

Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita

L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Guerrero
Centro de Investigación en Química Aplicada
Bld. Enrique Reyna Hermsillo #140, C.P. 25100, Saltillo, Coah. México

M.A. Torres-Torres
Instituto Tecnológico de Saltillo, Depto. de Metal – Mecánica
Bld. V. Carranza # 2400, Saltillo, Coah. México

El propósito de este trabajo fue la preparación de dos ferrofluidos, uno con keroseno y otro con aceite comestible. Las partículas magnéticas utilizadas en la preparación de los ferrofluidos se obtuvieron por coprecipitación química. Mediante difracción de rayos X se identificaron las partículas obtenidas como magnetita. El tamaño promedio de las partículas de magnetita fue de 9.5 nm medido por microscopía electrónica de transmisión. Las diferentes concentraciones de partículas magnéticas en los ferrofluidos permitieron la obtención de muestras con un rango de magnetización de saturación de 5.49 a 18.9 emu/g.

The purpose of this work was to prepare two ferrofluids, one with kerosene and the other one with edible oil. The magnetic particles used for the preparation of the ferrofluids have been obtained by chemical coprecipitation. The particles were identified by means of X-ray diffraction as magnetite. The average size of the magnetite particles was 9.5 nm measured by the electron transmission microscopy. The different concentrations of magnetic particles in the ferrofluids allowed us to obtain samples with saturation of the magnetization between 5.49 and 18.9 emu/g.

Keywords: Ferrofluidos, Fluidos magnéticos, Magnetita, Coprecipitación química, Materiales magnéticos

1. Introducción

Los ferrofluidos forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos. Estos consisten en nanopartículas magnéticas coloidales dispersas y estabilizadas en un líquido portador y que presentan propiedades de fluido y magnéticas, por lo que son de gran importancia tecnológica [1]. Actualmente, entre sus aplicaciones [2] se pueden mencionar algunas como sellos magnéticos en motores, como lubricantes en discos magnéticos, instrumentos para memoria óptica y giroscopios. Otras aplicaciones son en instrumentos magnéticos como bocinas, tintas magnéticas para cheques bancarios, unidades de refrigeración magnética, etc. Los ferrofluidos también tiene aplicaciones en medicina como por ejemplo, liberadores de medicinas, para restringir el flujo sanguíneo en determinadas parte del cuerpo y actúan como material opaco para el diagnóstico de imágenes usando rayos X o resonancia magnética nuclear.

La estabilización de los ferrofluidos se logra mediante el recubrimiento de las partículas magnéticas con moléculas de un surfactante de cadena larga, como el ácido láurico, ácido oleico, polivinilamina y surfactantes de doble capa [3]. La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Vander-Waals de corto alcance que de otra forma resulta en una agregación de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal que da lugar a la precipitación.

En este trabajo, se reporta la síntesis y las propiedades de dos tipos de ferrofluidos, uno a partir de keroseno y otro con aceite comestible, se utilizó ácido oleico como surfactante o estabilizador y nanopartículas de magnetita como material magnético. Se usaron las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de

transmisión, magnetometría de muestra vibrante y reometría para caracterizar la estructura, morfología, propiedades magnéticas y reológicas de los materiales preparados.

2. Desarrollo experimental

2.1 Preparación de las partículas de magnetita

Las partículas de magnetita se prepararon mediante la técnica de coprecipitación química, que consistió en mezclar una solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) al 0.1 M con agitación mecánica a una velocidad de 2000 rpm. La relación molar de $\text{FeCl}_3:\text{FeCl}_2$ fue constante con un valor de 2:1. Esta solución se calentó hasta una temperatura de 70 °C, inmediatamente se aumento la velocidad de agitación hasta 7500 rpm y se agregó rápidamente una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 10% en volumen, instantáneamente se formó un precipitado oscuro que son las nanopartículas de magnetita. Este precipitado se lavó varias veces con agua destilada para remover los iones Cl^- y el hidróxido de amonio remanente, que inhiben la adsorción de las moléculas del estabilizador que se usará para la preparación del ferrofluido. Las nanopartículas de magnetita lavadas se mantuvieron en suspensión para facilitar su uso en la preparación del ferrofluido.

2.2 Preparación del ferrofluido

La preparación del ferrofluido se llevó a cabo mediante el método de peptización. Se usó ácido oleico como surfactante, keroseno u aceite comestible como líquido

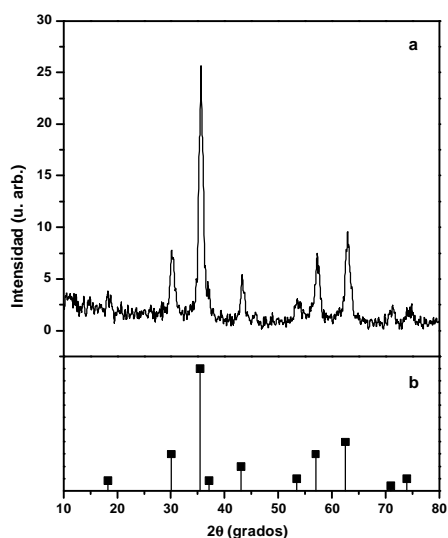


Figura 1. Espectro de difracción de la magnetita preparada por el método de coprecipitación química (a), estándar de magnetita (b).

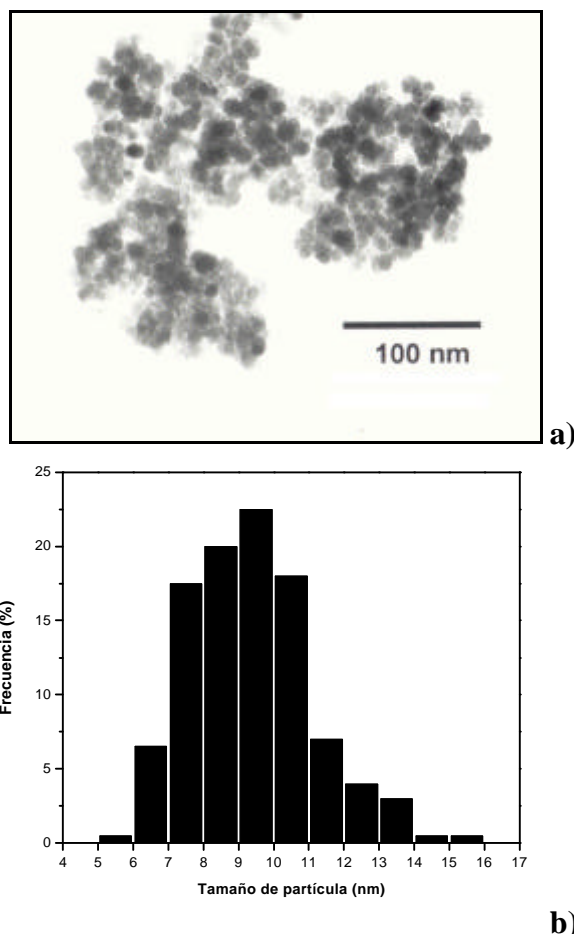


Figura 2. Micrografía de TEM para la magnetita obtenida por coprecipitación química (a) y el histograma de la distribución de tamaño de partícula (b).

portador y la magnetita en suspensión como el material magnético. Se preparó una solución de magnetita/ácido oleico/keroseno u aceite comestible, ésta se puso a calentar a una temperatura de 70 - 75 °C con agitación constante (450 rpm) hasta que se evaporó el agua residual que contenía la magnetita y se formó una pasta (el tiempo aproximado fue de 6 h). Después de esto, se agregó una solución de ácido oleico/keroseno u aceite comestible hasta obtener el ferrofluido estable (aproximadamente 4 h), lo anterior se hizo a la misma temperatura y velocidad de agitación.

2.3 Caracterización

La estructura de las nanopartículas magnéticas fue identificada por medio de difracción de rayos X en un difractor Siemens D-5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (25 mA, 35 kV), en un rango de medición de 10 - 80° en la escala de 2θ , con una velocidad de barrido de 0.02°/s. El tamaño y morfología de las partículas de magnetita en polvo y en el ferrofluido se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión en un microscopio Jeol JEM 1200EXII. Las propiedades magnéticas fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300, aplicando un campo máximo de 15 KOe, con el que se obtuvieron los ciclos de histéresis y la curva inicial de magnetización para las partículas y el ferrofluido. Las pruebas reológicas se realizaron en un reómetro dinámico - oscilatorio Physica UDS 200 con control de esfuerzo, utilizando una geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro y haciendo un barrido en velocidad de corte de 0 a 100 s^{-1} .

3. Resultados y discusiones

En la Figura 1a se muestra el espectro de difracción de las partículas obtenidas por el método de coprecipitación química. Se observa la presencia de una sola fase que corresponde a la magnetita (Fe_3O_4), en la Figura 1b se incluyen las barras que corresponden a un estándar de magnetita obtenida de una base de datos [4].

Por medio de microscopía electrónica de transmisión se determinó la distribución y el tamaño de las partículas de magnetita en polvo y en el ferrofluido. Las muestras fueron preparadas tomando una pequeña cantidad del polvo y de los ferrofluidos, que se dispersó por separado en etanol, se tomó una gota y se colocó en una rejilla para TEM, después se dejó secar y se observó en el microscopio. La Figura 2a muestra la micrografía de TEM para las partículas de magnetita obtenidas, éstas tienen un tamaño y distribución uniforme. En la Figura 2b se muestra el histograma obtenido de la micrografía midiendo el diámetro D_i de aproximadamente 500 partículas. El diámetro promedio de partícula obtenido del histograma fue de 9.5 nm. La desviación estándar fue de 1.7.

La Figura 3a muestra la micrografía de TEM para el ferrofluido a partir de keroseno, donde se observa

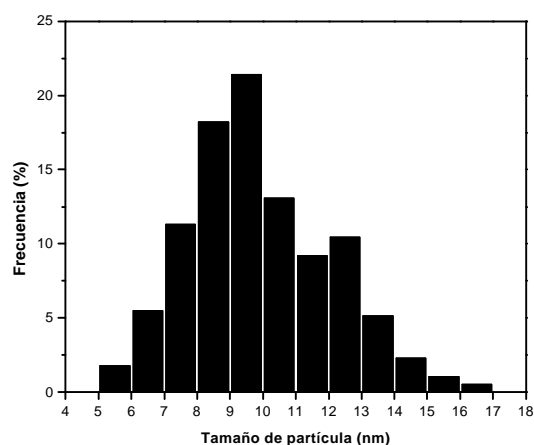
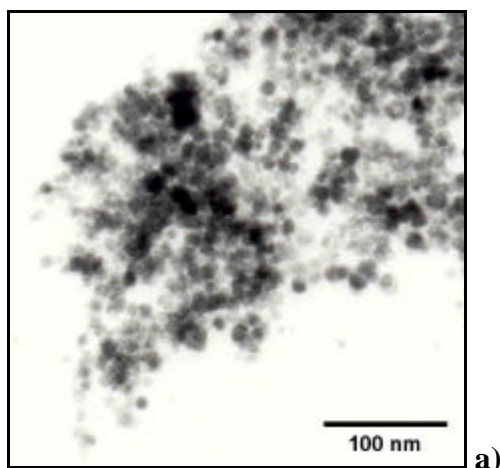


Figura 3. Micrografía de TEM para el fluido magnético a partir de keroseno (a) y el histograma de la distribución de tamaños de partícula (b).

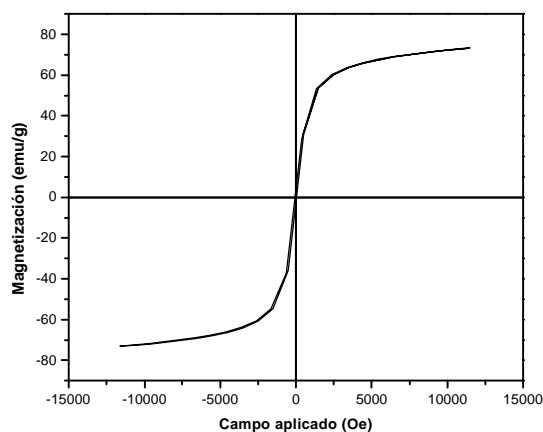


Figura 4. Ciclo de histéresis para la magnetita.

nuevamente una distribución de tamaño uniforme, de acuerdo al histograma (Figura 3b) se determinó que el tamaño de partícula promedio fue de 10 nm. Para el caso de ferrofluido con aceite comestible se observó que el tamaño y la distribución de las partículas no cambian. El tamaño de las partículas en ambos ferrofluidos es prácticamente el que se obtuvo para el material en polvo, lo cual es correcto pues en el proceso de preparación de los ferrofluidos no debe haber ningún cambio físico, solo se modifica la superficie de las partículas para lograr la estabilización y esto no debe de afectar de ninguna manera el tamaño de las partículas.

Las propiedades magnéticas de la magnetita en polvo y de los dos ferrofluidos preparados fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante, aplicando un campo máximo de 15 KOe. En la Figura 4 se muestra el ciclo de histéresis de la magnetita en polvo, se observa que el material tiene un comportamiento típico de un superparamagnético, es decir con cero coercitividad. La magnetización de saturación para la magnetita fue de 73.2 emu/g.

Los ciclos de histéresis para el ferrofluido a partir de keroseno y con diferentes concentraciones de magnetita se presentan en la figura 5a. Se observa que el incremento de la magnetización de saturación es directamente proporcional al aumento en la concentración de magnetita. Los ferrofluidos preparados con keroseno permitieron obtener un rango de magnetización de 7.32 a 13.37 emu/g. Para los ferrofluidos con aceite comestible, los ciclos de histéresis tuvieron el mismo comportamiento que para los preparados con keroseno. En la figura 5b se muestran estos resultados, donde nuevamente la magnetización de saturación aumenta en función de la concentración de magnetita, el rango que se obtuvo fue de 5.49 a 18.9 emu/g.

Para el análisis de la reología de los ferrofluidos se utilizó una geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro y un gap (espaciamento entre platos) de 0.3 mm. Se llevaron a cabo las pruebas reológicas para determinar la viscosidad de los ferrofluidos en función de la concentración de magnetita y la aplicación de un campo magnético. La Figura 6 se muestra el comportamiento de la viscosidad en función de velocidad de corte para el ferrofluido a partir de keroseno (a) y con aceite comestible (b), aplicando diferentes campos magnéticos. La viscosidad de los fluidos aumenta conforme se incrementa el campo magnético aplicado, esto se entiende ya que al incrementar el campo magnético se incrementa la fuerza magnetizante del fluido y por lo tanto aumenta la resistencia a fluir, comportamiento que ha sido observado en otros ferrofluidos comerciales [5].

Un ejemplo de los ferrofluidos obtenidos se presenta en la figura 7, donde se observa como el material se encuentra en su estado original y después al acercarle un magneto, este responde inmediatamente, debido a la alineación de las partículas, la viscosidad del ferrofluido se incrementa, si se retira el magneto este regresará a su estado original. La figura corresponde a la muestra con 21% de magnetita y preparado en aceite comestible.

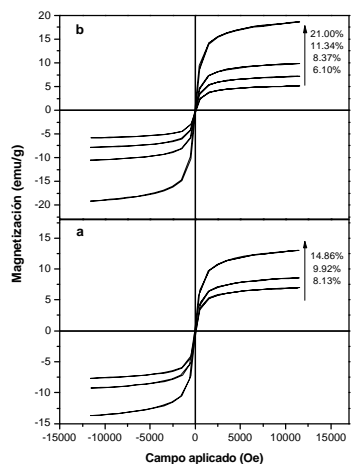


Figura 5. Ciclos de histéresis para el ferrofluido a partir de keroseno (a) y con aceite comestible (b).

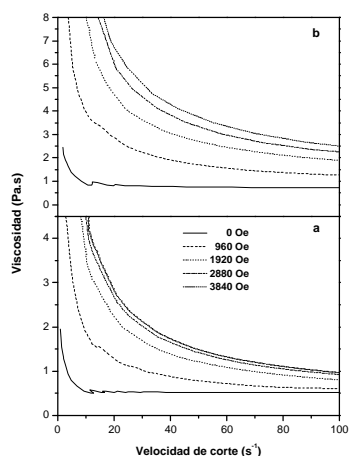


Figura 6. Curvas de viscosidad del ferrofluido con keroseno (a) y con aceite comestible (b).

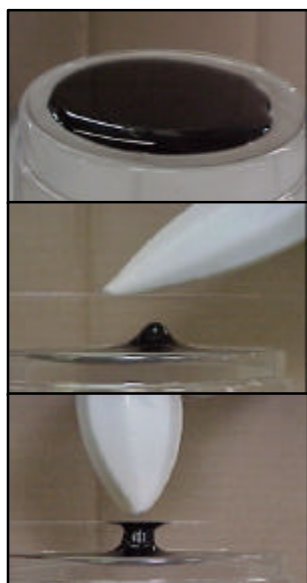


Figura 7. Respuesta de un ferrofluido con 21% de magnetita en aceite comestible al acercarle un magneto.

Conclusiones

En este trabajo se prepararon partículas de magnetita con un tamaño promedio de 9.5 nm y con una magnetización de saturación de 73.2 emu/g. Después mediante el método de peptización se prepararon dos ferrofluidos una a partir de keroseno y otro con aceite comestible. De los resultados más importantes se puede señalar que el tamaño de las partículas de magnetita en ambos fluidos es prácticamente el mismo que en el polvo, lo cual es indicativo que se logró una buena estabilización y dispersión. Es posible controlar la magnetización de saturación de los ferrofluidos mediante la concentración de magnetita en cada uno de ellos, se obtuvieron rangos de 7.32 a 13.37 emu/g y de 5.49 a 18.9 emu/g para los ferrofluidos en keroseno y en aceite comestible respectivamente. En ambos ferrofluidos se determinó que la viscosidad se incrementa con en función del campo magnético aplicado, así como con la concentración de magnetita. Entre las posibles aplicaciones de estos ferrofluidos está su uso en medicina como liberadores de medicamentos y latexes magnéticos.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CONACYT bajo los proyectos J35161-U y G25422-A. M.A. Torres-Torres agradece al Centro de Investigación en Química Aplicada por el apoyo económico brindado para la realización de la tesis.

Referencias

- [1] B.M. Berkovsky, V.F. Medvedev, M.S. Krovov. *Magnetic Fluids: Engineering Applications*, Oxford University Press, (Oxford, 1993)
- [2] K. Raj and R. Moskowitz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 233 (1990).
- [3] A.P. Philipse, M.P.B. van Brugger, C. Pathmamonoharn, *Langmuir*, **10**, 92 (1994).
- [4] JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, Card No. **19**, 629 (1989)
- [5] S. Odenbach, T. Rylewicz, M. Heyen. *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**, 155, (1999).