



UBA

Universidad de Buenos Aires

Argentina virtus robur et studium

Nanopartículas magnéticas: preparación y algunas aplicaciones

Dra Silvia E. Jacobo

Facultad de Ingeniería
Universidad de Buenos Aires
ARGENTINA



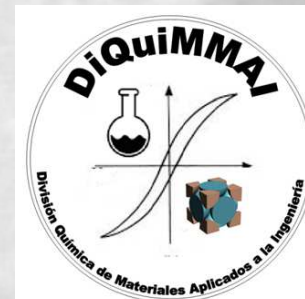
**FACULTAD
DE INGENIERIA**

Universidad de Buenos Aires



INTECIN

Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería
"Ing. Hilario Fernández Long"



Nanopartículas magnéticas: preparación y algunas aplicaciones

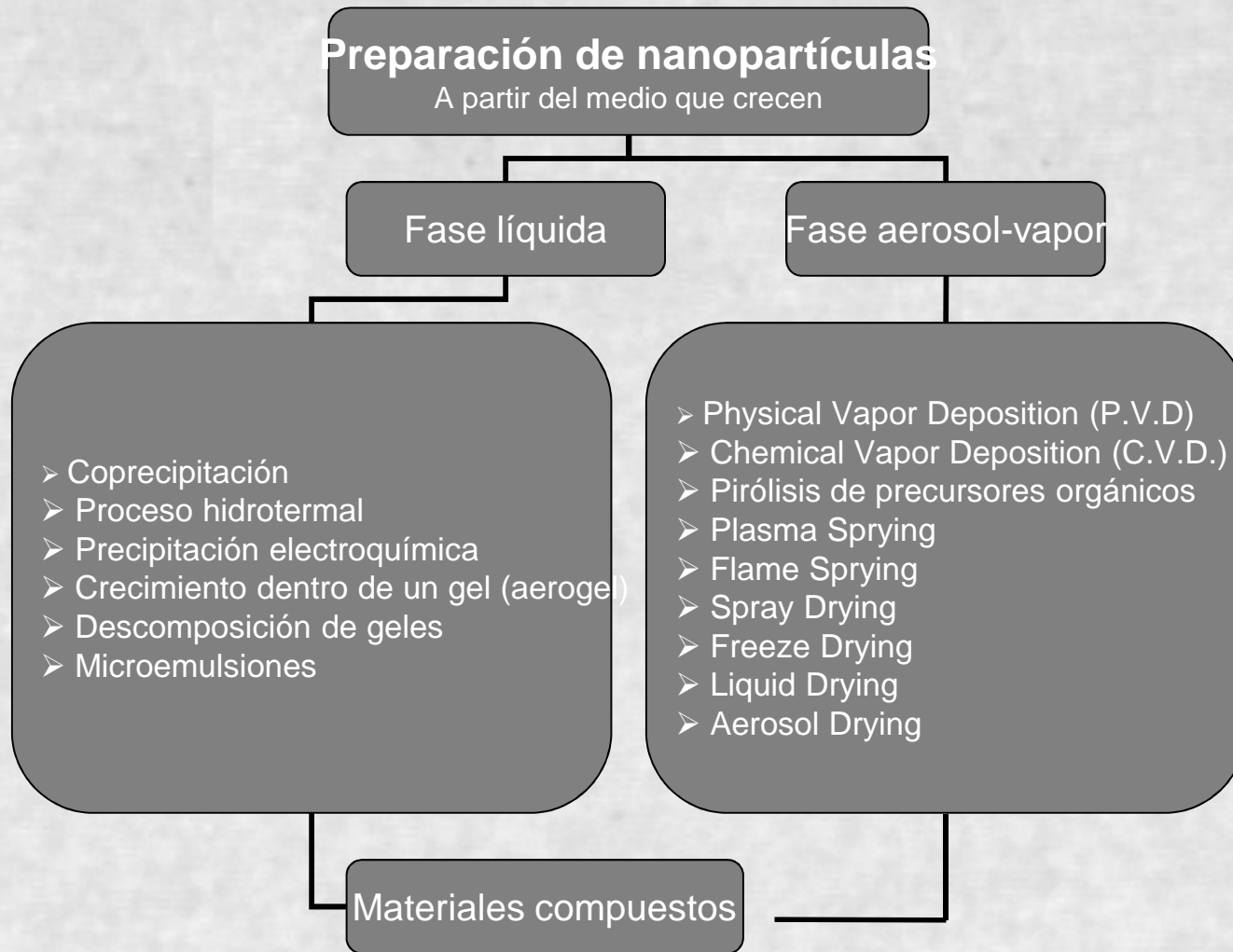
1.- Métodos generales de preparación de MNPs

2.- Caracterización de las MNPs

3.- Algunos conceptos químicos relacionados con la preparación y estabilización de MNPs

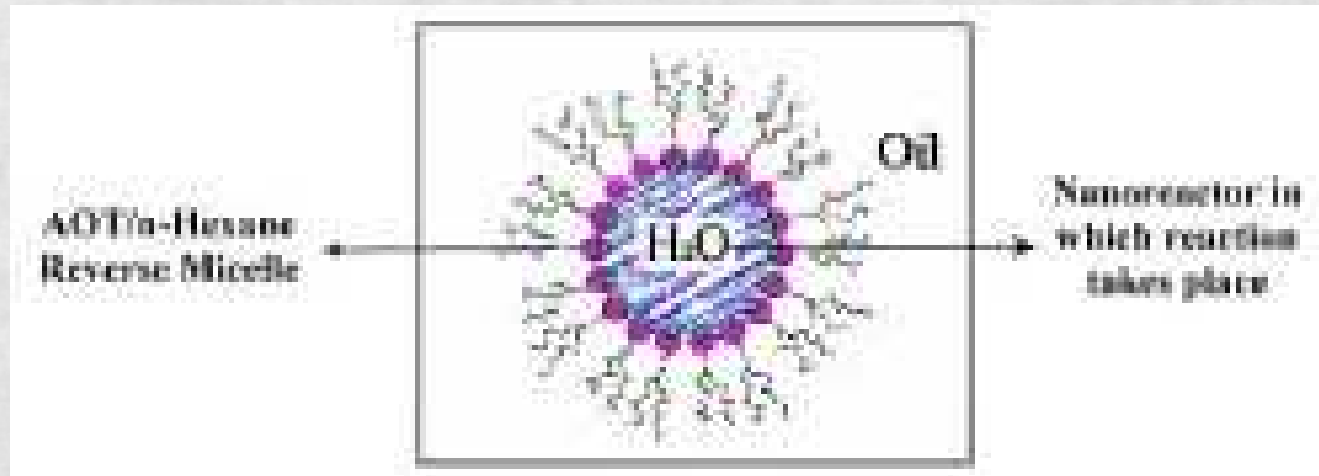
4.- Ejemplos de preparaciones experimentales de MNPs en nuestro Laboratorio: coprecipitación, sol-gel, autocombustión, molienda mecánica

➤ 1. Métodos generales de preparación de MNPs





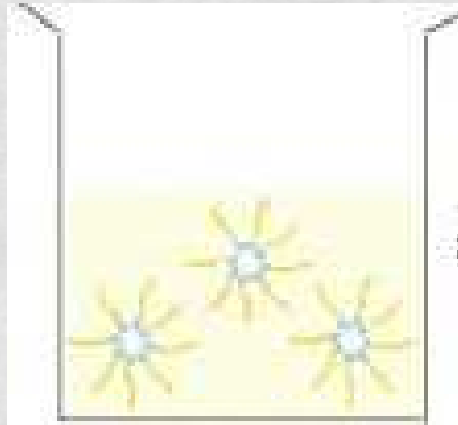
Nanopartículas de magnetita: a partir de microemulsiones w/o



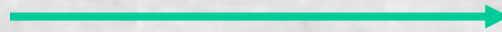
Estructura de una micela inversa obtenida disolviendo AOT (surfactante) en n-hexano. La parte interna de la micela es hidrofílica y puede disolver compuestos solubles en agua. El tamaño de la gota de agua (interna) se puede controlar a través del parámetro W_o ($W_o = \frac{[\text{agua}]}{[\text{surfactante}]}$)

AOT: dioctil sulfosuccinato de sodio

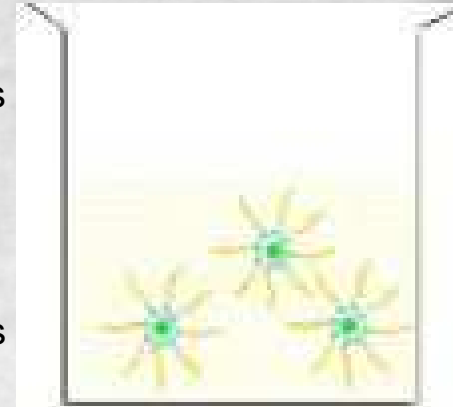
Nanopartículas de magnetita: a partir de microemulsiones w/o



1) Al sistema AOT/hexano se agregan sales de Fe (II y III) y NaOH (micelas inversas)



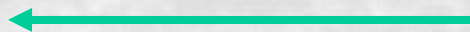
2) Agitación por 4 horas a 4°C en atmósfera inerte hasta la formación de las nanopartículas



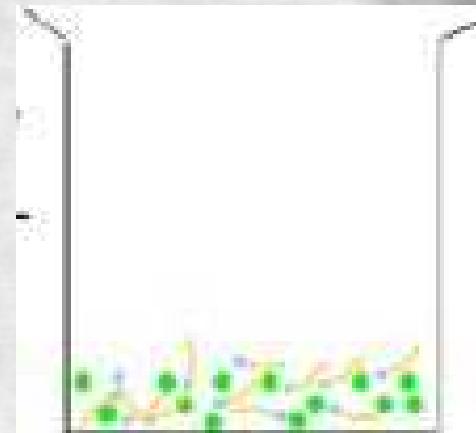
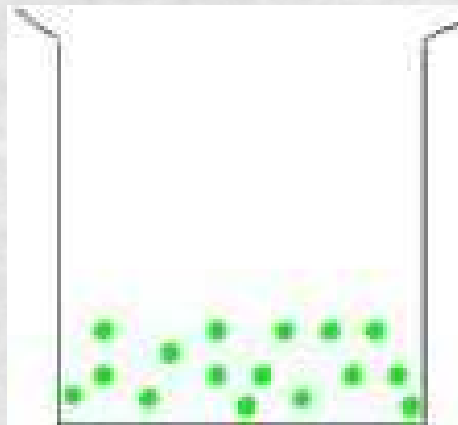
3) Evaporación del solvente a presión reducida



4) Disolución en una mezcla acetona/metanol (9:1) para separar las partículas del AOT

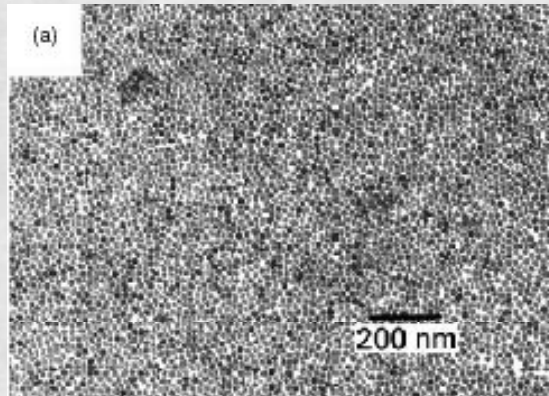


5) Dispersión en agua



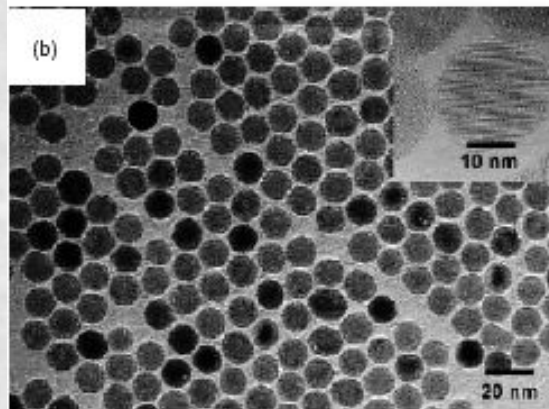


Nanopartículas de maghemita: pirólisis de precursores orgánicos



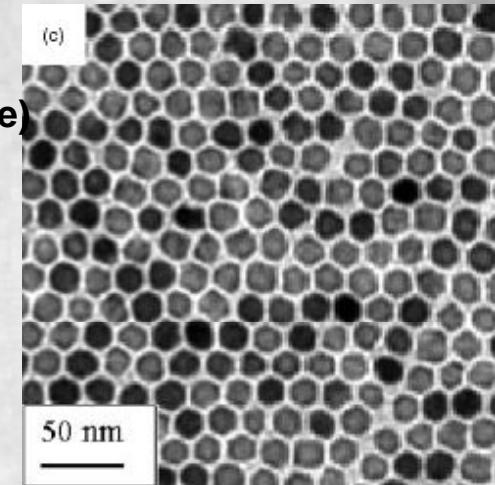
a) FeCup_3
(cup = N-nitrosophenylhydroxylamine)

Rockenberger et al, 1999
J.Am.Chem.Soc (121) 11595



b) $\text{Fe}(\text{CO})_5$
(carbonil hierro)

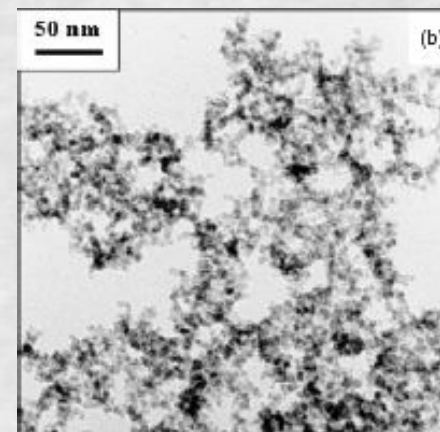
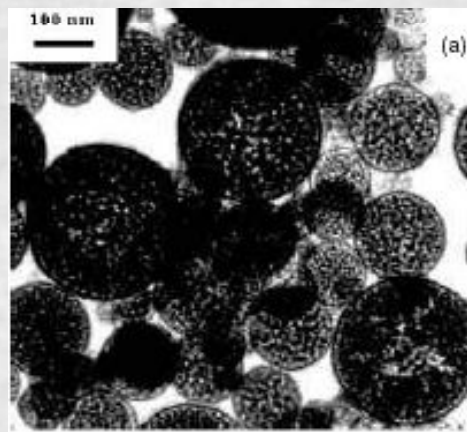
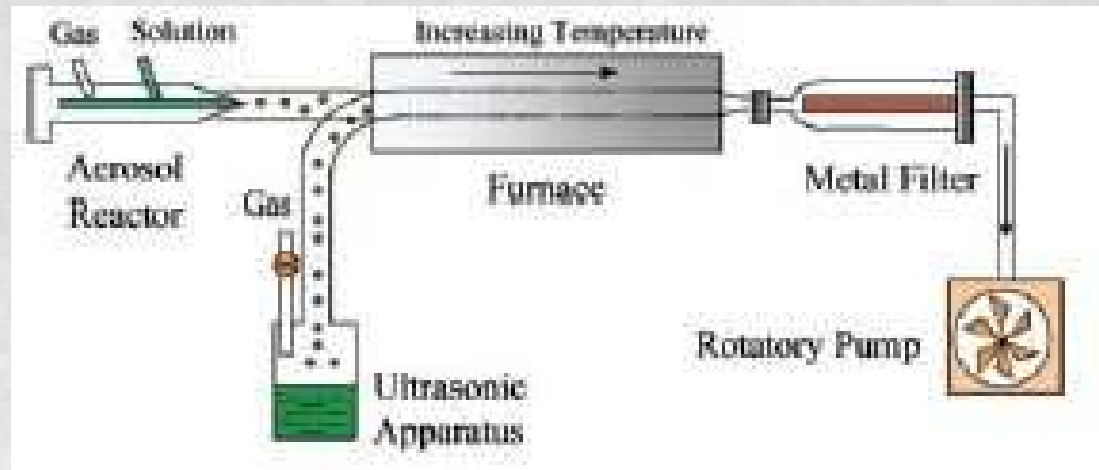
Hyeon et al, 2001 J.Am.Chem.
Soc (123) 12798



c) $\text{Fe}(\text{III})(\text{acac})_3$
(acac=acetylacetonato)

Shen et al, 2002 J.Am.Chem.
Soc (124) 8204

Laser pyrolysis



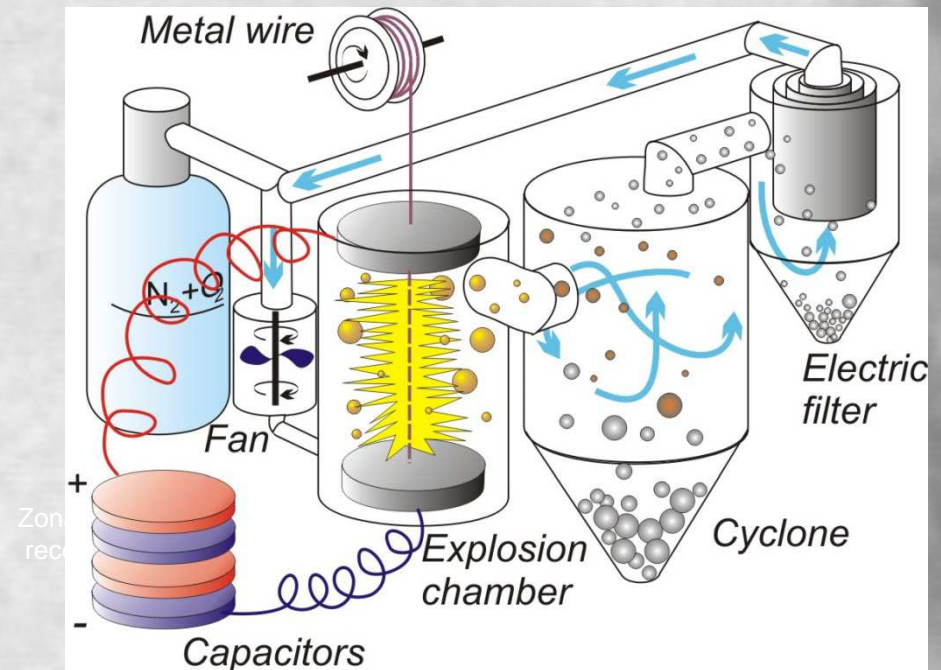
Pecharroman et al, 1995 Phys.Chem.Min (22)21

Morales et al, 1999 Chem.Mater.(11)3058

Energia Ambiente e Innovazione / Anno 2011 / n. 4-5/2011 Luglio-Ottobre 2011 / Synthesis of nanoparticles by laser pyrolysis: from research to applications

Explosión eléctrica de alambres metálicos (EEW)

- El método se basa en la vaporización de un Me por medio de una cte eléctrica
- En la cámara de explosión el alambre de 0.1 – 0.5 mm de diámetro es sobrecalentado hasta 10^4 K durante con un voltaje de 5 kV
- El material de vaporiza inmediatamente y estos vapores son arrastados por el gas portador
- La nube de vapor se expande, se enfría y las nanopartículas esféricas se condensan
- La mezcla de gas oxidante (N_2+O_2) es el que transforma las MNPs en óxidos y el gas de arrastre es (N_2 or Ar)

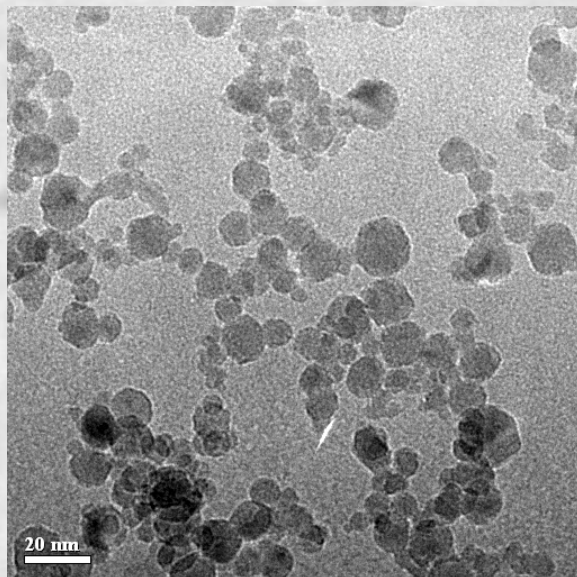
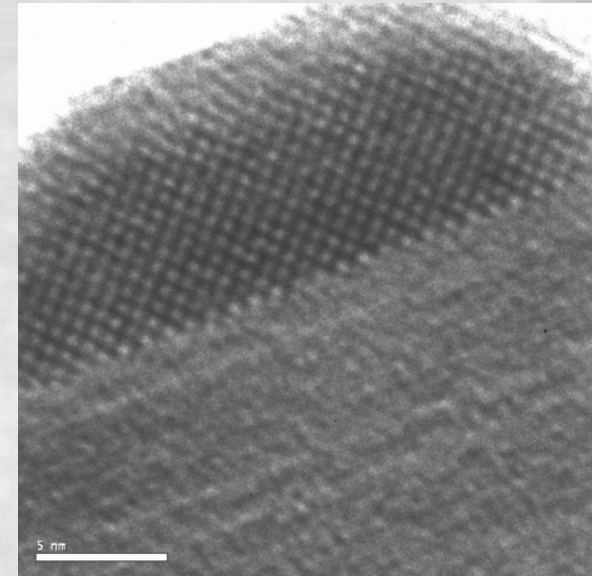
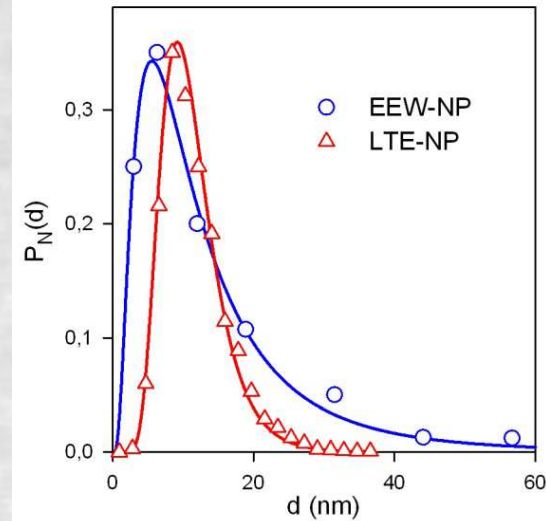
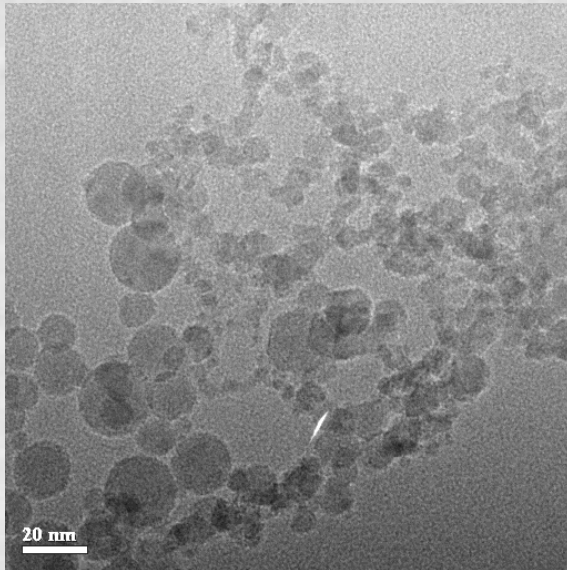


- V. V. Osipov, V. V. Platonov, M. A. Uimin, and A. V. Podkin, *Technical Phys.*, 57(4), 543 (2012).

- H.-D. Kurland, J. Grabow, G. Staupendahl, F.A.Muller, E.Muller, W. Andra, S. Dutz, M. E. Bellemann, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 1381 (2009).



EEW MNPs: forma y tamaños de las MNPs

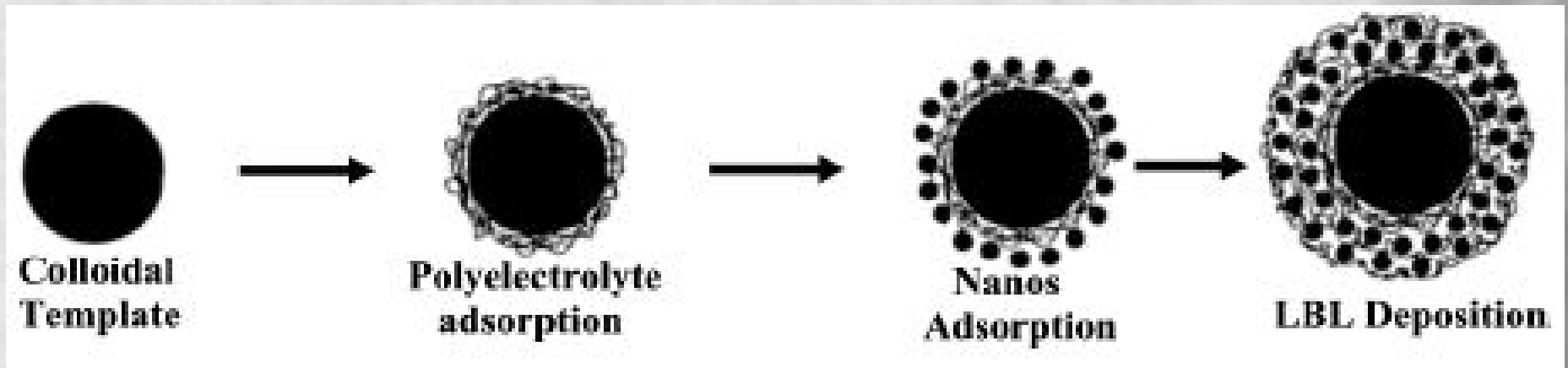


- Resultan partículas esféricas MNPs. La capa superficial presenta una estructura desordenada
- MNPs tienen un diámetro entre 10-30 nm dependiendo de las condiciones de preparación

(I V Beketov, A P Safronov, A I Medvedev, J Alonso, , G V Kurlyandskaya, S M Bhagat. AIP Advances. 2012. V.2. 022154)

Método de deposición de nanopartículas sobre matrices poliméricas

LBL: layer by layer self assembling method



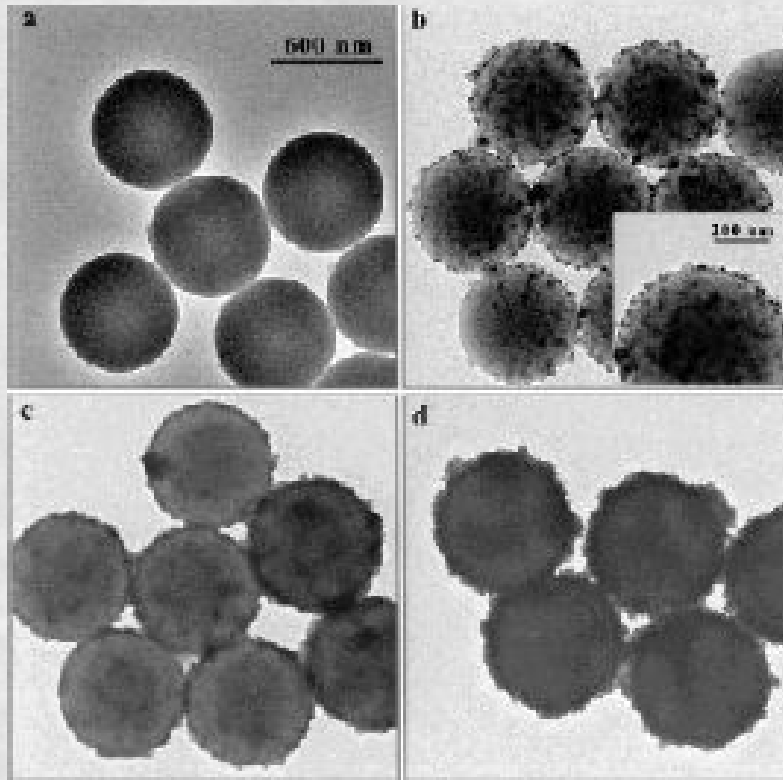
Esquema del LBL método de ordenamiento de nanopartículas sobre matrices coloidales. Las nanopartículas se adsorben sobre el polielectrolito por su densidad de carga contraria

Shio et al, J.Colloid Interface Sci. 2001 (241) 366
Sciolo et al, 1992 Science (257) 219



Método de deposición de nanopartículas sobre matrices poliméricas

LBL: layer by layer self assembling method



- a) TEM de partículas sin recubrir de PS
- b) Partículas de PS recubiertas por tres capas de película de polielectrolito $[\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{PAH}]$
- c) $[\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{PAH}]_4$
- d) $[\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{PDADMAC}]_4$

PAH: poly(allylamine hydrochloride)

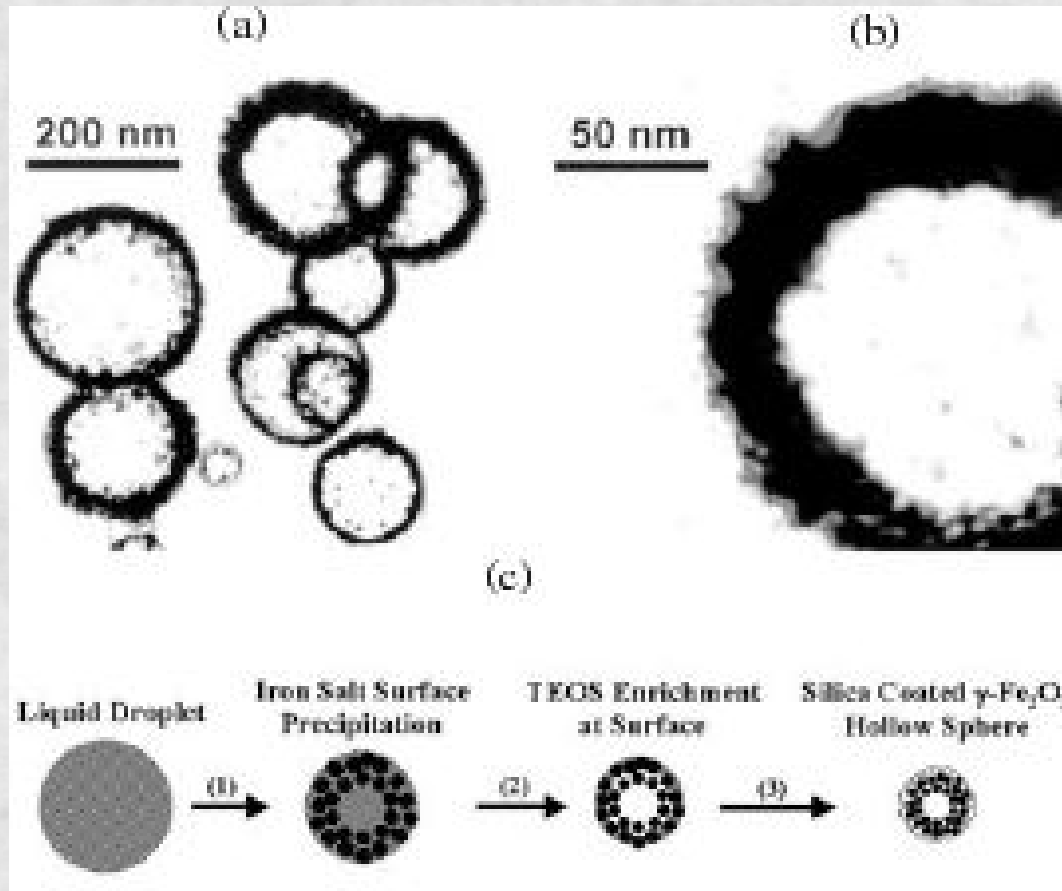
PDADMAC: poly(diallyldimethylammonium chloride)

Polielectrolitos catiónicos

- [Biomaterials](#). 2013 Jul;34(21):5328-35. doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.03.059. Epub 2013 Apr 22

- [ACS Nano](#), 2013, 7 (11), pp 9571–9584

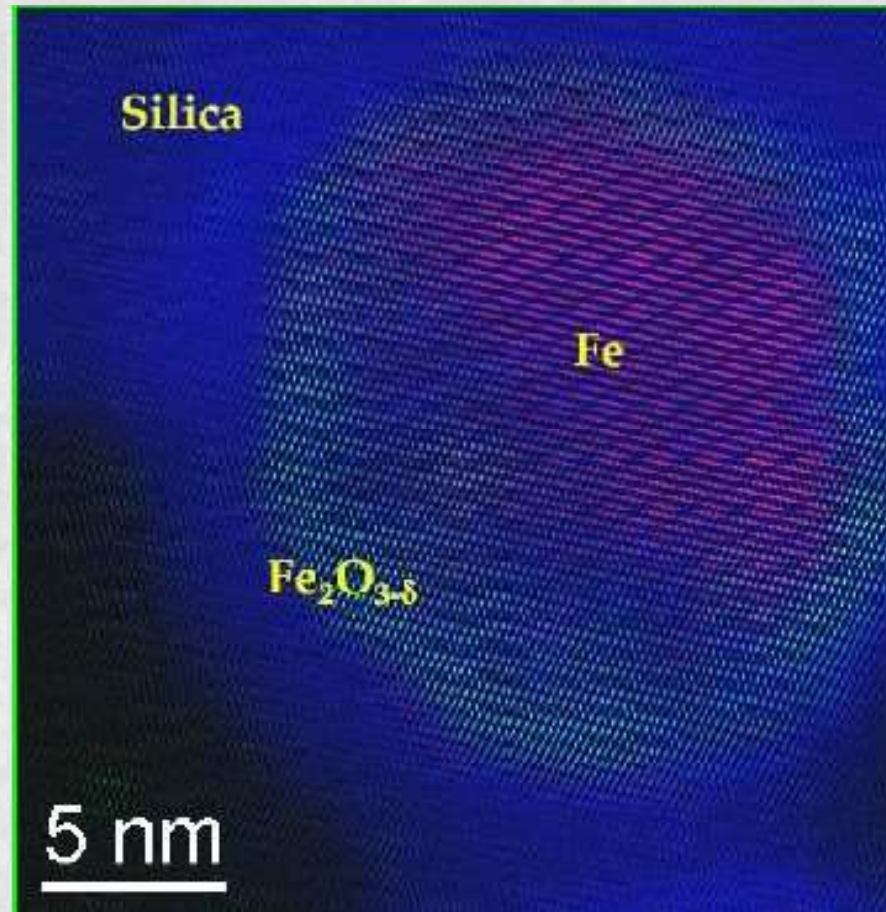
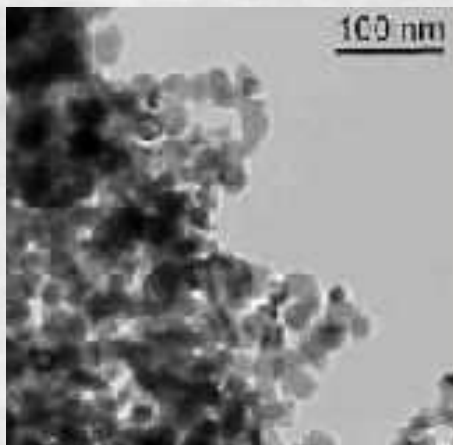
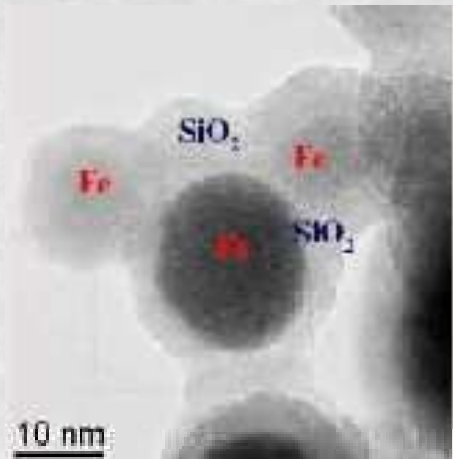
Encapsulación de nanopartículas magnéticas en matrices inorgánicas



- a) TEM del material compuesto sílica/óxido de hierro preparado por aerosol pirólisis de una mezcla de citrato de hierro y amonio y TEOS
- b) Detalle de una partícula
- c) Esquema de la formación de **partículas huecas de maghemita** ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cubiertas por SiO_2

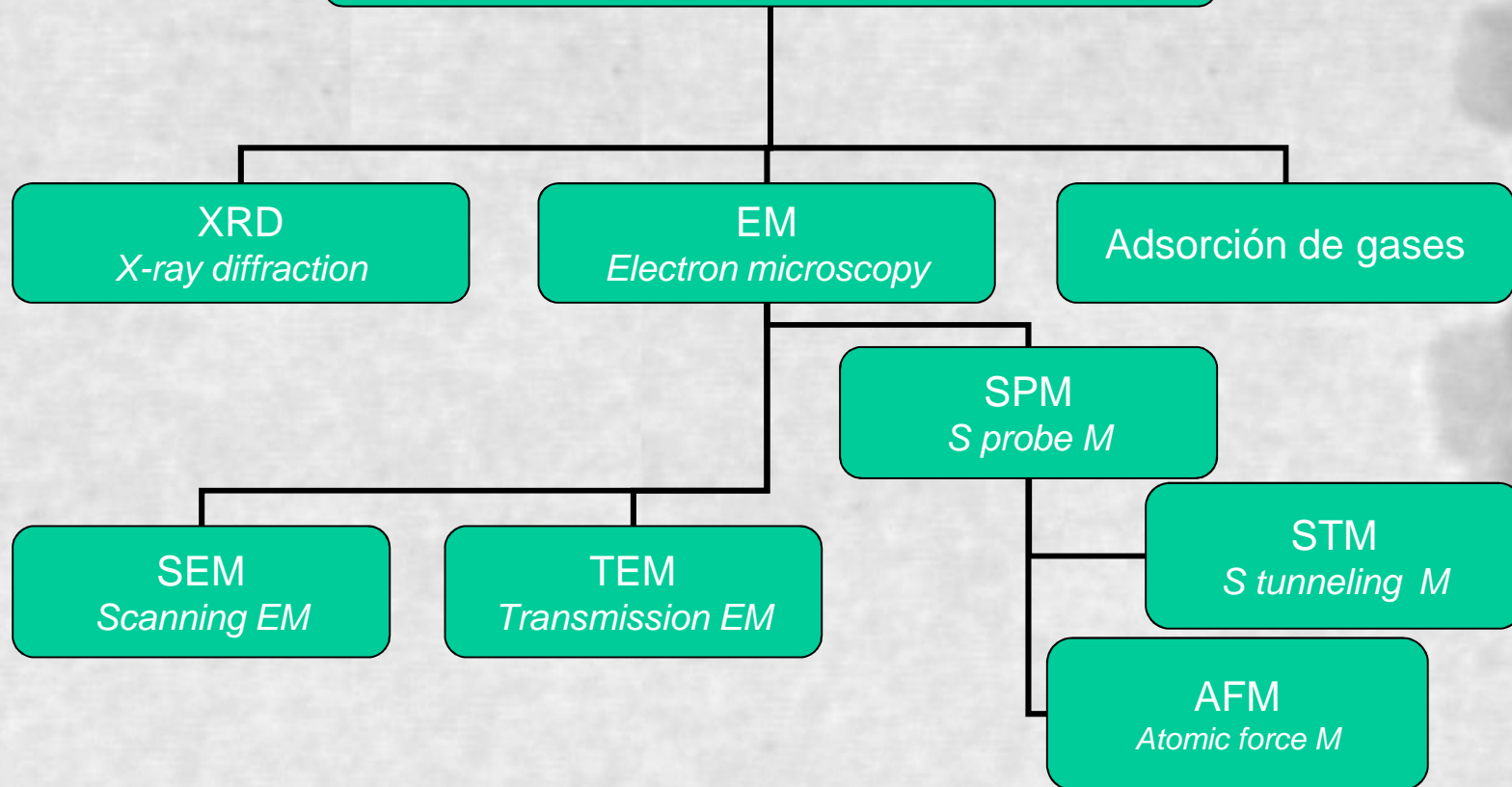
Tartaj et al, 2001 Adv.Mater.(13) 1620

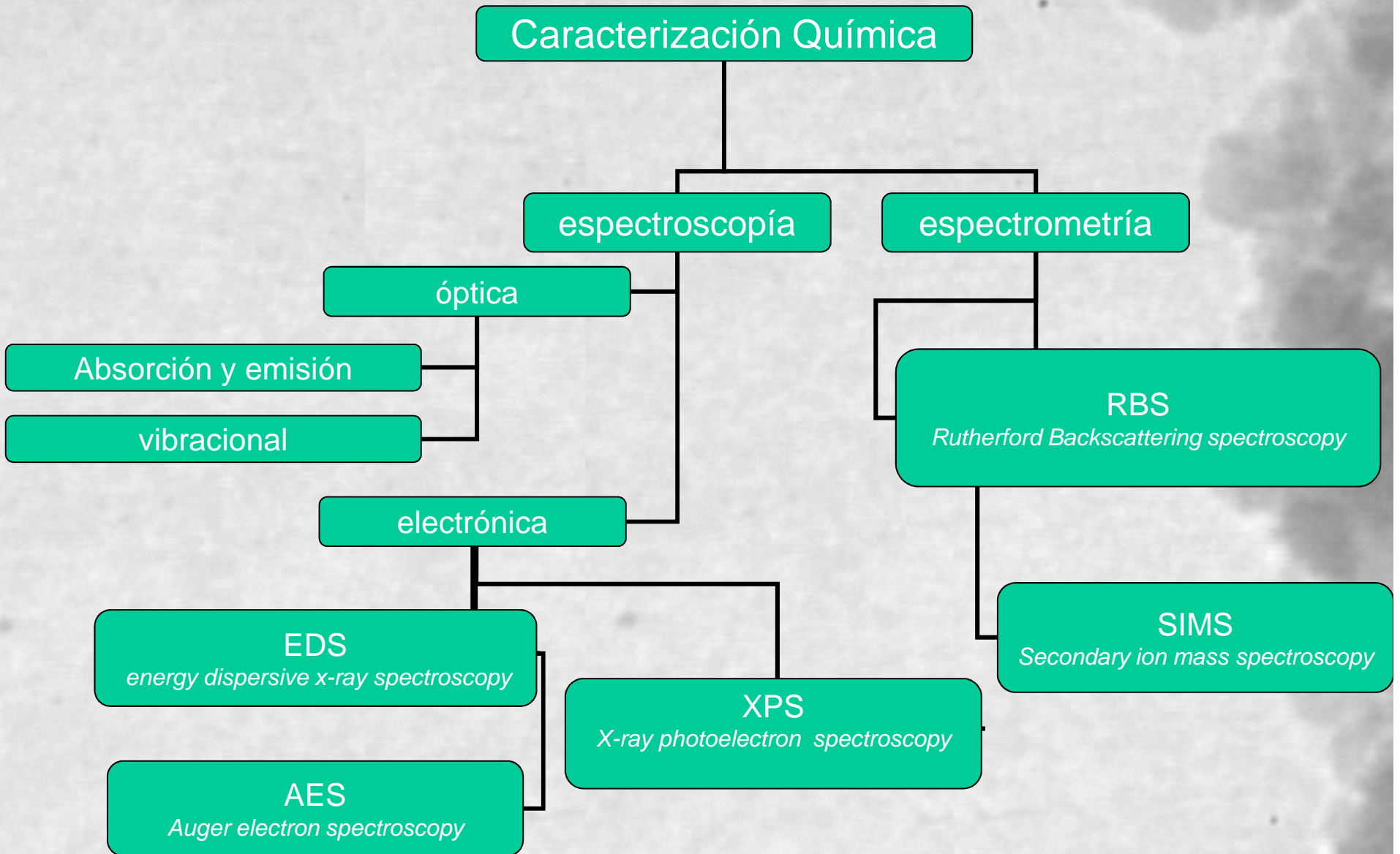
Nanopartículas de hierro encapsuladas en silicio





Caracterización estructural



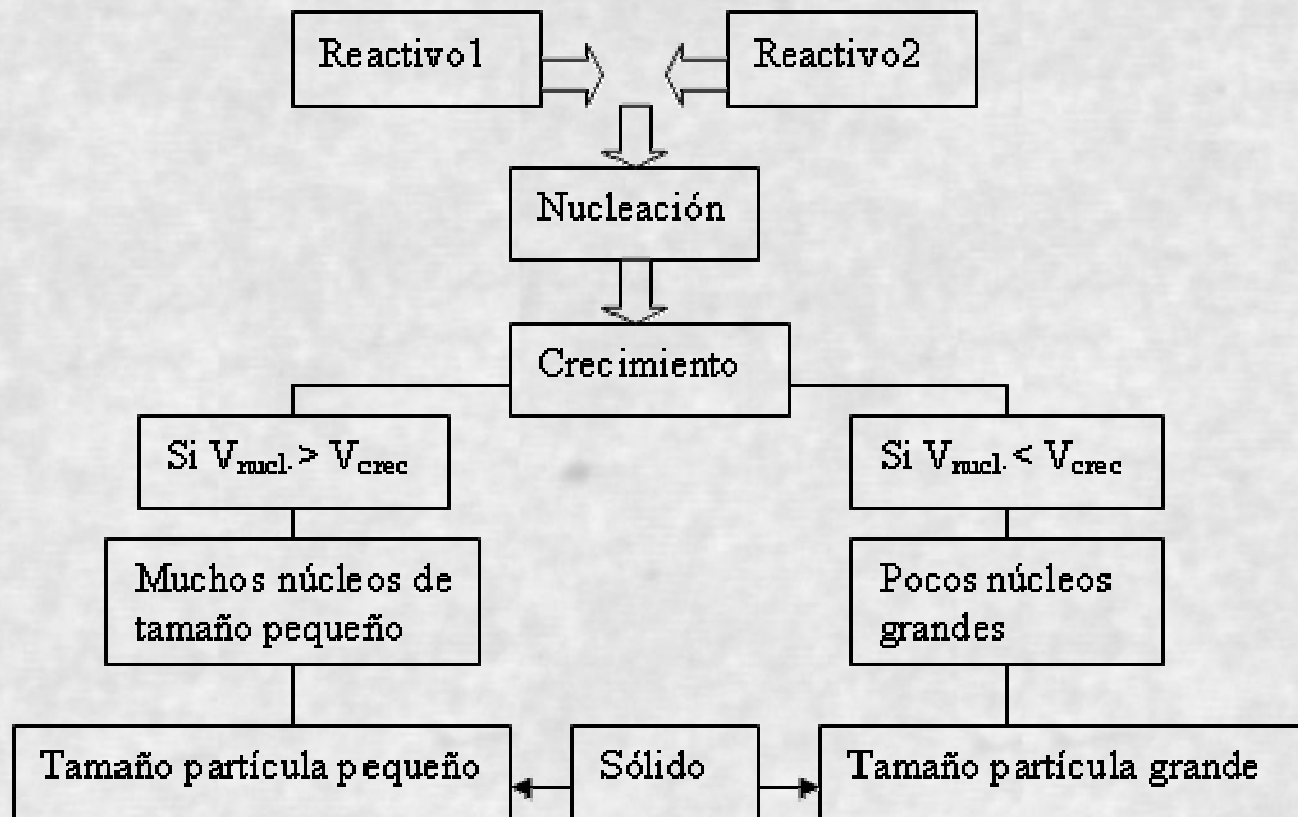




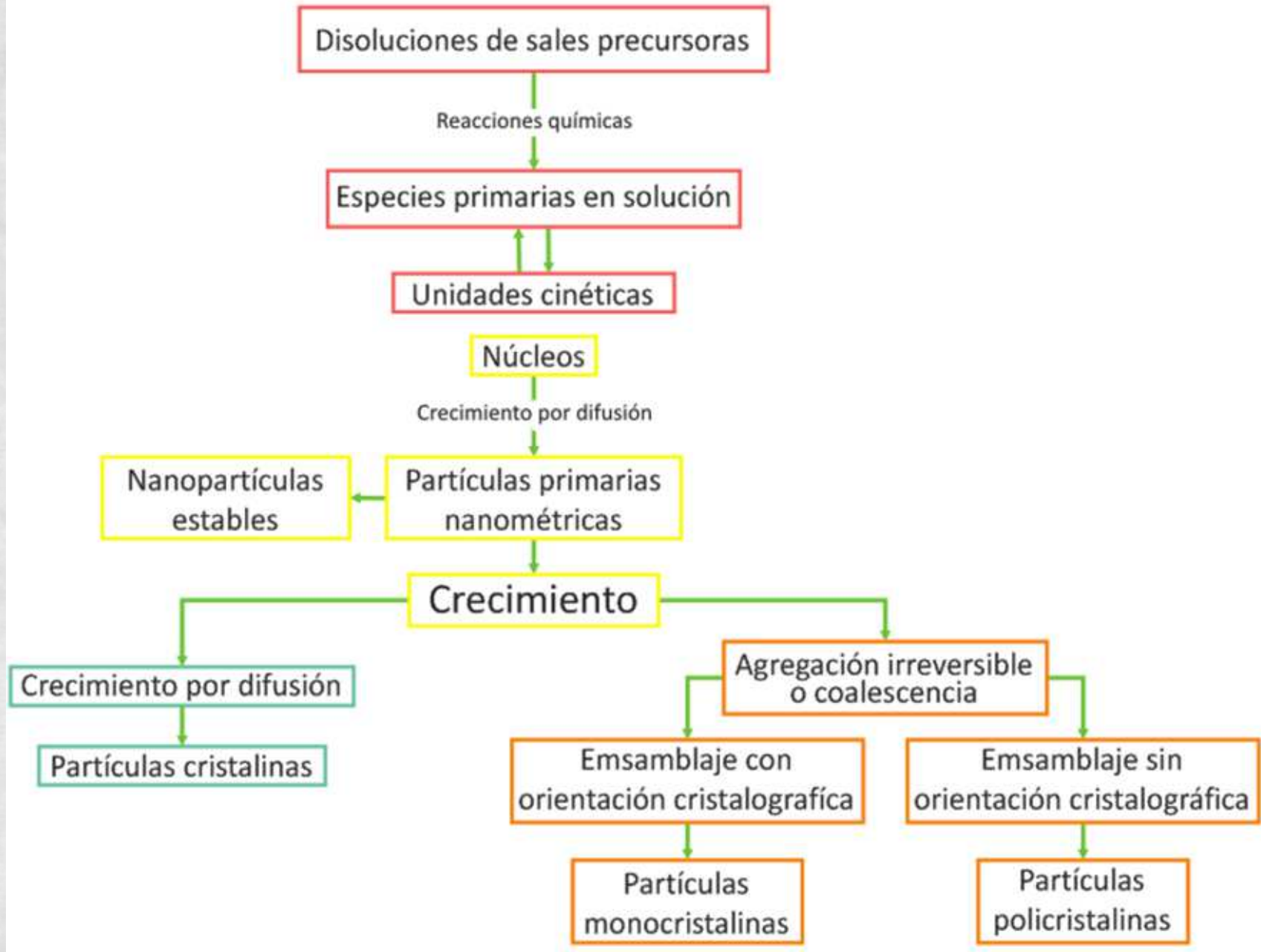
Vía húmeda: coprecipitación

Secuencia para la formación de partículas sólidas :

Hidrólisis → condensación → nucleación → crecimiento



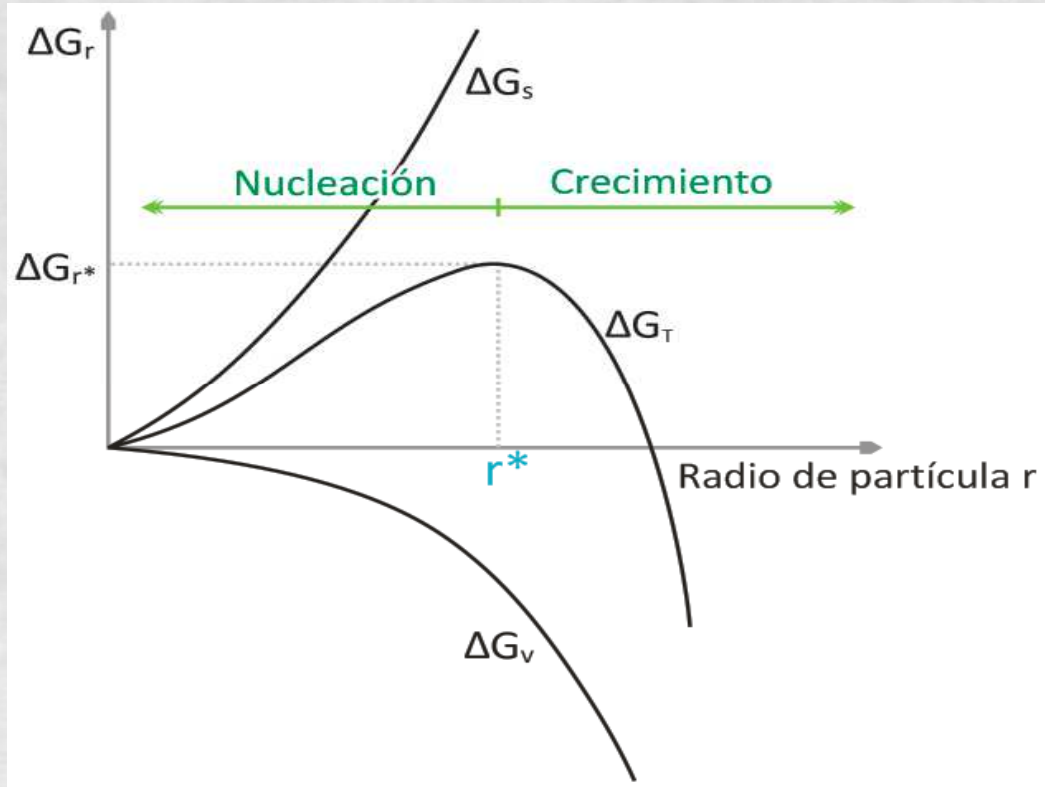
➤ 3. Conceptos químicos de la preparación y estabilización de MNPs





Nucleación y crecimiento

Modelo de La Mer (Ind.Eng.Chem.,44(1952)1270-1277)



Energía de una partícula esférica $\Delta G_r = G_s + \Delta G_{int}$

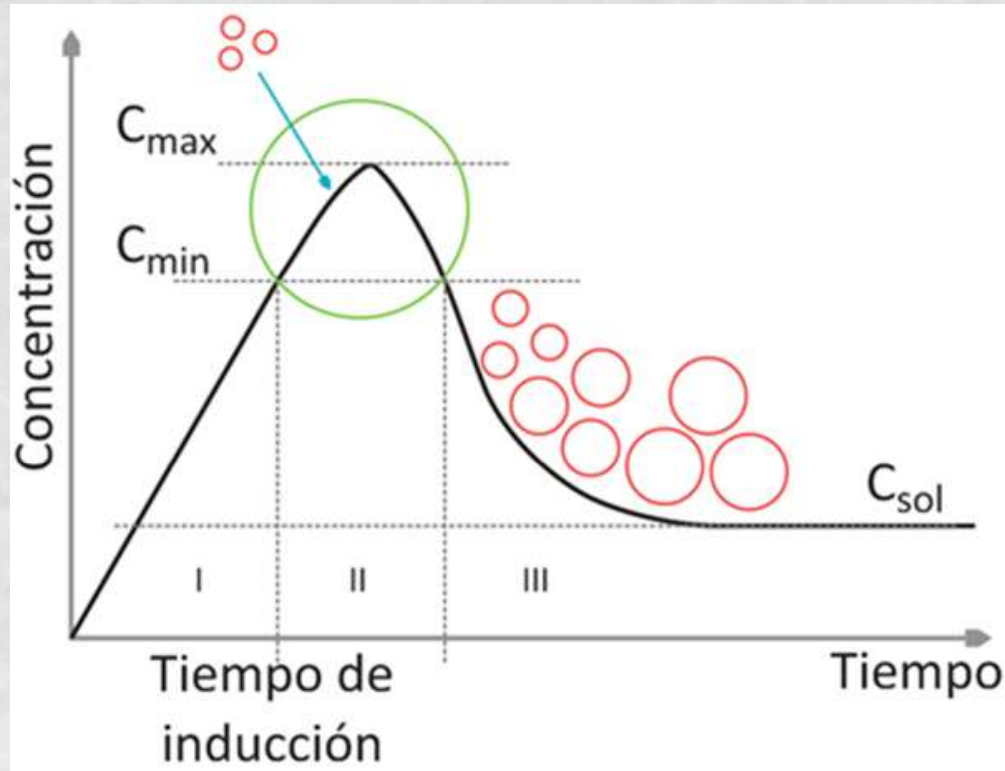
$G_s = 4\pi r^2 \gamma > 0 \rightarrow$ energía para crear la superficie

$\rightarrow G_{int} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v < 0$ energía de transformación de fase dentro de la partícula por unidad de volumen

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$



3. Conceptos químicos de la preparación y estabilización de MNPs



$$\text{Sobresaturación } S = \frac{C}{C_s}$$

- I: nucleación homogénea primaria y crecimiento por difusión
- II: nucleación, crecimiento por agregación de subunidades menores
- III: nucleación múltiple

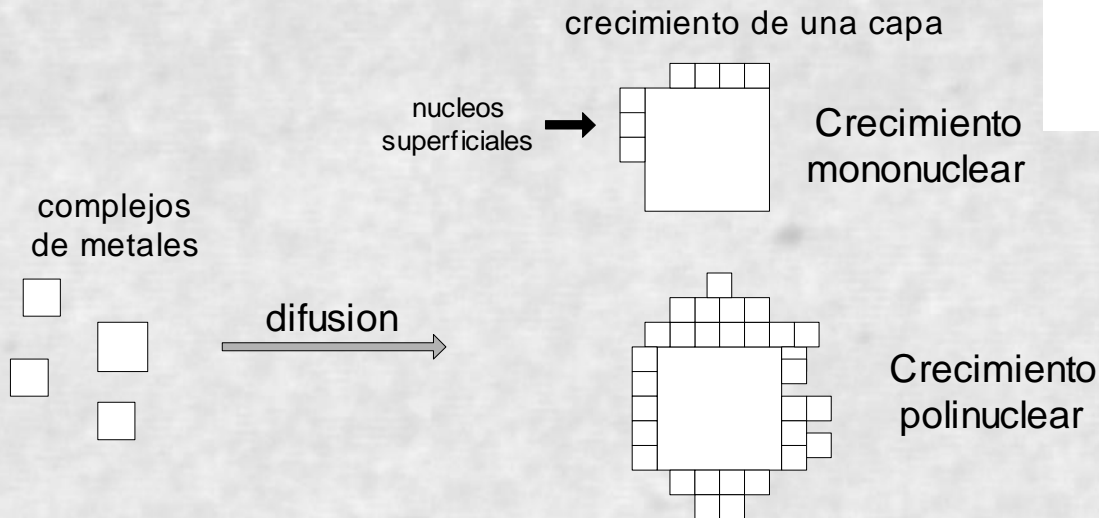
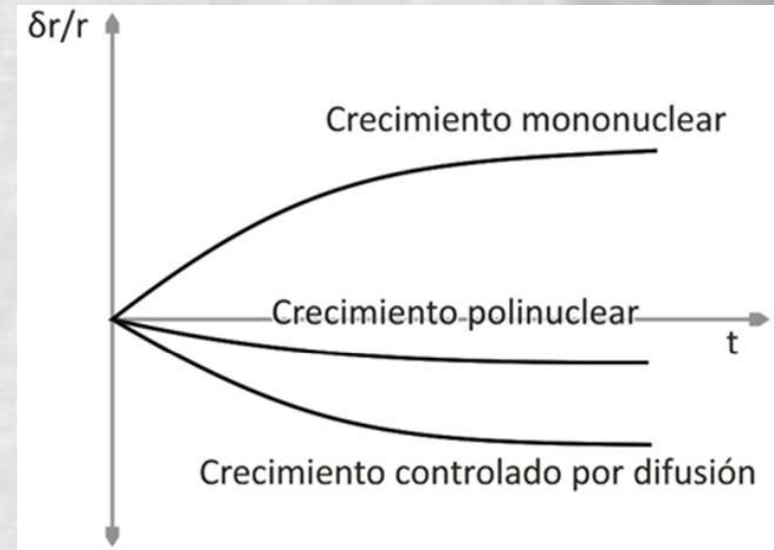
- Nucleación y crecimiento: etapas separadas
- Tpos cortos de inducción (muchos embriones)
- Al bajar súbitamente la concentración sl. C se limita crecimiento por difusión
- Si S grande, la fase pptada resulta poco cristalina



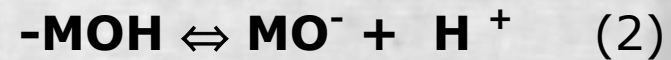
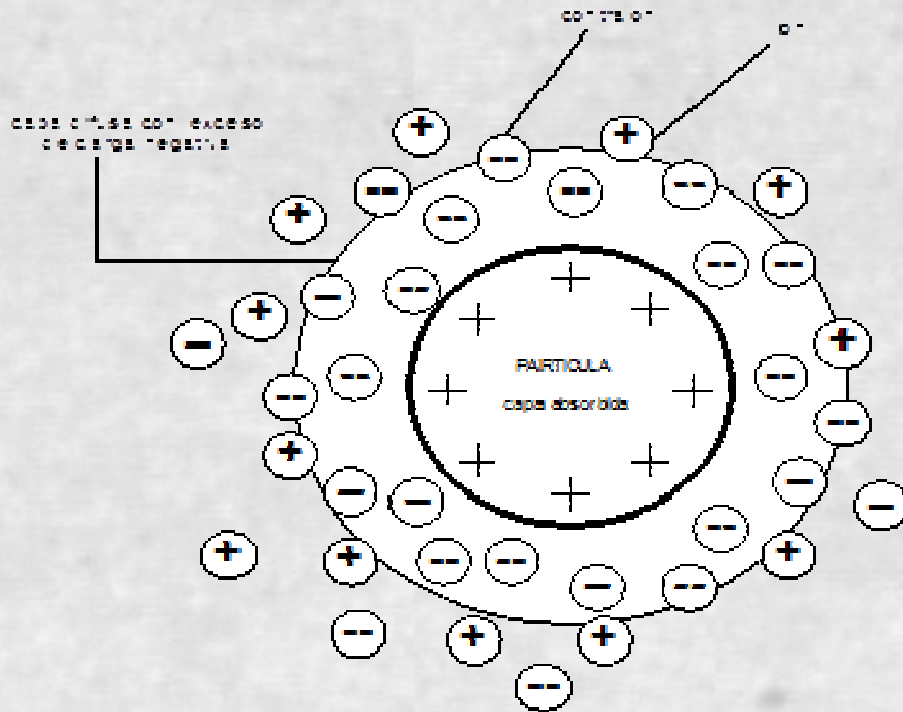
Crecimiento de cristales

Existen tres mecanismos fundamentales para el crecimiento cristalino:

- control por difusión
- crecimiento mononuclear
- crecimiento polinuclear

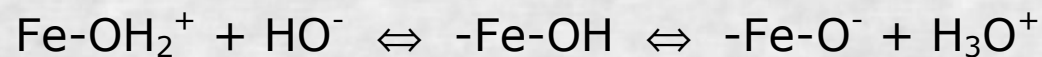


Estabilidad en coloides: potencial de carga cero (pH = PZC)



$$K_0^+ = \frac{[-\text{MOH}][\text{H}_0^+]}{[-\text{MOH}_2^+]} \quad (3)$$

$$K_0^- = \frac{[-\text{MO}^-][\text{H}_0^+]}{[-\text{MOH}]} \quad (4)$$



$$\text{pzc} = \frac{\text{pK}^- + \text{pK}^+}{2}$$

$$\Psi_0 = 0.059(\text{PZC} - \text{pH})$$

Oxido	PZC
Al ₂ O ₃	9.0
Cr ₂ O ₃	~8.0
γFe ₂ O ₃	8.6
αFe ₂ O ₃	6.8
CoFe ₂ O ₄	~ 7.0
NiFe ₂ O ₄	6.6
TiO ₂	6.5
ZrO ₂	6.4



3. Conceptos químicos de la preparación y estabilización de MNPs

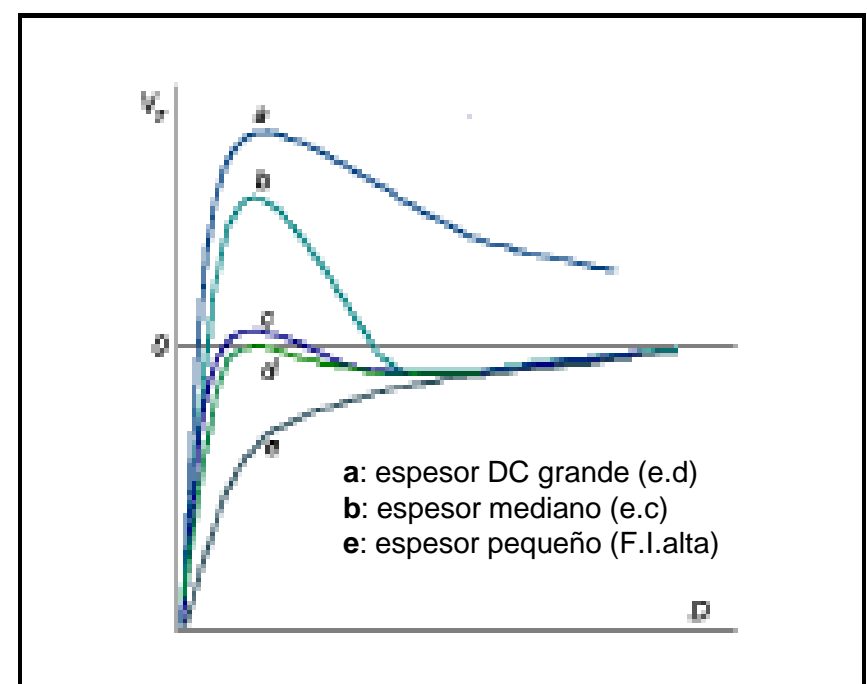
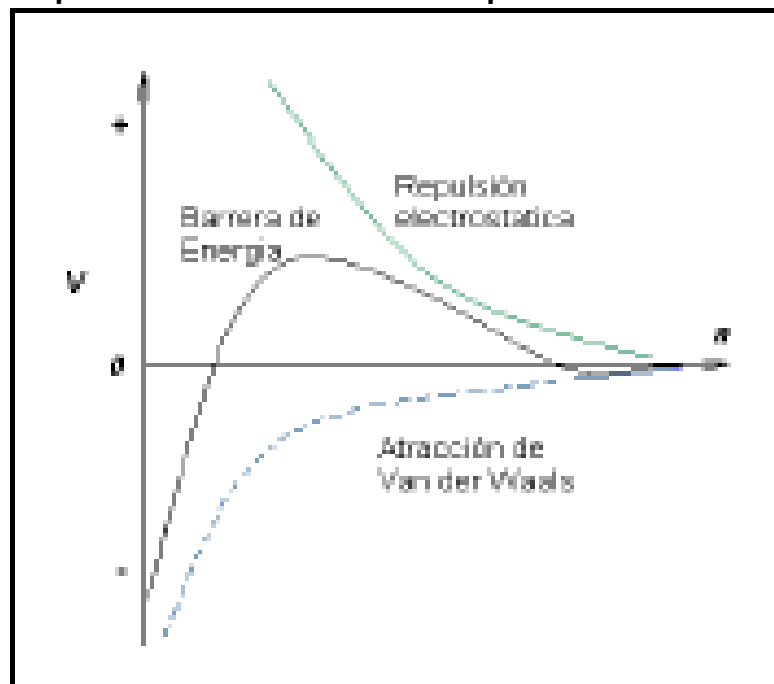
Teoría de estabilidad de coloides

Deryaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO)

$$V_{\text{repulsion}} = + \frac{Aa^2\zeta^2 e^{-\kappa r}}{R}$$

$$V_A = - \frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

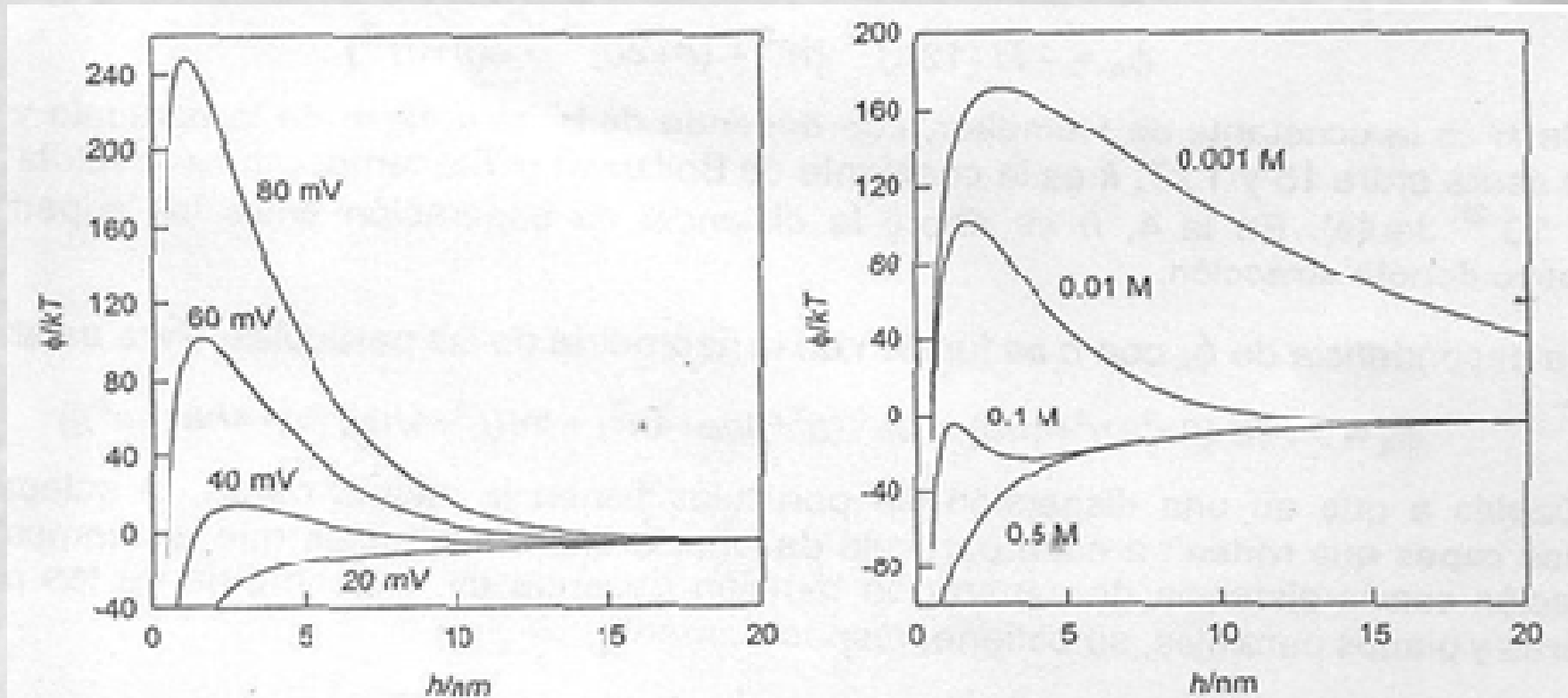
Donde **A** es una cte, ζ es el potencial zeta, **R** es la separación entre centros de partícula, **s** es la separación de las superficies de las 2 partículas y r_D es el espesor de la doble capa eléctrica



Energía de interacción en función de la distancia



Teoría de estabilidad de coloides Deryaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO)



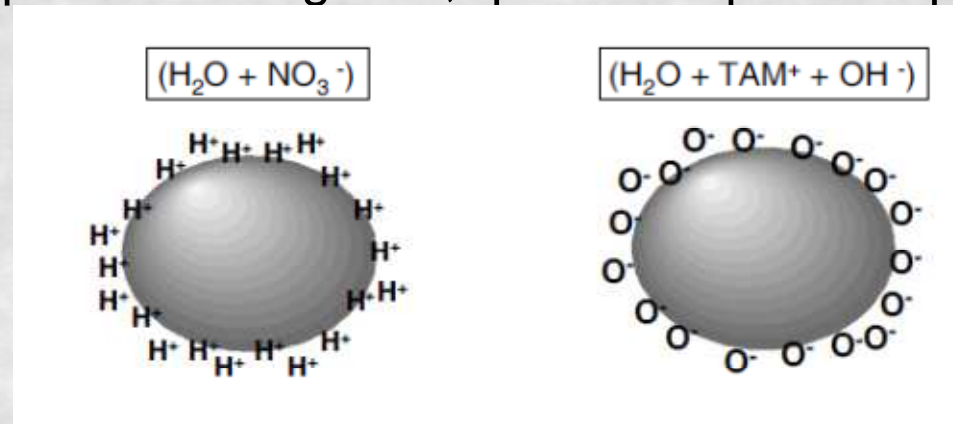
Variación de la energía de interacción entre partículas esféricas de radio 100nm en función del potencial superficial (Ψ_0) (izquierda) y la fuerza iónica (I) (derecha); en la figura izquierda, $I = 0.01\text{M}$; en la figura derecha, $\Psi_0 = 60\text{ mV}$; $H = 15\text{ kT}$.

Inestable cuando $\longrightarrow \Psi_0 < 30\text{mV}$ o $I > 0.1\text{ M}$.

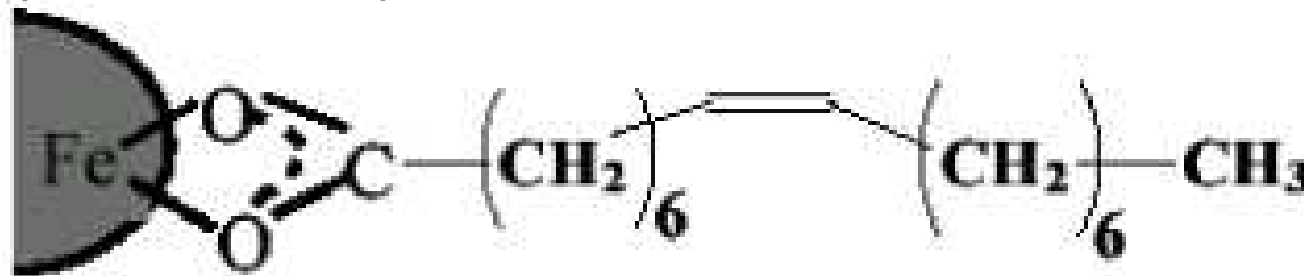


Estabilidad de coloides

- **Estabilización electrostática**: Las partículas adquieren una carga eléctrica superficial, positiva o negativa, que hace que se repelan cuando se acercan

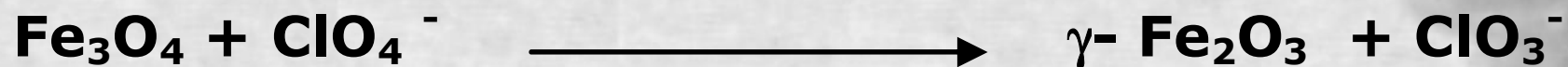
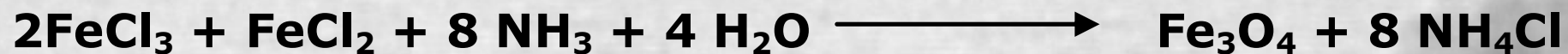


- **Estabilización estérica**: Las partículas liófilas son recubiertas con moléculas liófilicas (o con moléculas superficialmente activas) las cuales, por si mismas, previenen su acercamiento.



➤ 3. Conceptos químicos de la preparación y estabilización de MNPs

Preparación de un FF acuoso (estabilización electrostática)



Día	pH Sol de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	PH H_2O
1	2.3	5.5
2	3.1	5.3
3	4.2	5.0
4	5.4	4.7
5	6.2	4.5
6	6.4	4.1
7	7.1	3.7
8	7.5	3.5

