactante, y un compuesto altamente insoluble en agua, el hidrófobo que suprime la maduración de las gotitas [41,42].

Para el proceso de encapsulado, el material a encapsular se dispersa en la fase del monómero antes de la miniemulsificación. Este método también se utilizó para el encapsulado de magnetita hidrofílica en poliestireno. Para obtener un encapsulado exitoso, los agregados de la magnetita tienen que ser hidrofobizados para hacerlos dispersables en monómeros hidrofóbicos tales como el estireno. Se miniemulsificaron en agua una mezcla de partículas de magnetita en estireno y después de la polimerización se obtuvieron las partículas de magnetita encapsuladas en el polímero [43]. Sin embargo, la distribución de la magnetita en las nanopartículas del poliestireno aún no eran homogéneas, y el contenido de la magnetita en la matriz de poliestireno fue limitado a 15% en peso. También se observaron problemas similares en el caso del encapsulado del negro de humo. Aquí se desarrolló otro método para el encapsulado de altas cantidades de negro de humo: se dispersaron independientemente en agua el negro de humo y el monómero usando docecil sulfato de sodio (SDS) como un agente surfactante y mezclado luego en cualquier proporción entre monómero y carbón. Entonces, esta mezcla se co-sonificó, y el proceso controlado fisión/fusión característico de la miniemulsificación destruyó todos los agregados y gotitas líquidas, y se mantuvieron solamente las partículas híbridas compuestas de negro de humo y el monómero debido a su más alta estabilidad [44].

Landfester y colaboradores [45] demostraron que se puede alcanzar eficientemente el encapsulado de altas cantidades de partículas de magnetita en partículas de poliestireno por una nueva ruta de preparación de tres pasos incluyendo dos procesos de miniemulsión. En el primer paso, prepararon las partículas de magnetita recubiertas de ácido oleico en octano. En el segundo paso, miniemulsificaron en agua una dispersión de magnetita en octano usando SDS como surfactante. Después de la evaporación del octano, los agregados de magnetita recubiertos por la bicapa ácido oleico/SDS se mezclaron mediante un proceso de miniemulsión, y en el tercer paso de la ruta de síntesis, utilizaron una miniemulsificación adicional para obtener el encapsulado final. Para la generación de gotitas de monómero se utilizó un proceso fusión/fisión por ultrasonido, el cual es necesario. Mientras que los agregados de magnetita recubiertas por monómero permanecen intactas. De esta manera, todas las gotitas del monómero están partidas y hetero-nucleadas sobre los agregados de magnetita para formar una película de monómero. Después de la polimerización, se obtuvieron los agregados de magnetita encapsulados en el polímero. La caracterización por termogravimetría, la ultracentrifugación preparativa, y la microscopía electrónica de transmisión demostraron que se puede encapsular magnetita hasta un 40%, dando como resultado partículas con una alta homogeneidad del contenido de magnetita.

Capítulo 2

TEORÍA DE RELAJACIÓN Y RESONANCIA DE SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

En este capítulo se presenta una revisión de la teoría magnética de los fluidos magnéticos. Presenta los conceptos básicos de espectroscopia magnética, sigue con la estructura de las partículas magnéticas y posteriormente la teoría de rotación del momento magnético de la partícula, la cual distingue entre relajación y resonancia. Los mecanismos de relajación y de resonancia se pueden analizar usando mecánica clásica y electrodinámica. El movimiento de las partículas magnéticas es afectado por la energía térmica. Las partículas realizan el movimiento Browniano, por lo tanto se repasan los conceptos básicos de la física estadística clásica (promedio estadístico, ecuación de difusión, etc.).

2.1 Teoría de la espectroscopia magnética.

En la literatura se pueden encontrar tres tipos de espectroscopia magnética:

(a) espectroscopía de *microondas*, comúnmente llamada espectroscopia rotatoria, que es debida a la rotación del momento magnético de una partícula magnética debido a la influencia de un campo magnético externo,

(b) la espectroscopía de *resonancia magnética nuclear* (NMR), que es debida a la interacción del momento magnético del núcleo del átomo con un campo externo, y

(c) la espectroscopía de *resonancia paramagnética electrónica* (EPR), que es debida a la interacción del espín del electrón con un campo externo.

En esta tesis se usa la espectroscopía rotatoria en los fluidos magnéticos. La existencia de un momento magnético permanente en una partícula es esencial para que la partícula presente un esfuerzo de torsión, que da lugar a su rotación. De acuerdo con este principio podemos verificar si una partícula presenta o no un espectro rotatorio. Las partículas con momentos magnéticos permanentes absorben energía del campo magnético aplicado. Esta absorción de energía es el resultado de la interacción del momento magnético con el campo

magnético. Cuando un campo magnético oscilante, $\mathbf{h}_a(t) = \mathbf{H}_0 \cos(\omega t)$ se aplica a la partícula, se desarrolla un esfuerzo de torsión, que actúa sobre el momento magnético de la partícula y la hace rotar sobre el eje que pasa a través de su centro de masa, de tal modo que alinea el vector momento magnético con el campo magnético. Este procedimiento de alineación del vector momento magnético con el campo magnético ocurre cada vez que el campo cambia de dirección o de fase. Cuando el campo y el vector momento magnético se alinean, la partícula absorbe energía del campo magnético.

El principio de rotación de una partícula magnética se ilustra en la Fig. 1-a, donde el campo magnético oscilante aplica un esfuerzo de torsión al momento magnético, μ_m . Asimismo, en moléculas polares con el momento dipolar eléctrico permanente, μ_e , un campo eléctrico alterno cambia la dirección de las moléculas sobre el eje de propagación del campo Fig. 1-b. La espectroscopia rotatoria, en moléculas polares es un método muy exacto para estimar la longitud de los enlaces entre los átomos de una molécula. Similarmente la espectroscopia rotatoria se utiliza para estimar el tamaño de las partículas magnéticas en un fluido magnético. El momento magnético de una partícula magnética no es inmóvil; ni unos ni otros se alinean paralelos o antiparalelos a un campo magnético arbitrario, \mathbf{H} . El campo magnético hace que el momento se desvíe un ángulo θ y que ejecute un movimiento de Precesión, de modo que μ_m forma una superficie cónica según lo mostrado en la Fig. 2. La velocidad angular del movimiento precesional, ω_{pre} , se denomina *velocidad angular de Larmor*, ω_L , es independiente del ángulo θ y es proporcional a la fuerza del campo magnético, \mathbf{H} , según la ecuación

$$\omega_L = \omega_{pre} = \gamma \mathbf{H} \quad (2.1.1)$$

γ es la razón giromagnética y como será demostrado más adelante, es la razón del momento magnético al momento angular de la partícula magnética.

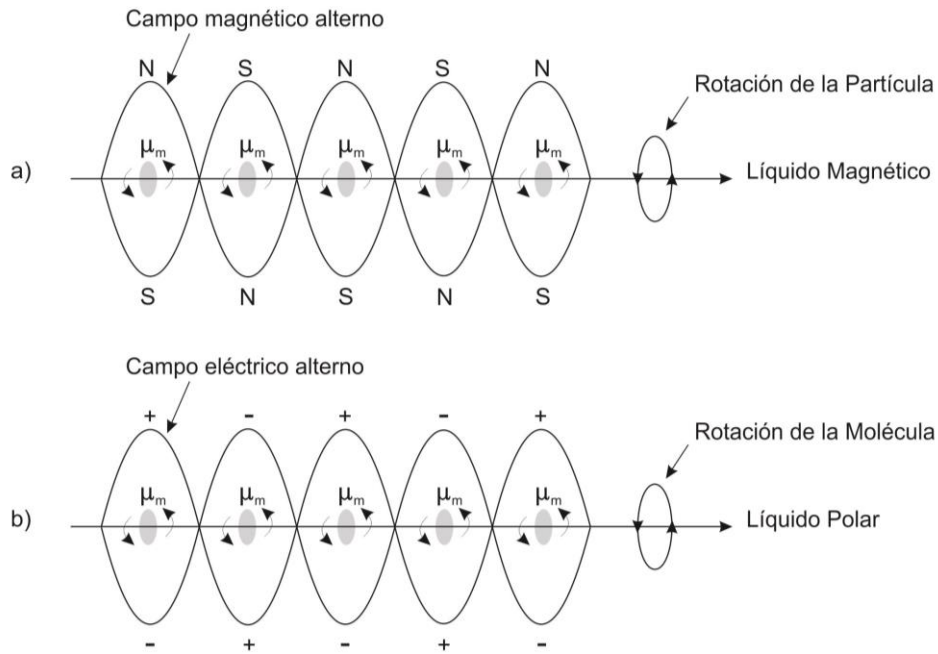


Figura 1. a) El campo magnético oscilante aplica un esfuerzo de torsión al momento magnético de la partícula magnética y hace que rote sobre el eje de propagación del campo (eje horizontal). b) Similarmente la interacción del momento dipolar eléctrico de una molécula polar con un campo eléctrico alterno da lugar a la rotación de la molécula.

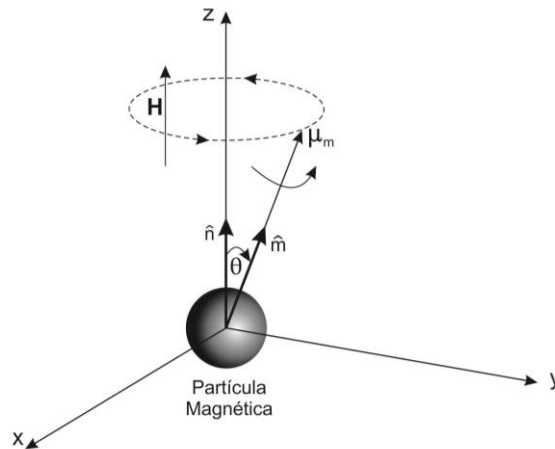


Figura 2. Precesión del momento magnético de una partícula sobre un campo magnético arbitrario, \mathbf{H} , que se aplica a lo largo del eje z. μ_m rota en sentido contrario al sentido de las manecillas del reloj.

Podemos utilizar la teoría clásica para describir cómo un campo magnético puede excitar (resonar) una partícula magnética. Consideremos una partícula magnética precesando con frecuencia angular de Larmor (frecuencia de Precesión), ω_{pre} , alrededor de la dirección de un campo estático, \mathbf{H}_S , Fig. 3. También consideremos que el vector momento magnético es inicialmente paralelo a \mathbf{H}_S . Podemos cambiar la orientación de μ_m si aplicamos un campo magnético alterno $\mathbf{h}_a(t) = \mathbf{H}_0 \cos(\omega t)$, con frecuencia, ω , que está en la región de frecuencias de microondas (GHz). $\mathbf{h}_a(t)$ alterna con la frecuencia ω en el mismo sentido de la precesión de la partícula, como muestra la Fig. 4. Si podemos sincronizar (resonar) las dos frecuencias, ω y ω_{pre} , la partícula absorberá energía y el esfuerzo de torsión magnético cambiará la orientación de la partícula con respecto a la dirección del eje z. En otras palabras la partícula saltará a un estado de energía más alto. Este procedimiento de agitar las partículas magnéticas se llama *resonancia magnética*. Las partículas en el estado excitado se pueden desenergizar, es decir, regresar la energía que absorbieron, y volver al estado básico. El proceso de desenergización se puede registrar por instrumentos electrónicos (por ejemplo: espectrómetros y analizadores). Si aparecen picos en el espectro medido, estos denotan la absorción de energía.

Podemos distinguir entre dos tipos de picos en un espectro rotatorio, los picos debido a la rotación (relajación) de las partículas magnéticas (o de las moléculas polares), y los picos debido a la precesión de las partículas o moléculas. Ambos tipos de picos indican absorción de energía, según lo explicado previamente. En el espectro rotatorio de los líquidos polares los picos aparecen en formas agudas. Esto es debido a la monodispersión de las moléculas polares. En los espectros de los fluidos magnéticos los picos son anchos y esto se debe a la polidispersidad de los tamaños de las partículas.

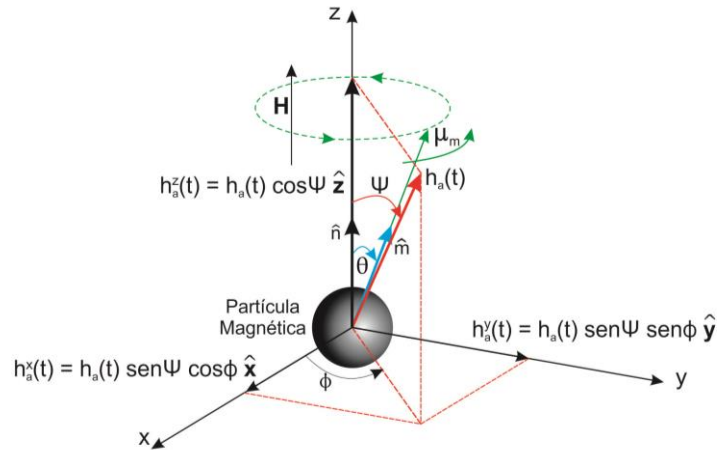


Figura 3. Precesión de μ_m bajo la influencia de un campo estático, \mathbf{H}_s , conjuntamente con un campo alterno, $\mathbf{h}_a(t)$. se muestra la orientación del campo alterno, $\mathbf{h}_a(t)$, en un instante arbitrario y sus componentes a lo largo de los tres ejes del espacio. El momento rota contrario al sentido de las manecillas del reloj.

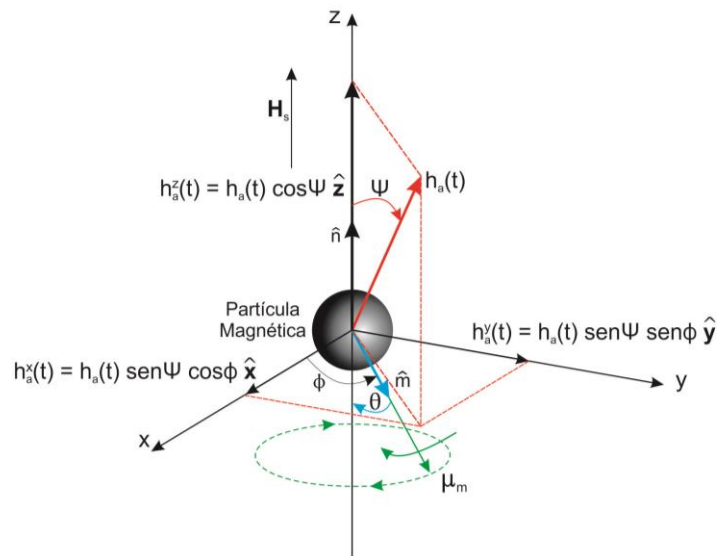


Figura 4. Cuando la frecuencia del campo alterno iguala a la frecuencia de precesión del momento, el momento salta a otro estado de energía, es decir, μ_m salta hacia abajo del plano x-y. La rotación de μ_m está en la dirección horaria, es decir, μ_m cambia su fase rotatoria.

2.2 Componentes de los fluidos magnéticos.

Los fluidos magnéticos, comúnmente llamados ferrofluidos, son suspensiones de partículas magnéticas en un líquido portador tal como el agua, aceite mineral, keroseno, isoparafina, diester, tolueno, octano, etc. Cada partícula, también llamada ferropartícula, consiste de un centro magnético de material ferromagnético o ferrimagnético del tipo $m\text{-Fe}_2\text{O}_4$ en donde m es un metal del grupo de los metales de transición en la tabla periódica, como Fe, Co, Mn, Zn, o Ni. Así el centro magnético de la ferropartícula puede consistir en los materiales tales como magnetita (Fe_3O_4), ferrita de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), ferrita de manganeso ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), ferrita de zinc ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), donde $x \leq 1$. También es posible que la base de la partícula magnética consista de materiales que son combinaciones de estos metales en varias proporciones, tales como ferrita de níquel-zinc, ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), o ferrita de cobalto-zinc ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$). El centro magnético está cubierto de una capa orgánica de surfactante para prevenir la atracción entre las partículas. Una sola partícula tiene un radio aproximado de entre 2 y 13 nm y regularmente 2 nm es el grueso de la capa de surfactante. El surfactante no previene siempre las atracciones debido a la interacción magnética entre las partículas, especialmente en líquidos altamente concentrados (con una fracción volumétrica generalmente más alta que 0.06 [46]), y es posible que los agregados tomen formas esferoidales arbitrarias o cadenas. Los radios promedios de los agregados pueden ser de entre 15 y 100 nm.

Se considera que las partículas sean *monodominio* [47]. En magnetismo, Monodominio significa el estado de un material ferromagnético, en el cual la magnetización no varía en el volumen de una partícula. Los dominios son las áreas que se forman en un ferromagnético como resultado de la minimización de la energía. Weiss [48,49] fué el primero en introducir el concepto de dominios, mientras que Landau y Lifshitz [50] demostraron que la existencia de dominios es una consecuencia de la minimización de la energía. Frenkel y Dorfman [51] fueron los primeros en predecir la existencia de las partículas monodominio. Raikher y

Shliomis [52] calcularon el tamaño crítico de mono-dominios para un ferromagnético típico y obtuvieron un diámetro crítico de $d^* = 30$ nm.

La Figura 5 muestra una escala gradual en ascenso de los componentes de un ferrofluido y de las ferropartículas: En la parte 1 se muestra el origen del momento magnético, que proviene del movimiento rotatorio combinado del electrón sobre su eje (espín) y alrededor de los núcleos. La parte 2 muestra cómo todos los momentos se alinean en la misma dirección, como lo requiere la interacción de intercambio de corto alcance. La suma de todos estos momentos de espín del electrón da el momento total μ_m del dominio, que es igual a 10^4 - 10^5 magnetones de Bohr (superparamagnetismo). La parte 3 muestra la parte magnética de la partícula con su anisotropía (aquí uniaxial) que proviene del acoplamiento espín-órbita. El momento magnético μ_m puede rotar o precesar sobre la dirección de mínimo potencial. Esta dirección se llama eje de fácil magnetización y sin excitación externa (tal como un campo externo o agitación térmica), μ_m cae en ella. El campo de anisotropía interno H_A está dado por la diferenciación de la energía potencial con respecto al ángulo θ . El potencial máximo en $\theta = \pi/2$ es una barrera que repele el momento μ_m a un potencial más bajo en $\theta = 0$ o π . La parte 4 muestra a la partícula completa con la capa de surfactante que cubre al núcleo, teniendo un grosor de 2 nm. Las moléculas de surfactante pueden dispersarse por el líquido portador sin cubrir partículas. La parte 5 muestra el aspecto macroscópico de los ferrofluidos como un sistema no homogéneo. El surfactante puede no prevenir atracciones y los agregados creados actúan como partículas grandes.

Según lo mostrado en la Fig. 5 el magnetismo proviene del movimiento combinado del electrón sobre su eje (espín) y rotatorio alrededor de los núcleos. El momento que se presenta del espín, teniendo momento angular S , es fuerte. El momento que se presenta de la rotación circular, teniendo momento angular L , es débil y no contribuye mucho al momento magnético total del electrón. Si q_e = carga del electrón, m_e = masa del electrón, μ_0

= constante dieléctrica del espacio libre y \hbar la constante de Planck normalizada, entonces el momento magnético total del electrón está dado por [53]

$$\mu_s = g\mu_B \mathbf{J} \quad (2.2.1)$$

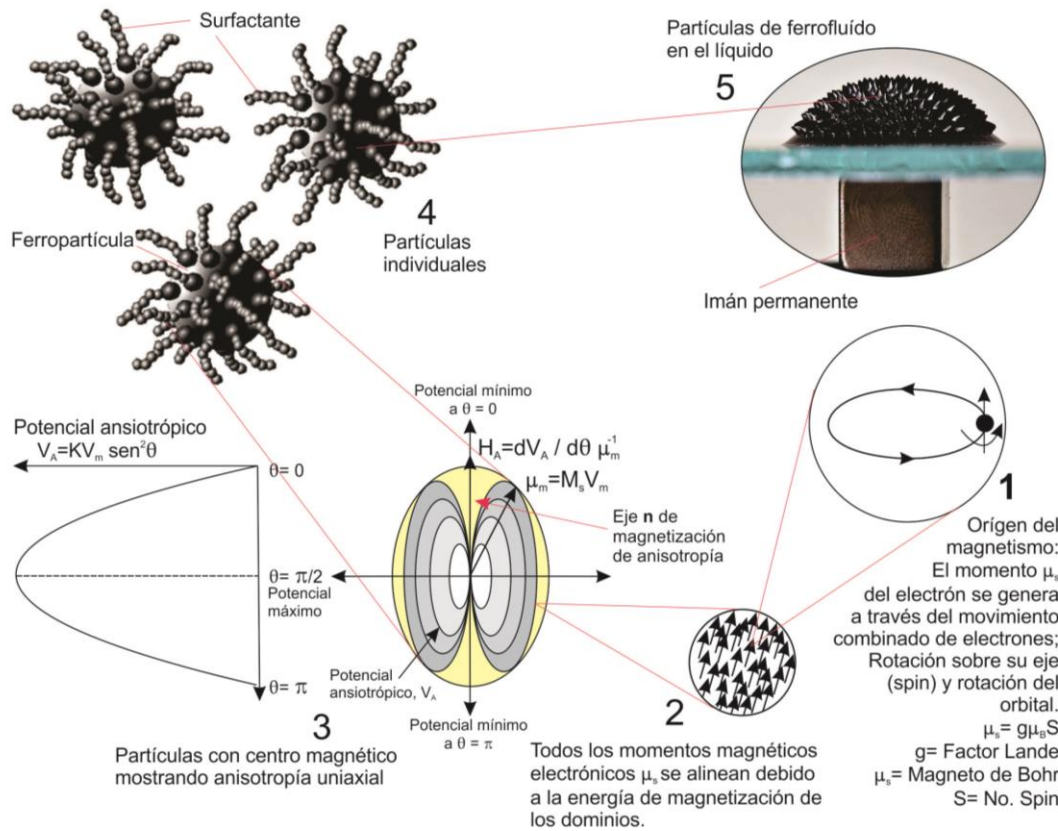


Figura 5. Escala gradual de los componentes de un ferrofluido y de las ferropartículas: parte 1, el origen del momento magnético; 2, las flechas indican cómo todos los momentos se alinean en la misma dirección; 3, parte magnética de la partícula con su anisotropía (uniaxial en éste caso) que proviene del acoplamiento espín-órbita; 4, la partícula completa con la capa de surfactante que cubre al núcleo, teniendo un espesor de 2 nm; 5 aspecto macroscópico de los ferrofluidos como un sistema controlable por un campo magnético externo.

donde

$$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S} \quad (2.2.2)$$

es el vector suma de los dos momentos,

$$\mu_B = \mu_0 q_e \hbar / 2m_e \quad (2.2.3)$$

es el magnetón de Bohr, y

$$g=1+[\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)+\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)-\mathbf{L}(\mathbf{L}+1)]/2\mathbf{J}(\mathbf{J}+1) \quad (2.2.4)$$

es el factor de Landé que puede tomar valores entre 1 y 2. El valor $g= 2$ es cuando el momento magnético es debido completamente al espín del electrón (paramagnetismo) y $g= 1$ cuando es debido completamente al movimiento orbital (diamagnetismo). Para los materiales ferromagnéticos g tiene valores cercanos a 2. Una partícula monodominio se caracteriza por su magnetización de saturación, \mathbf{M}_s , que es el vector suma de los momentos magnéticos del espín del electrón, μ_s , sobre el volumen del dominio (llamado volumen magnético, v_m). El momento magnético total μ_m de una ferropartícula monodominio es el vector suma de todos los momentos de espín, μ_s , o equivalentemente,

$$\mu_m = \mathbf{M}_s v_m \quad (2.2.5)$$

Este es el momento que caracteriza el magnetismo macroscópico de una ferropartícula. Para las ferropartículas μ_m está alrededor de 10^4 - 10^5 veces el magnetón de Bohr $\mu_B = \mu_0 q_e \hbar / 2m_e$. Las fuertes fuerzas de intercambio mantienen paralelos entre si a los espines adyacentes, y la dirección de éstos espines definen la dirección de μ_m . Estas fuerzas de intercambio caen muy rápidamente con la distancia y afectan solamente los pares vecinos más cercanos. Esta interacción de intercambio de corto alcance se puede explicar por mecánica cuántica.

Un cristal ferromagnético no es isotrópico puesto que contiene ejes cristalográficos, generalmente en una disposición uniaxial o cúbica. Las órbitas del electrón están ligadas a éstos ejes y por su interacción con los espines (interacciones espín-orbita) hace que los espines se alineen a lo largo de éstos ejes cristalográficos, esto se muestra gráficamente en

la Fig. 5. La *anisotropía* resultante se llama *anisotropía magnetocristalina*. Las expresiones fenomenológicas para la energía de anisotropía pueden describir algunas anisotropías estándares por expansiones en series de potencias que consideran la simetría cristalina.

La anisotropía uniaxial implica solamente un parámetro, el ángulo polar θ entre el eje z y la dirección de magnetización Fig. 5. Ubicando el vector unitario sobre el eje z (eje fácil) de la anisotropía uniaxial por $\hat{\mathbf{n}}$ y el de la magnetización (y así el momento $\boldsymbol{\mu}_m$) por $\hat{\mathbf{m}}$, podemos escribir la densidad de energía de anisotropía uniaxial como,

$$U_A^u = -K \cos^2 \theta + K_1 \cos^4 \theta + \dots = -K(1 - \sin^2 \theta) + K_1 \cos^4 \theta + \dots \quad (2.2.6)$$

donde $\cos \theta$ es la dirección coseno de $\hat{\mathbf{m}}$ con respecto a $\hat{\mathbf{n}}$. Los coeficientes K, K_1, \dots se llaman constantes de anisotropía y tienen dimensiones de densidad de energía. En general K_1 se ignora puesto que es más pequeña que K . Algunos autores prefieren escribir energía de anisotropía como,

$$U_A^u = K \sin^2 \theta = K(1 - \cos^2 \theta) \quad (2.2.7)$$

(K ahora adquiere un valor diferente). Para la magnetita K tiene un valor entre 8000-11,000 J/m^3 , para la ferrita de manganeso $K \cong 4,000\text{-}6,000 \text{ J/m}^3$, para la ferrita de cobalto $K \cong 5,000 \text{ J/m}^3$ y para la ferrita de níquel-zinc $K \cong 3,000 \text{ J/m}^3$. Es conveniente considerar el efecto de la energía de anisotropía uniaxial en términos del campo magnético interno \mathbf{H}_A , que es definido por el esfuerzo de torsión, $\boldsymbol{\Gamma}$, ejercido sobre el momento magnético $\boldsymbol{\mu}_m$, que es igual al esfuerzo de torsión ejercido por la energía de anisotropía,

$$\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{\mu}_m \times \mathbf{H}_A = \frac{\partial V_A^u}{\partial \theta} \hat{\mathbf{u}} = \frac{\partial U_A^u}{\partial \theta} v_m \hat{\mathbf{u}} \quad (\hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{m}} \times \hat{\mathbf{n}}) \quad (2.2.8)$$

V_A^u es la energía de anisotropía, U_A^u es la densidad de energía. Sustituyendo las ecuaciones (2.2.5) y (2.2.7), obtenemos,

$$\mathbf{H}_A(\theta) = \frac{2K}{M_s} \cos \theta \quad (2.2.9)$$

y cuando el momento cae sobre el eje fácil,

$$\mathbf{H}_A(0) = \frac{2K}{\mathbf{M}_s} \quad (2.2.10)$$

Este es el valor de un campo coercitivo requerido para invertir la dirección del momento a partir de una dirección fácil a la otra. Según lo mostrado en la Fig. 5, el potencial máximo es en $\theta = \pi/2$, y es una barrera que fuerza el momento μ_m a un potencial más bajo en $\theta = 0$ o π . Sin embargo, si la barrera de anisotropía es suficientemente pequeña (la barrera de energía se compara siempre con la energía térmica y el parámetro adimensional $\sigma = \frac{Kv_m}{k_B T}$ se utiliza generalmente para la comparación), después el momento magnético puede ser invertido en dirección por la activación térmica en ausencia de cualquier campo externo.

La *anisotropía cúbica*, aparece en cristales cúbicos, y la densidad de energía asociada esta dada por

$$U_A^c = K_1 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 m_i^2 m_j^2 + K_2 \prod_{i=1}^3 m_i^2 + \dots = \frac{K_1}{2} \left(1 - \sum_{i=1}^3 m_i^4 \right) + K_2 \prod_{i=1}^3 m_i^2 + \dots \quad (2.2.11)$$

donde $i,j=1,2,3 \equiv x,y,z$ y $m_1 = \sin\theta \cos\phi, m_2 = \sin\theta \sin\phi, m_3 = \cos\theta$, θ es el ángulo entre la magnetización y el eje z y ϕ el ángulo azimutal. La energía de anisotropía cúbica se obtiene integrando sobre el volumen completo de la ferropartícula, es decir,

$$V_A^c = \int U_A^c dv_m \quad (2.2.12)$$

Cualquier forma no esférica de la partícula dará lugar a una *anisotropía de forma* que proviene de los campos desmagnetizantes dentro de la partícula. Para un esferoide donde N_z, N_x son los factores de desmagnetización en la dirección del eje principal y en cualquier dirección perpendicular al eje principal, respectivamente, entonces la energía de desmagnetización está dada por,

$$V_A^{sh} = \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{M}_s^2 v_m (N_z \cos^2 \theta + N_x \sin^2 \theta) \quad (2.2.13)$$

Usando la Ec. (2.2.8), como antes, encontramos el valor del campo de anisotropía interno

$$\mathbf{H}_A = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{M}_s (N_x - N_z) \quad (2.2.14)$$

para un elipsoide en general, los factores de desmagnetización N_x , N_y y N_z , caen a lo largo de los tres ejes principales y están relacionados por la expresión:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2.2.15)$$

para las partículas esféricas $N_x = N_y = N_z = 1/3$, por lo tanto de la Ec. (2.2.14), las esferas no tienen anisotropía de forma. La anisotropía de forma aparece solamente en las ferropartículas que tengan diferentes factores de desmagnetización en cada dirección del espacio. Para un cilindro infinitamente largo magnetizado longitudinalmente $N_x = N_y = 1/2$ y $N_z = 0$, del cual da lugar a una coercitividad de $\mathbf{M}_s/2\mu_0$ y por lo tanto a una anisotropía de la forma muy grande. En un ferrofluido existen partículas de diversas formas y por lo tanto, hay una distribución en los valores de anisotropía de forma que se extienden entre los extremos de esferas perfectas, sin anisotropía de forma, y cilindros infinitos con anisotropía muy grande.

El espín del electrón en la superficie de una partícula tiene un vecino más cercano en un lado y ninguno en el otro, de modo que la energía de intercambio no puede ser igual que en el bulto. Con la reducción de tamaño de partícula, las contribuciones magnéticas de la superficie llegarán a ser eventualmente más importantes que las del bulto de la partícula y por lo tanto la energía de *anisotropía superficial* que emerge dominará sobre la anisotropía magnetocristalina y las energías (magnetostáticas) desmagnetizantes. En una primera aproximación, la energía superficial de anisotropía es proporcional al área superficial, S_p , de la partícula y se da por [54]:

$$V_A^{su} = K_s S_p \cos^2 \theta' \quad (2.2.16)$$

donde θ' es el ángulo entre este vector unitario y el momento.

El movimiento rotatorio de las ferropartículas en el líquido portador se debe describir estadísticamente, puesto que un ferrofluido es una mezcla no homogénea con partículas de varios tamaños y momentos magnéticos μ_m . En el caso de un campo constante externamente aplicado (caso estático) podemos probar que los ferrofluidos son simplemente paramagnéticos: la energía magnética de una partícula bajo la influencia de un campo constante \mathbf{H}_s es,

$$-\mu_m \cdot \mathbf{H}_s = -\mu_m \mathbf{H}_s \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{h}} = -\mu_m \mathbf{H}_s \cos \theta, \quad (\hat{\mathbf{h}} = \mathbf{H}_s / H) \quad (2.2.17)$$

y en equilibrio térmico, la probabilidad de que una partícula tenga un ángulo θ a una temperatura T , según la estadística de Boltzmann, es proporcional a $e^{\xi_m \cos \theta}$, con $\xi_m = \frac{\mu_m \mathbf{H}_s}{k_B T}$, así el promedio de las direcciones coseno de las direcciones μ_m con respecto a la dirección de \mathbf{H}_s es [53],

$$\langle \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{h}} \rangle = \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos \theta e^{\xi_m \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\xi_m \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi} = \left(\coth \xi_m - \frac{1}{\xi_m} \right) = L(\xi_m) \quad (2.2.18)$$

que es la *función de Langevin* [55] que describe estadísticamente las direcciones coseno de todos los paramagnéticos, y también en ferrofluidos. La función de Langevin es el límite de la función de Brillouin cuando el número S de espín tiende a infinito [54]. El parámetro adimensional del campo ξ_m es la razón de la energía magnética de la partícula en el campo externo a la energía térmica. La magnetización inducida en función del parámetro de campo esta dada por

$$M(\xi_m) = M_s \langle \cos \theta \rangle = M_s L(\xi_m) = M_s \left(\coth \xi_m - \frac{1}{\xi_m} \right) \quad (2.2.19)$$

Esta ecuación describe la curva de magnetización de un sistema de ferrofluido.

La *ley del curie*, que indica que la *susceptibilidad estática*, definida como la magnetización dividida por el campo estático aplicado, es proporcional al inverso de la temperatura absoluta ($\chi \propto T^{-1}$), se puede derivar expandiendo la función de Langevin en una serie de Taylor en ξ_m . Cuando $\xi_m \ll 1$ (válido para temperaturas ambiente normales) la expresión para $M(\xi_m)$ se puede aproximar por el primer término,

$$M(\xi_m) = M_s \frac{\xi_m}{3} = M_s \frac{\mu_m H_s}{3k_B T} \quad (2.2.20)$$

y así la susceptibilidad estática,

$$\chi_0 = M_s \frac{\mu_m}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.2.21)$$

La ley del Curie, junto con la función de Langevin, demuestra que la teoría de un gas paramagnético también se mantiene para los ferrofluidos.

Debido a su tamaño, las ferropartículas se tratan como partículas Brownianas. La teoría Browniana modificada por Debye [56,57] para el caso de la difusión rotatoria (en dieléctricos) y Néel [58] y Brown [59] para la difusión rotatoria interna del momento μ_m , se puede utilizar para describir fenomenológicamente el proceso rotatorio bajo la influencia de campos externos.

2.3 Teoría de relajación de Debye

En esta sección introduciremos la teoría básica de relajación, que en su forma original fué desarrollada para los líquidos polares, y que después adoptaremos las ecuaciones finales para describir la relajación de fluidos magnéticos. La teoría de la relajación hace uso de la

física estadística y la difusión estadística. Relajación es el fenómeno de regresar de un estado polarizado a un estado caótico original.

La Teoría de Einstein [60 - 62] del *movimiento Browniano de traslación*, en el cual la teoría de Debye [56,57] de la relajación de un conjunto de moléculas polares que no interactúan recíprocamente esencialmente se basa en la ecuación de difusión de la densidad de probabilidad de *Fokker-Planck* [61]

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 W(\mathbf{r}, t) \quad (2.3.1)$$

donde $W(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de distribución de probabilidad tridimensional de encontrar una partícula en la posición \mathbf{r} , en el tiempo t y

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2.3.2)$$

es el coeficiente de difusión que es determinado usando el hecho que en el equilibrio ($\dot{W} = 0$, observado para $t \rightarrow \infty$) la solución debe ser la distribución de Maxwell-Boltzmann,

$$W(\mathbf{r}) = A \exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.3.3)$$

ζ es el coeficiente de resistencia viscoso en la partícula Browniana, asumida para una esfera rígida de radio hidrodinámico, r_p , obedeciendo a la ley de Stokes de modo que, $\zeta \dot{\mathbf{r}} = 6\pi\eta_h r_p \dot{\mathbf{r}}$ sea la fuerza de fricción viscosa. La ecuación (2.3.1) se basa en el límite de la serie continua de un movimiento aleatorio de tiempo discreto de un número muy grande de movimientos pequeños de duración pequeña.

El *tiempo de relajación de Debye* se define por

$$\tau_D = \frac{\zeta}{2k_B T} \quad (2.3.4)$$

que es el tiempo requerido para que el sistema alcance su equilibrio (realmente $1/e=0.36787$ del valor de equilibrio).

La susceptibilidad eléctrica mide la cantidad de polarización producida por un campo en particular. La *susceptibilidad eléctrica compleja* es la polarización sobre el campo alterno, con

$$\begin{aligned}\chi_e(\omega) &= \chi'_e(\omega) - i\chi''_e(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{P'(\omega) - iP''(\omega)}{E_0 e^{i\omega t}} = \frac{N\mu_e \langle \cos \vartheta \rangle}{\epsilon_0 E_0 e^{i\omega t}} = \\ &= \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{1 - i\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)}\end{aligned}\quad (2.3.5)$$

y la *permitividad dielectrica compleja relativa*

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \chi_e(\omega) + 1 = \chi'_e(\omega) + 1 - i\chi''_e(\omega) \quad (2.3.6)$$

$$\epsilon'(\omega) = \chi'_e(\omega) + 1, \quad \epsilon''(\omega) = \chi''_e(\omega) \quad (2.3.7)$$

así

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{1 - i\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} + 1 = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)} + 1 \quad (2.3.8)$$

o

$$\epsilon'(\omega) = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{1}{1 + \omega^2\tau_D^2} + 1, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \quad (2.3.9)$$

que es la *ecuación de Debye* que define el espectro de la constante dieléctrica. La constante dieléctrica estática, ϵ_s , que es el valor de la constante dieléctrica en la frecuencia cero, es el término

$$\epsilon_s = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \quad (2.3.10)$$

La ecuación de Debye describe lo que se conoce como, dispersión anómala, basada en el concepto de la *difusión normal*. La Figura 6 muestra un diagrama de la respuesta a la frecuencia de la susceptibilidad E_c . (2.3.5). La respuesta de la constante dieléctrica es idéntica a la respuesta de la permeabilidad y la respuesta de la susceptibilidad magnética,

que se definen abajo. A frecuencias bajas los momentos dipolares pueden responder al campo alterno aplicado de modo que la polarización esté casi en fase con este campo. Por lo tanto la parte real de la susceptibilidad es grande y la imaginaria es prácticamente cero. Sin embargo como la frecuencia aumenta la polarización E se retrasa cada vez más, que significa que la parte real disminuye y la parte imaginaria aumenta y se alcanza un punto cuando el componente imaginario es un máximo. A frecuencias más altas, el sistema no puede responder al campo alterno aplicado y los componentes verdaderos e imaginarios de la susceptibilidad disminuyen a cero. Este tipo de respuesta se caracteriza como un tipo respuesta de Debye y puede describir exactamente el comportamiento del sistema a frecuencias bajas. La ecuación (2.3.9) fue derivada ignorando efectos de inercia. Es importante notar que la teoría de Debye, sin tomar en cuenta la inercia, es inválida para altas frecuencias (tiempos cortos de observación). Toma un tiempo τ_D para que los dipolos alcancen el equilibrio. Es obvio que si el campo alterno está cambiando en un tiempo más pequeño que τ_D , los dipolos no pueden seguir el cambio. En el límite $\omega \gg 1/\tau_D$ (o $\omega \rightarrow \infty$) las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica, Ec. (2.3.9), se convierte en cero. Esto no es totalmente correcto. Puesto que este modelo trabaja solamente para frecuencias bajas e ignora otros efectos que aparezcan en la región de alta frecuencia, donde la susceptibilidad puede no ser cero. Una modificación confiable de la expresión para la susceptibilidad consideraría su valor en el límite de alta frecuencia. Si denotamos este valor por χ_∞ , entonces como $\omega \rightarrow \infty$, $\chi_e(\omega)$, se puede escribir como [63],

$$\chi_e(\omega) = \chi_e'(\omega) - i\chi_e''(\omega) = (\chi_0^e - \chi_\infty^e) \frac{1 - i\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} + \chi_\infty^e \quad (2.3.11)$$

donde la susceptibilidad estática es igual a

$$\chi_0^e = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k_B T} \quad (2.3.12)$$

Con ésta modificación para $\omega \rightarrow 0$, Ec. (2.3.11) predice $\chi_e(0) = \chi_s^e$ y para $\omega \rightarrow \infty$ da $\chi_e(\infty) = \chi_\infty^e$ Fig. 7. Mientras $\chi_\infty^e = \epsilon_\infty - 1$ la constante dieléctrica relativa tomará equivalentemente la forma de,

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{1 - i\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} + \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau_D)} + \epsilon_\infty \\ \epsilon'(\omega) &= \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2} + \epsilon_\infty, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau_D(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2}\end{aligned}\quad (2.3.13)$$

La misma teoría se puede aplicar a los fluidos magnéticos, cambiando los términos eléctricos a términos magnéticos. La asunción tiene que ser hecha de tal manera que la partícula magnética se comporte como una partícula de cuerpo rígido; esto significa que solamente se considera la relajación debido al movimiento Browniano, así que la relajación de Néel está bloqueada. Por el uso de un campo magnético alterno,

$$\mathbf{h}_a(t) = \mathbf{H}_0 e^{i\omega t} \quad (2.3.14)$$

$$M(\omega) = M'(\omega) - iM''(\omega) = N\mu_m \langle \cos \vartheta \rangle = \frac{N\mu_m^2}{3k_B T} \frac{1 - i\omega\tau_B}{1 + \omega^2\tau_B^2} H_0 e^{i\omega t} \quad (2.3.15)$$

Aquí hemos cambiado el símbolo del tiempo de Debye τ_D , definido en la Ec. (2.3.4), al tiempo de relajación Browniano τ_B , así,

$$\tau_B = \frac{\zeta}{2k_B T} = \frac{4\pi\eta_h r_p^3}{k_B T} = \frac{3\eta_h v_p}{k_B T} \quad (2.3.16)$$

el equivalente de la susceptibilidad eléctrica en magnetismo es la *susceptibilidad magnética compleja* que según ec. (2.3.11) será escrito como,

$$\begin{aligned}\chi(\omega) &= \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)}{1 + i\omega\tau_B} + \chi_\infty \\ \chi'(\omega) &= \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)}{1 + \omega^2\tau_B^2} + \chi_\infty, \quad \chi''(\omega) = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)\omega\tau_B}{1 + \omega^2\tau_B^2}\end{aligned}\quad (2.3.17)$$

con su valor estático, χ_0 , igual a,

$$\chi_0 = \frac{N\mu_m^2}{3\mu_0 k_B T} \quad (2.3.18)$$

El equivalente de la permitividad compleja es la *permeabilidad compleja*, $\mu(\omega)$, dada por

$$\mu(\omega) = \mu'(\omega) - i\mu''(\omega) = (\mu_s - \mu_\infty) \frac{1 - i\omega\tau_B}{1 + \omega^2\tau_B^2} + \mu_\infty = \frac{(\mu_s - \mu_\infty)}{1 + (i\omega\tau_B)} + \mu_\infty$$

$$\mu'(\omega) = \frac{(\mu_s - \mu_\infty)}{1 + \omega^2\tau_B^2} + \mu_\infty, \quad \mu''(\omega) = \frac{\omega\tau_B(\mu_s - \mu_\infty)}{1 + \omega^2\tau_B^2} \quad (2.3.19)$$

con su valor estático, μ_s , igual a

$$\mu_s = \frac{N\mu_m^2}{3\mu_0 k_B T} + 1. \quad (2.3.20)$$

Esta teoría es válida solo para el caso de una distribución de partículas mono-dispersas.

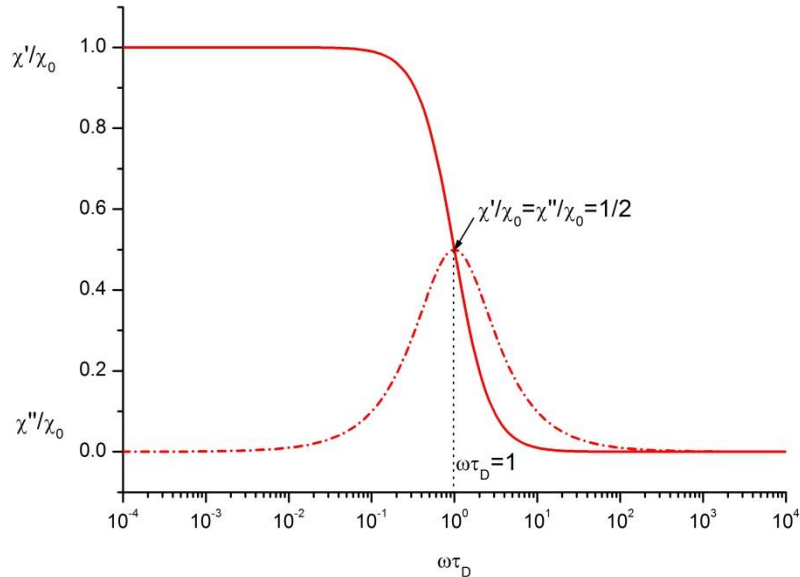


Figura 6. Perfil tipo Debye de la susceptibilidad compleja mostrando las componentes real e imaginaria en función de la frecuencia ω . Este diagrama presenta la ecuación de Debye (2.3.17) para la susceptibilidad magnética con $\chi_\infty = 0$ para el sistema mono-disperso.

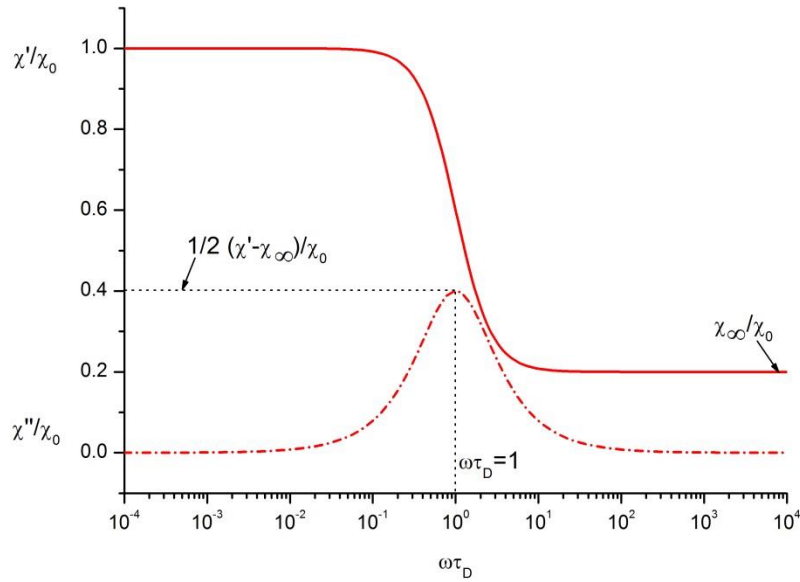


Figura 7. El diagrama de la ecuación de Debye (2.3.17) con $\chi_\infty/\chi_0 = 0.2$, para el caso de partículas mono-dispersas.

Según lo mencionado en el párrafo anterior, las nanopartículas magnéticas son de varios tamaños. Se necesita aplicar una distribución, tal como la normal, log-normal, Nakagami, Cole o Fröhlich, incluyendo todos los valores posibles de los radios, r_m , con una desviación estándar particular σ_r . Todas las distribuciones dan el mismo efecto: aumentando σ_r , la curva de Debye llega a ser más amplia con la componente real de la susceptibilidad (o equivalentemente de la constante dieléctrica, permeabilidad) inclinada de la vertical y la magnitud de la parte imaginaria disminuidas Fig. 8. Está claro que no todos los radios contribuyen igualmente a la susceptibilidad sino por el número más grande de partículas, que se concentran alrededor de la media, $\langle r_p \rangle$, tiene un mayor efecto en el valor de la susceptibilidad. Para aplicar una distribución a la susceptibilidad $P(r_p)$ es necesario calcular la susceptibilidad del número de partículas $P(r_p)$ que corresponden a r_p y entonces sumar todas las susceptibilidades en todo el intervalo de radios y hacer un promedio sobre el número total de partículas. Puesto que el sistema contiene un número extremadamente grande de partículas, la solución es integrar sobre r_p . Así la susceptibilidad está dada por

$$\chi(\omega) = \frac{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \chi(\omega, r_p) P(r_p) dr_p}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P(r_p) dr_p} \quad (2.3.21)$$

con r_{\min} , r_{\max} denotando los valores posibles mínimo y máximos del radio de la partícula. Para las partículas ferromagnéticas el mínimo típico sería 1 nm y el máximo 10 nm.

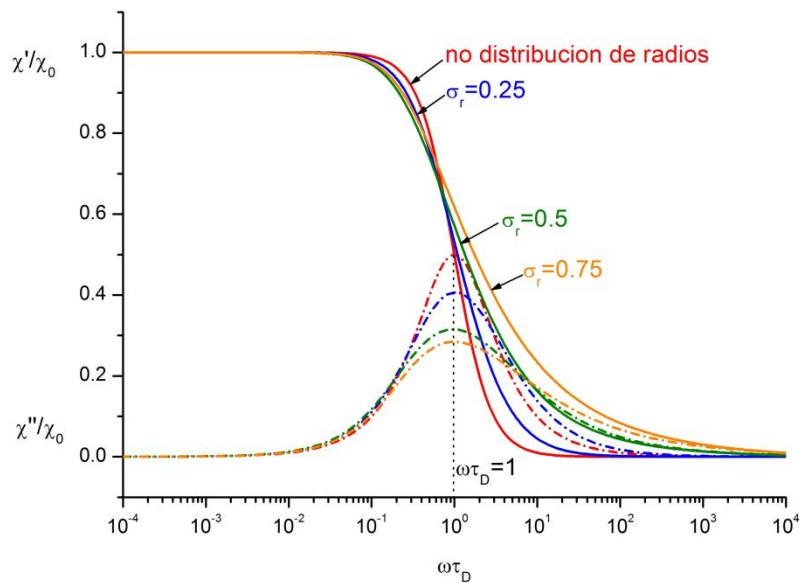


Figura 8. Efecto de la distribución normal del radio r_p : aumentando la desviación estándar, σ_r

2.4 Teoría de la relajación y resonancia de Néel.

Puesto que una ferropartícula tiene un momento magnético, μ_m , según lo descrito en la sección 2.2, es posible que el momento rote independientemente, por lo tanto la partícula no se puede considerar como cuerpo rígido. En la sección 2.3, donde estudiamos la relajación de Debye, considerábamos el vector magnético μ_m del núcleo magnético bloqueado (la partícula rotaba como un cuerpo). La rotación interna independiente de μ_m da lugar a otro efecto de la relajación, llamado relajación de Néel. La relajación total es el

resultado de ambas relajaciones, Browniana y de Néel. Néel [58] publicó este efecto para los ferromagnéticos de estado sólido. Brown [59] usó la teoría de Néel para las partículas ferromagnéticas monodominio en el contexto de la teoría clásica del movimiento Browniano.

La probabilidad de que μ_m invierta su dirección es proporcional a $\exp(\sigma)$, donde $\sigma = K_V m / k_B T$. Por lo tanto si la barrera de anisotropía no es demasiado grande comparada con la energía térmica $k_B T$, es posible que las fluctuaciones térmicas causen la inversión del momento magnético a la dirección contraria dentro de la partícula, (es decir relajación de Néel). El movimiento de μ_m es afectado por la existencia de la barrera de potencial. Al menos para σ grande hay una dependencia exponencial del tiempo de Néel sobre σ . El tiempo de la relajación propuesto por Néel es [58]

$$\tau_N = \tau_0 \exp(\sigma) \quad (2.4.1)$$

donde

$$\tau_0 = \frac{1}{\alpha_d \omega_{pre}} \quad (2.4.2)$$

τ_0 es el tiempo de precesión (llamado prefactor de Néel). El inverso de τ_N es la frecuencia promedio de la conmutación o del salto de μ_m . De la ec. (2.4.1) es evidente que para las partículas pequeñas ($\sigma \rightarrow 0$) el tiempo de relajación de Néel se reduce a $\tau_N = \tau_0$. Para partículas grandes en las cuales $\sigma \rightarrow \infty$, la constante de tiempo tiende al infinito (pocos años a millones de años). Las cintas magnéticas y los discos que consisten en partículas en una matriz sólida (se elimina el movimiento Browniano mecánico) consisten en partículas relativamente grandes, teniendo σ grande, asegurando la ausencia de la relajación de Néel y proporcionando una memoria estable de los datos escritos sobre ellos.

Es más fácil si el movimiento Browniano (y relajación) se desprecian y solamente opera el mecanismo de Néel. Debido a la anisotropía, la relajación interna dependerá de la dirección del campo aplicado relativo a la dirección del eje fácil. Cuando el campo se aplica paralelo al eje fácil hay una tendencia para a alinear a μ_m con el campo. Cuando se quita el

campo el momento magnético logra equilibrio térmico saltando sobre la barrera de anisotropía y la magnetización M_{\parallel} (llamada longitudinal) tiende a cero con la constante de tiempo τ_N , donde

$$M_{\parallel}(t) = M_{\parallel}^0 \exp(-t/\tau_{\parallel}) = M_{\parallel}^0 \exp(-t/\tau_N) \quad (2.4.3)$$

Hasta ahora, hemos estudiado el efecto de los tiempos de relajación Browniano (Debye), y Néel, por separado. En ferropartículas estos dos efectos se combinan en un proceso de relajación. El tiempo eficaz de la relajación será una función de ambos. Shliomis [64] estimó que este tiempo eficaz debe ser

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B} \quad (2.4.4)$$

el tiempo de relajación que domina es el más pequeño. Cuando uno de los tiempos de relajación adquiere un valor grande, comparado al otro, el valor de τ_{eff} es casi igual al tiempo más pequeño de relajación. El tiempo Browniano es una función de la temperatura y de la viscosidad hidrodinámica, mientras que el tiempo de Néel es una función de σ y τ'_D que se relacionan con la temperatura, la constante de anisotropía y el volumen magnético. Cuando $\sigma < 1$ y puesto que $\eta_m/\eta_h < 10^{-2}$, $\tau_B \gg \tau_N \cong \tau'_D$, así el mecanismo de Néel domina. Para $\sigma > 10$, $\tau_N \gg \tau_B$, así que para las partículas grandes, la relajación es debida al mecanismo Browniano.

El valor típico de $\sigma = \sigma_*$ donde $\tau_N = \tau_B$ está en el intervalo $5 < \sigma_* < 7$ [64]. En realidad un ferrofluido contiene una distribución de tamaños de partícula de modo que algunas partículas puedan relajar o aproximarse al equilibrio térmico por el mecanismo Browniano y otras más pequeñas puedan relajar vía mecanismo de Néel. Una observación de la distribución de tamaños de partícula y tiempos de relajación de un ferrofluido típico está dada por Fannin [65] mostrando que las partículas que tienen radios mayores de 6 nm relajan vía el mecanismo Browniano y las que su radio sea menor de los 6 nm vía el mecanismo de Néel.

Si se aplica un campo alterno en la dirección paralela la respuesta de las partículas es casi puramente relajante. La ecuación de Debye, que es una función de la frecuencia, con las modificaciones respectivas para incluir ambos tipos de relajación, puede describir adecuadamente ésta respuesta. Si el campo alterno se aplica en la dirección perpendicular, la respuesta es resonante. La resonancia ferromagnética (o la resonancia giromagnética) [50] ocurre cuando la frecuencia del campo alterno se iguala a la frecuencia de Precesión de μ_m , eso es cuando los momentos atómicos magnéticos precesan sobre un campo externamente aplicado con la frecuencia igual a la frecuencia de Larmor ω_L . Si la frecuencia ω del campo alterno es diferente de ω_{res} , el μ_m precesante no será afectado seriamente puesto que su componente en el plano de rotación pasará dentro y fuera de fase con el campo alterno y no habrá ninguna interacción resultante. Al menos si ω es igual que ω_{res} entonces el momento y el campo pueden permanecer en fase. En éste punto crítico la susceptibilidad cambia de signo, que denota el cambio de fase. El valor de ω_{res} se asocia al campo total $\mathbf{H}_S + \mathbf{H}_A$ y a la razón giromagnética, con la relación,

$$\omega_{res} = \frac{d\hat{\mathbf{m}}}{dt} = \gamma \hat{\mathbf{m}} \times (\mathbf{H}_S + \mathbf{H}_A) \quad (2.4.5)$$

que es la ecuación giromagnética de movimiento. La ecuación antedicha para ω_{res} se escribe simplemente para los componentes perpendiculares como

$$\omega_{res} = \gamma(\mathbf{H}_S + \mathbf{H}_A) \quad (2.4.6)$$

Raikher y Shliomis [52] derivaron una ecuación para χ_{\perp} basando su análisis en la ecuación de Landau-Lifshitz [50] del movimiento,

$$\dot{\mathbf{M}}_s = \gamma(\mathbf{M}_s \times \mathbf{H}_{cons}) + \frac{\alpha_d \gamma}{M_s} (\mathbf{M}_s \times \mathbf{H}_{cons}) \times \mathbf{M}_s \quad (2.4.7)$$

y de tomar en cuenta los efectos superparamagnéticos pero excluyendo la influencia de la agitación térmica (válida solamente para valores de σ altos). La ecuación derivada para χ_{\perp} se llama la ecuación de Landau-Lifshitz para la susceptibilidad dinámica y está dada por,

$$\chi_{\perp}(\omega) = \chi_0 \frac{\tanh \sigma}{\sigma} \frac{(1 + \alpha_d^2)\omega_{\text{pre}}^2 + i\alpha_d \omega \omega_{\text{pre}}}{(1 + \alpha_d^2)\omega_{\text{pre}}^2 - \omega^2 + i2\alpha_d \omega \omega_{\text{pre}}} \quad (2.4.8)$$

donde $\omega_{\text{pre}} = 1/\alpha_d \tau_0$ es la frecuencia de precesión libre, así que la última ecuación se puede escribir en la forma más conveniente como,

$$\chi_{\perp}(\omega) = \chi_0 \frac{\tanh \sigma}{\sigma} \frac{1 + \alpha_d^2 + i\alpha_d^2 \omega \tau_0}{1 + \alpha_d^2 - \alpha_d^2 \omega^2 \tau_0^2 + i2\alpha_d^2 \omega \tau_0} \quad (2.4.9)$$

Sustituyendo α_d con $1/\omega_{\text{pre}} \tau_0$, la ecuación de Landau-Lifshitz toma la forma de,

$$\chi_{\perp}(\omega) = \chi_0 \frac{\tanh \sigma}{\sigma} \frac{1 + \omega_{\text{pre}}^2 \tau_0^2 + i\omega \tau_0}{1 + \omega_{\text{pre}}^2 \tau_0^2 - \omega^2 \tau_0^2 + i2\omega \tau_0} \quad (2.4.10)$$

La última ecuación muestra que la ecuación de Landau-Lifshitz es una función de dos parámetros adimensionales. Uno es $\omega \tau_0$ y depende de la frecuencia y el otro es $\omega_{\text{pre}} \tau_0$ y depende del campo, porque $\omega_{\text{pre}} \propto \omega_{\text{res}} = \gamma(\mathbf{H}_s + \mathbf{H}_A)$.

Un diagrama de Ec. (2.4.10) se muestra en la Fig. 9. La frecuencia de resonancia, ω_{res} , (donde χ' alcanza el cero) y la frecuencia de la absorción ω_{max} (donde χ'' se convierte en un máximo) se indican claramente. La ecuación de Landau-Lifshitz da el valor siguiente para la frecuencia de resonancia

$$\omega_{\text{res}} = \frac{1 + \alpha_d^2}{\sqrt{1 - \alpha_d^2}} \alpha_d \omega_{\text{pre}} = \gamma(\mathbf{H}_s + \mathbf{H}_A) \quad (2.4.11)$$

calculado separando las partes reales e imaginarias y observando donde la componente real cambia de signo (cambio de fase). Se requiere que $\alpha_d < 1$ para que la resonancia pueda ocurrir. Puesto que α_d es muy pequeña, la frecuencia de Precesión es $1/\alpha_d$ veces la frecuencia resonante. Si $\alpha_d \rightarrow 1$ (no amortiguamiento) $\omega_{\text{pre}} \cong \omega_{\text{res}}$. Coffey y colaboradores [66] derivaron una ecuación para $\chi_{\perp}(\omega)$ que incluye los efectos de la agitación térmica (para todos los valores de σ)

$$\chi_{\perp}(\omega) = \chi_0 \frac{\tanh \sigma}{\sigma} \frac{1 + i\omega\tau_2 + \Delta}{(1 + i\omega\tau_2)(1 + i\omega\tau_{\perp}) + \Delta} \quad (2.4.12)$$

donde

$$\Delta = \frac{\sigma\tau_2(\tau'_D - \tau_{\perp})}{\alpha_d^2\tau_D^2} \quad (2.4.13)$$

y

$$\tau_2 = \frac{\tau'_D}{-\sigma - 2 + \frac{4\sigma(\sqrt{\sigma} - D(\sqrt{\sigma}))}{3\sqrt{\sigma} - (3 + 2\sigma)D(\sqrt{\sigma})}} \quad (2.4.14)$$

llamado segundo tiempo de relajación. Las ecuaciones de Debye y de Landau-Lifshitz son los dos límites para muy bajo y muy alto σ , respectivamente, mientras que la ecuación de Coffey (2.4.12) cubre el amplio intervalo de valores de σ .

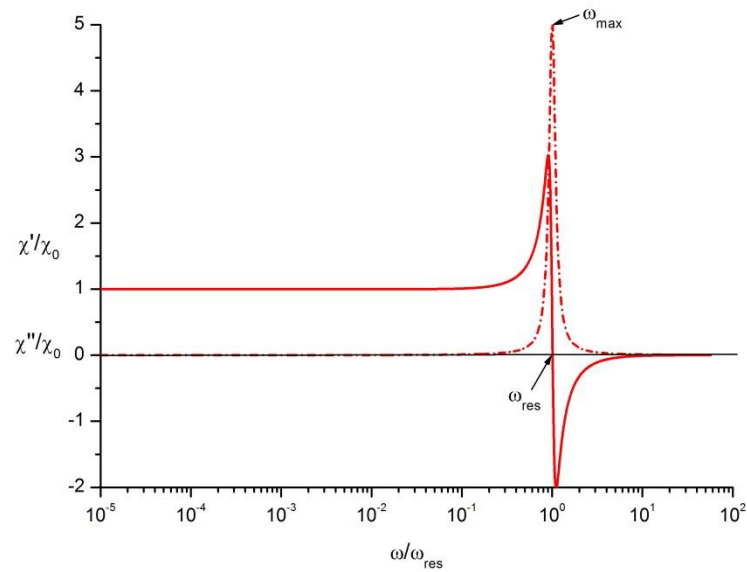


Figura 9. Diagrama normalizado teórico de la ecuación de Landau-Lifshitz (2.4.10) sin la componente de relajación (paralela).

La susceptibilidad total será el promedio sobre el espacio tridimensional, es decir,

$$\chi(\omega) = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel}(\omega) + 2\chi_{\perp}(\omega)) \quad (2.4.15)$$

en la cual la mejor expresión para $\chi_{\perp}(\omega)$ es la ecuación de resonancia (2.4.12) y la ecuación de Debye para la parte de relajación puramente, $\chi_{\parallel}(\omega)$. Por lo tanto

$$\chi(\omega) = \frac{1}{3} \left(\frac{3\chi_0 \left(1 - \frac{2 \tanh \sigma}{3 \sigma} \right)}{1 + i\omega\tau_{\parallel}^{\text{eff}}} + 2\chi_0 \frac{\tanh \sigma}{\sigma} \frac{1 + i\omega\tau_2 + \Delta}{(1 + i\omega\tau_2)(1 + i\omega\tau_{\perp}) + \Delta} \right) \quad (2.4.16)$$

Investigando las características de los modelos descritos arriba se puede ver que tan realistas son. Esto se puede demostrar ajustando las ecuaciones teóricas a los datos experimentales. Primero demostramos la necesidad de usar la forma combinada de susceptibilidad con los componentes de la relajación y de la resonancia. En la Fig. 10 se muestra un diagrama de la susceptibilidad dada por la Ec. (2.4.15) con la ecuación de Landau- Lifshitz (2.4.10) que describe la parte perpendicular y la ecuación de Debye de la parte paralela. El pico de absorción relajacional se indica en el espectro y es algunos órdenes de magnitud más bajo que ω_{res} y ω_{max} . Como σ es diferente de cero, la magnitud de la parte de la resonancia ($\chi'/\chi_0 = \tanh \sigma/\sigma$) es más pequeña que la componente de relajación $\chi'/\chi_0 = 1$. Los diagramas de las figuras 9 y 10 son para el caso en el que se tienen partículas monodispersas. Tales curvas no corresponden a un sistema realista, en el cual el radio y la energía de anisotropía varían de partícula a partícula, y los datos no se pueden ajustar.

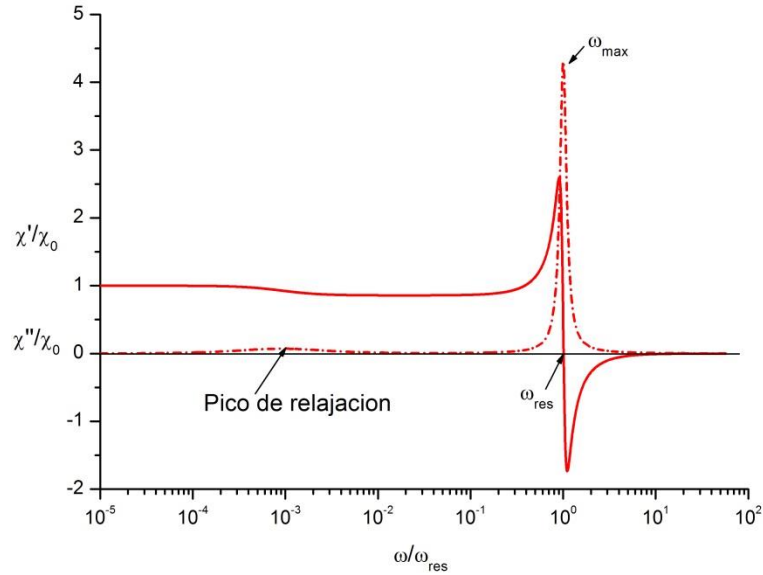


Figura 10. Igual que Fig. 9 pero incluyendo la parte de relajación (paralela) de la ecuación (2.5.15).

Ahora se expone la necesidad de usar funciones de distribución de probabilidad para describir el radio y distribuciones de energía de anisotropía. En la Fig. 11 (línea continua negra), se presenta el espectro de la susceptibilidad medido de una muestra de ferrofluido de magnetita en un portador de isoparafina con $M_s^F = 0.09$ T. La medición se obtiene por medio de la técnica de la línea de la transmisión (véase el apéndice A). Es imposible ajustar tal curva de susceptibilidad si no se consideran las distribuciones de radios y de constantes de anisotropía. Puesto que las partículas son de varios tamaños y formas, la energía de anisotropía interna varía de partícula a partícula y este hecho se tiene que reflejar en la distribución de K . Las diversas anisotropías de forma en cada partícula individual, provenientes de los campos de desmagnetización, dan lugar a la existencia de una distribución de K . La susceptibilidad se estima de una manera análoga a la descrita en la sección 2.4 para la distribución de la ecuación de Debye. Similarmente a la Ec. (2.3.21) escribimos

$$\chi(\omega) = \frac{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P(r_m) \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \chi(\omega, K, r_m) P(K) dK dr_m}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P(r_m) \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} P(K) dK dr_m} \quad (2.4.17)$$

Las distribuciones $P(r_m)$ y $P(K)$ resultan en la eliminación de la agudeza de la curva y aseguran una anchura suficiente. Como se ha dicho antes, la opción de la distribución es por ejemplo dar un ajuste apropiado con valores de parámetros sensibles.

Ahora investigamos cual es la función de distribución apropiada para describir $P(r_m)$ y $P(K)$. La opción óptima es la que da el mejor ajuste posible. Generalmente se prefiere la distribución Normal (gausiana) por su simplicidad y porque es parecida a la distribución natural de Boltzmann. La línea de ajuste azul en la Fig. 11 se ha desarrollado distribuyendo K y r_m con una función de probabilidad normal. Los parámetros del radio y de la viscosidad usados en este ajuste son los reportados por el fabricante [67], teniendo valores de 5 nm y 60 mPas, respectivamente. La magnetización de saturación de la magnetita es = 0.4 T (320,000 A/m) y su razón giromagnética 1.76×10^{11} Hz/T (220,000 Hz m/A) y constante de anisotropía de 10 kJ/m^3 . La distribución de parámetros (desviación estándar) tienen que ser seleccionados para obtener el mejor ajuste, lo más cerca a los datos como sea posible. Evaluando $\langle r_m \rangle = 5 \text{ nm}$ y r_m en el intervalo 0.16-10 nm con una desviación estándar normalizada (para la distribución normal) de $\sigma_r = 0.3$ y $\langle K \rangle = 0.8 \text{ kJ/m}^3$ con K en el intervalo 0.18-16 kJ/m^3 , con $\sigma_K = 0.6$ y $\alpha_d = 0.25$, conseguimos el ajuste de la Fig. 11 (línea azul) que se aproxima a los datos experimentales.

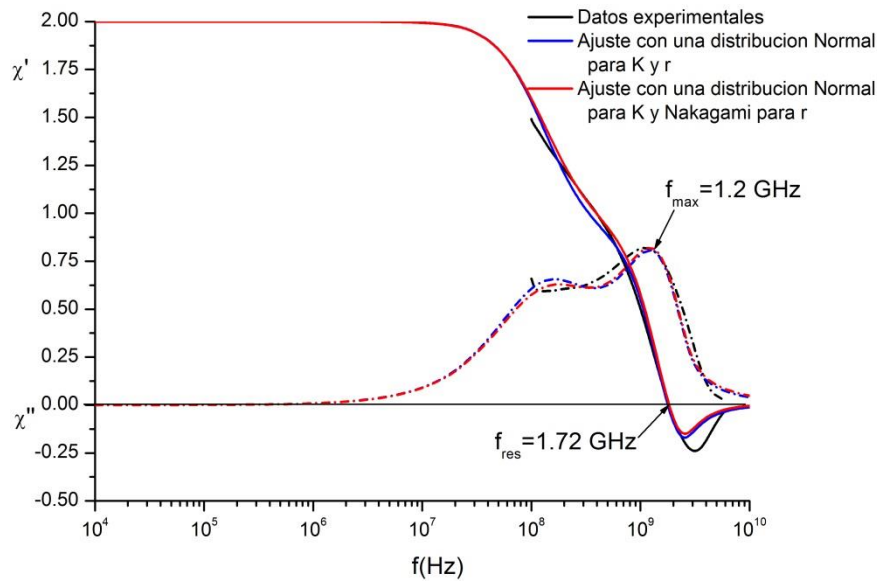


Figura 11. Susceptibilidad medida de magnetita en isoparafina, 0.09 T, resonancia en 1.72 GHz y con frecuencia de Precesión en 1.2 GHz (línea continua negra). Ajustes usando la ecuación de Landau-Lifshitz con distribución normal para el radio y la distribución de K ; distribución de Nakagami para el radio y distribución normal para K .

La distribución de los valores de radio requiere a veces tener una población más grande de partículas con radio diferente al valor promedio. Esto es posible usando la función de distribución de Nakagami que, según lo mostrado en la Fig. 12, no es simétrica (como la distribución normal) y resulta un valor máximo por abajo o arriba de $\langle r_m \rangle$ dependiendo del parámetro de la anchura β . Para β pequeño (es decir 0.6, 1) el máximo está debajo de $\langle r_m \rangle = 5$ nm que denota que las partículas más pequeñas contribuyen más a la susceptibilidad debido a su población más grande. Para β más grande (es decir 4, 10) $\langle r_m \rangle$ está sobre los 5 nm. La función de distribución normal es simétrica y tiene siempre un máximo en el valor central. La función de probabilidad de Nakagami es más apropiada para describir mejor la distribución de tamaño de partícula y será utilizada de aquí en adelante. Un ajuste con la distribución de Nakagami para $\langle r_m \rangle$ se traza en la Fig. 11 (línea roja) con $\beta = 0.8$ y manteniendo el resto de los parámetros iguales al ajuste anterior (línea azul); el resultado no es muy diferente del ajuste anterior.

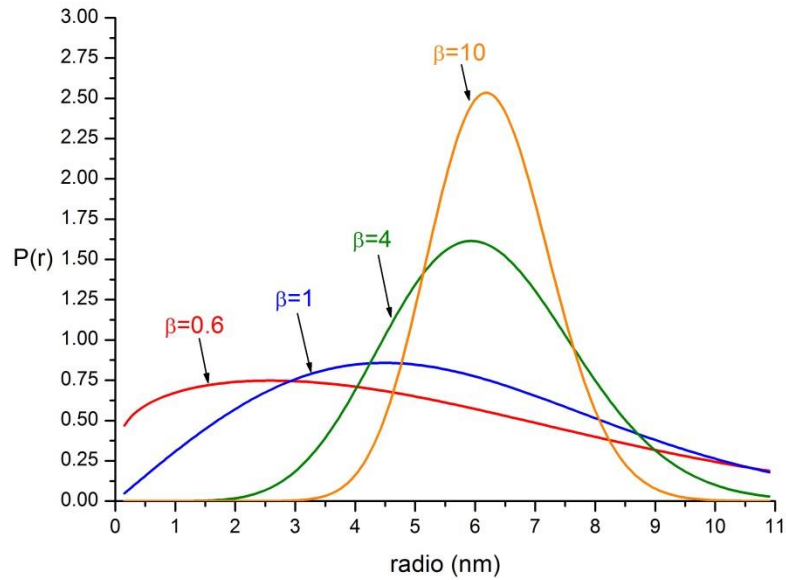


Figura 12. Diagrama de la distribución de Nakagami para diversos valores del parámetro β .

Ahora se comparan los dos modelos descritos previamente, Landau-Lifshitz (Ec. (2.4.10)) y Coffey (Ec.(2.4.12)). La razón de la energía de anisotropía a la energía térmica usada para los ajustes anteriores tiene un valor medio de $\langle\sigma\rangle = \langle\mathbf{K}\rangle\langle v_m \rangle / k_B T = 1.35$, que es pequeño. Así la ecuación de Coffey (2.4.12) es, según lo indicado antes, más adecuado para el ajuste puesto que la ecuación de Landau-Lifshitz es apropiada para $\sigma \rightarrow \infty$. Otra razón para preferir la Ec.(2.4.12) es que el valor de $\alpha_d (= 0.25)$, usado para el ajuste anterior, es relativamente grande y fuera del intervalo (0.01-0.1) encontrado comúnmente [68,69]. Ajustando a los datos la Ec. (2.4.16) y usando el más realista $\alpha_d = 0.1$ y $\langle\mathbf{K}\rangle = 1.2 \text{ kJ/m}^3$ y dejando a el resto de parámetros igual que antes, conseguimos un ajuste más exacto, véase Fig. 13 (línea roja). El ajuste de Landau-Lifshitz se muestra en el mismo gráfico para comparación (línea azul). La diferencia en el pico de relajación es debido al valor diferente de $\langle\mathbf{K}\rangle$ utilizado para cada ajuste y así diferente σ , que afecta $\tau_{\parallel}^{\text{eff}}$. Otra diferencia es la magnitud de la susceptibilidad en frecuencias más bajas, que es pequeña según el modelo de

Landau-Lifshitz. El ajuste obtenido usando la Ec.(2.4.16) resulta en una susceptibilidad a frecuencia baja más acorde con las especificaciones del fluido. La ecuación modificada de Coffey (2.4.16) es más conveniente para describir el efecto de la resonancia y la ecuación de Landau-Lifshitz para la susceptibilidad en dependencia del campo, estas ecuaciones serán utilizadas en lo sucesivo [70].

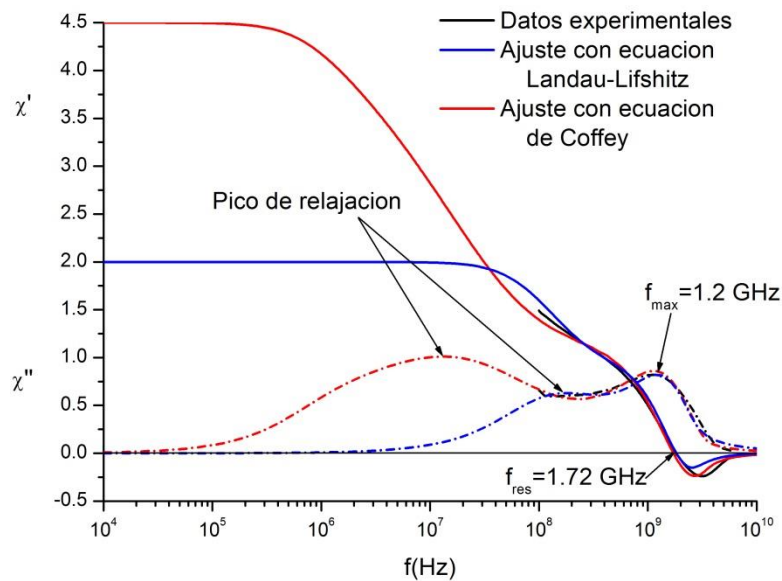


Figura 13. Comparación entre el ajuste de la ecuación de Landau-Lifshitz (línea continua azul) y el ajuste de la ecuación de Coffey (1.4.12) modificado apropiadamente para incluir la componente paralela de la susceptibilidad como la ecuación (2.4.15) establece. Los datos son los mismos que en la Fig. 11.

Es importante ver cómo se comporta la ecuación de Coffey (2.4.12) al variar los parámetros que la comprenden. Variamos $\langle r_m \rangle$ y dejamos fijos $\alpha_d = 0.1$ y $\langle K \rangle = 1.2 \text{ kJ/m}^3$; después variando $\langle K \rangle$ y dejando fijos $\langle r_m \rangle = 5 \text{ nm}$ y $\alpha_d = 0.1$. Al cambiar $\langle r_m \rangle$ o $\langle K \rangle$, el parámetro σ se afecta significativamente.

La variación del radio promedio $\langle r_m \rangle$ provoca la variación de $\langle \sigma \rangle$, el cual subsecuentemente afecta la constante de tiempo $\langle \tau_N \rangle$ y $\langle \tau_{//}^{eff} \rangle$. A más grande $\langle \sigma \rangle$ más grande $\langle \tau_{//}^{eff} \rangle$, causando el corrimiento del pico de relajación hacia la izquierda, como se muestra en la figura 14, donde $\langle r_m \rangle$ toma los valores 2, 3, 5 y 6 nm, resultando en $\langle \sigma \rangle = 0.32, 1.32, 6.96$ y 12.66 , respectivamente. Para $\langle r_m \rangle = 2$ nm ($\langle \sigma \rangle = 0.32$) la susceptibilidad es puramente debida a la relajación. Cuando $\langle r_m \rangle = 3$ nm ($\langle \sigma \rangle = 1.32$) los picos de resonancia y relajación están separados. Para $\langle r_m \rangle = 5$ nm ($\langle \sigma \rangle = 6.96$), esta curva es la misma en el ajuste de la figura 13, se observan los dos efectos separados. Para $\langle r_m \rangle = 6$ nm ($\langle \sigma \rangle = 12.66$) la absorción por relajación ocurre a frecuencias más bajas y tiende a presentar un aspecto Browniano, más que un comportamiento de Néel.

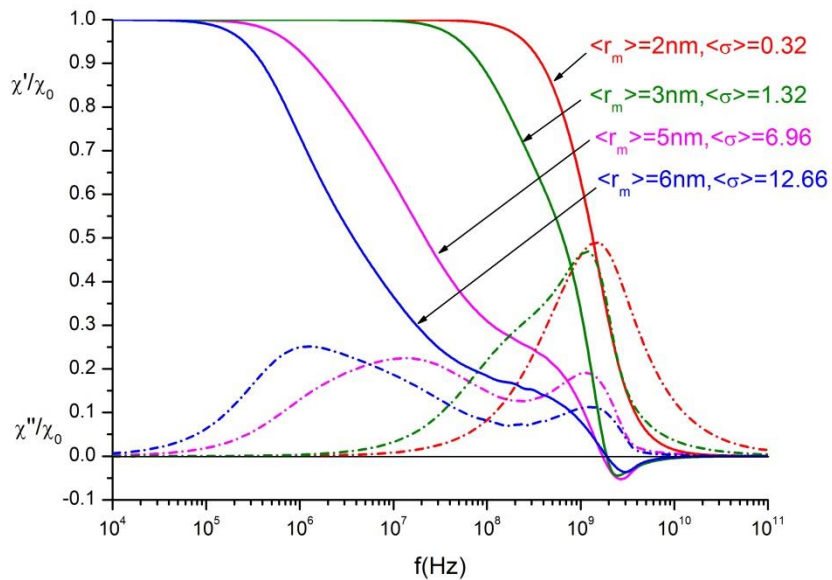


Figura 14. Variación de la curva de susceptibilidad cambiando el radio promedio y dejando el resto de los parámetros sin cambios.

la variación de $\langle K \rangle$ afecta $\langle \sigma \rangle$ y a la frecuencia de resonancia como lo indica la ec. 2.4.6. Cuando $\langle K \rangle = 1 \text{ kJ/m}^3$ ($\langle \sigma \rangle = 0.57$) la susceptibilidad solo tiene una naturaleza de relajación (ver figura 15). Para $\langle K \rangle = 5 \text{ kJ/m}^3$ ($\langle \sigma \rangle = 2.8$) se presenta la resonancia pero f_{res} es más baja que la f_{res} correspondiente a $\langle K \rangle = 10 \text{ kJ/m}^3$, la cual es la referencia (línea continua verde). Finalmente para $\langle K \rangle = 50 \text{ kJ/m}^3$ ($\langle \sigma \rangle = 28.5$), f_{res} es más alta.

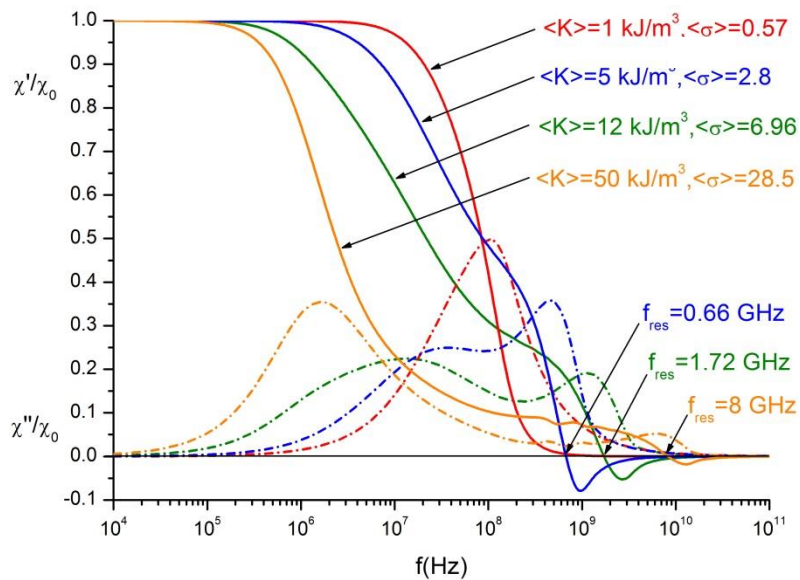


Figura 15. Variación de la susceptibilidad cambiando $\langle K \rangle$. La frecuencia resonante también se afecta como la ecuación (2.4.6) lo predice.

Capítulo 3

POLÍMEROS

Un látex polimérico es una dispersión coloidal de partículas poliméricas estabilizadas con un tensoactivo en un líquido no solvente, es ambientalmente amigable y ampliamente usado en la industria e investigación como adhesivos, pinturas, recubrimiento de papel y de alfombras, tintas para impresión, caucho y algunas aplicaciones en el área de la construcción [71-73]. Los métodos utilizados para sintetizar látex polimérico son tres, principalmente, polimerización en emulsión (también conocido como polimerización en macroemulsión), polimerización en microemulsión y polimerización en miniemulsión. Cada uno de estos tipos de polimerización tiene sus características muy particulares respecto al intervalo de dimensiones finales del producto, distribuciones de tamaños de partícula y mecanismo de polimerización, entre otros.

3.1 Polimerización en fase dispersa

La *polimerización radicalica* se puede realizar en varios medios. La *polimerización en masa* es la más simple, pero mientras que los reactivos (monómeros) son comúnmente líquidos, el producto (polímero) es un sólido. Esto acarrea problemas al momento de remover el producto del reactor. Además, la mayoría de las polimerizaciones radicalicas son altamente exotérmicas, la alta viscosidad de la mezcla monómero/polímero inhibe la remoción de calor producido durante la reacción. La *polimerización en solución* reduce, en cierta medida, la viscosidad de la masa polimerizando, pero acarrea el problema medioambiental y de salud debido al uso de solventes orgánicos. Además, el solvente reduce la concentración del monómero, y por lo tanto la velocidad de polimerización. Finalmente, la recuperación y reciclado del solvente puede incrementar sustancialmente el costo del proceso. De cualquier manera, la polimerización en solución de monómeros vinílicos se usa en procesos industriales.

Una alternativa a la polimerización en solución es la *polimerización en fase dispersa*. En esta clase de procesos, el monómero líquido se dispersa en una segunda, fase continua, usualmente agua. Mientras el monómero polimeriza, la viscosidad de la dispersión se mantiene baja, ayudando a remover el calor generado durante la polimerización. Si la fase dispersa es agua, su alta conductividad térmica proporciona un medio de transferencia de calor muy efectivo. El alto calor específico y alto calor latente de vaporización proporcionan un margen de seguridad amplio en el caso de que la reacción se salga de control. Además, el agua es abundante, no-toxica, ambientalmente amigable y económica.

Si un monómero soluble en aceite se dispersa en una fase continua acuosa sin el uso de surfactantes, resulta una *polimerización en suspensión*. La viscosidad de la suspensión resultante se mantendrá esencialmente constante durante el proceso de polimerización. Para la polimerización se usan radicales libres iniciadores solubles en aceite. El monómero se dispersa en esferas por la acción de un agitador. Mientras que se usa poco, o nada de surfactante, la emulsificación no se da, y si se deja de agitar, el monómero formara una fase separada, usualmente encima de la fase acuosa. El monómero se polimeriza por el iniciador dentro de las gotas, formando esferas de polímero de aproximadamente el mismo tamaño de las gotas de monómero (0.1 – 10 mm de diámetro). El producto se puede separar de la fase acuosa (vía filtrado o decantación) en la forma de partículas macroscópicas o esferas, las cuales se pueden agrupar y/o transportar fácilmente. La transferencia de calor se facilita por la presencia de la fase continua acuosa. Se usan agentes de bloqueo, como arcillas o talcos, para prevenir la aglomeración de partículas poliméricas. Para estabilizar y dispersar el agente de bloqueo se pueden usar cantidades pequeñas de surfactantes no-iónicos (como el alcohol polivinílico). Debido a los tamaños grandes de las esferas, estos sistemas son suspensiones más que emulsiones o dispersiones estables. Las partículas poliméricas se mantienen suspendidas por la agitación durante la polimerización. El proceso de la polimerización en suspensión se describe en detalle por Trommsdorf y Schildeknecht [74].

Cinéticamente cada esfera actúa como un pequeño reactor independiente; hay un pequeño intercambio de material entre las esferas. Mientras que no hay presencia de solvente en el lugar de la polimerización, la cinética es la misma que la polimerización en masa, con la característica de distribución de peso molecular similar a las polimerizaciones en masa o en solución. Si se usa un iniciador soluble en agua en una polimerización en suspensión, ocurrirá muy poca polimerización, mientras que pocos radicales libres alcanzaran el lugar de polimerización en las esferas de monómero.

Si se agrega surfactante a un sistema de polimerización en suspensión, pueden ocurrir una serie de fenómenos. Si el surfactante se agrega en pequeñas cantidades (por debajo de la concentración micelar crítica, o CMC), la reducción de la tensión interfacial entre las fases orgánica y acuosa, se producirán pequeñas gotas de monómero. Si se adhiere surfactante por encima de la CMC, y un iniciador soluble en aceite, el proceso se conoce como *polimerización en micro suspensión*. Debido a la reducción de la tensión interfacial el diámetro de las gotas (y por lo tanto el diámetro de las esferas) se reduce a 10- 40 μm . Poca polimerización da lugar en la fase acuosa o en las partículas poliméricas generadas de las micelas de surfactante por la naturaleza hidrofóbica del iniciador. Sin embargo, se pueden encontrar algunas pequeñas partículas poliméricas iniciadas en las micelas de surfactante. La cinética es esencialmente la misma que en la polimerización en masa. La polimerización en microsuspensión se usa para producir adhesivos resistentes a la presión para notas reubicables (en inglés: post it).

Si se usa un iniciador soluble en agua, pueden ocurrir la nucleación de gotas (para formar partículas grandes) y nucleación micelar (para formar partículas submicrónicas). El balance entre estos dos mecanismos es una función del tipo de surfactante y de la cantidad de monómero soluble en agua. En general, dominarán las partículas pequeñas derivadas de la nucleación micelar, dando lo que se conoce como un sistema de *polimerización en emulsión* convencional. La cinética de la polimerización en emulsión convencional ya no es la misma que la polimerización en masa de radicales libres, ya que los pequeños lugares de

polimerización introducen efectos de segregación, en los cuales se suprime la terminación bimolecular del crecimiento de las cadenas poliméricas por la poca probabilidad de que dos cadenas crezcan en la misma partícula. Esto da como resultado un peso molecular más alto a una velocidad de polimerización constante. El diámetro de partícula polimérica será de 50 a 500 nm.

Si el tamaño de las gotas de monómero en una polimerización en emulsión convencional se puede reducir suficientemente, el lugar de polimerización viene a ser las gotas de monómero. Este sistema se conoce como una *polimerización en miniemulsión*. El diámetro de las partículas poliméricas será de 50 a 500 nm.

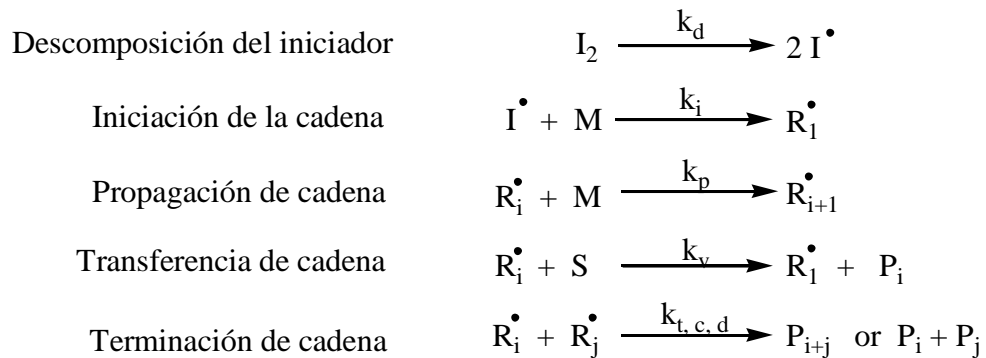
Si la concentración de surfactante en una emulsión se incrementa considerablemente, o si la concentración de monómero se reduce considerablemente, resulta una microemulsión. Las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables en los cuales todo el monómero reside dentro de las micelas. A alta concentración de surfactante, las micelas pueden formar una red bi-continua, en lugar de micelas. La polimerización del monómero (con iniciador soluble en agua o en aceite) en una microemulsión se denomina como una *polimerización en microemulsión*. Las partículas producidas de esta manera pueden ser extremadamente pequeñas, entre 10 y 100 nm [75].

3.1.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales libres, o polimerización radicalica, involucra, al igual que otros polímeros, el enlace de moléculas de monómero para formar moléculas poliméricas de cadenas largas, también conocidas como macromoléculas. Una característica de estas polimerizaciones es que desde el inicio se generan cadenas poliméricas con altos grados de polimerización, el monómero se consume constantemente en todo el sistema conforme sucede la reacción y el número de cadenas poliméricas formadas se incrementa con el tiempo [76], este mecanismo de polimerización está presente en la polimerización en

masa, polimerización en solución, polimerización en fase dispersa, polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión, polimerización en miniemulsión, y polimerización en microemulsión.

El conocimiento cinético del proceso de polimerización radicalica es de fundamental importancia para crear eficientemente productos poliméricos con una amplia variedad de aplicaciones; sin embargo, la evaluación y el análisis de las velocidades de reacción y distribuciones de peso molecular, que resultan de la polimerización radicalica no son tan simples, debido al acoplamiento natural de diferentes reacciones. De manera general, estas reacciones se representan de la siguiente forma:



donde R_i^\bullet es un radical de longitud de cadena i , I_2 es el iniciador, I^\bullet es el radical de iniciador, M es el monómero, S es el agente de transferencia y P es el polímero.

La primera reacción, iniciación, usualmente se compone de dos procesos: generación de radicales primarios iniciadores y la reacción de estos radicales con el monómero, donde la primera reacción es mucho más lenta que la segunda. Los iniciadores típicos (peróxidos, derivados diazo, sistema redox, organometálicos) se utilizan a concentraciones entre 0.01 y 1% mol. Después, la propagación ocurre por una adición repetitiva del radical creciente al doble enlace de moléculas monoméricas y se considera que es independiente de la longitud de cadena. También sucede la terminación de radicales crecientes y puede ocurrir de dos formas: por acoplamiento (recombinación) o por desproporciónación (dismutación). Si la terminación por acoplamiento es predominante entonces se forman polímeros con pesos moleculares más altos y polidispersidades más bajas. Paralelamente a la terminación y puede

ocurrir la cuarta reacción elemental que es la transferencia de cadena y ésta puede ser al monómero, al polímero o a algún otro elemento de la polimerización. En el segundo caso, el valor del peso molecular promedio en número (M_n) no se afecta, pero se incrementa la polidispersidad como resultado de la formación de polímeros ramificados y en algunos casos entrecruzados. Cabe mencionar que la reacción de transferencia de cadena también puede ocurrir hacia un agente de transferencia especialmente adicionado para control del peso molecular [77]. Cada reacción se asocia con una expresión de velocidad cinética que contiene un coeficiente específico, k ; la constante de velocidad de descomposición del iniciador, k_d ; la constante de velocidad de iniciación, k_i ; la constante de velocidad de propagación, k_p ; la constante de velocidad de transferencia de cadena, k_v ; constante de terminación, k_t . Si todos los coeficientes para la polimerización se conocen, es posible predecir la cinética de todo el proceso de polimerización, incluyendo la distribución de peso molecular total [78].

3.1.2 Polimerización en Suspensión

Es posible estabilizar gotas de monómero grandes, de 1 μm a 1 mm de diámetro, en la fase continua mediante una cantidad adecuada de surfactante, lo que depende de la temperatura, concentración del monómero y la química del emulsificador. La nucleación en este tipo de sistemas se desarrolla dentro de las gotas de monómero, en las cuales se debe contener un elevado número promedio de radicales libres para poder iniciar la polimerización. Cada gota de monómero con iniciador estabilizada por el surfactante se comporta como un micro-reactor aislado por la fase continua de otros muchos micro-reactores con las mismas características. Las dimensiones de las gotas de monómero en estos sistemas hacen que las presiones interfaciales sean bajas, debido a esto, la degradación difusional se presenta a velocidades mucho más bajas que la velocidad de polimerización promedio, por lo cual el uso de hidrófobos no es común en la polimerización en suspensión [41].

3.1.3 Polimerización en Emulsión

El primer paso para proceder a una polimerización en emulsión es realizar una dispersión de gotas líquidas (fase dispersa) en un líquido (fase continua). La estabilización de esas gotas se puede obtener electrostáticamente o estéricamente. Los mecanismos de desestabilización de las emulsiones son principalmente la degradación por difusión molecular (Ostwald ripening) o coalescencia. La degradación por difusión molecular se puede evitar agregando un coestabilizador o cosurfactante. La coalescencia se puede evitar agregando un surfactante apropiado para la estabilización de la fase dispersa.

En la polimerización en emulsión, un monómero o una mezcla de monómeros polimerizan en presencia de una solución acuosa de surfactante [76]. Durante la polimerización, el monómero se difunde de la fase acuosa a las partículas poliméricas para sostener su crecimiento. Las emulsiones se estabilizan cinéticamente bajo una cantidad límite de surfactante, que depende de la temperatura, la concentración de monómero y la química del emulsificador. Por lo tanto, coexisten en el estado inicial, gotas muy grandes (1 – 10 μm de diámetro) cubiertas por surfactante y micelas vacías o hinchadas con monómero [41].

La polimerización en emulsión ha sido ampliamente utilizada para la producción de látices desde su desarrollo en 1920. Esta técnica tiene ventajas con respecto a los sistemas en masa o en solución, ya que el estado físico del sistema permite controlarlo fácilmente; es decir, los problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos significativos que un sistema en masa. Además, la emulsión es el único proceso capaz de incrementar el peso molecular sin disminuir la velocidad de polimerización, efecto que no sucede en otros sistemas [79].

Comúnmente esta técnica consta de cuatro componentes básicos: agua, monómero, iniciador y surfactante. La figura 16 muestra una representación esquemática a tres diferentes escalas de la polimerización en emulsión. El agua no permite que haya incrementos importantes de viscosidad y disipa el calor generado por el mecanismo de polimerización, el cual es un proceso exotérmico. El surfactante, tiene dos efectos principales en el sistema, primero, forma interfases entre la fase acuosa y la fase oleica estabilizando las gotas monoméricas y debido a que su concentración rebasa la concentración micelar crítica, forma agregados de forma micelar, los cuales tienen dimensiones de 2-10 nm. La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración de un surfactante (tensoactivo) en la fase continua en la cual el comportamiento del compuesto tensoactivo frente al disolvente cambia, ya que la estructura molecular del compuesto no se distribuye uniformemente en el disolvente. En esta concentración y por encima de ella las partículas de surfactante se agrupan para formar micelas. Los agregados de forma micelar son los principales sitios de nucleación, debido a que el área superficial global de las micelas es mucho más grande que la correspondiente a las gotas. El monómero forma la fase oleica del sistema y cuando la solubilidad de éste es baja, como en el caso del estireno que se disuelve a razón de 0.07 g/L, una pequeña fracción se disuelve en el agua, otra pequeña cantidad insoluble es capturada por la parte hidrófoba de las micelas y el resto, 95 % aproximadamente, se encuentra en forma dispersa como gotas monoméricas, las cuales también suelen llamarse reservorios de monómero, con diámetros en un intervalo de 1 – 10 μm o más y se estabilizan con moléculas de surfactante [79]. Por otro lado, el iniciador comúnmente soluble en la fase acuosa, da inicio a la polimerización al descomponerse por efecto térmico o por reacciones de oxidación-reducción, principalmente.

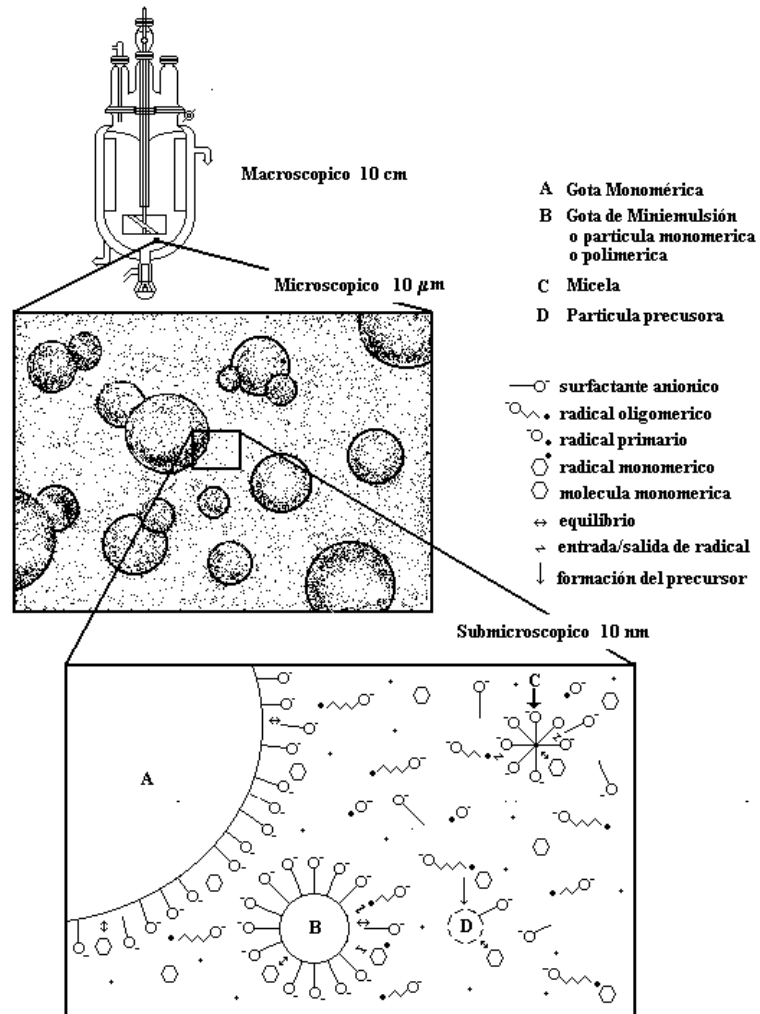


Figura 16. Representación esquemática de una polimerización en emulsión [76, p. 702].

Particularmente, el crecimiento de las cadenas poliméricas se ejerce bajo el mecanismo de difusión del monómero hacia la fase acuosa y de ahí hacia las partículas poliméricas en crecimiento.

3.1.4 Polimerización en microemulsión

El criterio para la polimerización en microemulsión se basa en que debe existir un umbral de la concentración del emulsificador sobre la cual se forma una microemulsión

termodinámicamente estable de una fase orgánica y otra acuosa. Las microemulsiones son termodinámicamente estables con una tensión en la interfase agua/aceite cerca de cero, mientras que en las miniemulsiones, la tensión interfacial es mucho más grande de cero. La alta cantidad de surfactante que se requiere para la preparación de las microemulsiones conduce a una cobertura completa de las partículas, y por lo tanto, la tensión superficial de la microemulsión alcanza un valor mínimo. Además, un cosurfactante se utiliza a menudo para reducir al mínimo la tensión interfacial. Durante la polimerización en microemulsión, la polimerización empieza con un estado termodinámico estable. Puesto que la iniciación no se puede alcanzar en todas las micro-gotas simultáneamente, las cadenas del polímero se forman solamente en algunas gotitas. Este estado termodinámico de desequilibrio conduce generalmente a un aumento de tamaño de partícula (5 a 50 nm en látex, en coexistencia con las micelas vacías) [41].

3.2.5 Polimerización en miniemulsión

La polimerización en miniemulsión parte de la estabilización de gotas de monomero de 30 a 500 nm, llamada fase dispersa, en un medio acuoso o fase continua, por medio de un surfactante y un coestabilizador, o cosurfactante. Al aplicarle un esfuerzo de corte al sistema se forman las gotas de monómero ya mencionadas, las cuales se pueden considerar como nanoreactores, en los cuales se lleva a cabo la polimerización en forma paralela. Entre las ventajas significativas de la polimerización en miniemulsión sobre los otros tipos de polimerización mencionados, podemos mencionar altas velocidades de polimerización y altos pesos moleculares de los polímeros resultantes.

La polimerización en miniemulsión se define como la polimerización de todas las gotas monoméricas presentes en una emulsión inicial, donde la distribución del tamaño de partícula se ve reflejada en la distribución inicial de gotas; es decir, se tiene una correspondencia uno a uno de las gotas respecto a las partículas. En una polimerización en miniemulsión, la nucleación de las gotas monoméricas es la llave de la cinética resultante, de

la distribución del tamaño de partícula y de las propiedades del látex. Las partículas podrían generarse no sólo en las gotas monoméricas sino también en las micelas y en la fase acuosa, como se ilustra por el esquema generalizado de la polimerización en emulsión de la Figura 16. Sin embargo, las miniemulsiones a menudo se preparan con el intento de eliminar la nucleación micelar y homogénea. Lo anterior se puede lograr manteniendo la concentración del surfactante por debajo de su concentración micelar crítica (CMC) [76].

La concentración micelar crítica es la concentración de un surfactante (tensoactivo) en la fase continua en la cual el comportamiento del compuesto tensoactivo frente al disolvente cambia, ya que la estructura molecular del compuesto no se distribuye uniformemente en el disolvente. En esta concentración y por encima de ella las partículas de surfactante se agrupan para formar micelas. El dodecil sulfato de sodio (SDS) es un surfactante aniónico ampliamente usado. La CMC medida experimentalmente para el SDS grado reactivo con pureza del 98% marca Aldrich resultó ser de 8.59 mMol/L [80]. En miniemulsiones el tamaño de las partículas se puede variar en un amplio intervalo variando la cantidad de surfactante.

El proceso de miniemulsión esquematizado en la Figura 17 define cómo se crean las gotas pequeñas, homogeneizadas en tamaño, por un proceso de fisión/fusion inducido por ultrasonido. Después del proceso de miniemulsificación, con las gotas formadas, existe un desbalance de presión en la superficie de las gotas, la presión osmótica generalmente es más pequeña que la presión de Laplace, de manera que las gotas tienden a crecer, por el hecho de que las presiones tratan llegar a la presión de equilibrio, entonces parece que las gotas crecen debido a las colisiones entre las gotas, usualmente este crecimiento de las gotas es más lento que el tiempo de polimerización por lo que se obtiene una relación 1:1 obteniendo una copia de las gotas monoméricas a partículas poliméricas, congelando el estado estabilizado inicialmente. El balance de presión también se obtiene por la adición de una cantidad adecuada de surfactante al sistema, de manera que el crecimiento de las gotas por colisiones se suprime efectivamente. El uso de un agente de presión osmótica es

recomendable en este tipo de sistemas de polimerización en los que existe un desbalance entre la presión osmótica y la presión de Laplace. Estos agentes de presión osmótica también llamados hidrófobos son altamente insolubles en el agua, por este hecho evitan la difusión entre gotas a través del agua y evitan la evaporación del monómero. Ugelstad y colaboradores demostraron que el hexadecano (HD) incrementa la estabilidad de las miniemulsiones, la presencia del HD en las gotas de monómero reduce la energía libre al mezclarse en esa fase. Esto incrementa la concentración del monómero dentro de las gotas. Las miniemulsiones, al igual que las emulsiones, también presentan el problema de coalescencia en los casos en los que no se use un surfactante apropiado [41].

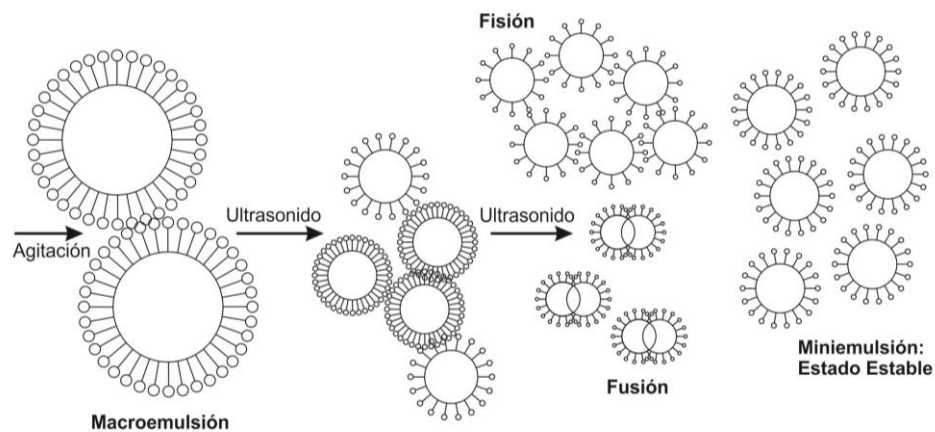


Figura 17. Esquema para la formación de una miniemulsión inducida por ultrasonido.

JUSTIFICACIÓN

Las nanopartículas de magnetita, con tamaños de partícula menores a 10 nm de diámetro tienen un amplio espectro de aplicaciones. Forman parte de los fluidos magnéticos que se usan como sellos de exclusión en los discos duros de las computadoras y en altoparlantes para aumentar la eficiencia y mejorar la respuesta a la frecuencia. Se usan para sintetizar látices magnéticos, que en el campo de la medicina clínica se emplean para el transporte genético, resonancia magnética nuclear, hipertermia y radioterapia. Además son usados para la separación de células, proteínas, DNA/RNA, bacterias, virus y bio-moléculas. Los látices magnéticos con nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro (magnetita o maguemita) se pueden adquirir comercialmente en tres diferentes presentaciones: (i) sin un recubrimiento extra, no modificadas, las cuales presentan la máxima flexibilidad al poder modificarse posteriormente. (ii) con un tratamiento químico específico de la superficie, tales como dextrán, grupos amino- o carboxílicos permitiendo la funcionalización con otras moléculas, y (iii) con sustancias específicas o grupos selectivos para el reconocimiento precoz de enfermedades, donde las moléculas expuestas son fármacos, anticuerpos u otras sustancias médicas [81]. En la hipertermia, para el tratamiento de tumores cancerígenos, el uso de nanopartículas de ferrita de cobalto con diámetros de 9 nm en promedio, provoca que el mecanismo de magnetización sea fundamentalmente a través de la rotación física de sus nanopartículas (relajación de Brown), que es un mecanismo más efectivo para la generación de calor que por medio del mecanismo de magnetización por la rotación del momento magnético dentro de las partículas (relajación de Néel) [82]. Por otro lado, Ziolo y colaboradores [83] han propuesto la construcción de transformadores eléctricos sin pérdidas de energía usando en el núcleo magnético los llamados rotores libres. En esta aplicación se requieren nanopartículas magnéticas estables a temperatura ambiente, lo cual puede lograrse aumentando la anisotropía magnética de las partículas magnéticas.

En la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de trabajos en los que se han estudiado magnetita y ferrita de cobalto por separado e incluso ambas composiciones, pero hasta la fecha de la publicación de los primeros resultados producto de esta tesis en el año 2005, no existía una cantidad considerable de publicaciones científicas de composiciones intermedias de éstas dos ferritas a escala nanométrica donde los efectos de la dimensionalidad de los materiales los hacen comportarse de una manera superparamagnética, de hecho, los trabajos relacionados con este trabajo de tesis han motivado a otros grupos de investigación en diferentes países a investigar y explorar nuevas ideas, como prueba de ello están las citas a las publicaciones producto de esta tesis [84–93]. Por otro lado, la síntesis de materiales poliméricos compuestos con materiales magnéticos, línea de investigación científica iniciada en el Centro de Investigación en Química Aplicada [94, 95], con enorme potencial en el área de los materiales ha abierto la posibilidad de producir y estudiar materiales con características especiales, con objetivos particulares, a su vez, promueve una fuerte colaboración entre grupos jóvenes de investigación con proyección internacional vinculando las áreas de materiales magnéticos, polímeros y eventualmente biomedicina.

A partir de los ejemplos mencionados es de gran importancia científica y tecnológica sintetizar fluidos magnéticos y látices magnéticos con magnetitas cobaltadas superparamagnéticas y evaluar sus características estructurales y magnéticas, ya que no existen trabajos científicos suficientes y concluyentes en los que se estudie y aplique éste sistema de materiales novedosos.

HIPÓTESIS

El aumento de la anisotropía magnetocristalina de la magnetita nanoestructurada por medio de la adición de cobalto impacta directamente sus características magnéticas dinámicas. Es posible controlar la frecuencia de resonancia, el campo de anisotropía, la razón giromagnética y la constante de anisotropía por medio de la adición de cobalto a la estructura cristalina de la magnetita.

El presente trabajo demuestra experimentalmente que la adición controlada de cobalto a la estructura cristalina de la magnetita incrementa efectivamente la frecuencia de resonancia, el campo de anisotropía, la razón giromagnética y la constante de anisotropía de manera lineal.

Es posible encapsular materiales magnéticos nanoestructurados en partículas poliméricas para obtener látices con características superparamagnéticas

OBJETIVO GENERAL

- Diseñar, producir y estudiar materiales compuestos polímero-magnéticos nanoestructurados con características magnéticas y potenciales aplicaciones en biomedicina.

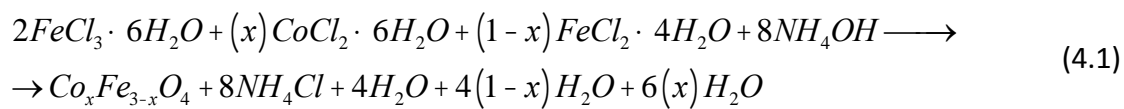
OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar nanopartículas de magnetita y magnetita cobaltada que tengan un comportamiento superparamagnético.
- Sintetizar fluidos magnéticos con nanopartículas de magnetita, magnetita con adiciones de cobalto específicas y ferrita de cobalto que tengan un comportamiento superparamagnético, sean estabilizados por medio de un surfactante en diferentes líquidos portadores.
- Sintetizar látices magnéticos de poliestireno con nanopartículas de magnetita y magnetita cobaltada hidrofobizadas y/o fluidos magnéticos.
- Caracterizar los materiales sintetizados microestructural y magnéticamente.
- Caracterizar los fluidos magnéticos utilizando la técnica de la línea de transmisión para demostrar el cambio de la frecuencia de resonancia, f_{res} , la constante de anisotropía, K , la razón giromagnética y el campo de anisotropía, H_A , al variar el contenido de cobalto en dichos fluidos magnéticos.

Capítulo 4

SÍNTESIS DE MATERIALES

Los valores del parámetro x (contenido de cobalto) del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sintetizados para este proyecto fueron $x = 0.0, 0.01, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ y 1.0 . Con $x = 0$ obtenemos magnetita y con $x = 1$ ferrita de cobalto, con $0 < x < 1$ obtenemos magnetita cobaltada en diferentes grados según el valor de x e introducimos características magnéticas intermedias entre ambas ferritas. La reacción química general para la síntesis de las nanopartículas magnéticas de magnetita, ferrita de cobalto y composiciones intermedias se puede expresar como:



4.1 Reactivos

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la preparación de nanopartículas magnéticas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, fluidos y látices magnéticos. Los materiales que se utilizaron en la preparación de las nanopartículas fueron de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Cloruro ferrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amonio (NH_4OH) de la marca J.T. Baker y cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adquirido de la marca comercial Sigma-Aldrich.

Los materiales utilizados para la síntesis de fluidos magnéticos fueron, queroseno (Fluka), Isopar-M (Exxon Mobil Chemical), octano (J.T. Baker), aceite mineral (grado técnico) y agua destilada como líquidos portadores y ácido oleico (J.T. Baker) como surfactante.

Para la preparación del látex magnético los reactivos que se usaron fueron dodecil sulfato de sodio (SDS) de Aldrich con una pureza del 98%, el cual fué recristalizado en etanol, hexadecano como coestabilizador y el monómero estireno, ambos producidos por Aldrich. El monómero fué destilado a temperatura ambiente a presión reducida; se almacenó en el refrigerador a una temperatura de 4 °C protegido de la luz. Como iniciadores se utilizaron 2,2-Azobisisobutironitrilo (AIBN) y Persulfato de potasio (KPS), el primero fué recristalizado con metanol. El agua utilizada fué des-ionizada en un sistema de columnas de intercambio iónico de Cole-Parmer Instrument Company y el nitrógeno grado ultra alta pureza (99.99 %) fue pasado a través de una columna eliminadora de oxígeno Labclear modelo Dpp-250-R1 de Aldrich. Todos los solventes utilizados para la re-cristalización (acetona, metanol y etanol) fueron previamente destilados.

4.2 Equipo

Para la preparación de las nanopartículas magnéticas y de los fluidos magnéticos se utilizó un vaso de precipitado de 2000 mL, un agitador mecánico Stir Park de Cole-Parmer, equipado con un controlador de velocidad. Para el control de temperatura se utilizó una placa de calentamiento marca Brandstead Thermolyne Corporation, serie 730. (Ver Figura 18).

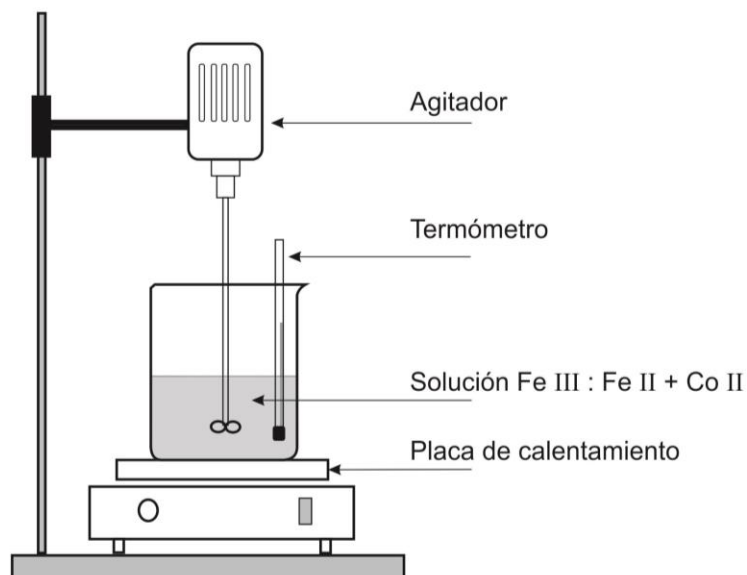


Figura 18. Sistema utilizado en la preparación de nanopartículas magnéticas.

El látex magnético fue preparado en un reactor *batch* enchaquetado de 100 mL, soportado por unas bridas metálicas, equipado con una tapa de vidrio de tres bocas conectado a un sistema de enfriamiento compuesto por un refrigerante de rosario. La agitación del látex se realizó por medio de una propela de acero inoxidable impulsada por un motor de agitación mecánica IKA modelo RW 20 DZM.n. con velocidad variable de 0-2400 rpm, la temperatura se controló por medio de una baño de calentamiento, el enfriamiento del refrigerante se hizo por medio de una bomba de recirculación de agua CAT 526003 modelo NK-1, el sistema se mantuvo a presión constante colocando un adaptador de vidrio a la tapa del reactor, este sirve como base para un sello de teflón que actúa como guía de la varilla de acero inoxidable y propela, como se puede ver en la figura 19.

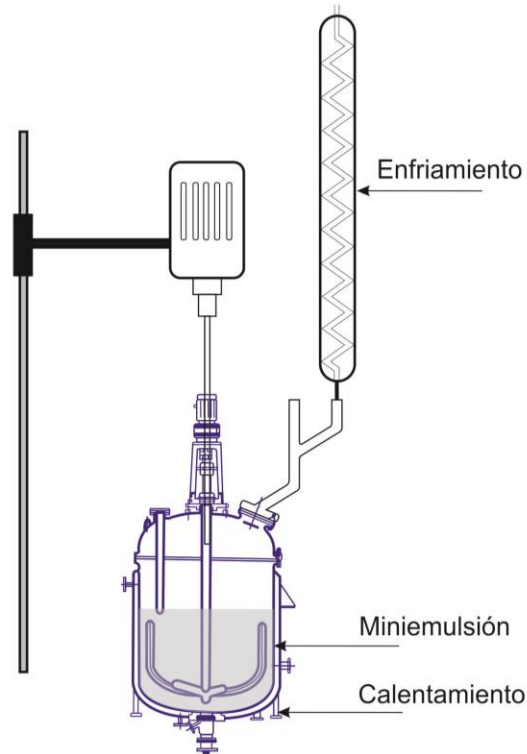


Figura 19. Sistema de polimerización en miniemulsión.

4.3 Preparación de las nanopartículas magnéticas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

La preparación de las nanopartículas magnéticas se llevó a cabo mediante la técnica de coprecipitación química a partir de la mezcla de soluciones acuosas de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 M a 70°C con una relación molar $\text{Co}^{+2} + \text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$, 1:2 y 2:3. La precipitación de las nanopartículas se logró agregando rápidamente una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) con agitación muy intensa, hasta que se obtuvo un pH mayor a 8, el cual produjo la rápida neutralización de las sales de hierro. Posteriormente el precipitado que se obtuvo de cada una de las composiciones se lavó varias veces con agua destilada para así remover los iones Cl^- y el hidróxido remanente, enseguida fueron puestos a secar para su posterior análisis.

4.4 Preparación de los fluidos magnéticos

Los fluidos magnéticos se obtuvieron mediante el método de peptización química, el cual consistió en estabilizar las nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Estos fluidos fueron preparados a partir de la mezcla de tres soluciones acuosas de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 M a 70 °C con una relación molar $\text{Co}^{+2} + \text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$, 1:2 y 2:3. Para la relación molar $\text{Co}^{+2} + \text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$, 1:2, las proporciones de los reactivos en peso fueron: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH , ácido oleico, Isopar M y agua : 1.15, 0.42, 2.9, 0.29, 3.32 y 91.9 %, respectivamente. Mientras que, para la relación molar $\text{Co}^{+2} + \text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$, 2:3, las proporciones de los reactivos en peso fueron: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH , ácido oleico, Isopar M y agua : 1.07, 0.53, 2.71, 0.27, 3.1 y 92.3 %, respectivamente.

La precipitación de las nanopartículas se logró agregando rápidamente una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) con agitación muy intensa. Una vez que se logró la precipitación se disminuyó la agitación y se incrementó la temperatura de 80 a 85 °C; posteriormente se agregaron 2 mL de ácido oleico. La agitación se mantuvo por unos minutos hasta que se logró formar una espuma de color gris y enseguida decantar el agua y se volvió a agitar. Se dejaron pasar 10 minutos y se agregó una dilución de líquido portador: ácido oleico a una proporción en volumen de 50 : 0.5 con lo cual terminó el proceso de estabilización. Reimers y Khalafalla en su patente 1439031 [96] dicen que prefieren formular fluidos magnéticos con contenidos de 0.1 a 0.5 g de agente dispersante por gramo de magnetita. En esta misma patente ellos usan la relación 3:2, durante la reacción en un vaso de precipitado abierto al aire, algo de hierro ferroso se oxida y pasa a hierro férrico.

En la parte superior de la figura 20 se representa esquemáticamente el proceso de obtención del fluido magnético base agua, el cual se preparó a partir de un fluido magnético en octano de la siguiente manera: se mezclaron 200 mL de una solución de Cloruro de Ferroso (II) y 300 mL de Cloruro de Férrico (III), se agitaron a 1000 rpm y se calentaron a T=

70 °C, se agregó una solución de hidróxido de amonio a una agitación muy intensa (aproximadamente 5000 rpm). Posteriormente se mantuvo agitando por unos segundos, después se disminuyó la agitación a aproximadamente 1000 rpm. Enseguida se incrementó la temperatura a 85 °C para agregar ácido oleico (22% en peso) el cual tiene como función cubrir las nanopartículas magnéticas en el fluido. Después de unos minutos se obtuvo una pasta negra de nanopartículas de magnetita hidrofobizadas por el ácido oleico.

Para obtener un fluido magnético en octano se tomó una parte de la pasta con las nanopartículas de magnetita hidrofobizada y se le agregó el octano, el cual dispersa rápidamente la pasta y así producir una dispersión estable. Para el fluido base en agua se utilizó SDS (dodecil sulfato de sodio) como estabilizador, el fluido magnético base octano se mezcló con agua y SDS, se ultrasonificó dos veces por dos minutos en agitación mecánica constante a 500 rpm, se calentó a 80 °C durante 6 horas y se estuvo agregando agua para reponer la que se estaba evaporando y mantener el mismo nivel inicial, al final se obtuvo un fluido magnético estable base agua.

4.5 Polimerización en presencia de materiales magnéticos

La parte inferior de la figura 20 esquematiza el proceso de obtención de los látices magnéticos por miniemulsión y en la figura 21 se muestra una fotografía del sistema de síntesis utilizado para la producción de los látices. La polimerización en miniemulsión se realizó en presencia de nanopartículas de magnetita. Para llevar a cabo la preparación de látex magnético fué necesario primero lograr la estabilización de las nanopartículas magnéticas en agua como se describió anteriormente. Primeramente se preparó la solución micelar con una relación en peso surfactante/agua de 0.5/99.5. (72.3 mg/24.3 g). Posteriormente se preparó una dispersión del fluido magnético (6.13 g) en estireno (6.25 g) y hexadecano (0.33 g), la cual fué sonificada durante dos minutos.

Las soluciones preparadas se colocaron en el reactor, enseguida éste se selló y se inició el burbujeo de nitrógeno para crear una atmósfera inerte y eliminar el oxígeno presente en el sistema. Se mantuvo la velocidad de agitación en 500 rpm, a diferencia de la referencia que se tomó [11], ellos preemulsifican sonificando la solución micelar separadamente, se encontró que se puede omitir el paso ya que durante la experimentación previa no se encontraron diferencias en los materiales producto. Al paso de 30 minutos se hizo pasar agua caliente por la chaqueta del reactor hasta que la mezcla alcanzó la temperatura de polimerización de 80 °C, después de 10 minutos se adicionó a la solución del iniciador, la cual fue preparada disolviendo 21.7 mg de KPS previamente en un vial con 5.27 g de agua.

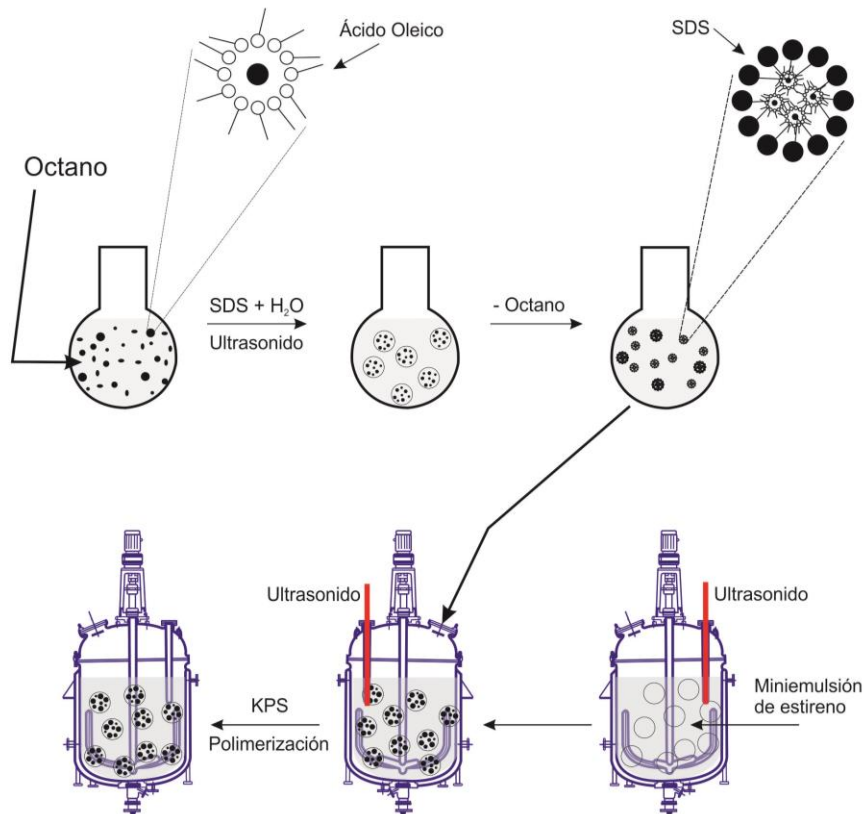


Figura 20. Esquema de la ruta de polimerización en miniemulsión [45].

Durante la reacción se determinó la cinética de reacción que consistió en tomar muestras a diferentes tiempos, en viales de 10 mL previamente pesados junto con una solución de hidroquinona utilizada como inhibidor. Las muestras fueron congeladas a una temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y después liofilizadas durante 16 horas. Posteriormente se realizaron los cálculos de la conversión de cada muestra de acuerdo las siguientes fórmulas:

$$D = C - A$$

$$E = D - B$$

$$G = (E/F) * 100$$

Donde:

A = peso del vial + lana

B = peso del surfactante + iniciador + hidrófobo + nanopartículas magnéticas hidrofobizadas + hidroquinona

C = peso del vial + lana + polímero + surfactante + iniciador + hidrófobo + nanopartículas magnéticas hidrofobizadas + hidroquinona = (peso de la muestra después de liofilizada)

D = peso del polímero + surfactante + iniciador + hidrófobo + nanopartículas magnéticas hidrofobizadas + hidroquinona

E = peso del polímero

F = peso del monómero de la muestra si no hubiera reaccionado

G = % de conversión



Figura 21. Equipo del sistema de polimerización en miniemulsión.

Para determinar el contenido de material magnético dentro de las muestras se realizó un análisis termogravimétrico, que consiste en hacer un barrido a una muestra de látex seca a diferentes temperaturas.

Capítulo 5

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se han dividido en tres grupos de acuerdo al tipo de material, primeramente las nanopartículas superparamagnéticas, después los fluidos magnéticos y por último los látices magnéticos, o también llamados compuestos polímero-magnéticos.

5.1 Nanopartículas superparamagnéticas

Se sintetizaron diferentes tipos de nanopartículas superparamagnéticas. Se eligió una ruta de síntesis reproducible al usar siempre los mismos parámetros. El sistema usado fue $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, \text{ y } 1.0$), con $x = 0$ obtenemos magnetita y con $x = 1$ ferrita de cobalto, con $0 < x < 1$ obtenemos magnetita cobaltada en diferentes grados según el valor de x e introducimos características magnéticas intermedias entre ambas ferritas. Primeramente se sintetizaron nanopartículas magnéticas con relación molar estequiométrica 2:1 ($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}\text{Co}^{+2}$).

Las nanopartículas superparamagnéticas juegan un papel muy importante en el sistema estudiado ya que son la base para la obtención de los materiales subsecuentes, buscamos un dominio de la técnica de síntesis de los materiales de partida para justificar los efectos en los materiales producto y a su vez adquirir experiencia en el uso de las técnicas de caracterización disponibles y su interpretación de resultados.

Las nanopartículas magnéticas sintetizadas se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía Mössbauer y magnéticamente por magnetometría de muestra vibrante (VSM).

La figura 22 muestra los patrones de difracción de rayos-X de polvos de la serie de composiciones variando el contenido de cobalto. Se encontró que en todos los casos corresponden a la estructura cristalina cúbica espinela inversa de la ferrita de cobalto y de la magnetita y que los picos de difracción tienen un ensanchamiento. Se pueden observar picos de difracción en $2\theta = 18.24^\circ, 30.10^\circ, 35.42^\circ, 42.02^\circ, 53.34^\circ, 56.96^\circ$ y 62.60° , en algunas composiciones no es muy evidente el primer pico ya que la intensidad es muy baja en relación a los otros picos. La ferrita de cobalto tiene la misma estructura cristalina que la magnetita, la única diferencia es el ion divalente en el sistema (Co^{+2} para la ferrita de cobalto y Fe^{+2} para la magnetita). La principal diferencia entre los espectros de la magnetita y la ferrita de cobalto es un pequeño pico a 37.05° ; esto se puede ver en los espectros de la figura 22 para las composiciones con mayor contenido de cobalto y podemos concluir que ambas fases están presentes en esas muestras [97]. Las intensidades de las difracciones de rayos-X pueden cambiar obedeciendo a los diferentes factores estructurales para diferentes elementos. Presentan un patrón de difracción con un halo amorfo en ángulos bajos y que se incrementa para las composiciones con mayor contenido de cobalto, debido posiblemente a un residuo no magnético, producto de la reacción química.

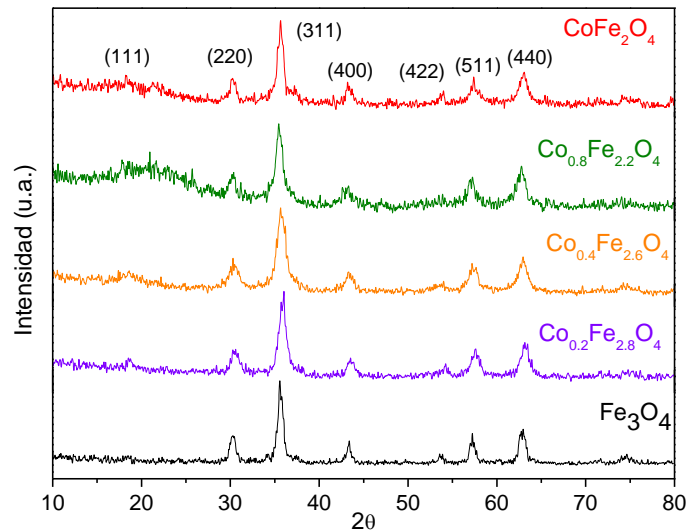


Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas de la serie $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, ($0 \leq x \leq 1$); relación molar $2:1(\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}+\text{Co}^{+2})$ [97].

Por otra parte, aplicando la ecuación de Scherrer a los espectros de rayos-X, consistentemente se encontró que el tamaño promedio de partícula disminuye al aumentar el contenido de cobalto, como se puede apreciar en la figura 23.

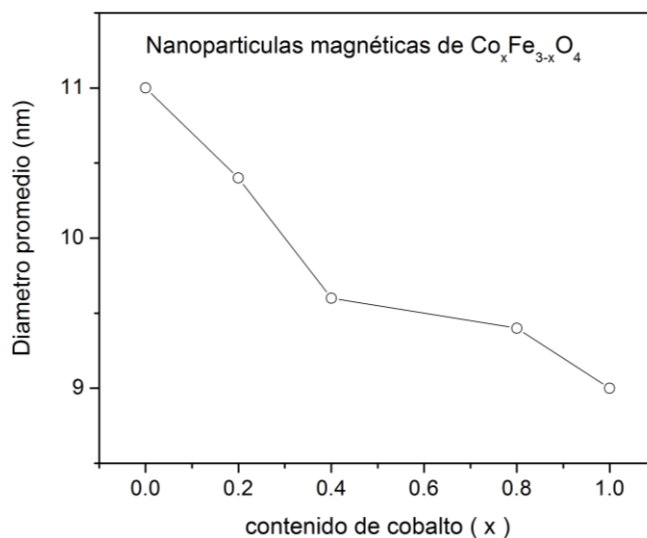


Figura 23. Diámetro promedio de partículas magnéticas en función del contenido de cobalto, determinaciones para la relación estequiométrica 2:1 ($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}+\text{Co}^{+2}$).

La figura 24 exhibe el espectro Mössbauer para las muestras con contenidos de cobalto $x = 0.2$ y 0.8 a temperatura ambiente, dichas composiciones fueron seleccionadas para representar dos casos cerca de los extremos en composición y comprobar el efecto de la anisotropía introducida por el cobalto en la magnetita. Los puntos corresponden a los datos experimentales y sus componentes calculadas se representan por líneas continuas.

Ambos espectros presentan un doblete superparamagnético al centro y un sexteto con líneas ensanchadas debido a las distribuciones de tamaños de partícula y anisotropías en las partículas. La intensidad del doblete disminuye al aumentar el contenido de cobalto debido a que se incrementa la anisotropía con el aumento del contenido de cobalto, a pesar de que el diámetro promedio de las partículas disminuye ligeramente al aumentar el contenido de cobalto [98], lo cual se muestra en la figura 23.

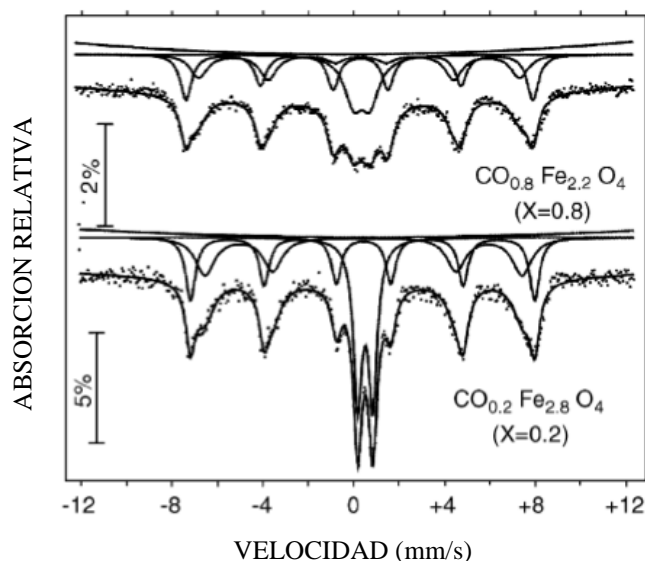


Figura 24. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita cobaltada composiciones $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ (extraído de la referencia 98).

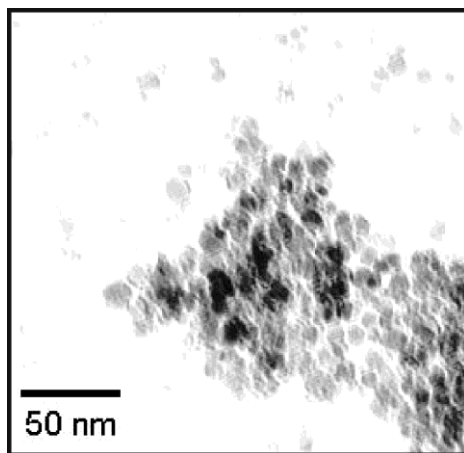
Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para conocer la morfología, y evaluar la distribución de tamaño de partículas. En la figura 25-a se observan nanopartículas con composición $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$, las partículas presentan una forma esférica, principalmente. Los diámetros de las partículas observadas están en intervalo de 3 nm a 13 nm, como se puede apreciar en el histograma de la figura 25-b. El ajuste a los datos utilizando el modelo de una curva de tipo logarítmico normal da como resultado un diámetro promedio de 9.5 nm y desviación estándar de 0.204 para un total de 151 partículas contabilizadas, éstos resultados fueron publicados [98].

Existe una distribución de tamaño debido a la heterogeneidad en la agitación del proceso de obtención, lo cual provoca perfiles de turbulencia no uniformes del sistema de reacción [94], de esta manera las partículas nuclean y crecen bajo diferentes condiciones conforme se consumen los reactivos durante la reacción química. Tomando en cuenta que la determinación de tamaño mediante los datos de difracción de rayos-X es un promedio

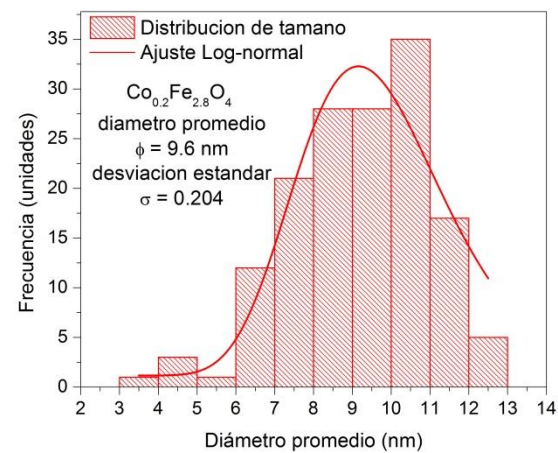
aproximado, vemos que la diferencia es mínima y que realmente se están obteniendo magnetita y magnetita cobaltada de tamaño nanométrico mediante el método de co-precipitación química.

Las partículas magnéticas nanométricas tienden a aglomerarse para minimizar la energía magnetostática, una práctica común para evitar éste efecto es utilizar un surfactante en la superficie de las nanopartículas magnéticas, de ésta manera la repulsión esteérica contrarresta a la energía de atracción magnetostática entre las nanopartículas.

La figura 25-a por microscopía de transmisión presenta una imagen difusa a altas magnificaciones debido a la influencia del haz de electrones sobre las nanopartículas magnéticas.



(a)



(b)

Figura 25. Partículas de magnetita cobaltada, composición $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y relación 2:1, obtenidas por co-precipitación química a) Micrografía obtenida por un microscopio electrónico de transmisión, TEM. b) Distribución de tamaño de partícula para polvo de magnetita cobaltada correspondiente a la figura 25-a [98].

A los polvos magnéticos nanométricos también se les caracterizó mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM), se utilizó un magnetómetro Lakeshore modelo 7300 a temperatura ambiente con campo magnético máximo aplicado de 1000 kA/m. En la figura 26 se presentan las curvas de magnetización. Todas las curvas de magnetización de los polvos presentan un comportamiento superparamagnético, evidenciado por su reversibilidad o ausencia de coercitividad y magnetización remanente cero. Un efecto observado en éstas curvas es la no saturación, esto se ha explicado por el tamaño de las nanopartículas, a ésta escala una cantidad considerable de átomos se encuentran en la superficie de las partículas respecto a su núcleo, como resultado se tiene una anisotropía superficial de las partículas magnéticas.

Con el incremento de contenido de cobalto se obtuvieron menores magnetizaciones máximas, ésto se atribuyó a un residuo de baja magnetización al aumentar el contenido de cobalto. Los residuos pobres magnéticamente pueden ser compuestos químicos que no reaccionaron para convertirse en ferrita. Los residuos fueron detectados por XRD, lo cual se evidencia por el halo amorfo a bajos ángulos en las muestras con mayor contenido de cobalto en la figura 22.

Los residuos o compuestos secundarios no contribuyen a las altas magnetizaciones, por el contrario, solo aportan su masa provocando una disminución de la magnetización. S.I. Park y colaboradores [99] obtuvieron resultados muy similares a los presentados en la figura 26 en cuanto a la disminución de la magnetización de saturación y ausencia de coercitividad, ellos usaron como modelo el mismo método de coprecipitación y sistema de materiales, lo cual indica que el método es reproducible, a su vez, ellos extendieron la cantidad de composiciones intermedias sintetizando muestras del sistema de materiales $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, con contenidos de cobalto, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0. Una de las características deseables más importantes de este tipo de materiales es una magnetización de saturación alta.

De los resultados obtenidos por magnetometría de muestra vibrante se decidió trabajar en lo sucesivo con las composiciones con bajos contenidos de cobalto, es decir, $x = 0.0, 0.2$ y 0.4 por presentar las mejores características magnéticas para producir fluidos magnéticos.

Este mismo efecto de la dependencia del diámetro promedio en función del contenido de cobalto se detectó también por las mediciones del área superficial específica, por medio de las mediciones en el BET (Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno), como se puede apreciar en la tabla 1.

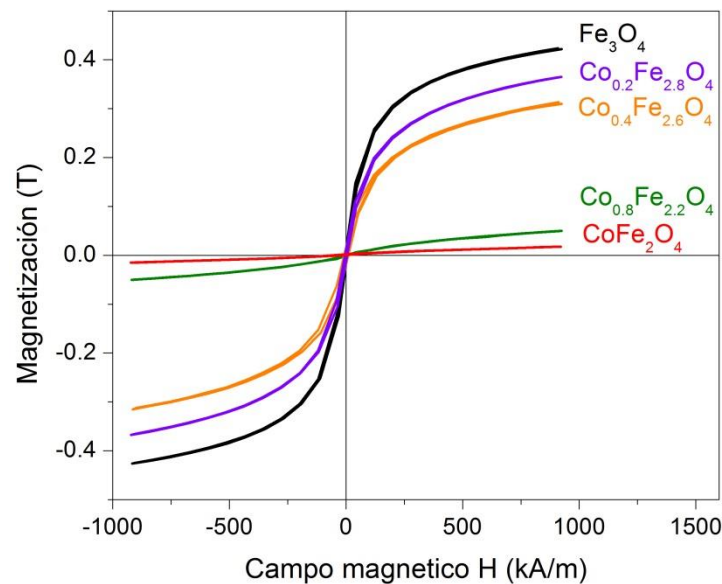


Figura 26. Curvas de magnetización de nanopartículas de magnetita y magnetita cobaltada, composición $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ para $x = 0, 0.2, 0.4, 0.8$ y 1 .

El tamaño promedio de partícula calculado por XRD tiene una relación directa con el grado de cristalinidad del material, a mayor cristalinidad los picos son más afilados.

Respecto a la dependencia del tamaño promedio de partículas y cristalinidad en función de la relación molar ($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}+\text{Co}^{+2}$), se encontró que para la relación estequiométrica 2:1, se obtuvieron partículas más pequeñas y con diferencias más evidentes

que en la relación 3:2. Para los cálculos del diámetro de partícula promedio por BET, se consideró la densidad reportada en la literatura para magnetita y para las composiciones intermedias se calculó la densidad como una relación lineal entre el valor de la magnetita 5.24 g/cm³ y la ferrita de cobalto 6.11 g/cm³ para los cálculos de la tabla 1 [100].

Tabla 1. Resultado del cálculo de diámetro de partícula para dos relaciones molares Fe⁺³:Fe⁺²+Co⁺² y tres composiciones.

Muestra	Rel 2:1 (XRD)	Rel 2:1 (BET)	Rel 3:2 (XRD)	Rel 3:2 (BET)
Fe ₃ O ₄	11.8 nm	9.4 nm	12.2 nm	10.5 nm
Co _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	10.8 nm	8.2 nm	13.4 nm	11.9 nm
Co _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	9.5 nm	7.4 nm	11.4 nm	9.2 nm

La figura 27 muestra los resultados de los cálculos obtenidos por XRD y BET, consistentemente se encontró que el tamaño promedio de partícula calculado por la fórmula de Scherrer y BET disminuye al incrementar el contenido de cobalto para la relación molar 2:1 [98, 101], por otro lado, para la relación 3:2 hay un máximo en tamaño promedio de partículas para la composición Co_{0.2}Fe_{2.8}O₄, esto puede deberse a que las condiciones para crecimiento de partículas en la relación 3:2 son más favorables que en la relación 2:1, sin embargo para el contenido de cobalto x= 0.4 los diámetros de partícula promedios disminuyen en ambas relaciones.

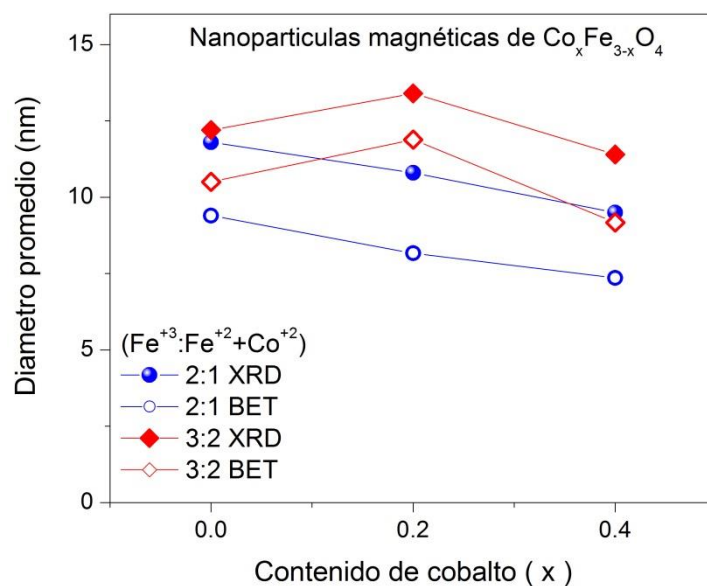


Figura 27. Diámetro promedio de partículas magnéticas en función del contenido de cobalto (x), determinaciones para las dos relaciones molares 2:1 y 3:2 ($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}+\text{Co}^{+2}$) y técnicas XRD y BET.

La discrepancia entre los valores obtenidos por las técnicas de XRD y BET se debe a que por XRD efectivamente se obtienen los valores las partículas más grandes preferentemente, lo cual se observa consistentemente en los tamaños de partícula calculados por ambas técnicas y se muestran en la tabla 1 y en la figura 27.

En conclusión, para el análisis de polvos manométricos del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, producidos por coprecipitación química se produjeron partículas manométricas principalmente esféricas, se encontró la fase cristalográfica de la ferrita espinela inversa en todas las reacciones, las composiciones con menor contenido de cobalto fueron más cristalinas que las muestras con mayor contenido de cobalto, para la relación molar 2:1 ($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}+\text{Co}^{+2}$), el diámetro promedio de partículas disminuye con el incremento del contenido de cobalto, x, mientras que para la relación 3:2, hay un pequeño máximo, en el diámetro promedio de partículas, alrededor de la composición $x = 0.2$. Por espectroscopía

Mössbauer se encontró que el cobalto se incorpora a la red cristalina de los materiales incrementando su anisotropía.

5.2 Fluidos Magnéticos

La figura 28 enseña las curvas de magnetización del polvo de Fe_3O_4 y fluidos magnéticos en Isopar-M, queroseno y aceite mineral con nanopartículas superparamagnéticas de magnetita [101]. Todas las curvas presentan una magnetización reversible debido a un comportamiento superparamagnético de las partículas magnéticas en los fluidos.

Los diferentes valores de magnetización máxima alcanzadas en estos fluidos están relacionados con las diferentes concentraciones de material magnético disperso en el líquido portador. Los diferentes fluidos magnéticos se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA), se hizo un barrido al aire calentando los fluidos magnéticos hasta obtener partículas inorgánicas como residuo, correspondiente al material magnético. Se encontró que el contenido de sólidos en el fluido base Isopar-M fué de 9.64 % en peso, 9.5 % en peso para el fluido con queroseno como líquido portador y 8.18 % en peso para el fluido en aceite mineral.

La magnetización máxima de cada fluido coincidió con su contenido de sólidos, esto es, el fluido en Isopar-M presentó mayor magnetización y el fluido en aceite mineral presentó la menor magnetización [101].

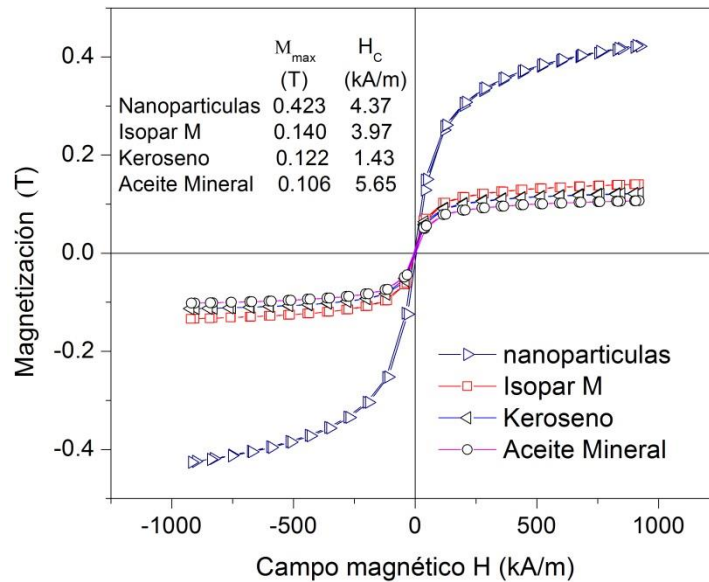


Figura 28. Curvas de magnetización de partículas de Fe_3O_4 en polvo, aceite mineral, Isopar-M y queroseno.

El campo magnético máximo aplicado a los fluidos magnéticos no fué suficiente para saturar las nanopartículas magnéticas en forma de polvos, en otras palabras, la curva de magnetización muestra una susceptibilidad alta, lo cual se puede atribuir a un desorden de espín superficial cuando la superficie de las nanopartículas tienen una rugosidad significativa, por lo que los momentos magnéticos en la superficie de las partículas se desordenan [102].

Este efecto se ve claramente en el lazo de histéresis del polvo manométrico de magnetita, a su vez, éste efecto no es muy notorio en los fluidos magnéticos de la gráfica mostrada en la figura 28, ya que se está comparando contra la magnetización del polvo precursor, cuya magnetización máxima es cuatro veces mayor que en los fluidos y parecieran estar saturados magnéticamente hablando, por otro lado, las nanopartículas al estar en un líquido portador tienen la libertad de rotar y alinear sus momentos magnéticos en dirección del campo magnético más fácilmente que en forma de polvo, donde solo es posible la rotación del momento magnético dentro de las partículas.

La Tabla 2 indica la magnetización máxima y el campo coercitivo intrínseco de los fluidos y los polvos con que fueron sintetizados, todos con relaciones molares 3:2. La coercitividad es pequeña en todos los fluidos magnéticos, y cercana a los 1200 A/m, existe una diferencia considerable en éste parámetro comparado con el polvo a partir del cual fueron sintetizados cada uno de ellos, dependiendo de su contenido de cobalto. Para explicar éstos resultados debemos considerar, primero, que el cobalto produce un gran incremento en la anisotropía magnetocristalina incrementando la coercitividad de las muestras en polvo [103]. En segundo lugar, en las muestras en polvo solo se puede presentar la relajación de Néel (movimiento de la magnetización dentro de la partícula) porque las nanopartículas no pueden moverse libremente dentro del portamuestras, mientras que en los fluidos magnéticos pueden ocurrir relajaciones tanto de Néel como de Brown (movimiento de la magnetización junto con la partícula completa), así que las muestras de fluidos magnéticos con contenido de cobalto $x= 0.2$ y 0.4 pueden, adicionalmente, relajar a través de rotación Browniana para campos magnéticos mayores a 1200 A/m [101].

Tabla 2. Datos de las mediciones magnéticas en VSM de tres fluidos magnéticos, con nanopartículas magnéticas de magnetita y magnetita cobaltada relación molar 3:2, en queroseno [101].

Muestra	Polvo		Fluido queroseno	
	Magnetización (T)	Hc (A/m)	Magnetización (T)	Hc (A/m)
Fe_3O_4	0.373	1114	0.090	1273
$\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	0.422	6048	0.086	1273
$\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$	0.376	6048	0.091	1114

Después de experimentar y repetir las condiciones de la síntesis se llegó a obtener una serie de nanopartículas en las que la variación en el diámetro promedio es muy pequeña. La morfología y tamaño de las partículas magnéticas constituyentes de los fluidos magnéticos se observaron por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

La figura 29 exhibe las micrografías de los fluidos magnéticos de magnetita y magnetita cobaltada, composiciones Fe_3O_4 , $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$, relación molar 2:1, en Isopar-M como líquido portador, en figuras 29-a, -c y -e, su histograma de distribución de tamaño de partículas correspondiente en figuras 29-b, -d y -f, respectivamente.

Al igual que en el análisis de polvos, en ellas observamos formas esféricas con una distribución de tamaño de partículas en un intervalo de 3 a 14 nm, para éstas muestras, se encontraron diámetros de partícula promedio de 5.7 nm, 5.7 nm y 5.4 nm para contenido de cobalto, $x = 0, 0.2$ y 0.4 , respectivamente, mientras que aplicando la fórmula de Scherrer a éstos mismos polvos se calcularon diámetros promedio de 7.4 nm, 7.1 nm y 6.3 nm, en el mismo orden de aparición. Para el ajuste del tamaño de partículas se utilizó una distribución logarítmica normal.

La figura 29-a expone una micrografía del fluido magnético de magnetita Fe_3O_4 en Isopar-M. La imagen obtenida por el microscopio de transmisión de alta resolución (HDTEM) muestra una partícula en la que se pueden apreciar los planos cristalográficos del material, lo cual comprueba que las nanopartículas son monocristales estructuralmente uniformes, podemos observar la periodicidad de los planos cristalográficos, los cuales están alineados en ésta ferrita espinela. El diámetro de la partícula mostrada es de 10.2 nm, sin embargo, el diámetro promedio total de la muestra es de 5.7 nm después de contabilizar 260 unidades. Las nanopartículas magnéticas obtenidas a éstas dimensiones se magnetizan espontáneamente y tienden fuertemente a aglomerarse, una práctica común para facilitar el análisis de estas nanopartículas es usar ácido oleico como surfactante.

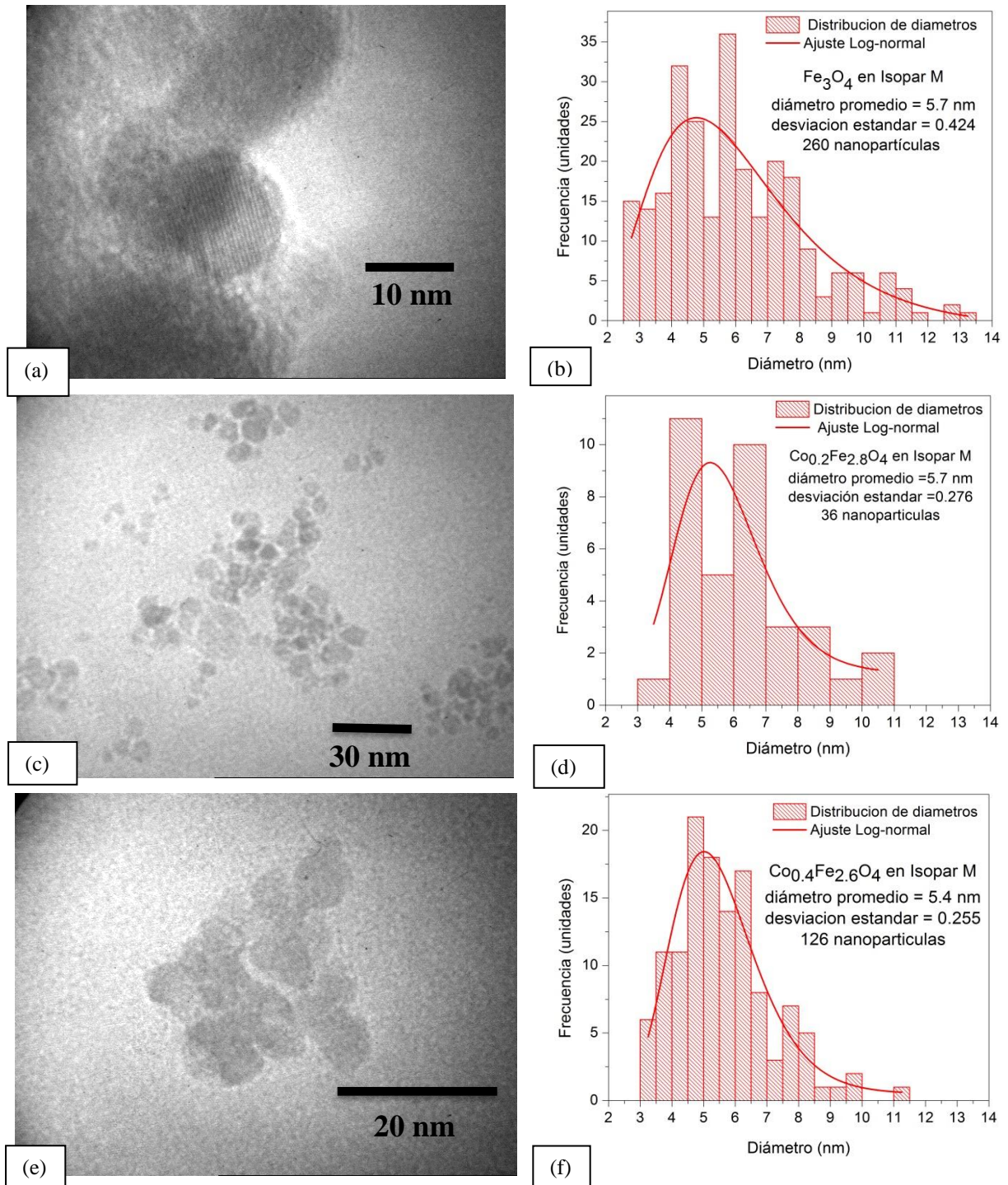


Figura 29. Micrografías (TEM) e histograma de distribución de tamaño de partícula de ferrofluidos con nanopartículas de magnetita y magnetita cobaltada, composiciones a) y b) Fe_3O_4 , c) y d) $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y , e) y f) $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$. Todos los fluidos magnéticos con relación 2:1($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}+\text{Co}^{+2}$). Isopar-M como líquido portador.

La figura 30 despliega las curvas de magnetización para los polvos constituyentes de las muestras en la figura 29. Debido a la reproducibilidad del método de síntesis se obtuvieron magnetizaciones de saturación con valor de 0.35 T para las muestras Fe_3O_4 y $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$. La muestra $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ presentó un valor de saturación ligeramente menor, 0.34 T. El hecho de obtener partículas con las mismas características variando un solo parámetro nos ayuda a inferir que, en propiedades intrínsecas, todos los cambios producidos en las muestras provienen exclusivamente del parámetro que se está variando, en este caso el contenido de cobalto.

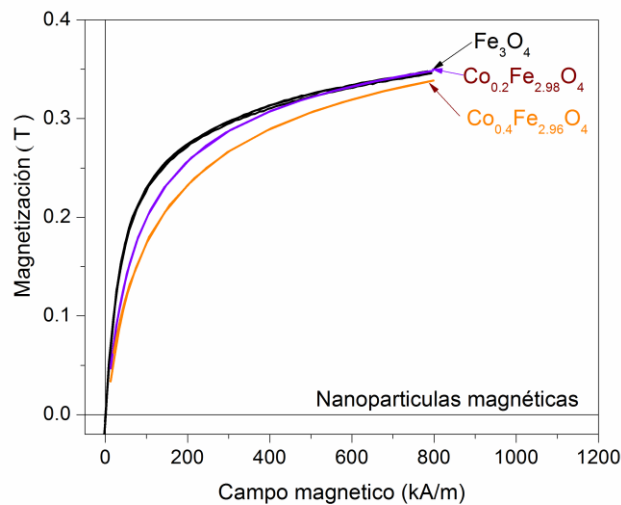


Figura 30. Curvas de magnetización de nanopartículas de Fe_3O_4 , $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ relación 2:1.

La magnetización máxima en los fluidos magnéticos depende directamente de la concentración de partículas magnéticas en el fluido y de la magnetización máxima del polvo magnético nanométrico con el cual fué sintetizado y a su vez con el tamaño promedio de partículas. En la figura 31 Claramente se aprecia que el fluido con magnetita cobaltada, fórmula química $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ es el que presenta mayor magnetización debido a su concentración de partículas magnéticas más alta que las demás a pesar de presentar diámetros promedio de partícula similares a la magnetita y la misma magnetización de saturación en forma de polvo, el fluido magnético con nanopartículas magnéticas de

magnetita presenta la menor magnetización de las tres debido a la concentración de partículas en el líquido portador.

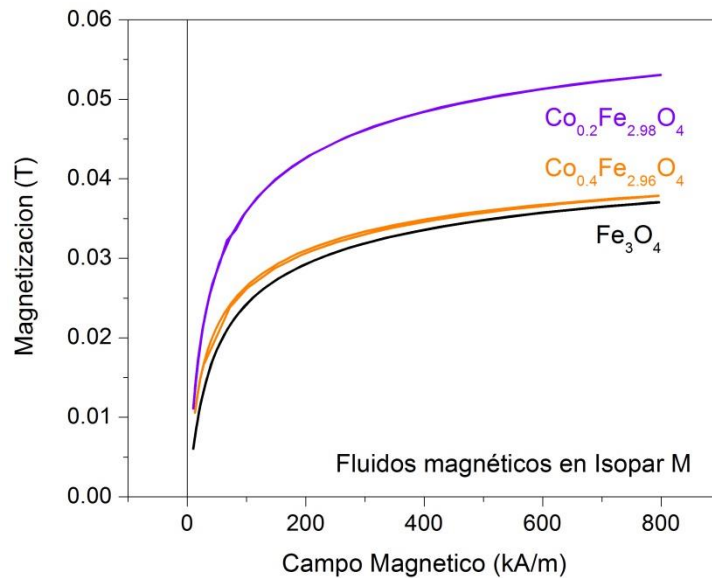


Figura 31. Curvas de magnetización de tres fluidos magnéticos en Isopar-M con nanopartículas magnéticas de magnetita y magnetita cobaltada.

A continuación se presentan las mediciones magnéticas de susceptibilidad como funciones de la frecuencia y del campo polarizante. Se puede utilizar la expresión fenomenológica, de Landau-Lifshitz Ec. (2.4.10) [52], dicha ecuación es conveniente para describir la dependencia de la susceptibilidad, χ , respecto del campo.

La figura 32 expone las mediciones de la susceptibilidad magnética sin aplicar campo magnético, obtenida para una muestra de ferrofluido de magnetita en isoparafina con magnetización de saturación de 0.35 T, mostrado en la figura 30, y diámetro promedio de partícula de 5.7 nm, medido por TEM y exhibido en la figura 29-a y 29-b, usando la técnica de la línea de transmisión. Se utilizó la ecuación (A.7.1.7) para calcular χ . La técnica de medición de impedancia que se utilizó empleó el método del analizador de redes (analizador Agilent 8753ES) con una celda de 3.3 mm de profundidad. El intervalo de frecuencias de medición fue de 100 MHz a 6 GHz. La frecuencia de resonancia, $f_{\text{res}} = 1.83$ GHz y la frecuencia de absorción máxima, $f_{\text{max}} = 1.14$ GHz, que son valores típicos para la magnetita.

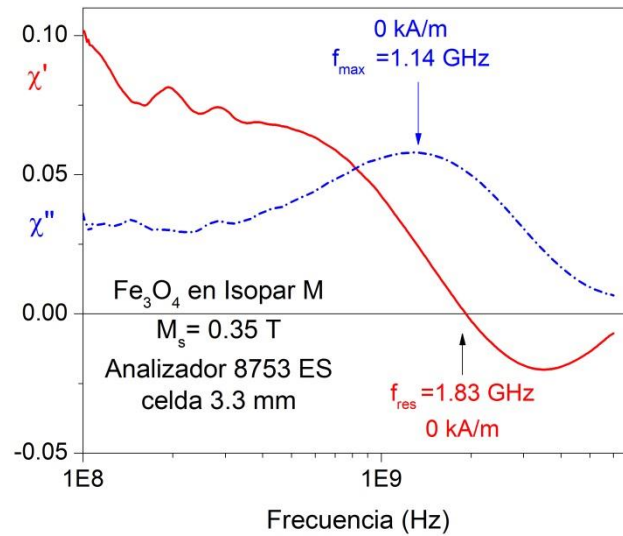


Figura 32. espectro de χ de un ferrofluido base isoparafina (Isopar-M) con nanopartículas de magnetita en un intervalo de frecuencias de 100 MHz a 6 GHz. Celda de 3.3 milímetros de profundidad.

El perfil característico de la absorción resonante (véase figuras 33 y 34, que presentan la susceptibilidad de un ferrofluido de magnetita en base isoparafina) revelan un decaimiento gradual de la componente χ' en función de la frecuencia (figura 34), y un pico prominente de la componente χ'' en una frecuencia f_{\max} que es la frecuencia de precesión del momento magnético para el caso del movimiento sin amortiguamiento (figura 35).

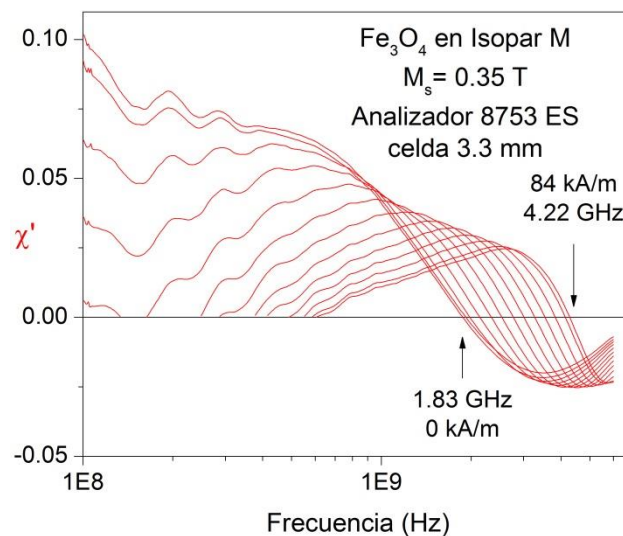


Figura 33. Ferrofluido: magnetita en Isopar-M. χ' para los valores de \mathbf{H}_s , Tabla 3.

La frecuencia en la cual χ' llega a ser negativo es la frecuencia de resonancia, f_{res} , y está asociada con f_{max} de acuerdo a la Ec. (2.4.11). Como se ha publicado en los primeros trabajos de Fannin y colaboradores [22,18], f_{res} aumenta aplicando un campo de polarización externo, \mathbf{H}_s . También la magnitud de la susceptibilidad disminuye con el aumento de \mathbf{H}_s . Aplicando varios campos polarizantes (véase los valores en la Tabla 3) es posible mostrar (a) la dependencia de f_{res} y f_{max} respecto del campo polarizante, y (b) la dependencia de la magnitud de la susceptibilidad, con respecto a una frecuencia específica, del campo polarizante.

Tabla 3. Los valores de f_{res} y f_{max} para la muestra magnetita en Isopar-M para cada campo aplicado.

H_s (kA/m)	f_{res} (GHz)	f_{max} (GHz)		H_s (kA/m)	f_{res} (GHz)	f_{max} (GHz)
0	1.83	1.14		40.9	2.68	2.68
3.1	1.79	1.19		48.9	2.92	2.98
9.9	1.89	1.44		56.7	3.18	3.25
17.3	2.06	1.75		65.1	3.46	3.57
24.9	2.24	2.09		73.0	3.76	3.84
32.8	2.44	2.41		80.4	4.05	4.14

La Tabla 4 indica los valores aproximados de γ , $\langle H_A \rangle$ y $\langle K \rangle$ para varios ferrofluidos. La amplia gama de valores de γ y $\langle K \rangle$ para un fluido en particular se debe a la diversa proporción (estequiometría) entre el hierro y el metal de transición. Por ejemplo, para la ferrita de manganeso $\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se ha medido $\gamma \cong 230,000 \text{ m/A s}$ y $\langle K \rangle \cong 6,000 \text{ J/m}^3$, pero para $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se ha encontrado $\gamma \cong 252,000 \text{ m/A s}$ y $\langle K \rangle \cong 2,400 \text{ J/m}^3$ [70].

Tabla 4. Valores aproximados de γ , $\langle H_A \rangle$ y $\langle K \rangle$ para varios tipos de ferrofluidos [70].

Ferrofluido	γ (m/A sec)	$\langle H_A \rangle$ (A/m)	$\langle K \rangle$ (J/m ³)
Magnetita en agua o en isoparafina	220,000-235,000	40,000	7,500-11,000
Ferrita de cobalto en isoparafina	*	*	*
Cobalto en diester	200,000	126,000	63,000
Ferrita de manganeso en isoparafina	230,000-255,000	20,000-40,000	4,000-6,000
Ferrita de níquel-zinc en isoparafina	250,000	5,000	3,000-3,500

* Aún no se ha medido porque su frecuencia de resonancia esta fuera del intervalo de frecuencia experimental usando la técnica de la línea de transmisión.

Se ve que para la muestra (figura 34), al aumentar el campo externo, la magnitud de $\chi'(\omega, H_s)$, en el extremo de la frecuencia más baja de los diagramas, se reducen progresivamente, mientras que hacia las frecuencias más altas el perfil toma más un carácter resonante. La explicación de esta reducción en $\chi'(\omega, H_s)$, es que el efecto del campo externo es aumentar efectivamente el valor del campo de anisotropía, $\langle H_A \rangle$, y por lo tanto $\langle K \rangle$. La barrera a la rotación de los momentos magnéticos ahora se convierte en $\langle V_A \rangle = \langle K \rangle v_m + \mu_m H_s$. Este aumento en la barrera de potencial reduce la velocidad en la cual la relajación de Néel ocurre, conduciendo a una reducción en la magnitud de $\chi'(\omega, H_s)$ (indicativo de una reducción en la parte real de la componente relajacional de $\chi(\omega)$) sobre el intervalo de frecuencia. En los diagramas correspondientes de $\chi''(\omega, H_s)$, se observa una reducción similar en la magnitud a frecuencias más bajas, mientras que en frecuencias más altas la frecuencia del máximo, f_{max} , se incrementa con el aumento del campo externo, H_s . El aspecto de este pico de pérdida se debe a dos procesos, a la relajación de Néel de las partículas más pequeñas de la distribución, y a la resonancia. El aumento de H_s da lugar a una inversión menos espontánea de los momentos magnéticos (relajación de Néel) y la

contribución al pico de pérdida de la componente de Néel se reduce mientras que la contribución de la componente resonante aumenta.

Se puede derivar información importante del perfil resonante de una muestra. Esto es:

(a) *El cálculo de γ , \mathbf{H}_A y \mathbf{K}* : La dependencia de f_{res} sobre el campo polarizante es lineal. De la gráfica de f_{res} contra \mathbf{H}_s se puede estimar el promedio equivalente del campo interno sobre un conjunto de partículas, $\langle \mathbf{H}_A \rangle$, que se definió en la Ec. (2.2.10).

Conociendo la magnetización de saturación del material de la ferropartícula, podemos estimar la constante de anisotropía promedio, $\langle \mathbf{K} \rangle$. La pendiente de f_{res} contra \mathbf{H}_s define la razón giromagnética, γ , Ec. (2.4.6). γ , $\langle \mathbf{H}_A \rangle$ y $\langle \mathbf{K} \rangle$ son cantidades microscópicas que caracterizan cada muestra de ferrofluido. Kinsella [104] estudio extensamente el perfil resonante de varios ferrofluidos, tales como magnetita en agua, ferrita de manganeso en isoparafina y níquel-zinc en isoparafina, y estimó su $\langle \mathbf{H}_A \rangle$ y γ .

Para la muestra que estamos estudiando, los valores de f_{res} para de cada campo polarizante se indican en la tabla 3 y el gráfico correspondiente de f_{res} contra \mathbf{H}_s es la fig. 34. Para la muestra de magnetita $\langle \mathbf{H}_A \rangle = 44.56$ kA/m, es un valor típico para la magnetita. Considerando el valor de magnetización de saturación $M_s = 0.35$ T para la magnetita, encontramos (Ec. 2.2.10) $\langle \mathbf{K} \rangle = 8,466$ J/m³. La razón giromagnética, se define como la pendiente de f_{res} contra \mathbf{H}_s . En el caso de la magnetita, γ se ha estimado 206,300 m/A s.

(b) *Cálculo de la razón $f_{\text{max}} / f_{\text{res}}$* : del espectro de χ'' (figura 34) podemos estimar f_{max} . Los valores medidos de f_{max} para el fluido magnético de magnetita en Isopar M se muestran en la tabla 3 y el gráfico correspondiente es la fig. 36. Como se analiza en [105] f_{max} contra \mathbf{H}_s se puede usar para hacer una medición comparativa de interacción entre partículas en dos muestras de fluidos magnéticos teniendo partículas con la misma composición pero

diferentes magnetizaciones de fluido. f_{\max} se escribe en términos de campo de interacción, H_R , como [105]

$$\omega_{\max} = 2\pi f_{\max} = \gamma \sqrt{1 + \alpha_d^2} (H + H_R) \quad (5.2.1)$$

donde el campo de interacción se puede escribir en términos del parámetro de interacción $I(r_p)$ y de un parámetro adimensional b , que es una función de la orientación del eje de anisotropía, es decir

$$H_R = bH_A + I \quad (5.2.2)$$

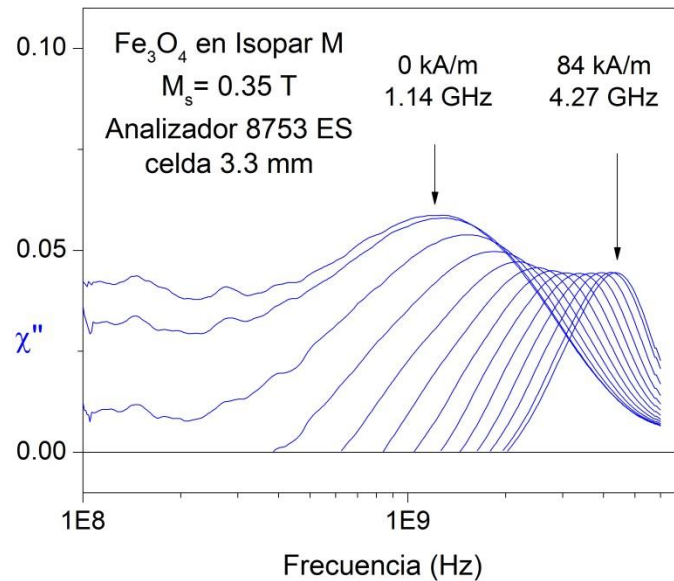


Figura 34. Ferrofluido: magnetita en Isopar-M. χ'' para los mismos valores de H_s .

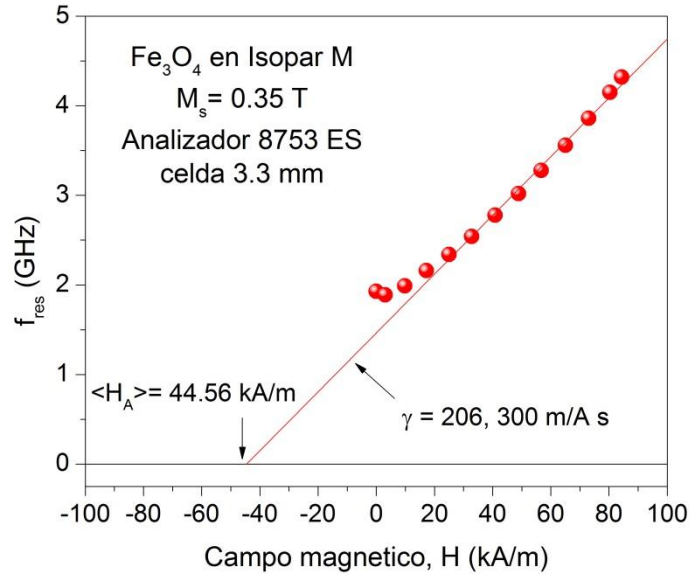


Figura 35. Ferrofluido: magnetita en Isopar M. f_{res} versus \mathbf{H}_s . $\langle H_A \rangle$ se estima del punto donde la línea corta el eje horizontal. Se midió un valor de 44.56 kA/m para la magnetita en Isopar-M. La pendiente de la línea define γ .

De la fig. 36 podemos estimar que $\langle H_R \rangle = 29.7 \text{ kA/m}$ para la muestra de magnetita. α_d es pequeña, $\sqrt{1 + \alpha_d^2} \cong 1$ y así las pendientes de las Ecs. (2.4.6) y (5.2.1) deben ser iguales cuando \mathbf{H}_s toma valores grandes. Esto es porque los valores de f_{res} y f_{max} están cercanos, como la Tabla 3 indica, para valores grandes de \mathbf{H}_s .

La desviación de la recta a bajos campos, principalmente a campo cero es debido al campo magnético remanente producido por las piezas polares del electroimán.

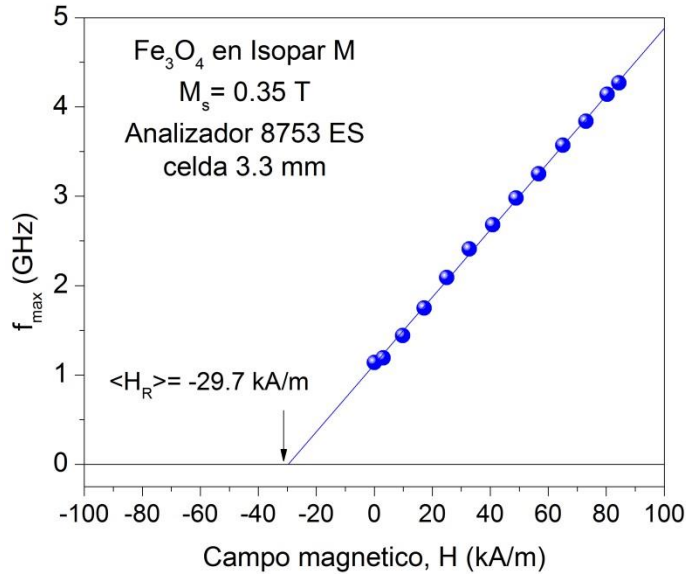


Figura 36. Ferrofluido: magnetita en Isopar M. f_{\max} versus \mathbf{H}_s .

En la fig. 37 se grafica la razón $f_{\max} / f_{\text{res}}$ contra \mathbf{H}_s . Los resultados obtenidos indican una dependencia similar a la predicha teóricamente por Raikher y Shliomis [52]. Los gráficos exhiben el efecto de una transición gradual de la relajación (baja σ , bajo \mathbf{H}_s) a la resonancia (alta σ , alto \mathbf{H}_s). Esto se explica por el aumento de la barrera de energía de anisotropía, debido al aumento del campo de polarización.

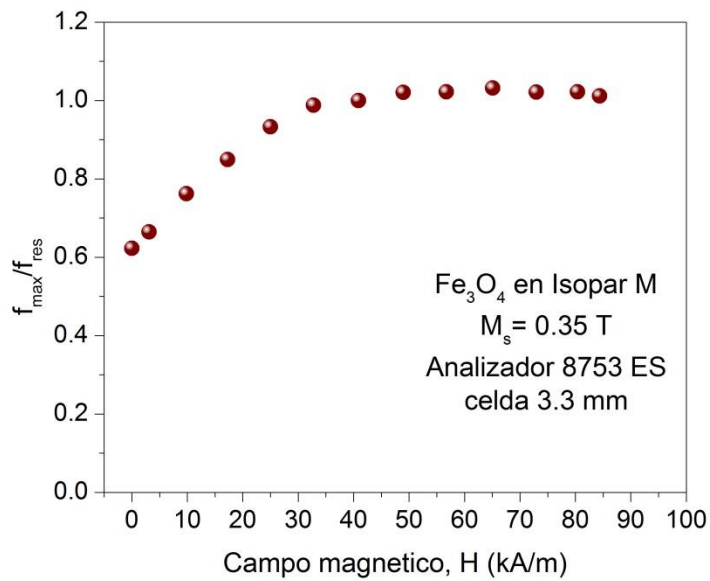


Figura 37. Ferrofluido: magnetita en Isopar M. f_{\max}/f_{res} versus \mathbf{H}_s .

La figura 39 expone la componente real, $\chi'(\omega)$, e imaginaria, $\chi''(\omega)$, de la susceptibilidad magnética compleja para un fluido magnético en Isopar M, en los intervalos de frecuencia y campo de polarización indicados. La relajación Browniana se puede ignorar en éste intervalo de frecuencias [20]. La componente $\chi''(\omega)$ es constante hasta una frecuencia de aproximadamente 400 MHz, mientras que la componente correspondiente $\chi'(\omega)$ disminuye. Estos efectos son una manifestación de la contribución de la relajación de Néel a la susceptibilidad [21]. Arriba de 400 MHz ocurre una transición de relajación a resonancia, y la frecuencia de resonancia, f_{res} , se determina cuando $\chi'(\omega)$ va de valores positivos a negativos (cuando cruza por el cero). En el intervalo de campos de polarización aplicados la frecuencia de resonancia de los diferentes fluidos magnéticos va desde 1.83 a 4.05 GHz para magnetita en Isopar M, los valores correspondientes de f_{max} van desde 1.14 a 4.14 GHz. Al incrementar el campo de polarización, \mathbf{H}_s , se produce un corrimiento de f_{res} y también de f_{max} a valores mayores, lo cual coincide con la fórmula de la frecuencia de ferroresonancia $f_{res} = \frac{\gamma}{2\pi}(\bar{H}_A + H_s)$, donde γ es la razón giromagnética y \bar{H}_A es el campo de anisotropía [101].

También a mayor campo de polarización la diferencia en los valores correspondientes de f_{res} y f_{max} es menor; esto sucede debido a que el campo de polarización incrementa la barrera de energía que los momentos magnéticos deben superar y también disminuye la inversión espontánea de los momentos magnéticos (relajación de Néel) e incrementa el dominio de la resonancia sobre $\chi(\omega)$ [106].

El campo de anisotropía calculado para el fluido magnético de magnetita en Isopar M fué 44.56 kA/m, para el cálculo se usaron los datos de frecuencia de resonancia medida y el campo de polarización usando la ecuación de la frecuencia de resonancia,

$$f_{res} = \frac{\gamma}{2\pi}(\bar{H}_A + H_s).$$

Cabe mencionar que los fluidos magnéticos con cualquier contenido de cobalto entre $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y CoFe_2O_4 hace que este método de medición no se pueda aplicar ya que la frecuencia de resonancia de los materiales es mayor a los 6 GHz, límite de medición del equipo utilizado [18], por lo que, para poder detectar la contribución del cobalto mediante esta técnica se sintetizaron fluidos con nanopartículas magnéticas de magnetita y magnetita cobaltada con contenidos de cobalto, $x = 0.01, 0.04, 0.06, 0.08$ y 0.1 del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, relación 2:1.

En la figura 39 se exhiben las mediciones de la componente real, $\chi'(\omega)$, e imaginaria, $\chi''(\omega)$, de la susceptibilidad magnética compleja para los fluidos magnéticos en Isopar-M, en el intervalo de frecuencia de 100 MHz a 6 GHz, y campo de polarización cero. Se puede apreciar que la frecuencia de resonancia, f_{res} , aumenta gradualmente con el contenido de cobalto de cada muestra [107].

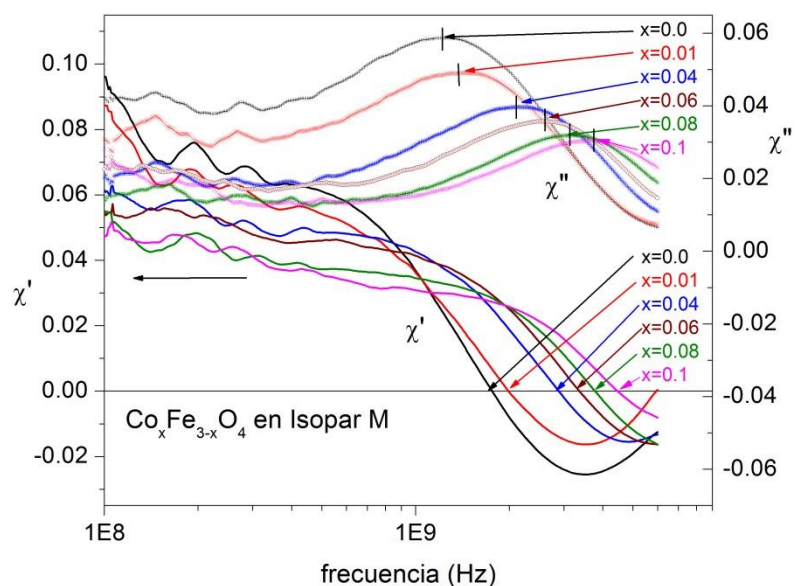


Figura 38. Gráfica de las partes real (línea continua) e imaginaria (líneas gruesas con símbolos) de la susceptibilidad en función de la frecuencia en Hz, en un intervalo de 100 MHz a 6 GHz, para 6 composiciones diferentes de fluidos magnéticos base Isopar-M con nanopartículas magnéticas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, [107].

La figura 39 ilustra el comportamiento de la frecuencia de resonancia respecto a la composición de las partículas magnéticas a campo magnético aplicado nulo. Se observa que la frecuencia de resonancia, f_{res} , aumenta linealmente con el aumento del contenido de cobalto para las muestras con contenido de cobalto $x \leq 0.1$, lo cual se atribuye al aumento de la constante de anisotropía introducida por el ion cobalto. Este es uno de los resultados más importantes de la tesis, ya que comprueba experimentalmente, por primera vez a través de la medición del susceptómetro de corriente alterna, la predicción de la posibilidad de controlar la f_{res} , lo cual se comprueba por lo menos en el intervalo de medición 100 MHz a 6 GHz para contenidos de cobalto, $0.0 \leq x \leq 0.1$, donde f_{res} se comporta de manera lineal a razón de 28 GHz/contenido de cobalto, x . De conservarse esta relación sobre todo el intervalo de composiciones hasta llegar a la ferrita de cobalto, ésta presentaría una frecuencia de resonancia de 28 GHz.

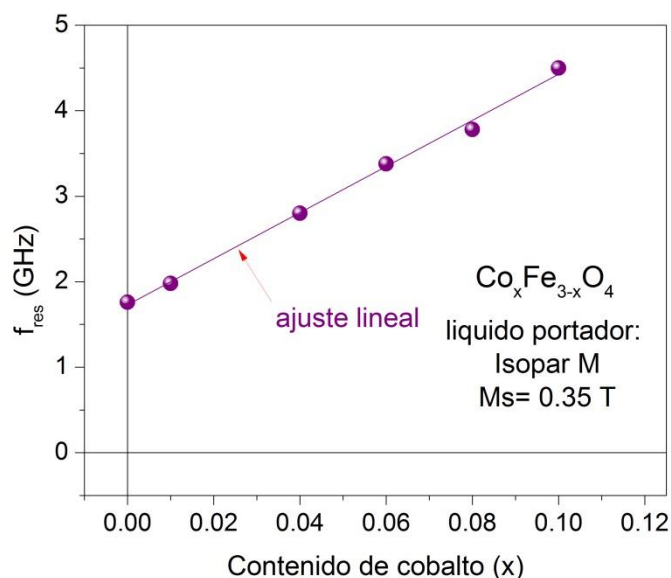


Figura 39. Gráfica de la dependencia de la frecuencia de resonancia, f_{res} , en función del contenido de cobalto de nanopartículas magnéticas en los diferentes fluidos magnéticos en Isopar-M como líquido portador, en ausencia de campo magnético.

Las muestras estudiadas en el intervalo de contenidos de cobalto, x , entre 0 y 0.1 también se caracterizaron en función del campo magnético, como en el caso de la figura 33 y 35 para la magnetita y cuyos valores se incluyen en la figura 40. En ésta figura se han reunido las mediciones en función de campo magnético, los ajustes lineales de cada grupo de mediciones que nos ayudan a determinar, H_A , es donde el ajuste lineal cruza el eje horizontal, o la f_{res} cae a 0, y γ , es la pendiente de la recta.

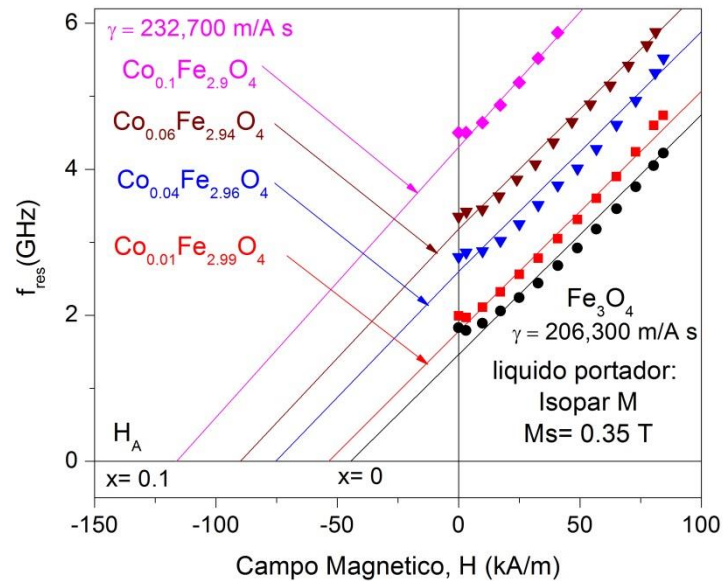


Figura 40. Gráfica de la dependencia de la frecuencia de resonancia, f_{res} , en función del campo magnético para muestras de fluidos magnéticos en Isopar-M de nanopartículas magnéticas con diferentes contenidos de cobalto.

La figura 41 muestra los valores de la razón giromagnética para cada una de las composiciones, se ajustaron las pendientes para cada contenido de cobalto de tal manera que las pendientes ajusten a los valores de resonancias medidos entre 0 y 0.1, los datos experimentales ajustan bien para una dependencia lineal de pendientes y a su vez de valores de la razón giromagnética, γ , dichos valores se presentan en la figura 41.

Una vez obtenidos los valores de la razón giromagnética se determinaron los valores del campo de anisotropía para cada una de las composiciones, los cuales se muestran en la figura 42, para la magnetita se calculó un valor de 44.56 kA/m y para $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ el valor estimado es de 116.12 kA/m, de mantenerse una relación lineal en todo el intervalo hasta $x = 1$ (ferrita de cobalto), esta tendría un valor de 758.8 kA/m.

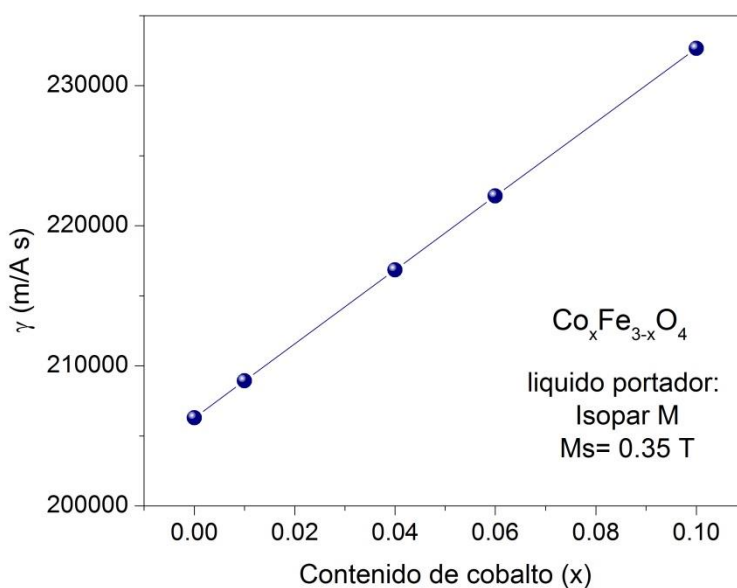


Figura 41. Gráfica de la dependencia de la razón giromagnética, γ , en función del contenido de cobalto en nanopartículas magnéticas para los diferentes fluidos magnéticos en el intervalo $0 \leq x \leq 0.1$.

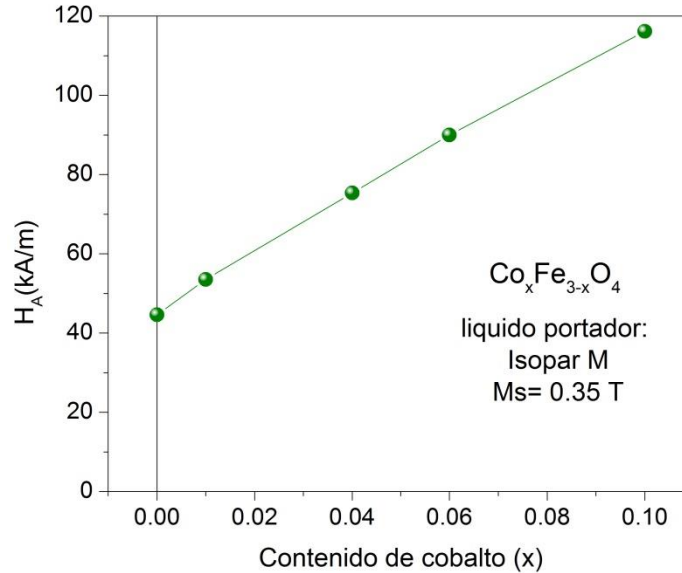


Figura 42. Gráfica de la dependencia del campo de anisotropía, H_A , en función del contenido de cobalto en nanopartículas magnéticas en los diferentes fluidos magnéticos base Isopar-M, en el intervalo $0 \leq x \leq 0.1$.

Mediante la relación $H_A = 2K/M_S$ podemos calcular la constante de anisotropía, K . La figura 43 indica los cálculos de K para los valores del contenido de cobalto, x , de las muestras de fluidos magnéticos en Isopar-M, es de esperarse una relación lineal, al igual que el campo de anisotropía H_A , tal y como se exhibe en la figura 43, el valor de K para la magnetita es de $8,466 \text{ J/m}^3$, mientras que para $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$, $K = 20,321 \text{ J/m}^3$ y el cálculo para CoFe_2O_4 es $K = 128,772 \text{ J/m}^3$.

El modelo más simple que se puede encontrar en un sistema físico es una relación lineal como ha sido el caso de la razón giromagnética, campo de anisotropía y constante de anisotropía con respecto al contenido de cobalto en muestras de magnetita cobaltada, éste hecho simplifica los cálculos, al menos en el intervalo de composiciones y frecuencias en los que hasta hoy se pueden alcanzar por la técnica de la línea de transmisión. Por primera vez se ha demostrado que existe dicha relación lineal.

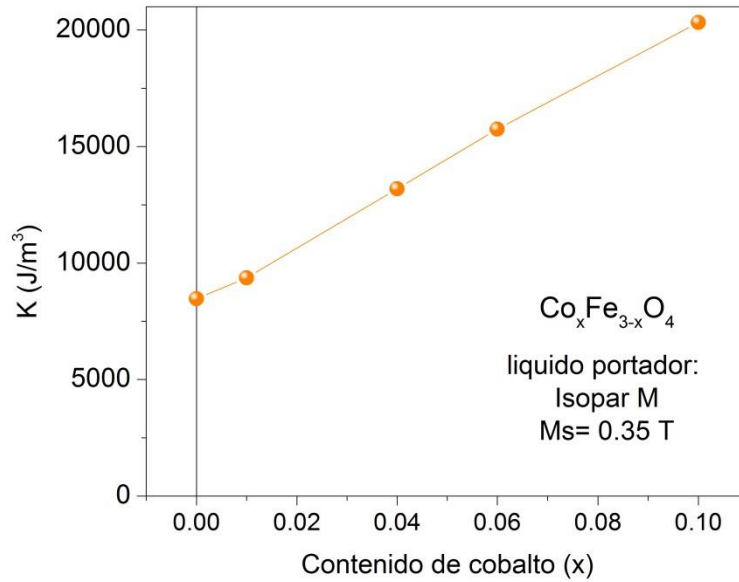


Figura 43. Gráfica de la dependencia de la constante de anisotropía, K , en función del contenido de cobalto en nanopartículas magnéticas en los diferentes fluidos magnéticos base Isopar-M, en el intervalo $0 \leq x \leq 0.1$.

La tabla 5 contiene los valores calculados para cada una de las composiciones de los fluidos magnéticos en Isopar-M, los valores para la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 fueron calculados a partir de las tendencias lineales de cada uno de los parámetros.

Tabla 5. Valores medidos y calculados de γ , $\langle H_A \rangle$ y $\langle K \rangle$ para las composiciones de magnetita y magnetita cobaltada $0 \leq x \leq 0.1$, también se muestra la predicción de estos parámetros para la ferrita de cobalto.

Ferrofluido base Isopar-M	f_{res} (GHz)	γ (m/A sec)	$\langle H_A \rangle$ (kA/m)	$\langle K \rangle$ (J/m³)
Fe_3O_4	1.83	206,300	44.56	8,466
$\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{2.99}\text{O}_4$	1.98	208,937	53.53	9,367
$\text{Co}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$	2.8	216,846	75.34	13,184
$\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$	3.38	222,119	89.95	15,742
$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$	3.78	232,700	116.12	20,321
CoFe_2O_4	28.7	470,000*	758.8*	128,772*

*Valores calculados a partir de ajustes lineales para cada uno de los parámetros.

Se midió la susceptibilidad magnética compleja en muestras de magnetita en Isopar-M y magnetita con adiciones de cobalto, $x = 0.01, 0.04, 0.06, 0.08$ y 0.1 . Las mediciones exhiben relajación de Néel y absorción resonante, manifestadas por dos picos prominentes en el espectro de χ'' . Las mediciones se realizaron con campos externos, \mathbf{H}_s , creados por un electroimán. La susceptibilidad magnética se midió para 11 valores individuales de campo polarizante (Tabla 3 y figura 33), que comprueba la eliminación gradual del efecto de la relajación de Néel debido al aumento eficaz del parámetro $\sigma = K v_m / k_B T$.

En el contexto de usar ferropartículas como interruptores magnéticos, ésta investigación incluye las aplicaciones del efecto de la resonancia produciendo ferrofluidos con diversas frecuencias resonantes. El resultado es que f_{res} de la composición aparece entre los valores de f_{res} de los ferrofluidos de la magnetita y la ferrita de cobalto. La frecuencia de resonancia, f_{res} del compuesto es controlada ajustando la estequiometría o un campo externo a ciertos niveles. Este resultado es importante para el diseño de atenuadores de microonda o de amortiguadores de microondas basados en la absorción ferromagnética de la resonancia. La investigación experimental y teórica se emprende actualmente sobre este tema [70].

Se realizaron mediciones de la susceptibilidad magnética compleja en función de la frecuencia de 70 MHz a 6 GHz por la técnica de la línea de transmisión coaxial en corto circuito [18,108]. Las mediciones se hicieron usando un Analizador de Redes marca Agilent modelo 8753ES y una celda coaxial de 50 Ohms conectada al equipo. La celda coaxial conteniendo al fluido magnético se cierra mediante un elemento de cortocircuito estándar y se coloca entre las piezas polares de un electroimán, el eje de la celda queda perpendicular al campo magnético aplicado por el electroimán [109]. El campo de polarización, \mathbf{H}_s , se varió entre 0 y 96.45 kA/m. Se tomaron mediciones automáticas en el intervalo entero de frecuencias y se determinaron las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad magnética.

La frecuencia de resonancia, la razón giromagnética, el campo de anisotropía interno y la constante de anisotropía se comportan de manera lineal con respecto al contenido de cobalto en fluidos magnéticos con Isopar-M como líquido portador, en el intervalo de valores $0 \leq x \leq 0.1$ en el sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

5.3 Látices magnéticos.

Se sintetizaron diferentes compuestos polímero-magnéticos y látices por la técnica de polimerización en miniemulsión. Las tablas 6 y 7 enseñan las cantidades y tipos de reactivos utilizados en las diferentes reacciones de polimerización. La muestra LM1 contiene nanopartículas de magnetita en poliestireno relación molar 3:2 ($\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}$).

Tabla 6. Componentes de las diferentes muestras de compuestos polímero-magnéticos, en g.

Muestra	peso de St (g)	Iniciador – peso-agua (g)	Nanopartículas - (np/ff)- peso (g)	Cosurfactante(g)	SDS (g)	Agua (g)	nanopart hidrof (g)	queroseno (g)
LM1	6.2	KPS-0.02-5.3	Fe_3O_4 -ff-6.0	HD-0.3	0.07 ^a	24.3	0.19	5.8 ^b
LM5	4.9	KPS-0.02-3.0 ^c	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -ff-1.1	HD-0.1	0.05	33.0	0.16	0.966
LM6	4.9	KPS-0.02-3.0	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -ff-1.1	HD-0.1	0.05	33.0	0.16	0.966
LM7	4.8	KPS-0.02-3.0	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -ff-1.3	HD-0.1	0.05	33.0	0.18	1.103
LM8	4.7	KPS-0.02-3.0	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -ff-1.3	HD-0.1	0.05	33.0	0.18	1.088
LM9	11.6	AIBN-0.04-0.0	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -np-.38	HD-0.2	0.15	66.0	0.38	0.0
LM10	12.5	AIBN-0.11-0.0	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -np-.34	HD-0.7	0.15	66.0	0.34	0.0
LM11	12.6	AIBN-0.11-0.0	$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ -np-.55	pSt-0.28	0.15	66.0	0.55	0.0

^a más 0.14 g (0.33%) de SDS en el fluido magnético base agua, ^b H_2O , ^c disuelto en 3 g de CH_3Cl . En las muestras LM5-LM11 se usaron las mismas nanopartículas hidrofobizadas con ácido oleico. En las muestras LM5-LM8 se usaron fluidos magnéticos en queroseno.

Tabla 7. Componentes de las diferentes muestras de compuestos polímero-magnéticos, en %

Muestra	% St	% Iniciador	% ff	% cosur fact.	% SDS	% Agua	% nanopart. hidrof	% Keroseno
LM1	14.87	0.0516	14.58	0.79	0.17 ^a	70.31	0.19	13.8 ^b
LM5	11.61	0.0048 ^c	2.65	0.26	0.12	77.94	0.37	2.28
LM6	11.64	0.0047	2.66	0.28	0.12	85.24	0.37	2.28
LM7	11.32	0.0051	3.03	0.27	0.12	85.19	0.43	2.59
LM8	11.23	0.0047	3.00	0.24	0.12	85.35	0.43	2.57
LM9	14.82	0.0054	0.00	0.26	0.19	84.18	0.48	0.00
LM10	15.59	0.1434	0.00	0.99	0.19	82.65	0.42	0.00
LM11	15.72	0.1428	0.00	0.35	0.19	82.89	0.69	0.00

^a más 0.33% de SDS del ferrofluido en agua, ^bH₂O, ^c más 7.35% de CH₃Cl

La figura 44 revela el análisis de distribución de tamaños de partícula, en este caso aglomerados de partículas, en un analizador de distribución de tamaño de partícula, marca Malvern Instruments. El diámetro promedio de los aglomerados es de 148 nm. El diámetro de los aglomerados va desde 20 nm hasta 500 nm.

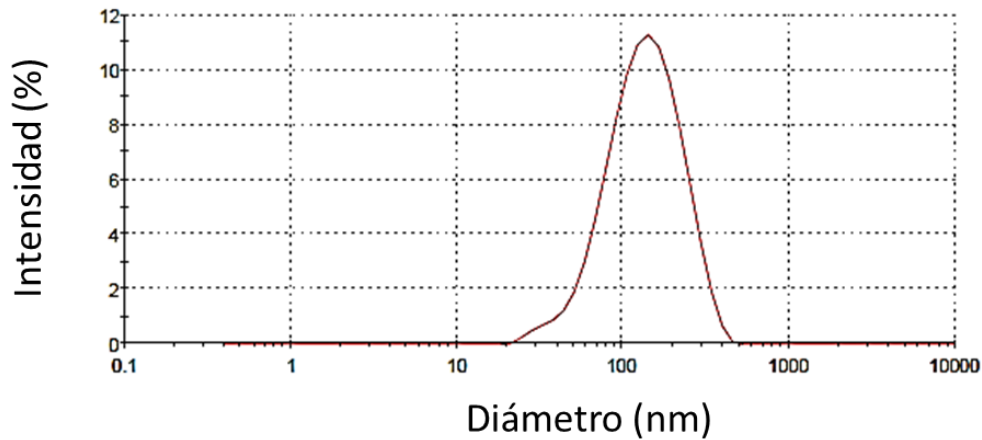


Figura 44. Análisis de distribución de tamaños de partícula para el fluido magnético de magnetita relación molar 3:2 en agua.

La figura 45 exhibe una micrografía de microscopía electrónica de barrido en modo STEM en campo oscuro para el compuesto polímero-magnético LM1. El equipo usado fué un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Nova Nano-SEM. Mediante el modo STEM se observan imágenes captadas por detectores de electrones transmitidos, lo cual permite diferenciar los diferentes elementos o compuestos de la muestra, elementos con peso atómico alto dispersan más los electrones proporcionando imágenes más brillantes que los elementos con número atómico bajo. En la micrografía se pueden observar las esferas de poliestireno con las nanopartículas magnéticas en su superficie, esto comprueba que las nanopartículas magnéticas no se encapsularon, fueron a depositarse a la superficie de las partículas poliméricas esféricas para formar el compuesto polímero-magnético. La causa del no encapsulado de las partículas magnéticas se puede atribuir a que el diámetro promedio de los aglomerados de partículas magnéticas iniciales fue más grande que los diámetros de los nanoreactores de la miniemulsión. En las micrografías obtenidas no se observan los aglomerados de magnetita, lo que hace suponer que estos se redispersaron por la acción de la agitación en el reactor.

La figura 46 presenta 4 micrografías de SEM en diferentes zonas del material compuesto polímero-magnético. En este caso se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM 7401F en diferentes modos. Las figuras 46-a y 46-d corresponden a imágenes captadas por detectores de electrones secundarios. En la figura 46-b se presenta una micrografía tomada en modo STEM en campo claro, esta modalidad de análisis permite observar a través de la muestra y determinar si existen o no otros elementos dentro del polímero. La figura 46-c exhibe la imagen captada por un detector de electrones retrodispersados, en este modo se pueden diferenciar por contrastes los diferentes elementos que componen a la muestra, para compuestos con número atómico promedio alto se observan imágenes más brillantes que los compuestos de la muestra con número atómico promedio menor.

En las micrografías se pueden apreciar los diferentes tamaños de las partículas esféricas poliméricas que van desde 28 nm hasta 115 nm, lo que demuestra una distribución poli-dispersa. También se pueden apreciar las nanopartículas magnéticas sobre la superficie y entre algunas esferas de polímero. Las nanopartículas magnéticas, principalmente esféricas y con diámetro promedio cercano a 10 nm se aprecian en las micrografías 45, 46 c y 46 d, de un tono brillante por tener un peso atómico promedio mayor al del polipropileno. Un detalle apreciable en las imágenes de SEM es el hecho de que no todas las partículas poliméricas tienen partículas magnéticas en su superficie.

La figura 47 revela la distribución de tamaños de partícula polimérica medidos de las micrografías de la figura 46, el ajuste correspondiente sigue una distribución log-normal, de la que se obtuvo un diámetro promedio de esferas de 52 nm y una desviación estándar de 0.204, habiéndose contabilizado un total de 233 unidades.

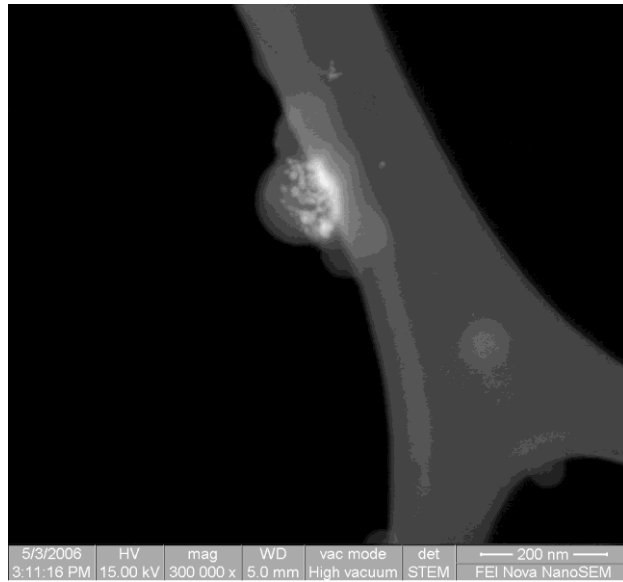


Figura 45. Micrografía por STEM del compuesto polímero-magnético con nanopartículas de magnetita, LM1.

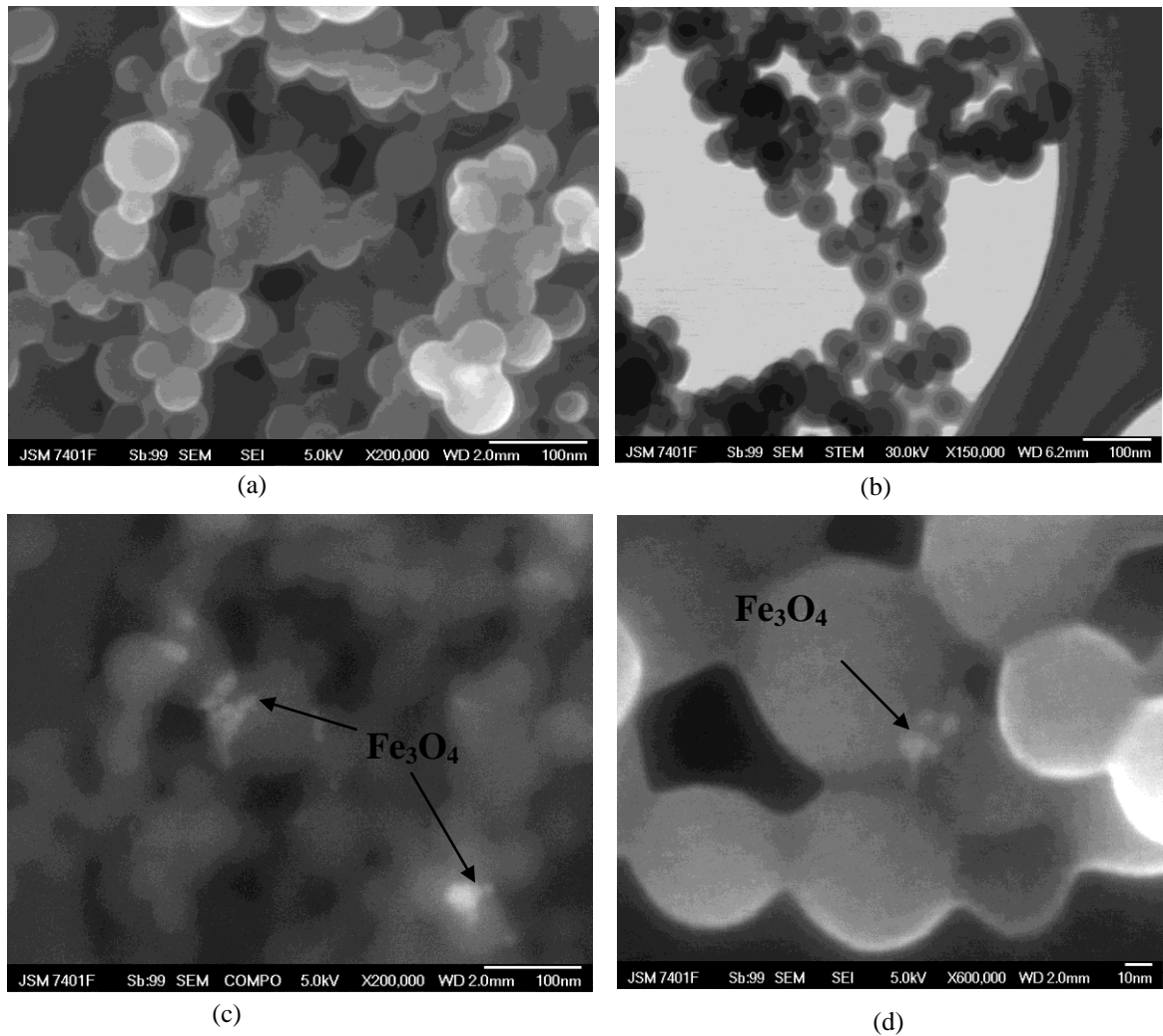


Figura 46. Micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para nanopartículas poliestireno-magnetita (LM1) a diferentes aumentos y detectores a) y d) electrones secundarios, b) STEM campo claro, y c) electrones retrodispersados.

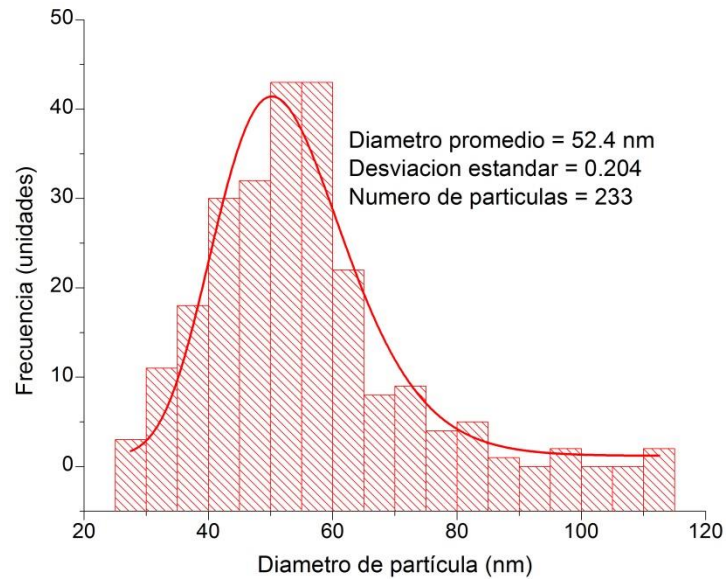


Figura 47. Distribución de tamaños de partícula para el material compuesto polímero magnético LM1 obtenidos de las Micrografías de SEM.

La gráfica de la figura 48 revela la distribución de tamaños de partícula del material compuesto polímero-magnético. El primer pico corresponde a un diámetro de partícula promedio de 114 nm. El diámetro de partículas compuestas va desde 40 nm hasta 350 nm. Vemos que los aglomerados de partículas magnéticas del ferrofluido en agua se depositaron en la superficie de las esferas de poliestireno.

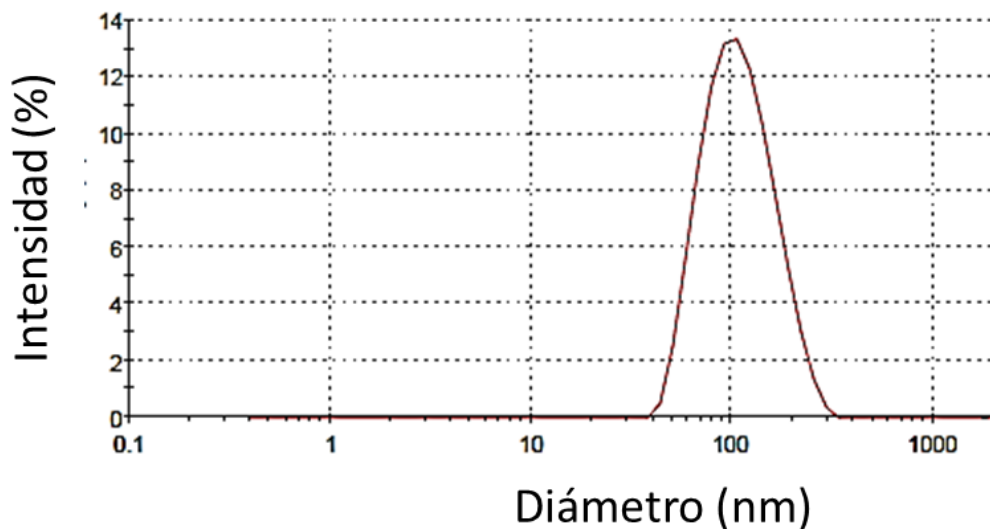
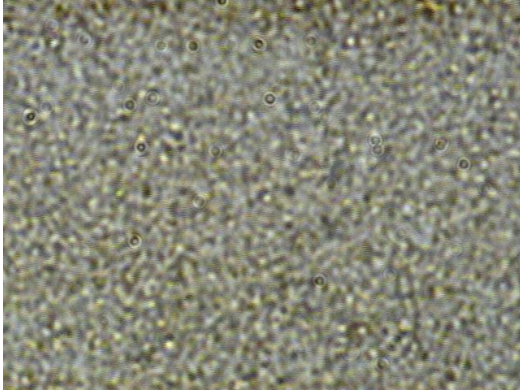
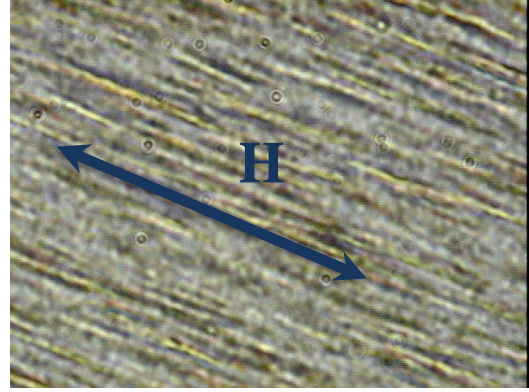


Figura 48. Análisis de distribución de tamaños de partícula para el compuesto polímero-magnético de magnetita LM1.

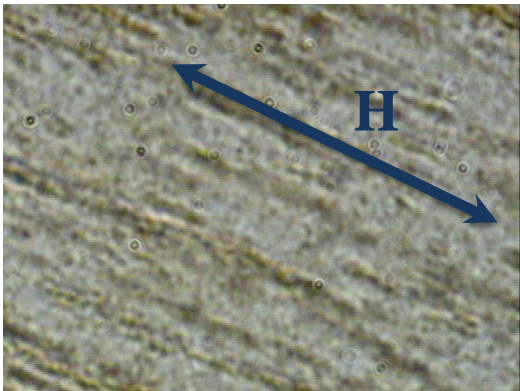
Al observar el compuesto polímero-magnético al microscopio óptico a mil aumentos aplicando un campo magnético de 400 kA/m con imanes permanentes, se observan formaciones de las esferas de poliestireno. En la figura 49 se exhibe una secuencia de fotografías del material polímero-magnético. Se puede observar que las partículas del compuesto se alinean en dirección del campo aplicado. La figura 49-a evidencia una dispersión aleatoria del látex magnético, en la que no se ha aplicado campo magnético, en la 49-b se aplicó un campo magnético externo con un imán permanente, las partículas poliméricas se alinean en el sentido del campo aplicado, en la fotografía 49-c se capta el momento justo en que se retiran los imanes, por último, la figura 49-d muestra como el látex magnético regresa a su estado inicial sin campo aplicado. Esta secuencia comprueba lo visto en las micrografías de SEM. Las nanopartículas magnéticas están íntimamente ligadas a la superficie de las esferas poliméricas. Una segunda hipótesis sugiere que una parte de las partículas magnéticas están separadas de las esferas poliméricas y el sistema se comporta como un ferrofluido inverso. Un ferrofluido inverso consta de huecos magnéticos producidos por partículas de poliestireno no magnéticas dispersas en un ferrofluido [94].



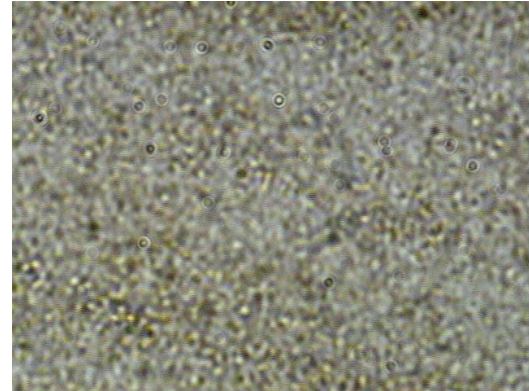
a



b



c



d

Figura 49. Secuencia fotográfica del compuesto polímero-magnético de magnetita LM1 a 1000X, (a) sin campo magnético aplicado, (b) campo magnético de 400 kA/m aplicado en el sentido de las líneas, (c) momento en que se retira el campo magnético y (d) el compuesto regresa a su estado aleatorio original.

La figura 50 expone los lazos de histéresis del ferrofluido en agua usado para sintetizar el látex magnético y del látex mismo. Ambos materiales presentan un comportamiento superparamagnético. La magnetización de saturación del látex magnético mantiene un 58.4 % de la magnetización específica comparada con el fluido magnético en agua. Esto indica que gran parte de las partículas magnéticas del ferrofluido en agua forman parte del látex magnético. Del análisis por TGA se encontraron residuos en peso de 1.32% para el fluido magnético en agua y 5 % para el compuesto LM1, habiendo llegado a la temperatura de 715 °C. 15.8 % del residuo en peso del compuesto proviene de las partículas magnéticas y el resto, 84.6 %, de la descomposición del polímero en forma de carbón.

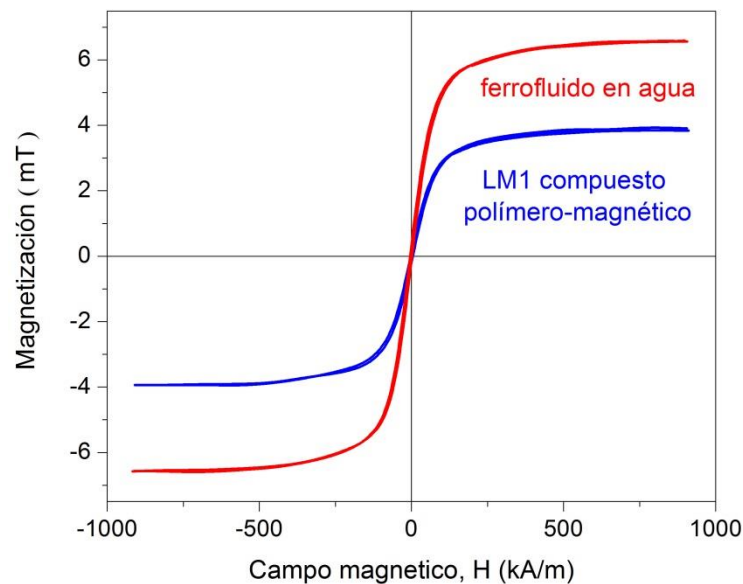


Figura 50. Curvas de magnetización del fluido magnético base agua con partículas magnéticas relación molar 3:2 y del látex magnético.

Como se ha demostrado, el contenido de cobalto en las magnetitas cobaltadas aumenta la constante de anisotropía, K , en un intervalo de $8,466 \text{ J/m}^3$ a $128,772 \text{ J/m}^3$, de conservarse la relación lineal con el contenido de cobalto. Los beneficios de este tipo de nanomateriales compuestos son diversos, por mencionar el más evidente tenemos que se pueden desarrollar materiales portadores de medicamentos y materiales generadores de calor puntual aplicándoles un campo magnético alterno. Los nanocompuestos con bajas

cantidades de cobalto controladas presentan una ventaja significativa en la aplicación mencionada ya que la anisotropía introducida por el cobalto incrementa significativamente el esfuerzo de torsión experimentado por las partículas magnéticas que se traduce en un calor efectivo mayor comparado con el de la magnetita pura. Aunado a lo antedicho, estos nanocompuestos con bajos contenidos de cobalto presentan magnetizaciones de saturación muy parecidas a las de la magnetita sin perder sus características superparamagnéticas, es por esto que, las ferritas cobaltadas pueden suplir a las magnetitas en este tipo de compuestos y dependiendo de la aplicación mejorar sus características.

En una minuciosa búsqueda se encontraron trabajos en los que se habla de la encapsulación y síntesis de compuestos polímeros magnéticos usando diferentes tipos de monómeros, principalmente estireno y metil metacrilato de butilo, y magnetita o ferrita de cobalto como material magnético. En ninguno de los trabajos encontrados tratan de sintetizar ferritas cobaltadas.

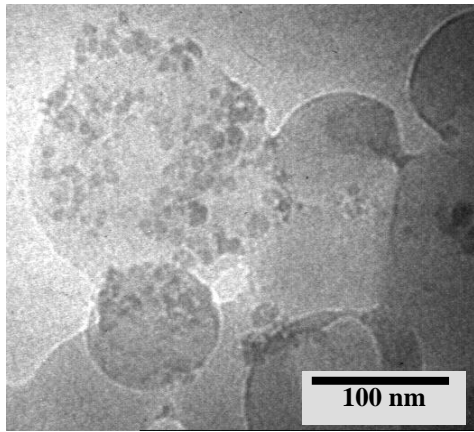
Por todo lo anteriormente dicho se procedió a la síntesis de nanocompuestos polímeros magnéticos de poliestireno y ferrita cobaltada de fórmula química $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$. Las micrografías mostradas en la figura 51 corresponden a los compuestos polímero-magnéticos con fórmula química $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ y poliestireno (a y b) LM8, (c) LM9, (d) LM10, (e y f) LM11. Las esferas de poliestireno de los compuestos LM8 a LM11 presentaron diámetros polidispersos que van desde 43 a 207 nm, detectados por las micrografías de TEM.

En la figura 51 se exhiben las 6 micrografías de diferentes nanocompuestos polímero-magnéticos, en ellas se puede observar como las nanopartículas magnéticas están íntimamente ligadas al poliestireno, algunas encapsuladas y otras en la superficie de las esferas de poliestireno.

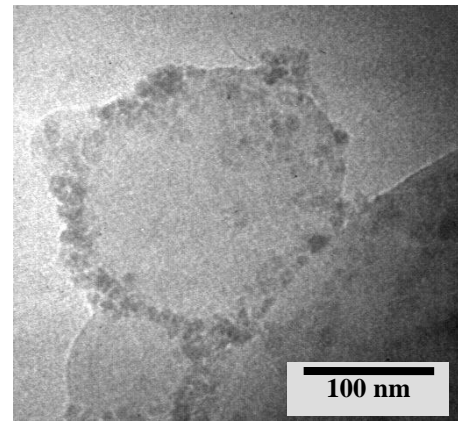
Las principales diferencias entre los látices magnéticos sintetizados se pueden encontrar en las tablas 6 y 7. En todas las reacciones se utilizó el monómero estireno y agua

como fase continua. Los reactivos que fueron variados en cantidades de muestra a muestra fueron: dodecil sulfato de sodio, SDS, como surfactante; nanopartículas magnéticas de magnetita y magnetita cobaltada hidrofobizadas con ácido oleico y un fluido magnético base agua; iniciadores hidrosoluble persulfato de potasio, KPS, y liposoluble AIBN, variando sus cantidades; co-surfactantes o hidrófobos hexadecano y poliestireno.

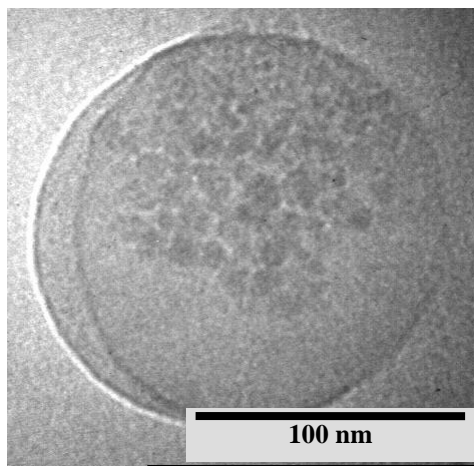
Las variaciones en las cantidades y tipos de reactivos se fueron ajustando para llegar al objetivo final de encapsular al material magnético. De acuerdo a las micrografías de los látices podemos observar la evolución y mejora en la encapsulación de los nanomateriales magnéticos. En las micrografías de las figuras 45 y 46 se observa que las nanopartículas magnéticas de magnetita están depositadas en la superficie de las esferas de poliestireno y forman parte del compuesto, esto también se comprobó por microscopía óptica para el látex magnético LM1. Los látices magnéticos del LM5 al LM8 contienen nanopartículas de ferrita cobaltada y las variaciones en componentes es mínima. El látex de la muestra LM8 es mostrado en las micrografías 51-a y 51-b, al igual que el látex LM1, también tiene las nanopartículas magnéticas en la superficie de las esferas de poliestireno. La diferencia principal respecto al látex LM1 es que en este compuesto, LM8, se usó un fluido magnético de nanopartículas magnéticas de magnetita cobaltada en queroseno, éste se agregó directamente al estireno y se ultra-sonificó. El estireno y el queroseno son compatibles, por lo que el fluido magnético se distribuyó uniformemente en la fase dispersa; en el látex LM1 se usó un fluido magnético de magnetita en agua y se dispersó en la solución micelar. Una diferencia adicional e importante es que en el látex LM8 se observan muchas más nanopartículas y más distribuidas en las superficies de las esferas de poliestireno que en LM1. La muestra LM9 se puede apreciar en la micrografía de la figura 51-c, aquí las nanopartículas de magnetita cobaltada parecen estar encapsuladas cerca de la superficie de las esferas de poliestireno ya que las nanopartículas no forman parte del relieve de las esferas de polímero como sería el caso de no encapsulado como las figuras 51-a y 51-b, cabe mencionar que en este caso se usó un iniciador liposoluble.



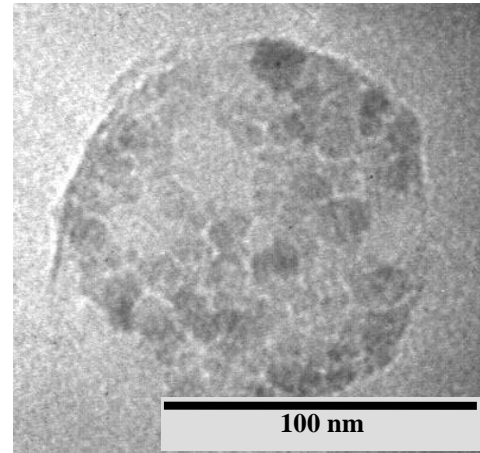
(a)



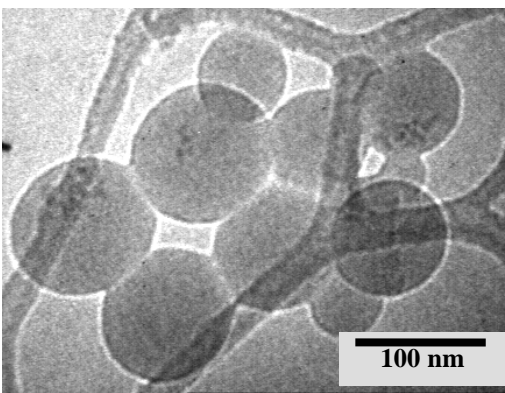
(b)



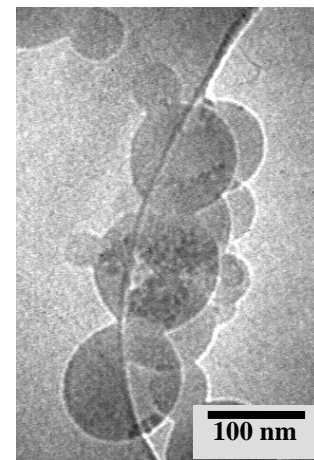
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 51. Micrografías (TEM) de los látices magnéticos con nanopartículas de magnetita cobaltada composición $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ en poliestireno.

La micrografía de la figura 51-d corresponde al látex magnético LM10, aquí las nanopartículas magnéticas se distribuyeron uniformemente sobre toda la superficie de la esfera de poliestireno, se aprecia que una pequeña porción de las nanopartículas magnéticas forman parte del relieve, así que las nanopartículas magnéticas están sujetas fuertemente a la esfera polimérica; en este caso se usó una cantidad mayor del cosurfactante hexadecano de 0.99 % del total de los reactivos iniciales. Las micrografías de la figura 51-e y 51-f corresponden al látex magnético LM11, en éste se aprecian las nanopartícula magnéticas encapsuladas en el poliestireno evidenciado por los relieves lisos de las esferas poliméricas, en este caso una cantidad considerablemente grande fue encapsulada, principalmente en las esferas de mayores diámetros. Las esferas de diámetros menores no presentan material magnético encapsulado, posiblemente porque es más probable que las nanopartículas magnéticas formen aglomerados más grandes que muchos de los nano-reactores más pequeños.

Se ha reportado que los materiales híbridos que contienen polímeros exhiben mejores propiedades mecánicas que las del polímero solo. La temperatura de transición vítrea, T_g , es una propiedad mecánica de los polímeros que se ha utilizado como argumento válido para determinar si un material inorgánico forma parte o no de un compuesto híbrido con otro material polimérico. La T_g reportada para el poliestireno es de aproximadamente 100 °C, para los látices magnéticos sintetizados para este trabajo de tesis se midieron y se detectaron temperaturas de transición vítrea de 110 °C, por lo que deducimos que efectivamente obtuvimos látices magnéticos, como es el caso de la muestra LM11.

Existen aspectos interesantes que se pueden deducir de la caracterización para poder explicar la no encapsulación o encapsulación de las nanopartículas magnéticas. La no encapsulación del látex LM1 se puede deber a que los aglomerados iniciales de nanopartículas magnéticas fueron del mismo orden que las nano-gotas de monómero, de esta manera es improbable que el material inorgánico se encapsule. En los látices

magnéticos del LM5 al LM8 se usaron bajas concentraciones de surfactante e hidrófobo. En los látices LM9 y LM10 las nanopartículas están muy cerca o en la superficie de las esferas de poliestireno, esto se puede deber a que se usó hexadecano como cosurfactante, el hexadecano es afín al monómero pero es incompatible con el polímero, regularmente en las polimerizaciones en las que se usa el hexadecano, después de polimerizar, éste se va a la superficie del polímero por la incompatibilidad química entre los dos. El hexadecano prefiere estar en contacto con las nanopartículas magnéticas hidrofobizadas con ácido oleico ya que es afín al aceite, entonces el polímero fuerza al hexadecano junto con las nanopartículas magnéticas a la superficie del polímero durante el proceso de polimerización. El látex magnético de la muestra LM11 exhibe nanopartículas magnéticas encapsuladas ya que se utilizó poliestireno como hidrófobo, el poliestireno como cosurfactante actúa perfectamente ya que se disuelve en el monómero y es completamente afín al producto que es el mismo poliestireno.

CONCLUSIONES

- Las partículas sintetizadas y observadas presentaron morfología esférica principalmente y diámetros en un intervalo de 3 nm a 15 nm, cuyas distribuciones ajustan bien a una curva log-normal.
- Se encontró una dependencia del tamaño promedio de partícula inversamente proporcional al contenido de cobalto para la relación estequiométrica 2:1, también se obtuvieron granos más pequeños y más polidispersos que en la relación 3:2. La relación 3:2 presenta un máximo en el crecimiento de partículas para la composición $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$, al parecer las condiciones físicas y químicas de la síntesis para esta relación molar son más favorables para la nucleación y crecimiento de las partículas, con lo cual aumenta la cristalinidad y su magnetización de saturación y coercitividad.
- Las nanopartículas magnéticas de magnetita y magnetita cobaltada, fluidos magnéticos y látices magnéticos presentan curvas de magnetización reversible que no saturan, la reversibilidad implica un comportamiento superparamagnético, para tiempos de medición de 100 s, típicos de magnetometría vibracional. La no saturación, para el campo magnético máximo aplicado de 1000 kA/m, se debe a la anisotropía superficial que presentan las nanopartículas magnéticas en el intervalo de diámetros menores a 10 nm.
- Las muestras de fluidos magnéticos con nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ relajan a través de rotación Browniana para $H > 1.2$ kA/m.
- Todos los fluidos magnéticos sintetizados presentaron relajación de Néel, evidenciada por mediciones de susceptibilidad.
- Usando la técnica de la línea de transmisión coaxial se determinó un aumento lineal de la frecuencia de resonancia ferromagnética, f_{res} , en función directa del contenido de cobalto, x , en el intervalo $0 \leq x \leq 0.1$ en el sistema de ferritas espinelas $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Se observa que la frecuencia de resonancia, f_{res} , aumenta linealmente con el contenido de cobalto de 1.76 a 4.5 GHz para el intervalo de composiciones de Fe_3O_4 a

$\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$, respectivamente. Para contenidos de cobalto entre $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ y CoFe_2O_4 no se pudo la frecuencia de resonancia, ya que es mayor a la frecuencia máxima de medición del equipo Agilent 8756ES de 6 GHz.

- A su vez usando la misma técnica de medición de la línea de transmisión coaxial, aplicando campos magnéticos a la celda de medición y considerando una relación lineal de la razón giromagnética respecto al contenido de cobalto, x , se encontró una dependencia lineal de la constante de anisotropía magnética y del campo de anisotropía en función directa del contenido de cobalto, x , en el intervalo $0 \leq x \leq 0.1$.
- La evolución de las componentes superparamagnética y ferrimagnética de los espectros Mössbauer para diferentes contenidos de cobalto confirma el aumento de la anisotropía magnética al pasar de la composición $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ a la composición $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$.
- Las nanopartículas esféricas poliméricas presentaron una distribución poli-dispersa que va desde 28 nm hasta 115 nm con diámetro promedio en número de 52 nm. Se observan algunas nanopartículas magnéticas distribuidas en la superficie y otras encapsuladas en las esferas poliméricas de poliestireno.
- Las nanopartículas poliméricas de los nanocompuestos se alinean en dirección de un campo magnético aplicado debido a que una parte considerable de las nanopartículas magnéticas están íntimamente ligadas a la superficie de las nanopartículas poliméricas y/o los fluidos producto se comportan como un fluido magnetorreológico inverso.

TRABAJO FUTURO

- Se propone sintetizar nanopartículas magnéticas utilizando un método alternativo en el que, se puedan controlar la dispersión y el tamaño de partículas, a su vez deberá ser posible controlar la estequiometría. De ser esto posible se podrán evaluar propiedades básicas y comparar con los resultados de esta tesis.
- Producir fluidos magnéticos estables con nanopartículas monodispersas las puedan encapsularse mediante polimerización.
- Con desarrollar una técnica para medir las frecuencias de resonancia ferromagnética de los fluidos magnéticos más allá de la frecuencia máxima alcanzada de 20 GHz con la técnica de la línea de transmisión coaxial, ya que en nuestras mediciones solo pudimos determinar las frecuencias de resonancia ferromagnética de las composiciones con un contenido de cobalto menor o igual a $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$, pues nuestro equipo alcanza una frecuencia de medición máxima de solo 6 GHz.
- Se propone evaluar el desempeño de los látices magnéticos sintetizados como generadores de calor para la destrucción de tumores cancerígenos (hipertermia). Esta evaluación debe ser multidisciplinaria, con la participación de científicos de materiales, médicos y biólogos.

REFERENCIAS

1. B.D. Cullity *Introduction to Magnetic Materials* Addison-Wesley Publishing company, (1972).
2. B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*; Wiley: New York, (1989).
3. Patricia Berguer, Nicholas B. Adelman, Katie J Beckman, Dean J. Campbell, et al.; Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid; *Journal of Chemical Education*, **76**, 7 (1999) 943
4. Morup S., Tronc E., *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 3278.
5. Chan D.C.F., Kirpotin D.B. , Bunn P.A., *J. Magn. Magn. Mater.* **122** (1993) 374.
6. Gilchrist R.K., et al.. *Ann. Surgery*, **146** (1957) 596.
7. Lübbe A.S., Bergemann C., Riess H. et al, *Cancer Research*, **56** (1996) 4686.
8. Wilson B., *Phil. Trans. R. Soc., London*, **69** (1779) 59.
9. Bitter F., *Phys. Rev.*, **41** (1932) 507.
10. Elmore W.C., *Phys. Rev.*, **41** (1932) 507.
11. *Patente U.S.* 3, 215, 572 Papell S.S., (1965).
12. Rosensweig R.E., *Inst. Sci. Tech.*, **55** (1996) 48.
13. *Patente US* 3,843,540, George W. Reimers y Sanaa E. Khalafalla, (1974) .
14. Massart R., *C.R. Acad.Sci.Paris*, **291C** (1980) 1.
15. Tourinho F.A., Franck R., Massart R., Perzynski R., *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **79** (1989) 128.
16. Maivorov M.M., *Magnetohydrodynamics*, **2** (1979) 21.
17. Fannin P.C., Scaife B.K.P., Charles S.W., *J. Phys. E., Sci. Instr.*, **19** (1986) 238.
18. Fannin P.C., Relihan T., Charles S.W., *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **28** (1995) 2003.
19. Agilent Technologies, *Impedance Measurements Handbook*, 2nd edition, (2000).
20. Brown W.F., *Phys. Rev.*, **130** (1963) 1677.
21. Néel L., *Ann. Geophysics*, **5** (1949) 99.

22. Fannin P.C., Charles S.W., Relihan T., *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **162** (1996) 319.
23. Bedri Erdem, E. David Sudor, Victoria L. Dimonie, Mohamed S. El-Aasser *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **38** (2000) 4441-4450.
24. R. S. Molday, US Patente No. 4,452,773 (1984).
25. A. Rembaum US Patente No. 4,267,234 (1981).
26. J. Lee. T. Isobe., M. Senna, *Colloid Surf A*, **109** (1996) 121.
27. M. Suzuki, M. Shinkai, M. Kamihira, T. Kobayashi, *Biotechnol. Appl. Bioc.* **21** (1995) 335.
28. L. Durnazet-Bonnamour, P. Le Perchec. *Colloid Surface A*, **173** (2000) 61.
29. V. Veiga, D. H. Ryan, E. Sourty, F. Llanes, R. H. Marchessault, *Carbohydr. Polym.*, **42** (2000) 353.
30. F. Sauzedde, A. E1aïssari, C. Pichot, *Colloid Polym. Sci.*, **277** (1999) 846.
31. V. S. Zaitsev. D. S. Filimonov, I. A. Presnyakov, R. J. Gambino, B. Chu, *J. Colloid Interface Sci.* **212** (1999) 49.
32. P. A. Dresco, V. S. ZaitseV, R. J. Gambino, B. Chu, *Langmuir*, **15** (1999) 1945.
33. J.C. Daniel. J.L.Schuppiser, M. Tricot., *US Patente* No. 4,358,388 (1982).
34. D. Charmot, C. Vidil *US Patent* No. 5,356,713 (1994).
35. K. Wormuth. *J. Colloid interface Sci.* **241** (2001) 366.
36. K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* **33** (2000) 2370.
37. J. Ugelstad, T. Ellingsen, A. Berge, O. B. Helgee *US Parente* No. 4,654,267 (1987).
38. M. Mitsumori, M. Hiraoka, T. Shibata, Y. Okuno, Y. Nagata, Y. Nishimura, M. Abe, M. Hasegawa, H. Nagae, Y. Ebisawa, *Hepatogastroenterol.* **43** (1996) 1431.
39. J. M. Singer, *NATO ASI Ser., Ser. E*, **138** (1987) 371.
40. N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Symp.* **151** (2000) 549.
41. K. Landfester, *Macromol. Rapid Comn.* **22** (2001) 896.
42. M. Antonietti, K. Landfester. *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 689.
43. D. Hoffmann, K. Landfester, M. Antonietti, *Magnetohydrodynamics* **37** (2001) 217.

44. F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 51.
45. Liliana P. Ramírez, Katharina Landfester “Magnetic Polystyrene Nanoparticles with High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Processes”, *Macromol Chem. Phys.*, **204** (2003) 22.
46. Shliomis M.I., Pshenichnikov A.F., Mozorov K.I., Shurubor Yu.I., *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **85** (1990) 40.
47. Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, segunda edición, (1998).
48. Weiss P., *Compt. Rend.* **143** (1906) 1136.
49. Weiss P., *J. Phys.*, **6** (1907) 661.
50. Landau L., Lifshitz E., *Phys. Z. Sowjet.*, **8** (1935) 153 recolección de publicaciones de Landau, Pergamon Press, (1965).
51. Frenkel J, Dorfman J., *Nature*, **126** (1930) 274.
52. Raikher Yu.L., Shliomis M.I., *Sov. Phys. JETP*, **40** (1974) 526.
53. Levy R.A., *Principles of Solid State Physics*, Academic Press, (1968).
54. Aharoni A., *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford Publications, (1996).
55. Langevin P., *Ann. Chem. et Phys.*, **5** (1905) 70.
56. Debye P., *Ver. Deut. Phys. Gesell.* **15** (1913) 777, reimpresso (1954) en recolección de publicaciones de Peter J.W. Debye Interscience New York.
57. Debye P., *Polar Molecules*, The Chemical Catalogue Co. New York (1929), Dover, New York.
58. Néel L., *Ann. Geophys.*, **5** (1949) 99.
59. Brown W.F., *Physical Review*, **130** (1963) 1677.
60. Mazo R. *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics and Applications*, Oxford University Press, Oxford (2002).
61. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P., Waldron J.T., *The Langevin Equation*, World Scientific (1996).

62. Einstein A., in Fürth R. H., Ed., *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Methuen, London, 1926; Dover, New York, (1954).
63. Scaife B.K.P., *Principles of Dielectrics*, Oxford Publications, (1998).
64. Shliomis M.I., Stepanov V.I., *Adv. In Chem. Phys.*, **87** (1994) 1.
65. Fannin P.C., *J. Magn. Magn. Mater.*, **136** (1994) 49.
66. Coffey W.T., Kalmykov Y.P., Massawe E.S., *Adv. Chem. Phys.*, **85** (1993) 704.
67. FerroTec Tabla de especificaciones, *EMG Ferrofluid*, (1998).
68. Shliomis M.I., Raikher Y.L., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16** (1980) 237.
69. Anderson J.C., Donovan B., *Proc. Phys. Soc.*, **B75** (1960) 149.
70. Anthanasios T. Giannitsis, *tesis doctoral*, Universidad de Dublín, Trinity College (2004).
71. Velázquez M, Merchán M “*Coloides e interfaces*”, España, ediciones Universidad de Salamanca y los autores, (2005) 327
72. Smith L, Cristol S “*Química Orgánica*”, España, editorial Reverte, (1970) 888
73. Seymour R, Carraher C “*Química de los polímeros*”, España, editorial Reverte (2002) 322.
74. Trommsdorf E, Schlidknecht E, *Suspension polymerization in polymer processes*. Interscience, New York (1956).
75. F. Joseph Schork, Yingwu Lou, Wilfred Smulders, James P. Russum, Alessandro Butte, Kevin Fontenot “*Miniemulsion polymerization*” *Adv Polym Sci* **175** (2005) 129-255.
76. Lovell P A, El-Aasser M S, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, (1997).
77. Cunningham M F, *Living/Controlled Radical Polymerization in Dispersed Phase Systems*, *Prog. Polym. Sci*; **27** (2002) 1039-1067.
78. Matyjaszewski K y Davis R, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, (2002).
79. Odian G, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, Third Edition (1991).
80. Isis Rodriguez Sanchez, *Tesis de maestría*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (2005).

81. Tobias Neuberger, Bernhard Schöpf, Heinrich Hofmann, Margarete Hofmann and Brigitte von Rechenberg Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293** (2005) 483-496.
82. Andrzej Skumiel Suitability of water based magnetic fluid with CoFe_2O_4 particles in hyperthermia *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **307** (2006) 85-90.
83. Ziolo R. F.; Giannelis E. P.; Weinstein, B. A.; O'Horo, M.; Ganguly, B. N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science*, **257** (1992) 219.
84. Wang G. and J.P. Huang "Nonlinear magnetic susceptibility of ferrofluids" *Chemical Physics Letters*, **421** (4-6), (2006) 544-548
85. Jian Y.C. Zhang L.F. and Huang J.P. " Magnetophoresis of ferrofluid in microchannel system and its nonlinear effect" *Biological Physics*, (2006) 1-18
86. Preparation and magnetic properties of nanoscale ϵ -Fe 3N particles Huang, W., Wu, J., Guo, W., Li, R., Cui, L., *Journal of Alloys and Compounds* **443** (1-2), (2007) 48-52
87. Sailer, R.A., Jeppson, P.J., Caruso, A.N., Jarabek, E.L., Sandstrom, J.A., Al-Badri, Z., Grier, D.G., Schulz, D.L. "High-permeability particles for magnetic composites" *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **906** (2005) 20-25.
88. Fischer, B., Wagner, J., Schmitt, M., Hempelmann, R. "Tuning the relaxation behaviour by changing the content of cobalt in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrofluids" *Journal of Physics Condensed Matter*, **17**, (50) (2005) 7875-7883.
89. Park, S.I., Vinh, L.K., Kim, J.H., Kim, C.O. "On the characterization of magnetic and nanometric $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O} \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3$ composites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304** (1) (2006) e409-e411.
90. Jeppson, P., Sailer, R., Jarabek, E., Sandstrom, J., Anderson, B., Bremer, M., Grier, D.G., Chrisey, D.B. "Cobalt ferrite nanoparticles: Achieving the superparamagnetic limit by chemical reduction" *Journal of Applied Physics*, **100** (11) (2006) 114324.
91. L.A. García-Cerda, R. Chapa-Rodríguez and J. Bonilla-Ríos "In situ synthesis of iron oxide nanoparticles in a styrene-divinylbenzene copolymer" *Polymer Bulletin*, **58** (2007) 5-6.

92. Bystrzejewski, M., Rummeli, M.H. "Novel nanomaterials for prospective biomedical applications: Synthesis, structure and toxicity" *Polish Journal of Chemistry* **81** (7) (2007) 1219-1255.
93. Huang, Wei., Wu, J., Guo, W., Li, R., Cui, L. "Preparation and magnetic properties of nanoscale ϵ -Fe₃N particles" *Journal of Alloys and Compounds* **443**, 1-2, (2007) 48-52.
94. Ruben Saldivar Guerrero, *Tesis doctoral*, Centro de Investigación en Química Aplicada (2004).
95. Karina *Tesis de Maestría*, Centro de Investigación en Química Aplicada (2003).
96. *Patente* US-1439031 George W. Reimers y Sanaa E. Khalafalla, (1976).
97. Oscar Ayala-Valenzuela, José A. Matutes-Aquino, Rebeca Betancourt-Galindo and Oliverio Rodríguez-Fernández, *ICF-9 proceedings*, (2005) 919-924.
98. R. Betancourt-Galindo, O. Ayala-Valenzuela, L.A. García-Cerda, O. Rodríguez Fernández, J. Matutes-Aquino, G. Ramos and H. Yee-Madeira, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **294** (2005) e33-e36.
99. S.I. Park, L.K. Vinh, J.H. Kim, C.O. Kim On the characterization of magnetic and nanometric Co_xFe_{1-x}O•Fe₂O₃ composites *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304** (2006) e409-e411
100. O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo, L.A. García-Cerda, O. Rodríguez Fernández, P.C. Fannin, A.T. Giannitsis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **294** (2005) e37-e41.
101. Ayala Valenzuela O., Matutes Aquino J., Betancourt Galindo R., Rodríguez Fernández O., P.C. Fannin and A.T. Giannitsis, *Journal of Applied Physics*, **97** (2005) 10Q914-1-3.
102. R.H. Kodama; *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 359-372.
103. S. Chikazumi, "*Physics of Magnetism*"; pp. 128-159; Edited by Robert E. Kreiger Publishing Company, Inc., John Willey and Sons, Inc., United States (1964).
104. Kinsella L., *tesis de maestría*, Univ. of Dublin-Trinity College Library, Dublin (1998).
105. Fannin P.C., Martin C.N., Socoliuc V., Istratuca G.M., Giannitsis A.T., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (2003) 1227.
106. Fannin P.C., Perov P.A., Charles S.W., *J. Phys. D: App. Phys.*, **32** (1999) 1583.

107. Oscar Ayala Valenzuela, P. C. Fannin, Rebeca Betancourt Galindo, Oliverio Rodríguez Fernández and José Matutes Aquino, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311** (2007) 111-113.
108. A. Aharoni, "Susceptibility Resonance and Magnetic Viscosity", *Physical Review B*, **46** (1992) 5434.
109. Fannin P.C., Perov P.A., Charles S.W., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 18, (1999) 2367.
110. M. M. Woolfson, "*An introduction to X ray Crystallography*" Cambridge University press, (1970).
111. L. Fuentes y Manuel Reyes "Mineralogía Analítica" Textos Universitarios, Universidad Autónoma de Chihuahua, (2002).
112. B. Arcondo, Material del curso "Espectroscopía Mössbauer aplicada al estudio de materiales", Facultad de Ingeniería, UBA (2002).
113. Agilent Technologies, *Impedance Measurement Handbook*, segunda edición, (2000).
114. Hewlett Packard, *HP 8753C Network Analyser, User's Guide and Quick Reference*, segunda edición, (1990).
115. Roberts S., von Hippel A.R., *J. App. Phys.*, **17** (1946) 610.
116. Scaife B.K.P., *Complex Permittivity*, English University Press, London, (1971).
117. Fannin P.C., Relihan T., Charles S.W., *Physical Review B*, **55**, 21 (1997) 4423.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	16
Figura 2.	16
Figura 3.	18
Figura 4.	18
Figura 5.	21
Figura 6.	32
Figura 7.	33
Figura 8.	34
Figura 9.	39
Figura 10.	41
Figura 11.	43
Figura 12.	44
Figura 13.	45
Figura 14.	46
Figura 15.	47
Figura 16.	56
Figura 17.	59
Figura 18.	66
Figura 19.	67
Figura 20.	70
Figura 21.	72

Figura 22.	74
Figura 23.	75
Figura 24.	76
Figura 25.	77
Figura 26.	79
Figura 27.	81
Figura 28.	83
Figura 29.	86
Figura 30.	87
Figura 31.	88
Figura 32.	89
Figura 33.	89
Figura 34.	93
Figura 35.	94
Figura 36.	95
Figura 37.	95
Figura 38.	97
Figura 39.	98
Figura 40.	99
Figura 41.	100
Figura 42.	101
Figura 43.	102
Figura 44.	106
Figura 45.	108

Figura 46.	109
Figura 47.	110
Figura 48.	111
Figura 49.	112
Figura 50.	113
Figura 51.	116
Figura 52.	149
Figura 53.	154

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	80
Tabla 2.	84
Tabla 3.	90
Tabla 4.	91
Tabla 5.	102
Tabla 6.	104
Tabla 7.	105

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolos derivados del latín

Símbolo	Descripción	Unidades S.I.
$C(\omega)$	Capacitancia	F
C	Constante de Curie	K
D	Coeficiente de difusión	Hz
d^*	Diámetro critico al cual aparece la resonancia	m
e	Constante de Euler igual a 2.718281828	-
E_0	Amplitud del campo eléctrico alterno	V/m
f	Frecuencia	Hz
f_{\max}	Frecuencia correspondiente a un máximo de pico en el espectro de χ''	Hz
f_{res}	Frecuencia de resonancia	Hz
g	Factor de Landé	-
$h(t)$	Campo magnético alterno	A/m
h	Constante de Plank, igual a $6.6260755 \times 10^{-34}$	J s
\hbar	Constante de Plank normalizada, igual a $h/2\pi$	J s
\hat{h}	Vector unitario en dirección del campo magnético externo	-
$H_a(t)$	Campo magnético externo	A/m
H	Campo magnético	A/m
H_0	Amplitud del campo magnético alterno	A/m
H_s	Valor de campo magnético estático	A/m
H_A	Campo de anisotropía interno	A/m
H_{cons}	Parte conservativa del campo efectivo de disipación	A/m
H_R	Campo de interacción	A/m
H_s	Campo magnético estático intenso	A/m
I_2	Iniciador	-
I^\bullet	Radical del iniciador	-
I_R	Corriente atreves de los conductores de una celda coaxial	A
i	Unidad imaginaria	-

J	Momento angular total del electrón	Kg m ² /s
K	Constante de anisotropía	j/m ³
k _B	Constante de Boltzmann, igual a 1.380658 x 10 ⁻²³	J/K
k _d	Descomposición del iniciador	-
k _i	Iniciación de cadena	-
k _p	Iniciación de cadena	-
k _{t,c,d}	Terminación de cadena	-
k _v	Transferencia de cadena	-
L	Momento angular orbital del electrón	Kg m ² /s
L, l,	Longitudes	m
L(ξ _m)	Función de Langevin	-
L(ω)	Inductancia	H
m̂	Vector unitario en dirección de μ _m o M _s	-
m _e	Masa del electrón, igual a 9.1093897 x 10 ⁻³¹	kg
M	Monómero	-
M(ω)	Magnetización compleja	T
M	Magnetización longitudinal	T
M ⁰	Valor de la magnetización longitudinal en equilibrio	T
M _s	Magnetización de saturación de un material ferromagnético	T
M _S ^F	Magnetización de saturación de un ferrofluido	T
N	Densidad de partículas	Partículas/m ³
N _x ,N _y ,N _z	Factores de desmagnetización (sub-letra define la dirección)	-
n	Numero entero	-
n̂	Vector unitario en la dirección de la anisotropía uniaxial	-
P	Polímero	-
P(K)	Función de distribución de probabilidad de la constante de anisotropía K	-
P(r _m)	Función de distribución de probabilidad del radio magnético r _m	-
P(ω)	Polarización compleja	F V/m ²
q _e	Carga del electrón, igual a 1.60217733 x 10 ⁻¹⁹	Cb

R	Resistencia	Ω
R_{in}	Resistencia de entrada	Ω
R_i^*	Radical de longitud de cadena i	-
R_1, R_2	Radio	m
r	Vector posición	m
r_m	Radio magnético de una partícula	m
r_p	Radio hidrodinámico de una partícula (radio total incluyendo la capa de surfactante)	m
S	Agente de transferencia	-
S	Momento angular del espín del electrón	$\text{Kg m}^2/\text{s}$
S_p	Área superficial de partícula	m^2
T	Temperatura absoluta	K
t	Tiempo	s
U_A^u	Densidad de energía de anisotropía uniaxial	J/m^3
U_A^c	Densidad de energía de anisotropía cubica	J/m^3
V_A^u	Energía de anisotropía uniaxial	J
V_A^c	Energía de anisotropía cubica	J
V_A^{sh}	Energía de anisotropía de forma	J
V_A^{su}	Energía de anisotropía de superficie	J
v_m	Volumen magnético de partícula	m^3
v_p	Volumen hidrodinámico de partícula (volumen de partícula total)	m^3
$W(r,t)$	Función de densidad de probabilidad de posición	-
X_{in}	Reactancia de entrada	Ω
$X(\omega)$	Reactancia	Ω
$Z(\omega)$	Impedancia	Ω
Z_0	Impedancia característica de una línea de transmisión	Ω
Z_{in}	Impedancia de entrada	Ω
Z_R	Impedancia de entrada de la celda con la muestra presente	Ω

Símbolos Griegos

α_0	Factor de atenuación de una línea de transmisión	-
α_d	Parámetro de amortiguamiento	-
β	Parámetro de ancho de la función de distribución de Nakagami	-
β_0	Coefficiente de fase de una línea de transmisión	-
Γ	Torque	N m
γ	Razón giromagnética	$T^{-1}s^{-1}$
$\varepsilon(\omega)$	Permitividad dieléctrica compleja relativa	-
ε_0	Constante dieléctrica del vacío, igual a $8.854187818 \times 10^{-12}$	F/m
ε_s	Permitividad dieléctrica estática (a frecuencia $\omega=0$)	-
ζ	Coefficiente de arrastre	N s m
η_h	Viscosidad hidrodinámica	N s/m ²
η_m	Viscosidad magnética	N s/m ²
θ	Angulo entre el momento magnético de una partícula y el eje fácil o entre el momento magnético y el eje del campo magnético	rad
φ	Coordenada polar	rad
λ	Longitud de onda	m
$\mu(\omega)$	Permeabilidad relativa	-
μ_0	Permeabilidad absoluta del vacío, igual a $1.256637061 \times 10^{-6}$	H/m
μ_B	Magnetón de Bohr, igual a 1.165×10^{-29}	Wb m
μ_e	Momento dipolar eléctrico	Cb m
μ_m	Momento magnético de una partícula	Wb m
μ_s	Momento magnético de espín del electrón	Wb m
ξ_m	Razón de la energía magnética a la energía térmica	-
σ	Razón de la energía de anisotropía a la energía térmica	-
σ_*	Valor crítico de σ para igualar los tiempos de relajación de Néel y de Browniana	-
σ_K	Desviación estándar normalizada (con respecto al promedio de K) de la constante de anisotropía, K, de partícula	-
σ_r	Desviación estándar normalizada (con respecto al radio promedio) del radio de partícula	-
$\tau_{ }$	Constante de tiempo paralelo	s

τ_0	Decaimiento del tiempo de precesión	s
τ_B	Tiempo de relajación Browniana	s
τ_D	Tiempo de relajación de Debye	s
τ'_D	Tiempo de difusión de rotacional interna	s
τ_{eff}	Tiempo efectivo de relación	s
$\tau_{\perp}^{\text{eff}}$	Tiempo efectivo de relajación transversal	s
τ_N	Tiempo de relajación de Néel	s
τ_s	Constante de tiempo en serie	s
ϕ	Coordenada azimutal	rad
$\chi(\omega)$	Susceptibilidad magnética compleja	-
$\chi'(\omega)$	Componente real de la susceptibilidad magnética	-
$\chi''(\omega)$	Componente imaginaria de la susceptibilidad magnética	-
χ_{\parallel}	Susceptibilidad paralela a la dirección de un campo externo	-
χ_{\perp}	Susceptibilidad perpendicular a la dirección de un campo externo	-
χ_0	Susceptibilidad magnética estática (a frecuencia $\omega=0$)	-
χ_{∞}	Susceptibilidad magnética a alta frecuencia ($\omega \rightarrow \infty$)	-
$\chi_e(\omega)$	Susceptibilidad eléctrica compleja	-
χ_0^e	Susceptibilidad eléctrica estática (a frecuencia $\omega=0$)	-
χ_{∞}^e	Susceptibilidad eléctrica a alta frecuencia ($\omega \rightarrow \infty$)	-
ψ	Angulo o fase	rad
ω	Frecuencia angular	rad/s
ω_L	Frecuencia angular de Larmor de la resonancia giromagnética	rad/s
ω_{max}	Frecuencia angular	
ω_{pre}	Frecuencia de precesión angular	
ω_{res}	Frecuencia de resonancia ferromagnética angular	rad/s

Sistema Internacional de Unidades

A	Ampere	J	Joule	T	Tesla
Cb	Coulomb	K	Grados Kelvin	V	Volt
°C	Grado Celsius	Kg	Kilogramo	Wb	Weber
F	Faradio	m	Metro	Ω	Ohm
H	Henrio	N	Newton		
Hz	Hertz	s	Segundo		

APÉNDICES

APÉNDICE A. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La caracterización de las nanopartículas, fluidos magnéticos y látex magnético se llevó a cabo utilizando diversas técnicas entre las cuales destacan: difracción de rayos-X, difracción de luz de bajo ángulo, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, microscopía óptica, análisis termogravimétrico, espectroscopía Mössbauer, magnetometría de muestra vibrante y susceptometría ac.

A.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos-X, DRX, se pueden identificar las fases cristalográficas presentes, caracterizar sus estructuras cristalográficas, determinar los parámetros de red y el tamaño de partícula en el caso de materiales cristalinos, se puede evaluar la presencia de defectos y de tensiones internas. Para una descripción detallada pueden consultarse las referencias [110] y [111].

Las propiedades físicas de los materiales magnéticos nano-estructurados dependen fuertemente del tamaño de partícula, por lo que su determinación es de considerable interés para la interpretación de otros resultados.

A.1.1 Determinación de tamaño de grano por DRX

Los espectros teóricos de materiales formados por cristales grandes y sin tensiones presentan líneas de difracción estrechas, mientras que los espectros experimentales de los materiales nanocristalinos muestran picos de difracción ensanchados en ángulo θ . Estos

ensanchamientos tienen, además de la contribución por el instrumental, contribuciones por efecto de la deformación y por el tamaño finito de cristalita o dominio de difracción coherente. La contribución del instrumental se corrige comparando el espectro de la muestra con otro correspondiente a un patrón, en este trabajo se usó alúmina cristalina pura (Al_2O_3). Luego de corregida la contribución del instrumental, la forma y el ancho del perfil queda determinado por el tamaño medio y distribución de tamaños de cristalita, por las tensiones residuales y los defectos estructurales que puedan presentar.

El tamaño de partícula promedio fue calculado usando los picos de difracción con la fórmula de Scherrer que se muestra a continuación:

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta - \beta_1)\cos\theta} \quad (\text{A.1.1.1})$$

donde D es diámetro promedio de partícula, β es el ancho a la intensidad media del pico de difracción, β_1 representa el ancho a la intensidad media debido al ensanchamiento instrumental, λ es la longitud de onda de los rayos-X, y θ es el ángulo de difracción. Para la determinación del tamaño de partícula se consideró la reflexión del plano (311).

Mucho se ha discutido acerca de los métodos de determinación de tamaño de partícula por DRX. Cuando se determina el tamaño de partícula mediante cualquier técnica de difracción debe tenerse en cuenta que éste puede no coincidir con el tamaño físico de una partícula; especialmente en el caso de las nanopartículas, dada la cantidad de defectos que suelen tener y en los que es muy elevada la proporción de átomos en los bordes de partícula.

La aplicación de la fórmula de Scherrer (1918) es muy controvertida ya que parte de hipótesis sumamente restrictivas [83]. Asume que la partícula es perfectamente monocristalina y toma en cuenta la forma sólo a través de la constante que se supone responde a la geometría de la partícula, y que puede ser una aproximación burda si las partículas nanométricas muestran simetrías peculiares. Además tampoco da cuenta de la

distribución de formas y tamaños de partícula que no son necesariamente unimodales, ni con distribución gaussiana. La distribución de tamaños y la forma de las partículas son el resultado de la historia de la muestra, de su preparación y de los tratamientos a los que ha sido sometida. En este trabajo se usaron los resultados de tamaño de partícula como criterio de comparación de muestras de composiciones similares sometidas a los mismos tratamientos, y se complementaron con imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los espectros de difracción mostrados en esta tesis fueron realizados a temperatura ambiente con un difractómetro marca Siemens, modelo D-5000 con goniómetro horizontal en geometría θ - 2θ . En este instrumento los rayos-X se generan por la excitación de átomos en un anticátodo de Cu. Empleando un monocromador de grafito se toma del espectro característico la radiación $K\alpha$, de longitud de onda $\lambda_{Cu} = 0.15405$ nm, para incidir en la muestra (condiciones de operación: 25 mA, 35 kV). Los análisis de rayos-X se realizaron en un intervalo de barrido de 10 a 80° en la escala 2θ , con una velocidad de 0.02 grados/s. Para su análisis cada muestra fué colocada en un portamuestras de acero inoxidable con una capacidad de 0.3 g.

A.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para determinar la morfología, tamaño y distribución de tamaños de partícula se utilizaron dos microscopios electrónicos de transmisión, uno de ellos marca JEOL 1200 EXII y otro marca Philips (FEI) modelo CM-200. Las muestras de los polvos fueron preparadas tomando una cantidad pequeña del material dispersándola y diluyéndola en el mismo portador para enseguida depositar una gota en la rejilla de carbón y analizarla.

A.3 Microscopía electrónica de barrido

Para determinar la morfología, tamaño y distribución de tamaños de partícula del compuesto polímero magnético se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido de última generación, uno de ellos marca JEOL modelo JSM 7401F y otro marca FEI, modelo Nova NanoSEM. Las micrografías que se obtuvieron fueron en diferentes modos de detección: electrones retrodispersados, secundarios, transmitidos, en campos tanto claros como oscuros.

Las muestras de látices fueron preparadas tomando una cantidad pequeña del material, se dispersaron y diluyeron en agua, enseguida se depositó una gota en una rejilla de carbón y se analizó.

A.4 Microscopía óptica

Para observar el comportamiento del látex aplicando un campo magnético se utilizó un microscopio óptico Olympus modelo BX. La muestra se preparó depositando una gota del látex magnético sobre un portaobjetos, en los extremos de éste se colocaron un par de magnetos los cuales ayudan a observar la orientación de las partículas en el látex.

A.5 Espectroscopía Mössbauer

Esta técnica permite reconocer y caracterizar el entorno químico y magnético de átomos sonda en una muestra a través de la variación que experimentan sus niveles nucleares al variar los entornos [112].

En este trabajo de tesis se empleó un espectrómetro con fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh en configuración de transmisión y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Una introducción teórica circunscripta a las características del equipo empleado se puede encontrar en las referencias [84] [85] y [86].

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en transmitancia usando un espectrómetro Wissel Scientific Instruments con una fuente con actividad de 25 mCi en la modalidad de velocidad constante. El espectrómetro fué previamente calibrado usando un estándar de $\alpha\text{-Fe}$.

A.6 Magnetometría de muestra vibrante

Las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos se realizaron en dos magnetómetros de muestra vibrante, uno marca L.D.J. modelo 9600 y otro Lakeshore 7300, aplicando un campo máximo de 15,000 Oe. El material en estudio se coloca en un portamuestras centrado entre las dos piezas polares de un electroimán.

Una barra vertical conecta al portamuestras con un transductor colocado en la parte superior del electroimán. El transductor convierte una señal sinusoidal de corriente alterna, provista por un circuito localizado en el gabinete de control, en un movimiento lineal vertical de la barra, sometiendo a la muestra a un movimiento sinusoidal en un campo magnético uniforme. Si la muestra es magnética, éste campo magnético constante magnetizará a la muestra, alineando los dominios magnéticos o los espines magnéticos individuales, en la dirección del campo aplicado.

Las líneas magnéticas emanadas por la muestra “cortan” las espiras de dos pares de bobinas detectoras, se induce una fuerza electromotriz (f.e.m.) que es llevada a un amplificador de amarre de fase. La barra de vibración lleva también un espécimen de referencia en la forma de un pequeño imán permanente cerca de la parte superior, su campo

oscilante induce otra f.e.m. en dos bobinas de referencia. Las dos fuerzas electromotrices de los dos grupos de bobinas se comparan en el amplificador de amarre de fase y la diferencia es proporcional al momento magnético de la muestra.

El valor del campo magnético aplicado a la muestra se mide con una sonda de efecto Hall. Las señales de campo magnético y voltaje proporcional al momento magnético pasan a una tarjeta de adquisición de datos insertada en el bus de una computadora personal, en la que por medio de un software se grafican punto a punto los pares de datos correspondientes al campo y la magnetización. La gráfica de magnetización y campo magnético se muestra en la pantalla de la computadora y los datos se almacenan para su posterior análisis [1].

A.7 Técnicas de medición de impedancia

La constante dieléctrica y la permeabilidad como funciones de la frecuencia se pueden determinar fácilmente por medio de medidas de impedancia. La impedancia de un material se mide en varias frecuencias usando puentes autobalanceados, analizadores de redes y analizadores de impedancia. Ningún método de medida puede cubrir la gama completa de frecuencias de algunos Hertz (Hz) hasta frecuencias de microondas. Cada método tiene un intervalo de frecuencias para las cuales es el más apropiado [87,88, 113].

El método del analizador de redes para medir impedancia en fluidos magnéticos ofrece como ventaja un amplio intervalo de frecuencias de operación mientras que su principal desventaja es el estrecho intervalo de valores de impedancia que puede medir, esto es, la impedancia a medir debe ser muy parecida a la impedancia característica del equipo. El analizador de redes Agilent 8753ES tiene un intervalo de operación de 30 kHz a 6 GHz; tiene un segundo puerto de medición y puede operar en dos diferentes modos, transmisión y reflexión; en el modo de transmisión se transmite una señal de microondas conocida a través de un puerto hacia la celda de medición y la señal afectada por la muestra se puede detectar en el segundo puerto. En el modo de reflexión las señales transmitida y reflejada se pueden

emitir y detectar por un mismo puerto; el método de transmisión es complejo en términos de operación, ya que requiere de calibraciones individuales en ambos puertos, además de análisis de datos para calcular la permitividad y permeabilidad. Para la elaboración de esta tesis fue utilizado el método de reflexión. Ahora se describe el funcionamiento general de la técnica y algunos detalles importantes, el principio de operación básico de la técnica, desarrollo de ecuaciones y análisis va más allá de los objetivos de la tesis, por lo cual se han omitido y se puede consultar dicha información en la referencia [70].

El analizador de redes calcula automáticamente la impedancia de la muestra y despliega las gráficas de las partes real e imaginaria en su pantalla. Las mediciones de la parte real e imaginaria versus frecuencia se almacenan temporalmente en la memoria del equipo como una colección de pares de datos y después se envían a una computadora personal vía puerto de comunicación paralela estándar a través del bus de interface de propósito general (GPIB, siglas en inglés), para ser almacenados permanentemente y después analizarlos.

El método de la línea de transmisión, sin embargo, tiene sus limitantes, debido al hecho de que la profundidad de la muestra tiene que ser pequeña en comparación a la longitud de onda de funcionamiento, materiales con valores altos de ϵ o μ requieren muestras muy finas para medir hasta frecuencias de GHz. Además el método no es muy exacto para la medición de materiales con bajas pérdidas, que requieren muestras gruesas (es decir, una buena fracción de longitud de onda, para medir la componente de pérdidas de manera exacta). Los ferrofluidos base queroseno y parafina, tienen constantes dieléctricas relativamente bajas ($\epsilon= 2-3.5$) con componentes de pérdida grandes en sus permeabilidades a través del espectro de la frecuencia, y el método de la línea de transmisión proporciona mediciones satisfactorias hasta 20 GHz. Para los ferrofluidos base agua, que tienen un valor grande de constante dieléctrica (aproximadamente 65-80), la técnica de la línea de transmisión está limitada a una frecuencia de 3 GHz.

A.7.1 Medición de la constante dieléctrica y de la permeabilidad por medio de la técnica de la línea de transmisión coaxial.

Las mediciones de la constante dieléctrica y permeabilidad en función de la frecuencia se pueden determinar fácilmente por medio de la técnica de la línea de transmisión coaxial. Se puede utilizar una celda cilíndrica, como la que se describe en las secciones posteriores, para mediciones de banda ancha. Cuando la celda se comporta como inductor, la capacitancia no contribuye mucho porque es pequeña comparada con la inductancia y cuando la celda se comporta como condensador, la inductancia no contribuye porque es pequeña comparada con la capacitancia.

La celda cilíndrica forma el extremo de la línea de transmisión. La calibración se realiza en el plano superior de la celda. La referencia se toma en el extremo de la línea coaxial, así la parte restante de la línea se considera como una parte del puerto de medición del equipo, y su impedancia asociada (50Ω) no contribuye a la impedancia medida. La celda se comporta como inductor cuando se ponen en cortocircuito los conductores cilíndricos internos y externos y se comporta como condensador cuando los conductores están en circuito abierto.

Agilent cuenta con adaptadores en cortocircuito y circuito abierto, para el conector de 7 milímetros y puede funcionar suficientemente bien hasta 40 GHz. El adaptador en corto asegura una conexión perfecta entre los conductores. El adaptador abierto asegura que ninguna capacitancia parásita aparezca en el borde de la celda en circuito abierto.

El método de calibración se explica ahora. El instrumento Agilent 8753ES, como cualquier otro analizador de redes, requiere de ser calibrado cada vez que se inicie una nueva medición o cuando se cambie la configuración de medición. En mediciones a niveles de radio frecuencias, cualquier cambio en las condiciones de operación del instrumento, tales como, temperatura ambiental, humedad, frecuencia de la línea, etc., pueden afectar la

precisión de la medición significativamente. Además, los circuitos eléctricos de medición tienen términos de error (como admitancia residual e impedancia residual) mientras que las cuatro resistencias R en el circuito de medición no tienen exactamente el mismo valor de impedancia. De hecho, los valores de impedancia calculados de las ecuaciones previas para Z_x no corresponden exactamente con el valor de impedancia actual del dispositivo bajo prueba (DUT). La naturaleza de un vector de medición de radio frecuencia hace suficientemente difícil mantener calibrado el equipo por un periodo de tiempo largo. Por lo tanto, los usuarios deben de calibrar el equipo periódicamente. La calibración se realiza mediante tres terminaciones de referencia estándares, abierto, corto y carga [114].

La compensación reduce el efecto de las fuentes de error existentes entre la muestra y el plano de calibración del instrumento. La compensación no es lo mismo que la calibración y no puede reemplazar a la calibración. Las mediciones requeridas para la compensación dependen de la precisión de la calibración, por lo tanto la compensación se debe realizar después de completar la calibración. El circuito de medición (dispositivo) conectando la muestra a prueba al puerto de medición forma parte de la muestra que mide el instrumento. Las diversas impedancias parasitas, que existen en el circuito de medición entre el puerto del equipo y el dispositivo desconocido, afectan el resultado de la medición (el error en la medición aumenta debido a la impedancia adicional). Para eliminar los errores residuales debidos al dispositivo de prueba y factores parásitos se dispone de una compensación de circuito abierto, cortocircuito y carga.

La celda cilíndrica, en la cual se deposita la muestra, se encuentra al final de la línea coaxial. El diámetro del conductor interno es de 3 mm y el diámetro del conductor externo es de 7 mm. Para obtener buena precisión, la profundidad de la muestra debe ser suficientemente larga para asegurar suficiente interacción entre la radiación incidente con el material muestra (carga desconocida), pero por otro lado la longitud de la muestra debe ser lo suficientemente pequeña para evitar efectos dimensionales [17]. En general, a más baja frecuencia de operación la profundidad de la muestra debe ser mayor para asegurar la

misma precisión en los resultados. En la práctica una sola longitud de muestra puede ser usada en más de tres décadas de intervalo de frecuencia.

En la Fig. 52-a se muestra una sección transversal representativa de la línea de transmisión con el portamuestras de longitud l . La distancia entre el puerto y la celda se denota por “ x ”. Esta línea de transmisión tiene un circuito eléctrico equivalente (Fig. 52-b) que consiste de inductores L en serie y condensadores C en paralelo.

Esta combinación LC tiene una impedancia característica $Z_0 = \sqrt{L/C} = 50 \Omega$. La celda de longitud l solamente puede comportarse como un inductor puro o condensador puro, dependiendo de la terminación. El resto de la línea (longitud x) es inductiva y capacitiva.

En la Fig. 52-c-52-d se presentan los circuitos equivalentes de la línea, cuando la celda está llena de muestra. Puesto que la muestra (DUT) tiene propiedades inductivas y capacitivas diferentes que las propiedades de la línea, la sección de longitud l tiene diferentes valores de impedancia, $R_{DUT} + i\omega L_{DUT}$ para cortocircuito y $R_{DUT} / (1 + i\omega R_{DUT} C_{DUT})$ para circuito abierto. Ésta es la impedancia que mide el analizador.

Para las mediciones se usaron celdas con longitudes $l = 3.1$ y $l = 3.3$ milímetros y fue suficiente para cubrir el intervalo de frecuencias entre 70 MHz y 6 GHz.

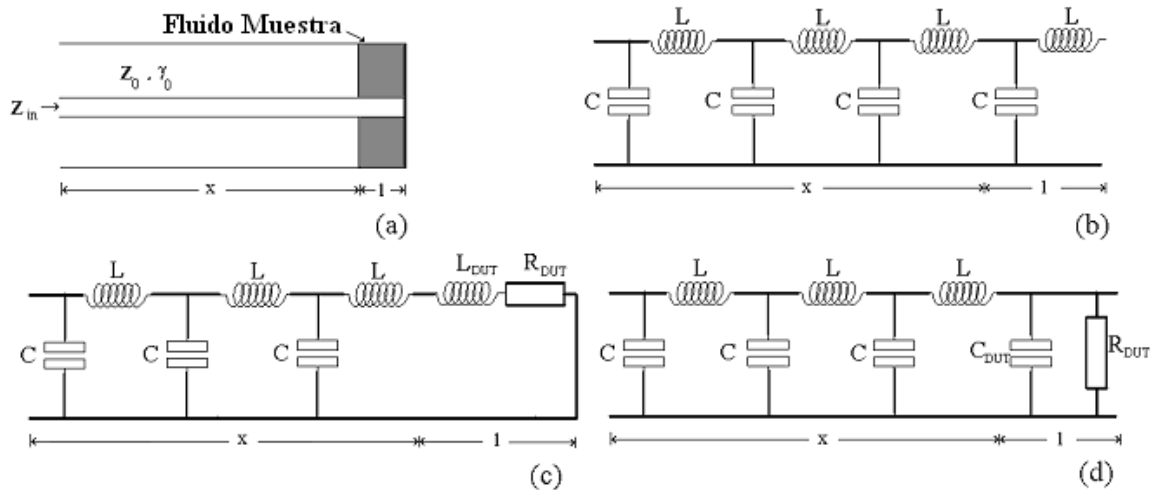


Figura 52. (a) línea de transmisión, con una celda de medición incorporada, (b) circuito equivalente de la línea de transmisión sin pérdidas (c) circuito equivalente de la línea de transmisión puesta en cortocircuito con el líquido en la celda, (d) circuito equivalente de la línea de transmisión en circuito abierto con el líquido en la celda.

Como se explicó en la sección A.7, el método de reflexión es preferible al método de transmisión [18,14]. Existen dos aproximaciones básicas a la determinación de μ y ε : (a) métodos que utilizan la descripción del circuito equivalente y (b) los métodos que buscan una solución rigurosa de las ecuaciones de campo electromagnético apropiadas para la línea coaxial. El primer método es más popular debido a su relativa simplicidad [70] y el segundo se ha restringido en gran parte por la necesidad de un desarrollo teórico previo del problema.

El modelo empleado en esta tesis relaciona la constante dieléctrica y la permeabilidad del material bajo prueba (MUT) con la impedancia de la celda llena de muestra. El instrumento mismo calcula su impedancia de una medición del coeficiente de reflexión. Se necesitan ecuaciones estables en el intervalo de frecuencia de interés y que no dependan de la posición del plano de referencia de calibración. Este método se basa en el trabajo inicial realizado por Roberts y von Hippel [115].

Este modelo requiere que la celda se llene totalmente por el ferrofluido sin burbujas de aire entre la muestra y el portamuestras. Se necesita una expresión para μ en función de la impedancia de entrada de la sección de la línea que está después del plano de calibración. Se distingue entre dos casos: (a) cuando la terminación de la celda se pone en cortocircuito y (b) cuando la celda se termina en circuito abierto.

Ahora se presentan los cálculos teóricos que correlacionan μ y ε . Estos modelos no consideran las características dieléctricas del material.

Caso (a), *terminación de la celda en cortocircuito*: El punto de partida es escribir la impedancia de entrada, Z_{in} , en el plano donde la línea de transmisión está conectada con el puerto del analizador

$$Z_{in} = \frac{V_{in}}{I_{in}} = \frac{V_R \cosh(\gamma_0 x) + Z_0 I_R \sinh(\gamma_0 x)}{I_R \cosh(\gamma_0 x) + \frac{V_R}{Z_0} \sinh(\gamma_0 x)} \quad (A.7.1.1)$$

en los términos de las características de la línea [97] y de la impedancia de la entrada, Z_R , de la celda que está situada a una distancia x del puerto del analizador

$$Z_R = \frac{1}{2\pi} i\omega\mu\mu_0 \ln \frac{R_2}{R_1} l \quad (A.7.1.2)$$

en términos del material bajo prueba (MUT), μ y de las dimensiones de la celda. Combinando estas dos expresiones podemos determinar la permeabilidad en términos de la impedancia de entrada de la línea, $Z_{in} = R_{in} + iX_{in}$, descrita por

$$\mu' = \frac{\lambda}{2\pi l} \frac{R_{in}^2 \tan(\beta_0 x) + (X_{in} - Z_0 \tan(\beta_0 x))(X_{in} \tan(\beta_0 x) + Z_0)}{(R_{in} \tan(\beta_0 x))^2 + (X_{in} \tan(\beta_0 x) + Z_0)^2} \quad (A.7.1.3)$$

y

$$\mu'' = \frac{\lambda}{2\pi l} \frac{R_{in}(X_{in} \tan(\beta_0 x) + Z_0) - (X_{in} - Z_0 \tan(\beta_0 x))R_{in} \tan(\beta_0 x)}{(R_{in} \tan(\beta_0 x))^2 + (X_{in} \tan(\beta_0 x) + Z_0)^2} \quad (A.7.1.4)$$

donde $\beta_0 = 2\pi/\lambda$ es el coeficiente de fase de la línea (la línea no presenta pérdidas, así la atenuación $\alpha_0 = 0$). Las ecuaciones anteriores se refieren al caso cuando el plano de calibración está en una posición arbitraria, x , lejos del puerto del analizador. En nuestra sistema de medición el plano de calibración es la terminación (cara superior) de la celda, así $x = -l$ $Z_{in} = R_{in} + iX_{in}$ también se puede tomar como la impedancia medida por el instrumento en el plano de la calibración, puesto que el resto de la línea es parte del puerto. Podemos calcular μ importando los datos a un programa de computadora, desarrollado en Matlab, que aplica las ecuaciones (A.7.1.3) y (A.7.1.4) para $x = -l =$ longitud de la celda.

Caso (b), *la terminación de la celda es un circuito abierto*: Después de un procedimiento similar podemos derivar la expresión de ϵ , sin correlación a μ . La terminación de la celda, aquí, es en circuito abierto. Esto se asegura de que el campo eléctrico sea grande y el campo magnético sea pequeño dentro de la muestra, a condición de que la longitud de onda dentro de la muestra sea mucho mayor que el grueso de la muestra. La constante dieléctrica se puede expresar como

$$\epsilon' = \frac{\lambda}{2\pi l} \frac{(Z_0 + X_{in} \tan(\beta_0 x))(Z_0 \tan(\beta_0 x) - X_{in}) - R_{in}^2 \tan(\beta_0 x)}{(R_{in} \tan(\beta_0 x) - X_{in})^2 + R_{in}^2} \quad (\text{A.7.1.5})$$

y

$$\epsilon'' = \frac{\lambda}{2\pi l} \frac{(Z_0 + X_{in} \tan(\beta_0 x))R_{in} + (Z_0 \tan(\beta_0 x) - X_{in})R_{in} \tan(\beta_0 x)}{(R_{in} \tan(\beta_0 x) - X_{in})^2 + R_{in}^2} \quad (\text{A.7.1.6})$$

Las ecuaciones antes mostradas para μ y ϵ son válidas solamente asumiendo que la longitud de onda es mucho mayor que el grueso de la muestra. Esta consideración generalmente no es verdad para altas frecuencias, así el comportamiento anormal ocurre por encima de los 100 MHz. La resonancia dimensional ocurre cuando la profundidad es un múltiplo impar de los cuartos de longitudes de onda. Por ejemplo a $f = 1$ GHz la longitud de onda en el agua es aproximadamente (para $\epsilon = 80$, $\mu = 1$) $\lambda = 1/(f\sqrt{\epsilon\mu\mu_0}) = 3.3$ cm, dando $\lambda/4 = 8.5$ mm que es comparable a la profundidad de la celda. Así, una secuencia de

resonancias aparecen en el espectro cada $f = 4/(n\lambda\sqrt{\epsilon\epsilon_0\mu\mu_0})$ (Hz), $n=1, 3, 5\dots$. Para el caso del agua, la resonancia ocurrirá en 1, 3, 5... GHz aproximadamente. La reducción de la profundidad de la muestra permite que se obtengan resultados confiables a más altas frecuencias. Sin embargo para el agua una profundidad mucho más pequeña de la muestra, aproximadamente 0.1 mm, se tendría que utilizar para obtener resultados confiables hasta 6 GHz. Una profundidad tan pequeña es difícil obtener en la práctica. Afortunadamente para ferrofluidos base oleica, tales como los basados en isoparafina o queroseno μ y ϵ son pequeños, así la velocidad de la propagación es grande y la frecuencia de resonancia un orden mayor que los fluidos base agua.

Para obtener resultados experimentales satisfactorios este modelo se desarrolló de una manera en la cual μ y ϵ contribuirán simultáneamente al cálculo. Incluso aquí todavía habrá restricciones, que limitarán la medición hasta 20 GHz. Éste es el valor más alto al que podemos medir usando profundidades fijas de la celda. Cuando se convierte la profundidad de la muestra en una fracción apreciable de la longitud de onda entonces, para una línea cortocircuitada, el campo eléctrico no se elimina, como considerábamos antes. Cuando esto sucede es imposible determinar μ independientemente de ϵ y viceversa. Se tienen que tomar dos grupos de mediciones de impedancia: uno con el cortocircuito de la muestra y otro con la muestra en circuito abierto.

Ambos grupos de mediciones de impedancia se manejan como un sistema de dos ecuaciones simultáneas en un programa de computadora donde se determinan μ y ϵ . Las expresiones combinadas están dadas por

$$\mu = \sqrt{(\tilde{P} + i\tilde{Q})(\tilde{X} + i\tilde{Y})} \quad (\text{A.7.1.7})$$

y

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\tilde{X} + i\tilde{Y}}{\tilde{P} + i\tilde{Q}}} \quad (\text{A.7.1.8})$$

donde \tilde{P} y \tilde{Q} denotan las partes reales e imaginarias según lo definido por

$$\frac{\mu}{\varepsilon} = \tilde{P} + i\tilde{Q} \quad (\text{A.7.1.9})$$

Todos los parámetros \tilde{P} , \tilde{Q} , \tilde{X} y \tilde{Y} se pueden determinar de las mediciones de impedancia [116].

A.7.2 Mediciones de susceptibilidad, χ , en el intervalo de frecuencias de radio y microondas y su dependencia respecto del campo polarizante.

La investigación experimental de las características de los ferrofluidos en el intervalo de alta frecuencia (más allá de 100 MHz) se ha divulgado recientemente e implica el estudio de la dependencia del campo polarizante sobre la frecuencia resonante, f_{res} [22]. Hasta el año 2004, no había un estudio detallado de la variación de χ en función del campo magnético [70].

Ha habido un progreso gradual en mediciones magnéticas de la susceptibilidad en el intervalo de frecuencias de microondas, durante la década pasada. Fannin y colaboradores [18] perfeccionaron la técnica de la línea coaxial usando analizadores de redes. Por otra parte Fannin presentó mediciones polarizadas de susceptibilidad hasta 6 GHz [22] por medio del analizador de redes HP 8753C y hasta 20 GHz con el analizador HP 8722D. También presentó mediciones para el campo externo paralelo y perpendicular al plano de la muestra [117]. Fannin y colaboradores han realizado un estudio teórico extenso por medio de las expresiones dadas en [66].

Para obtener mediciones polarizadas en el intervalo de las microondas, se tiene que aplicar un campo polarizante \mathbf{H}_s a la muestra según lo mostrado en la figura 53. La Figura 53

muestra la dirección relativa del campo alterno, $\mathbf{h}_a(x,t) = \mathbf{H}_0 \cos(\omega t + 2\pi x/\lambda)$, que se combina con el campo polarizante \mathbf{H}_s .

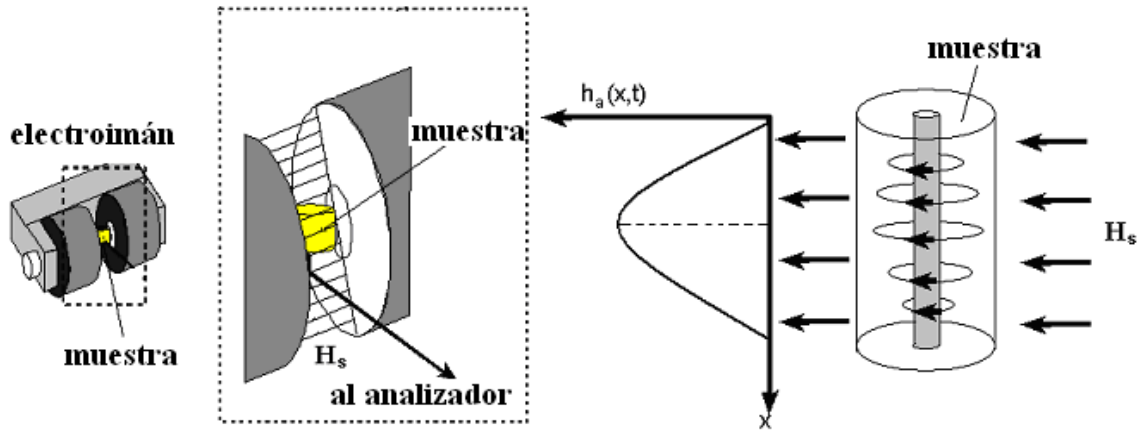


Figura 53. Disposición experimental de la técnica de la línea de transmisión y de la orientación relativa del campo polarizante externo, \mathbf{H}_s , con respecto a la muestra. El campo oscilante, $\mathbf{h}_a(t)$, es siempre concéntrico con el conductor interno.

A.7.3 Susceptibilidad magnética en función del campo polarizante en la banda de microondas.

Raikher y Shliomis [52,68] han tratado los fenómenos de resonancia en términos de las ecuaciones modificadas propuestas por Landau-Lifshitz (ecuación 2.4.10) [52], para incluir términos estocásticos y las expresiones derivadas para la susceptibilidad transversal, $\chi_{\perp}(\omega)$, que es equivalente a la componente resonante de la susceptibilidad. Sus ecuaciones fueron simplificadas posteriormente por Coffey y colaboradores (ecuación 2.4.12) [66]. La ecuación de Landau-Lifshitz es conveniente para describir el sistema solamente para valores grandes de σ , que significa que la agitación térmica no afecta grandemente al movimiento del momento, o equivalentemente la barrera energética interna es muy grande ($Kv_m \gg k_B T$), de modo que la rotación del momento magnético con respecto a la partícula (relajación de

Néel) no cambie por períodos largos de tiempo (es decir, asumamos que μ_m se bloquea) y el único cambio de la dirección de μ_m sea debido a la precesión dentro de la partícula. Por lo tanto todos los cambios en la orientación de μ_m son determinados por el movimiento rotatorio de la partícula. Cuando la fuerza del campo magnético externamente aplicado es fuerte el σ eficaz llega a ser grande y solamente el mecanismo de la resonancia está presente (se bloquea el mecanismo de Néel).