

**PREPARACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO FORMADO POR
MAGNETITA Y POLIMETILMETACRILATO PARA POTENCIALES
APLICACIONES BIOMÉDICAS**

Carolina Andrea Espinal Mesa

PhD Andrés Felipe Vargas Ramírez

INSTITUTO TECNOLÓGICO METROPOLITANO

Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas

Ingeniería Biomédica

Medellín, 9 de octubre del 2015

RESUMEN

La magnetita es un material cerámico con propiedades metálicas lo que le proporciona cualidades muy especiales, como la capacidad de responder ante la presencia de un campo magnético, esto hace que sea muy interesante para aplicaciones biomédicas como el tratamiento del cáncer por hipertermia, mejoras de contraste en imágenes de resonancia magnética y en liberación controlada de sustancias bioactivas. Por lo que actualmente se están realizando gran cantidad de investigaciones en este ámbito, por esto se decidió realizar una investigación que tiene como objetivo preparar un material compuesto formado por magnetita y polimetilmetacrilato con potenciales aplicaciones en ingeniería biomédica; para lo cual primero se sintetizó magnetita (Fe_3O_4) por medio de la técnica de coprecipitación a partir de sulfato ferroso heptahidratado, cloruro férrico hexahidratado y amoníaco a temperaturas de 70, 80, 90 y 100°C empleando ácido cítrico y ácido oleico como estabilizantes, las partículas se recubrieron con PMMA con la técnica de polimerización en emulsión. Los materiales sintetizados se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se obtuvieron nanopartículas magnéticas entre 40 y 50 nm con un recubrimiento superficial de ácido cítrico ó ácido oleico. El material compuesto con PMMA y los dos diferentes tipos de Fe_3O_4 tienen comportamiento magnético, logrando mayor recubrimiento de polímero para las nanopartículas del material compuesto que tenía ácido oleico como estabilizante.

Palabras clave: Magnetita, nanopartículas, polimetilmetacrilato, material compuesto



AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecerle en primer instancia a mi asesor de tesis el PhD. Andrés Felipe Vargas por su gran dedicación e infinita paciencia; le agradezco por ayudarme, trasmitirme su conocimiento y por motivarme cada día a continuar y a no desfallecer ante las dificultades que se presentaban.

Gracias a él ahora soy una persona más consciente, dedicada y responsable, puesto que un verdadero maestro es el que nos ayuda a ser mejores cada día, no solo desde el ámbito académico, sino también desde las múltiples dimensiones que componen al ser humano.

También quiero agradecer a mi familia por el apoyo incondicional que me han dado durante todo este proceso.

Por último agradezco al grupo de investigación de ciencia de los materiales (CIENMATE) por su colaboración con la prueba de espectroscopia infrarroja y al PhD Luis Fernando Giraldo Morales por facilitarnos los reactores de vidrio para las polimerizaciones.



ACRÓNIMOS

Fe₃O₄: Magnetita

PMMA: Polimetilmetacrilato

MMA: Metil metacrilato

NaOH: Hidróxido de sodio

HCl: Ácido clorhídrico

PH: Fenantrolina

SEM: *Scanning electron microscopy* - Microscopía electrónica de barrido

UV: Ultravioleta visible

TGA: *Thermogravimetric analysis* - Análisis termogravimétrico

FTIR: *Fourier transform Infrared Spectroscopy* - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	10
LISTA DE FIGURAS	11
1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
2 JUSTIFICACIÓN	17
3 OBJETIVOS	18
3.1 Objetivo General	18
3.2 Objetivos Específicos.....	18
4 MARCO TEÓRICO	19
4.1 Antecedentes	19
4.2 Magnetita	20
4.3 Técnicas para la Síntesis de Nanopartículas de Magnetita (Laurent Et Al., 2008).....	22
4.3.1 Reacciones en Ambientes Limitados	22
4.3.2 Reacciones Hidrotermales y a Altas Temperaturas	23
4.3.3 Vía Sol-Gel	23
4.3.4 Aerosol / Métodos de Vapor	24
4.3.5 Sonólisis.....	24
4.3.6 Coprecipitación	25
4.4 Polímeros Usados en Biomédica para Realizar Recubrimiento de Magnetita.(Laurent Et Al., 2008)	26
4.4.1 Definición de Polímeros (Carrasquero, 2004)	26
4.4.2 Dextrano.....	27
4.4.3 Polietilenglicol (PEG).....	27

4.4.4	Alcohol Polivinílico (PVA)	27
4.4.5	Alginato.....	27
4.4.6	Quitosano	28
4.4.7	Polimetilmetacrilato (William F Smith, 2011).	28
4.4.7.1	Polimerización del MMA	28
4.4.7.1.1	Polimerización por adición o por formación de radicales libres (PhD, 2004)	28
4.4.7.1.2	Polimerización en emulsión (Manuel Albeiro Zuluaga García, 2009)	29
4.5	Liberación Controlada (Liechty, Kryscio, Slaughter, & Peppas, 2010)	30
4.6	Titulación Ácido-Base	31
4.7	Método por cuantificación del hierro por ortofenantrolina (Analítico, 2013)	34
4.8	Principio de Funcionamiento de las Técnicas de Caracterización Utilizadas.....	35
4.8.1	Espectrofotometría UV visible(Pérez, 2015)	35
4.8.2	Ley de Beer- Lambert	35
4.8.3	Microscopía Electrónica De Barrido (SEM)(Ciencias, 2014)	36
4.8.4	Espectroscopia Infrarroja (By Charles P. Poole, 2003)	36
4.8.5	Análisis Termogravimétrico (TGA) (Mauro Matteini, 2001).....	37
5	METODOLOGÍA.....	37
5.1	Síntesis De Magnetita Recubierta por Co-Precipitación.....	37
	Materiales.....	37
	Descripción general.....	37
5.1.1	Centrifugado.....	40
5.1.2	Titulación ácido- base para determinar el porcentaje al que se encuentra el amonio hidróxido utilizado.....	40

5.1.3	Procedimiento para calcular la pureza del cloruro férrico utilizado en las síntesis de magnetita.....	41
5.2	Síntesis del material compuesto Fe ₃ O ₄ /PMMA sintetizado por polimerización en emulsión.	44
5.2.1	Preparación de materias primas	44
5.2.2	Materiales necesarios	44
5.2.3	Descripción del procedimiento	44
5.2.4	Preparación de las muestras para su análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), y espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	47
5.2.5	Microscopía Electrónica De Barrido.....	47
5.2.6	Espectros De Infrarrojo.....	48
5.2.7	Análisis Termogravimétrico	48
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
6.1	Montaje experimental utilizado para la síntesis de magnetita	48
6.1.1	Proceso de estandarización del hidróxido de amonio	49
6.1.2	Determinación de la pureza del Cloruro férrico hexahidratado.....	52
6.2	Pruebas preliminares síntesis de magnetita.....	58
6.3	Magnetita estabilizada con ácido cítrico.....	59
6.3.1	Resultados SEM de magnetita modificada con ácido cítrico.....	61
6.3.2	Resultados de TGA para las partículas estabilizadas con ácido cítrico:	67
6.4	Magnetita estabilizada con ácido oleico	68
6.4.1	Imágenes de magnetita modificada con ácido oleico obtenidas por SEM.....	71
6.4.2	Resultados de TGA para las partículas estabilizadas con ácido oleico.....	78

6.5	Análisis de TGA para magnetita funcionalizada con ácido cítrico y con ácido oleico.	79
6.6	Comparación entre magnetita modificada con ácido cítrico u ácido oleico en un polímero de polimetilmetacrilato dental.....	80
6.7	Espectro infrarrojo para magnetita modificada.....	81
6.8	Síntesis de material compuesto PMMA-Fe ₃ O ₄	83
6.8.1	Obtención de materias primas.....	83
6.8.2	PMMA/Fe ₃ O ₄ modificada con ácido cítrico	85
6.8.2.1	Preparación de las muestras PMMA/Fe ₃ O ₄ -Cítrico para el SEM	86
6.8.2.2	Resultados y discusión de SEM para PMMA/Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido cítrico ...	86
6.8.2.3	Resultados y discusión del espectro FTIR para PMMA/Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido cítrico. 89	89
6.8.2.4	Resultados y discusión del TGA para PMMA/Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido cítrico... 90	90
6.8.3	PMMA/Fe ₃ O ₄ modificada con ácido oleico.....	91
6.8.3.1	Preparación de las muestras PMMA/Fe ₃ O ₄ -Oleico para el SEM.....	92
6.8.3.2	Resultados y discusión de las imágenes obtenidas en el SEM para PMMA/Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido oleico.	93
6.8.3.3	Resultados y discusión del espectro FTIR para PMMA/Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido oleico. 97	97
6.8.3.4	Resultados y discusión del TGA para PMMA/Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido oleico... 98	98
6.9	Comparación de resultados de TGA y FTIR entre PMMA/Fe ₃ O ₄ estabilizada con ácido cítrico y oleico.....	99
6.9.1	Discusión PMMA/ Fe ₃ O ₄	101
6.10	Prueba empírica que muestra la capacidad de respuesta de la magnetita ante un campo magnético externo	103
6.10.1	Magnetita sintetizada con ácido oleico a 80°C	103



6.10.2	Material compuesto PMMA/Fe ₃ O ₄ sintetizado con ácido oleico a 80°C	105
7	CONCLUSIONES	106
8	TRABAJO FUTURO	107
9	REFERENCIAS	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Síntesis de magnetita realizadas y las variables controladas	40
Tabla 2: Datos que muestran cómo se realizaron cada una de las 30 síntesis de magnetita.....	42
Tabla 3: Valores utilizados para la síntesis del material compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$	46
Tabla 4. Resultados para la estandarización del NaOH.....	50
Tabla 5. Resultados para la estandarización del HCl.....	51
Tabla 6. Resultados para la estandarización del NH_3	51
Tabla 7. Preparación de soluciones patrón de hierro.	53
Tabla 8. Resultados determinación de porcentaje de hierro en el cloruro férrico comercial.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la polimerización en emulsión. (Manuel Albeiro Zuluaga García, 2009).....	30
Figura 2: Liberación controlada, adaptado de (Liechty et al., 2010).....	31
Figura 3: Montaje experimental síntesis magnetita	39
Figura 4. Comparación de la estructura química del ácido cítrico y oleico.....	39
Figura 5. Montaje experimental para la preparación de los materiales compuestos.....	47
Figura 6: Montaje real de síntesis de magnetita.....	49
Figura 7. Soluciones estándar de hierro preparadas para la determinación de la pureza del Cloruro férrico comercial	54
Figura 8: Espectro de las 5 soluciones que muestra la longitud (eje X) de onda versus absorbancia (eje Y)	55
Figura 9: Curva de calibración del hierro obtenida del espectrofotómetro UV visible. Se puede observar en el eje X los valores del analito y en el eje Y los resultados de la longitud de onda.....	56
Figura 10: Imagen de magnetita estabilizada con ácido cítrico inmediatamente después de haber terminado síntesis de co-precipitación.....	59
Figura 11: Síntesis de magnetita con ácido cítrico a diferentes temperaturas inmediatamente después de ser centrifugada	60
Figura 12: Síntesis de magnetita con ácido cítrico a diferentes temperaturas luego de haber retirado el sobrenadante.....	60
Figura 13. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 70°C en modo de electrones retrodispersos	61
Figura 14. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C en modo de electrones retrodispersos	62
Figura 15. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 90°C en modo de electrones retrodispersos 500X	62
Figura 16. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 70°C en modo de electrones secundarios 25000X.....	63
Figura 17. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C en modo de electrones secundarios 25000X.....	64
Figura 18: Fe ₃ O ₄ -Cítrico 90°C en modo de electrones secundarios 25000X.....	64
Figura 19. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 70°C en modo de electrones secundarios 100000X.....	65
Figura 20. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C en modo de electrones secundarios 100000X.....	65

Figura 21. Fe ₃ O ₄ -Cítrico 90°C en modo de electrones secundarios 100000X.....	66
Figura 22 :Imagen tomada de (Singh et al., 2014) en la cual se puede observar por medio de SEM y por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) magnetita estabilizada con ácido oleico.	67
Figura 23: Termograma para una muestra de Fe ₃ O ₄ sintetizada a 80°C con ácido cítrico como estabilizante.....	68
Figura 24: Imagen de magnetita estabilizada con ácido oleico inmediatamente después de haber terminado síntesis de co-precipitación.	69
Figura 25: Síntesis de magnetita a diferentes temperaturas luego de ser centrifugadas.	70
Figura 26: Esquema de formación de enlace químico entre dos partículas a través del doble enlace del ácido oleico.	71
Figura 27. Fe ₃ O ₄ -Oleico 70°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	72
Figura 28. Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	72
Figura 29. Fe ₃ O ₄ -Oleico 90°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	73
Figura 30. Fe ₃ O ₄ -Oleico 70°C en modo de electrones secundarios 25000X.	74
Figura 31. Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 25000X.	74
Figura 32. Fe ₃ O ₄ -Oleico 90°C en modo de electrones secundarios 25000X.....	75
Figura 33. Esquema de las interacciones inter-partícula para las muestras de Fe ₃ O ₄ -oleico.....	75
Figura 34. Fe ₃ O ₄ -Oleico 70°C en modo de electrones secundarios 100000X.	76
Figura 35. Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 100000X.	77
Figura 36. Fe ₃ O ₄ -Oleico 90°C en modo de electrones secundarios 100000X.	77
Figura 37:(Velusamy et al., 2015)	78
Figura 38: Termograma para una muestra de Fe ₃ O ₄ sintetizada a 80°C con ácido oleico como estabilizante.....	79
Figura 39: Comparación de TGA para magnetita sintetizada con ácido oleico y con ácido cítrico como estabilizante.....	80

Figura 40: Prueba empírica que muestra la interacción de magnetita sintetizada con ácido cítrico y con ácido oleico.	81
Figura 41. Comparación de espectros FTIR para magnetita modificada con ácido cítrico (Línea gris) y ácido oleico (Línea negra).....	83
Figura 42: Embudo de separación en el que se puede observar el cambio de fase entre el MMA y el H ₂ O la cual se encuentra en la parte inferior del embudo de separación.	84
Figura 43: Montaje real para la preparación de los materiales compuestos	85
Figura 44: Síntesis de PMMA/ Fe ₃ O ₄ recubierta con ácido cítrico inmediatamente después del centrifugado.	86
Figura 45: PMMA/Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	87
Figura 46: PMMA/Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	87
Figura 47: PMMA/Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C 25000X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	88
Figura 48: PMMA/Fe ₃ O ₄ -Cítrico 80°C 50000X Modo electrones secundarios.	89
Figura 49: Comparación del espectro FTIR de magnetita modificada con ácido cítrico y el material compuesto PMMA/ Fe ₃ O ₄ -Cítrico	90
Figura 50: Termograma para una muestra de PMMA/Fe ₃ O ₄ sintetizada a 80°C con ácido cítrico como estabilizante.....	91
Figura 51: Material compuesto PMMA/Fe ₃ O ₄ con oleico luego de haber terminado la reacción.....	92
Figura 52: Material compuesto PMMA/Fe ₃ O ₄ con oleico luego de haber terminado el proceso de centrifugado.	92
Figura 53: PMMA/Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 1500X.....	93
Figura 54: PMMA/Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 6500X con ruptura.	94
Figura 55: PMMA/ Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.....	95
Figura 56: PMMA/ Fe ₃ O ₄ -Oleico 80°C 5000X Modo electrones secundarios.....	96

Figura 57: PMMA/ Fe₃O₄-Oleico 80°C 25000X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios..... 97

Figura 58: Comparación del espectro FTIR de magnetita modificada con ácido oleico y el material compuesto PMMA/ Fe₃O₄-Oleico 98

Figura 59: Termograma para una muestra de PMMA/Fe₃O₄ sintetizada a 80°C con ácido oleico como estabilizante..... 99

Figura 60: Comparación de termograma para una muestra de PMMA/Fe₃O₄ sintetizada a 80°C con ácido oleico y ácido cítrico como estabilizante. 100

Figura 61: Comparación FTIR entre PMMA/ Fe₃O₄ estabilizadas con ácido cítrico y estabilizada con ácido oleico. 101

Figura 62 Imagen tomada de (Kawashita et al., 2010) que muestra partículas PMMA/Fe₃O₄..... 102

Figura 63:Imágenes SEM de nanopartículas de magnéticas en PMMA preparadas por secado por aspersión (Bremerstein et al., 2014)..... 103

Figura 64: Respuesta de la magnetita oleico cuando se le aplica un campo magnético externo. 104

Figura 65: Fuerza magnética de las partículas de magnetita. 104

Figura 66. Respuesta del material compuesto cuando se le aplica un campo magnético externo. 105

1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen varias vías en las que se puede administrar un fármaco, siendo la más común la vía oral gracias a su facilidad de administración, dado que el paciente no tiene que asistir a un centro de salud y puede seguir una fórmula médica desde su hogar; no obstante esta vía de administración posee ciertas desventajas como el incumplimiento por parte del paciente, hecho que puede dejar tratamientos inconclusos y, en el caso de algunos fármacos como los antibióticos esto podría generar una resistencia bacteriana haciendo que el mismo se vuelva ineficaz ante un nuevo ataque, adicionalmente estos sistemas tradicionales sufren de la desventaja de un control limitado sobre la velocidad de liberación siendo mayor o menor de lo requerido, según (Hernández Pérez, López López, & García Rodríguez, 2002) otras desventajas de la vía oral son intolerancia gástrica, imposibilidad para la deglución, náuseas y vómitos persistentes, intolerancia a opioides por vía oral o necesidad de dosis altas de los mismos, malabsorción, baja biodisponibilidad, debilidad extrema, estados confusionales en los que la vía oral es imposible y por último situación agónica por lo que se debe poder contar con otras vías de administración, tales como la parenteral, la cual es más compleja de utilizar y requiere del desplazamiento constante del paciente a las instituciones de salud, dado que sólo puede ser suministrada por personal capacitado lo que aumenta el valor del tratamiento, aumenta el riesgo al paciente de adquirir infecciones nosocomiales y es dolorosa. En respuesta a lo anterior, actualmente se apunta al desarrollo de tecnologías en liberación controlada de fármacos, procurando tener una cinética de liberación controlada de la sustancia bioactiva sin superar los márgenes terapéuticos del mismo; y las concentraciones plasmáticas posean valores constantes que se puedan mantener durante cierto periodo de tiempo. Adicionalmente, se busca que se pueda dirigir la sustancia bioactiva a su sitio de acción mediante estímulos externos tales como campos magnéticos, eléctricos, pH, temperatura, entre otros, por esto se plantea la posibilidad de utilizar magnetita; la cual puede ser controlada por medio de campos magnéticos permitiendo guiar la sustancia bioactiva a su lugar de acción, adicionalmente se debe contar con un material que permita también actuar como vehículo de la sustancia activa, por esto la magnetita debe ser encapsulada en otro material, para lo cual se plantea el PMMA que es un



polímero biocompatible que ha sido usado en diferentes aplicaciones, además materiales compuestos a partir de ambos ya han sido sintetizado exitosamente, por lo tanto el híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$ es un material potencial que podría utilizarse para liberación controlada dirigida de sustancias bioactivas.

2 JUSTIFICACIÓN

La liberación controlada de sustancias bioactivas posee un gran número de ventajas, tales como menos efectos tóxicos, localización específica del sitio sobre el que necesita actuar, mejor biodistribución, lo que conduce a una mayor eficiencia en el tratamiento. Para estos sistemas de liberación controlada se trabaja con nanopartículas de diferente naturaleza química, las cuales incluyen la magnetita.

Las magnetita ha adquirido gran interés en los últimos años debido a su capacidad para reaccionar ante un campo magnético externo, lo que genera potenciales aplicaciones como agentes de contraste para resonancia magnética, hipertermia localizada y liberación controlada de fármacos (Galeotti, Bertini, Scavia, & Bolognesi, 2011a). Para esta última aplicación la magnetita debe ser recubierta en un material biocompatible que pueda usarse como vehículo para las sustancias bioactivas, el polimetilmetacrilato es un polímero ampliamente usado en aplicaciones biomédicas tales como bombas de sangre, membranas de diálisis, resinas dentales, cementos para huesos y fijación de prótesis (Park & Bronzino, 2003) este ha demostrado ser biocompatible, por lo tanto un material compuesto entre magnetita y PMMA es viable como una alternativa en la liberación controlada de fármacos.

Para solucionar el problema y crear sistemas de liberación de fármacos exitosos primero se debe sintetizar un material compuesto de PMMA/ Fe_3O_4 . (Kawashita, Kawamura, & Li, 2010a) prepararon un cemento a base de PMMA/ Fe_3O_4 , las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron dispersadas uniformemente en la matriz del cemento, el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión aumentaron y la temperatura máxima durante la reacción disminuyó con el aumento del contenido de Fe_3O_4 .

(Bremerstein, Rudolph, & Peuker, 2014a) sintetizaron por medio de dos solventes diferentes (diclorometano y acetato de etilo) nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas en PMMA y luego compararon las soluciones resultantes, encontrando que ambos disolventes proporcionan una distribución homogénea de las nanopartículas en el material, por lo que la estabilidad de las nanopartículas es independiente de los compuestos analizados.

Por lo anterior se plantea la preparación de un híbrido PMMA/ Fe_3O_4 para aplicaciones biomédicas.

El desarrollo de este tipo de sistemas para liberación controlada de sustancias bioactivas, ayudaría a la población enferma, y respondería a problemáticas locales y nacionales dado que los problemas de salud atañen a la población en general, según reportes del Observatorio Nacional de Salud (Instituto Nacional de Salud, 2013), en el año 2011 un 71% del total de la población colombiana requirió consulta médica al menos una vez al año por algún problema de salud.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Preparar un material compuesto formado por magnetita y polimetilmetacrilato con potenciales aplicaciones en ingeniería biomédica en liberación controlada.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de magnetita por medio de la técnica de coprecipitación, empleando ácido cítrico como estabilizante.
- Sintetizar nanopartículas de magnetita por medio de la técnica de coprecipitación, empleando ácido oleíco como estabilizante y compatibilizante.
- Caracterizar las diferentes nanopartículas de magnetita sintetizadas empleando microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja.
- Comparar las diferencias existentes entre los dos tipos de magnetita sintetizados empleando diferentes técnicas de caracterización.
- Preparar un material compuesto por magnetita y polimetilmetacrilato mediante la técnica de polimerización en emulsión.
- Caracterizar el compuesto obtenido magnetita/polimetilmetacrilato por magnetita empleando diferentes técnicas de caracterización.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 Antecedentes

Las nanopartículas de Fe_3O_4 tienen potenciales aplicaciones en diversos campos de la ingeniería biomédica como lo son cultivo de tejidos, contraste de imagen, liberación controlada de fármacos entre otros.

(Zhang, Rana, Srivastava, & Misra, 2008), realizaron un estudio de liberación controlada de fármacos con un anticancerígeno denominado doxorubicina, emplearon partículas de Fe_3O_4 recubiertas en polienglicol (PEG).

(Kawashita, Kawamura, & Li, 2010b) prepararon un cemento a base de PMMA/ Fe_3O_4 para el tratamiento del cáncer por hipertermia, a través de la generación de calor por aplicación de campos magnéticos externos. Las propiedades del cemento son afectadas por la cantidad de Fe_3O_4 .

(Bremerstein, Rudolph, & Peuker, 2014b) sintetizaron por medio de dos solventes diferentes nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con PMMA, encontraron que ambos disolventes proporcionan una distribución homogénea de las nanopartículas en el material compuesto a altas concentraciones de relleno.

(Galeotti, Bertini, Scavia, & Bolognesi, 2011b) Modificaron la superficie de nanopartículas de magnetita por medio de tres agentes diferentes para la preparación de cepillos de polímero magnéticos. Obtuvieron cepillos de polímero magnéticos con un revestimiento de PMMA en las partículas funcionalizadas.

(Nedelcu et al., 2015) sintetizaron dos tipos de nanopartículas de Fe_3O_4 por co-precipitación, utilizando la polimerización en emulsión con ácido acrílico y metilmetacrilato, para tener grupos funcionales superficiales que puedan unirse a sustancias bioactivas, las partículas obtenidas fueron esféricas y de tamaño nanométrico.

(Verné et al., 2015) Prepararon cementos óseos compuestos, basados en una matriz de PMMA y un biovidrio ferrimagnético, que contiene magnetita (Fe_3O_4). Este material fue viable para el crecimiento y adhesión celular.

(Rudolph & Peuker, 2011) realizaron un estudio de la estabilidad coloidal de nanopartículas de magnetita funcionalizados en un disolvente orgánico con diferentes concentraciones de polímeros, encontraron que la distribución y concentración de nanopartículas dependen de las interacciones causadas polímero-solvente.

(Padalia, Johri, & Zaidi, 2012) sintetizaron un material nanocompuesto de polímero basado en cerio y magnetita (Fe_3O_4) como material de relleno para PMMA como matriz. El cerio afectó el tamaño y las propiedades magnéticas del material preparado.

(Schleich et al., 2014) Compararon estrategias para liberación controlada contra el cáncer empleando nanopartículas, se encontró que la estrategia más eficaz es la combinación de funcionalización selectiva con péptidos (RGD) y orientación magnética.

En una revisión realizada por (Niemirowicz, Markiewicz, Wilczewska, & Car, 2012) se concluye que las propiedades de la magnetita permiten sus aplicaciones como administración de fármacos, imágenes de resonancia magnética, fluidos magnéticos para macromoléculas y separación de patógenos, la terapia del cáncer entre otras, por tanto las investigaciones en magnetita pueden llevar a múltiples aplicaciones en el campo de la medicina.

4.2 Magnetita

La magnetita es un material ferromagnético de valencia mixta de la familia de las espinelas. Siendo considerada una espinela inversa¹, cuya fórmula molecular es Fe_3O_4 . La magnetita cuenta con estructuras cristalinas y magnéticas complejas que le dan propiedades muy interesantes. Por cristalizar

¹La fórmula química general del grupo espinela es XY_2O_4 ($\text{X}_8\text{Y}_{16}\text{O}_{32}$ por celda unitaria) donde X, Y pueden ser diversos cationes con valencia variable. Existen dos tipos de espinelas "normal" e "inversa". En la normal los ocho cationes X ocupan las posiciones tetraédricas y los 16 cationes Y ocupan las posiciones octaédricas dando lugar a la fórmula, $\text{X}_8\text{Y}_{16}\text{O}_{32}$. En la estructura inversa de la espinela, 8 de los 16 cationes Y ocupan las 8 posiciones tetraédricas, dando lugar a la fórmula $\text{Y}(\text{YX})\text{O}_4$

en estructuras del mismo tipo, las espinelas deben su nombre al óxido $MgAl_2O_4$ (espinela), en ellas se presentan cationes divalentes (valencia química 2+) y trivalentes (valencia 3+) en diferente ambiente de coordinación con los átomos de oxígeno en el material.

La magnetita presenta una densidad de $5,18 \text{ g/cm}^3$, cristaliza en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y su celda unidad en el sistema cúbico, con parámetro de red $a = 0,8395 \text{ nm}$, está compuesta por 8 fórmulas moleculares para un total de 56 iones: 32 oxígenos y 24 hierros. En la estructura los dos diferentes sitios cristalinos (que resultan tener geometría de tetraedros y octaedros en relación con los átomos de oxígeno) forman la base para dos subredes cúbicas interpenetradas con contribuciones de momento magnético desiguales y antiparalelas. Este aspecto da lugar al comportamiento ferrimagnético del compuesto a baja temperatura ($T < 859 \text{ K}$). A temperaturas por encima de $T_V \sim 120 \text{ K}$ (llamada temperatura de Verwey) los electrones en los sitios B se encuentran térmicamente deslocalizados entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} (en el fenómeno conocido como *electron hopping*), lo que da lugar a la alta conductividad eléctrica y térmica de la magnetita en comparación con otras ferritas. Debido a este hecho la magnetita es la única ferrita que presenta comportamiento semimetálico; es decir, tiene carácter semiconductor en lugar de aislante (Mazo-Zuluaga, 2011), con conductividades eléctricas entre $10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Blaney, 2007)

Las interacciones entre átomos internos del compuesto se dan entonces entre pares de momentos magnéticos pertenecientes a las diferentes subredes A-A, A-B y B-B, con un esquema de interacciones que da lugar a que los enlaces entre pares de espines del tipo $Fe^{3+} A - Fe^{3+} A$, $Fe^{3+} A - Fe^{3+} B$ y $Fe^{3+} A - Fe^{2+} B$ ocurran a través de un acoplamiento antiferromagnético (espines antiparalelos), mientras que en el caso de $Fe^{3+} B - Fe^{3+} B$, $Fe^{3+} B - Fe^{2+} B$, $Fe^{2+} B - Fe^{2+} B$ se dan por medio de interacciones ferromagnéticas (espines paralelos). Esto origina un complejo esquema de interacciones competitivas que generan diferentes estados magnéticos según sea el ambiente y la forma de las muestras de magnetita (Mazo-Zuluaga, 2011).

4.3 Técnicas para la Síntesis de Nanopartículas de Magnetita (Laurent Et Al., 2008)

4.3.1 Reacciones en Ambientes Limitados

Se han reportado nanoreactores sintéticos y biológicos. Los entornos restringidos incluyen tensioactivos anfóteros.

Las moléculas de tensioactivo pueden formar espontáneamente nanogotas de diferentes tamaños, micelas (1-10 nm) o emulsiones de agua en aceite (10-100nm). En estas tecnologías las gotitas nano de las soluciones de sal de hierro acuosa se encapsulan por un agente tensioactivo, recubrimiento que los separa de una solución orgánica que los rodea. En consecuencia, este sistema puede imponer cinética y restricciones termodinámicas en la formación de partículas, tales como un nanoreactor. El nanoreactor tensioactivo estabilizado ofrece un confinamiento que limita la nucleación de partículas y el crecimiento.

El tamaño de la partícula de magnetita puede ser controlado por la temperatura y la concentración de tensioactivo. Las variaciones en la temperatura y la concentración de sulfato de hierro, permiten la adquisición de partículas de diámetros que van desde 3,7 hasta 116 nm. El tamaño de partícula se puede ajustar de 2 a 10 nm mediante la variación de la proporción relativa de las sales de hierro, el agente tensioactivo, y el disolvente.

Las emulsiones de agua en aceite en la actualidad están siendo utilizadas para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético, con un rango de tamaño estrecho y las propiedades físicas uniformes, debido a la capacidad para controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas.

Este sistema está formado por nanogotas de la fase acuosa, dispersos por las moléculas de tensioactivo en un hidrocarburo continuo. La principal ventaja de utilizar este tipo de sistema de emulsión es que el tamaño de las nanopartículas puede controlarse modulando el tamaño de las gotitas acuosa.

4.3.2 Reacciones Hidrotermales y a Altas Temperaturas

Estas reacciones se llevan a cabo en medios acuosos en los reactores o autoclaves donde la presión puede ser superior a 2.000 psi y la temperatura puede estar por encima de 200°C. Hay dos rutas principales para la formación de ferritas mediante condiciones hidrotermales: hidrólisis y oxidación o neutralización de hidróxidos metálicos mixtos. Estas dos reacciones son muy similares, excepto que las sales ferrosas se utilizan en el primer método. En este proceso, las condiciones de reacción, tales como disolvente, la temperatura, y el tiempo, por lo general tienen efectos importantes en los productos. De hecho, se observó que el tamaño de partícula de Fe_3O_4 aumentó con un tiempo de reacción prolongado y que un mayor contenido de agua resultó en la precipitación de mayores partículas de Fe_3O_4 . En el proceso hidrotérmico, el tamaño de partícula en la cristalización se controla principalmente a través de la velocidad de procesos de nucleación y crecimiento de grano, que compiten para la especie. Sus velocidades dependen de la temperatura de reacción, con otras condiciones se mantiene constante la nucleación podría ser más rápida que el crecimiento del grano a temperaturas más altas y resulta en una disminución en el tamaño de partícula. Por otra parte, prolongando el tiempo de reacción favorecería el crecimiento del grano.

4.3.3 Vía Sol-Gel

El proceso de sol-gel es una ruta húmeda adecuada para la síntesis de metal nanoestructurado. Este se basa en la hidrólisis y la condensación de los precursores moleculares en solución, originando un "sol" de partículas nanométricas. Además condensación y polimerización inorgánica para la formación de una red de óxido de metal de tres dimensiones denominado gel húmedo. Debido a que estas reacciones se realizan a temperatura ambiente, se necesitan más tratamientos térmicos para adquirir el estado cristalino final. De la literatura, es claro que las propiedades de un gel son muy dependientes de la estructura creada durante la etapa de sol del proceso de sol-gel. Los principales parámetros que influyen son la cinética de reacción, las reacciones de hidrólisis y condensación y, en consecuencia, la estructura y propiedades del gel son dependientes de los solventes, la temperatura, la naturaleza y concentración de los precursores de sal empleados, el pH, y la agitación. Por ejemplo, se ha informado que nanopartículas $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ en un rango de tamaño entre 6 y 15 nm pueden obtenerse después de un

tratamiento de calor directo de los geles a una temperatura de 400 °C. Este ofrece algunas ventajas, como por ejemplo la posibilidad de obtener materiales con una predeterminada estructura de acuerdo con las condiciones experimentales, la posibilidad de obtener fases amorfas puras, monodispersidad, un buen control del tamaño de partícula, el control de la microestructura y la homogeneidad de los productos de reacción, y la posibilidad de incrustar moléculas, que mantienen su estabilidad y las propiedades dentro de la matriz sol-gel. Desde el método sol-gel, nanopartículas de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ puede ser obtenidas siendo, inorgánica, transparentes y resistentes a la temperatura.

4.3.4 Aerosol / Métodos de Vapor

Tecnologías de aerosol, tales como spray y pirólisis láser, son llamativos debido a que estas tecnologías proveen procesos químicos continuos que permiten la producción de alta velocidad. En spray y pirólisis, una solución de sales férricas y un agente reductor en un disolvente orgánico se pulverizan en una serie de reactores, donde se condensa el aerosol soluto y se evapora el disolvente. El residuo seco resultante consiste en partículas cuyo tamaño depende del tamaño inicial de las gotitas originales. Partículas de maghemita con tamaño que varía de 5 a 60 nm con diferentes formas se han obtenido utilizando diferentes sales de hierro precursoras en solución alcohólica.

4.3.5 Sonólisis

El óxido de hierro se puede preparar por la descomposición (por termólisis o sonólisis) de precursores órgano-metálicos. Los polímeros, agentes orgánicos o moldes estructurales se utilizan para limitar el crecimiento de las nanopartículas. Las altas temperaturas originadas por el rápido colapso de cavidades generadas sónicamente, permiten la conversión de sales ferrosas en nanopartículas magnéticas. La sonólisis de una solución acuosa de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en la presencia de dodecil sulfato de sodio conduce a la formación de un hidrosol estable amorfo de nanopartículas de Fe_3O_4 . Nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético con alta magnetización y la cristalinidad pueden ser sintetizadas utilizando un método sonoquímico. Estas partículas se pueden preparar con ácido oleico como un agente tensioactivo.

4.3.6 Coprecipitación

Los óxidos de hierro (ya sea Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Se preparan generalmente por una mezcla estequiométrica de envejecimiento de sales ferrosas y férricas en medio acuoso. La reacción química de Fe_3O_4 se puede escribir como la ecuación (A).



De acuerdo con la termodinámica de esta reacción, luego de completar la precipitación de Fe_3O_4 se debe esperar a un pH entre 8 y 14, con una relación estequiométrica de 2: 1 ($\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$) en un medio libre de oxígeno no oxidante. Sin embargo, la magnetita (Fe_3O_4) no es muy estable y es sensible a la oxidación por lo que se debe realizar la reacción en una atmósfera inerte, para evitar que la magnetita se transforme en maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).



La oxidación en el aire no es la única manera de transformar la magnetita en maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Varios electrones o iones se transfieren dependiendo del pH de la suspensión y son involucrados de acuerdo con la ecuación B. En condiciones ácidas y anaeróbicas, los iones Fe^{2+} se absorben como complejos hexa-agua en solución, mientras que, en condiciones básicas, la oxidación de la magnetita implica la oxido-reducción de la superficie de magnetita. La oxidación de iones ferrosos está siempre correlacionada con la migración de los cationes a través de la red cristalina, generando vacancias catiónicas para mantener el balance de carga, lo que explica la estructura de maghemita.

El tamaño y forma de las nanopartículas se pueden adaptar con relativo éxito mediante el ajuste de pH, fuerza iónica, la temperatura, la naturaleza de las sales (cloruros, percloratos, sulfatos y nitratos), o la relación de concentración $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$.

² Maghemita: $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ y Magnetita Fe_3O_4

Las partículas poseen un tamaño que varía desde 2 hasta 17 nm. La influencia de los diferentes parámetros (medios de composición, proporción $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$, flujos de inyección, concentración de hierro, temperatura y presencia de oxígeno).

La adición de quelantes de aniones orgánicos (ácido cítrico, glucónico u oleico) o complejantes de la superficie del polímero (dextrano, carboxidextrano, almidón o alcohol de polivinilo) durante la formación de magnetita puede ayudar a controlar el tamaño de las nanopartículas. De acuerdo con la relación molar entre el ión orgánico y las sales de hierro, la quelación de estos iones orgánicos en la superficie de óxido de hierro puede ya sea prevenir la nucleación y luego dar lugar a partículas más grandes o inhibir el crecimiento de los núcleos de cristales, dando lugar a pequeñas nanopartículas.

La principal ventaja del proceso de co-precipitación es que se pueden sintetizar nanopartículas con reactivos de fácil consecución y estas se fabrican de manera sencilla, y las variables que afectan el tamaño pueden ser fácilmente controladas en el laboratorio donde se llevó a cabo la parte experimental, por estas razones se decidió realizar la síntesis mediante esta técnica.

4.4 Polímeros Usados en Biomédica para Realizar Recubrimiento de Magnetita.(Laurent Et Al., 2008)

4.4.1 Definición de Polímeros (Carrasquero, 2004)

“Los polímeros son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula”

“Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización, para formar el polímero se denominan monómeros.”

4.4.2 Dextrano

El dextrano es un polímero polisacárido compuesto exclusivamente de unidades RD-glucopiranosilo con diversos grados de longitud de cadena y ramificación. Se ha utilizado a menudo como un revestimiento de polímero sobre todo debido a su biocompatibilidad.

Molday y Mackenzie fueron los primeros que informaron de la formación de magnetita en la presencia de dextrano 40 000. En ese estudio, el dextrano fue funcionalizado después de la estabilización de óxido de hierro por oxidación con peryodato para crear más grupos hidroxilo, para permitir la unión de los grupos amino de las proteínas.

4.4.3 Polietilenglicol (PEG)

PEG es un polímero biocompatible soluble en agua e hidrofílico. Varias investigaciones han reportado el uso de PEG para aumentar la biocompatibilidad de las dispersiones de óxido de hierro y los tiempos de circulación de la sangre.

4.4.4 Alcohol Polivinílico (PVA)

Es un polímero hidrofílico, biocompatible. El recubrimiento de PVA en la superficie de la partícula impide su aglomeración, dando lugar a partículas monodispersas.

4.4.5 Alginato

El alginato es un polisacárido electrolítico con muchos grupos carboxilo. Así, los investigadores han especulado que los grupos carboxilo de iones de alginato y hierro interactúan y que la repulsión electrostática puede hacer nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPIONs) – estables en alginato. La síntesis química estándar consta de tres pasos: (a) la gelificación de los iones ferrosos de alginato, (b) en la precipitación in situ de hidróxido ferroso por el tratamiento alcalino de alginato, y (c) oxidación del hidróxido ferroso con un agente oxidante, tal como O_2 o H_2O_2 .

4.4.6 Quitosano

El quitosano es un polímero alcalino, no tóxico, hidrofílico, biocompatible, y biodegradable. Se han sintetizado partículas superparamagnéticas con quitosano para aplicaciones en resonancia magnética nuclear.

4.4.7 Polimetilmetacrilato (William F Smith, 2011).

El PMMA es un polímero termoplástico transparente, duro y rígido, tiene buena resistencia a la intemperie y es uno de los acrílicos más importantes.

(Park & Bronzino, 2003) Su temperatura de transición vítrea es de 105 °C con densidad: 1,15 g/cm³, es muy transparente (92% de transmisión de luz), y posee alto índice de refracción (1,49). Tiene alta biocompatibilidad y se usa en bombas de sangre, membranas de diálisis arterial, lentes oculares implantables e injertos óseos entre otros.

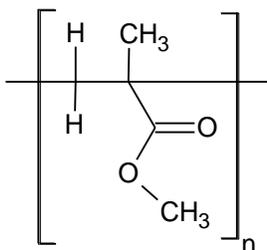


Figura 1: Esquema del PMMA

4.4.7.1 Polimerización del MMA

Existen varias maneras en las que el MMA puede polimerizarse como la polimerización por formación de radicales libres, polimerización en emulsión entre otros.

4.4.7.1.1 Polimerización por adición o por formación de radicales libres (PhD, 2004)

En éste tipo de polimerización, los monómeros se añaden de manera secuencial al extremo de una cadena en crecimiento y, en teoría, la cadena puede crecer indefinidamente hasta que se agote el monómero.

El proceso de polimerización por adición se divide en cuatro etapas:

Inducción. Para que la polimerización por adición ocurra, se requieren de dos cosas importantes: la presencia de un grupo no saturado (doble enlace) y una fuente de radicales libres.

Al generarse los radicales libres, y acercarse a algún monómero que contenga un doble enlace y una alta densidad de electrones, se extrae un electrón de éste último y se empareja con el electrón impar del radical libre; esto da como resultado que el radical libre original se enlace con un extremo del monómero, formando un radical libre nuevo en el otro extremo. Éste proceso es conocido como iniciación de la reacción.

Propagación. La molécula que resulta después del periodo de inducción actúa como un nuevo centro de radicales libres. A ésta molécula pueden añadirse sucesivamente un gran número de moléculas, dando lugar a formación de polímeros muy grandes en pocos segundos.

Las reacciones en cadena deberían continuar hasta que el monómero se haya agotado, sin embargo, la cadena deja de crecer cuando se destruye el centro reactivo a causa de una de las posibles reacciones de terminación.

Terminación. La terminación de una cadena puede ocurrir cuando se emparejen directamente los extremos de dos cadenas con radicales libres o bien, cuando se intercambie un átomo de hidrógeno entre una cadena en crecimiento y otra, al transferirse el átomo de hidrógeno, se forma un doble enlace, dando fin al crecimiento de la cadena.

4.4.7.1.2 Polimerización en emulsión (Manuel Albeiro Zuluaga García, 2009)

La polimerización en emulsión es una polimerización vía radicales libres que consiste en la dispersión de un monómero hidrofóbico en fase acuosa para su posterior polimerización.

El surfactante dispersa los componentes en agua permitiendo la formación de la emulsión, debido a su naturaleza anfifílica.

En la fase inicial de la polimerización el sistema tiene micelas de surfactante, surfactante libre, micelas hinchadas de monómero, gotas de monómero y una fracción muy pequeña de monómero en la fase acuosa.

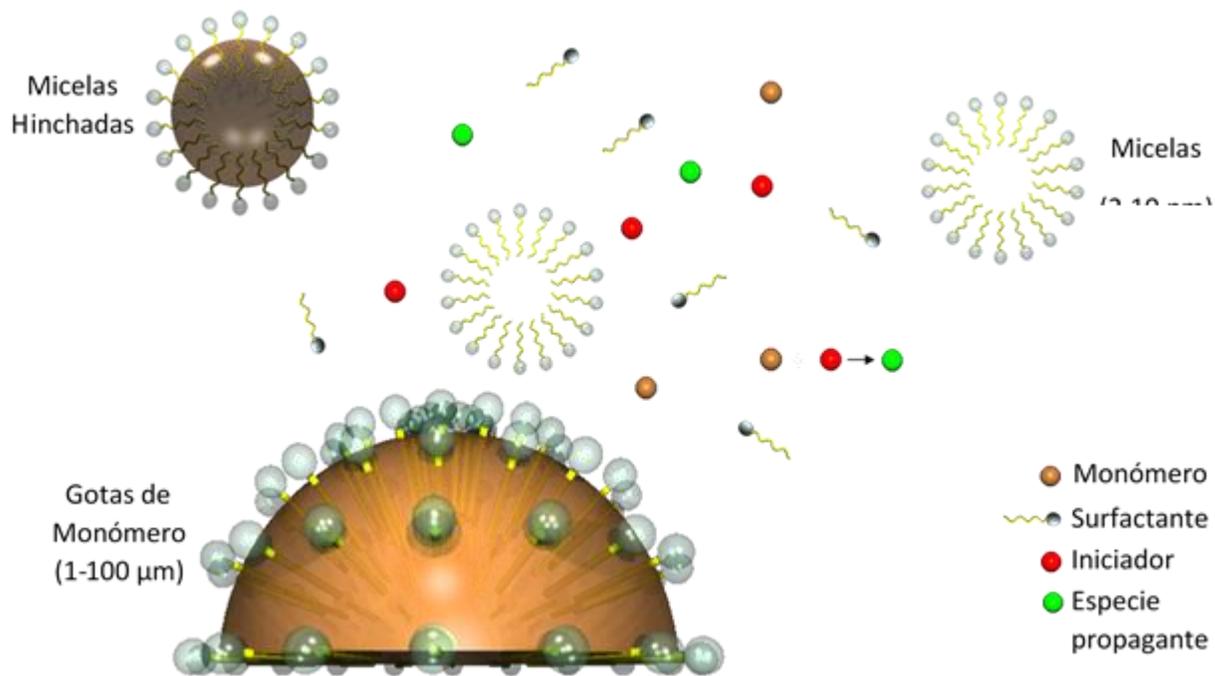


Figura 1. Representación esquemática de la polimerización en emulsión. (Manuel Albeiro Zuluaga García, 2009)

Las ventajas de esta polimerización son: la baja viscosidad del sistema, buena transferencia térmica y que se aísla el sitio de polimerización. Sus componentes son: agua, monómeros, surfactante e iniciador.

4.5 Liberación Controlada (Liechty, Kryscio, Slaughter, & Peppas, 2010)

Como se puede observar en la Figura 2, los sistemas de liberación controlada exhiben una liberación mucho más constante en comparación con los otros sistemas y se encuentran en el rango terapéutico de concentración del fármaco (Entre concentración media efectiva y las concentraciones tóxicas mínimas).

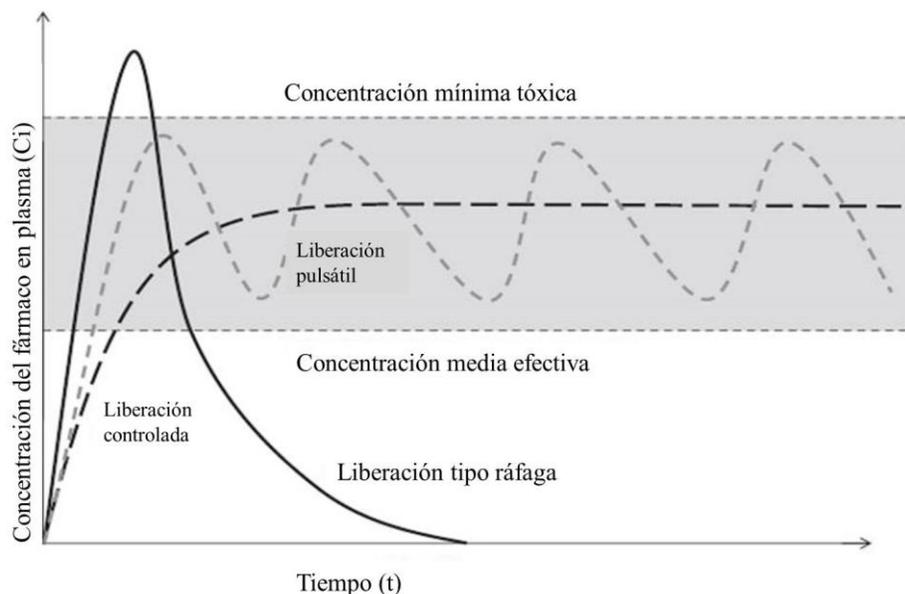


Figura 2: Liberación controlada, adaptado de (Liechty et al., 2010).

4.6 Titulación Ácido-Base

Existen muchos sistemas químicos y biológicos en los que aparecen ácidos débiles o bases débiles, cuya concentración es necesario determinar en muchas ocasiones. Para ello se recurre a realizar una valoración ácido-base, utilizando un agente valorante, que es una disolución de concentración bien conocida, que se hace reaccionar con una muestra problema, hasta alcanzar el punto de equivalencia o punto final, que puede determinarse mediante un indicador ácido-base por un cambio de color o por una técnica instrumental. (Matzevang, 2010)

En la titulación lo que se busca es emplear un patrón primario o secundario de cantidad o concentración conocida, para usarlo para cuantificar la cantidad de un ácido o una base.

Características del patrón primario (Jim & Hern, 2011)

- Tienen composición conocida. Es decir, se ha de conocer la estructura y elementos que lo componen, lo cual servirá para hacer los cálculos estequiométricos respectivos.
- Deben tener elevada pureza. Para una correcta estandarización se debe utilizar un patrón que tenga la mínima cantidad de impurezas que puedan interferir con la titulación.

- Debe ser estable a temperatura ambiente. No se pueden utilizar sustancias que cambien su composición o estructura por efectos de temperaturas que difieran ligeramente con la temperatura ambiente, ya que ese hecho aumentaría el error en las mediciones.
- Debe ser posible su secado en estufa. Además de los cambios a temperatura ambiente, también debe soportar temperaturas mayores para que sea posible su secado. Normalmente debe ser estable a temperaturas mayores que la del punto de ebullición del agua.
- No debe absorber gases. Ya que este hecho generaría posibles errores por interferentes así como también degeneración del patrón.
- Debe reaccionar rápida y estequiométricamente con el titulante. De esta manera se puede visualizar con mayor exactitud el punto final de las titulaciones por volumetría y entonces se puede realizar los cálculos respectivos también de manera más exacta y con menor incertidumbre.
- Debe tener un peso equivalente grande. Ya que este hecho reduce considerablemente el error de la pesada del patrón.

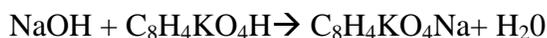
Características patrón secundario

El patrón secundario también es llamado estándar secundario y en el caso de una titulación suele ser titulante o valorante. Su nombre se debe a que en la mayoría de los casos se necesita del patrón primario para conocer su concentración exacta. El patrón secundario debe poseer las siguientes características:

- Debe ser estable mientras se efectúa el análisis.
- Debe reaccionar rápidamente con el analito.
- La reacción entre el valorante y el patrón primario debe ser completa o cuantitativa, y así también debe ser la reacción entre el valorante y el analito.
- La reacción con el analito debe ser selectiva o debe existir un método para eliminar otras sustancias de la muestra que también pudieran reaccionar con el valorante.
- Debe existir una ecuación balanceada que describa la reacción

Por ejemplo el ftalato ácido de potasio ($C_8H_4KO_4H$) es un patrón que se emplea para cuantificar bases fuertes, como el hidróxido de sodio, donde la reacción ácido-base entre el ftalato y la base permite conocer la concentración de la base.

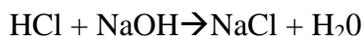
La reacción que ocurre es:



En esta primera reacción se usa la fenoltaleína³ para saber cuándo hay cambios en el pH alrededor de 8, donde se presenta un cambio de coloración de la fenoltaleína de incolora a violeta, permitiendo entonces determinar el punto final de la titulación.

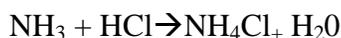
La titulación también puede ser empleada para determinar concentración de otros ácidos u otras bases, empleando otros indicadores.

Un ejemplo es la titulación de ácido clorhídrico (HCl) con hidróxido de sodio, la reacción se presenta abajo.



En esta también se usa la fenoltaleína para saber determinar el punto final de la titulación.

Otro caso es la determinación de la concentración de bases débiles como el hidróxido de amonio (NH_3) con HCl



En este caso se usa el naranja de metilo⁴ para saber cuándo hay cambios en el pH y se llega al punto final de la titulación.

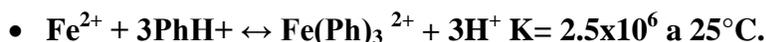
³ Fenoltaleína: Es un indicador de pH que en disoluciones ácidas permanece incoloro, pero en presencia de disoluciones básicas toma un color rosado

⁴ Naranja de metilo: Es un colorante azoderivado, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4

4.7 Método por cuantificación del hierro por ortofenantrolina (Analítico, 2013)

DEFINICIÓN: Método muy sensible para la determinación del hierro que se basa en la formación de un complejo rojo-naranja de hierro (II) con o-fenantrolina (base débil y en disolución ácida, la principal especie es el ión fenantrolina, PhH⁺)

ESTEQUIOMETRIA: La reacción de formación del complejo se describe según la ecuación:



Previo al complejamiento, las soluciones de Fe deben ser tratadas con un reductor para asegurar que todo el hierro se encuentre como ión Fe⁺².

Para ello se emplea un exceso de hidroquinona o clorhidrato de hidroxilamina en solución:



pH REQUERIDO

La formación cuantitativa del complejo se observa en el intervalo de **pH 2-9**.

Se recomienda un **pH próximo a 4** para evitar la precipitación de diversas sales de hierro como puede ser el fosfato.

PROCEDIMIENTO

1. Preparación de la curva de calibración.

El intervalo de la curva de calibración es de **1 a 4 mg L⁻¹ de Fe**.

- Los estándares se preparan colocando la parte de la solución patrón de hierro en un beaker.
- Agregar 0,5 mL de hidroxilamina
- Ajustar el pH a 4, con la ayuda de HCl o NaOH 1 M (emplee un pHmetro para realizar la medida del pH).
- Agregar 2 mL de la solución buffer de pH 4
- Pasar cuantitativamente a un balón de 25 mL
- Agregar 1 mL de la disolución de la o-fenantrolina, antes de aforar con agua destilada.

2. Análisis de la muestra

El procedimiento anterior se repite para la preparación de cada estándar de hierro para construir la curva de calibración. El factor de dilución de la muestra de hierro se escoge de manera que la lectura se encuentre dentro del intervalo de la curva de calibración.

Para la lectura de la señal, se determina primero la longitud de onda de trabajo haciendo un barrido de absorbancia en función de la longitud de onda, colocando el blanco apropiado (agua en este caso) en la cubeta de referencia. Una vez formado el color del complejo es estable durante largos períodos de tiempo. Se debe esperar 10 minutos para que se desarrolle la máxima intensidad de color antes de realizar la medición de la absorbancia. La lectura de la absorbancia se realiza en el intervalo de 500 a 520 nm tanto para los estándares como para las muestras. Determinados iones interfieren en el análisis del hierro, y por tanto, no interesan que estén presentes. Estos generalmente comprenden iones coloreados, la plata y el bismuto que precipitan con el reactivo y el cadmio, mercurio y zinc que forman complejos solubles incoloros con el reactivo y rebajan la intensidad del color.

En ciertas condiciones el molibdeno, tungsteno, cobre, cobalto, níquel y estaño también pueden interferir.

4.8 Principio de Funcionamiento de las Técnicas de Caracterización Utilizadas

4.8.1 Espectrofotometría UV visible (Pérez, 2015)

Esta implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. Las moléculas, átomo o iones que posean transiciones electrónicas que generen emisión de radiación en la región de radiación ultravioleta-visible pueden ser medidas en un espectrofotómetro UV-Visible.

4.8.2 Ley de Beer- Lambert

La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert, como se muestra a continuación:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

A: Absorbancia medida

I_0 : Intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda

I: Intensidad de transmisión

L: la longitud de ruta a través de la muestra

C: Concentración de las especies absorbentes.

Para cada especie y longitud de onda, ϵ es una constante conocida como absorptividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene como unidades $\frac{L}{M \cdot cm}$.

La absorbancia y extinción ϵ a veces son definidas en términos de logaritmo natural en lugar de logaritmo de base 10.

La importancia de la Ley de Beer-Lambert es que permite conocer la concentración de una muestra a partir de su absorción de radiación en el UV-visible al ser comparada con la absorción de estándares de concentración conocida mediante una curva de calibración.

4.8.3 Microscopía Electrónica De Barrido (SEM) (Ciencias, 2014)

En el microscopio electrónico de barrido, un campo magnético permite enfocar los rayos de electrones hacia una superficie y obtener una imagen tridimensional, permitiendo la observación y la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos.

Un haz delgado de electrones, es producido en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento de un filamento metálico o por un efecto de emisión de electrones mediante un campo. El rayo de electrones primarios sigue un recorrido a través de la columna de vacío del microscopio, el haz recorre la muestra punto por punto a lo largo de líneas paralelas (barrido), y a su vez atraviesa las lentes condensadoras o electromagnéticas que le permiten ser reenfocado o centrado hacia la muestra. Se generan electrones secundarios que son atraídos por un colector donde se aceleran y se dirigen al escintilador, donde la energía cinética es convertida en puntos de mayor o de menor luminosidad, a partir de estos se forma la imagen.

4.8.4 Espectroscopia Infrarroja (By Charles P. Poole, 2003)

Mide la absorción de la radiación por vibraciones fotónicas de alta frecuencia que también son sensibles a la presencia de determinados grupos funcionales, los cuales absorben la radiación infrarroja a una frecuencia característica, esta técnica permite identificar la presencia de determinados grupos

funcionales en una muestra por la aparición de sus bandas características de absorciones en un espectro infrarrojo.

4.8.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) (Mauro Matteini, 2001)

Mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un calentamiento, esta variación depende de las reacciones químicas o procesos físicos que ocurren durante el calentamiento.

El calentamiento es programado a una velocidad constante, se produce en un horno, en el cual se pone el portamuestras conectado a una balanza que mide y registra gráficamente las variaciones de peso con el aumento de la temperatura. Esta técnica permite identificar las pérdidas de peso asociadas por ejemplo a la desorción de agua, a reacciones de descomposición, combustión entre otras, normalmente se construye una gráfica de temperatura en el eje X contra porcentaje de pérdida de masa en el eje Y, los cambios de masa asociados con la temperatura entonces proveen información acerca de la muestra, por ejemplo contenido de humedad, cantidad de cenizas, cantidad de materia que se descompone.

5 METODOLOGÍA

5.1 Síntesis De Magnetita Recubierta por Co-Precipitación

Materiales

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ grado comercial
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ grado analítico
- Agua destilada
- Nitrógeno (N_2)
- Amonio hidróxido al 30%
- Ácido cítrico grado analítico
- Ácido Oleico grado reactivo

Descripción general

Las cantidades descritas a continuación son aplicables para las primeras 15 síntesis, dado que para las síntesis 16 a 30 se realizaron varios procedimientos (los cuales serán descritos posteriormente) para garantizar una correlación directa entre la información teórica y real de los compuestos.

En una balanza digital se pesaron 2,36 g cloruro férrico hexahidratado, ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1,20 g de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); las dos sales de hierro se disolvieron en 40 mL de agua destilada y luego se adicionaron a un balón redondo de fondo plano con capacidad máxima de 250 mL colocando un agitador magnético al interior del mismo y luego el balón se posicionó en una plancha de agitación a determinada temperatura y revoluciones por minuto, luego este era sellado con un tapón de caucho al cual se le realizó un orificio para permitir la entrada de un termómetro de mercurio por medio del cual se tenía control de la temperatura, la síntesis se ponía en atmosfera de nitrógeno (N_2) conectando también una salida para el aire; las cuales se hacían por medio la entrada de un macrogotero conectado a una aguja calibre 27G larga los cuales ingresaban y salían de la síntesis a través del tapón de caucho, cuando se llegaba a la temperatura deseada se esperaban 10 minutos y luego se adicionaban 5 mL de amonio hidróxido al 30% gracias a la inserción de una jeringa con capacidad máxima de 10 mL, y se esperaba a que pasaran nuevamente 10 minutos.

Por último se adicionan 2,0 g de ácido cítrico ó 1,0 mL ácido oleico (dependiendo del agente escogido para la síntesis) y se dejaba reaccionar durante 45 minutos, el primero se adicionaba todo en un solo momento, mientras que el segundo se adicionaba durante 30 minutos, inyectando una cantidad 0,1 mL cada 3 minutos y luego se dejaba durante 15 minutos más, por último se apagaba la plancha de agitación se esperaba a que la temperatura descendiera.

En la Figura 3 se muestra el montaje experimental necesario para la realización de la síntesis de magnetita por co-precipitación

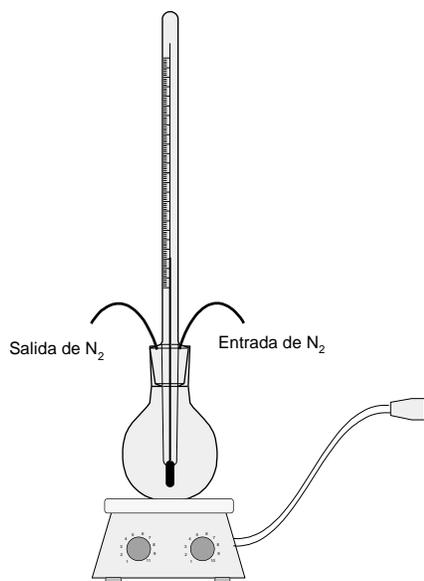


Figura 3: Montaje experimental síntesis magnetita

Se decidió realizar la síntesis de la magnetita con dos diferentes compuestos porque la magnetita cuando está sola tiende a aglomerarse, cada uno de los dos le proporciona características diferentes a la magnetita, por ejemplo el ácido oleico es hidrofóbico mientras que el ácido cítrico es hidrofílico. (Figura 4).

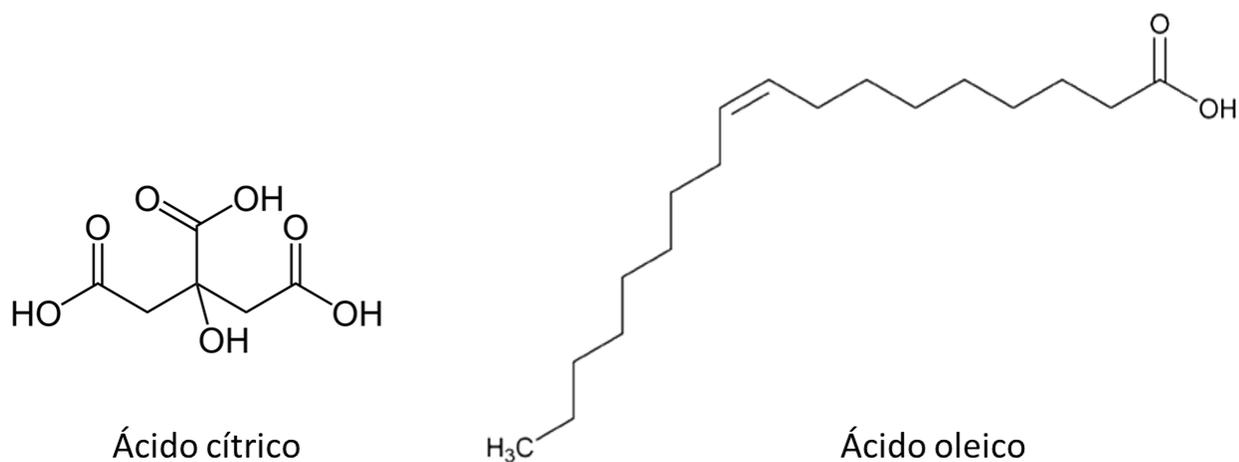


Figura 4. Comparación de la estructura química del ácido cítrico y oleico

En la siguiente tabla se muestran las síntesis de magnetita realizadas y las variables controladas.

Tabla 1: Síntesis de magnetita realizadas y las variables controladas

Agente estabilizante	Temperaturas de reacción (°C)	Velocidad de agitación	Atmósfera	Tiempo de reacción (min)
Ácido Cítrico	70,80, 90 y 100°C	160 RPM	Nitrógeno	45
Ácido Oleico	70, 80, 90 y 1000°C	160 RPM	Nitrógeno	45

Todas las muestras fueron centrifugadas controlando las revoluciones por minuto (RPM) y el tiempo.

5.1.1 Centrifugado

Todas las muestras fueron centrifugadas utilizando una centrifuga marca thermo scientific modelo SL 16R que tiene una capacidad máxima de 12.000 RPM, en la Tabla 2 se puede observar la velocidad a la que se centrifugó cada una de las síntesis.

5.1.2 Titulación ácido- base para determinar el porcentaje al que se encuentra el amonio hidróxido utilizado.

En teoría el amonio hidróxido utilizado para las primeras síntesis era al 30%, pero su porcentaje va disminuyendo debido a la evaporación, se realizó una titulación ácido-base para determinar el porcentaje de amonio hidróxido real presente.

Para esta se utilizó como patrón primario el ftalato ácido de potasio y con este se calculó la molaridad del hidróxido de sodio (NaOH), el cual se utilizó como patrón secundario. Luego se utilizó el NaOH para determinar la molaridad del ácido clorhídrico (HCl), el cual también es considerado un patrón secundario; por ultimo con el HCl se calculó el porcentaje de amonio hidróxido real y esto permitió modificar la cantidad de amonio hidróxido utilizado en las síntesis.

5.1.3 Procedimiento para calcular la pureza del cloruro férrico utilizado en las síntesis de magnetita

Debido a que el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizado en la investigación era de grado comercial se decidió determinar un método de cuantificación del hierro para conocer su pureza.

Para determinar la pureza del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ primero se realizó una curva de calibración, para la cual son necesarias la preparación de 5 soluciones diferentes las cuales poseen diferentes cantidades de hierro. Luego estas soluciones se llevan al espectrofotómetro UV visible y este arroja la curva de calibración, la cual será utilizada posteriormente para calcular el porcentaje de hierro en el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A partir de soluciones preparadas del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comercial, se realizan las lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro y gracias a la curva de calibración se realiza el cálculo del porcentaje de hierro (Fe) del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Por último se determina la cantidad de gramos que son necesarios del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para realizar una síntesis de magnetita, teniendo presente que para la síntesis la relación molar entre las dos sales de hierro debe de ser 2:1 entre el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

En la Tabla 2 que se presenta a continuación se muestran las diferentes condiciones que se emplearon para las muestras sintetizadas como parte de este trabajo de investigación.

Tabla 2: Datos que muestran cómo se realizaron cada una de las 30 síntesis de magnetita.

	Cantidad $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cantidad $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	RPM en de plancha de agitación	Temperatura esperada	Cantidad ácido cítrico	Cantidad de ácido oleico	RPM en de centrifugado	Tiempo de de centrifugado	Cantidad de de Amoniac
	Gramos	Gramos	Revoluciones por minuto	Grados Celsius	Gramos	Gramos	Revoluciones por minuto	Minutos	ml
Síntesis 1	1,208	2,3633	90	80	2,002	N/A	4000	20	5
Síntesis 2	1,2023	2,3622	90	80	2,001	N/A	4000	20	5
Síntesis 3	1,2021	2,3616	160	90	2,0182	N/A	4500	25	5
Síntesis 4	1,2016	2,3654	160	90	2,0015	N/A	4500	10	5
Síntesis 5	1,2081	2,367	160	90	2,0059	N/A	4500	10	5
Síntesis 6	1,2036	2,3645	160	100	2,0085	N/A	4500	10	5
Síntesis 7	1,2053	2,3652	160	100	2,0016	N/A	4500	10	5
Síntesis 8	1,2034	2,3611	160	100	2,001	N/A	6000	30	5
Síntesis 9	1,2042	2,3609	160	90	2,001	N/A	6000	20	5
Síntesis 10	1,2074	2,3685	160	80	N/A	1,0484	6000	20	5
Síntesis 11	1,2034	2,3657	160	80	N/A	1,0054	6000	20	5
Síntesis 12	1,2023	2,3648	160	70	N/A	1,0178	6000	30	5
Síntesis 13	1,2051	2,3636	160	70	N/A	1,01	6000	30	5

	Cantidad FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cantidad FeCl ₃ ·6H ₂ O	RPM en de plancha de agitación	Temperatura esperada	Cantidad ácido cítrico	Cantidad de ácido oleico	RPM en centrifugado	Tiempo de centrifugado	Cantidad de Amoniacó
	Gramos	Gramos	Revoluciones por minuto	Grados Celsius	Gramos	Gramos	Revoluciones por minuto	Minutos	ml
Síntesis 14	1,2054	2,3631	160	70	N/A	0,5	6000	30	5
Síntesis 15	1,2075	2,3685	160	70	N/A	0,5	6000	30	5
Síntesis 16	1,2068	1,6728	160	80	2,065	N/A	10000	20	5,5
Síntesis 17	1,2074	1,6741	160	80	2,0449	N/A	10000	20	5,5
Síntesis 18	1,2057	1,6774	160	80	N/A	1,0186	10000	20	5,5
Síntesis 19	1,2027	1,6742	160	80	N/A	1,028	10000	20	5,5
Síntesis 20	1,2038	1,6766	160	80	N/A	1,001	10000	20	5,5
Síntesis 21	1,2077	1,679	160	90	N/A	1,037	10000	20	5,5
Síntesis 22	1,2055	1,6755	160	80	N/A	1,0033	10000	20	5,5
Síntesis 23	1,206	1,6744	160	100	N/A	1,0485	10000	20	5,5
Síntesis 24	1,2083	1,6787	160	70	N/A	1,0435	10000	30	5,5
Síntesis 25	1,2053	1,6767	160	80	N/A	1,002	10000	30	5,5
Síntesis 26	1,2075	1,6706	160	80	N/A	1,0376	10000	30	5,5
Síntesis 27	1,2072	1,6758	160	70	2,001	N/A	10000	150	5,5
Síntesis 28	1,203	1,6732	160	90	2,0219	N/A	10000	150	5,5
Síntesis 29	1,2013	1,6724	160	80	2,0006	N/A	10000	150	5,5
Síntesis 30	1,2063	1,6716	160	80	2,0070	N/A	10000	60	5,5

5.2 Síntesis del material compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$ sintetizado por polimerización en emulsión.

5.2.1 Preparación de materias primas

Para la síntesis del material compuesto primero debe realizarse el lavado del metilmetacrilato (MMA) con el fin de eliminarle el inhibidor, para lo cual es necesario preparar una solución de NaOH; la cantidad de monómero que se quiere lavar debe ser el doble de la solución de NaOH preparada; es decir para lavar 100 g de MMA son necesarios 50 g de NaOH.

Para la realización del lavado del MMA ambas soluciones deben pasarse a un embudo de separación, el cual debe ser sellado y agitado de manera suave durante aproximadamente 10 ocasiones, luego se debe poner en una posición vertical (retirando la tapa), con el fin de que el agua descienda y se creen dos fases, luego se debe abrir la llave del embudo con el fin de dejar escapar el agua para que quede el MMA sin el inhibidor en el recipiente; este procedimiento debe realizarse mínimo por tres ocasiones para asegurar el cambio del pH de básico a neutro.

Para determinar que el pH si estaba neutro se utilizó como indicador de pH la fenolftaleína (cuando el pH de una solución es básico al adicionarle la fenolftaleína la solución se torna de un color morado; mientras que si el pH es neutro no se observa cambio de color, en este caso la solución debe seguir transparente).

5.2.2 Materiales necesarios

- 1,0 g dodecil sulfato de sodio.
- 0,10 g de Fe_3O_4 recubierta en ácido cítrico u oleico sintetizada.
- 100 ml de agua destilada.
- 10,0 g de monómero MMA previamente lavado.
- 0,1 g de persulfato de amonio.

5.2.3 Descripción del procedimiento

Para la síntesis del material compuesto primero se adicionó 1,0 g de dodecil sulfato de sodio a 90 ml de agua destilada y se colocó en agitación magnética a 400 RPM hasta que este disolvió por completo, a la

solución descrita anteriormente se le añadió la magnetita y se dispersó con la ayuda de una sonda ultrasónica Q500 empleando una amplitud del 70% por 5 minutos, para lograr que las partículas de magnetita se dispersen en la solución acuosa de surfactante por completo.

La solución que contenía el agua, el dodecil sulfato de sodio y la magnetita se ponía en el reactor e inmediatamente después se adicionaban los 10,0 g de metilmetacrilato previamente lavado.

El reactor se colocaba sobre un baño de aceite y luego sobre una plancha de calentamiento, se utilizó un agitador mecánico marca Heidolph modelo RZR 2020 a una velocidad aproximada de 120 RPM logrando así la mezcla homogénea de todos los reactivos, para evitar la evaporación del MMA debe colocarse un condensador.

Luego se procedía a aumentar la temperatura a 80°C con agitación en atmósfera inerte (nitrógeno), se adicionaba el iniciador persulfato de amonio disuelto en 10 mL de agua destilada para iniciar la polimerización. El sistema se dejaba reaccionar por 60 minutos. Por último se detenía el proceso de agitación mecánica y se apagaba la plancha de calentamiento.

Tabla 3: Valores utilizados para la síntesis del material compuesto Fe₃O₄/PMMA

	Cantidad de dodecil sulfato de sodio	Cantidad Fe ₃ O ₄	Tipo de magnetita utilizada	RPM en agitador mecánico	Temperatura esperada	Cantidad MMA	Cantidad de persulfato de amonio	RPM en centrifugado	Tiempo de centrifugado
	(g)	(g)	-----	RPM	°C	(g)	(g)	RPM	Minutos
Síntesis 1	1,0253	0,1094	Ácido oleico	120	80	10,038	0,1013	10000	30
Síntesis 2	1,0093	0,1043	Ácido oleico	120	80	10,085	0,1091	10000	30
Síntesis 3	1,012	0,1030	Ácido oleico	120	80	10,071	0,1090	10000	30
Síntesis 4	1,0815	0,1067	Ácido oleico	120	80	10,07	0,1013	10000	30
Síntesis 5	1,0015	0,1063	Ácido cítrico	120	80	10,02	0,1084	10000	30

5.2.4 Preparación de las muestras para su análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), y espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras que se utilizaron para SEM, TGA y FTIR fueron centrifugadas en etanol en una centrifuga marca Thermo Scientific modelo SL16R durante tres ocasiones, cada una por un periodo de 30 minutos, cada vez que se terminaba el proceso de centrifugado se desechaba el sobrenadante y se volvía a adicionar etanol, luego se dispersaba la muestra en un ultrasonido Q.sonica modelo Q 500, con una sonda de media pulgada modelo CL-334 durante un periodo de 5 minutos y bajo una amplitud del 70% y se volvía a centrifugar.

Todo lo anterior se realizó con el fin de eliminar el polímero que no reacciona con la magnetita, y tener separada solamente el material compuesto PMMA/Fe₃O₄.

Por ultimo las muestras se secaban en una estufa marca Memmert a una temperatura de 60°C durante 24 horas para obtener las partículas secas en forma de polvo.

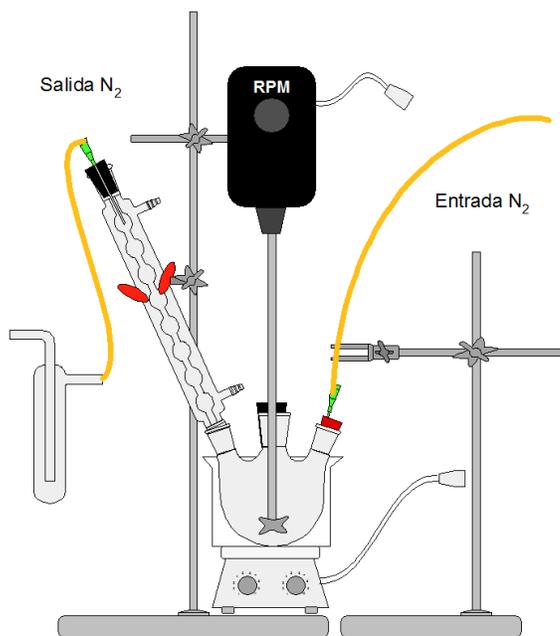


Figura 5. Montaje experimental para la preparación de los materiales compuestos

5.2.5 Microscopía Electrónica De Barrido

Para observar las muestras en el SEM primero se debe realizar un recubrimiento en oro, para lo cual se utilizó una máquina de recubrimiento marca Quorum modelo Q300TD.

Con el fin de observar la morfología y tamaño de las muestras se empleó la microscopía electrónica de barrido empleando un equipo JEOL FSEM 7100 para caracterizar las partículas. Las muestras se preparan como una dispersión 1% en peso de etanol empleando un dispersor ultrasónico de sonda QSonica Q500, unas gotas son colocadas en el portamuestras de SEM y se deja evaporar el solvente en una plancha de calentamiento a 100°C para facilitar la evaporación, luego se realiza el recubrimiento con oro utilizando una cámara de vacío y alto voltaje, y se procederá a tomar las imágenes en el microscopio.

5.2.6 Espectros De Infrarrojo

Los espectros fueron obtenidos en un equipo Perkin-Elmer Spectrum One. Las partículas de magnetita sintetizadas se preparan en una pastilla de KBr y los espectros son tomados en el modo de transmisión entre 400 y 4000 cm^{-1} a una resolución de 16 escaneos por segundo.

5.2.7 Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica de las muestras será evaluada en un equipo TA Instruments SDT Q600 con un programa de calentamiento desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 600 °C, a una velocidad de calentamiento 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100,0 ml/min.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Montaje experimental utilizado para la síntesis de magnetita

En la Figura 6 se puede observar la forma en la que se realizó el montaje para la síntesis de magnetita, este montaje es igual para la magnetita con ácido cítrico como para la magnetita con ácido oleico. La bomba está llena de nitrógeno para obtener la atmosfera inerte necesaria para evitar la oxidación de la magnetita a maghemita.

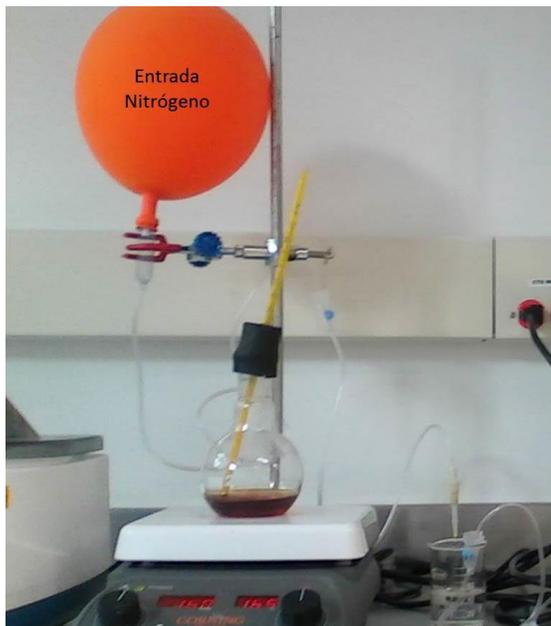


Figura 6: Montaje real de síntesis de magnetita

6.1.1 Proceso de estandarización del hidróxido de amonio

A continuación se describe el procedimiento realizado para la titulación del amonio hidróxido (amoniac) y de esta manera saber a qué porcentaje se encuentra.

Primero se preparó una solución de NaOH (hidróxido de sodio) de la siguiente manera:

Para preparar una solución aproximadamente 1,0 M de 0,250 L se realizaron los siguientes cálculos:

$$\text{Mol} = 0,250\text{L} \times 1,0 \text{ mol/L} = 0,250 \text{ mol NaOH}$$

$$g = \text{mol} \times \text{peso} = 0,250 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 10 \text{ g NaOH}$$

Se pesaron 10,0465 g de NaOH y se disolvieron en 0,250 L de agua destilada

La estandarización de esta solución se realizó mediante titulación contra un patrón primario de ftalato ácido de potasio.

Para ello se pesa aproximadamente 1,0 g de ftalato ácido de potasio, luego de pesar el ftalato este se colocó en agua destilada y se llevó a la plancha de calentamiento a 130 RPM hasta que se disolvió por completo. La solución de NaOH previamente preparada se colocó en la bureta.

Al ftalato se le adicionan 5 gotas de fenolftaleína y luego se va agregando NaOH de la bureta al beaker donde se encuentra y se anota el valor de NaOH necesario para producir el cambio de color en el ftalato (Punto final de la titulación). Este proceso se realiza por triplicado.

Luego se preparó una solución de HCl por dilución de ácido clorhídrico concentrado, para ello se debe adicionar agua destilada en un balón de 250 ml y luego 20 mL de HCl concentrado, luego afora hasta llegar a 250 mL en un balón volumétrico.

La solución de NaOH se emplea para titular una solución de HCl, con este fin se añade la solución de NaOH en la bureta, en un erlenmeyer se coloca una alícuota de 10,0 mL de HCl y se realiza la titulación hasta punto final con fenolftaleína⁵. Se registra la cantidad requerida, este procedimiento se realiza por triplicado.

Titulación acido- base, este procedimiento se realiza durante tres veces y luego se calcula el promedio. Los resultados se encuentran registrados en la Tabla 4. El valor de concentración de NaOH promedio obtenido es 0,850 M.

Tabla 4. Resultados para la estandarización del NaOH

Titulación	Ftalato ácido de potasio (g)	Volumen del punto final NaOH (mL)	Concentración obtenida NaOH (M)
1	1,0068	5,8 mL NaOH	0,8499 M
2	1,0036	5,7 mL NaOH	0,8621 M
3	1,0084	5,9 mL NaOH	0,8369 M

Los resultados de la titulación del HCl con el NaOH estandarizado se consignan en la Tabla 5. Se obtuvo una concentración promedio para el HCl de 0,941 M.

⁵ Es un indicador de pH que en soluciones ácidas permanece incoloro, pero en presencia de bases toma un color rosado.

Tabla 5. Resultados para la estandarización del HCl

Titulación	Volumen HCl (mL)	Volumen del punto final con NaOH (mL)	Concentración obtenida HCl (M)
1	10,0	11,0	0,935 M
2	10,0	11,1	0,9435 M
3	10,0	11,1	0,9435 M

Finalmente para realizar la titulación del hidróxido de amonio, a un beaker se le adiciona agua destilada con 1,0 mL de este, por medio de naranja de metilo⁶ se registra la cantidad de HCl necesaria para producir un cambio de color en el beaker que contiene el amoniaco, este procedimiento se registra durante 3 ocasiones y luego se calcula el promedio.

Por último se pasa a calcular el porcentaje de amoniaco.

$$\% \text{Amoníaco} = \frac{\text{Volumen}_{\text{HCl}} \times \text{Concentración}_{\text{HCl}} \times \text{MasaMolar}_{\text{NH}_3}}{\text{Volumen}_{\text{NH}_3}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Los resultados se consignan en la Tabla 6, la concentración promedio del amoniaco es 22,07%.

Tabla 6. Resultados para la estandarización del NH₃

Titulación	Volumen NH ₃ (mL)	Volumen del punto final con HCl (mL)	Concentración obtenida HCl (M)
1	1,0	13,0	0,935 M
2	1,0	14,0	0,9435 M
3	1,0	13,5	0,9435 M

⁶ Es un colorante con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4.

De lo que se concluye que el porcentaje real de amonio hidróxido es del 22,07% lo que difiere del valor que se suponía anteriormente que era de un 30%

6.1.2 Determinación de la pureza del Cloruro férrico hexahidratado

Para calcular el porcentaje de hierro del cloruro férrico comercial primero se debe crear una curva de calibración, para la cual es necesaria la preparación de las siguientes soluciones

Solución 1 (S.1): Solución patrón

Para esta solución se deben pesar 0,35 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se adicionaron 0,625 ml de de ácido sulfúrico (H_2SO_4), este se adiciona con la finalidad de ayudar a disolver más fácilmente el $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, luego se lleva toda la muestra a un balón volumétrico de 250 ml y se afora hasta llegar hasta 250 ml, por último se agita la solución aproximadamente 20 veces para disolver por completo.

A continuación se muestra la realización de los cálculos para conocer la concentración molar de la solución de hierro.

Moles=gramos/peso

$$\text{Moles} = 0.3513\text{g}/392.14\text{g.mol}=0.0008959 \text{ mol}$$

Para hallar la concentración molar

Concentración molar (M) = moles/litros

$$\text{Concentración molar}=0.0008959 \text{ mol}/0,250 \text{ L}=0,003583 \text{ M}$$

Solución 2 (S.2): Clorhidrato de hidroxilamina

Se pesaron 10,0493 g de hidroxilamina

Luego se calcularon las moles mediante la siguiente ecuación Moles=g/peso

$$\text{Moles}=10,0493/69,49\text{g.mol}$$

Moles=0,1446M

Solución (S.3): Solución acetato sódico

Se pesaron 1,7824 g de acetato de sodio y 7,15 ml g de ácido acético y se llevaron a un balón volumétrico y se añadió agua destilada hasta alcanzar un volumen de 250 ml.

Solución (S.4): Solución orto-fenantrolina

Se pesaron 0,3060 g de orto-fenantrolina y se diluyeron en 100 ml de agua; creando una solución al 0,3% de orto-fenantrolina en peso.

Se tomaron 5 balones volumétricos de 50 ml y en estos se realiza las preparaciones que se muestran en la Tabla 7

Tabla 7. Preparación de soluciones patrón de hierro.

Solución estándar de hierro	Volumen S.1 (mL)	Volumen S.2 (mL)	Volumen S.3 (mL)	Volumen S.4 (mL)
0	0	2,0	2,0	1,0
1	0,250	2,0	2,0	1,0
2	0,500	2,0	2,0	1,0
3	0,750	2,0	2,0	1,0
4	1,00	2,0	2,0	1,0



Figura 7. Soluciones estándar de hierro preparadas para la determinación de la pureza del Cloruro férrico comercial.

Las cinco soluciones se llevaron al espectrofotómetro UV visible y de esta manera se realizó la curva de calibración. En la Figura 8 se muestra los resultados de los espectros de absorción en UV obtenidos para las soluciones estándar de hierro y en la Figura 9 se observa la curva de calibración obtenida teniendo en cuenta las concentraciones de los estándares de hierro.

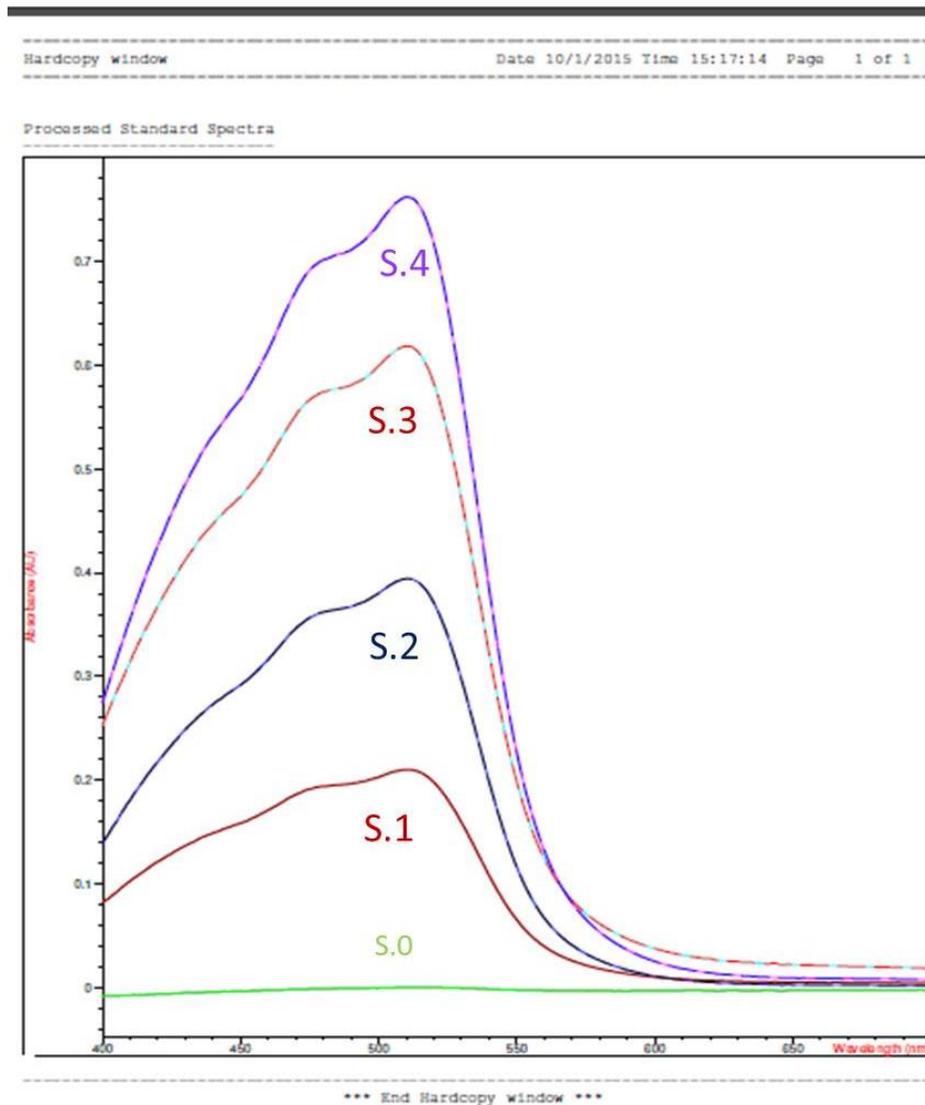


Figura 8: Espectro de las 5 soluciones que muestra la longitud (eje X) de onda versus absorbancia (eje Y).

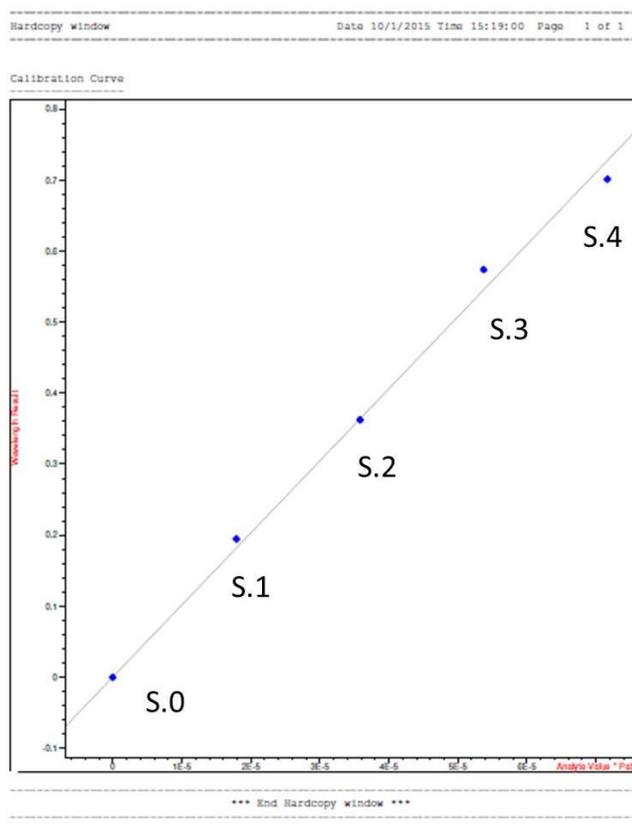


Figura 9: Curva de calibración del hierro obtenida del espectrofotómetro UV visible. Se puede observar en el eje X los valores de concentración del analito y en el eje Y los resultados de la absorbancia a la longitud de onda de 510nm.

Luego de tener la curva de calibración lista podemos proceder a determinar el porcentaje de hierro de una muestra desconocida, para lo cual se hace lo siguiente.

Procedimiento para calcular el porcentaje de hierro del cloruro férrico hexahidratado grado comercial:

Se pesan 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Este procedimiento se realiza por duplicado), se llevan a un balón con capacidad de 250 mL, y se agregan 250 mL de agua destilada.

Como se necesita que la muestra del cloruro férrico quede dentro de la curva de calibración, de la solución que contiene 250 ml de agua se toman 500 μL y se llevan a un balón con capacidad de 50 mL.

Ambas muestras se llevaron al UV y gracias a la curva de calibración hallada anteriormente

el equipo puede calcular la concentración molar de las dos muestras.

Se calcula la concentración desconocida de la siguiente manera:

$$C1.V1=C2.V2 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Se despeja de esta fórmula la concentración 1.

$$C1= (C2.V2)/V1$$

Tabla 8. Resultados determinación de porcentaje de hierro en el cloruro férrico comercial.

Muestra FeCl ₃	Masa de muestra de FeCl ₃ (g)	Concentración diluida (M)	Concentración concentrada (M)	Porcentaje de hierro (%)
1	0,2537	5,2569x10 ⁻⁵	5,2569x10 ⁻³	28,93%
2	0,2510	5,2011x10 ⁻⁵	5,2011x10 ⁻³	28,93%

Pero como se desea saber el valor de la concentración que había inicialmente en el balón volumétrico de 250 ml, lo que se hace es multiplicar la concentración hallada anteriormente y multiplicarla por 0,25 L, de esta manera se puede conocer las moles presentes en la muestra.

De esta manera se halla la concentración desconocida del cloruro férrico, y luego con este valor se procede a calcular el porcentaje de hierro.

$$\% Fe_{\text{Muestra}} = \frac{\text{Concentración Fe} \times 0,250 \text{ L} \times 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\text{g Muestra FeCl}_3} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Se encontró que el porcentaje de Fe en el cloruro férrico comercial es 28,93%.

Para la síntesis de magnetita la proporción de Fe⁺²/Fe⁺³ debe ser de 1:2, y como el Fe⁺² es grado analítico a partir de este se calculó la cantidad necesaria de Fe⁺³; para lo cual se hizo lo siguiente:

$$molFe^{+2} = \frac{1,20g}{278,02 \frac{g}{mol}} = 4,3162 \times 10^{-3} mol \quad (\text{Ecuación 5})$$

El valor hallado anteriormente se multiplicó por dos (porque como se dijo anteriormente se requiere una proporción 1:2 entre las sales de hierro) dando como resultado $8,63241010^{-3}$ moles necesarias de Fe^{+3} , este valor constituye a las moles de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ necesarias para una síntesis de magnetita, y debe ser multiplicado por 55,85 g/mol que corresponde a la masa atómica del hierro, obteniéndose 4,8211 g Fe, teniendo en cuenta el porcentaje de Fe calculado para el cloruro férrico comercial a partir de la curva de calibración (28,93%) tenemos que de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ se requieren para la síntesis 1,67 g.

6.2 Pruebas preliminares síntesis de magnetita

En este trabajo se utilizaron temperaturas de 70, 80, 90 y 100°C, primero porque en la literatura se han observado síntesis de magnetita bajo diferentes temperaturas, por ejemplo (García-Cerda, Rodríguez-Fernández, Betancourt-Galindo, Saldívar-Guerrero, & Torres-Torres, 2003) sintetizaron magnetita por co-precipitación a 70°C mientras que (Petcharoen & Sirivat, 2012), la sintetizaron utilizando temperaturas de 0-90°C, por lo cual se decidió observar cual síntesis era la más apropiada para la síntesis de las nanopartículas.

A temperaturas de 70 y 80°C, el color final del material era negro (color característico de la magnetita), mientras que a temperaturas de 90 y 100°C el color era café, razón por la cual se sospechaba de la oxidación de la magnetita en maghemita, por lo cual se descartaron estas dos temperaturas, por último se decidió trabajar con la temperatura de 80°C, porque esta mostraba un mejor comportamiento magnético, en cuanto a la velocidad de agitación se eligieron 160 RPM, porque a más velocidad el agitador magnético comenzaba a moverse muy bruscamente y a menor velocidad de agitación este se movía muy lentamente, lo cual no es muy confiable, porque lo que se necesita es que haya una distribución homogénea de los componentes para la síntesis de la magnetita.

6.3 Magnetita estabilizada con ácido cítrico

En la Figura 10 se puede observar cómo quedan las partículas de magnetita sintetizadas con ácido cítrico como estabilizante, se puede observar como las partículas forman una dispersión homogénea lo que indica que las partículas si se encuentran recubiertas por el ácido cítrico, ya que este gracias a su estructura química hace que la magnetita sea hidrofílica y se mantenga dispersa en el agua.

En la Figura 11 se observan las partículas inmediatamente después de su centrifugado, no se observa claramente las partículas después de este proceso, por lo tanto se procedió a remover el líquido sobrenadante, Figura 12, luego de esto se aprecian las partículas de Fe_3O_4 -cítrico en el fondo del tubo, no se aprecian diferencias considerables en las cantidades obtenidas, en el líquido sobrenadante todavía existen partículas, probablemente son muy pequeñas y el proceso de centrifugado no permitió separar todas las partículas presentes.



Figura 10: Imagen de magnetita estabilizada con ácido cítrico inmediatamente después de haber terminado síntesis de co-precipitación.

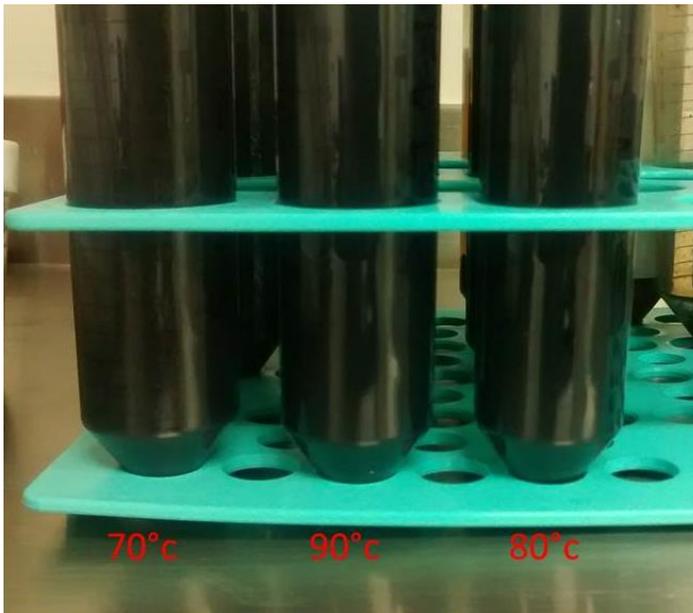


Figura 11: Síntesis de magnetita con ácido cítrico a diferentes temperaturas inmediatamente después de ser centrifugada.

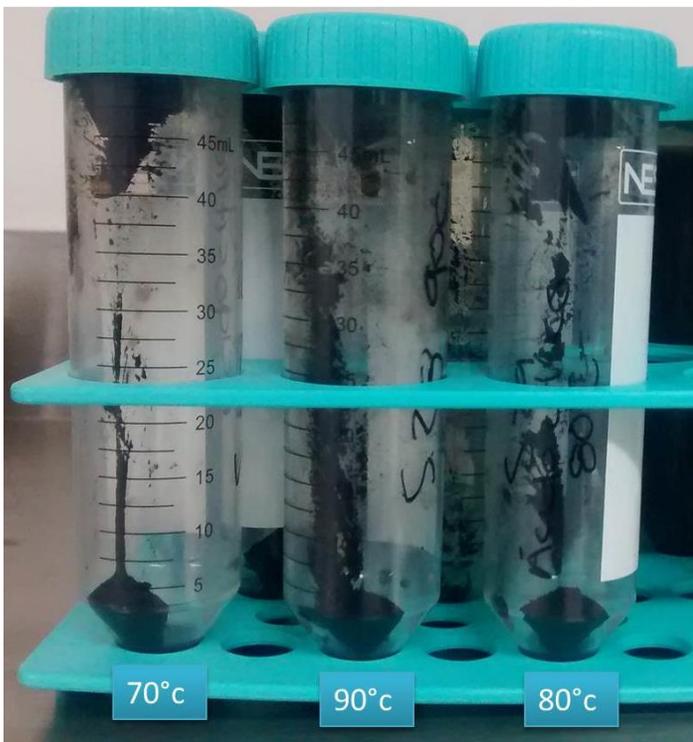


Figura 12: Síntesis de magnetita con ácido cítrico a diferentes temperaturas luego de haber retirado el sobrenadante.

6.3.1 Resultados SEM de magnetita modificada con ácido cítrico.

En las Figura 13, Figura 14, Figura 15 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras de Fe_3O_4 -Cítrico a 70, 80 y 90 °C respectivamente, se empleó el detector de electrones retrodispersos que es más sensible al peso atómico, las zonas oscuras corresponden a las regiones del portamuestras del SEM donde se encuentra las magnetita, estas regiones fueron las que se seleccionaron para obtener las imágenes con el detector de electrones secundarios a mayores aumentos.

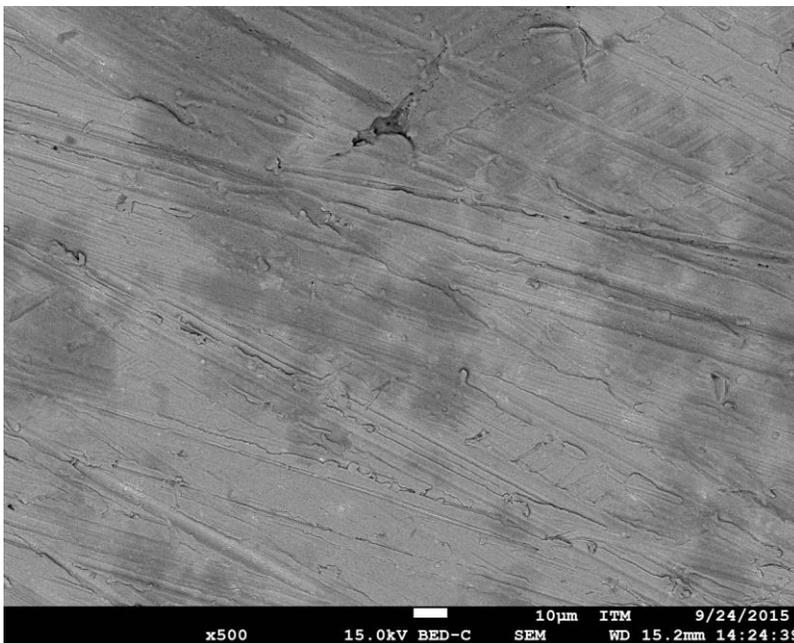


Figura 13. Fe_3O_4 -Cítrico 70°C en modo de electrones retrodispersos.

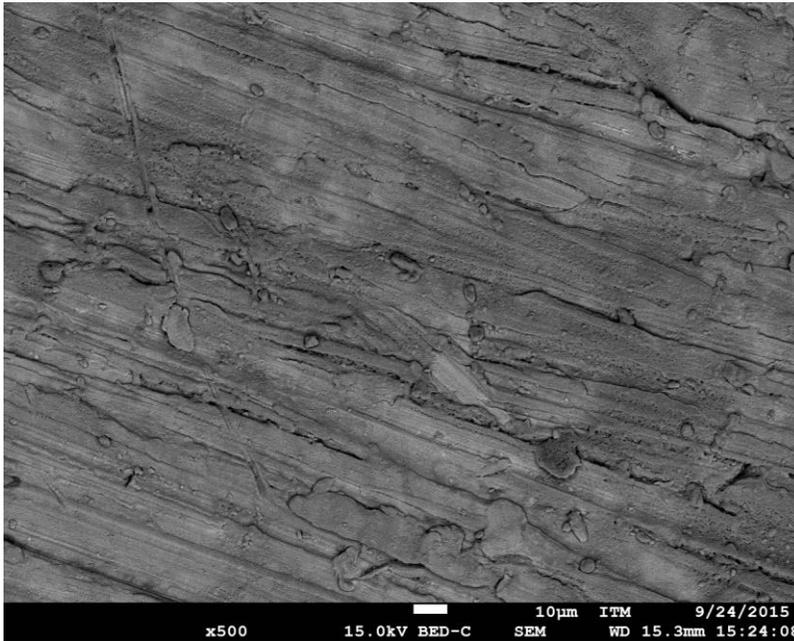


Figura 14. Fe₃O₄-Cítrico 80°C en modo de electrones retrodispersos.

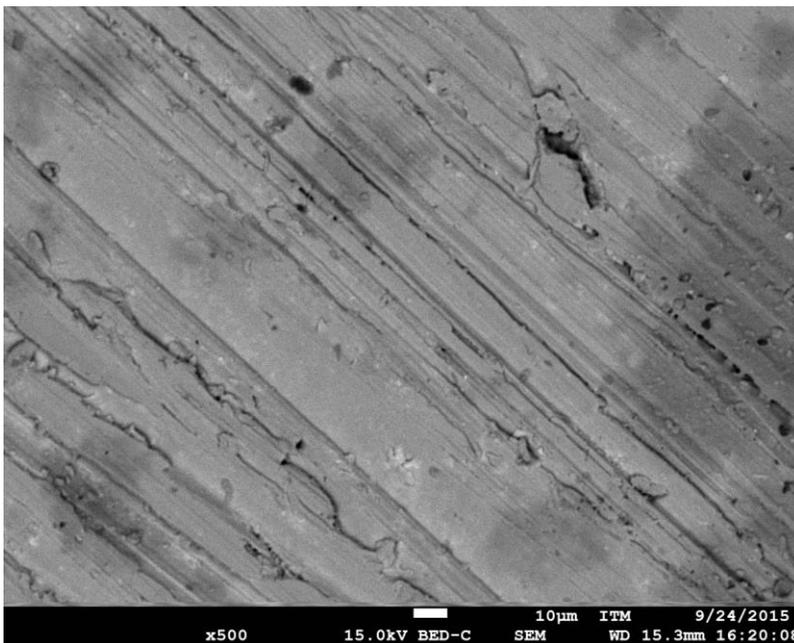


Figura 15. Fe₃O₄-Cítrico 90°C en modo de electrones retrodispersos 500X.

Las partículas de magnetita que se aprecian en las figuras Figura 16, Figura 17 y Figura 18 son muy pequeñas, son de morfología aproximadamente esférica y de alrededor de 40 a 50

nm, su tamaño es tan pequeño que se encuentran muy cerca del límite de resolución del equipo SEM empleado, estos resultados son coherentes con el proceso de centrifugado, las partículas son muy pequeñas y por lo tanto son muy difíciles de separar, se requerirían un mayor número de revoluciones o mayor tiempo de centrifugado en caso de querer separar completamente las partículas de Fe_3O_4 -Cítrico de la dispersión.

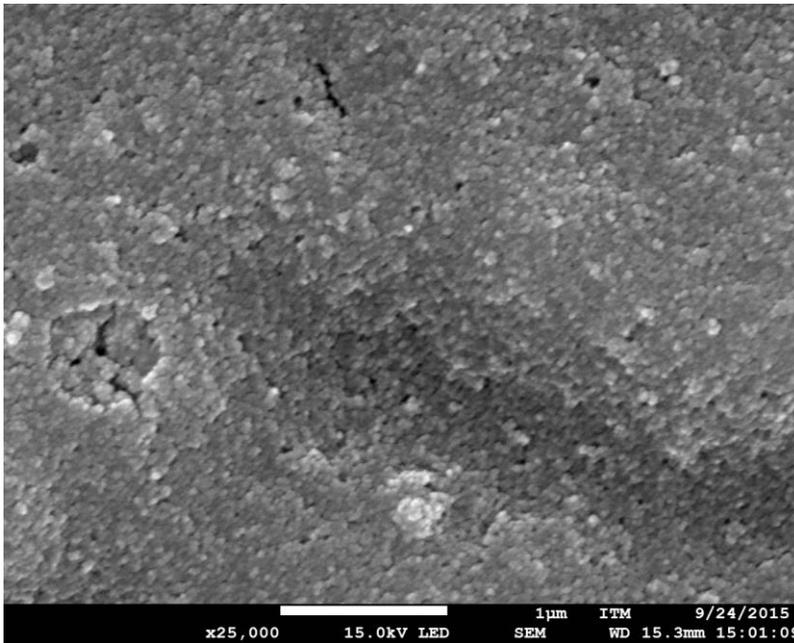


Figura 16. Fe_3O_4 -Cítrico 70°C en modo de electrones secundarios 25000X.

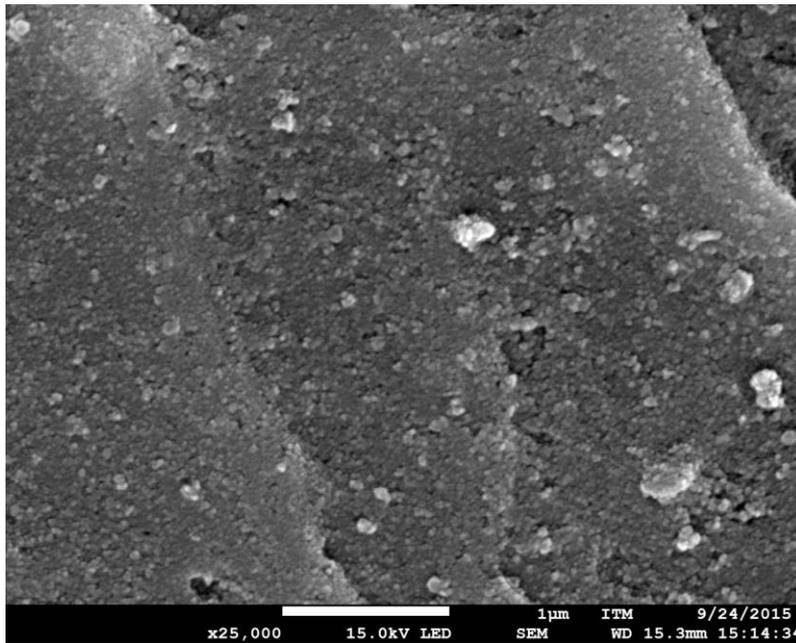


Figura 17. Fe₃O₄-Cítrico 80°C en modo de electrones secundarios 25000X.

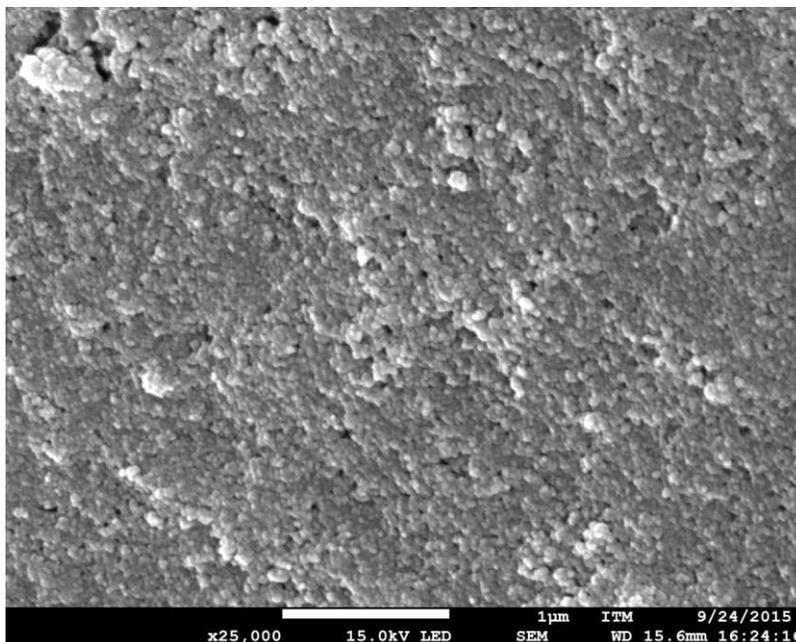


Figura 18: Fe₃O₄-Cítrico 90°C en modo de electrones secundarios 25000X.

Para tratar de lograr una mejor observación de las partículas, se obtuvieron también imágenes a 100000X en el SEM, (Figura 19, Figura 20, Figura 21), en estas se puede

apreciar un poco mejor su morfología esférica, no se aprecian diferencias significativas en tamaño para las diferentes temperaturas de síntesis empleadas.

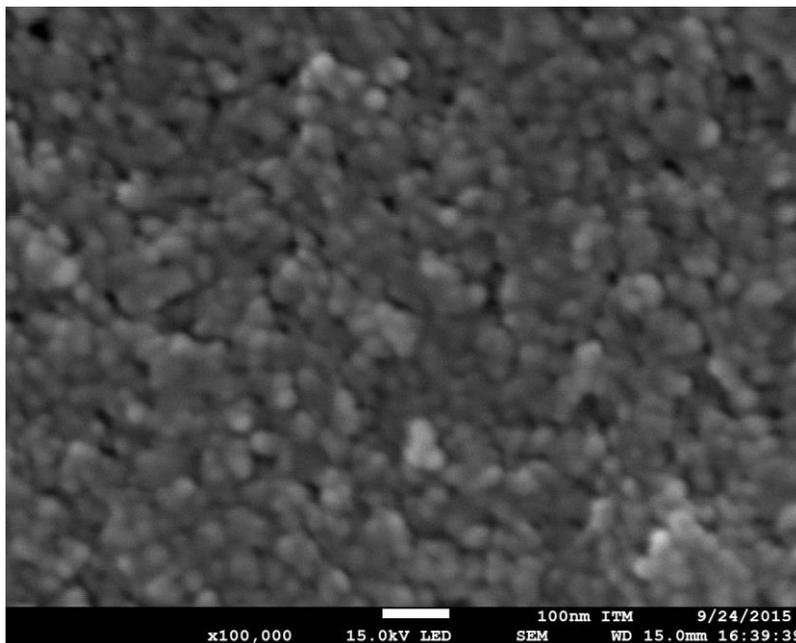


Figura 19. Fe₃O₄-Cítrico 70°C en modo de electrones secundarios 100000X.

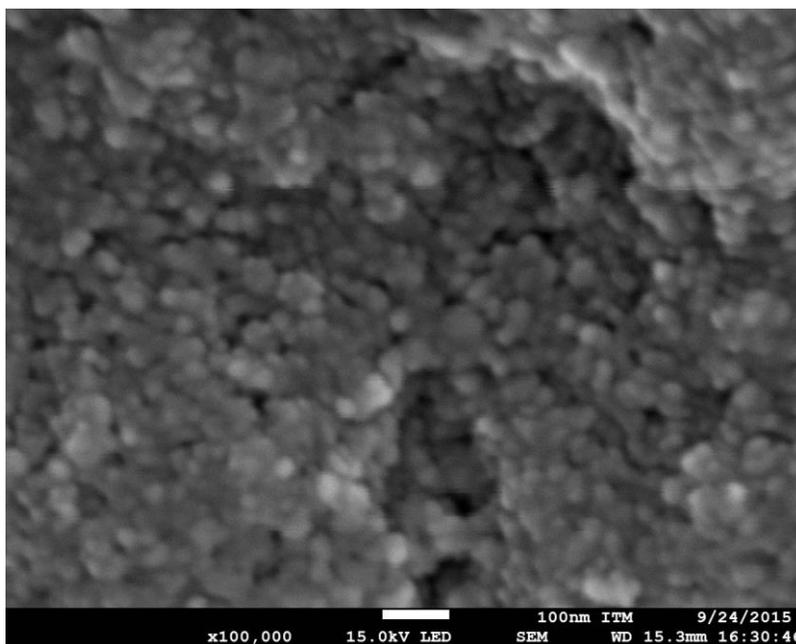


Figura 20. Fe₃O₄-Cítrico 80°C en modo de electrones secundarios 100000X.

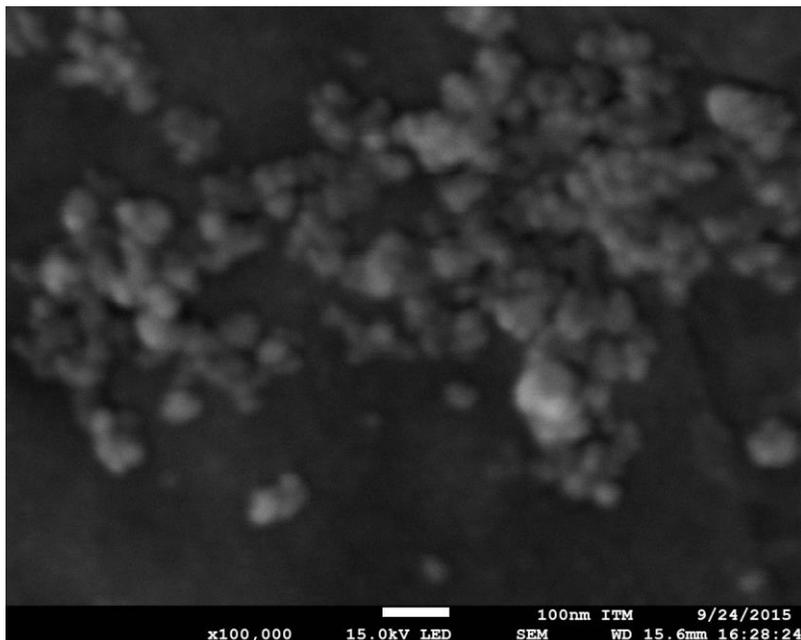


Figura 21. Fe_3O_4 -Cítrico 90°C en modo de electrones secundarios 100000X.

En las tres imágenes anteriores se puede observar como las nanopartículas de magnetita sintetizadas a tres diferentes temperaturas (70, 80 y 90 C), presentan una morfología esférica y como en general el tamaño de partícula es homogéneo; también se puede visualizar como el tamaño de partícula está en el rango de los 40 a 50 nm.

Otros autores como (Singh et al., 2014) han reportado partículas de magnetita estabilizadas con ácido cítrico de morfología y tamaño similares a las encontradas en esta esta investigación observándose partículas esféricas y de tamaños que oscilan entre 15–27 nm.. (Figura 22)

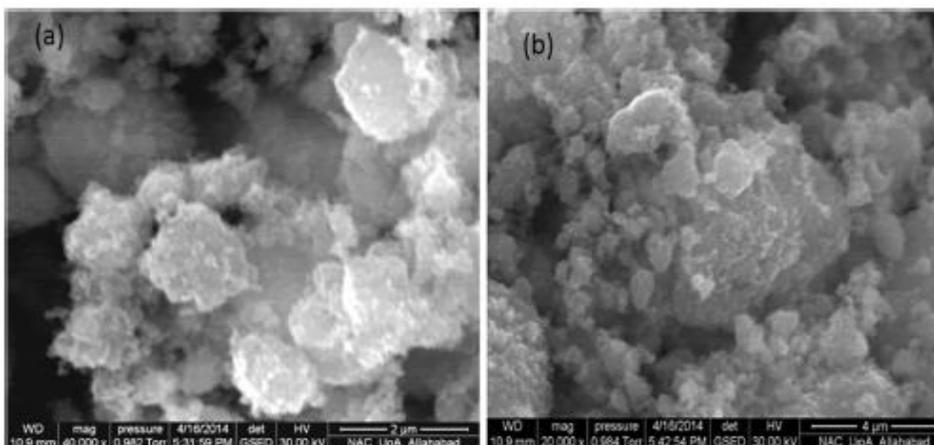


Fig. 3. SEM image of citric acid coated nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cit}$).

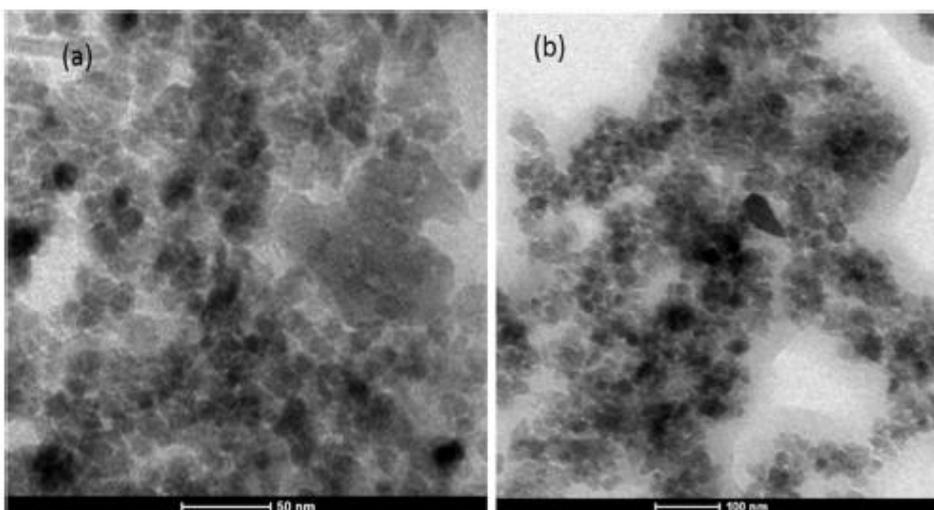


Fig. 4. TEM image of citric acid coated nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cit}$).

Figura 22 :Imagen tomada de (Singh et al., 2014) en la cual se puede observar por medio de SEM y por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) magnetita estabilizada con ácido cítrico.

6.3.2 Resultados de TGA para las partículas estabilizadas con ácido cítrico:

En la Figura 23 se observa el termograma, que es una gráfica que muestra el porcentaje de pérdida de peso vs la temperatura, cada que ocurre un cambio en el peso, este está relacionado con un proceso de desorción (físico) o descomposición (químico).

Para esta figura se observan tres grandes pérdidas de peso, la primera ocurre alrededor de temperatura ambiente y 100°C, esta corresponde a la desorción de agua que se encontraba absorbida en la superficie hidrofílica de las partículas.

La segunda pérdida ocurre aproximadamente entre 180 y 280°C, la tercera pérdida ocurre entre 390 y 480°C, estas dos corresponden a reacciones químicas de descomposición de la fracción orgánica presente en la muestra (ácido cítrico).

El residuo a 600°C fue de 84%, que corresponde a magnetita pues esta no presenta reacciones de descomposición en nitrógeno.

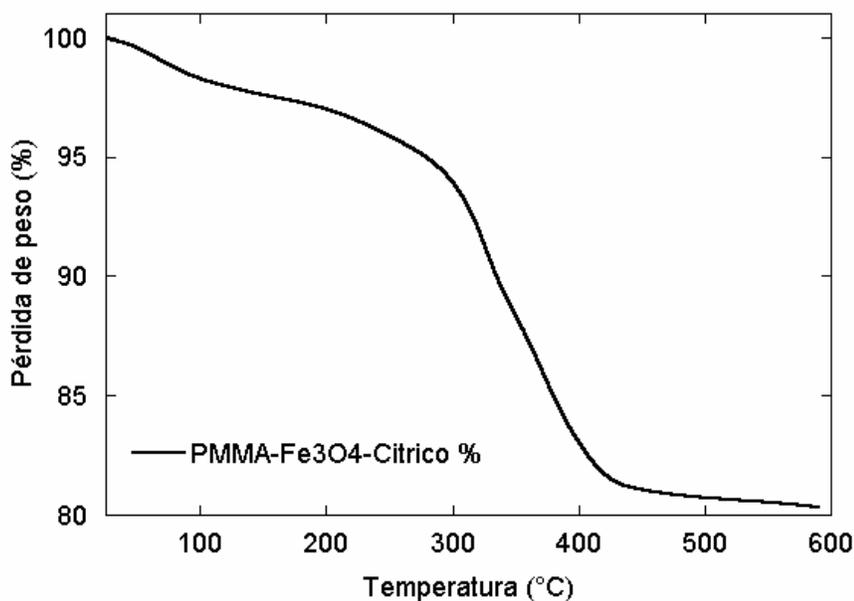


Figura 23: Termograma para una muestra de Fe_3O_4 sintetizada a 80°C con ácido cítrico como estabilizante.

6.4 Magnetita estabilizada con ácido oleico

En la Figura 24 se muestra como queda la síntesis de magnetita sintetizada con ácido oleico como estabilizante, se puede observar como las partículas de magnetita están separadas del agua lo que indica que si hubo un recubrimiento exitoso con el ácido oleico, debido a que gracias a su estructura química este hace que las partículas se vuelven hidrofóbicas



Figura 24: Imagen de magnetita estabilizada con ácido oleico inmediatamente después de haber terminado síntesis de co-precipitación.

En la Figura 25 se aprecian las muestras de Fe_3O_4 .Oleico sintetizadas a varias temperaturas después del proceso de centrifugación, al parecer existe un efecto de la temperatura de síntesis en el tamaño de las partículas, pues a mayor temperatura de síntesis la cantidad de precipitado obtenido después de la centrifugación es mayor, esto se puede deber a la presencia de interacciones inter-partículas por la presencia del ácido oleico en su superficie, y quizás también se den reacciones químicas entre los dobles enlaces libres en el ácido oleico entre partículas a medida que aumenta la temperatura promoviendo la formación de aglomerados, esto último se ilustra esquemáticamente en la Figura 26.

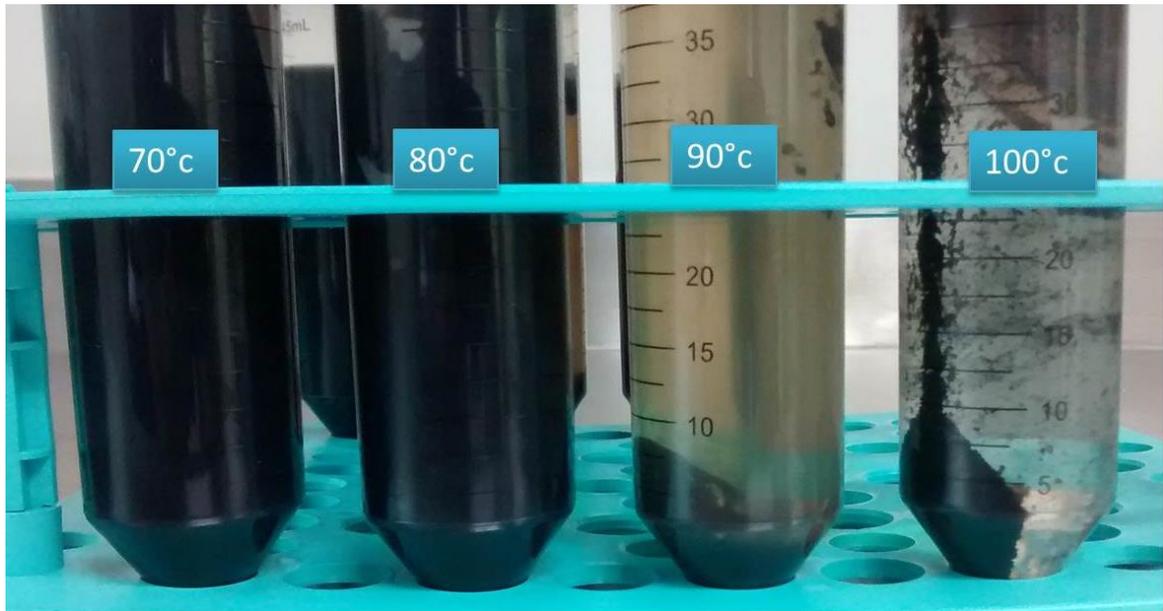


Figura 25: Síntesis de magnetita a diferentes temperaturas luego de ser centrifugadas.

En la siguiente imagen se pueden observar las magnetitas de manera esquemática, la magnetita recubierta por el ácido oleico y la posible interacción que realizan las partículas entre sí, gracias al doble enlace libre presente en el ácido oleico.

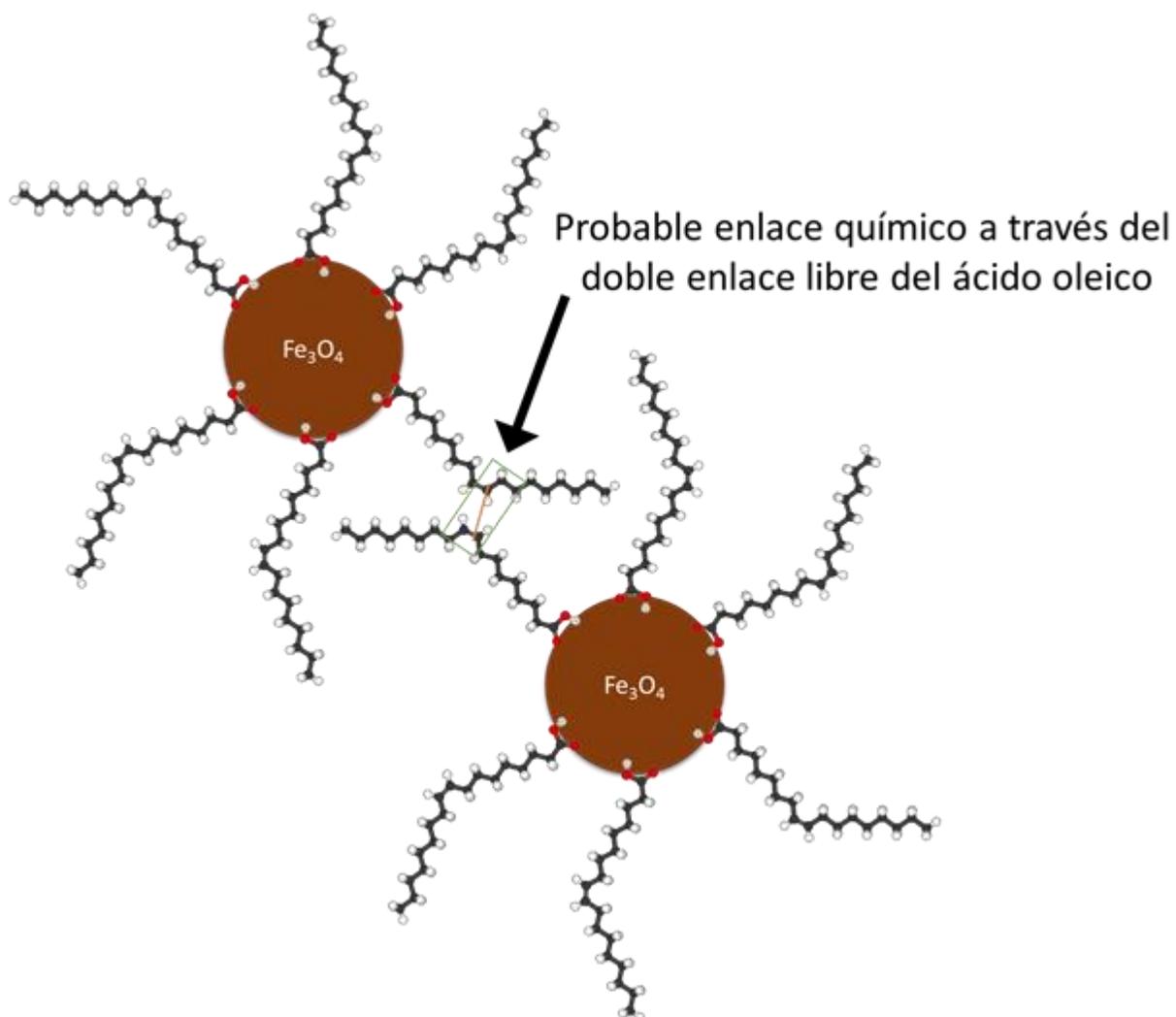


Figura 26: Esquema de formación de enlace químico entre dos partículas a través del doble enlace del ácido oleico.

6.4.1 Imágenes de magnetita modificada con ácido oleico obtenidas por SEM.

Nuevamente para estas muestras se tomaron imágenes con el modo de electrones retrodispersos para identificar las regiones donde se encontraba la magnetita para obtener las imágenes a mayores aumentos. En la Figura 27 se muestra la comparación de la muestra Fe_3O_4 -oleico sintetizada a 70°C , en A se muestra la imagen obtenida con el detector de

electrones retrodispersos y en B con el detector de electrones secundarios, las regiones más oscuras en A muestran donde se encuentran las partículas de magnetita, y en B se aprecia la morfología y la topografía de la muestra.

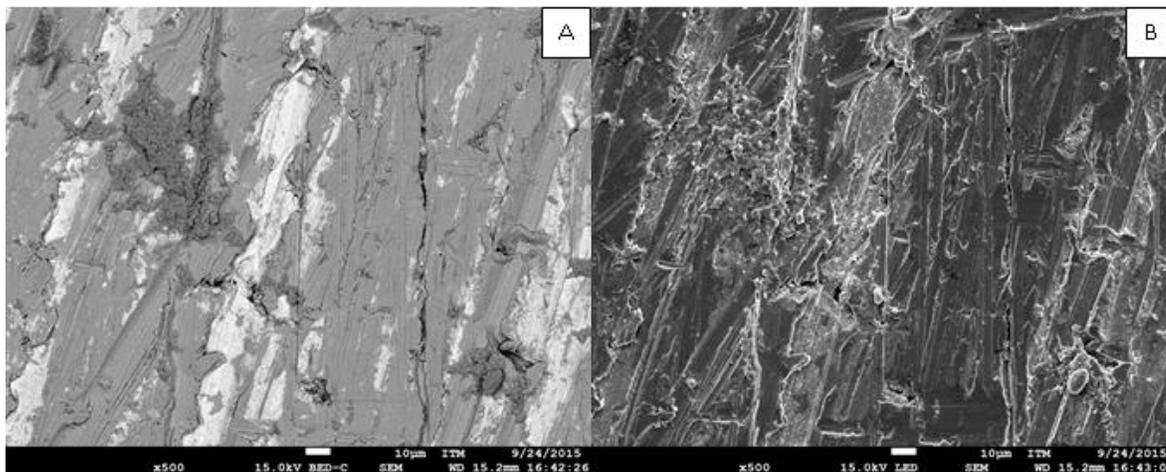


Figura 27. Fe_3O_4 -Oleico 70°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

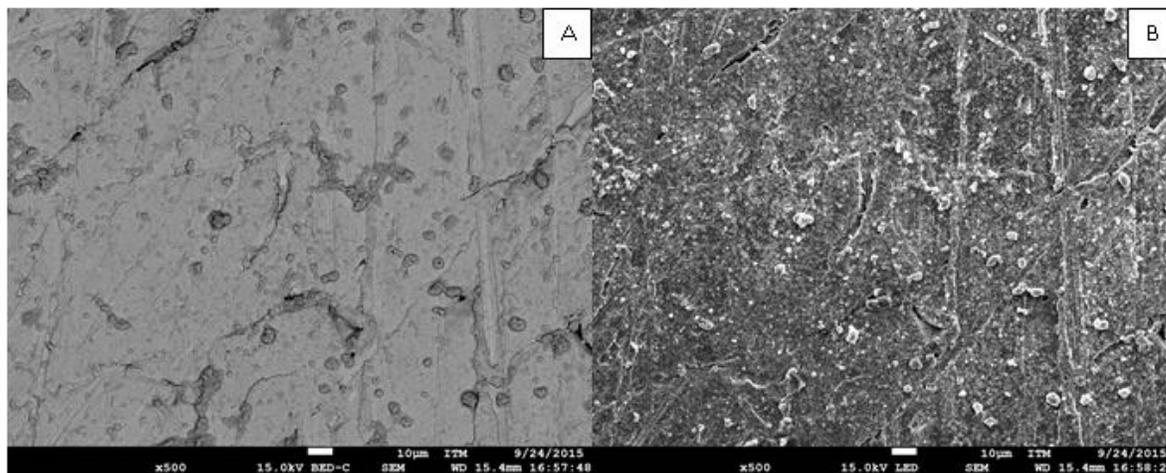


Figura 28. Fe_3O_4 -Oleico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

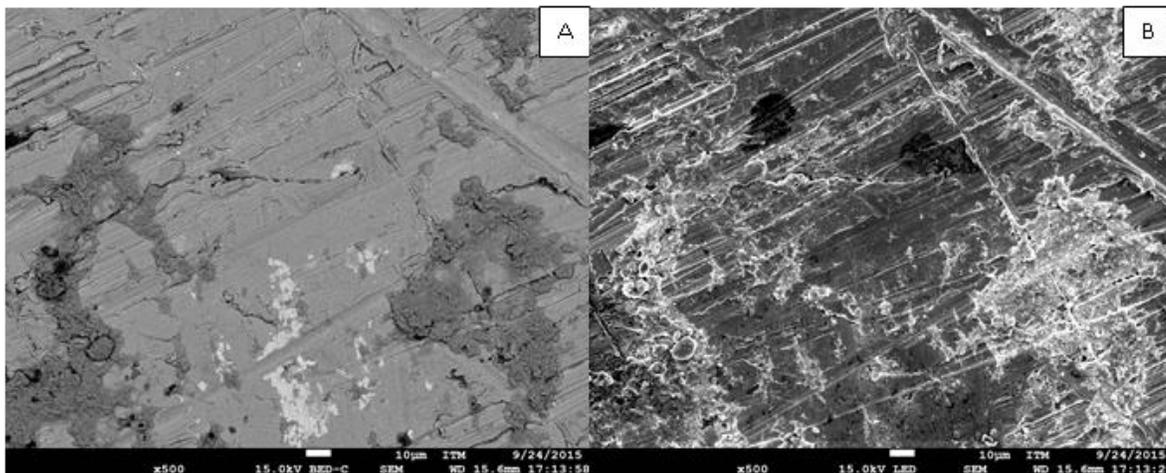


Figura 29. Fe₃O₄-Oleico 90°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

En la Figura 30 se observa la muestra Fe₃O₄-Oleico 70°C en modo de electrones secundarios a 25000 aumentos, se observan aglomerados de partículas pequeñas, estos no se observaron en la magnetita recubierta con ácido cítrico (Fe₃O₄-cítrico), probablemente lo que ocurre es que las cadenas alifáticas largas del ácido oleico permiten la interacción interpartícula a través de fuerzas de Van der Waals, esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 33.

Para las muestras Fe₃O₄-Oleico 80°C y Fe₃O₄-Oleico 90°C (Figura 31 y Figura 32) también se observan aglomerados de partículas más pequeñas, la presencia de aglomerados también se corroboró en el proceso de centrifugación de las muestras, como se observó en la Figura 25.

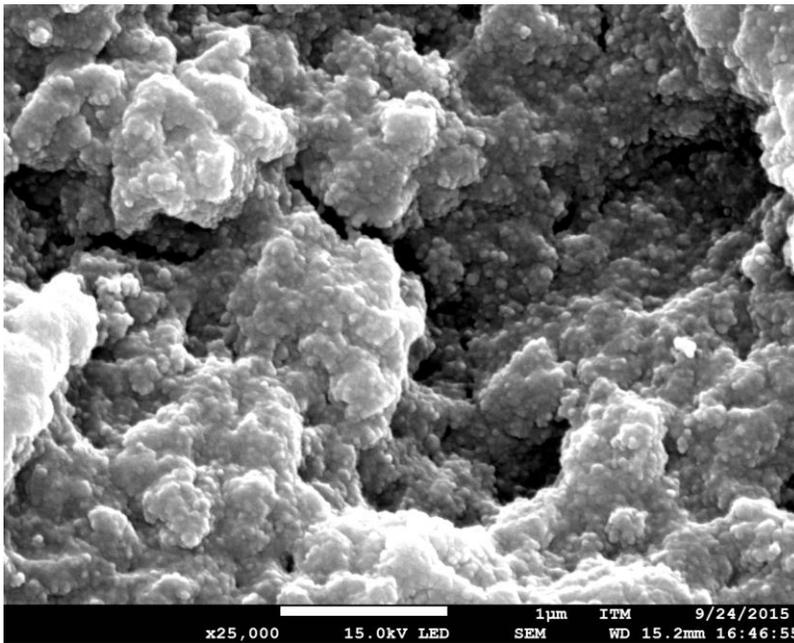


Figura 30. Fe₃O₄-Oleico 70°C en modo de electrones secundarios 25000X.

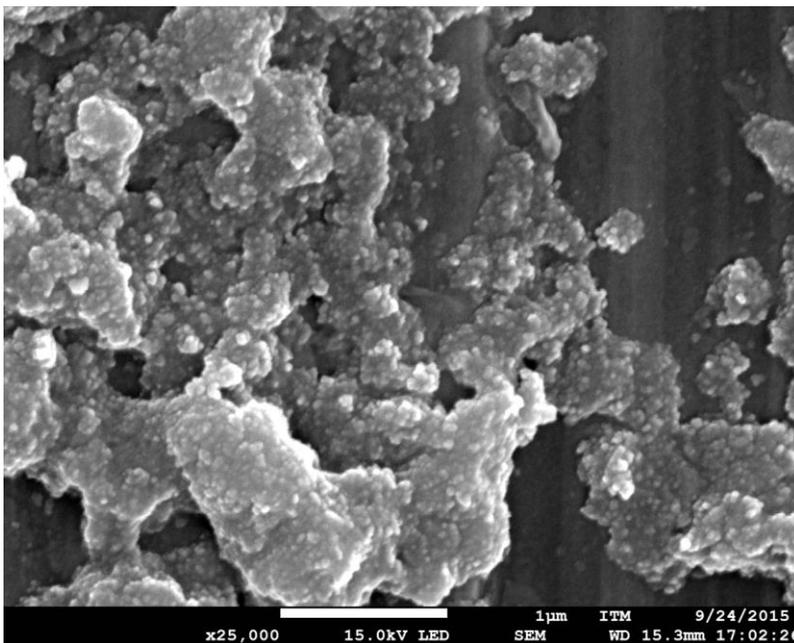


Figura 31. Fe₃O₄-Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 25000X.

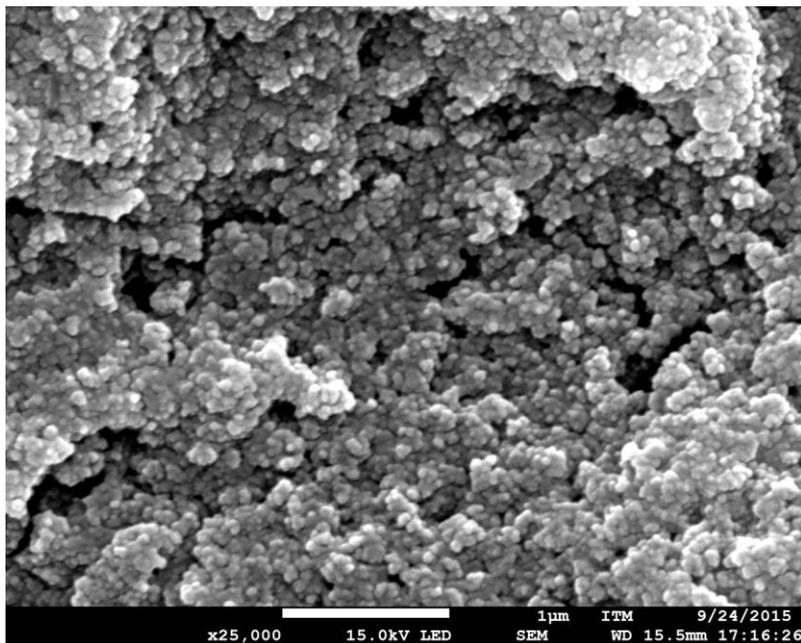


Figura 32. Fe_3O_4 -Oleico 90°C en modo de electrones secundarios 25000X.

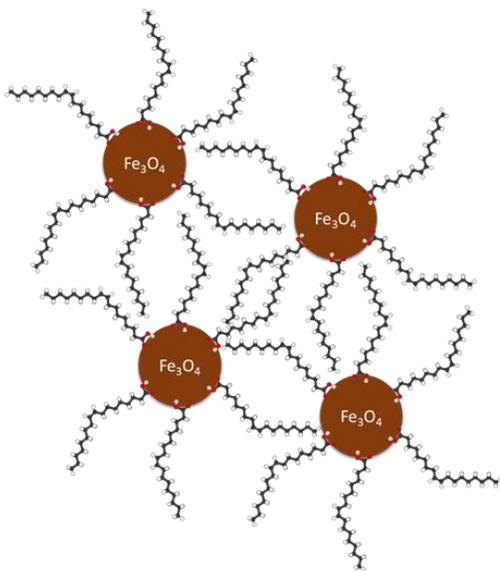


Figura 33. Esquema de las interacciones inter-partícula para las muestras de Fe_3O_4 -oleico.

En la Figura 34 se observa la imagen SEM de la muestra Fe_3O_4 -Oleico 70°C, el tamaño promedio de las partículas es aproximadamente 48 nm.

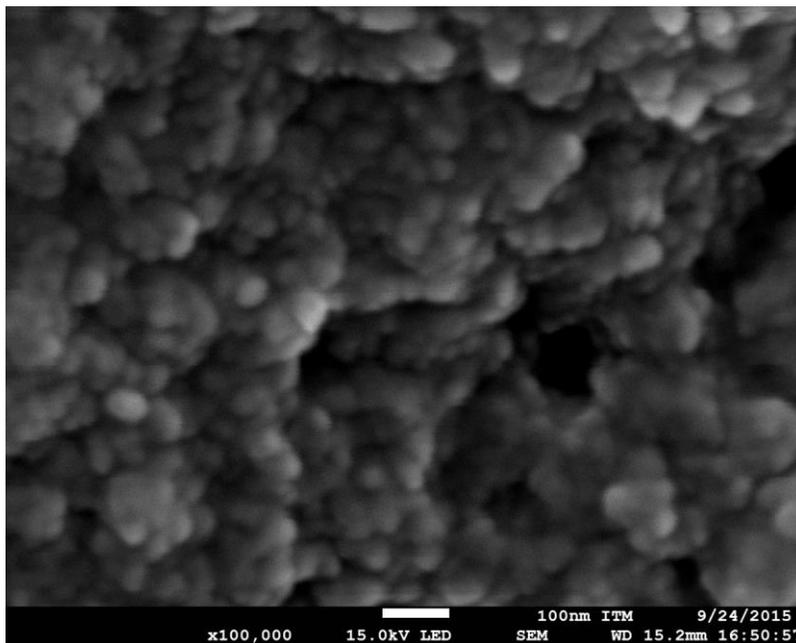


Figura 34. Fe_3O_4 -Oleico 70°C en modo de electrones secundarios 100000X.

En la Figura 35 se observa la imagen SEM de la muestra Fe_3O_4 -Oleico 80°C, el tamaño promedio de las partículas es aproximadamente 45 nm, finalmente en la Figura 36 está la muestra Fe_3O_4 -Oleico 90°C, con un tamaño promedio de partícula de 48 nm. Se puede decir que las diferencias en las partículas de tamaño de magnetita no son influenciadas por la temperatura, pues para las 3 temperaturas empleadas los tamaños obtenidos son muy similares, las diferencias radican entonces en el tipo de interacciones inter-partícula que se originan entre las cadenas de ácido oleico que recubren las partículas. Las partículas de Fe_3O_4 -Oleico poseen también un tamaño aproximado entre 40 y 50 nm.

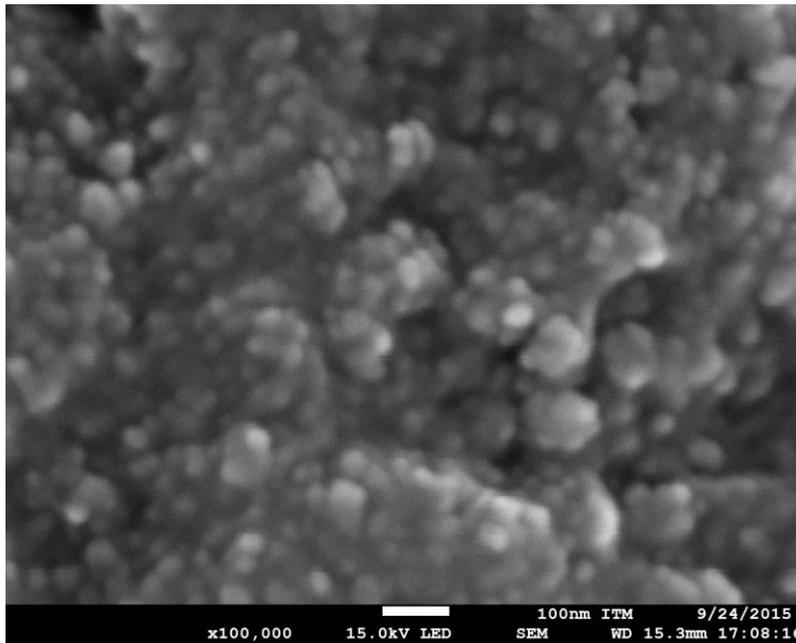


Figura 35. Fe₃O₄-Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 100000X.

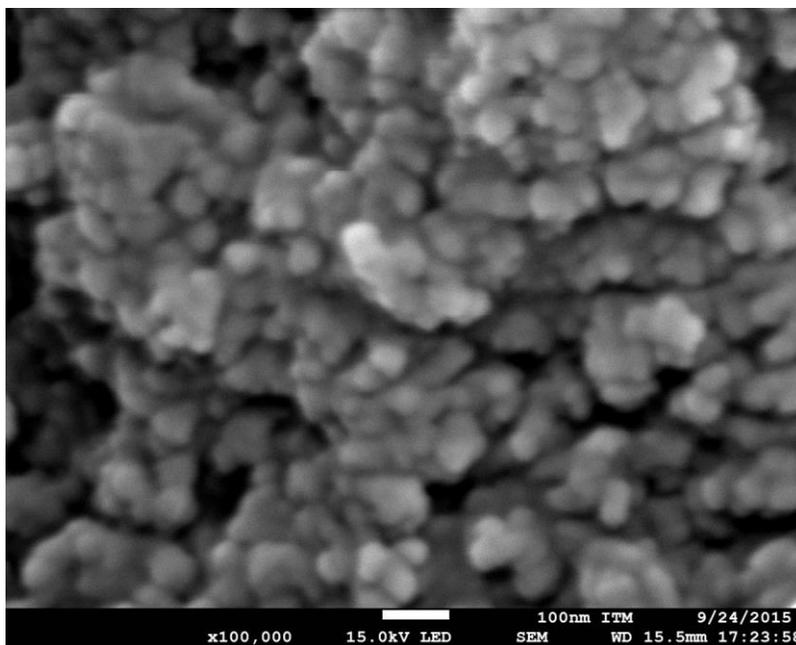


Figura 36. Fe₃O₄-Oleico 90°C en modo de electrones secundarios 100000X.

Otros autores como (Velusamy et al., 2015a) corroboran por medio de SEM que la morfología encontrada en las partículas de ácido oleico es de forma esférica y de tamaño

promedio de partícula de 50-100 nm, lo que concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

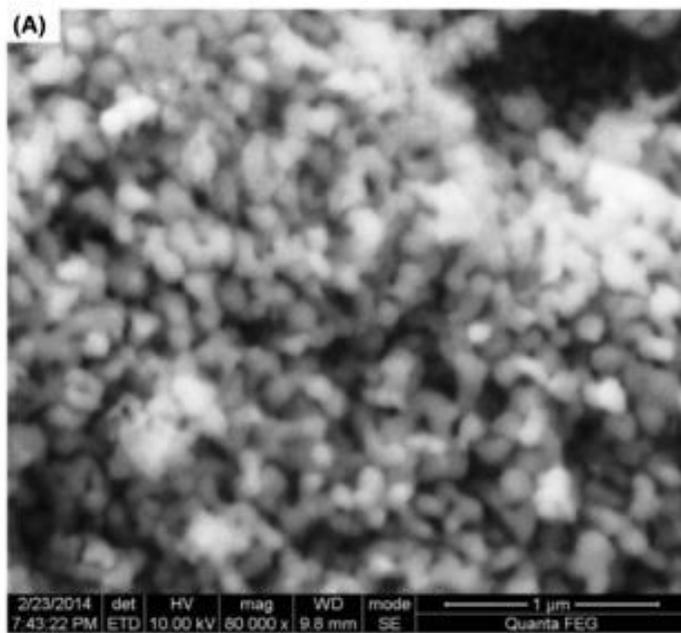


Figura 37:(Velusamy et al., 2015b).

6.4.2 Resultados de TGA para las partículas estabilizadas con ácido oleico.

En la Figura 38 se observa el termograma, en este no se observó pérdida de peso antes de los 100°C lo que significa que no había agua absorbida en la muestra por su naturaleza hidrofóbica. Para esta figura se observan dos grandes pérdidas de peso, la primera ocurre alrededor 150 y 330°C, la segunda pérdida ocurre aproximadamente entre 330 y 470°C.

El residuo a 600°C fue de 60,5%, que corresponde a magnetita pues esta no presenta reacciones de descomposición en nitrógeno, por lo tanto el residuo después del proceso de calentamiento en nitrógeno corresponde a la cantidad de magnetita.

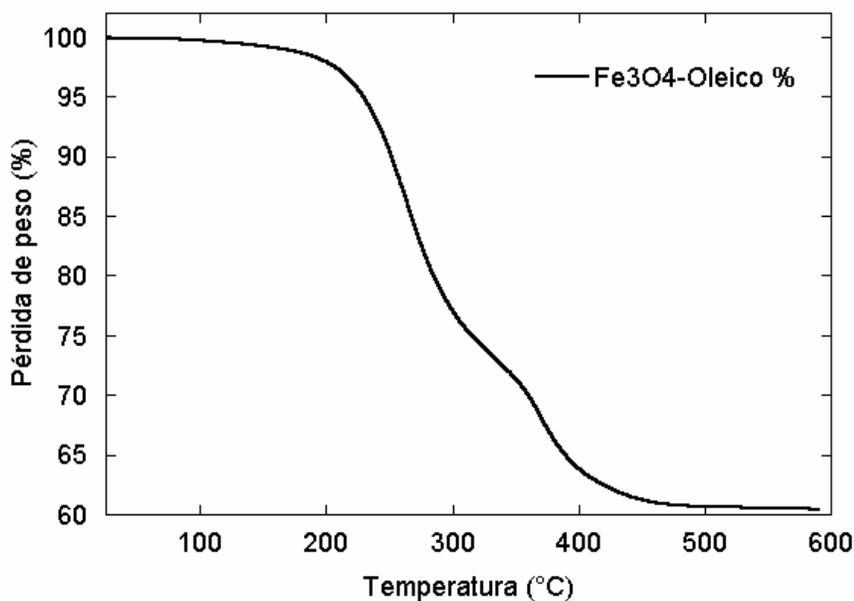


Figura 38: Termograma para una muestra de Fe₃O₄ sintetizada a 80°C con ácido oleico como estabilizante.

6.5 Análisis de TGA para magnetita funcionalizada con ácido cítrico y con ácido oleico.

En la Figura 39 se ve claramente la diferencia entre los dos tipos de estabilizantes utilizados siendo el ácido oleico hidrofóbico mientras que el ácido cítrico es hidrofílico, razón por la cual tiene pérdidas de peso a menos de 100°C.

Se observa que los rangos de temperatura en que ocurren las descomposiciones son diferentes para las muestras, debido a las diferencias químicas que existen entre el ácido cítrico y el ácido oleico. (Figura 4)

En cuanto al residuo final se puede observar como la magnetita sintetizada con ácido cítrico como estabilizante tiene aproximadamente un 20% más de magnetita en comparación con la síntesis que utilizó ácido oleico como estabilizante.

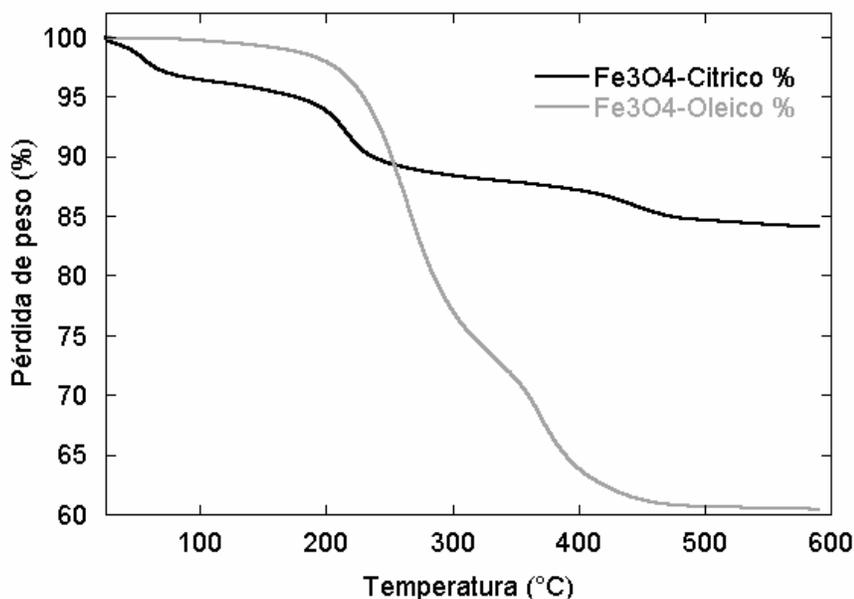


Figura 39: Comparación de TGA para magnetita sintetizada con ácido oleico y con ácido cítrico como estabilizante.

6.6 Comparación entre magnetita modificada con ácido cítrico u ácido oleico en un polímero de polimetilmetacrilato dental

A continuación se muestra una prueba empírica en la que se observa cómo reacciona el metilmetacrilato de un polímero dental con la magnetita sintetizada con ácido oleico y ácido cítrico. Para esto se utilizó resina acrílica autopolimerizable odontológica de marca veracril. Se puede decir que las partículas de magnetita modificadas con ácido oleico presentan mejor interacción con el polímero, pues se observa una distribución homogénea de las partículas en el polímero, lo que no ocurre con las partículas recubiertas con ácido cítrico, esto es un indicio de que existen diferencias en la química superficial entre los dos tipos de magnetita sintetizadas en este trabajo.



Figura 40: Prueba empírica que muestra la interacción de magnetita sintetizada con ácido cítrico y con ácido oleico.

En la imagen anterior se puede observar como en la resina acrílica autopolimerizable que contiene ácido oleico se consigue mezcla homogénea que toma el color negro característico de la magnetita lo que sugiere que estos dos compuestos son compatibles; mientras que en la resina acrílica autopolimerizable con ácido cítrico se pueden observar dos fases en el resultado final de polimerización de la resina y, aunque el ácido cítrico no interfirió en el proceso tampoco parece haber interaccionado con el material.

6.7 Espectro infrarrojo para magnetita modificada

Para comparar las dos magnetitas sintetizadas en este trabajo, se procedió a su caracterización mediante espectroscopia infrarroja para la determinación de los grupos presentes en las muestras.

En la Figura 41 se observa la comparación de los espectros FTIR para la magnetita modificada con ácido cítrico y ácido oleico.

En la región de 400 a 700 cm^{-1} aparecen las bandas características de las vibraciones de las redes inorgánicas, la banda observada a 590 cm^{-1} en ambos espectros está asociada a las vibraciones de un metal unido a oxígeno, en el caso de la magnetita esta se ha asociado a los sitios tetraédricos ($\text{Fe}_{\text{Tetra-O}}$) (Aydin et al., 2012), la banda de los sitios octaédricos ($\text{Fe}_{\text{Octa-O}}$) se debería observar a 445 cm^{-1} , pero debido a que el equipo empleado no cubre esta región esta no fue observada.

La presencia de esta banda tetraédricos ($\text{Fe}_{\text{Tetra-O}}$) nos da una indicación de que la síntesis permitió la obtención de magnetita, aunque se requiere de otras técnicas de análisis como difracción de rayos X para poder confirmar completamente la obtención de magnetita.

Para la magnetita modificada con ácido cítrico se observan unas bandas a 1620 y 1403 cm^{-1} , estas son asociadas con los grupos carboxílicos presentes en el ácido cítrico que son desplazadas debido a la interacción con la magnetita (Singh et al., 2014). La intensa banda a 3450 cm^{-1} está asociada con los grupos $-\text{OH}$ presentes en el ácido cítrico.

Para la magnetita modificada con ácido oleico se observan las bandas a 2922 y 2852 cm^{-1} , estas corresponden a los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ presentes en el ácido oleico (Aydin et al., 2012), adicionalmente se observan también las bandas a 1620 y 1403 cm^{-1} del grupo carboxílico del ácido oleico pero a una mucho menor intensidad que para las vistas con el ácido cítrico, debido a que el ácido cítrico posee 3 grupos ácidos, mientras que el ácido oleico solamente posee 1.

Del análisis de los espectros FTIR se puede confirmar que se lograron obtener 2 tipos de magnetita diferentes, una modificada con ácido cítrico y otra modificada con ácido oleico.

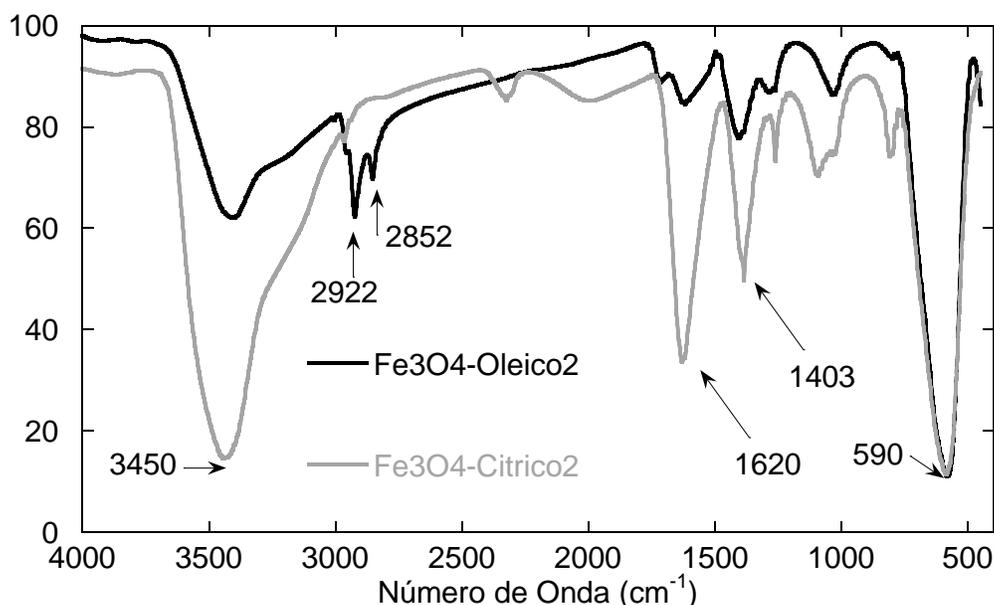


Figura 41. Comparación de espectros FTIR para magnetita modificada con ácido cítrico (Línea gris) y ácido oleico (Línea negra).

6.8 Síntesis de material compuesto PMMA-Fe₃O₄

6.8.1 Obtención de materias primas

Primero se realizó el lavado del metilmetacrilato (MMA) el cual se hace para retirarle el inhibidor, se lavaron 60,0 g de MMA como se describe a continuación.

Se pesaron 1,5 g de NaOH y se adicionaron a un beaker y a este se añaden 98,5 g de H₂O destilada, esta mezcla se disolvió hasta lograr una solución homogénea.

Los 60,0 g de MMA se transfieren a un embudo de separación con capacidad máxima de 100 ml y luego se adicionaron 30,0 g de la solución de NaOH y se coloca la tapa al embudo.

Luego se agitaba suavemente y se colocaba en dirección vertical (en este momento se retiraba la tapa del embudo) con el fin de que el agua se fuera al fondo debido a que esta presenta una mayor densidad.

Luego se abre la llave del embudo de separación y se deja a que se libere el agua teniendo cuidado de no dejar escapar MMA.

Este procedimiento se debe realizar mínimo por tres ocasiones para asegurar que el pH pasará de básico a neutro, para verificar el cumplimiento del objetivo cada vez que se liberaba el agua se adicionaba una gota de fenolftaleína a la solución para observar si el pH se encontraba neutro o no.

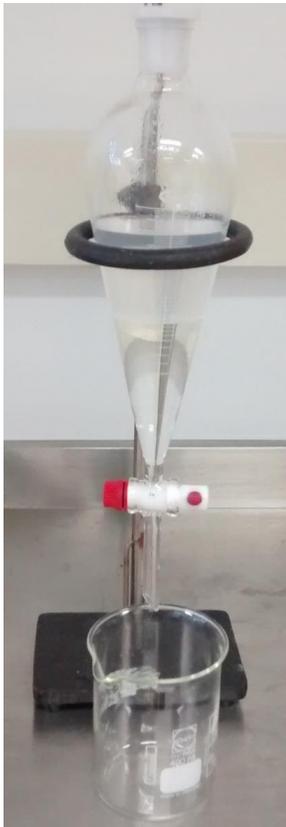


Figura 42: Embudo de separación en el que se puede observar el cambio de fase entre el MMA y el H₂O la cual se encuentra en la parte inferior del embudo de separación.

En la Figura 43 se muestra el montaje experimental utilizado para las síntesis del material compuesto PMMA-Fe₃O₄, en la cual se puede observar la entrada de nitrógeno (1), el baño de aceite (2), el condensador (3), el agitador mecánico (4), plancha de calentamiento (5) y por último el reactor (6), la síntesis del material compuesto se realizó siguiendo cada uno de los pasos descritos en la metodología.

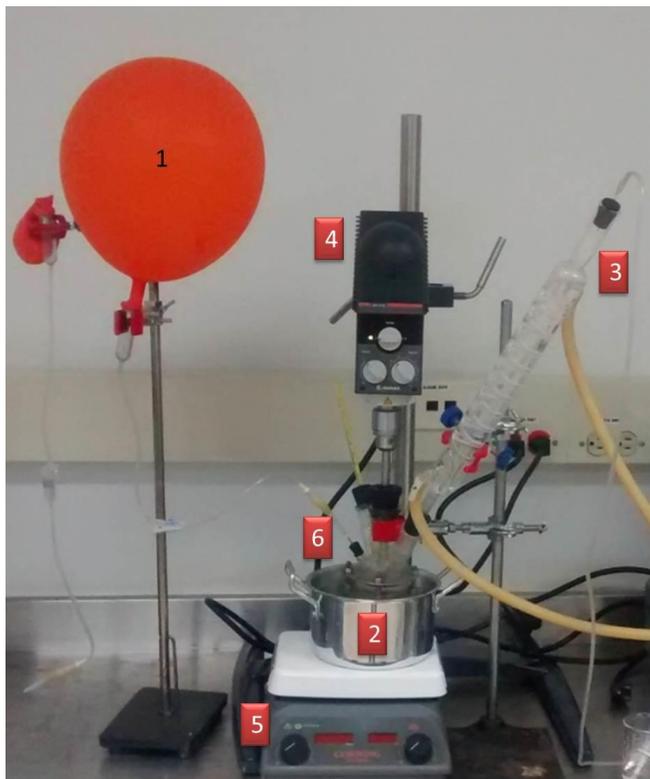


Figura 43: Montaje real para la preparación de los materiales compuestos.

6.8.2 PMMA/Fe₃O₄ modificada con ácido cítrico

En la Figura 44 se puede observar cómo queda la síntesis de PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido cítrico inmediatamente después del centrifugado habiendo una clara separación entre el material compuesto y el sobrenadante. En el sobrenadante se observa todavía turbiedad, lo que está relacionado con la presencia de PMMA que no está unido a la magnetita.

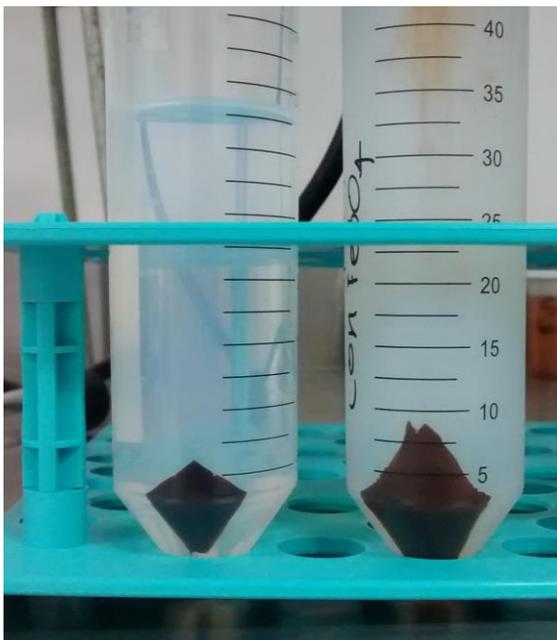


Figura 44: Síntesis de PMMA/ Fe₃O₄ recubierta con ácido cítrico inmediatamente después del centrifugado.

6.8.2.1 Preparación de las muestras PMMA/Fe₃O₄-Cítrico para el SEM

Las muestras se prepararon como se indicó en la metodología y a medida que se centrifugaba se observaba como estas formaban una película en la parte inferior del tubo de ensayo la cual no fue posible redispersar posteriormente, por este motivo fue una de las razones para llevar al SEM partículas más grandes, esto mismo significa que en el SEM no se van a observar partículas individuales de PMMA/Fe₃O₄-Cítrico, sino aglomerados de partículas que se formaron durante los procesos de centrifugación y redispersión.

6.8.2.2 Resultados y discusión de SEM para PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido cítrico

En la Figura 45 se observa en modo de electrones retrodispersos y en modo de electrones secundarios la muestra de PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C a 500X, en la cual se pueden observar los canales de material compuesto depositados en el portamuestra así como una partícula de gran tamaño, se empleó esta partícula, pues se observó durante el análisis que el haz de electrones era capaz de generar transiciones térmicas en el polímero, con la

posterior ruptura del mismo, este hecho pudo ser retardado utilizando partículas de mayor volumen.

En la Figura 46 se observa en modo de electrones retrodispersos y en modo de electrones secundarios la muestra de PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C a 500X se hizo para evaluar otra parte de la muestra habiendo una gran diferencia entre el modo de electrones retrodispersos y el modo de electrones secundarios; ya que en el primero se observan zonas bien definidas de color negro las cuales corresponden a zonas en las que se encuentra magnetita.

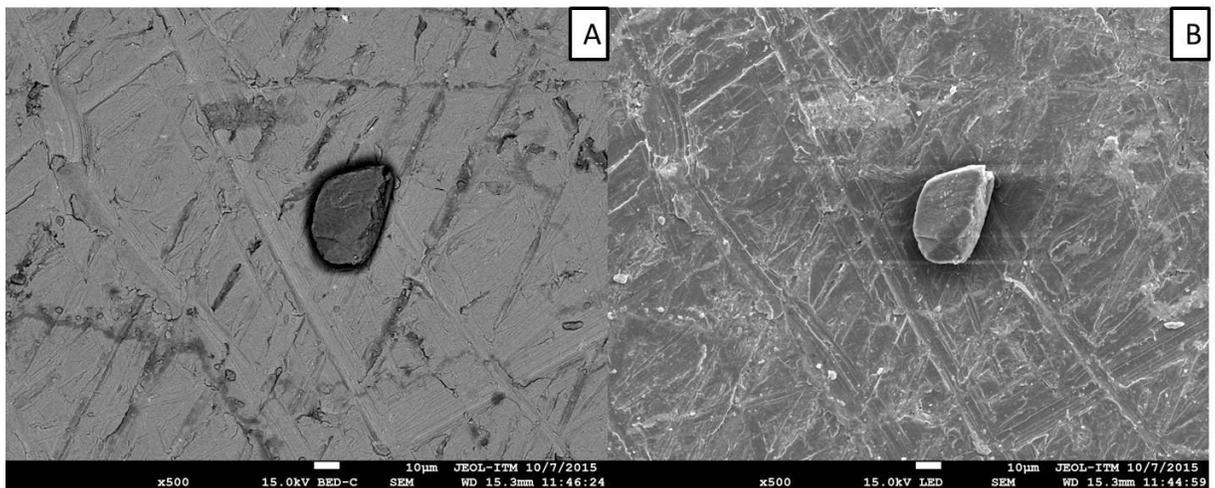


Figura 45: PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

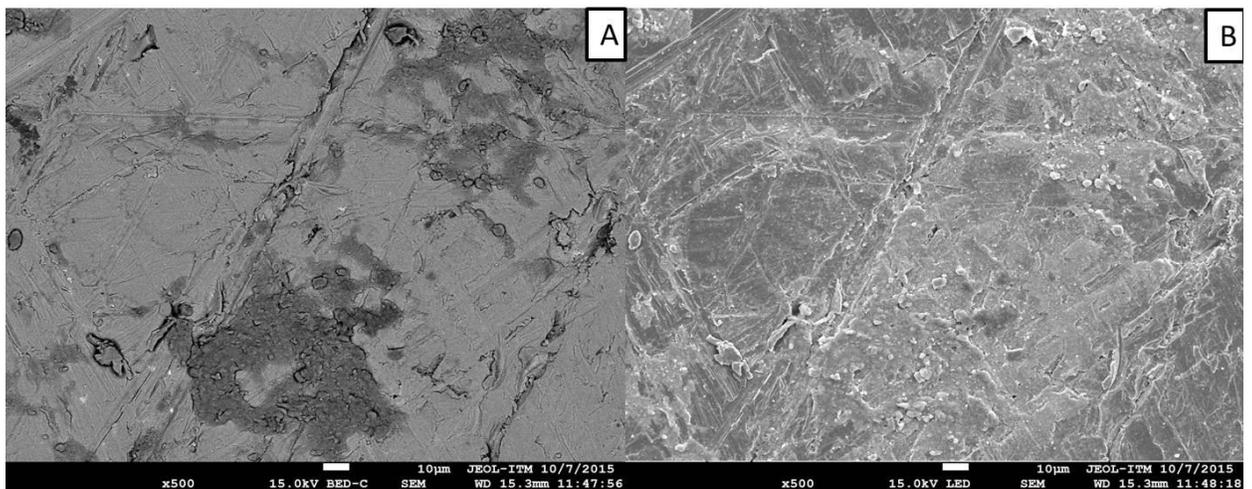


Figura 46: PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

Como se puede observar en la Figura 47 de PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C a 25000X aumentos tanto en modo electrones retrodispersos como en modo electrones secundarios se observan aglomeraciones de tamaño esférico muy similares a la magnetita estabilizada con ácido cítrico de la Figura 18 y la Figura 19; otro hecho importante es que a 25000X aumentos o menos se deben producir rupturas en el material debido a las transiciones térmicas que comienza a sufrir el polímero y en esta muestra este hecho no fue evidenciado, lo que indica que se están observando partículas de magnetita con muy poca cantidad de recubrimiento de PMMA, esto será corroborado en el análisis de TGA, por lo que se decidió avanzar hasta 50000X como se muestra en la Figura 48 en la cual se sigue observando la estructura esférica típica de la magnetita estabilizada con ácido cítrico y en este punto tampoco hubo indicios de ruptura del polímero lo que corrobora lo inferido de la Figura 47.

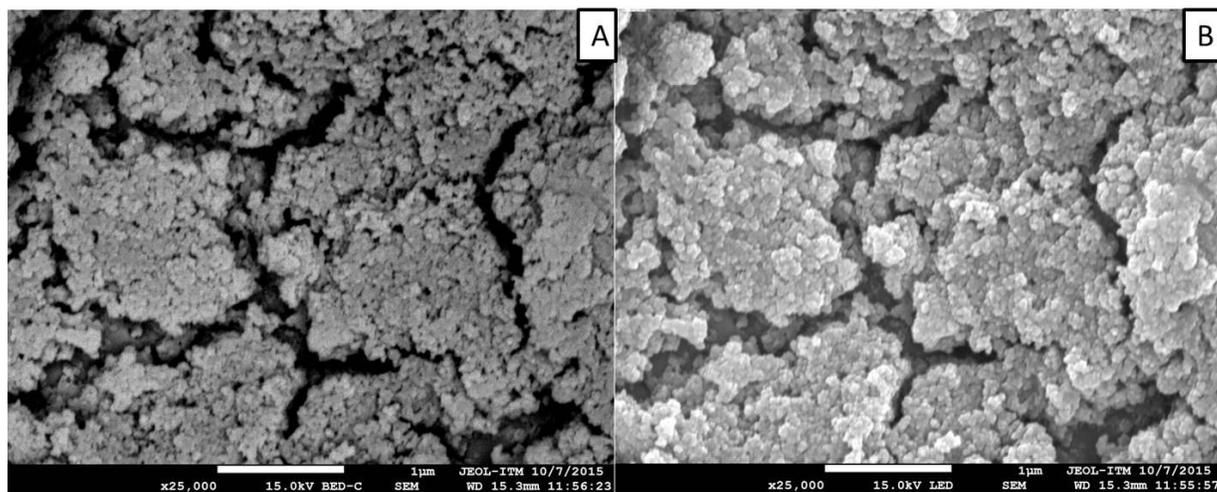


Figura 47: PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C 25000X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

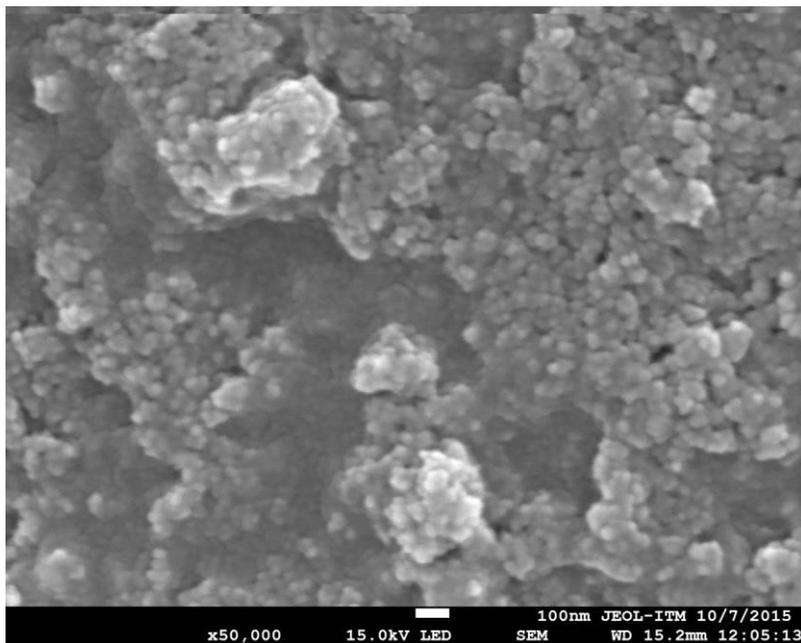


Figura 48: PMMA/Fe₃O₄-Cítrico 80°C 50000X Modo electrones secundarios.

6.8.2.3 Resultados y discusión del espectro FTIR para PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido cítrico.

En la Figura 49 se muestran los espectros FTIR de las partículas de magnetita con ácido cítrico antes y después de la polimerización con PMMA, en el material compuesto PMMA/Fe₃O₄-Cítrico aparecen cinco nuevas bandas, la banda a 1730 cm⁻¹ es característica del grupo éster del PMMA (Galeotti et al., 2011a), las bandas a 2960 y 1456 cm⁻¹ corresponden a extensiones de grupos C-H saturados, los cuales están presentes en el PMMA, finalmente las bandas a 1245 y 1165 cm⁻¹ son características de la extensión C-O del grupo éster del PMMA (Vargas, Brostow, Lobland, López, & Olea-Mejia, 2009).

La presencia de estas bandas confirma la incorporación del PMMA en las partículas de magnetita modificadas con ácido cítrico.

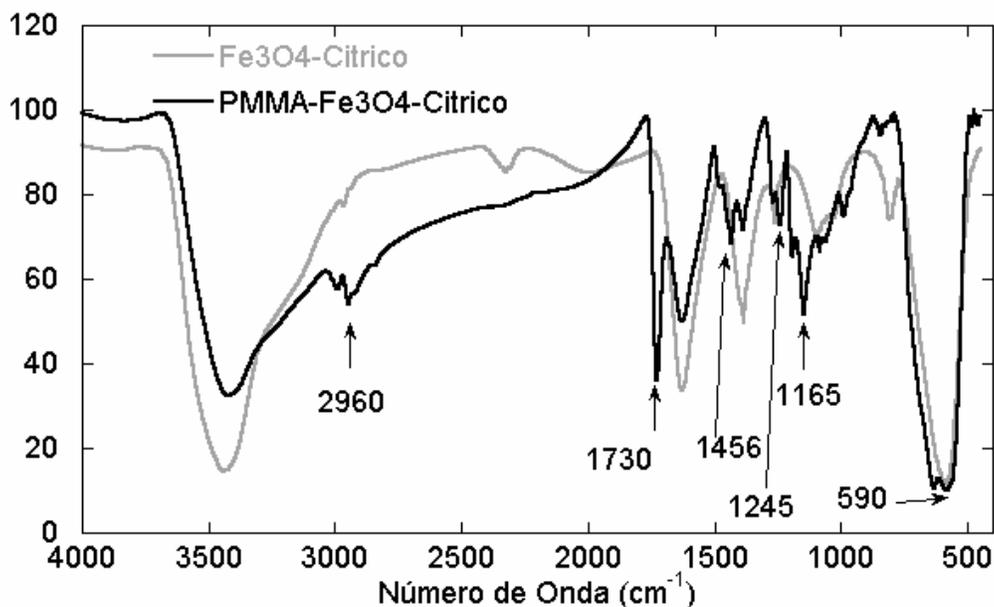


Figura 49: Comparación del espectro FTIR de magnetita modificada con ácido cítrico y el material compuesto PMMA/ Fe₃O₄-Cítrico.

6.8.2.4 Resultados y discusión del TGA para PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido cítrico.

En la Figura 50 se observan dos pérdidas de peso, la primera entre 25 y 100°C que corresponde a la desorción de agua, la segunda pérdida ocurre aproximadamente entre 250 y 450°C.

El residuo a 600°C fue de 80,4%, que corresponde a magnetita pues esta no presenta reacciones de descomposición en nitrógeno.

Esto permite corroborar los resultados obtenidos por el FTIR, de la incorporación del PMMA en las nanopartículas de magnetita, aproximadamente tiene un 17,2% de PMMA en el material compuesto, debido a que la cantidad de PMMA es relativamente baja, por eso no se observaron cambios significativos de tamaño en las imágenes obtenidas en el SEM para esta misma muestra.

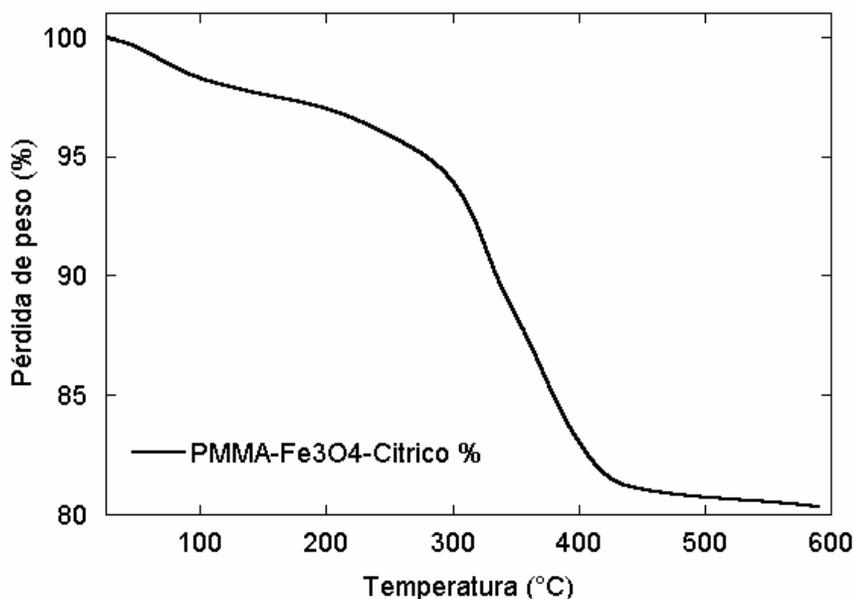


Figura 50: Termograma para una muestra de PMMA/Fe₃O₄ sintetizada a 80°C con ácido cítrico como estabilizante.

6.8.3 PMMA/Fe₃O₄ modificada con ácido oleico

En la Figura 51 se observa la dispersión de PMMA/Fe₃O₄-Oleico luego de haber terminado el proceso de polimerización en emulsión, se observa una dispersión homogénea de color café, no se aprecia una separación significativa de partículas en el fondo del reactor de vidrio.

En la Figura 52 se muestra la dispersión después del proceso de centrifugado, para esta muestra también se observa en el sobrenadante turbidez, lo que significa que en esta muestra también existe PMMA que no reacciono con la magnetita, aunque vale la pena aclarar que se observa que el grado de turbidez para esta muestra es menor que el observado en el sobrenadante de la dispersión de PMMA/Fe₃O₄-Cítrico. Estos análisis serán corroborados mediante la prueba de TGA.



Figura 51: Material compuesto PMMA/Fe₃O₄ con oleico luego de haber terminado la reacción.

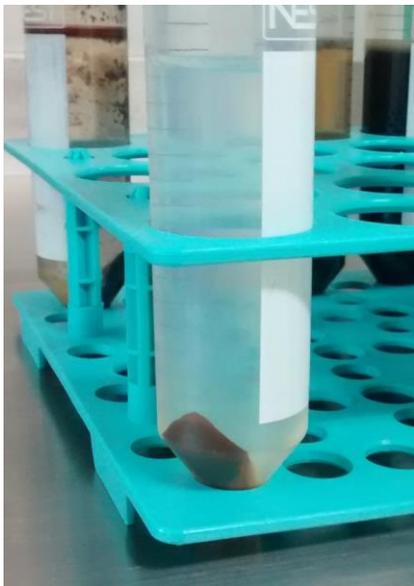


Figura 52: Material compuesto PMMA/Fe₃O₄ con oleico luego de haber terminado el proceso de centrifugado.

6.8.3.1 Preparación de las muestras PMMA/Fe₃O₄-Oleico para el SEM

Las muestras se prepararon como se indicó en la metodología para estas también se observó la formación de una película en la parte inferior del tubo de ensayo la cual no fue

posible redispersar posteriormente, y se aplica lo mismo que se discutió para las muestras de PMMA/Fe₃O₄-Cítrico.

6.8.3.2 Resultados y discusión de las imágenes obtenidas en el SEM para PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido oleico.

En la Figura 53 se puede observar zonas de relieve de aspecto redondeado en las cuales se trató de enfocar el haz de electrones para obtener una imagen, pero esto producía deformaciones y rápidamente la ruptura del material, esto se debe a que la concentración del haz de electrones en dicha zona hace que el polímero empiece a sufrir transiciones térmicas; a medida que se acercaba más el haz de electrones y a mayores aumentos, las transiciones térmicas eran más evidentes y hacían que se generara la ruptura del material hecho que puede ser observado en la Figura 54, por este motivo no se pudieron obtener imágenes a altos aumentos, pero corrobora la presencia de una mayor cantidad de polímero en este material compuesto.

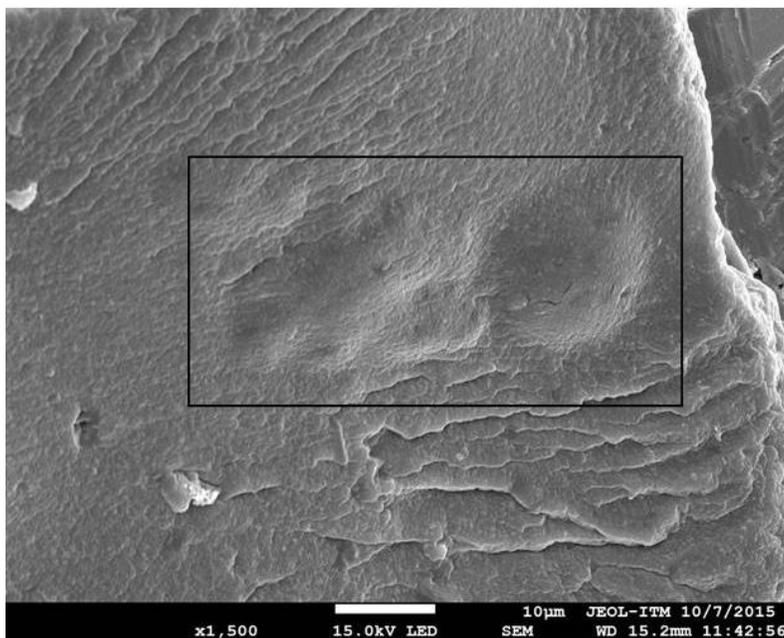


Figura 53: PMMA/Fe₃O₄-Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 1500X.

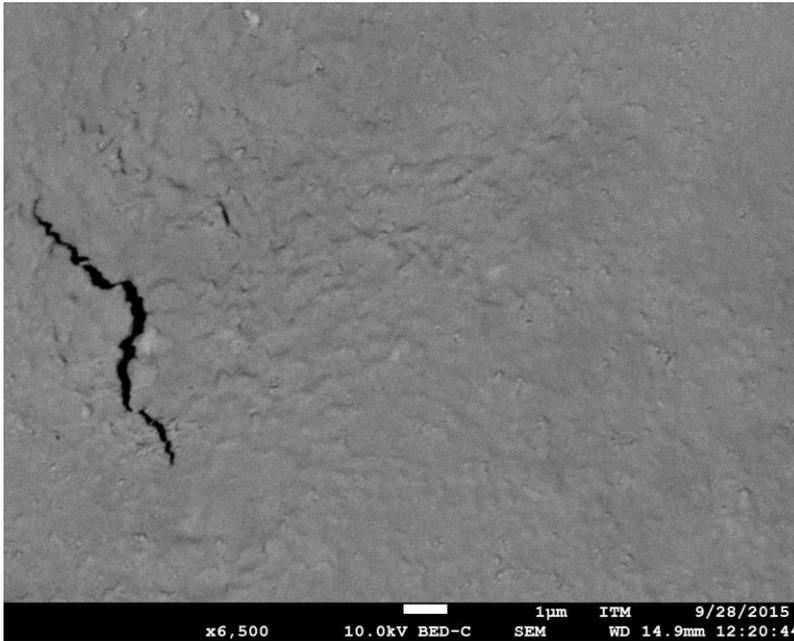


Figura 54: PMMA/Fe₃O₄-Oleico 80°C en modo de electrones secundarios 6500X con ruptura.

En la Figura 55 se puede observar en modo de electrones secundarios y en modo de electrones retrodispersos a 500X acercamientos una partícula grande que fue colocada en el portamuestras, para poder enfocar en ella el haz de electrones debido a que por su mayor volumen soportan por mayor tiempo las transiciones que sufre el polímero lo que permite poder observar mejor su estructura.

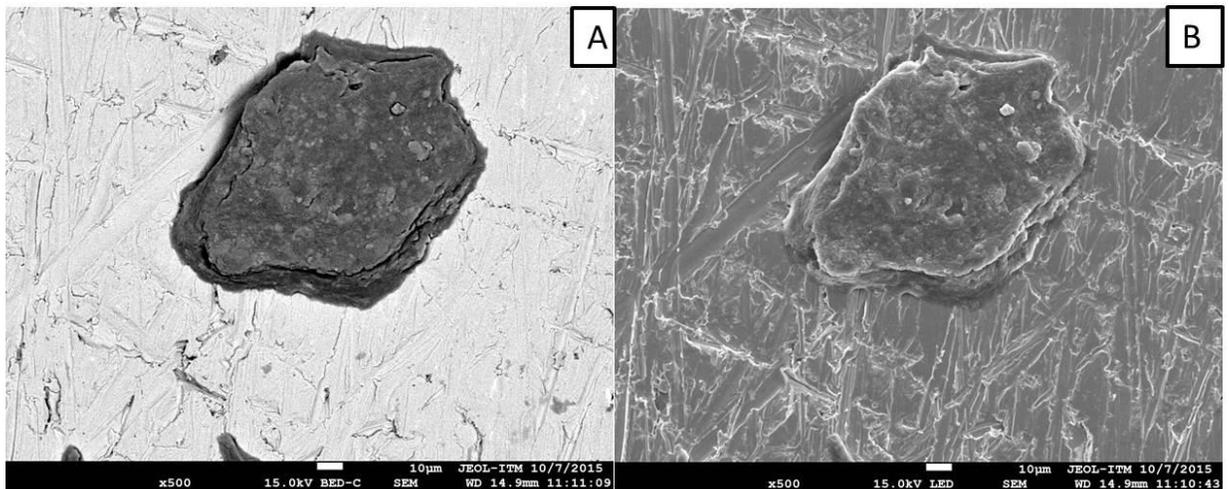


Figura 55: PMMA/ Fe₃O₄-Oleico 80°C 500X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

En la Figura 56 se puede observar que en la superficie del material se insinúan rugosidades que tienen una forma redondeada, lo que podría indicar que en un momento dado el material estaba compuesto por partículas de forma esférica que luego se unieron, esto posiblemente se dio durante el proceso de centrifugación que formó una película de material que no era posible de redispersar.

También se puede apreciar una superficie homogénea y no se observan partículas en la superficie, lo que sugiere que las partículas de magnetita fueron recubiertas con éxito por el polímero.

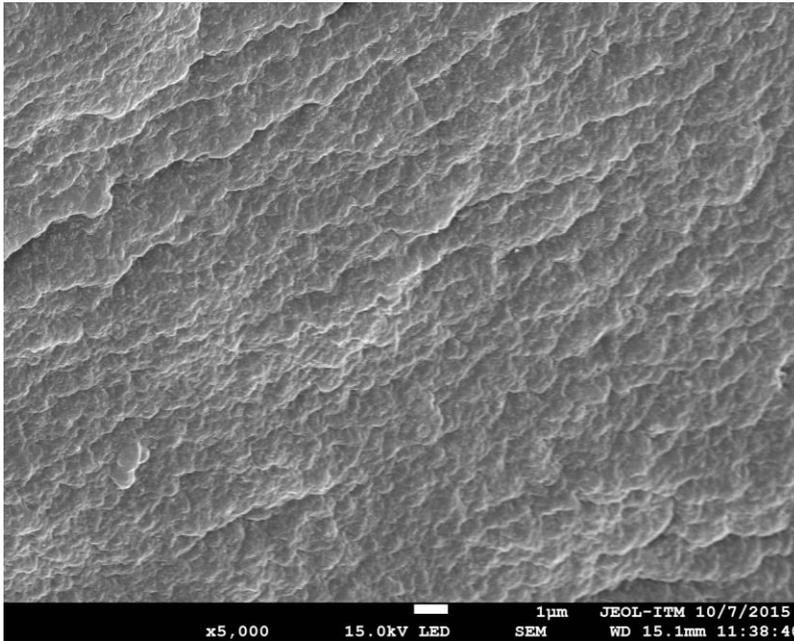


Figura 56: PMMA/ Fe₃O₄-Oleico 80°C 5000X Modo electrones secundarios.

En la Figura 57 A y B la cual fue tomada a 25000X tanto en modo electrones retrodispersos como en modo electrones secundarios pueden observarse claramente elementos esféricos unidos entre sí pero formando una sola capa de material, lo que sugiere que todos los elementos esféricos son magnetita recubierta con polímero.

Esta imagen no se pudo acercar más debido a que como ya fue explicado anteriormente el polímero empieza a sufrir transiciones térmicas las cuales hacen que haya una ruptura en la muestra.

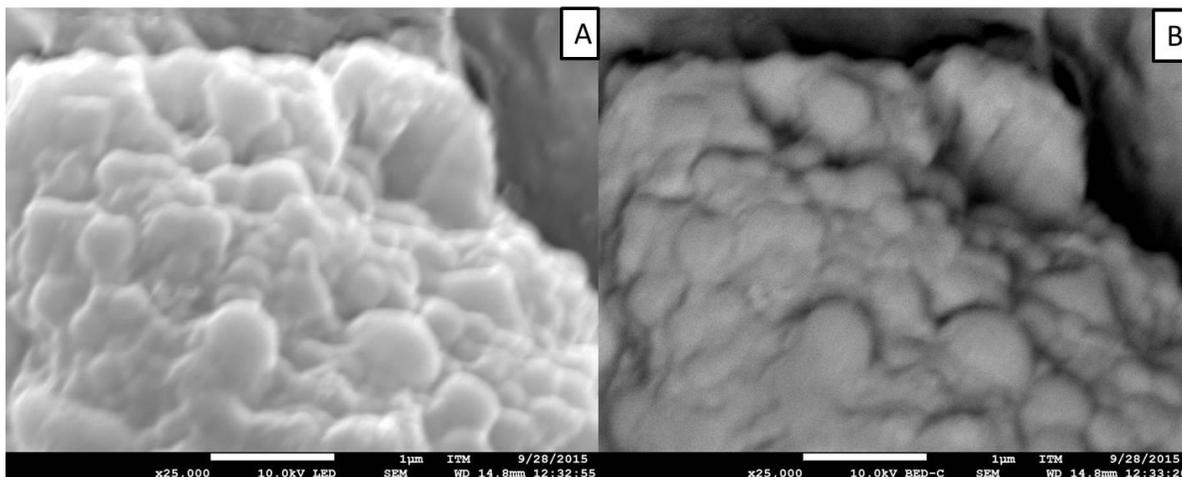


Figura 57: PMMA/ Fe₃O₄-Oleico 80°C 25000X A) Modo electrones retrodispersos B) Modo electrones secundarios.

6.8.3.3 Resultados y discusión del espectro FTIR para PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido oleico.

En la Figura 58 se muestran los espectros FTIR de las partículas de magnetita con ácido oleico antes y después de la polimerización con PMMA. Se observa la aparición de las mismas bandas características del PMMA en el material compuesto PMMA/ Fe₃O₄-Oleico, estas se discutieron previamente para el material compuesto PMMA/ Fe₃O₄-Cítrico. (1730 cm⁻¹ característica del grupo éster, 2960 y 1456 cm⁻¹ de extensiones de grupos C-H saturados, 1245 y 1165 cm⁻¹ extensión C-O del grupo éster). Estas bandas son de mayor intensidad en comparación con las del PMMA/Fe₃O₄-Cítrico, lo que sugiere que la cantidad de polímero incorporada es mayor en la muestra que está siendo analizada.

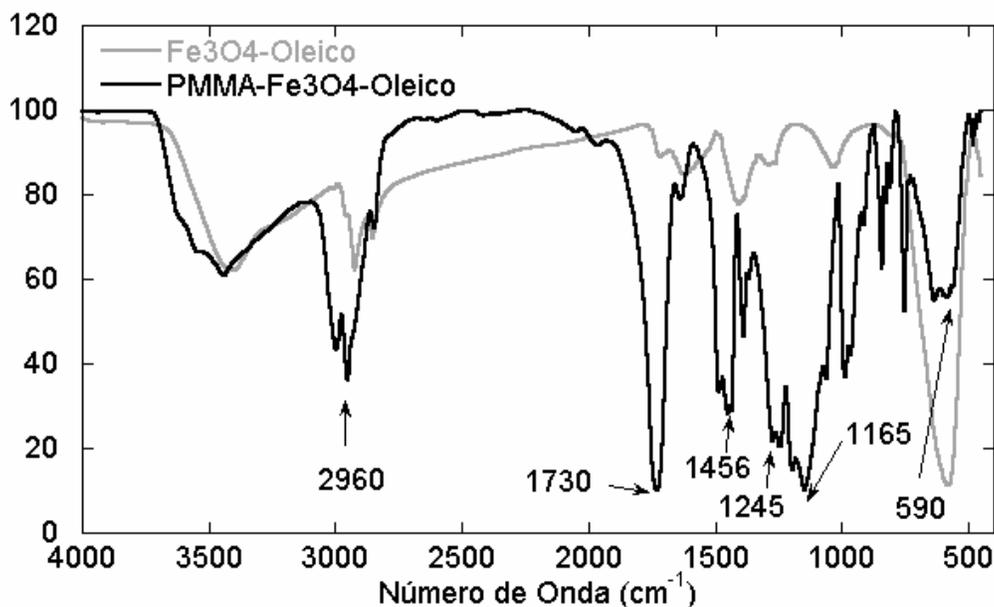


Figura 58: Comparación del espectro FTIR de magnetita modificada con ácido oleico y el material compuesto PMMA/ Fe₃O₄-Oleico.

6.8.3.4 Resultados y discusión del TGA para PMMA/Fe₃O₄ recubierta con ácido oleico.

En la Figura 59 se observan dos pérdidas de peso, la primera entre 120 y 220°C, y la segunda pérdida ocurre aproximadamente entre 220 y 450°C.

El residuo a 600°C fue de 17,3 %, que corresponde a magnetita pues esta no presenta reacciones de descomposición en nitrógeno.

La incorporación de PMMA en las nanopartículas de magnetita de acuerdo a los resultados de TGA, es de aproximadamente un 80,1 % en el material compuesto.

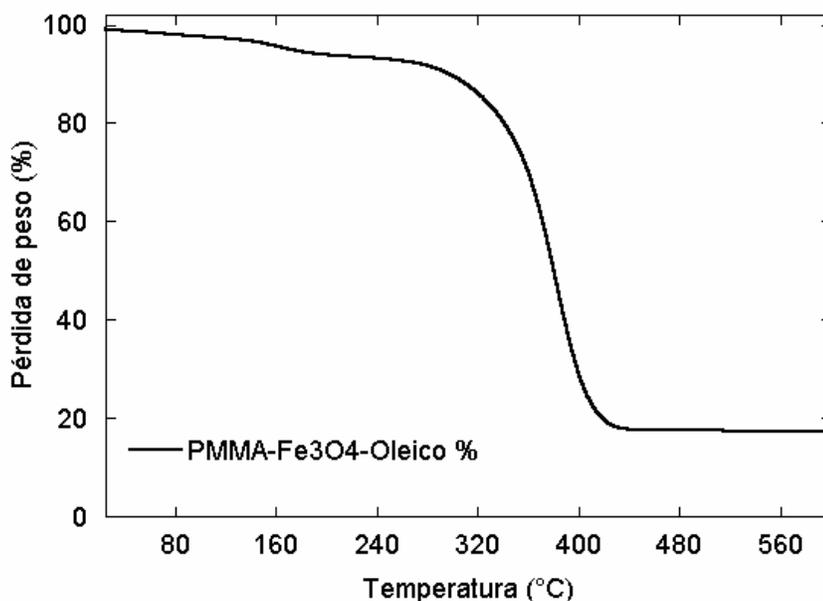


Figura 59: Termograma para una muestra de PMMA/Fe₃O₄ sintetizada a 80°C con ácido oleico como estabilizante.

6.9 Comparación de resultados de TGA y FTIR entre PMMA/Fe₃O₄ estabilizada con ácido cítrico y oleico.

En la Figura 60 se compararan los termogramas del material compuesto PMMA/Fe₃O₄ con los dos estabilizantes utilizados, las cuales tienen un comportamiento muy similar en pérdida de peso hasta aproximadamente 130°C, la muestra PMMA/Fe₃O₄-Oleico comienza a perder masa primero, probablemente por la descomposición del ácido oleico y después ambos presentan una pérdida de peso en el mismo rango de temperatura (300 a 420°C) por la descomposición del polímero (PMMA).

Como se describió anteriormente, se empleó la centrifugación para separar la magnetita del polímero que no se unió a esta (se aprovecha la diferencia de densidad que existe entre el PMMA 1,15 g/cm³ y la magnetita 5,18 g/cm³), la diferencia tan marcada entre los residuos permite concluir que la magnetita modificada con ácido oleico está unida químicamente a una mayor cantidad de polímero, pues el residuo es mucho menor, por lo tanto la funcionalización con ácido oleico es efectiva para permitir la unión química entre el

polímero y la magnetita. Adicionalmente la cantidad de PMMA incorporada en el material compuesto PMMA/Fe₃O₄-Cítrico fue del 17,2%, mientras que en el material compuesto PMMA/Fe₃O₄-Oleico fue de 80,1%, esto también se puede observar en la Figura 61 a partir de los resultados de FTIR, lo que permite concluir que la modificación de magnetita con ácido oleico permite incorporar 4,7 veces más polímero respecto a la magnetita modificada con ácido cítrico, corroborando la importancia de la funcionalización en la obtención de materiales compuestos.

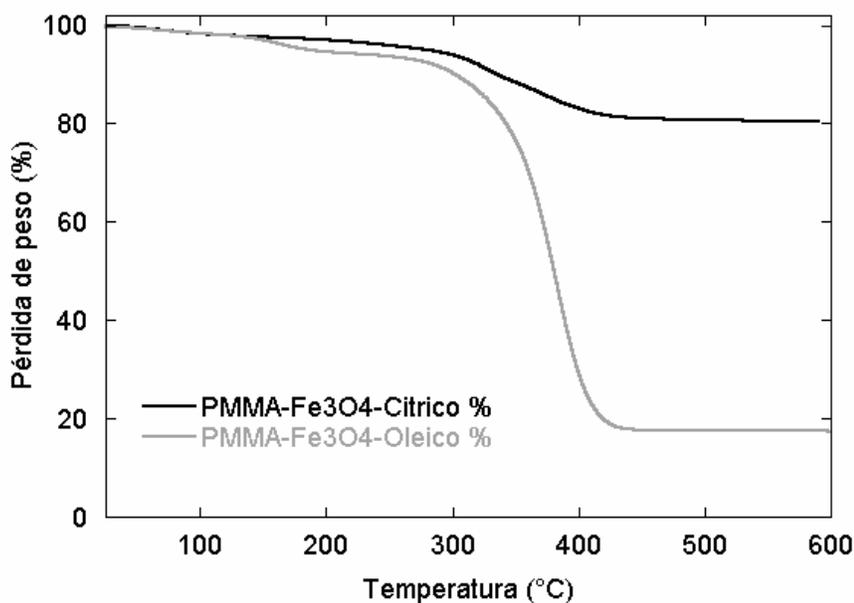


Figura 60: Comparación de termograma para una muestra de PMMA/Fe₃O₄ sintetizada a 80°C con ácido oleico y ácido cítrico como estabilizante.

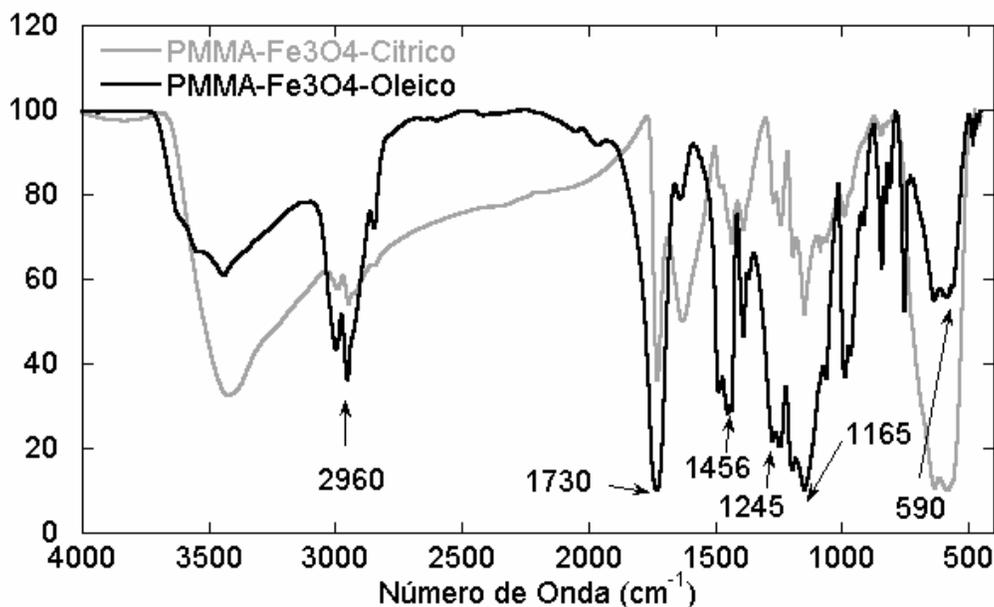


Figura 61: Comparación FTIR entre PMMA/ Fe_3O_4 estabilizadas con ácido cítrico y estabilizada con ácido oleico.

6.9.1 Discusión PMMA/ Fe_3O_4

Otros autores como (Kawashita et al., 2010a) han sintetizado PMMA/ Fe_3O_4 como se puede apreciar en la Figura 62, estos autores concluyen que las partículas de magnetita fueron dispersadas uniformemente en el polímero, en la imagen se puede observar como el tamaño de partícula que ellos obtuvieron es mayor al presentado en esta investigación, otro aspecto que vale la pena ser mencionado es que los investigadores no sintetizaron la magnetita si no que la compraron y no se especifica si esta poseía o no moléculas estabilizantes, y en caso de poseerlas tampoco se especifica el tipo de dicha molécula. Los resultados de nuestro trabajo de investigación para las partículas del material compuesto PMMA/ Fe_3O_4 -Oleico muestran una distribución uniforme a lo largo de todo el material y, gracias a la funcionalización no se observan partículas de magnetita fuera del polímero como si ocurre en los resultados de (Kawashita et al., 2010a).

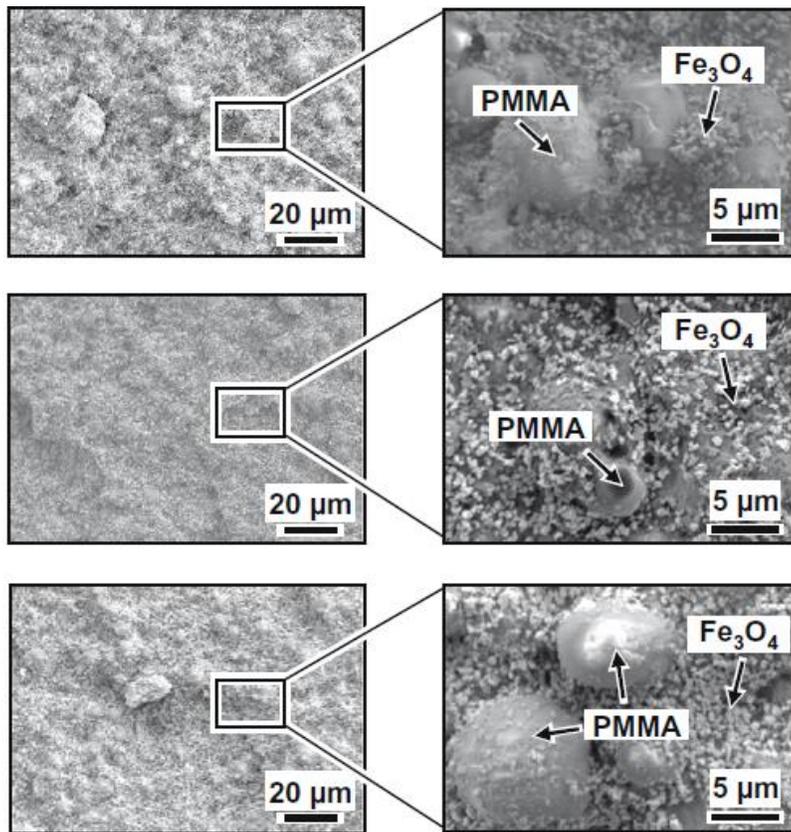


Figura 62 Imagen tomada de (Kawashita et al., 2010a) que muestra partículas PMMA/Fe₃O₄.

(Bremerstein et al., 2014a) han realizado aproximaciones diferentes en la síntesis del material compuesto PMMA/Fe₃O₄ por medio del método secado por aspersión y, sintetizando la magnetita mediante la técnica de co-precipitación como se hizo en esta investigación, pero emplearon ácido ricinoleico como estabilizante.

Estos autores tuvieron tamaños de partícula del material compuesto mucho más grande que los realizados en esta investigación, lo que se puede apreciar en la Figura 63 donde se observan tamaños que van de 1 μm hasta 5 μm aproximadamente.

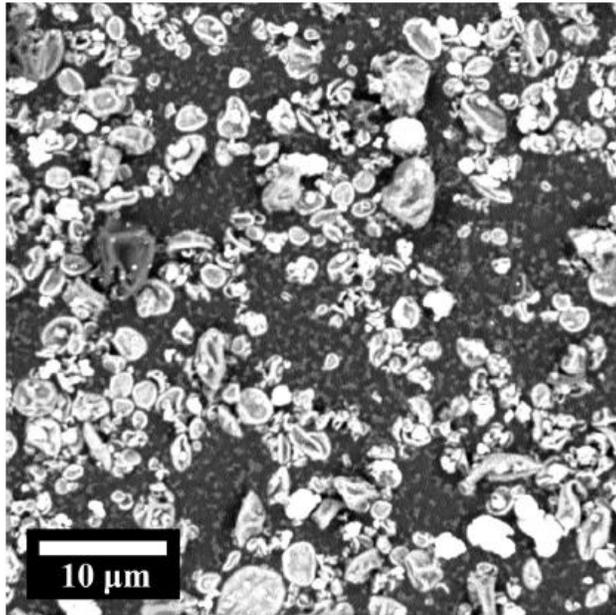


Figura 63: Imágenes SEM de nanopartículas de magnéticas en PMMA preparadas por secado por aspersión (Bremerstein et al., 2014a).

6.10 Prueba empírica que muestra la capacidad de respuesta de la magnetita ante un campo magnético externo

6.10.1 Magnetita sintetizada con ácido oleico a 80°C

En la Figura 64 se puede observar la manera en que la magnetita responde ante un campo magnético externo, para lo cual se utilizaron imanes de neodimio de diámetro de 10 mm con 2 mm de espesor con una potencia N50; en el numeral A se observan las partículas luego de ser dispersadas mecánicamente, y en los numerales B, C y D se puede apreciar como las partículas responden ante el campo magnético en un intervalo de 1 minuto.

Claramente se observa que las partículas poseen una respuesta magnética.

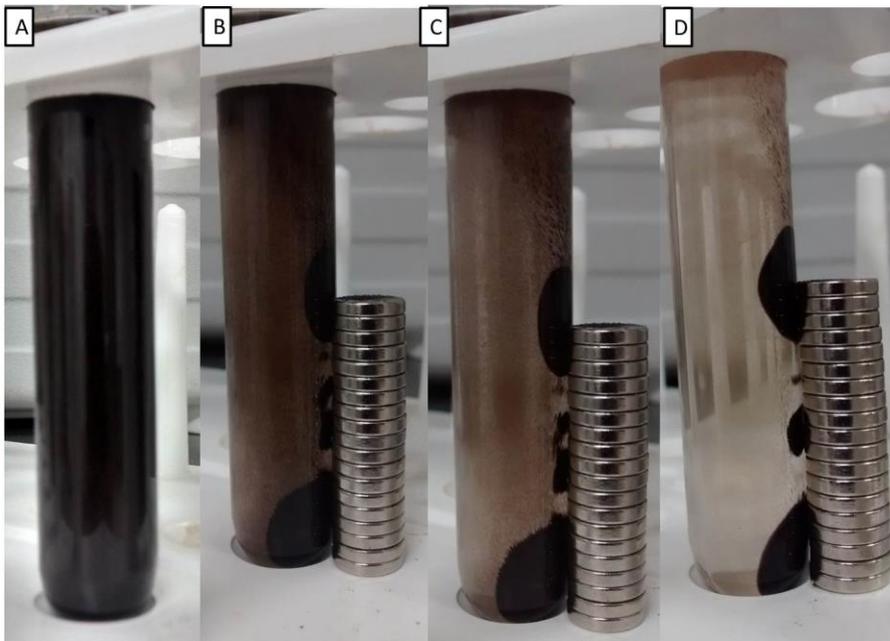


Figura 64: Respuesta de la magnetita oleico cuando se le aplica un campo magnético externo.

En la Figura 65 se observa como la magnetita sintetizada en este trabajo posee una interacción magnética suficiente para soportar el peso de los imanes de neodimio.



Figura 65: Fuerza magnética de las partículas de magnetita.

6.10.2 Material compuesto PMMA/Fe₃O₄ sintetizado con ácido oleico a 80°C

Debido a que las mejores partículas que se obtuvieron fueron las de ácido oleico, se hizo la prueba de magnetización empírica a el material compuesto obtenido de una síntesis con ácido oleico como estabilizante, como se puede observar en la Figura 66 el material compuesto PMMA/Fe₃O₄-Oleico responde ante un campo magnético externo, y a medida que pasa el tiempo la solución en la que se encuentra se vuelve menos turbia; lo que corrobora que las partículas son magnetita que está recubierta por el polímero PMMA. La última imagen (D) se obtuvo después de 24 h de colocar los imanes, las demás a intervalos de aproximadamente 10 minutos.

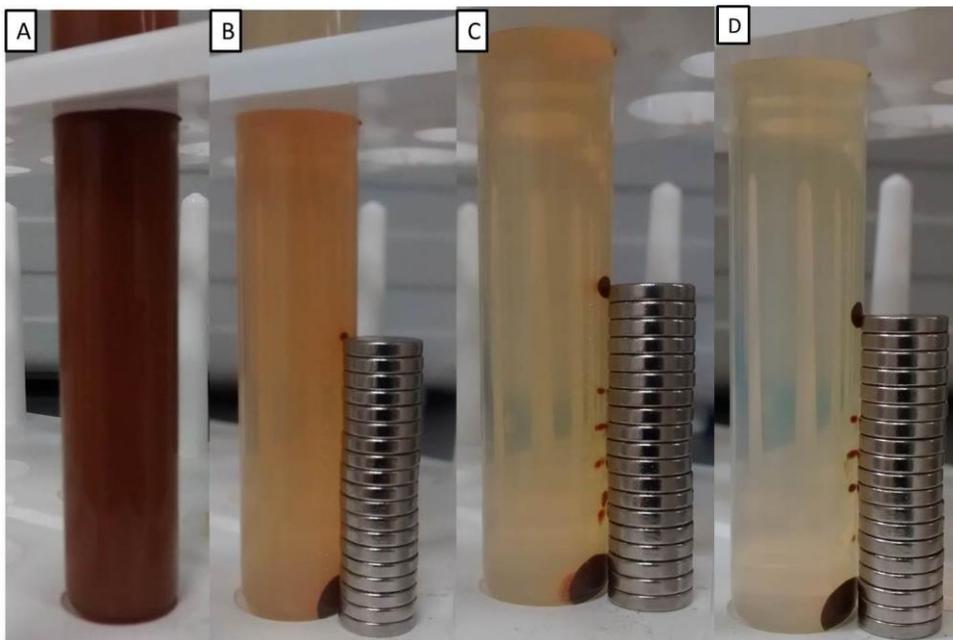


Figura 66. Respuesta del material compuesto cuando se le aplica un campo magnético externo.

7 CONCLUSIONES

- Se logró preparar con éxito un material compuesto por PMMA/ Fe₃O₄ empleando el método de co-precipitación para la síntesis de la magnetita y la polimerización en emulsión para la obtención del material compuesto, para potenciales aplicaciones biomédicas.
- Se sintetizaron nanopartículas de magnetita por el método de co-precipitación empleando ácido cítrico y ácido oleico como estabilizante empleando una relación molar de Fe⁺³/Fe⁺² en una relación 2:1 verificando la concentración del hierro comercial mediante cuantificación del hierro por el método de la orto-fenantrolina.
- Las partículas de magnetita sintetizadas con ácido cítrico tienen un tamaño aproximado entre 40-50 nm como se pudo evidenciar mediante SEM, estas nanopartículas son hidrofílicas y absorben humedad del ambiente, y tienen un 84% de magnetita como se determinó por medio de TGA, finalmente se corroboró que estas partículas están recubiertas con ácido cítrico por la presencia de los grupos funcionales característicos en FTIR.
- Las partículas de magnetita sintetizadas con ácido oleico tienen un tamaño aproximado entre 40-50 nm, pero se observan como aglomerados debido a las interacciones de las cadenas presentes en el ácido oleico como se pudo evidenciar mediante SEM, estas nanopartículas son hidrofóbicas, y tienen un 60,5% de magnetita como se determinó por medio de TGA, el análisis FTIR, permitió comprobar que estas partículas están recubiertas de ácido oleico por la presencia de las bandas características.
- Las diferencias existentes entre las nanopartículas de magnetita con ácido cítrico y ácido oleico como estabilizante radican en que las primeras son hidrofílicas, absorben humedad, mientras que las segundas, son hidrofóbicas por lo cual no absorben humedad, otro aspecto importante es que las partículas de magnetita estabilizadas con ácido cítrico tienen un residuo de magnetita un 20,3% mayor en comparación con las partículas estabilizadas con ácido oleico. En cuanto al tamaño

aproximado de partícula ambas son iguales aunque las partículas de magnetita sintetizadas con ácido oleico como estabilizante se encuentran en forma de aglomerados.

- Por medio del análisis SEM se pudo corroborar que el tamaño medio de partícula no fue afectado por la temperatura de síntesis, ya que no se observaron diferencias significativas en el tamaño de partícula, para las tres diferentes temperaturas utilizadas en esta investigación 70, 80 y 90°C.
- Se logró sintetizar con éxito un material compuesto a base de PMMA/Fe₃O₄ Oleico y PMMA/Fe₃O₄ Cítrico, el primero contenía un 80,1% de PMMA mientras que el segundo tenía un 17,2% de PMMA; esta diferencia tan significativa puede ser utilizada en casos que se requiera variar la cantidad del polímero, un hecho importante que se pudo evidenciar mediante pruebas empíricas es que el material compuesto tiene una respuesta positiva ante un campo magnético externo.

8 TRABAJO FUTURO

- Realizar caracterización de difracción de rayos X, para verificar que el material sintetizado corresponde solamente a magnetita y no a otros óxidos de hierro.
- Realizar un diseño de experimentos para evaluar el efecto de las diferentes variables en la cantidad de magnetita obtenida y en la cantidad de polímero que recubre la magnetita.
- Realizar pruebas "in vitro" o "in vivo" para establecer el grado de biocompatibilidad de este material y determinar si este puede ser utilizado en medicina tanto en liberación controlada de sustancias bioactivas como en tratamiento del cáncer por hipertermia entre otros.

9 REFERENCIAS

- Analítico, L. de I. (2013). GUIA DE ANÁLISIS MEDIANTE MÉTODOS DE ESPECTROMETRÍA MOLECULAR EN EL UV-VISIBLE. UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA ESCUELA DE QUIMICA. Retrieved from [http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/LIApregrado/archivos/Guia Foto Modificacion mayo 2013-2.pdf](http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/LIApregrado/archivos/Guia_Foto_Modificacion_mayo_2013-2.pdf)
- Aydın, M., Ünal, B., Esat, B., Baykal, A., Karaoğlu, E., Toprak, M. S., & Sözeri, H. (2012). Synthesis, magnetic and electrical characteristics of poly(2-thiophen-3-yl-malonic acid)/Fe₃O₄ nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 514, 45–53. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.063>
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. *The Lehigh Review*, 15.
- Bremerstein, T., Rudolph, M., & Peuker, U. A. (2014a). Effect of solvent exchange on the stability of sterically functionalized magnetite nanoparticles in poly(methyl methacrylate) solutions and resulting spray dried composites. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2523–2533. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.015>
- Bremerstein, T., Rudolph, M., & Peuker, U. A. (2014b). Effect of solvent exchange on the stability of sterically functionalized magnetite nanoparticles in poly(methyl methacrylate) solutions and resulting spray dried composites. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2523–2533. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.015>
- By Charles P. Poole, F. J. O. (2003). *Introducción a la nanotecnología*.
- Ciencias, F. de. (2014). Microscopia Electrónica de Barrido, Universidad Javeriana. Retrieved from

<http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/libros/celular/melecbarrido.htm>

Galeotti, F., Bertini, F., Scavia, G., & Bolognesi, A. (2011a). A controlled approach to iron oxide nanoparticles functionalization for magnetic polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2), 540–7. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.076>

Galeotti, F., Bertini, F., Scavia, G., & Bolognesi, A. (2011b). A controlled approach to iron oxide nanoparticles functionalization for magnetic polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2), 540–7. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.076>

García-Cerda, L. a, Rodríguez-Fernández, O. S., Betancourt-Galindo, R., Saldívar-Guerrero, R., & Torres-Torres, M. a. (2003). Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Superficies Y Vacío*, 16(1), 28–31.

Hernández Pérez, B., López López, C., & García Rodríguez, M. A. (2002). Vía subcutánea: Utilidad en el control de síntomas del paciente terminal. *Medifam*, 12(2), 44–54.

Jim, A. G., & Hern, A. R. (2011). Sustancias patrones para estandarización de ácidos y bases, 5–8. Retrieved from <http://agalano.com/Cursos/QuimAnal1/Patrones.pdf>

Kawashita, M., Kawamura, K., & Li, Z. (2010a). PMMA-based bone cements containing magnetite particles for the hyperthermia of cancer. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 3187–92. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.047>

Kawashita, M., Kawamura, K., & Li, Z. (2010b). PMMA-based bone cements containing magnetite particles for the hyperthermia of cancer. *Acta Biomaterialia*, 6(8), 3187–92. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.047>

- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. Vander, & Muller, R. N. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles : Synthesis , Stabilization , Vectorization , Physicochemical Characterizations , and Biological Applications, 2064–2110.
- Matzeang, K. (2010). Patrones Primarios . *Atlas*.
- MAURO Matteini, A. T. (2001). Ciencia y restauración. *Junta de Andalucía-Consejería de Cultura, 1*, 151.
- Mazo-Zuluaga, J. (2011). UNA MIRADA AL ESTUDIO Y LAS APLICACIONES TECNOLÓGICAS Y BIOMÉDICAS DE LA MAGNETITA. *Revista EIA, 16*(16), 207–223.
- Nedelcu, G. G., Nastro, A., Filippelli, L., Cazacu, M., Iacob, M., Rossi, C. O., ... Iacomì, F. (2015). Structural characterization of copolymer embedded magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science*. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.191>
- Niemirowicz, K., Markiewicz, K. H., Wilczewska, A. Z., & Car, H. (2012). Magnetic nanoparticles as new diagnostic tools in medicine. *Advances in Medical Sciences, 57*(2), 196–207. <http://doi.org/10.2478/v10039-012-0031-9>
- Padalia, D., Johri, U. C., & Zaidi, M. G. H. (2012). Study of cerium doped magnetite (Fe₃O₄:Ce)/PMMA nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter, 407*(5), 838–843. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.016>
- Park, J. B., & Bronzino, J. D. (2003). *Biomaterials: Principles and applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Pérez, G. (2015). Espectrometría ultravioleta-visible. Retrieved from http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible

- Petcharoen, K., & Sirivat, a. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5), 421–427. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>
- PhD, K. J. A. D. (2004). *Ciencia de los materiales dentales*.
- Rudolph, M., & Peuker, U. A. (2011). Coagulation and stabilization of sterically functionalized magnetite nanoparticles in an organic solvent with different technical polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(2), 292–9. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.043>
- Schleich, N., Po, C., Jacobs, D., Ucakar, B., Gallez, B., Danhier, F., & Préat, V. (2014). Comparison of active, passive and magnetic targeting to tumors of multifunctional paclitaxel/SPIO-loaded nanoparticles for tumor imaging and therapy. *Journal of Controlled Release : Official Journal of the Controlled Release Society*, 194C, 82–91. <http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.07.059>
- Singh, D., Gautam, R. K., Kumar, R., Shukla, B. K., Shankar, V., & Krishna, V. (2014). Citric acid coated magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and application in removal of Cd(II) ions from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 4, 233–241. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714414001196>
- Vargas, A. F., Brostow, W., Lobland, H. E. H., López, B. L., & Olea-Mejia, O. (2009). Reinforcement of polymeric latexes by in situ polymerization. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(11), 6661–6667.
- Velusamy, P., Chia-Hung, S., Shritama, a., Kumar, G. V., Jeyanthi, V., & Pandian, K. (2015a). Synthesis of oleic acid coated iron oxide nanoparticles and its role in anti-

biofilm activity against clinical isolates of bacterial pathogens. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.018>

Velusamy, P., Chia-Hung, S., Shritama, a., Kumar, G. V., Jeyanthi, V., & Pandian, K. (2015b). Synthesis of oleic acid coated iron oxide nanoparticles and its role in anti-biofilm activity against clinical isolates of bacterial pathogens. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.018>

Verné, E., Bruno, M., Miola, M., Maina, G., Bianco, C., Cochis, A., & Rimondini, L. (2015). Composite bone cements loaded with a bioactive and ferrimagnetic glass-ceramic: Leaching, bioactivity and cytocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, 53, 95–103. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.03.039>

Zhang, J., Rana, S., Srivastava, R. S., & Misra, R. D. K. (2008). On the chemical synthesis and drug delivery response of folate receptor-activated, polyethylene glycol-functionalized magnetite nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(1), 40–8. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.06.006>