



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Desarrollo de textiles magnéticos mediante la síntesis
química in-situ de nanopartículas de magnetita**

Tesis que presenta

Omar Fernando de León Ibarra

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Armando Encinas Oropesa



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **Desarrollo de textiles magnéticos mediante la síntesis química in-situ de nanopartículas de magnetita** presentada para obtener el Grado de de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Omar Fernando de León Ibarra** y aprobada el **6 de abril del 2022** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Armando Encinas Oropesa
(Director de la tesis)

Dra. Yenni Guadalupe Velázquez Galván
(Asesor de la tesis)

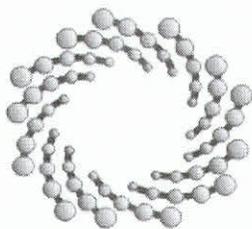
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc
(Asesor de la tesis)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Armando Encinas Oropesa.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (931482) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 077 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 6 días del mes de abril del año 2022, se reunió a las 16:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Secretario	IPICYT
Dr. Yenni Guadalupe Velázquez Galván	Sinodal externo	ITESO

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Omar Fernando De León Ibarra

sobre la Tesis intitulada:

Desarrollo de textiles magnéticos mediante la síntesis química in-situ de nanopartículas de magnetita

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Armando Encinas Oropesa

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 6 días del mes de abril de 2022.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicatoria

A mi familia y seres queridos que siempre me han apoyado por conseguir mis metas.

A mis amigos por aligerar mi día a día y hacerme más relajada la vida..

A mi asesor por motivarme y tener disposición, tiempo y apoyo para mis trabajos.

Y a todos los que han contribuido.

Agradecimientos

Durante éste período he recibido apoyo de muchas personas a las que quiero mostrar mi más sincero agradecimiento.

Primeramente quiero agradecer a mis padres Armando De León Medina y María Esther Ibarra Rodríguez ya que sin ustedes nada de lo que he logrado sería posible. Han estado ahí motivándome y alentándome cada día, brindándome el sustento y apoyo por lograr lo que me propongo. Agradezco a mis hermanos María Paula De León Ibarra y Jorge Armando De León Ibarra por estar conmigo y arroparme. Por hacerme ver mis errores y felicitarme en mis aciertos pero sobre todo por comprenderme e interesarse por lo que me apasiona.

Agradezco a mi novia Andrea Garrido Órtiz que a lo largo de este periodo de tiempo ha estado ahí siempre alentándome en ser mejor y en no dejar las cosas a medias. Gracias por ayudarme y apoyarme en mis metas y sueños y sobre todo en quererme por quién soy.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Armando Encinas Oropesa, por su confianza en mis capacidades y apoyo incansable. Por sus consejos y críticas que me han permitido mejorar mis conocimientos y habilidades hasta conseguir este objetivo. Me apoyó y motivó para continuar con mis estudios de maestría en el IPICYT. Muchas gracias por darme la oportunidad de aceptarme primero cómo tesista de Licenciatura y después como alumno de maestría, lo cuál impulsó de manera muy significativa mi formación académica y profesional.

Gracias al Comité Tutorial por el tiempo que han dedicado para revisar la tesis y sus valiosos comentarios. Al Dr. José Luis Morán López por su acompañamiento y tiempo dedicado en los avances de tesis, así cómo sus sugerencias y opiniones respecto a los conceptos y alcances. Al Dr. Jorge Roberto Oliva Uc por su tiempo dedicado y seguimiento a lo largo de este proyecto de tesis así cómo sus valiosos aportes a la consecución de este fin. Agradezco a la Dra Yenni Velazquez Galvan por sumarse como sinodal para la evaluación del

examen de grado. Gracias por sus correcciones y puntos de vista que complementaron tanto este proyecto cómo mis conocimientos generales del tema.

Expreso mi agradecimiento a la Dra. Mildred Quintana Ruiz del CICSaB UASLP por el apoyo brindado para realizar experimentos en su laboratorio así como por facilitar el acceso al espectrómetro UV-VIS y al microscopio electrónico en transmisión.

Agradezco a mis compañeros del laboratorio tanto del CICSaB en la UASLP como del laboratorio de Materiales Avanzados en el IPICYT por sus comentarios de apoyo y ayuda. Hago mención de mis amigos María Fernanda Ruiz Villegas, Daniel Esteban Camacho Martínez, Elia Estefania Oliva Moreno y Kevin Hintze Maldonado; que me recibieron de la mejor manera en el grupo de trabajo y me han apoyado en resolver dudas y porque siempre fueron más que compañeros para mí.

A las amistades que formé gracias a la maestría y que me llevo para siempre. A Edgar Martínez Galicia, Luis Gerardo Flores Larrea, Brenda Irais Orea Calderón, Francisco Javier Sánchez Blanco, Ana Andrea Méndez Medrano, Alyabra Alejandro Vargas Chávez, Isaac Carrillo Acuña y a Claudia Puga Guzmán; que formamos una gran amistad y vivimos muchas cosas juntos a lo largo de este proceso.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por facilitar el acceso y uso de la infraestructura experimental. En particular, se agradece el apoyo técnico de la M.C. Ana Iris en el SEM y de la M.C. Beatriz Rivera en los rayos X y espectroscopía Raman, al Dr. Ignacio Becerril en los rayos X y al Dr. Héctor Silva Pereira en el TEM.

Proyecto SEP-CONACYT Ciencia Básica 286626, así como al CONACYT y al IPICYT.

Índice general

Constancia de aprobación de la tesis	III
Créditos Institucionales	V
Agradecimientos	XI
Resumen	XXIV
Abstract	XXV
Introducción	1
1. Marco teórico	7
1.1. El campo magnético y la inducción magnética	7
1.2. Momento magnético y magnetización	9
1.3. Tipos de materiales magnéticos	11
1.4. Respuesta de materiales magnéticos	13

1.4.1.	El ciclo de histéresis	14
1.4.2.	Campo desmagnetizante	16
1.4.3.	Fuerzas magnéticas	21
1.5.	Óxidos de hierro	22
1.5.1.	Métodos de síntesis de nanopartículas de magnetita	24
1.5.2.	Adición de surfactantes en la síntesis de NPs magnéticas	27
2.	Antecedentes	28
2.1.	Fabricación de textiles magnéticos	29
2.1.1.	Imanes sobrepuestos	29
2.1.2.	Tejidos	29
2.1.3.	In-situ	31
2.1.4.	Mezclas	32
2.1.5.	Comentarios finales sobre los métodos de fabricación:	34
2.2.	Aplicaciones	36
3.	Problema de estudio: planteamiento, hipótesis y objetivos	42
3.1.	Planteamiento del problema	42
3.2.	Hipótesis	43

3.3. Objetivo general y específicos	43
4. Materiales y métodos	45
4.1. Síntesis de materiales	45
4.1.1. Síntesis de NPs magnéticas	45
4.1.2. Síntesis de nanopartículas core-shell	46
4.1.3. Síntesis de textiles magnéticos	49
4.2. Caracterización de materiales	50
4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido	50
4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	53
4.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	57
4.2.4. Espectroscopía Raman	59
4.2.5. Caracterización Ultravioleta/Visible	61
4.2.6. Caracterización magnética	63
5. Resultados	65
5.1. Nanopartículas core-shell Fe ₃ O ₄ @Au	65
5.1.1. Caracterización morfológica por microscopia electrónica de transmisión	66
5.1.2. Caracterización estructural por difracción de Rayos X	69

5.1.3.	Espectroscopia Raman	73
5.1.4.	Espectroscopia UV-Visible	75
5.2.	Textiles magnéticos	78
5.2.1.	Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido	78
5.2.2.	Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX) . . .	81
5.2.3.	Espectroscopia Raman	82
5.2.4.	Caracterización magnética	84
6.	Conclusiones y perspectivas	87
6.1.	Conclusión general	87
6.2.	Perspectivas	88

Índice de figuras

1.	Clasificación de los textiles inteligentes, textiles electrónicos (e-textiles), wearables y piel electrónica (e-skin).	2
2.	Las tres generaciones de e-textiles caracterizadas por el nivel de integración en los textiles.	4
3.	Principales enfoques para la fabricación de textiles magnéticos	4
1.1.	Curvas de magnetización inducida por un campo aplicado en materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.	13
1.2.	Ciclo de histéresis donde se ilustran configuraciones magnéticas representativas en el estado saturado, en el estado remanente y en el campo coercitivo.	15
1.3.	Vectores de magnetización (\vec{M}), campo aplicado (\vec{H}_A) y campo desmagnetizante (\vec{H}_D) y cargas magnéticas superficiales respecto a un objeto cuya forma es no circular (esférica). La magnitud del vector de campo desmagnetizante depende de la distancia entre los polos lo cual depende de la forma del objeto, como se ilustra para los ejes (a) largo y (b) corto.	17
1.4.	Curva de histéresis y, en líneas punteadas, la curva deformada (sheared) por efectos magnetostáticos	19
1.5.	Curvas de magnetización para una elipse inicialmente desmagnetizada con el campo aplicado paralelo al eje largo de la elipse y a lo largo del eje corto.	20

1.6. (a) Dos dipolos con magnetización m_1 y m_2 separados por el vector \vec{r}_{12} a un ángulo θ entre ellos y (b) Cono de interacción mostrando las zonas en las cuales la fuerza entre los dipolos es atractiva y repulsiva.	22
1.7. Estructura de la magnetita (Fe_3O_4).	23
1.8. Estructura de la Hematita, Magnetita y Maghemita.	24
2.1. Métodos para la fabricación de textiles magnéticos.	30
2.2. Imagen promocional de tecnología magnética en ropa para bebés.	36
2.3. Textil con grapa que presenta respuesta magnética utilizado para extracción por separación de fase sólida de tertrazina.	37
4.1. Diagrama de bloque de la metodología seguida para la síntesis de NPs magnéticas.	47
4.2. Metodología de síntesis para Nanopartículas core-shell	48
4.3. Diagrama de bloque de la metodología seguida para la síntesis de textiles magnéticos.	49
4.4. Diagrama de las principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.	50
4.5. Efectos y procesos de dispersión de electrones SEM	51
4.6. Fotografía del equipo FEI/ESEM QUANTA FEG/250M disponible en el LINAN - IPICYT	52
4.7. Diagrama esquemático de componentes de un MET.	54
4.8. Equipo TECNAI F30 (300 kV) del LINAN IPICYT	55

4.9. Equipo JEM-2100 del Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina CICSaB-UASLP.	56
4.10. Difractómetro de Rayos X-SmartLab RIGAKU del LINAN IPICYT.	57
4.11. Diagrama para la visualización cualitativa en las dispersiones de resonancia en Raman.	60
4.12. Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW del LINAN-IPICYT.	61
4.13. Espectrofotómetro UV VIS CARY 60 del Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina CICSaB-UASLP.	62
4.14. Esquema de la configuración básica de un magnetómetro de muestra vibrante.	64
5.1. Vial 1 mL de solución de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (a) y a proximidad con un imán durante 180 segundos (b).	66
5.2. Micrografías TEM de una muestra de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con dos recubrimientos de oro en diferentes zonas.	67
5.3. Tratamiento de los planos de difracción para obtener la distancia interplanar de las fases cristalinas presentes (a), espacio recíproco (b), máscara al espacio recíproco (c), transformada inversa al espacio recíproco (d), histograma de distancias interplanares (e).	68
5.4. Micrografías de TEM obtenidas con el detector de Contraste Z de nanopartículas de Fe_3O_4	68
5.5. Difractograma de la muestra de NPs de Fe_3O_4 (a), comparada con los datos de COD (1011032) correspondientes a magnetita (Fe_3O_4) (b) y COD (9006318) maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (c).	69
5.6. Difractograma de NPs de Fe_3O_4 (a), comparada con NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (b) con sus picos de difracción de acuerdo con los COD (1011032) (c).	70

5.7. Muestra de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (a), con sus picos de difracción de acuerdo con los COD 1011032 (b) y 9012692 (c).	71
5.8. Espectro medio Raman en el rango de 1000 a 200 cm^{-1} de NPs de Fe_3O_4 con los modos de vibración de la magnetita en rojo y maghemita en azul . .	73
5.9. Espectro medio Raman en el rango de 1000 a 200 cm^{-1} de NPs de Fe_3O_4 con los modos de vibración de la magnetita en rojo y maghemita en azul . .	74
5.10. Espectros UV-VIS de diferentes nanopartículas dispersas: (a) nanopartículas de Au, (b) nanopartículas híbridas de núcleo-cubierta $Au@Fe_3O_4$, (c) nanopartículas de núcleo-cubierta de $Fe_3O_4@Au$, (d) nanopartículas de Fe_3O_4 .	75
5.11. Espectro de absorción Ultravioleta-visible para NPs $Fe_3O_4@Au$ con 1 recubrimiento (a), 2 recubrimientos (b) y 3 recubrimientos (c). Para cada caso se presentan cuatro mediciones.	76
5.12. Espectro de absorción UV-Vis de NPs $Fe_3O_4@Au$ con 1, 2 y 3 recubrimientos, pero variando el método de lavado ya sea con el campo magnético de un imán permanente (a) o con centrifugación (b).	77
5.13. Textiles magnéticos que se funcionalizaron	78
5.14. Imágenes SEM sobre hilo a 250 X SE (a), hilo a 500 X BSE (b), hilo magnético 0.2 a 250 X SE (c), hilo magnético 0.2 a 500 X BSE (d), hilo magnético 0.1 a 100X BSE-SE (e), hilo magnético 0.1 a 250 X BSE	79
5.15. Imágenes SEM sobre elástico a 250 X SE (a), elástico a 500 X BSE (b), elástico magnético 0.2 a 250 X BSE (c), elástico magnético 0.2 a 500 X BSE (d), elástico magnético 0.1 a 500X BSE-SE (e), elástico magnético 0.1 a 1000 X BSE.	80
5.16. Imágenes SEM sobre estambre a 250 X SE (a), estambre a 500 X BSE (b), estambre magnético 0.2 a 250 X BSE (c), estambre magnético 0.2 a 1000 X BSE (d), estambre magnético 0.1 a 100X BSE-SE (e), estambre magnético 0.1 a 500 X BSE.	81
5.17. Difractograma de NPs de Fe_3O_4 (a), Muestra de hilo (b), elástico (c), y estambre magnéticos (d).	82

5.18. Espectro medio Raman en el rango de 1600 a 0 cm^{-1} de hilos pristino e hilos magnéticos funcionalizados con NPs de magnetita usando un láser con longitud de onda 633 nm.	83
5.19. (a) Ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente en un hilo de algodón que contiene nanopartículas de magnetita. La gráfica muestra el ciclo de magnetización normalizado al valor de la magnetización de saturación.(b) Acercamiento a la zona central del ciclo.	85
5.20. (a) Ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente en un hilo elástico que contiene nanopartículas de magnetita. La gráfica muestra el ciclo de magnetización normalizado al valor de la magnetización de saturación.(b) Acercamiento a la zona central del ciclo.	85

Resumen

En el presente trabajo se ha validado la adaptación de la técnica de coprecipitación química para la síntesis de nanopartículas de magnetita para la obtención de fibras y telas magnéticas. La técnica se enfoca en la impregnación del medio textil con los precursores y la subsecuente reducción química en todo el volumen impregnado. La metodología de síntesis fue optimizada y validada en diferentes textiles, específicamente hilos, estambres así como hilo elástico así como tela de algodón, tela de poliéster y tela elástica. La caracterización ha sido realizada con microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante. Los resultados muestran que los textiles adoptan una coloración café coherente con el color de pigmentos de magnetita. La microscopia electrónica muestra que las nanopartículas crecen ocupando sitios aleatorios sobre la superficie y el volumen del textil. La formación de partículas de magnetita ha sido confirmado con rayos X, donde también se observó la presencia de hematita. Las propiedades magnéticas se analizaron a partir de los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente. En estos se observa que los textiles magnéticos muestran un comportamiento muy cercano al de un material superparamagnético ideal, pero con ligeras desviaciones, notablemente una coercividad de unas pocas decenas de Oersted lo cual puede ser resultado de la dispersión del tamaño de partícula. Sin embargo, de manera general, el material se comporta como un material magnético suave, lo cual abre la posibilidad para su posible aplicación donde se requiera de materiales flexibles, ligeros, deformables que se puedan magnetizar y ser manipulados mediante fuerzas magnéticas atractivas.

Palabras clave: nanomagnetita, textiles inteligentes, textiles magnéticos, coprecipitación química por impregnación.

Abstract

In this work, the chemical coprecipitation method was successfully modified for the in-situ synthesis of magnetic nanoparticles onto textile fibers and fabrics. The method focuses on the impregnation of the textile with the precursor solution, allowing it to be absorbed by the textile and followed by the reduction of the nanoparticles. Different textiles were used to validate the method, in particular both fibers and fabrics made of cotton, polyester, and elastic. The textiles have been characterized using electron microscopy, X-ray diffraction, and vibrating sample magnetometry. The results show that the textiles adopt a dark brown coloration typical of magnetite based pigments. The scanning electron microscope images show that the magnetic nanoparticles are randomly distributed on the surface of the fibers and that they are most likely forming clusters. The formation of magnetite has also been confirmed by X-ray diffraction, where the presence of hematite in a small proportion has also been observed. The magnetic properties of the textile were analyzed from their hysteresis loops measured at room temperature. These loops show that the magnetic textiles present a behavior very close to that of an ideal superparamagnet, but with slight deviations. Most notably, a finite remanence and coercivity, that can result from the particle size dispersion. Nevertheless, and despite these artifacts, the overall behavior of these magnetic textiles is that of a soft magnetic material, which is interesting for applications where light, flexible, deformable materials able to respond to an external applied field are required.

Keywords: nanomagnetite, smart textiles, magnetic textiles, chemical coprecipitation by impregnation.

Introducción

El uso de materiales magnéticos para desarrollar aplicaciones o desarrollos tecnológicos es una práctica bien conocida y antigua [1]. La brújula es una de las primeras aplicaciones prácticas de un material magnético, la cual ejemplifica de manera clara la propiedad que dota de esa aplicabilidad a estos materiales: el material responde a la acción de un campo magnético sin necesidad de tener un contacto físico [2]. Se trata de una fuerza a distancia lo cual es una propiedad que caracteriza a los materiales magnéticos y que posee una gran cantidad de usos y aplicaciones [3]. En efecto, los materiales magnéticos tienen un potencial de aplicación amplio ya que no solo responden al campo, si no que hay diferentes tipos de materiales magnéticos por lo que su respuesta no es única. En particular, hay materiales magnéticos suaves y duros o permanentes [4]. Los materiales suaves se magnetizan bajo la acción de un campo pero al quitar el campo aplicado, se desmagnetizan. Los duros por su parte, están magnetizados de manera permanente, de ahí que se les llama imanes permanentes. De manera general, los materiales magnéticos suaves solo muestran una fuerza atractiva hacia la fuente de campo magnético, mientras que un imán permanente puede responder de manera atractiva o repulsiva a la fuente de campo aplicado. La magnitud de estas fuerzas atractivas o repulsivas dependen de propiedades específicas a cada material y por lo tanto es posible diseñar la respuesta del material.

En este sentido, la incorporación de materiales magnéticos en combinación con otros materiales no-magnéticos es una metodología ampliamente empleada para obtener materiales que combinan la respuesta a campos magnéticos con propiedades específicas al material no magnético [5]. El material no magnético puede ser de interés por sus propiedades ferroeléctricas o piezoeléctricas [6], eléctricas, mecánicas [7, 8], térmicas/calóricas [9], ópticas [10, 11]; o por su naturaleza, metálico [12], semiconductor [13], polímero [14, 15], biomasa [16, 17, 18], etc. En general la estrategia de combinar dos o más materiales para obtener un material que exhibe propiedades de cada una de sus componentes se le conoce como materiales compósitos. Dentro de la clasificación de los compósitos, hay materiales denominados como materiales inteligentes que se refiere a materiales que exhiben una respuesta física o química a la acción de un estímulo externo. En el caso de materiales inteligentes magnéticos, sobresalen los polímeros y líquidos magnéticos o magneto-reológicos cuyas propiedades reológicas cambian bajo la acción de un campo aplicado [14, 15, 19, 20]. Otros ejemplos, son los materiales magneto-eléctricos mecánicos [21, 22], así como los multiferróicos [6, 22].

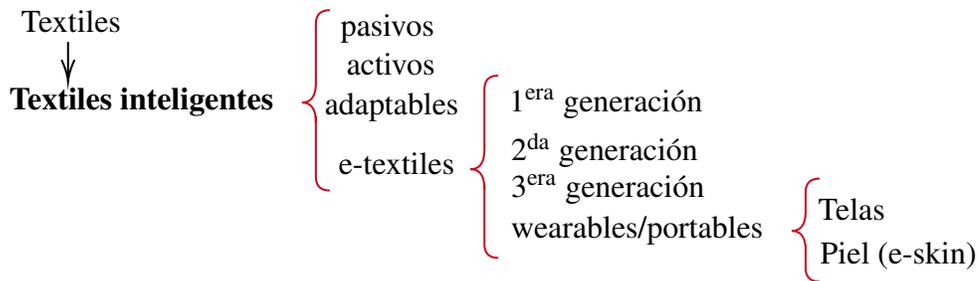


Figura 1: Clasificación de los textiles inteligentes, textiles electrónicos (e-textiles), werables y piel electrónica (e-skin).

Un enfoque ampliamente usado es el de agregar partículas magnéticas en matrices no-magnéticas [23]. El mejor ejemplo es tal vez el de matrices de algún polímero o elastómero [24]. En este caso, el nuevo compósito sigue directamente de la suma de las partes. Al igual que los polímeros y elastómeros [25, 26], se ha observado un creciente número de estudios en los que se incorporan partículas magnéticas (micro o nanoscópicas) en matrices hechas de madera [27, 28, 29], papel [30, 31] y de interés para el presente trabajo: textiles [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43].

Las telas o más ampliamente; los textiles, son productos que se obtienen a partir de fibras ya sean naturales o sintéticas mediante una gran variedad de técnicas y procesos. Estos productos son omnipresentes y su empleo en nuestras vidas es constante. En efecto, los textiles tienen muchas aplicaciones relacionadas con necesidades humanas para vestimenta, objetos domésticos diversos, como materiales en construcción, herramientas de agricultura, aplicaciones médicas y para expresión artística. Estos materiales son flexibles y porosos; sus propiedades físico-químicas pueden variar según el tipo de fibra o combinaciones de éstas. Para extender el rango de propiedades, aplicaciones y funcionalidad de los textiles, se han buscado nuevos enfoques para lograr este fin. En particular, la ropa o vestimenta es muy atractiva para la integración de mayor funcionalidad ya que es utilizada por todo mundo y cubre un alto porcentaje del cuerpo humano, e incluso, puede ser ajustada para tener contacto directo con la piel.

A raíz de estas propiedades, se ha visto en las últimas dos décadas un esfuerzo importante encaminado a incorporar nuevas propiedades, capacidades y funcionalidades en textiles [44]. Esto ha llevado a nuevos conceptos para la industria como son las telas inteligentes (smart textiles) [45, 46], textiles electrónicos (e-textiles) [47, 48, 49], los wearables [50, 51] y la piel electrónica o e-skin [44, 49, 52, 53]. La figura 1 muestra un diagrama que resume la clasificación, variedades y tipos de textiles inteligentes [54].

Los textiles inteligentes se refieren a textiles capaces de sentir (detectar) un estímulo externo, reaccionando y adaptándose a estos mediante la integración de estas funcionalidades en la estructura textil. El estímulo así como la respuesta pueden ser eléctrica, térmica, química, magnética o de otro origen. De acuerdo a la capacidad de detección y respuesta, se

tienen diferentes clases de inteligencia:

1. Textiles inteligentes pasivos, que únicamente pueden sentir el entorno, solo son sensores/detectores.
2. Textiles inteligentes activos que detectan estímulos del entorno y reaccionan ante estos, es decir, además de la capacidad de detección son también actuadores.
3. Textiles muy inteligentes, cuyo comportamiento se adapta a las circunstancias.

En todo caso, es claro que la inteligencia requiere que el textil posea la capacidad de detección o sensación así como la de actuación o respuesta.

Un caso particular, o un subconjunto de estos textiles inteligentes son los llamados textiles electrónicos o e-textiles.

Los textiles electrónicos o e-textiles se refieren a la integración de dispositivos electrónicos en telas. Varios tipos de componentes electrónicos han sido incorporados en telas, tales como sensores, baterías, capacitores, nanogeneradores, microcomputadores (circuitos integrados y chips) así como LEDs. Durante la evolución de esta área se distinguen tres etapas o generaciones o tres niveles/etapas que se distinguen por el nivel de integración de las componentes electrónicas con los textiles como se muestra en la figura 2 [54].

La primera generación de e-textiles se refiere a la fijación externa de componentes electrónicas. Esto es, los componentes electrónicos operacionales se incorporan como un accesorio sobrepuesto. La segunda generación de e-textiles se desarrolló colocando circuitos electrónicos u otros componentes electrónicos en la superficie de la tela, basándose en desarrollos realizados en el área de la electrónica flexible. La tercera generación se basa en el uso de fibras funcionales, conocidas también como e-fibras las cuales incorporan materiales avanzados y componentes electrónicos como parte de la misma fibra.

Esta tercera generación centra mucho su desarrollo en el área de los materiales ya que el concepto principal radica en que las fibras adquieran propiedades y características que se asemejen a las de componentes materiales normales, como será por ejemplo la conductividad eléctrica, por mencionar un ejemplo. Un ejemplo sobresaliente de la incorporación de materiales en fibras para producir fibras funcionales (inteligentes) es el concepto de laboratorio en hilo o en inglés *Lab-on-a-thread* [55, 56, 57, 58, 59]. En estos sistemas, las fibras actúan como micro-canales por los cuales pueden fluir los reactivos y analitos. Esto es debido a la naturaleza porosa de las fibras e hilos. Esta propiedad da lugar a procesos de micro-fluídica en textiles, lo que ha permitido integrar muchos conceptos, principios y tecnologías desarrolladas previamente para los laboratorios en chip o en papel [60, 61].

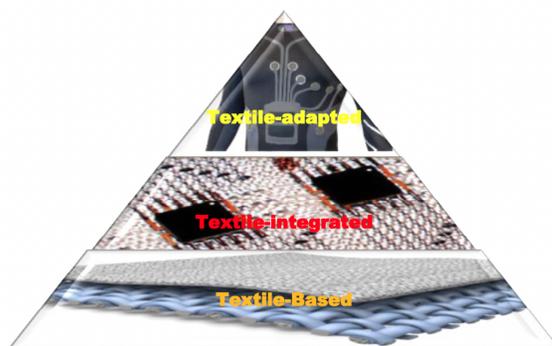


Figura 2: Las tres generaciones de e-textiles caracterizadas por el nivel de integración en los textiles [54].

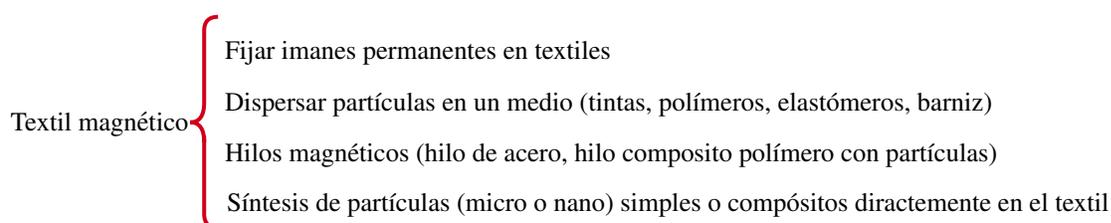


Figura 3: Principales enfoques para la fabricación de textiles magnéticos [64].

Otra área de desarrollo actual tiene que ver con la incorporación o integración de los dispositivos wearables o portables/vestibles en telas y fibras [44, 54, 62]. En efecto, un wearable es un dispositivo electrónico que se usa en el cuerpo humano - dispositivo vestible - y que interactúa con otros aparatos para transmitir o recoger algún tipo de datos. Los relojes inteligentes o smartwatches, zapatos deportivos que incorporan GPS o bien pulseras que controlan nuestro estado de salud son algunos ejemplos de dispositivos wearables que llegamos a encontrar con frecuencia. En lo que se refiere a los textiles, es claro que sería de gran impacto poder integrar dispositivos wearables en telas y fibras textiles ya que haría más directa la interacción entre el dispositivo y el portador.

Como ya se ha mencionado, la incorporación de materiales y dispositivos magnéticos en compósitos, materiales o sistemas avanzados es un tema con muchos antecedentes y ejemplos. En este sentido, la incorporación de materiales y sistemas magnéticos en textiles: telas o hilos, ha sido también un tema de interés para el desarrollo de nuevas tecnologías [32, 36, 40, 63]. De hecho ya en 1999 había una patente en la que se incorporan partículas de óxido de hierro en telas [64]. Como se puntualiza en los artículos de revisión sobre este tema [32, 36, 40, 63], hay varias formas en las que se pueden obtener o fabricar textiles magnéticos. La Figura 3 retoma los principales métodos reportados para la fabricación de textiles magnéticos.

Como primera opción se pueden incorporar imanes permanentes o piezas de algún material magnético suave directamente en la tela o el ornamento textil. Ejemplos de esto son

cinturones o correas con hebillas magnéticas, pulseras o muñequeras magnéticas que se usan para manejo de herramientas. Hay también agarraderas o alzapalios magnéticos, así como pizarrones plegables y sistemas de cerrado o fijación en camisas en lugar de botones. La segunda opción se basa en la dispersión de partículas magnéticas en un medio portador, el cual puede ser un líquido o un polímero/elastómero o bien algún tipo de pintura, tinta o barniz que puede ser aplicado ya sea como recubrimiento o bien que remoje el textil e impregne su volumen, lo cual se asemeja mucho a las técnicas empleadas para pintar o decorar textiles. Una tercera opción corresponde al uso de hilos magnéticos para incorporarlo en telas o bien para usarlos individualmente. Los hilos pueden ser de acero o de algún otro material magnético, que sería tal vez la forma más directa ya que son materiales existentes. Sin embargo, se puede optar también por fabricar hilos de algún polímero, especialmente aquellos cuyo uso es popular en la industria textil, los cuales contengan dispersas en su interior partículas magnéticas. Por último, también es posible realizar la síntesis o deposición química o física de material magnético directamente sobre o en el volumen de hilos y telas. Esta gran variedad de enfoques para fabricar textiles magnéticos permite obtener textiles con propiedades magnéticas suaves, duras y superparamagnéticas.

Las posibles aplicaciones de los textiles magnéticos, o magnéticos combinados con otras propiedades, son numerosas y algunas ya han sido propuestas o validadas, mientras que existen por desarrollarse otras tantas. Algunas de las aplicaciones que se han reportado para los textiles magnéticos son para interactuar con campos magnéticos externos, particularmente para el apantallamiento de campos estáticos. Para campos electromagnéticos se han propuesto para apantallamiento, absorción de microondas, así como para la integración de antenas en telas. Otras aplicaciones involucra incorporar imanes en los textiles lo cual permite usar las fuerzas de atracción/repulsión para pegar o colgar objetos. El uso de un dispersor líquido para introducir material magnético en polvo es similar a una tinta, por lo que estos materiales pueden servir como marca-aguas en aplicaciones de seguridad o de etiquetado en control de calidad. Dependiendo del tipo de material magnético o bien compuestos más complejos, es posible dotar las telas o hilos de propiedades bactericidas o antifúngicas o bien propiedades catalíticas. Finalmente, es claro que al introducir un material magnético en textiles, éste responde al estímulo de un campo aplicado produciendo una respuesta mecánica atractiva o repulsiva, la cual se puede acoplar con otros sistemas de detección remotos o integrados en la tela. Como se puede apreciar, existen muchas aplicaciones y usos posibles de los textiles magnéticos, por lo que hay mucho interés en continuar desarrollando y validando nuevas metodologías de fabricación así como aplicaciones.

En el presente trabajo nos hemos interesado en explorar la viabilidad de realizar la reducción de nanopartículas de óxido de hierro empleando el método de co-precipitación química por impregnación. Dicho método ha sido probado con éxito por nuestro grupo en otras matrices como madera, fibras de Yute, lírio acuático, sargazo, goma de Xantana, goma de Guar y fécula de maíz. Considerando el contexto descrito en los párrafos anteriores, la posibilidad de emplear esta ruta de síntesis para introducir nanopartículas magnéticas en textiles, tanto hilos como telas, es muy interesante dadas las perspectivas de aplicación de los textiles magnéticos.

En este trabajo se ha realizado y validado la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro en hilos y telas mediante la adaptación del método de co-precipitación química por impregnación. El método ha sido empleado de manera exitosa en diferentes hilos tradicionales así como elásticos y estambre. Así mismo, se ha realizado la síntesis en telas de algodón y elásticos. La caracterización magnética muestra que estos materiales no son perfectamente superparamagnéticos y su comportamiento es muy cercano al de un material magnético suave el cual posee remanencia y coercividad bajas.

El presente trabajo esta organizado en seis capítulos. Primeramente se presenta un marco teórico, seguido de un capítulo de revisión de los antecedentes relevantes para posteriormente presentar el planteamiento del problema de estudio, la hipótesis y objetivos. Posteriormente se presenta el capítulo de materiales y métodos que fueron empleados para pasar posteriormente a la presentación de los resultados, su análisis y discusión, para terminar con las conclusiones generales y las perspectivas de trabajo que emanan del presente estudio.

Capítulo 1

Marco teórico

El interés principal del presente trabajo es funcionalizar telas/textiles para hacerlos magnéticos y aprovechar que el material responde a distancia a la acción de un campo magnético (homogéneos o no-homogéneos, variables o constantes en el tiempo).

En este sentido es importante tomar en cuenta dos hechos [2, 4, 3, 65]:

1. Toda la materia responde a la acción del campo magnético y,
2. Hay diferentes tipos de respuesta al campo magnético, lo cual lleva a respuestas útiles y no útiles, y dentro de las útiles hay diferentes tipos de respuestas.

Entonces lo que nos interesa es describir como son las diferentes respuestas de una sustancia o material a un campo magnético y ahondar en aquellas que son de interés. Esto permitirá entender el tipo de respuesta que se puede esperar obtener en las telas o textiles magnéticos.

1.1. El campo magnético y la inducción magnética

Necesitamos definir que es el campo magnético ya que es el elemento principal mediante el cual se establece la interacción con los materiales magnéticos.

Si buscamos una definición de *campo magnético* encontramos que es un campo de fuerza creado como consecuencia del movimiento de cargas eléctricas [2].

Históricamente fue quizás el experimento de Oersted, en 1829, el que permitió identificar el fenómeno de la generación de un campo magnético como resultado o consecuencia de una corriente eléctrica circulando en un alambre. Este experimento puso por primera vez de manifiesto que existía una conexión entre los fenómenos eléctricos y magnéticos [4, 65].

La noción del campo se puede construir de manera similar a la que conocemos para el caso de la fuerza y el campo eléctrico. Un ejemplo comúnmente usado en libros de texto consiste en analizar cómo es la fuerza entre dos alambres por los cuales circulan corrientes eléctricas en el mismo sentido y en sentidos opuestos. De este ejercicio se entiende que hay una fuerza magnética entre los alambres y que ésta puede ser atractiva o repulsiva. Además, la magnitud de la fuerza decrece con la distancia entre los alambres [2, 4].

De manera más rigurosa, hay dos leyes; equivalentes entre sí, que permiten calcular el campo magnético generado por una corriente circulando en un alambre: la Ley de Biot-Savart y la Ley de Ampere [3, 4].

En la Ley de Biot-Savart [3], la contribución de un elemento infinitesimal de longitud ($d\vec{l}$) del circuito recorrido por una corriente (\vec{I}) crea una contribución elemental de campo magnético, ($d\vec{H}$), en el punto situado en la posición que apunta el vector (\vec{r}) a una distancia (r) respecto de $d\vec{l}$, quien apunta en la dirección de la corriente \vec{I} :

$$d\vec{H} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{I d\vec{l} \times \hat{r}}{r^2} \quad (1.1)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y $\hat{r} = \vec{r}/r$ es el vector unitario.

La ley de Ampere establece que para cualquier trayecto de lazo cerrado, la suma de los elementos de longitud multiplicado por el campo magnético en la dirección de esos elementos de longitud, es igual a la permeabilidad multiplicada por la corriente eléctrica encerrada en ese lazo cerrado [3]. O de manera equivalente, la integral del campo magnético a lo largo de cualquier lazo cerrado (\circ) es igual a la corriente eléctrica que circula en el:

$$\int_{\circ} \vec{H} \cdot d\vec{l} = I \quad (1.2)$$

A partir del hecho de que una corriente que circula en un conductor produce un campo magnético y las Leyes de Biot-Savart y Ampere, se usan construcciones con alambres para producir campos magnéticos de manera controlada utilizando bobinas tales como el solenoide o las bobinas de Helmholtz, por ejemplo.

Para un alambre recto, el campo magnético medido radialmente a un punto r depende

de la intensidad de la corriente que circula por el I , tal que [66]:

$$H = 0,2 \frac{I}{r} \quad (1.3)$$

Para el caso de un solenoide que tiene un número N de vueltas y longitud l , el campo magnético en el interior es prácticamente uniforme y su magnitud es [66]:

$$H = 0,4\pi \frac{NI}{l} \quad (1.4)$$

Otra cantidad utilizada para el estudio de los materiales magnéticos es la llamada inducción magnética \vec{B} . Este campo se utiliza para tomar en cuenta la contribución al campo magnético total en un punto del espacio de los campos producidos por corrientes (\vec{H}) y aquellos que aporta un material. Es claro que cuando no hay ningún material presente estos campos son iguales (CGS) o proporcionales (MKS) [2, 3, 4, 65]. En particular,

$$\vec{B} = \vec{H} \text{ (cgs)}, \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} \text{ (mks)} \quad (1.5)$$

En presencia de materiales que responden al campo magnético, estas relaciones ya no son válidas y necesitan modificarse para acomodar las contribuciones del material. Veamos como se formaliza esta contribución por parte del material.

1.2. Momento magnético y magnetización

Como se ha mencionado, toda sustancia o material *responde* a la acción de un campo magnético. A continuación se analiza que es esta respuesta y como se formaliza.

Consideramos la naturaleza atómica de la materia y a primera aproximación vamos a asociar un dipolo magnético a cada átomo. Sea \vec{m}_0 este momento magnético atómico de tal manera que para un conjunto o colección de átomos iguales, la magnetización es

$$\vec{M} = N_a \vec{m}_0 \quad (1.6)$$

donde N_a es el número de dipolos por unidad de volumen. Alternativamente la magnetización por unidad de volumen se define como,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{m}_{0i} \quad (1.7)$$

Claramente \vec{M} es una propiedad expansiva por lo que se acostumbra expresarla como una densidad de masa o densidad de volumen [3].

En un material los momentos magnéticos atómicos pueden o no estar ordenados. Sin entrar en más detalles, se puede decir que un caso particular es cuando todos los momentos magnéticos están alineados entre sí, en ese caso, la magnetización total alcanza su valor máximo, que se conoce como magnetización de saturación (\vec{M}_s) y a este estado se le conoce como el estado saturado o estado de saturación magnética. Para cualquier otro estado la magnetización total puede tomar cualquier valor entre $0 \leq |\vec{M}| \leq M_s$ [4].

Al aplicar un campo magnético al material, los momentos magnéticos en su interior buscarán alinearse paralelamente (o antiparalelamente) a la dirección del campo. Decimos en ese caso que el material se polariza bajo la acción del campo. Lo que implica que $M = M(H)$. Ahora si podemos identificar la relación causa-efecto entre campo magnético (causa) y el cambio o la respuesta que produce en un material (efecto). Esta relación se puede expresar como [2, 3, 4, 65],

$$M = \chi H \quad (1.8)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética del material y nos dice que tan fácil o difícil es que el material se polarice. De hecho, la expresión anterior es una relación lineal, la cual solo se cumple en ciertos casos particulares y de manera más general conviene definir la susceptibilidad como,

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (1.9)$$

Regresando a la relación entre el campo magnético (H) y la inducción magnética (B) incorporando ahora la contribución de un material magnético, tenemos que:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.10)$$

donde B tiene unidades de Tesla= $[\text{Wb m}^{-2}]$, mientras que H y M tienen unidades de $[\text{A m}^{-1}]$ y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [\text{Wb Am}^{-1}\text{m}^{-1}]$. Esta expresión, conocida como la ecuación constitutiva, nos dice que el campo de inducción magnética total en el espacio es la suma de los campos producidos por corrientes en conductores (H) y la polarización del material M al estar sujeto al campo aplicado H .

Si sustituimos la magnetización por la susceptibilidad usando la ec. (1.8),

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H, \quad (1.11)$$

donde $\mu_r = 1 + \chi$ se conoce como la permeabilidad relativa del material.

La ecuación constitutiva, ec (1.10), toma otra forma muy práctica en el sistema de unidades CGS [3],

$$\vec{B}_{[Gauss]} = \vec{H}_{[Oe]} + 4\pi\vec{M}_{[emu/cm^3]} \quad (1.12)$$

Si ahora retomamos lo que se mencionó anteriormente, en particular que toda la materia responde al campo magnético; vemos que esta respuesta corresponde al segundo término del lado derecho de la ec. (1.12). Dicho de otra forma, ya que en la ausencia de un medio material

$B = H$, ec. (1.5), sigue que si $B \neq H$ es debido a la contribución del material. Esta respuesta se puede analizar cómo $M = M(H)$ o bien en función de la susceptibilidad magnética del material χ .

Adicionalmente se mencionó que hay diferentes tipos de respuesta al campo magnético, lo cual lleva a respuestas que son prácticamente útiles y no útiles, y dentro de las útiles hay diferentes tipos de respuestas. Esto está primeramente relacionado con la intensidad de la respuesta del material a la acción del campo magnético aplicado.

1.3. Tipos de materiales magnéticos

La clasificación más obvia y más frecuentemente empleada para diferenciar materiales magnéticos es según su respuesta a la acción de un campo magnético aplicado.

Como se ha mencionado, todos los materiales o sustancias responden a la acción de un campo magnético aplicado, sin embargo de acuerdo a la intensidad de dicha respuesta es posible establecer categorías bien diferenciadas de materiales.

Las propiedades magnéticas son una de las principales formas de clasificar estos materiales y se produce de acuerdo a la reacción de estos materiales al someterlos a un campo magnético externo, y se clasifican de la siguiente manera [2, 3, 4, 65]:

- **Diamagnéticos:** los dipolos se oponen a un campo magnético externo aplicado. La magnetización es negativa.

Los materiales diamagnéticos son aquellos que no tienen electrones no emparejados. Sin embargo, si una molécula o material contiene electrones no emparejados, entonces sus interacciones con un campo magnético aplicado pueden dominar el diamagnetismo. Para entender el origen del diamagnetismo, considere una imagen clásica simplificada de un electrón que orbita el núcleo de un átomo. Como carga en movimiento, este electrón genera un campo magnético. Cuando se aplica un campo magnético externo, el electrón altera su movimiento para oponerse al cambio de campo (ley de Lenz). La consecuencia de este efecto es la magnetización inducida en una sustancia que se opone al campo aplicado; esta respuesta a nivel molecular a un campo magnético aplicado se llama diamagnetismo. El efecto del diamagnetismo es, por lo tanto, universal. La mayoría de los materiales orgánicos son diamagnéticos como lo son el agua, la mayoría de los líquidos orgánicos, polímeros biológicos típicos como proteínas (aquellas que no contienen metales de transición), ADN y carbohidratos, y la mayoría de los polímeros sintéticos o semisintéticos.

- **Paramagnéticos:** Son magnéticos al aplicar un campo externo extremadamente grande, y al removerlo se quita inmediatamente.

Los materiales paramagnéticos se originan a partir de los electrones no emparejados presentes en el material que produce momentos magnéticos permanentes. En ausencia de un campo magnético aplicado, los giros de los electrones no emparejados se orientan aleatoriamente en el espacio y el tiempo debido a la energía térmica: los campos magnéticos de fondo —un gradiente de campo— (por ejemplo, de la tierra) introducen interacciones mucho más débiles que las de los movimientos térmicos. Por lo tanto, la presencia de un campo magnético externo tiende a alinear (débilmente) los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado. Se sienten atraídos por el campo aplicado, en lugar de repelerse por el campo aplicado. Las susceptibilidades magnéticas típicas de los paramagnéticos son de 10^{-3} - 10^{-5} (en la unidad SI). Las especies paramagnéticas relevantes para el tipo de Levitación magnética (MagLev) incluyen sales paramagnéticas simples como $MnCl_2$, $GdCl_3$, $CuCl_2$ y $FeCl_2$.

- **Ferromagnéticos:** Los dipolos permanecen despareados, se alinean fácilmente al campo aplicado logrando magnetizaciones grandes.

Los materiales ferromagnéticos exhiben momentos magnéticos espontáneos (y permanentes); es decir, el material tiene un alto momento magnético incluso en ausencia de un campo externo. El ferromagnetismo sólo ocurre en materiales que contienen giros fuertemente interactuados sin par. Estos giros en el material interactúan de tal manera que se alinean entre sí en la misma dirección alineada en regiones localizadas, llamados dominios magnéticos. Existen materiales ferromagnéticos aparentemente "no magnéticos", los momentos magnéticos de los dominios magnéticos están desordenados y, por lo tanto, se cancelan eficazmente. Un campo magnético externo puede alinear los dominios magnéticos en los materiales, y la alineación colectiva de los giros en los dominios magnéticos produce un momento magnético neto. Los momentos magnéticos fuertes permanecen en materiales ferromagnéticos cuando se retira el campo magnético aplicado. Los materiales ferromagnéticos comunes son hierro, óxidos de hierro (por ejemplo, la magnetita como se ha mencionado anteriormente), cobalto, níquel y sus aleaciones. Los imanes permanentes NdFeB son materiales ferromagnéticos, han sido fuertemente utilizados en el ámbito industrial y educativo, siendo estos empleados en este trabajo.

- **Ferrimagnéticos:** Algunos dipolos se alinean y otros se oponen, resultando en pequeñas magnetizaciones.
- **Antiferromagnéticos:** Los momentos magnéticos producidos por los dipolos vecinos hace que se alinean en sentidos opuestos, provocando cero de magnetización.
- **Superparamagnéticos:** Son materiales ferro o ferrimagnéticos que alcanzan un tamaño crítico, en dónde se comportan como paramagnéticos.

Los materiales superparamagnéticos se comportan cualitativamente de manera similar a los materiales paramagnéticos en un campo magnético aplicado, pero exhiben una respuesta mucho más fuerte en su susceptibilidad magnética. El superparamagnetismo existe en pequeñas nanopartículas (NPs) ferromagnéticas o ferrimagnéticas

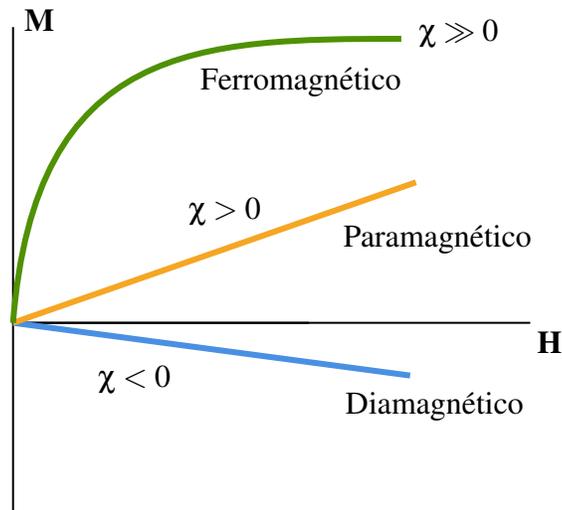


Figura 1.1: Curvas de magnetización inducida por un campo aplicado en materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

(especialmente óxidos de hierro en el rango de 3-50 nm), y son efectivamente dominios magnéticos únicos. La magnetización de nanopartículas individuales puede voltear aleatoriamente en direcciones debido a movimientos térmicos, y, por lo tanto, no exhiben una magnetización neta; un campo magnético aplicado, sin embargo, puede alinear los momentos magnéticos de las nanopartículas individuales, y por lo tanto, produce una fuerte respuesta magnética en estos materiales (a menudo mucho más grande que los materiales paramagnéticos). A diferencia de los materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos, los momentos magnéticos de estas nanopartículas no se conservan al eliminar el campo magnético. Esta cualidad es muy reconocida y utilizada en bioquímica y biología, y se emplea para separar entidades biológicas (por ejemplo, proteínas, orgánulos, virus, bacterias y células de mamíferos) utilizando partículas superparamagnéticas recubiertas como pueden ser nanopartículas magnéticas core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$ o ferrofluidos de otro tipo.

La figura 1.1 muestra la forma general de las curvas características de magnetización inducida por un campo aplicado en materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

1.4. Respuesta de materiales magnéticos

Como se mencionó en la sección anterior, los materiales magnéticos que son de interés práctico, que son los materiales ferro- y ferri-magnéticos, en lo siguiente se les denominará *materiales magnéticos*, salvo que se indique explícitamente otra cosa.

Para estos materiales nos interesa ahondar en los tipos de respuesta que podemos encontrar en ellos. Por lo pronto tenemos que su respuesta es de una intensidad mucho mayor a la de los materiales "no"magnéticos (dia- y para-magnéticos). A continuación describimos primero las curvas de magnetización, específicamente las curvas de histéresis que son la forma en la que medimos como responde el material al campo magnético y posteriormente haremos una descripción más formal que sirve para interpretar las mediciones y extraer información y parámetros a partir de las mediciones.

1.4.1. El ciclo de histéresis

Para el caso de los materiales magnéticos que son de interés práctico, que son los materiales ferro- y ferri-magnéticos, nos interesan los cambios en el estado de magnetización del material como respuesta a un campo magnético aplicado.

Anteriormente se explicó que gráficamente la respuesta del material a la acción del campo aplicado se acostumbra analizar graficando la magnetización como función del campo: $M = M(H)$, conocidas como curvas de magnetización. En general, estas mediciones requieren la aplicación de un campo magnético homogéneo cuya dirección es fija y lo que se varía es su magnitud. Para la magnetización del material, lo que se mide y se grafica es la componente del vector de magnetización en la dirección del campo aplicado.

Para el caso de materiales ferro- y ferri-magnéticos, la curva de magnetización más común es el ciclo de histéresis. Los ciclos de histéresis constituyen la medición magnética más universal y más aceptada de cualquier material. Contienen una gran cantidad de información sobre las propiedades magnéticas del sistema [4, 65, 67]. Más allá de las propiedades particulares de un ciclo, todos poseen ciertas características y magnitudes características comunes que describiremos brevemente. En la Figura 1.2 se muestra un ciclo de histéresis básico, conocido como el ciclo mayor, la medición normal de dicho ciclo inicia con la aplicación de un campo magnético positivo grande en una dirección determinada, el cual se denomina H_{max} . La magnitud, y únicamente la magnitud, de este campo es reducida, pasando por cero e invirtiendo su signo hasta llegar a un valor máximo negativo, $-H_{max}$. Esto corresponde a la mitad del ciclo, la segunda mitad consiste en hacer variar nuevamente el campo desde $-H_{max}$ hasta llegar nuevamente a H_{max} . Es común referirse a los dos segmentos o las dos partes del ciclo como la parte o el segmento decreciente para la mitad del ciclo que va de la saturación positiva a la negativa y la parte, o segmento, ascendente a la parte del retorno de la saturación negativa hacia la positiva.

Al iniciar el barrido de campo en H_{max} se busca un valor tal que el material se encuentre en el estado de saturación magnética; es decir, que todos los momentos magnéticos atómicos

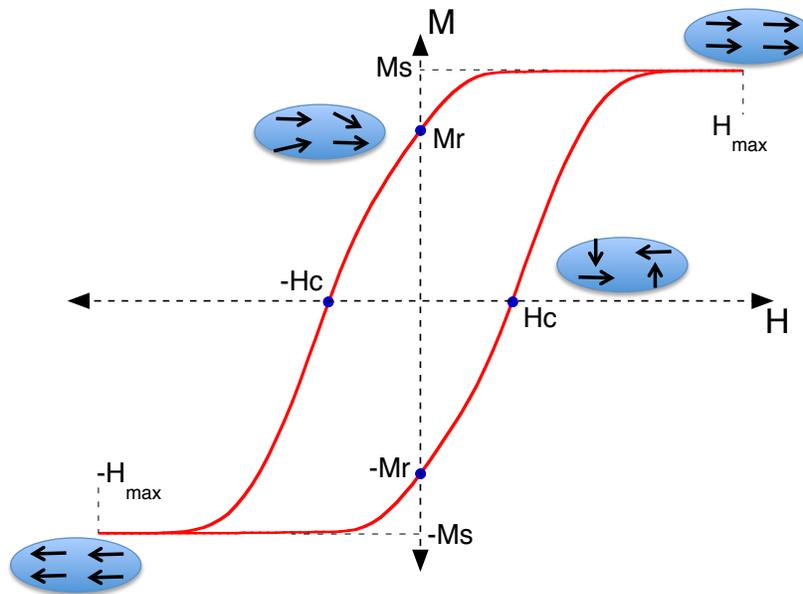


Figura 1.2: Ciclo de histéresis donde se ilustran configuraciones magnéticas representativas en el estado saturado, en el estado remanente y en el campo coercitivo.

del material estén orientados en la dirección del campo aplicado, como lo muestra el diagrama con flechas en la Figura 1.2. Este estado es de gran importancia, ya que representa el estado magnético de referencia y a partir del cual se analiza todo ciclo de histéresis. Esto es debido a que la curva de histéresis depende de la historia del material y del o las secuencias de campo magnético al cual haya sido expuesto. La importancia del estado saturado radica en que sirve para borrar toda la historia del material. Es también el valor máximo que alcanza la magnetización y que corresponde a la magnetización de saturación, M_s , como se indica en la Figura 1.2.

Al reducir la intensidad del campo, se llega a un valor en el cual la magnetización empieza a variar, disminuye su valor con respecto al estado saturado, el campo al que inicia esta variación se le conoce como la salida de la saturación. Conforme se reduce la magnitud del campo aplicado, el valor de la magnetización sigue disminuyendo. Cuando el campo aplicado llega a cero, se observa que la magnetización posee un valor, a este valor se le llama la magnetización remanente, M_r , o simplemente remanencia, como se puede ver en la Figura 1.2. Esta cantidad se expresa siempre como una fracción o porcentaje respecto al valor medido en la saturación M_s . Este estado como se ilustra con el diagrama, corresponde a una configuración no homogénea de la magnetización total del material, y su valor depende de la suma vectorial de todos los momentos magnéticos.

Al continuar variando el campo aplicado hacia valores negativos, se llega a un valor para el cual la magnetización pasa por cero, y que para valores de campo más negativos, la magnetización toma valores negativos. Al campo para el cual se anula la magnetización se conoce como campo coercitivo (H_c), el cual se indica en la Figura 1.2. Como lo muestra el

diagrama, en este punto la configuración de la magnetización total del material es tal que su suma vectorial es igual a cero.

Cuando el campo aplicado negativo aumenta, la magnetización se acerca a su valor negativo de saturación, lo que se conoce como la llegada a la saturación. Cuando se alcanza el valor negativo del campo máximo, se llega al estado de saturación negativo, que es igual que el positivo pero con dirección contraria, como se muestra en el diagrama.

Al hacer la segunda parte del ciclo, el campo es barrido desde $-H_{max}$ hasta H_{max} y observamos el mismo comportamiento luego que la magnetización se inicia en la saturación negativa y rota hasta llegar a la saturación positiva. La parte ascendente del ciclo de histéresis $[M'(H')]$ corresponde a la transformada de espejo de la parte descendiente $[M(H)]$ en ambas cantidades: $M' = -M$ y $H' = -H$.

1.4.2. Campo desmagnetizante

El campo desmagnetizante es un concepto clásico en magnetostática y omnipresente en procesos de magnetización/desmagnetización que resulta de las dimensiones finitas o acotadas de los materiales [4, 67, 68, 69, 70].

El primer punto importante es que cuando pensamos en que al aplicar un campo magnético la respuesta del material es que su magnetización aumenta, es necesario tomar en cuenta el hecho de que todo material es finito. En efecto, si todo material es finito entonces necesitamos considerar que la susceptibilidad magnética se debe definir considerando el volumen y la forma del material. Para entender esto, necesitamos introducir un nuevo campo magnético que se conoce como *campo desmagnetizante* (H_d). Este campo aparece en cuerpos finitos cuando la magnetización del material es diferente de cero.

En electromagnetismo clásico, decimos que cuando la magnetización de un material es diferente de cero, se hacen "visibles" sus polos norte y sur, y esto se relaciona a un proceso de acumulación de polos magnéticos en la superficie del material. A esta densidad de polos se le conoce como densidad superficial de cargas magnéticas (σ) y esta definida como

$$\sigma = \vec{m} \cdot \hat{n} \quad (1.13)$$

donde \hat{n} es el vector normal a la superficie.

Adoptemos la convención de identificar los polos magnéticos como positivo y negativo, como norte y sur, respectivamente, y que las líneas de campo emanan de los polos o cargas

magnéticas positivas y convergen a los polos o cargas magnéticas negativas. La situación se ilustra en la Figura 1.3.

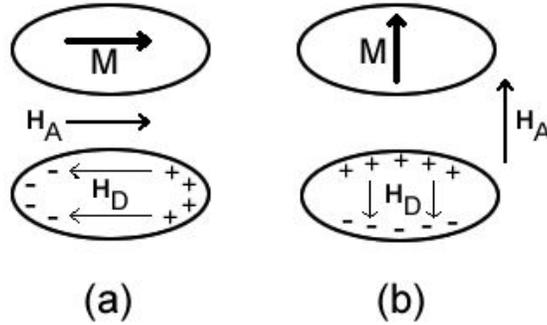


Figura 1.3: Vectores de magnetización (\vec{M}), campo aplicado (\vec{H}_A) y campo desmagnetizante (\vec{H}_D) y cargas magnéticas superficiales respecto a un objeto cuya forma es no circular (esférica). La magnitud del vector de campo desmagnetizante depende de la distancia entre los polos lo cual depende de la forma del objeto, como se ilustra para los ejes (a) largo y (b) corto.

Cuando un material se magnetiza en la dirección del campo aplicado la magnetización busca alinearse paralelamente al campo: $\vec{m} \parallel \vec{H}_a$. Al exterior del material vemos que aparecen líneas de campo cuya intensidad es proporcional a la cantidad de carga magnética acumulada en la superficie. En el polo norte las líneas emanan del material mientras que éstas convergen o son entrantes en el polo sur, tal y como se espera y se conoce. Sin embargo, al preguntarnos que sucede al interior del material vemos que debido a que hay líneas de campo que salen de las cargas positivas y convergen en las negativas, entonces al interior del material aparece un campo anti-paralelo al campo aplicado y a la magnetización inducida. Este campo siempre es contrario a los campos \vec{m} y \vec{H}_a e intuitivamente vemos que su magnitud depende de la cantidad de carga magnética superficial acumulada. Si no hay cargas magnéticas acumuladas, este campo vale cero y su valor máximo se alcanza cuando se llega al estado saturado y la densidad superficial de cargas magnéticas se satura en su valor máximo. Este campo que aparece al interior del material cuando la magnetización es diferente de cero se le conoce como campo desmagnetizante (H_d). El nombre de *desmagnetizante* sigue de que al ser un campo opuesto a la magnetización inducida, su acción en el proceso de magnetización es dificultar que el material se magnetice o lo que es equivalente, busca desmagnetizar el material.

Considerando este campo, vemos que el campo total al interior de material, llamado campo interno (H_i) es la suma de los campos aplicado y desmagnetizante,

$$H_i = H_a - H_d, \quad (1.14)$$

el detalle es que la presencia de este campo tiene consecuencias. Como se ha mencionado, este campo depende de como se acumulan las cargas y en que cantidad se acumulan. Más aún, como es el campo que va de las cargas positivas a las negativas al interior del material, es claro que la intensidad de este campo depende de la distancia que separa a las cargas positivas de las negativas. Por lo anterior vemos que las propiedades del campo desmagnetizante

dependen fuertemente de la forma y dimensiones del material, como se muestra en la Figura 1.3.

El procedimiento para encontrar este campo es descrito en varios libros de texto, aquí nos basamos en la descripción hecha por A. Aharoni [69]. Consideramos que el material es continuo y entonces el problema se describe a partir de las ecuaciones de Maxwell. Si además no hay corrientes eléctricas o corrientes de desplazamiento, $\nabla \times \vec{H} = 0$ y $\nabla \cdot \vec{B} = 0$. En este caso el potencial magnético dentro del material es

$$U = \int \frac{-\nabla \cdot \vec{M}}{|r - r'|} dv' + \int \frac{\vec{M} \cdot \hat{n}}{|r - r'|} ds'. \quad (1.15)$$

Para un objeto uniformemente magnetizado, la densidad volumétrica de carga $\rho = \nabla \cdot \vec{M} = 0$.

El término correspondiente a la carga superficial se puede obtener de manera sencilla considerando que el material está magnetizado de manera uniforme, en este caso la energía potencial derivada del segundo término en la ecuación (1.15) se puede escribir como,

$$E = \frac{1}{2} V (N_{11} M_x^2 + N_{12} M_x M_y + \dots), \quad (1.16)$$

donde N_{ij} son constantes que únicamente dependen de la forma del objeto.

Estas N_{ij} se conocen como factores desmagnetizantes y reflejan como se distribuye la carga magnética en toda la superficie del material, es decir, nos proporcionan la información geométrica del material y están relacionadas con la integral que aparece en el segundo término de la Ec. (1.15).

Por otro lado, el teorema de Brown-Morrish dice que, siempre es posible rotar el eje de coordenadas de tal manera que esta forma cuadrática sea diagonal [68, 69],

$$E = \frac{1}{2} V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2), \quad (1.17)$$

además que en esta forma diagonal las tres componentes N_x , N_y y N_z son números no negativos cuya suma es 4π (CGS) o 1 (MKS).

La ecuación (1.16) es la forma más general de la energía magnetostática de un cuerpo ferromagnético *uniformemente magnetizado*, válida para cualquier forma que tenga el objeto.

Con esta información podemos analizar con más detalle la relevancia del factor desmagnetizante.

Si reescribimos el campo interno como,

$$H_i = H_a - N M, \quad (1.18)$$

podemos ver que hay dos consecuencias directas inducidas por el campo desmagnetizante, la primera es que al aplicar un campo para magnetizar el material, éste responde al campo interno y ya no al campo aplicado. Por lo que al graficar la magnetización del material vemos el siguiente cambio:

$$M(H_a) \longrightarrow M(H_a - NM), \quad (1.19)$$

esto resulta en una modificación de las curvas de magnetización y en el caso particular del ciclo de histéresis, este seguirá una transformación conocida como de sesgo o shearing en inglés, como se ilustra en la figura 1.4.

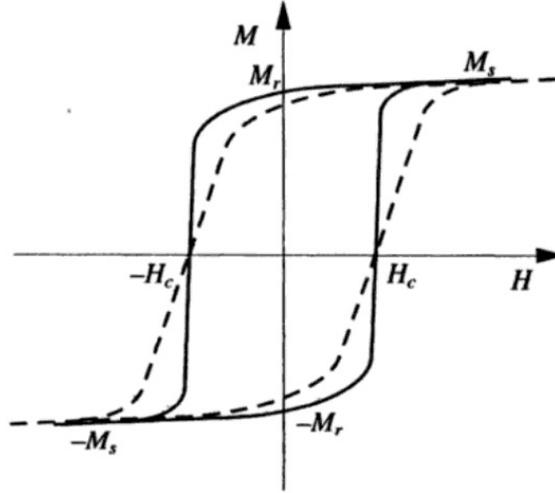


Figura 1.4: Curva de histéresis y, en líneas punteadas, la curva deformada (sheared) por efectos magnetostáticos [71].

Esta figura ilustra como la curva de histéresis es modificada (curva punteada) con respecto al caso en el que no hay campo desmagnetizante (curva continua).

Esto lleva al segundo punto que es la noción de la curva de histéresis y las propiedades intrínsecas y su diferencia con las propiedades medidas debido a la presencia del campo desmagnetizante [71, 72].

Tomemos la ecuación (1.18) y dividamos ambos lados entre M , considerando que $\chi = M/H$, tenemos que

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + \chi_0 N}. \quad (1.20)$$

Aquí $\chi' = M/H_i$ es la susceptibilidad medida, mientras que χ_0 es la susceptibilidad intrínseca del material cuando no hay campos desmagnetizantes, es decir $\chi_0 = M/H_a$.

Para materiales ferromagnéticos con valores de M_s altos se tiene que $\chi_0 N > 1$, por lo que

$$\chi' \approx \frac{1}{N}, \quad (1.21)$$

lo que nos dice que la pendiente en el campo coercitivo del ciclo de histéresis sesgado es aproximadamente igual al recíproco del factor desmagnetizante.

Lo más importante a notar de este análisis es que nos muestra que las propiedades magnéticas medidas difieren de las intrínsecas siempre que el material sea finito. O al revés, si el material es infinito y no hay campo desmagnetizante, lo que se mide corresponde a las propiedades intrínsecas. Por lo que siempre se debe analizar el rol y la importancia del campo desmagnetizante al momento de caracterizar e interpretar las mediciones.

Finalmente, es importante considerar que el valor del campo desmagnetizante puede variar a lo largo de diferentes direcciones, entonces resulta que la medición de M en función de H_A será influenciada por la forma del material y esta influencia depende de la dirección en la que se aplica el campo con respecto a la muestra.

La manera más directa de ver eso, es considerando como una elipse como la que se muestra en la figura 1.3 es llevada del estado desmagnetizado a la saturación cuando el campo se aplica paralelo al eje largo de la elipse y a lo largo del eje corto, así como se muestra en la figura 1.5.

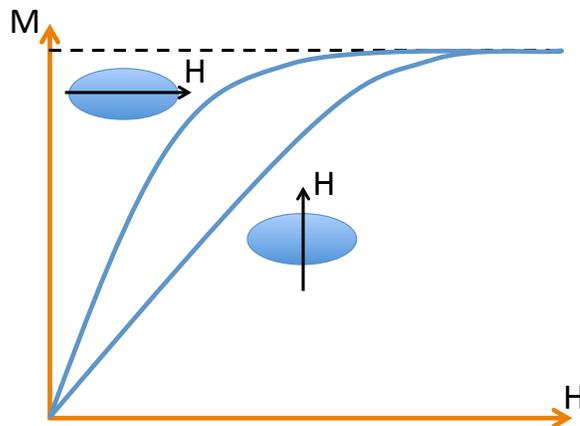


Figura 1.5: Curvas de magnetización para una elipse inicialmente desmagnetizada con el campo aplicado paralelo al eje largo de la elipse y a lo largo del eje corto.

Según lo discutido en las secciones anteriores, uno esperaría que independientemente de los procesos que ocurran dentro del material, el estado de saturación sea alcanzado a campos más bajos cuando el campo es aplicado paralelo al eje largo que cuando se aplica a lo largo del eje corto de la elipse ya que en el eje largo el campo desmagnetizante es menor que el correspondiente al eje corto. Por lo que las curvas de magnetización se verían como las mostradas en la figura 1.5, donde claramente se necesita aplicar un campo mayor a lo largo del eje corto de la elipse.

En este ejemplo sencillo podemos ver que a mayor campo desmagnetizante se requiere de mayor campo aplicado para llevar al material al estado de saturación, a pesar de que se trata del mismo material. Por esta razón el campo interno adquirió importancia. Este concepto fue introducido para poder restar el efecto del campo desmagnetizante de las mediciones y así poder acercarse a lo que son las propiedades intrínsecas del material. En efecto, podemos ver de la ecuación (1.18) que si conocemos el campo desmagnetizante, podemos restarlo del campo interno y eso en principio elimina los efectos de los polos y nos permite recuperar la curva que es intrínseca al material. Este se conoce como el problema de la compensación de los polos y se encuentra descrito en muchos libros de texto [67, 70].

1.4.3. Fuerzas magnéticas

Para entender como un objeto magnético puede ser manipulado usando campos magnéticos, se deben analizar las fuerzas a las que esta sujeto el objeto [73]. En esencia, el movimiento de un objeto magnético sujeto a una fuerza magnética se relaciona a dos tipos de energía: la energía de interacción entre el objeto y el campo E^H , y la energía de interacción entre dipolos E_{ij}^M , las cuales se expresan como:

$$E^H = -\vec{m} \cdot \vec{B}, \quad (1.22)$$

$$E_{ij}^M = \frac{\mu_0 m_i m_j}{4\pi r_{ij}^3} \{ \vec{n}_i \cdot \vec{n}_j - 3 (\vec{n}_i \cdot \vec{t}_{ij}) (\vec{n}_j \cdot \vec{t}_{ij}) \}, \quad (1.23)$$

donde \vec{m} es el momento magnético del objeto, r^{ij} es la magnitud del vector \vec{r}_{ij} que va del objeto i al j , \vec{n}_i y \vec{t}_{ij} son vectores unitarios dados por $\vec{n}_i = \vec{m}_i/m_i$ y $\vec{t}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$.

De acuerdo a la ecuación (1.22), la fuerza magnética generada por la interacción entre el objeto magnético y el campo aplicado se puede escribir como,

$$F = -\nabla (E^H) = \nabla (\vec{m} \cdot \vec{B}), \quad (1.24)$$

$$F = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} + (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{m} + \vec{m} \times (\nabla \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{m}), \quad (1.25)$$

Como no hay corrientes inducidas en los objetos/partículas, el tercer y cuarto término de la ecuación anterior son cero. Adicionalmente suponemos que la magnetización del material es constante y homogénea, por lo que el segundo término puede ser ignorado. Con lo que se llega a la siguiente expresión para la fuerza,

$$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B}, \quad (1.26)$$

Si introducimos la susceptibilidad y el volumen de la partícula (χ_p, V_p),

$$\vec{F}_{mp} = \mu_0 V_p \frac{3\chi_p}{3\chi_p + 1} (\vec{H}_a \cdot \nabla) \vec{H}_a. \quad (1.27)$$

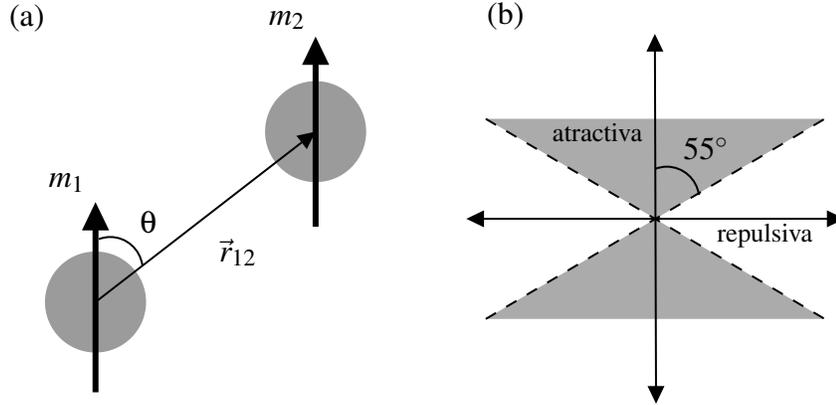


Figura 1.6: (a) Dos dipolos con magnetización m_1 y m_2 separados por el vector \vec{r}_{12} a un ángulo θ entre ellos y (b) Cono de interacción mostrando las zonas en las cuales la fuerza entre los dipolos es atractiva y repulsiva.

Como se puede ver, la magnitud de la fuerza depende del material (χ_p , que es la susceptibilidad medida), de sus dimensiones (V_p) así como de la intensidad del gradiente de campo magnético aplicado. Es importante notar que sin un gradiente de campo, es decir, en campo homogéneo, no existe una fuerza.

Para el caso de un dipolo bajo la acción de un campo homogéneo este solo puede rotar debido a una torca dada por,

$$\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B}. \quad (1.28)$$

Para la fuerza que resulta de la interacción entre dos dipolos. Tomamos el negativo del gradiente de la energía, ec. (1.23), $F = -\nabla(E^{ij})$ y considerando el caso particular en que los dos objetos tienen el mismo volumen, ver figura 1.6 (a), se llega a la siguiente expresión,

$$\vec{F}_{pp} = -\nabla(E_{12}^H) = -\frac{\mu_0 m_1 m_2}{4\pi} \nabla \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r_{12}^3} \right), \quad (1.29)$$

del término $1 - 3 \cos^2 \theta$ sigue que hay un ángulo crítico de 55° que lleva a un cambio de signo, lo cual corresponde a los casos en que la fuerza entre los dos objetos (considerados como dipolos) es atractiva o bien repulsiva, como se ilustra en la figura 1.6 (b).

1.5. Óxidos de hierro

La magnetita es un mineral de hierro que forma parte de un grupo de minerales llamados óxidos; usualmente la magnetita se identifica con su propiedad de gran sensibilidad magnética y por su color oscuro. El origen de su nombre es por la ciudad griega Magnesia. No es un material muy abundante, pero se puede encontrar en diferentes rocas ígneas, metamórficas

y hasta en algunos meteoritos. La mayoría de las rocas ígneas que se forman en las profundidades contienen una ligera cantidad de cristales de magnetita.

Químicamente la magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de hierro mixto (Fe^{+2} , $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$), su composición molar corresponde a un 27% de oxígeno y un 72% de hierro. Cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con una estructura del tipo espinela. Su relación estequiométrica de cationes puede expresarse de la forma:



Los iones de oxígeno forman una red cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés), mientras que el catión A generalmente ocupa sitios tetraédricos y el catión B normalmente trivalente y ocupa sitios octaédricos (Fe^{+2} , $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_2^{-4}$), aunque, en concreto esta es una espinela inversa, debido a que el catión divalente Fe^{+2} se encuentra en sitios octaédricos, mientras que el catión trivalente Fe^{+3} se encuentra en los sitios tetraédricos y octaédricos. Por consiguiente, los electrones pueden saltar entre los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} que están en los sitios octaédricos a temperatura ambiente confiriéndole algunas propiedades metálicas al material.

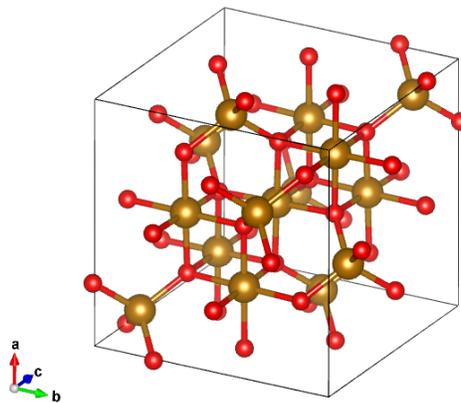


Figura 1.7: Estructura de la magnetita (Fe_3O_4).

Existen otros óxidos de hierro, de la familia de las espinelas que difieren en su estructura celda unitaria, tal y como se muestran en la Figura 1.8, para la Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) y Maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). En la figura, el círculo negro es Fe^{2+} , el círculo verde es Fe^{3+} y el rojo es O^{2-} [74].

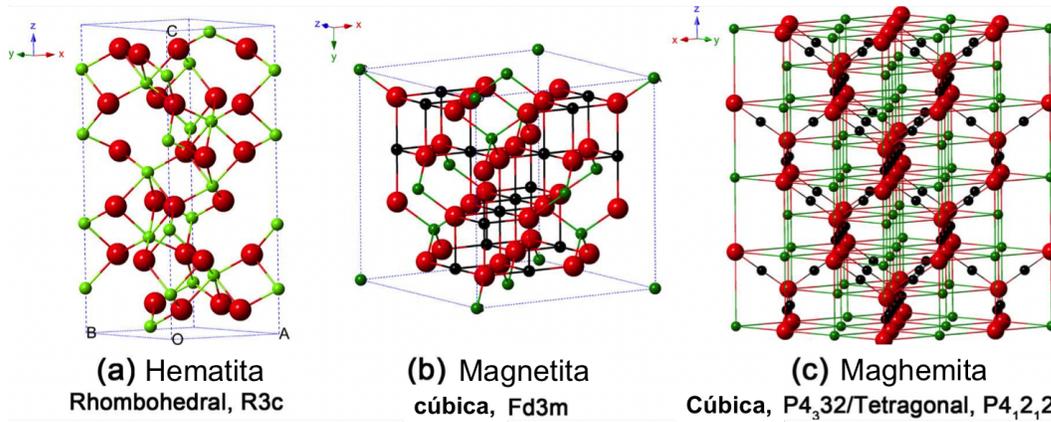


Figura 1.8: Estructura cristalográfica de la Hematita, Magnetita y Maghemita, el círculo negro es Fe^{2+} , el círculo verde es Fe^{3+} y el rojo es O^{2-} [74].

La magnetita es un material que ha sido utilizado ampliamente en diferentes aplicaciones, actualmente sigue siendo investigada debido a que al igual que cualquier otro compuesto de tamaño nanométrico, este óxido presenta propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas diferentes a las encontradas en escala micrométrica o superior, siendo susceptible a nuevos estudios y usos.

La magnetita se clasifica como un material ferrimagnético. Sin embargo, esta clasificación varía dependiendo las dimensiones de su síntesis; para el caso de dimensiones nanométricas menores a 30 nm se clasifican como partículas superparamagnéticas. La diferencia entre una y otra clasificación de materiales se puede visualizar gracias a la magnetización de saturación, es decir, el magnetismo máximo que alcanza al someterse a un campo magnético externo, que para el caso de la magnetita es mayor que para los demás óxidos de hierro, reportándose valores, en estado micrométrico, de 92 a 100 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.5.1. Métodos de síntesis de nanopartículas de magnetita

Existen múltiples métodos reportados en la literatura para el desarrollo y síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, como pueden ser la microemulsión, hidrotermicos, método por descomposición térmica, método Sol-Gel, método electroquímico, coprecipitación química, etc [75]. A continuación se describen algunos de estos métodos.

Microemulsión

Una microemulsión es una dispersión isotrópica de dos líquidos inmiscibles termodinámicamente estable, donde los micro dominios de cualquiera de los dos líquidos están estabilizados por una película interfacial de moléculas de surfactante. En microemulsiones de agua en aceite, la fase acuosa es dispersada en microgotas (típicamente de 1 a 50 nm de diámetro) rodeadas por una monocapa de surfactante. El tamaño de la micela es determinada por la razón molar de agua el surfactante [76].

Con esta técnica se han preparado muchos tipos de nanopartículas magnéticas, sin embargo, el tamaño de la partícula y la forma de las mismas tienen un intervalo muy amplio. Además se necesitan grandes cantidades de disolvente para producir una cantidad apreciable de material, por la cual es difícil de escalar, haciéndolo poco utilizado.

Hidrotérmica

Este método consiste en transferencia de fases y mecanismos de separación en las interfaces del líquido, sólido y las fases de disoluciones presente durante la síntesis. Con este procedimiento se pueden preparar nanopartículas de magnetita con un tamaño dependiente de las condiciones de síntesis. [77]

Está reportado que la reducción hidrotérmica ocurre cuándo, por ejemplo el cloruro, etilenglicol y acetato de sodio (surfactante para evitar la aglomeración) son mezclados y calentados a 200 °C por un tiempo de 8 — 72 horas en una autoclave, de esta manera se obtienen esferas en el intervalo de 200 — 800 nm. [76] Debido a la dificultad del método, el mecanismo de formación no está bien comprendido todavía, necesitando ser estudiado de manera más profunda.

Descomposición química

La descomposición química es el método para obtener nanocristales magnéticos monodispersos al sintetizar por descomposición térmica componentes organometálicos en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición conteniendo surfactantes como estabilizadores. Los precursores organometálicos incluyen acetilacetatos metálicos, cupferronatos metálicos, o carbonilos. Como surfactantes, normalmente se emplean los ácidos grasos, ácido oléico y hexadecilamina. En principio, los parámetros decisivos para controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas magnéticas son las proporciones iniciales de los reac-

tivos (componente organometálico, surfactante y disolvente). Para tener un control preciso en estas características, también son importantes la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y otros. [76] Está reportado que la superficie de la magnetita puede ser por otras moléculas funcionales (por ejemplo oleato de sodio) si están presentes durante la formación de los nanocristales de magnetita, sin embargo, el proceso es difícil de manipular, lo cual ha obstaculizado un uso más frecuente.

Sol-Gel

El método de síntesis por sol-gel en una técnica que consiste en obtener, a partir de una disolución coloidal, el material de interés que típicamente pueden ser algún óxido metálico. Se conoce como un procedimiento por vía húmeda porque se parte de una mezcla de sólidos en suspensión. Se ha empleado en la preparación de materiales que se utilizan con magnetita para aplicaciones biomédicas. [78]

Co-precipitación química

La co-precipitación química es un método de síntesis de magnetita relativamente fácil; consiste en mezclar en una disolución acuosa sales de Fe^{2+} y Fe^{3+} , preferencialmente a pH básico, en una atmósfera inerte a temperatura elevada. Las características de las nanopartículas obtenidas depende fuertemente del tipo de sales empleadas, la razón de los iones la temperatura de reacción, el pH de la disolución y la fuerza iónica del medio. Una vez que las condiciones de síntesis son fijadas, se tienen resultados. [76]

Zhu y col. [79] reportaron la síntesis de partículas de aproximadamente 6 nm de tamaño a partir de disolución acuosa básica sin emplear surfactantes. Se produjeron las nanopartículas a 80 °C manteniendo la agitación por un período de 2 horas, trabajando dos razones molares de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$: 1.0 y 2.0. Encontraron que al aumentar la razón de esos iones el tamaño de partícula se incrementa. Al medir la magnetización de saturación se encontró que ésta aumenta el tamaño de partícula, indicando que puede deberse al superparamagnetismo. En ambos casos el valor de magnetización es menor que el de la magnetita en bulto, el cual es de 92-100 emu . gr⁻¹.

Zhang y col. [80] obtuvieron nanopartículas de magnetita por este método mezclando FeCl_3 y FeCl_2 en relación molar 2:1, en una disolución acuosa de hidróxido de amonio (25 %fracción volumen) con agitación vigorosa a 80 °C por 1 hora. Estas partículas fueron recubiertas con poliestireno, y sus resultados muestran que la modificación superficial de las nanopartículas aumenta la estabilidad de la dispersión, ya que se incrementa la propiedad

hidrofóbica de la superficie. De esta manera se reduce la agregación de las nanopartículas, lo cual es deseado para la mayoría de las aplicaciones. Estos autores reportan que el proceso de polimerización de las nanopartículas de magnetita no altera la estructura cristalina de éstas. Sin embargo, la magnetización de saturación disminuye, atribuyéndose a la condición de tener un material sobre la superficie de la partícula.

1.5.2. Adición de surfactantes en la síntesis de NPs magnéticas

Los surfactantes son empleados comúnmente para pasivar la superficie de las nanopartículas durante o después de la síntesis y para evitar la aglomeración. De manera general, estos surfactantes se anclan química o físicamente sobre las nanopartículas de magnetita para formar una capa, la cual crea fuerzas repulsivas que balancean las fuerzas de atracción debidas a fuerzas magnéticas o de Van Der Waals.

A este respecto García Cerda y col. [81] emplearon ácido oleico como surfactante en una síntesis química de ferrofluidos con magnetita, evitando así la aglomeración de las nanopartículas. Prepararon las nanopartículas por coprecipitación química y los ferrofluidos mediante el método de peptización. Los líquidos portadores probados fueron el queroseno y el aceite comestible. Después de medir el diámetro interno de aproximadamente 500 partículas, reportaron un tamaño promedio de 9.5 nm, con una desviación estándar de 1.7 nm.

Capítulo 2

Antecedentes

La incorporación de materiales y dispositivos magnéticos en compósitos, materiales o sistemas avanzados es un tema con muchos antecedentes y ejemplos. En este sentido, la incorporación de materiales y sistemas magnéticos en textiles: telas o hilos, ha sido también un tema de interés para el desarrollo de nuevas tecnologías. Como primer punto, hacemos referencia a artículos de revisión publicados en el tema, donde el primero es de 2006 [32]. A esto siguen otros 3 publicados en 2017, 2018 y 2021 [40, 63, 36]. Montzner y col. [63], mencionan una patente de 1999 en la que se incorporan partículas de óxido de hierro en telas [64].

Lo que encontramos al realizar una búsqueda bibliográfica es que hay un numero importante de estudios reportados que se enfocan a la fabricación de una importante variedad de textiles con una funcionalidad magnética para los cuales se han validado también aplicaciones importantes. Más aún, ante el desarrollo actual y constante en temas como los textiles inteligentes, los wearables y la piel electrónica o e-piel, la incorporación de propiedades magnéticas en textiles es un tema que tiene interés y potencial para extender el rango de usos y aplicaciones de los textiles.

Motivados por esto, a continuación se presenta un resumen de la revisión bibliográfica realizada sobre los aspectos mas importantes sobre la fabricación y aplicaciones de los textiles magnéticos.

2.1. Fabricación de textiles magnéticos

Un primer punto se enfoca en revisar los diferentes enfoques que se han seguido para la fabricación de textiles magnéticos, ya sea hilos o telas. Sobre este punto nos interesa ver que materiales magnéticos se han empleado y los procesos o metodologías empleadas para incorporar el material magnético en los textiles. Los métodos de fabricación de textiles magnéticos los hemos dividido en cuatro grandes grupos y dentro de cada grupo hay variantes. El diagrama que se muestra en la figura 2.1 destaca los cuatro grandes grupos y las variantes más importantes dentro de cada uno.

2.1.1. Imanes sobrepuestos

El primer método que denotamos como sobrepuestos se refiere a casos en los que se sujeta, se pega o se sobrepone un imán (duro o suave) al textil. Al hacer esto, el imán fijado al textil responderá al campo aplicado. Los ejemplos que se han encontrado incluyen pares de imanes permanentes para su uso como cerraduras en ropa (botones magnéticos) o accesorios (bolsos, monederos y billeteras, por ejemplo) [82]. Otro ejemplo es el uso de piezas de acero u otro material magnético suave el cual se sujeta al textil de manera que experimentará a una fuerza atractiva por un imán, haciendo posible su recolección o separación [83, 84].

2.1.2. Tejidos

Otro método que se ha reportado se basa en incorporar un material magnético en forma de hilo o de lamina en un tejido, hilado o laminado textil. Un caso reporta el uso de fibras de acero inoxidable hilado con fibras naturales o sintéticas [85, 86, 87]. Alternativamente, se han usado también hilos de Níquel y de Cobalto [87]. En otro ejemplo reportan el uso de alambre ferromagnético amorfo de $\text{Co}_{68}\text{Mn}_7\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$ recubierto de vidrio incorporado o tejido en tela de algodón o telas sintéticas [88]. Otra variante consiste en fabricar fibras sintéticas con partículas magnéticas. En un estudio reportan la fabricación de fibras que contienen un material magnético duro (ferrita de Bario) o bien uno suave (aleación nanocristalina) [32], mientras que en otro caso usan nanopartículas de magnetita y las fibras las hacen por electrohilado [89].

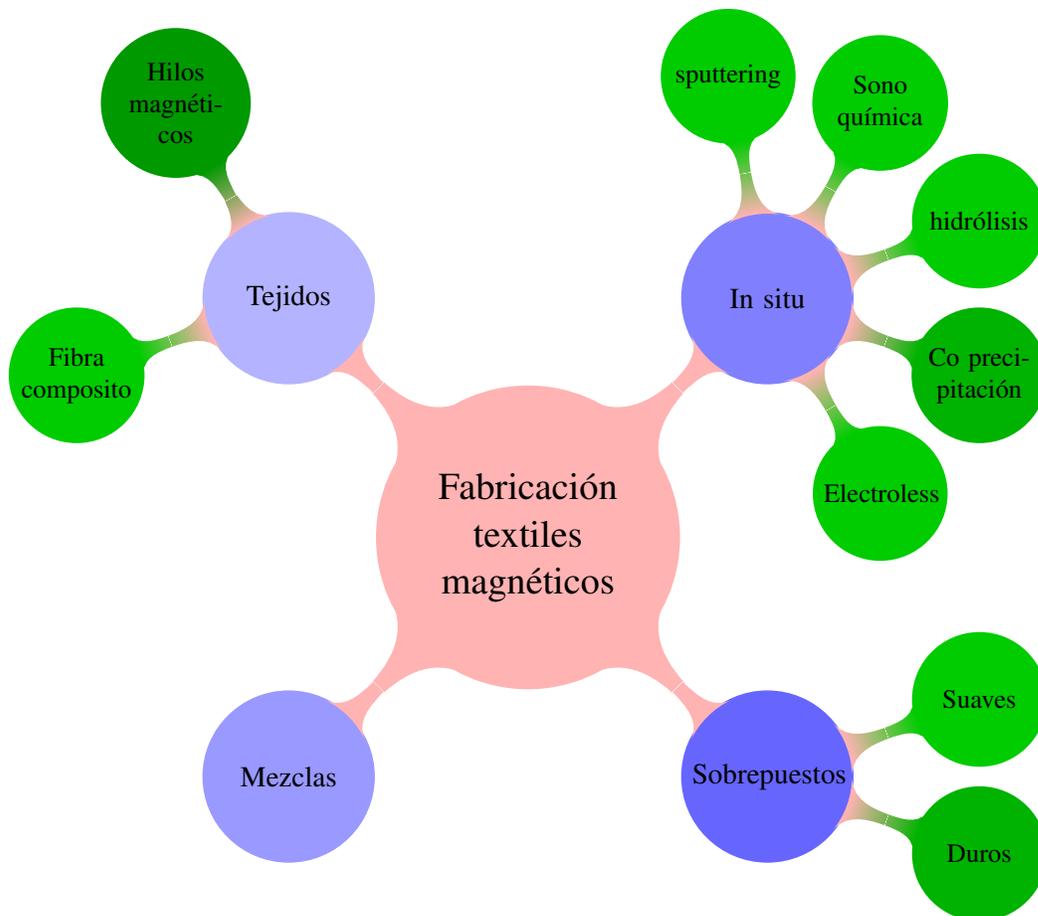


Figura 2.1: Métodos para la fabricación de textiles magnéticos.

2.1.3. In-situ

In situ se refiere a la obtención del material magnético directamente en las fibras, superficie o bien volumen interno, por síntesis o deposición directa en el textil tal que las partículas o el material queda inmovilizado en el textil.

Grupo de Montazer y cols., reportaron la síntesis directa de NPs de magnetita y de hematita por remojo e impregnación de fibras de poliéster en una solución que contiene los precursores, seguido de la reducción química del material [90]. Otros grupos han seguido esta ruta para la síntesis NPs de magnetita en textil de lana por coprecipitación directa en el textil [91]. El grupo de Montazer y cols., reportaron una variante encaminada a que el recubrimiento también sea conductor. En este caso, llevaron a cabo la síntesis directa de NPs de magnetita en tela de poliéster por coprecipitación química y posteriormente recubren con PEDOT usando CVD para que la tela también sea conductora [92].

En otro trabajo del grupo de Montazer y cols., se reporta la síntesis del nano-compósito $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ en tela de poliéster usando el método de hidrólisis alcalina [93]. En este sentido, una patente de 1999 se emplea también el método de hidrólisis para la síntesis de óxidos de Hierro en textiles [64], aunque no necesariamente para obtener nanopartículas. En otro estudio el mismo grupo reporta la síntesis del compuesto $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ en tela de poliéster partiendo de NPs de TiO en solución y agregando sales de Hierro y Plata para reducir químicamente estos materiales [94]. Esta metodología sigue de trabajos previos reportados por el grupo [93, 95].

El mismo grupo incursionó en la fabricación del nanocompuesto $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ en tela de poliéster usando la técnica de sonosíntesis [95]. En otro trabajo, este grupo reporta el uso de la sonosíntesis para fabricar nanopartículas de magnetita en textiles de poliéster algodón [96]. Así mismo, otro ejemplo del uso de la sonosíntesis para introducir partículas magnéticas en textiles es el de NPs de Níquel tipo erizo en telas de poliéster [97].

Más recientemente se ha realizado la síntesis verde de NPs de magnetita directamente en la tela de poliéster, remojando la tela en los precursores y posteriormente inician la reducción de la magnetita [98]. En una variante de este método, reportan la síntesis verde de NPs de magnetita pero la reducción química la hacen sobre un soporte compuesto de poliéster con un ácido graso [99].

Una técnica que se considera parte de las técnicas electroquímicas es la variante conocida como Electroless, es decir sin-electricidad o no-eléctrica. Esta técnica es un proceso de reducción química que depende de la reducción catalítica de un ion metálico en una solución acuosa que contiene un agente reductor, y la subsecuente deposición del metal sin necesidad de energía eléctrica. Los metales que se pueden depositar usando esta técnica incluyen

Níquel, Cobalto, Cobre, Oro, Paladio, Plata.

La ventaja de esta técnica es que no requiere de un sustrato/electrodo conductor para la reducción del metal de interés, lo cual es muy práctico para realizar la metalización de fibras y telas naturales o sintéticas (poliméricas).

En una publicación de 2007 se describe el uso del Ni electroless como un método para modificar la apariencia, acabado y propiedades visuales/estéticas de textiles [100]. Mientras que más recientemente se ha destacado esta técnica en el contexto del desarrollo de textiles conductores los cuales son de gran interés para el desarrollo de circuitos, componentes eléctricas, wearables, calentadores, sensores, optoelectrónica y antenas flexibles [101, 102].

El uso de la técnica electroless para reducir Níquel en textiles es una variante atractiva y que ha sido muy empleada. En una publicación de 2007 se describe el uso del Ni electroless como un método para modificar la apariencia, acabado y propiedades visuales/estéticas de textiles [100], así como para introducir propiedades eléctricas y magnéticas en textiles [103]. Los trabajos publicados incluyen fibras de poliacronitrilo funcionalizadas con Ni o Co reducido por el método electroless [104, 105]. La funcionalización de fibras de poliéster con recubrimientos de Níquel obtenidas por el método electroless [106]. En otro reporte Gui y cols., usan la técnica electroless para crecer Níquel en telas de algodón [107]. Huang y cols., validan la deposición de Ni electroless en fibras poliméricas (PET) [108]. Sonehara y cols., depositan Ni en una tela no-tejida (non-woven) de poliéster usando la técnica electroless [109]. Un trabajo de 2019, reporta el uso de Ni electroless mejorada en fibras de poliéster [110]. Shahidi y Kalaoglu reportan la síntesis de nanopartículas de Ni en telas de poliéster por el método electroless [111].

Finalmente, un ejemplo aparte de este enfoque In-situ que es interesante fue publicado en 2008 y propone fabricar una tela non woven usando nano-fibras fabricadas por electrospinning para posteriormente hacer un recubrimiento magnético y eléctrico por pulverización catódica (sputtering) [112].

2.1.4. Mezclas

Este enfoque se refiere a la incorporación del material magnético en el textil a partir de materiales obtenidos por otra ruta independiente y que se introduce a partir de una mezcla en un medio no magnético que puede ser un líquido, solvente, pintura, aglutinante, polímero o elastómero. Esta variante es la que más posibilidades ofrece ya que hay muchas combinaciones de materiales y de propiedades que se pueden emplear, por lo que en la figura 2.1 no se indican las variantes.

En este sentido, Simayee y Montazer incorporan partículas en tela de poliéster a partir de una solución acuosa de polvos de hierro carbonilo y negro de humo usando la técnica de remojo y secado (pad-dry) que es comúnmente empleada para la coloración de textiles [113]. En otro trabajo de 2020 se reportó el uso de esta técnica de pad-dry para funcionalizar telas de algodón con nanopartículas de magnetita [114].

En otro trabajo usan aceite de silicon que contiene microfibras de óxido de hierro con el cual remojan fibras de algodón [115]. En otra variante introducen nanomagnetita en telas o vendajes grado médico realizando la síntesis química de las NPs para posteriormente sumergir trozos de tela en una solución base cloroformo que contiene las partículas [116, 117]. De manera similar se han funcionalizado telas de algodón con nanopartículas de magnetita obtenidas por inmersión en la tela en la solución que contiene las partículas obtenidas previamente por reducción química [118]. En un estudio dispersan partículas de NdFeB tipo hojuelas en una mezcla de poliuretano-poliol y recubren textiles de poliéster o de algodón [35]. El grupo de Grosu y cols., ha reportado varios estudios en los que fabrican textiles magnéticos ya sea con hilos simples o hilados que son recubiertos con una mezcla a base de acetato de polivinil, poliuretano y polvo magnético de Ferrita de Bario como material duro o bien toner como material suave [41, 42, 43]. Otro trabajo reporta tela de algodón modificada mediante un hidrogel que contiene nanopartículas de un Hexaferrita de Bario [119]. En otro trabajo, usan una pintura o primer magnético comercial, Sellador magnético Rust-Oleum 247596, que es base latex y según varios fabricantes de este tipo de pinturas, éstas contienen magnetita en polvo [37]. Otro estudio reporta el recubrimiento de la tela con la solución de solvente con NPs de magnetita son recubiertas con silica-fluoroalquilo la cual se seca con o sin campo magnético aplicado [120].

Otra variante comúnmente estudiada es la que busca obtener textiles que sean magnéticos y conductores. Un ejemplo se basa en usar una mezcla de partículas magnéticas y eléctricas. Un estudio reporta el recubrimiento de tela de algodón con polvos de Ferrita de Ni-Zn y carbón dispersos en poliuretano [121]. En otro reporte recubren telas con una mezcla de PDMS que contiene nanotubos de carbón y partículas de NdFeB [39]. En otro ejemplo usan una matriz de silicón con nanopartículas de ferrita de Bario y nanotubos de carbón para imprimir en un non-woven [122]. Estos ejemplos muestran que se puede combinar la propiedad de conductividad eléctrica con características magnéticas suaves o duras dependiendo del material magnético que se utiliza.

Otra variante para producir textiles que sean eléctricos y magnéticos se basa en emplear un polímero conductor como dispersante en el cual se introducen partículas magnéticas. En este sentido un polímero conductor que se ha utilizado para este fin es la Polianilina. Por ejemplo, se ha reportado el recubrimiento de fibras de algodón usando una mezcla del polímero conductor Polianilina con ferrita de Bario en polvo [123]. Este enfoque también se ha usado para recubrimientos de un non-woven de Polipropileno usando como Polianilina en el que dispersan diferentes ferritas (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4) [124]. O bien, recubrimientos de tela de algodón con compuesto a base de Polianilina que contiene nano magnetita

[125].

Como se percibe de los ejemplos anteriores, esta metodología ofrece muchas ventajas ya que como vimos el material magnético puede ser suave o duro, con tamaños que van desde nano hasta micrómetros, con diferentes geometrías. Más aún, las mezclas permiten introducir otros materiales para dotar la mezcla de más propiedades, como es, por ejemplo la propiedad de conductividad eléctrica. Otra propiedad importante es que el dispersante puede ser de naturalezas muy variadas: Solución acuosa [113, 114, 118], solución a base de solventes [116, 120], hidrogel [119], o aceites [115]. Pueden ser aditivos poliméricos comunes para el tratamiento de textiles como es el poliuretano [121, 35, 43, 42, 41] o elastómeros a base de silicón [122, 39], o bien un polímero conductor como es el caso de la Polianilina [123, 124, 125].

2.1.5. Comentarios finales sobre los métodos de fabricación:

Como se ha visto, hay cuatro principales enfoques para fabricar textiles magnéticos. De estos, los más utilizados son el método de mezclado y el método in-situ. Cada método ofrece algunas ventajas en cuanto a su facilidad o costo, pero la diferencia importante radica en que cada método está limitado en cuanto a la variedad y tipos (geometría y tamaño del material magnético).

Por ejemplo, el método de imanes sobrepuestos solo permite usar materiales macroscópicos suaves o duros. El método de tejido requiere que el material magnético sea un hilo. Si bien hay hilos naturalmente magnéticos de Ni, Acero inoxidable o Hierro, se pueden requerir otro tipo de materiales, por lo que es necesario hacer hilos o filamentos compósitos que incorporen material magnético particulado, lo cual puede incrementar costos o complejidad de fabricación.

El enfoque in-situ es práctico sin embargo está bastante limitado en la variedad de materiales que se pueden reducir químicamente en los textiles. Sobresale la síntesis química de partículas de óxido de hierro, notablemente la magnetita. El Níquel se ha obtenido por reducción química o bien vía la síntesis electroless. Fuera de esos casos, no se observa ningún otro ejemplo claro de este enfoque para la fabricación de textiles magnéticos.

El enfoque de usar mezclas para fabricar textiles magnéticos parece ser la opción que más variedad presenta. Dado que se basa en la dispersión de material magnético particulado en un medio dispersor no magnético, se puede emplear cualquier tipo de material magnético: partículas nano o microscópicas, alambres, hojuelas, polvos, etc., y esto de materiales de diferente naturaleza, como son materiales suaves o duros. Adicionalmente la ventaja es

Material	Referencias
Nano Magnetita	[64, 94, 98, 99, 91, 93, 95, 90, 92] [124, 125, 118, 96, 116, 117, 120, 89]
Nano Hematita	[90]
Hierro carbonilo	[113]
Micro fibras oxido de hierro	[115]
Ferrita de Ni-Zn	[121]
Ferrita de Bario	[123, 32, 43, 42, 41, 119, 122]
Ferrita de CoFe_2O_4	[124]
Ferrita de MnFe_2O_4	[124]
Aleaciones nanocristalinas Fe-M-B	[32]
Partículas de NdFeB	[35, 39]
Toner	[42]
Níquel (Ni)	[104, 105, 106, 97, 100, 103] [107, 108, 109, 110, 111]
Cobalto (Co)	[104, 105]
Pintura magnética comercial	[33]
Fibras/hilo de acero inoxidable	[85, 86, 87]
Hilo de Níquel	[87]
Hilo de Hierro	[87]
Alambre ferromagnético amorfo $\text{Co}_{68}\text{Mn}_7\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$	[88]

Cuadro 2.1: Materiales magnéticos que han sido incorporados exitosamente en textiles naturales y sintéticos.

que estos materiales pueden ser fabricados o adquiridos comercialmente. Por otra parte el medio dispersor no magnético puede ser muy variado: agua, aceites, solventes, pegamentos, pinturas, polímeros, elastómeros, etc.

De interés para el presente trabajo es el tipo de material magnético que se emplea o los diferentes ejemplos reportados, ya que esto define el tipo de respuesta que presenta el textil al ser sujeto a la acción de un campo magnético aplicado.

Hay una relación estrecha entre el material que se utiliza y la metodología que se emplea para incorporar el material magnético en los textiles; existen restricciones en cuanto al tipo de material, esto en razón de que no es posible depositar, crecer o comprar cualquier tipo de material en cualquier forma o dimensión. En este sentido se observa que hay materiales que se prestan con cierta facilidad para ser obtenidos por un método en particular, mientras que hay otros que solo es conveniente comprarlos y trabajarlos como tales. El Cuadro 2.1 resume los diferentes materiales magnéticos que hemos encontrado reportados como incorporación en textiles.

Como se puede ver en el Cuadro 2.1, la nanomagnetita es el material que más ha sido empleado, seguido del Níquel, el cual además de magnético es conductor. Estos dos materiales son magnéticamente suaves. La ferrita de Bario también es de uso frecuente y, al igual que el NdFeB, ha sido usada para producir telas o textiles que son magnéticamente duros.

2.2. Aplicaciones

Las investigaciones reportadas a la fecha en relación a fibras, telas y en general textiles con propiedades magnéticas buscan en su mayoría explotar las propiedades magnéticas para algún tipo de aplicación o funcionalidad. A continuación se revisan estas aplicaciones o funcionalidades de los textiles magnéticos.

Hay aplicaciones que son muy directas ya que se basan en la propiedad de que imanes se pueden pegar entre sí. En este sentido se han propuesto pantallas o tableros plegables que se pueden extender y pegar superficies diversas [37]. Otra aplicación muy directa es el de usar imanes para la cerradura o fijación de prendas de vestir - magnetic closure system -. Esto es de hecho una tecnología reciente que fue desarrollada por la empresa MagnaReady y patentada en 2014 [82] como ayuda para personas con discapacidades. Este concepto ha sido retomado y comercializado por marcas importantes de ropa como Van Heusen que llama a esta tecnología *MagnaClick* así como por otras empresas para ropa de bebés, como se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2: Imagen promocional de tecnología magnética en ropa para bebés. Tomado de <https://www.easymagneticclose.com/> en febrero 2022.

Otro ejemplo del uso de telas con propiedades magnéticas usando imanes macroscópicos es la técnica desarrollada recientemente para realizar la extracción por fase sólida usando textiles - *Magnetic textile solid phase extraction* - [83].

La separación por extracción de fase sólida de manera general es un proceso de extracción en el cual la fase a separar esta contenida en agua o un medio líquido, el cual circula a través de una fase sólida que lo absorbe, logrando así la separación. Con el fin de extraer analitos de muestras de gran volumen o muestras difíciles de manipular, en 1999 se desarrollo la técnica de extracción de fase sólida magnética, la cual emplea absorbentes magnéticos, por lo general partículas.

Mas recientemente se ha desarrollado la variante que involucra textiles: extracción de fase sólida por textiles magnéticos [83, 84]. Esta variante sirve para la preconcentración de analitos en volúmenes grandes de soluciones o suspensiones. En este caso, un trozo de tela o textil es usado como portador de los grupos funcionales afines para la inmovilizacion. Para lograr su separación por métodos magnéticos, se coloca un trozo de alambre magnético a la tela, por lo general una grapa metálica. Una vez que la tela responde al campo magnético esta puede ser manipulada con campos externos. En la figura 2.3 se muestran la imágenes

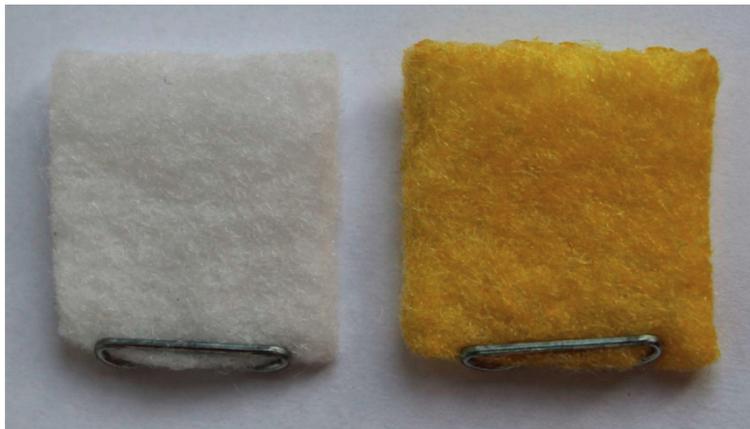


Figura 2.3: Textil con grapa que presenta respuesta magnética, el cual fue modificado con quitosano y el mismo textil después de realizar la extracción por separación de fase sólida de tertrazina (colorante de alimentos) [83].

de un pedazo cuadrado de textil con una grapa que presenta respuesta magnética, el cual fue modificado con quitosano y el mismo textil después de realizar la extracción por separación de fase sólida del colorante para alimentos tertrazina [83].

Otra aplicación de las telas o textiles magnéticos es para la producción de calor como respuesta a campos magnéticos alternos. Esto puede derivar en aplicaciones para técnicas de tratamiento de cancer por hipertermia magnética, como lo han demostrado recientemente Mues y col. [89]. Ellos consideran fibras funcionalizadas con tres tipos de nanopartículas magnéticas y analizan los parámetros relevantes que afectan la eficiencia de producción de calor. De manera similar, Gan y col. [126] han reportado la capacidad de calentamiento de madera magnética enfocándose a aplicaciones para calentar viviendas. Este concepto se podría extender para aplicaciones en tela que pueda ser usada para calentar localmente zonas del cuerpo ya sea para confort o para pacientes en hospitales.

En un reporte se muestra que NPs de magnetita recubiertas con Silica-fluoroalquino secadas bajo la acción de un campo aplicado en telas, muestran una hidrofobicidad ajustable con campo magnético [120]. En otro trabajo muestran que NPs de magnetita en tela de poliéster recubierta con PEDOT, aprovecha que éste último absorbe radiación UV lo que hace que el textil cuente con protección al UV [92].

En relación a sistemas de generación o almacenamiento de energía, Gui y cols., usan Ni electroless en telas de algodón como electrodo en un generador triboeléctrico [107]. Continuando con el desarrollo de generadores triboeléctricos Huang y cols., validan el uso de Ni electroless en fibras poliméricas (PET) [108]. Por su parte, Wan y cols, también reportan un generador triboeléctrico a base de telas recubiertas con una mezcla de PDMS que contiene nanotubos de carbón y partículas de NdFeB [39]. Mientras que Shahidi y Kalaoglu reportan la síntesis de nanopartículas de Ni en telas de poliéster por el método electroless que usan como electrodo flexible para un supercapacitor wearable [111].

En otro trabajo se reporta la fabricación de un núcleo de bobina integrada en textiles a partir de fibras sintéticas que llevan partículas magnéticas ya sea de ferrita de Bario (duro) o bien de aleaciones nanocristalinas (suaves) en su interior y que son envueltas en hilo conductor para hacer la bobina [32]

Una aplicación donde destacan los textiles magnéticos es en aplicaciones de apantallamiento o atenuación de campos magnéticos estáticos o de bajas frecuencias así como campos magnéticos de altas frecuencias y campos electromagnéticos.

Una aplicación muy básica es la necesidad de apantallar campos magnéticos estáticos que se presentan alrededor de equipos de tomografía y resonancia magnética, osciloscopios, electroimanes en laboratorios, transformadores, motores, etc.

Contrario a los campos electromagnéticos que involucran campos magnéticos AC, donde el apantallamiento se puede hacer utilizando únicamente la conductividad eléctrica, los campos magnéticos AC de baja frecuencia así como los estáticos, solo pueden ser apantallados empleando materiales magnéticos. Este es un problema importante en las fugas de campo magnético en la vecindad de transformadores eléctricos en edificios y otras construcciones pobladas ya que existen valores críticos por encima de los cuales existen posibles riesgos a la salud según la agencia internacional de investigación en cancer [127].

En este sentido, es importante indicar que las propiedades de apantallamiento son más altas en la vecindad del campo coercitivo del material magnético. Lo que implica que campos magnéticos intensos deben ser apantallados por materiales con campos coercitivos elevados. Mientras que el apantallamiento de campos débiles se puede lograr con materiales que posean campos coercitivos modestos. En particular para campos magnéticos débiles, la po-

sibilidad de apantallarlos usando textiles magnéticos ha sido validados por diferentes grupos [86, 87, 88].

La radiación electromagnética de altas frecuencias (50 KHz hasta los tera Hertz) es fundamental en efectos y aplicaciones en salud, medicina, telecomunicaciones, control y monitoreo, seguridad, militar, etc. Dos propiedades relevantes para lograr una interacción entre el material y las ondas electromagnéticas son la conductividad eléctrica y las propiedades magnéticas del material. Pudiendo tratarse de una o la otra o bien ambas. En este caso se distinguen dos efectos: el apantallamiento de ondas electromagnéticas que resulta de efectos eléctricos y magnéticos y, por otro lado, la absorción de micro-ondas que es puramente magnético.

Hay un número importante de estudios publicados en los que se demuestran las propiedades de apantallamiento electromagnético (AEM) en textiles magnéticos. Entre estos, encontramos un tejido que combina fibras de acero que son naturalmente magnéticas con fibras de poliéster [85]. Siguiendo un enfoque parecido se ha reportado un tejido de hilos de algodón con hilos ferromagnéticos amorfos recubiertos de vidrio [88]. En otro trabajo tejen telas combinando hilos magnéticos con hilos conductores e hilos sintéticos con estas mismas propiedades [86]. En otro ejemplo combinan hilos magnéticos de acero inoxidable, Níquel o Hierro con hilos convencionales para fabricar una tela [87]. Otra variante es alejarse de los hilos e introducir partículas o combinaciones de partículas con otro material conductor. Así por ejemplo se ha reportado NPs de magnetita en tela de poliéster recubierta con PEDOT que es magnética y conductora con estas mismas cualidades [92]. También destacan recubrimientos de tela de algodón con compuesto a base de Polianilina con nano magnetita [125] o telas que incorporan una mezcla de PDMS que contiene nanotubos de carbón y partículas de NdFeB [39]. Otro enfoque es introducir partículas que son simultáneamente magnéticos y conductores como es el caso del Ni y del Co, donde se destaca el uso de la técnica electroless para la síntesis del material en el textil. En este sentido encontramos fibras de poliacrilonitrilo funcionalizadas con Ni o Co reducido por el método electroless para material absorbente para radar y como apantallamiento electromagnético [105]. O bien Ni electroless en una tela non-woven de poliéster [109]. O por ejemplo, un trabajo más reciente, reporta el uso de Ni electroless en fibras de poliéster [110].

La absorción de micro-ondas se relaciona con efectos de resonancia ferromagnética en materiales magnéticos. Para este tipo de aplicación se han reportado fibras de poliacrilonitrilo funcionalizadas con Ni o Co reducido por el método electroless para absorción de micro-ondas [104]. También encontramos fibras de algodón con aceite de silicón que contiene microfibras de óxido de hierro [115]. En otro trabajo usan Hierro Carbonilo y negro de humo en tela de poliéster que mostró propiedades de absorción de micro-ondas [113]. Hay recubrimientos de tela de algodón con polvos de Ferrita de Ni-Zn y carbón dispersos en poliuretano para absorción de micro-ondas [121]. O bien fibras de algodón recubiertas con compuesto de Polianilina con ferrita de Bario en polvo [123]. Otro ejemplo es el de una tela non-woven de polipropileno con compuesto de Polianilina con ferritas para absorción de micro-ondas

[124] o tela non-woven con recubrimiento a base de una matriz de silicón con nanopartículas de ferrita de Bario y nanotubos de carbono que presentan propiedades de absorción de microondas [122].

Finalmente mencionamos otros ejemplos relacionados con textiles que son empleados para desarrollar antenas que finalmente son otra forma de interactuar con ondas electromagnéticas. Mersani, et al, [128] motivados por el crecimiento reciente de las tecnologías inalámbricas y el internet de las cosas, se enfocan en desarrollar antenas portables (wearables) y sistemas eléctrico-magnéticos utilizando un material conductor magnético artificial. En otro trabajo, Alemaryeen, et al, reportan un concepto similar para una antena textil [129]. Aquí se hace una mención especial para tela de blindaje RFID de Ni y Cu, que se puede adquirir desde la página web de Amazon buscando: Faraday Fabric Emf Protection Fabric. Se trata de una tela de composición 20% cobre/níquel y 80% poliéster para uso general y que puede ser adquirida en comercios no especializados.

En el sector salud, las telas magnéticas poseen un gran potencial para aplicaciones médicas o bien como materiales antibacterianos, antifúngicos o para prevenir la formación de biopelículas en telas de uso médico.

Hafiri y cols., han realizado varios estudios con esta orientación de los cuales destacan un compuesto de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ en tela de poliéster con propiedades bactericida contra *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* fabricado por diferentes métodos [93, 95]. Así mismo, NPs de magnetita o de hematita en fibras de poliéster con propiedades bactericidas contra *Staphylococcus aureus* [90].

Otro estudio muestra NPs de magnetita en tela de poliéster recubierta con PEDOT con propiedades bactericidas contra *Staphylococcus aureus* [92]. Mientras que en otro trabajo se reporta la fabricación de tela de algodón modificada mediante un hidrogel que contiene nanopartículas de un Hexaferrita de Bario con propiedades bactericida contra *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* [119].

En un trabajo reportan nanopartículas de magnetita en textiles de poliéster- algodón con propiedades bactericida contra *Staphylococcus aureus* así como antifúngicas contra *Candida albicans* [96]. Otro estudio reporta NPs de magnetita en textil de lana con propiedades antifúngicas contra *Candida albicans* [91]. En otro ejemplo reportan telas de algodón con nanopartículas de magnetita obtenidas por inmersión en solución con las partículas obtenidas previamente por reducción química con propiedades antifúngicas [118].

Por último, en otro estudio introducen nanomagnetita en telas o vendajes grado médico remojando trozos de tela en una solución base cloroformo que contiene las partículas ayuda a inhibir el desarrollo de bio-películas de *Candida tropicalis* y se propone su aplicación en

medicina para apósito de heridas [116, 117].

Finalmente se destaca como aplicación de los textiles magnéticos la catálisis para descoloración o degradación de compuestos. En este sentido encontramos el caso del compuesto de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ en tela de poliéster para la foto transformación de ácido acético en combustibles gases [94]. En otro estudio muestran el uso de NPs de magnetita en tela de poliéster para degradación de azul de metileno [98]. Mientras que Rezaie y cols., reportan el uso de NPs de magnetita sobre un soporte compuesto de fibras textiles de poliéster con un ácido graso para la reducción catalítica de azul de metileno [99]. En otro trabajo usan NPs de magnetita o de hematita en fibras de poliéster con propiedades de discoloración catalítica (sono-Fenton) de azul de metileno [90]. Finalmente, se ha reportado NPs de magnetita obtenidas por sono-química en telas de poliéster/algodón mostraron propiedades foto y sono catalíticas para la degradación de azul reactivo 2 [96].

En resumen, hemos visto que la incorporación de material magnético en textiles ya sea solo o combinándolo con otros materiales ya sean conductores o con alguna propiedad fisicoquímica específica, han servido para validar pruebas de concepto en apantallamiento de campos magnéticos estáticos o variables en el tiempo, incluyendo ondas electromagnéticas. La incorporación de materiales magnéticos permite también realizar aplicaciones de separación magnética de materiales así como de contaminantes o bien la producción de calor por fenómenos de pérdidas magnéticas con campos AC. Por otra parte, hay otras aplicaciones que no son necesariamente derivadas de la naturaleza magnética de los materiales si no de sus propiedades fisicoquímicas. En este sentido, hay ejemplos de propiedades bactericidas o antifúngicas que los hacen interesantes en aplicaciones médicas y del sector salud. O bien las propiedades catalíticas que introducen los materiales utilizados.

Capítulo 3

Problema de estudio: planteamiento, hipótesis y objetivos

3.1. Planteamiento del problema

Como se ha descrito en las secciones anteriores existen un número importante de problemas y aplicaciones potenciales que surgen al considerar incorporar propiedades magnéticas en hilos, telas o textiles. A nivel de las propiedades fisicoquímicas es de interés combinar propiedades magnéticas con propiedades eléctricas, mecánicas, mecanico-eléctricas, electromagnéticas. Lo que lleva a estudios de carácter básico sobre las propiedades de los materiales. Por otra parte, existen muchas aplicaciones potenciales que han sido propuestas y validadas con diferente nivel de profundidad, desde pruebas de concepto hasta prototipos validados a escala laboratorio y productos comercializados como los sistemas de botones de cerradura magnética o las telas tipo Faraday. Los campos de aplicación van desde seguridad, militar, salud, internet de las cosas, generación de energía, sensado remoto, electrónica flexible, wearables, pieles y telas inteligentes, por mencionar los más relevantes.

En este contexto nos hemos interesado en el problema de dotar hilos, telas y textiles de propiedades magnéticas extendiendo el trabajo previo realizado en el laboratorio relacionado con la incorporación de materiales magnéticos macro y nano en diferentes tipos de biomasa como son: madera, fibras naturales como yute o henequén, micropartículas de fécula de maíz, sargazo y lírio acuático. En particular, nos hemos interesado en el uso de la técnica de co-precipitación química para la síntesis de nanopartículas quasi-superparamagnéticas en el interior de medios orgánicos porosos.

Siguiendo este enfoque se busca obtener materiales que responden a la acción de un campo aplicado siguiendo una respuesta que es muy cercana a la de un superparamagnético ideal. Es decir, un material con una susceptibilidad razonablemente alta, es decir, el material adquiere niveles de magnetización considerables con poco campo magnético. El material responde únicamente mostrando una fuerza atractiva hacia la fuente del gradiente de campo aplicado y su magnetización remanente es prácticamente nula. Las nanopartículas no son conductoras y por lo tanto no se introducen propiedades eléctricas.

3.2. Hipótesis

Utilizando el método de co-precipitación química por impregnación es posible realizar la reducción de nanopartículas de magnetita en aquellos volúmenes libres en la estructura de hilos y textiles con lo cual éstos exhibirán propiedades magnéticas cercanas de las de un material superparamagnético ideal.

3.3. Objetivo general y específicos

Objetivo general: Realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita directamente sobre la estructura de hilos, telas y textiles utilizando el método de coprecipitación química por impregnación del medio poroso y realizar la caracterización básica estructural y magnética que validen la síntesis del nanomaterial en el medio macroscópico y que sirvan para interpretar sus propiedades magnéticas.

Objetivos específicos: para el desarrollo del trabajo se plantearon los siguientes objetivos específicos,

1. Extender el método de síntesis de nanopartículas magnéticas para realizar la síntesis de partículas tipo core-shell de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$.
2. Realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita empleando la adecuación del método de coprecipitación química para hacerlo por impregnación en hilos, telas y textiles.
3. Validar la metodología de síntesis de las nanopartículas de magnetita en hilos, hilos elásticos, telas y textiles normales así como en elásticos.

4. Realizar la caracterización morfológica y estructural combinando análisis con microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
5. Realizar la caracterización magnética de las telas con nanopartículas.

Sobre el desarrollo del presente trabajo, es importante aclarar que el desarrollo del mismo fue fuertemente afectado por toda la crisis del COVID-19 ya que este trabajo se desarrolló a partir del verano de 2020 y el acceso a los laboratorios se vio limitado en diferentes momentos y por periodos de mayor o menor duración. Una consecuencia directa de este problema fue que el trabajo inicial enfocado a la puesta a punto de la síntesis de nanopartículas tipo core-shell de $\text{Fe}_4\text{O}_3@Au$ se inició pero al ir identificando las complicaciones del método, las posibles rutas para buscar resolverlas y las restricciones de acceso a los laboratorios, nos llevo a abandonar esta variante y centrarnos mejor en el uso de partículas de magnetita y ya no buscar que las partículas tuvieran además propiedades de conducción eléctrica.

Capítulo 4

Materiales y métodos

El presente trabajo se centró en la síntesis y fabricación de materiales basados en nanopartículas de magnetita o Fe_3O_4 , por el método de coprecipitación química. A partir de la modificación de este método se buscó realizar por una parte, la síntesis de un nanocompuesto de tipo core-shell de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, y por otra, la fabricación de textiles (hilos y telas) de diferente naturaleza con nanopartículas de magnetita embebidas en las fibras que forman el textil. Estos materiales fueron caracterizados morfológica y estructuralmente, para posteriormente analizar sus propiedades físicas básicas y de interés para el presente trabajo. En este capítulo se presenta la información detallada de la metodología, materiales y técnicas empleadas.

4.1. Síntesis de materiales

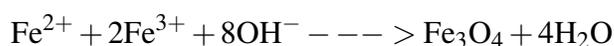
4.1.1. Síntesis de NPs magnéticas

Se realizaron distintas metodologías de síntesis para la elaboración de las NPs de óxido de hierro. Sin embargo, se adoptó como la más eficaz el método de coprecipitación utilizando sales de hierro:



en una proporción 2:1 priorizando el tiempo de elaboración y la calidad de magnetización de las NPs. La metodología adoptada se muestra en la Figura 4.1.

De acuerdo con la termodinámica de la reacción, una precipitación completa de Fe_3O_4 , es esperada con un pH entre 9 y 14, mientras que se mantenga la relación molar requerida bajo un ambiente libre de oxígeno. Para ello se utilizó un matraz donde se llenó con 50 mL de agua desionizada y se añadieron a una atmósfera controlada con Argón para retirar el oxígeno del ambiente al momento de la reacción. Se prepararon 0.5912 g de FeCl_3 en 100 mL de agua desionizada que se agregaron en conjunto con 0.8669 g de FeCl_2 en 100 mL de agua desionizada al agua. Posteriormente se fue agregando lentamente hidróxido de Amonio a 0.2 M hasta que fueron precipitando las sales y formando las NPs de magnetita. Una vez que se formaron las NPs, se decantó el sobrenadante final magnéticamente para obtener el producto de NPs de magnetita, al que posteriormente se sometió a lavados con agua desionizada. De manera general, la reacción química de la precipitación de Fe_3O_4 se describe de la siguiente manera:



4.1.2. Síntesis de nanopartículas core-shell

Posterior a los lavados, las NPs previamente sintetizadas con el protocolo anterior fueron resuspendidas en agua destilada en un volumen de 100 mL por gramo obtenido de Fe_3O_4 y se colocaron a sonicar durante 60 minutos, esto con el objetivo de que las NPs se encontraran lo más dispersas posible. Resulta preciso cumplir esto ya que se desea el Au se pueda adherir homogéneamente sobre las paredes de cada NP de magnetita. Se añadió un buffer con un pH de 6.3 compuesto por 1.6 g de ácido cítrico y 0.8 g de citrato de trisodio en 20 mL de agua desionizada que se añadieron a la magnetita suspendida. Este buffer tenía la finalidad de que no le afectara tanto a la magnetita el tiempo que se encontrara a altas temperaturas recordando que por encima de los 200°C cambia de fase en su oxidación. Se calentó en un matraz 27 ml de agua desionizada junto con 260 μL de HAuCl_4 a 20 mM hasta hervir sobre una plancha de calentamiento a 150°C . Una vez que hirvió, se agregaron las NPs de magnetita y se dejó reposando 60 s. Se agregaron 300 μL de citrato de trisodio en una concentración de 100 mM. Se dejó hirviendo bajo un burbujeo constante durante 5 minutos, a continuación se retiró el matraz de la plancha y se dejó enfriar durante 15 minutos para continuar con los lavados.

Para la síntesis del método de coprecipitación de sales, el material e instrumentación empleado fue:

- Espátula de plástico.
- Espátula de metal.
- Balanza analítica.
- Campana extractora.

- Frasco lavador con agua desionizada.
- Vidrios de reloj.
- Matraces aforados de 50 mL y tapones.
- Matraz aforado de 100 mL y tapón.
- Vasos de precipitados de 250 y 500 mL.
- Vaso de precipitados de 250 mL de fondo estrecho.
- Micropipeta 100 a 1000 μL y puntas.
- Embudo de decantación de 500 mL con tapón y soporte.
- Embudo de vidrio.
- Probeta de 100 mL.
- Placa agitadora y agitador magnético.
- Rotavapor con gomas, pinzas y baño termostático.
- Frasco de vidrio con tapón de 500 mL.
- Papel de aluminio, papel de filtro y Parafilm.

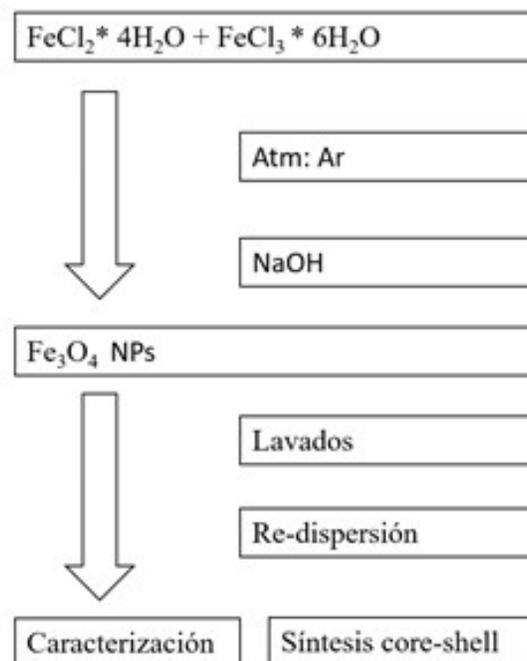


Figura 4.1: Diagrama de bloque de la metodología seguida para la síntesis de NPs magnéticas.

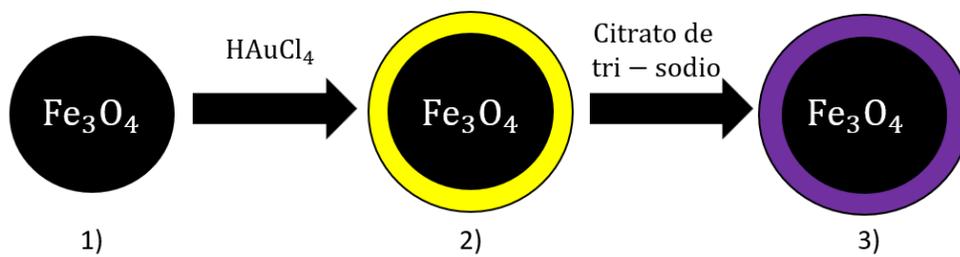


Figura 4.2: Metodología de síntesis para Nanopartículas core-shell

4.1.3. Síntesis de textiles magnéticos

Para realizar la síntesis de los textiles magnéticos se siguió la metodología mostrada en la figura 4.3. Inicialmente se recortaron trozos de hilos, telas, elásticos o estambres y se añadieron en recipientes. Posteriormente se agregó la solución de las sales de hierro como se mencionó anteriormente. Se dejaron tapados y remojando durante 72 horas para que las sales de hierro impregnaran correctamente la mayor cantidad de volumen de las fibras. Después de este tiempo se añadió por goteo hidróxido de amonio a la solución mientras se realizaba agitación constante por medio de un agitador mecánico durante 20 minutos aproximadamente. Después de subir lentamente el pH de la solución se nota el cambio de coloración pasando de un anaranjado a un café oscuro para finalmente llegar a un negro mate. Una vez que esto ocurre, se han sintetizado correctamente las NPs. En seguida, se realizaron lavados de los textiles en solución añadiendo agua desionizada mediante un imán y filtrando los residuos propios de la síntesis. Para finalizar, se retiraron los textiles de la solución y se dejaron secando a temperatura ambiente durante 48 hrs.

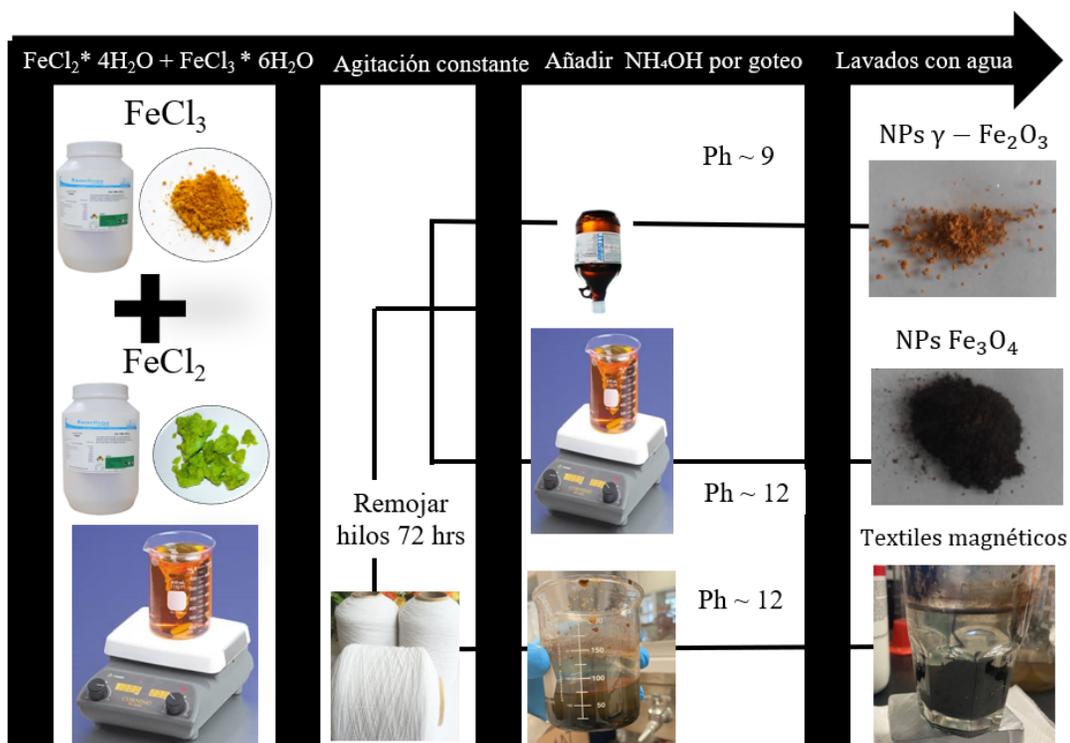


Figura 4.3: Diagrama de bloque de la metodología seguida para la síntesis de textiles magnéticos.

4.2. Caracterización de materiales

Una vez sintetizadas las NPs de Fe_3O_4 , las NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ NPs y los textiles magnéticos se procedió a su caracterización. Para este trabajo se han empleado las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM), de transmisión (MET/TEM), difracción de Rayos X, espectroscopias Raman, UV-VIS y la magnetometría.

4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica capaz de generar imágenes a muy alta resolución de la superficie de una muestra mediante las interacciones entre electrones y materia. A diferencia de la microscopía convencional, en lugar de utilizar un haz de luz para formar una imagen, se aprovecha de un haz de electrones [130].

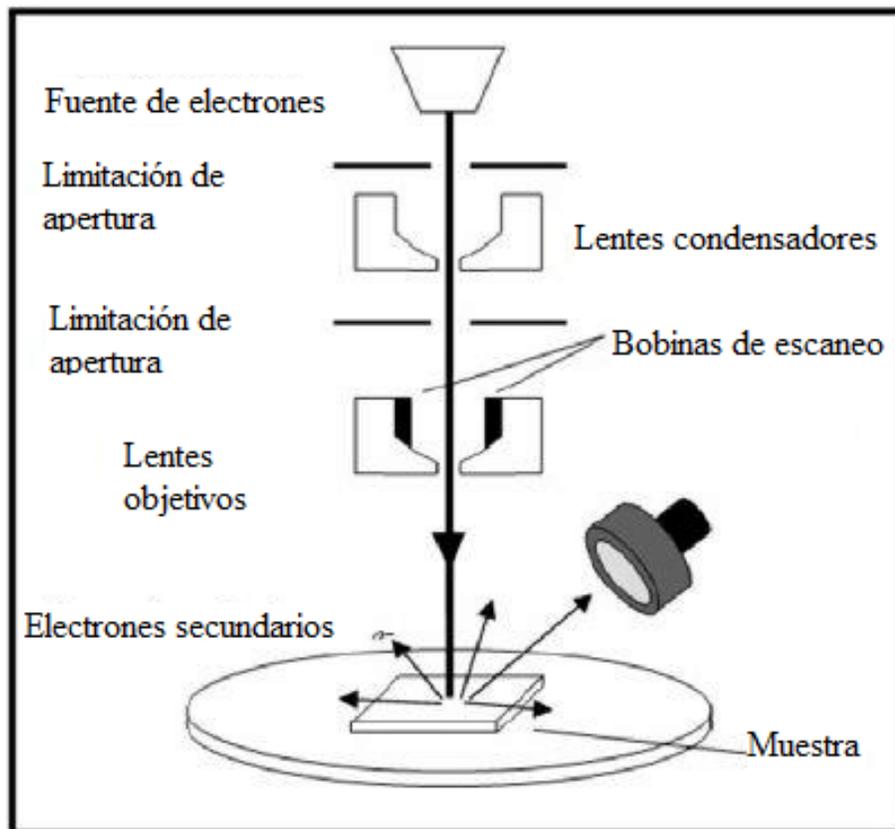


Figura 4.4: Diagrama de las principales componentes de un microscopio electrónico de barrido. Figura adaptada de [131]

Los MEB poseen una gran profundidad de campo, lo cuál les permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. Producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más peculiares de determinada región pueden ser examinadas con una gran ampliación [130]. MEB es un instrumento de caracterización que permite realizar el análisis de la morfología y composición química de diversos materiales. Es un instrumento que puede proporcionar información estructural sobre las superficies de multiples muestras. [132]

Se encuentra conformado principalmente a partir de una columna electrónica, por donde se conduce el haz de electrones y un condensador electrónico, que proporciona controles para los interruptores que permiten ajustes del instrumento como la corriente del filamento, el voltaje de aceleración, el enfoque de la lente, la ampliación, el brillo y contraste. Los detectores son transductores de energía que transforman un tipo de señal en una señal eléctrica y capturan las señales dispersas resultantes de la interacción con la muestra [133]. En la figura 4.4 se muestra las principales componentes de un MEB.

Cuando los electrones se aceleran hasta niveles de alta energía y se enfocan en un material, pueden dispersarse o retrodispersarse elásticamente o inelásticamente, o producir muchas interacciones, fuente de diferentes señales como rayos X o electrones Auger, como se puede apreciar en la Figura 4.5

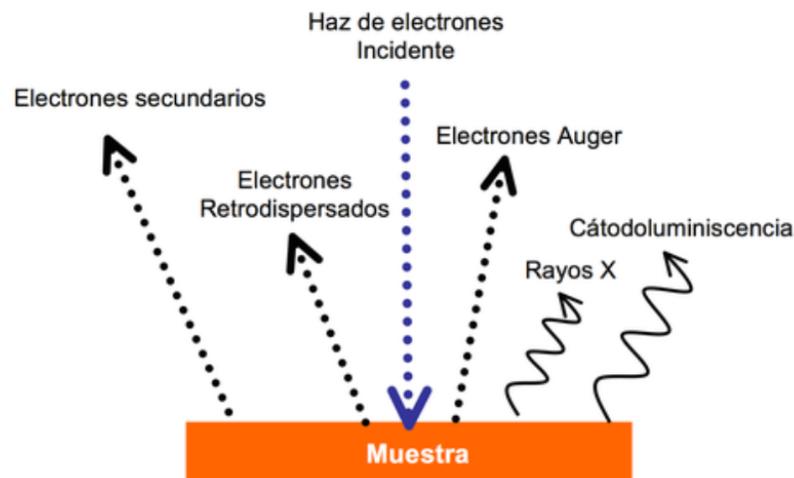


Figura 4.5: Efectos y procesos de dispersión de electrones SEM. Figura adaptada de www.linan-ipicyt.mx/Microscopio de Barrido.html

La dispersión elástica resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico. La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y átomos de la muestra, que resulta en que el haz de electrones primario transfiera energía sustancial a dichos átomos. Cuando la energía del electrón emitido es inferior a 50 eV, se le conoce como un electrón secundario. Al tener poca energía (de 3 a 5 eV), solo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material. Un electrón retro-dispersado es un electrón primario que se ha expulsado de

un sólido mediante la dispersión a través de un ángulo superior a 90° como resultado de varias colisiones. En general, las imágenes de los electrones retro-dispersados muestran un contraste debido a las variaciones en la composición química de un espécimen, mientras que las imágenes de electrones secundarios reflejan principalmente su topografía superficial.

En este trabajo se utilizó el sistema FEI - ESEM QUANTA FEG-250 disponible en el LINAN que se muestra en la Figura 4.6. Es un Microscopio ambiental o Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM por sus siglas en inglés), permite el análisis de muestras no conductoras y húmedas. Es un equipo de emisión de campo, es decir, genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo. Ofrece una resolución nominal de 3.0 nm y puede operar en 3 modos de vacío: alto vacío, bajo vacío y modo ambiental que se diferencian por las condiciones a las que se trabaja. Para la medición de las muestras textiles se empleó bajo vacío (alrededor de 70 Pa o 0.075-1.0 Torr).



Figura 4.6: Fotografía del equipo FEI/ESEM QUANTA FEG/250M disponible en el LINAN - IPICYT. Figura adaptada de www.linan-ipicyt.mx/Microscopio de Barrido.html

Para la preparación de muestras se inicialmente se utilizó el siguiente material:

- Cinta de carbono doble cara.
- Pines de SEM.
- Pinzas metálicas.
- Vidrio de reloj.

- Bisturí

Inicialmente se limpiaron los pines con etanol para evitar contaminación de las muestras y del equipo. Con ayuda de unas pinzas se colocaron los pines en una caja etiquetada y en cada uno se colocó cinta de cobre o de carbono de doble cara con la finalidad de evitar que algunas partículas sólidas se dispersen contaminando el equipo. Esta caracterización se realizó sobre las muestras textiles, Se añadieron trozos textiles de alrededor de 5 mm de longitud encima de la cinta de cobre.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (MET o TEM, por Transmission Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica capaz de generar un haz de electrones de alta energía (300 keV) que atraviesa una muestra generalmente menor a los 150 nm. En este proceso, altera varias propiedades físicas del haz de electrones que pueden ser recopiladas por diversos detectores. De acuerdo con el funcionamiento de la lente objetiva tenemos dos modos de operación del instrumento: en modo imagen y en modo difracción. Así mismo, al interaccionar el haz de electrones con la muestra, esta última emite rayos X característicos que son colectados por un detector EDS OXFORD especial.

Un MET se encuentra constituido por, Figura 4.7:

1. Dos o tres lentes condensadoras para enfocar el haz de electrones en la muestra.
2. Una lente objetiva para formar la difracción en el plano focal posterior y la imagen de la muestra en el plano de imagen
3. Lentes intermedias para ampliar la imagen o el patrón de difracción en la pantalla que producen una imagen ampliada de la muestra en una pantalla fluorescente.

Con esto es posible una visualización inmediata o para grabación por un sistema de cámara electrónica. La forma en que se operan las lentes de imagen determina el aumento de la imagen MET. Su diseño y funcionamiento determinan el diámetro del haz de electrones (a menudo llamado iluminación) en el espécimen y el nivel de intensidad en la imagen MET final. La señal en MET se obtiene a partir de electrones tanto desviados como no desviados que penetran en el espesor de la muestra [134].

La resolución puntual de los TEM modernos se encuentra en el rango de 0.1 nm. Además, de la buena resolución espacial, la fuerte interacción de los electrones con la materia permite

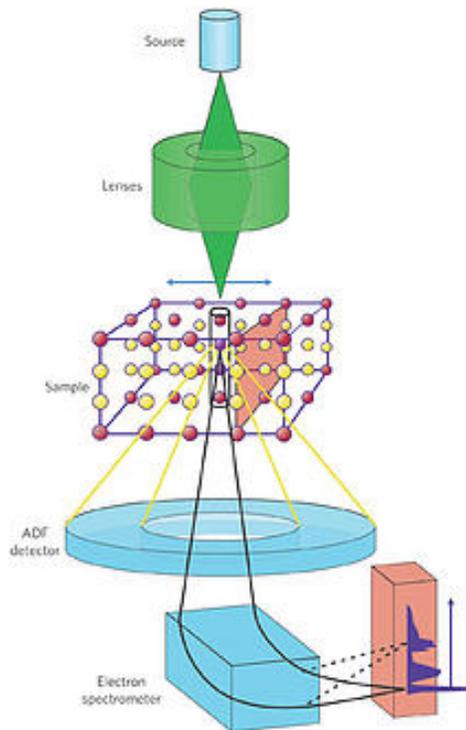


Figura 4.7: Diagrama esquemático de componentes de un MET. Figura adaptada de www.linan-ipicyt.mx/Microscopio HR-TEM.html

que el volumen de interacción sea extremadamente pequeño [135]. El haz de electrones altamente energético utilizado en TEM interactúa con la materia de la muestra para producir radiación y partículas características; estas señales a menudo se miden para proporcionar la caracterización química de materiales utilizando EDS, EELS [130]. Mediante EELS un haz de electrones de baja energía (1 a 10 eV) se enfoca en la superficie de una muestra y los electrones dispersados se analizan de acuerdo con la energía del haz y el ángulo de este haz. Algunos de los electrones dispersados sufren pérdidas de energía debido a la excitación vibracional de las moléculas de la superficie [136].

Además, es posible analizar las muestras de dos formas:

- Modo de difracción: se obtiene un patrón de difracción de electrones que se origina en el área de muestra iluminada por el haz de electrones siempre y cuando la muestra se encuentre en un eje de zona.

Para una muestra cristalina se obtendrá un patrón de puntos en la pantalla y para una muestra policristalina se observará un patrón de polvo o un anillo [135]. El material vítreo o amorfo producirá una serie de halos difusos [130].

- Modo de imagen: se pueden obtener micrografías de varios tipos, que pueden ser: técnica de Campo Claro y técnica de Contraste Z.

En la técnica de Campo Claro se obtienen micrografías (en forma de un “positivo”) que poseen una resolución mayor que la Microscopía de Barrido (SEM), pero que dificulta mucho distinguir los materiales muy aglomerados, por lo que sólo se recomienda para una muestra con material muy disperso o separado. En la técnica de Contraste Z, se obtienen micrografías cuyas zonas más brillantes corresponden a una gran cantidad de materia (mayor densidad o mayor número atómico), que en principio se podría cuantificar [130]. Es recomendada para estudios de morfología o de estadística de las nanoestructuras. La técnica de alta resolución (HRTEM) permite tener micrografías con resolución atómica (1.8 \AA), siempre y cuando el material tenga zonas o bordes bien aislados y delgados (menores a los 50 nm de espesor), cuya localización se oriente en un eje de zona “amplio”. Confirmándose la estructura cristalina del objeto.

El uso del TEM suele ser bastante costoso tanto en gastos de operación como en consumibles. Sin embargo, se pudieron realizar caracterizaciones a las NPs de óxido de hierro gracias al TEM TECNAI F30 (300 kV) tipo FEG marca FEI que se puede observar en la Figura 4.8 obteniendo únicamente imágenes con resolución de 3 \AA en Contraste Z (por inconvenientes del equipo en ese momento). Dispone de una resolución de análisis de EDS es de 20 nm en Campo Claro y de 1 nm en Contraste Z. Cuenta con Cámara CCD ultra rápida modelo Orius SC200 de GATAN y un precesor de haz SPINNINGSTAR P020 para difracción con electrones.



Figura 4.8: Equipo TECNAI F30 (300 kV) del LINAN IPICYT. Figura adaptada de www.linan-ipicyt.mx/Microscopio HR-TEM.html

Cómo se mencionó anteriormente, se realizó el trabajo experimental para la síntesis de las NPs core-shell en el Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina (CICSaB) de la UASLP, lugar en donde se realizó su caracterización morfológica gracias al Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-JEOL-2100 que se puede apreciar en la Figura 4.9, que puede trabajar a diferentes voltajes, en particular a 80 y 200 kV en donde se obtuvieron imágenes en modo de imagen con la técnica de Campo Claro.



Figura 4.9: Equipo JEM-2100 del Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina CICSaB-UASLP.

Para la preparación de las muestras, se colocó papel de filtro en la mesa y se situó sobre el papel una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono con la ayuda de una pinza relojera de 11 cm recta. Mediante una micropipeta, se midió una pequeña cantidad de mezcla coloidal de Fe_3O_4 NPs y de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ NPs. Fue necesario dispersarlas con etanol mediante ultrasonido durante 10 minutos. Se depositaron entre dos y tres gotas sobre una rejilla de cobre. Se dejó la rejilla de cobre durante 15 minutos a temperatura ambiente para que se evapore todo el disolvente. Una vez seca la rejilla, se sostuvo nuevamente con la pinza y se llevó a una caja de rejillas con pozos de forma de diamante, donde cada pozo está identificado con letras y números.

Se emplearon dos rejillas, una de Fe_3O_4 NPs en etanol, otra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ NPs en metanol. Una vez preparadas las rejillas, se procedió a obtener las micrografías en el equipo TEM. Se han obtenido micrografías con aumentos desde 500x a 10000X en formato .dm3, el cual se ha procesado a formato .tif añadiendo además la escala de tamaño.

Además, se usó el siguiente material:

- Micropipeta (0.2 a 1000 μL) y puntas (0.5 a 10 μL)
- Pinza relojera de 11 cm recta.
- 3 rejillas de cobre recubiertas con una película de carbono tipo B. (200 mesh Cu).

- Papel de filtro.
- Caja de rejillas con pozos con forma de diamante para 50 muestras.

4.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Posterior al proceso de síntesis y recubrimiento, se obtuvieron NPs de Fe_3O_4 y NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ las cuales fueron caracterizadas mediante un difractómetro con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) SmartLab Rigaku (figura 4.10) bajo condiciones ambientales, debido a que es una de las técnicas más usadas en la caracterización estructural puesto que permite obtener información tal como estructuras cristalinas, tamaño de grano, identificación de fases, entre otros. Al incidir un haz de rayos X sobre una estructura cristalina, se puede conocer su ordenamiento periódico a través de la interferencia generada por la radiación incidente sobre los átomos del material.



Figura 4.10: Difractómetro de Rayos X-SmartLab RIGAKU del LINAN IPICYT. Imagen tomada de la página web del LINAN http://www.linan-ipicyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html, accesada 8 marzo 2022.

La interferencia generada es de tipo constructivo produciendo diferentes reflexiones con direcciones e intensidades específicas, estas reflexiones reciben el nombre de reflexiones de

Bragg.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia entre los planos atómicos hkl y θ es el ángulo de difracción respecto al plano en el cual se logra una interferencia constructiva. Para identificar las fases presentes en un difractograma obtenido a partir del análisis de difracción por rayos X de una muestra se utiliza la información de la intensidad de los picos y la ubicación de estos en el eje 2θ . Posteriormente estas medidas son comparadas con bases de datos como Crystallography Open Database (COD) en donde se encuentra la información reportada de materiales analizados. El método de Rietveld es una técnica utilizada para ajustar un difractograma experimental a partir de un difractograma de referencia, adaptando las intensidades de las diferentes reflexiones del parámetro de difracción teórico. Dicho ajuste se lleva a cabo empleado la aproximación de mínimos cuadrados. Con la implementación de esta técnica se pueden encontrar los parámetros cristalográficos del material analizado [137].

Empleando el programa FullProf Suite se realizó el refinamiento con el fin de encontrar el porcentaje de cristalinidad en Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, así como sus parámetros cristalográficos. El tamaño promedio del cristal se estimó usando la ecuación de Scherrer:

$$\tau = K\lambda / (B * \cos \theta), \quad (4.2)$$

donde K es el factor de forma con un valor de 1, λ es la longitud de onda (0.154 nm), B es el ancho a la altura media (FWHM, Full Width Half Maximum por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de Bragg [138]. Para la preparación de las muestras previa a su análisis, fueron secadas a 60°C durante 24 h y posteriormente pulverizadas por medio de un mortero de ágata. Las muestras en polvo fueron recolectadas y colocadas en un porta muestras hasta recubrir una superficie de 1 cm^2 para ser analizadas. Por otro lado, las muestras textiles fueron recolectadas a través de "trozos de hilos" de 1 cm de longitud y apilados consecutivamente hasta llenar esta superficie.

El material empleado fue el siguiente:

- Mortero de ágata.
- Micropipeta (100 a 1000 μL) y puntas.
- Vidrio de reloj.
- Balanza analítica.
- Desecador.

4.2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis estructural cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. El procedimiento de análisis se lleva a cabo cuando un haz de luz monocromático incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica, es decir cuando la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma (dispersión Rayleigh) en su mayor parte. Sin embargo, existe una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia [139]. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra.

Cuando la radiación atraviesa un medio transparente, las especies presentes dispersan una fracción del haz en todas direcciones. La difusión Raman es resultado del mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se asocian con la absorción infrarroja. De este modo, los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja [138]. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado.

En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado “estado virtual.” A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas, pero no todas, están presentes en el nivel vibratorio de energía más baja.

Dado que los estados virtuales no son estados reales de la molécula, sino que se crean cuando el láser interactúa con los electrones y causa polarización, la energía de estos estados está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. Después de la interacción la molécula puede relajarse de dos maneras:

1. Volviendo al estado energético inicial.
2. Regresar a un estado energético diferente. (Figura. 4.11)

En la primera, se libera una energía igual a la absorbida. Lo cual constituye a la dispersión elástica o de Rayleigh y proporciona una línea central fuerte en el espectro de dispersión. Sin embargo, una pequeña porción de la energía almacenada se transfiere a la muestra en sí, lo que estimula los modos de vibración.

El proceso de Rayleigh será el más intenso, ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta manera. No implica ningún cambio de energía y, en consecuencia, la luz vuelve al

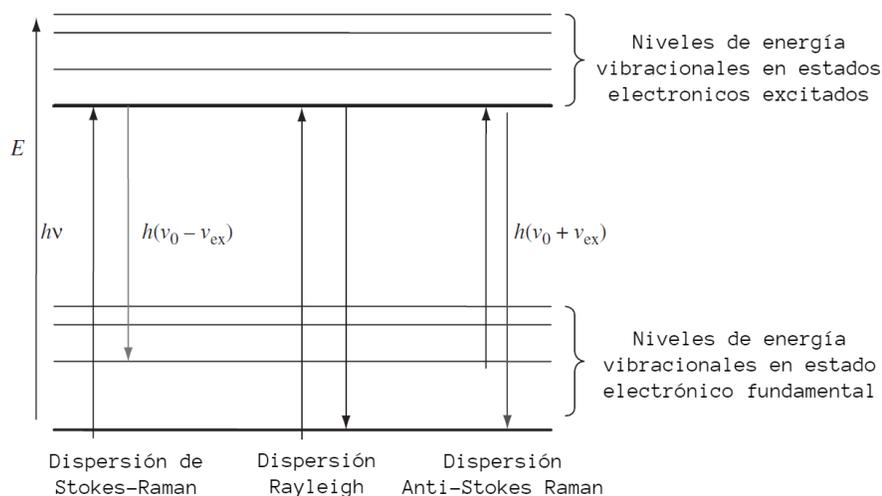


Figura 4.11: Diagrama para la visualización cualitativa en las dispersiones de resonancia en Raman. Figura adaptada de www.linan-ipicyt.mx/Micro Raman Renisahw.html, accesada 8 marzo 2022.

mismo estado de energía. Por otra parte, al no regresar al estado inicial, habrá un intercambio de energía, denominada dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Cuando la energía que se libera es menor que la que se absorbe, la longitud de onda aumenta y disminuye la frecuencia de la radiación esta dispersión recibe el nombre de Stokes. Si la molécula libera más energía que la que se absorbe, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes.

Las intensidades anti-Stokes son fuertemente dependientes de la temperatura, mientras que las intensidades de Stokes son solo débilmente dependientes de la temperatura. Por esta razón, la dispersión anti-Stokes rara vez se mide. Los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra que recolecte la luz dispersada, una rejilla de difracción para dividir la luz dispersada en longitudes de onda y un fotodetector para medir la luz dispersada conectado a una computadora para la obtención, registro y manipulación de los espectros Raman [130].

Para la medición se empleó el Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW que aparece en la Figura 4.12. Equipado con láseres de longitud de onda de 514 nm y 633 nm, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersada (cámara CCD).

Para su preparación de muestras fueron secadas a 60°C durante 24 h y posteriormente pulverizadas por medio de un mortero de ágata. Se colocaron en un trozo de cinta doble cara sobre un portamuestras de vidrio y posteriormente fue adicionada una pequeña cantidad de analito por medio de una espátula de plástico para evitar pérdidas por adherencia del



Figura 4.12: Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW del LINAN-IPICYT. Figura tomada de www.linan-ipicyt.mx/Micro Raman Renisahw.html, accesada 8 marzo 2022.

material.

En este caso, se usó el material siguiente:

- Portaobjetos de vidrio.
- Cinta doble cara transparente.
- Pinzas metálicas.

4.2.5. Caracterización Ultravioleta/Visible

La espectroscopia ultravioleta visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones que abarca una radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta cercana (UV) del espectro electromagnético, es decir, comprende la longitud de onda de entre 380 hasta 780 nm. La radiación que se absorbe por las moléculas de un material desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. [140] En la espectroscopia (UV/VIS) se pueden identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Por lo general es aplicada para determinar cuantitativamente los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Para este proyecto se emplea para determinar las cantidades de cierta sustancia, en el caso de este proyecto del oro, como trazas de metales en las nanopartículas sintetizadas y la concentración de estas. [141]

Se empleó un espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-Vis con sencillez de uso y menor ruido electrónico, como el que se aprecia en la Figura 4.13, que permite mejorar el rango fotométrico mayor calidad de datos. Está conformado por una lámpara de Xenon y realiza una adquisición ultra rápida de datos con un barrido del intervalo de longitudes de onda completo (entre 190 y 1100 nm) en menos de 3 segundos.



Figura 4.13: Espectrofotómetro UV VIS CARY 60 del Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina CICSaB-UASLP.

Para la preparación de las muestras previa a su análisis fue necesaria una dilución en agua desionizada a partir de las síntesis preparadas. Pasando de una muestra saturada con una coloración morada oscura a un tinte rosa muy claro. Se diluyeron muestras en concentración 1/10 ml de solución en agua desionizada para obtener soluciones cercanas a la transparencia. Las condiciones de trabajo fueron con un rango espectral de 190 nm a 1000 nm y un valor de resolución medio.

En este caso, se usó el material siguiente:

- Tubos de vidrio cilíndricos de 1 cm de paso óptico.
- Micropipeta (100 a 1000 μL) y puntas.
- Gradilla metálica.

4.2.6. Caracterización magnética

Para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales fabricados se utilizó la magnetometría de muestra vibrante como técnica de caracterización.

En el LINAN - IPICYT se cuenta con el sistema de medición de propiedades físicas o PPMS (por sus siglas en inglés; Physical Property Measurements System) modelo DynaCool de la empresa Quantum Design.

La plataforma PPMS utiliza la magnetometría de muestra vibrante o VSM (del inglés, Vibrating Sample Magnetometer). Esta variante de magnetometría basa su principio de funcionamiento en la ley de Faraday, y consiste en la medición del voltaje inducido en un arreglo de bobinas debido al cambio de flujo magnético en su interior. Este cambio de flujo es ocasionado por el movimiento relativo entre una muestra magnética y unas bobinas.

Para la descripción básica del método retomamos lo más importante de referencias disponibles [65, 142]. En la figura 4.14 se muestra en forma esquemática la configuración básica de un magnetómetro VSM.

Este sistema mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético aplicado. Para esto, se tiene primeramente la fuente del campo magnético aplicado que es un electroimán que genera un campo homogéneo y uniaxial entre sus polos. La muestra colocada entre dichos polos es montada en un porta muestras que esta acoplado a una unidad de vibración encargada de mover de manera periódica la muestra de manera lineal. El VSM utiliza un conjunto de bobinas de detección en las cuales se induce un voltaje debido al movimiento de la muestra.

La muestra se puede considerar como un dipolo magnético con magnetización (m), que oscila periódicamente a lo largo del eje en el que esta suspendido y perpendicular al campo magnético, como se muestra en la figura 4.14. Al variar el campo magnético se produce un cambio en la magnetización de la muestra y por ende en el voltaje inducido.

Recordando que la fuerza electromotriz ε en un circuito cerrado es igual a la variación del flujo de inducción ϕ del campo magnético que lo atraviesa por unidad de tiempo, $\varepsilon = -d\phi/dt$, la amplitud del voltaje inducido (ε) se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = -\frac{d\phi}{dt} = mAfb. \quad (4.3)$$

Donde A es la amplitud de oscilación, f la frecuencia de oscilación y b un factor que depende del número de vueltas, área de la bobina y posicionamiento con respecto a la muestra.

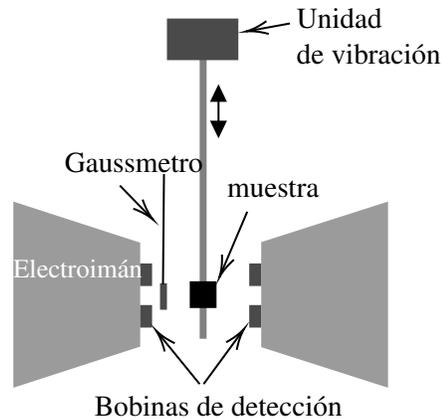


Figura 4.14: Esquema de la configuración básica de un magnetómetro de muestra vibrante, adaptado de [65].

El campo magnético uniforme es aplicado mediante un electroimán que está conectado a una fuente de corriente que permite variar el valor del campo. El campo magnético generado por el electroimán se mide mediante un gaussmetro que posee un mecanismo de control por retroalimentación.

La medición consiste entonces en usar el voltaje inducido para calcular el valor de la magnetización de la muestra para diferentes valores del campo magnético aplicado, los cuales son obtenidos a partir de la lectura del gaussmetro. Estos valores permiten guardar las coordenadas (M_i, H_{Ai}) , a partir de las cuales se puede conocer la variación de la magnetización o de la susceptibilidad en función del campo aplicado.

El sistema PPMS usa un motor para mover la muestra. Durante la medición el motor sube y baja la muestra en una trayectoria lineal con una frecuencia de 40 Hz. Para esta medición las muestras son colocadas en un tubo porta muestras que es magneticamente neutro (no aporta señal alguna a la medición)

Para el presente estudio se midieron los ciclos de histéresis a temperatura ambiente (300 °K) usando un campo máximo de ± 2 Teslas (20 kOe) y solo se analizaron los ciclos utilizando la magnetización normalizada $m_i = M_i(H_i)/M_s$, donde M_s es la magnetización de saturación.

Al tratarse de partículas embebidas en hilos, telas y textiles, no se espera que las muestras exhiban una anisotropía magnética. En este caso suponemos que las muestras son isotrópicas por lo que no es necesario hacer consideraciones especiales referente a la orientación de la muestra con respecto a la dirección del campo aplicado y para obtener una caracterización útil y significativa, solo se necesita la medición de un ciclo a temperatura ambiente.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Nanopartículas core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$

En la primera etapa del presente trabajo nos enfocamos en desarrollar un protocolo de síntesis para fabricar nanopartículas de tipo core-shell de magnetita recubierta con Oro. Con este fin se adaptó un protocolo reportado en la literatura, el cual ha sido presentado en el capítulo anterior. En resumen, el protocolo empieza con la síntesis de las NPs de magnetita las cuales en un paso posterior son recubiertas con Oro. Idealmente, las partículas deben mostrar simultáneamente las propiedades magnéticas de la magnetita así como las propiedades opto-electrónicas del recubrimiento de Oro.

Después de la síntesis de NPs de magnetita y su posterior recubrimiento con Oro las partículas son recuperadas en solución. Con el fin de verificar su respuesta magnética se ha colocado un imán permanente en proximidad tal y como aparece en la Figura 5.1 (a). Lo primero que se verifica en cuánto se acerca la solución al imán es la evidente respuesta de las partículas que migran hacia la zona mas cercana al imán tal y como se visualiza en Figura 5.1 (b). Con lo que se demuestra que las NPs poseen una respuesta a la acción de un campo magnético aplicado, tal y como esperábamos.

Una vez verificada la obtención de las nanopartículas core-shell se buscó profundizar en análisis a fin de valorar las propiedades morfológicas y estructurales del material sintetizado.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización morfológica y estructural que se han realizado hasta el momento.

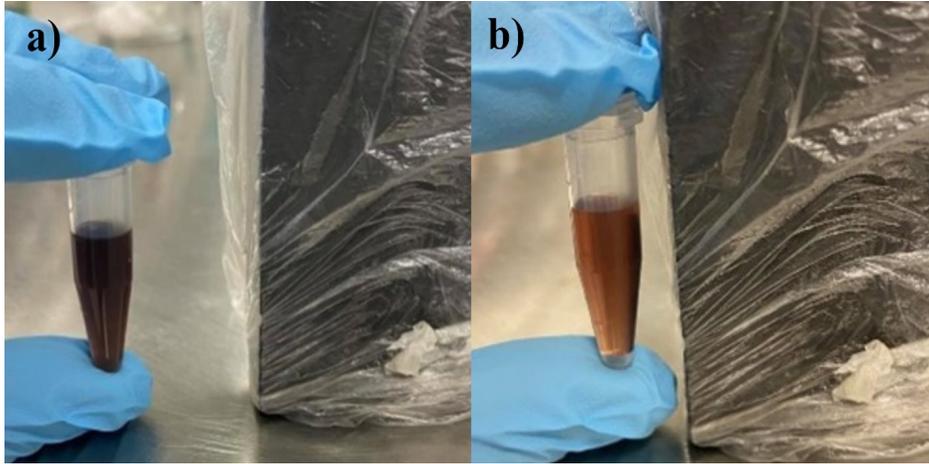


Figura 5.1: Vial 1 mL de solución de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (a) y a proximidad con un imán durante 180 segundos (b).

5.1.1. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de transmisión

Se tomaron microfotografías por medio del microscopio electrónico de transmisión con el fin de evaluar la morfología, dispersión y homogeneidad del material generado, el cual se dispersó en rejillas de cobre con 300 mesh para su análisis.

En la Figura 5.2(a-e) se observan microfotografías de magnetita en polvo sin recubrimiento mediante la técnica de Contraste claro. Estas primeras imágenes se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión JEM-JEOL-2100, que puede trabajar a diferentes voltajes. Sin embargo con este equipo no se pudo trabajar con las técnicas de Contraste Z ni análisis de composición EDX.

Como se puede ver en las microfotografías, se han obtenido nanopartículas cuya geometría es relativamente esférica aunque vemos que si hay diferencias entre partículas. Por otra parte, también vemos que hay una dispersión de tamaños, sin embargo se puede ver que los diámetros se mantienen en el rango de los 20 nm. Este tipo de morfologías así como tamaño promedio es consistente con el método de síntesis empleado, sobre el cual numerosos reportes coinciden con las características observadas en nuestras partículas.

A continuación con la Figura 5.2 (c) se realizó un tratamiento mediante el software Gatan Digital Micrograph en donde se obtuvo la distancia interplanar de las fases cristalinas presentes. El procedimiento inicia con la selección de la zona que se desea analizar, en este caso es la zona limitada por el cuadrado punteado en la Figura 5.3 (a). A esta zona se le calcula la transformada rápida de Fourier, obteniendo el patrón mostrado en la figura 5.3 (b). Posteriormente en este patrón ubicamos y seleccionamos el patrón de difracción de Laue y

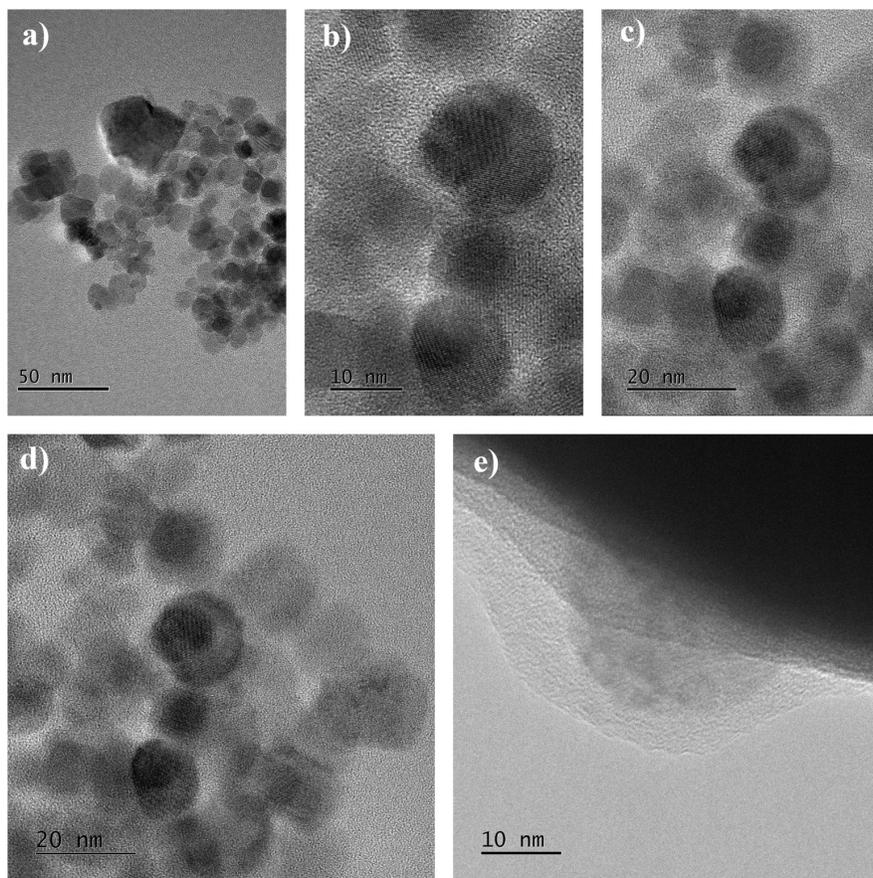


Figura 5.2: Imágenes obtenidas a partir del Microscopio electrónico de transmisión de una muestra de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con dos recubrimientos de oro en diferentes zonas (a-e).

aplicamos la mascara, Figura 5.3 (c). A continuación aplicamos la transformada inversa de Fourier obteniendo así la imagen mostrada en la Figura 5.3 (d). En esta figura se hace una selección, rectángulo verde en la imagen, a partir del cual se genera el histograma mostrado en la Figura 5.3 (e) a partir del cual se obtiene la distancia interplanar.

La distancia interplanar del área marcada en Figura 5.3 (c), la cual equivale a 2.53 \AA , correspondiente al plano (311) del Fe_3O_4 , según las cartas JCPDS No. 75-1609. Por su parte, se muestra el patrón de difracción de esta misma nanopartícula, confirmando así su naturaleza cristalina.

Se llevó una licueta de NPs de magnetita al microscopio electrónico de transmisión del LINAN. Se obtuvieron imágenes con el detector de Contraste Z tal y cómo se aprecia en la Figura 5.4 en el que se pueden alcanzar a visualizar el conglomerado de NPs magnéticas de magnetita. Así como su aparente diámetro promedio menor a 15 nm , en base a estimaciones realizadas con el software Image J.

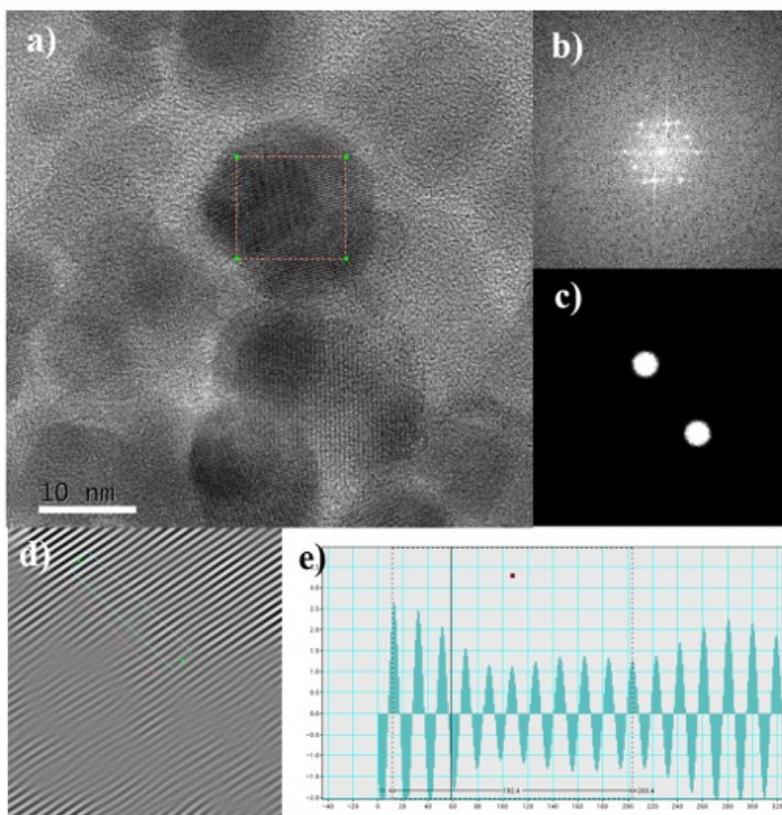


Figura 5.3: Tratamiento de los planos de difracción para obtener la distancia interplanar de las fases cristalinas presentes (a), espacio recíproco (b), máscara al espacio recíproco (c), transformada inversa al espacio recíproco (d), histograma de distancias interplanares (e).

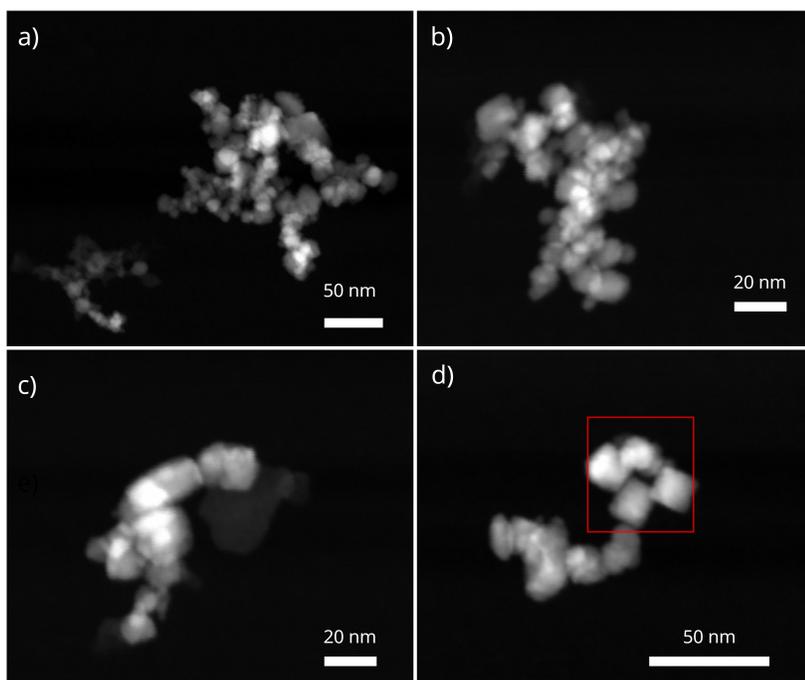


Figura 5.4: Micrografías de TEM obtenidas con el detector de Contraste Z de nanopartículas de Fe_3O_4 .

5.1.2. Caracterización estructural por difracción de Rayos X

La estructura cristalina de las NPs de Fe_3O_4 con y sin recubrimiento se caracterizó por difracción de rayos X. En los patrones de difracción obtenidos se determinó que el polvo del analito está compuesto por dos fases diferentes: magnetita y maghemita en la Figura 5.5 (a-c), las líneas verticales corresponden a las posiciones reportadas en los datos de COD (1011032) y (9006318) correspondientes a magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) respectivamente. Los analitos muestran un buen ajuste con los valores de espaciado d en la red cristalina de picos significativos. El difractograma de la forma cúbica de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es semejante al de (Fe_3O_4) con algún cambio de línea hacia ángulos más altos [74, 143].

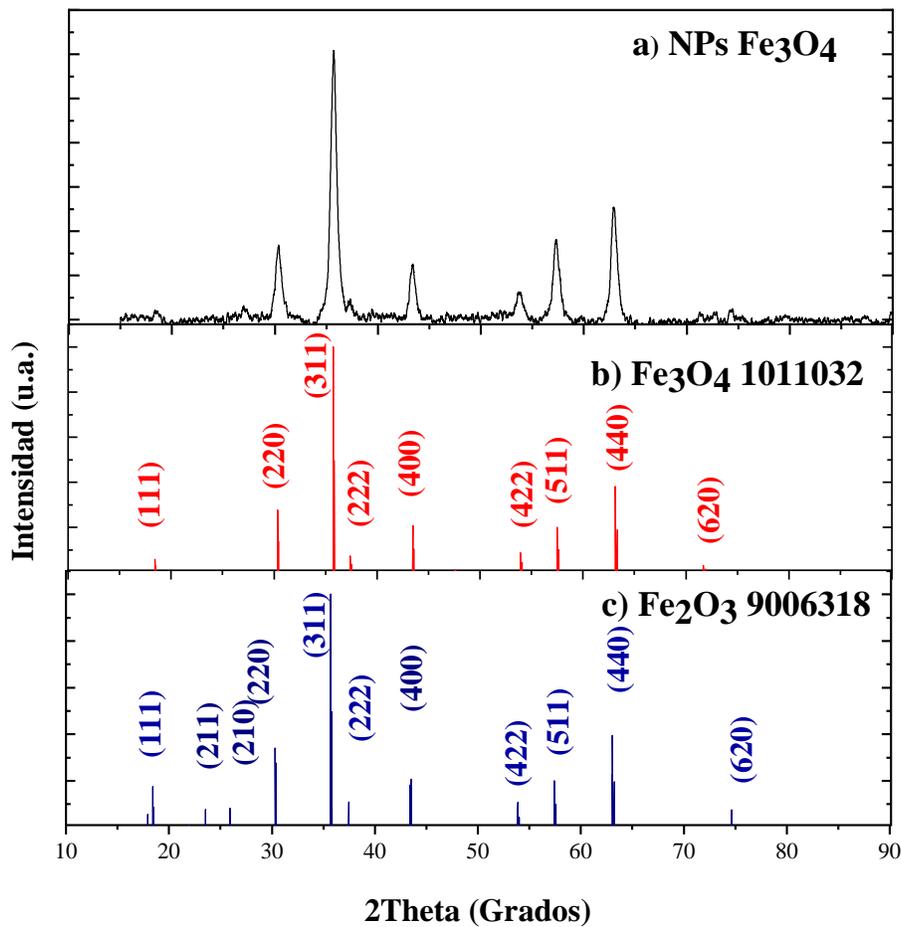


Figura 5.5: Difractograma de la muestra de NPs de Fe_3O_4 (a), comparada con los datos de COD (1011032) correspondientes a magnetita (Fe_3O_4) (b) y COD (9006318) maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (c).

Las señales de difracción que corresponden a Fe_3O_4 en 2θ están ubicados en la Figura 5.5 (b), en 18.45, 30.36, 35.47, 37.45, 43.4, 53.83, 57.40, 62.86 y 71.77 que corresponden a los planos de difracción (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) y (620) respectivamente. Para el caso de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la Figura 5.5 (c), están ubicados en 18.40,

23.64, 25.96, 30.27, 35.77, 37.43, 45.53, 53.76, 57.40, 63.01 y 74.68 que corresponden a los planos de difracción (111), (211), (210), (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) respectivamente, indicando que ambas fases forman un óxido estructurado cúbico de tipo espinela característico de estos materiales.

Una vez que se tienen bien identificada su caracterización estructural y las fases de óxido de hierro presentes en la muestra de NPs magnéticas se caracterizó la muestra de NPs core-shell. Como se puede apreciar en la Figura 5.6 (b) se muestra un difractograma muy parecido a la muestra del óxido de hierro. Sin embargo, aparecen cambios en las intensidades y se añaden algunas señales no presentes anteriormente. Estas señales, pertenecientes al Oro se alcanzan a apreciar en el difractograma de la Figura 5.7 (c) están ubicados en que corresponden a los planos de difracción (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente. El difractograma con los picos de difracción de Au y Fe_3O_4 validaron que corresponde a una estructura compuesta de NPs ($\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$).

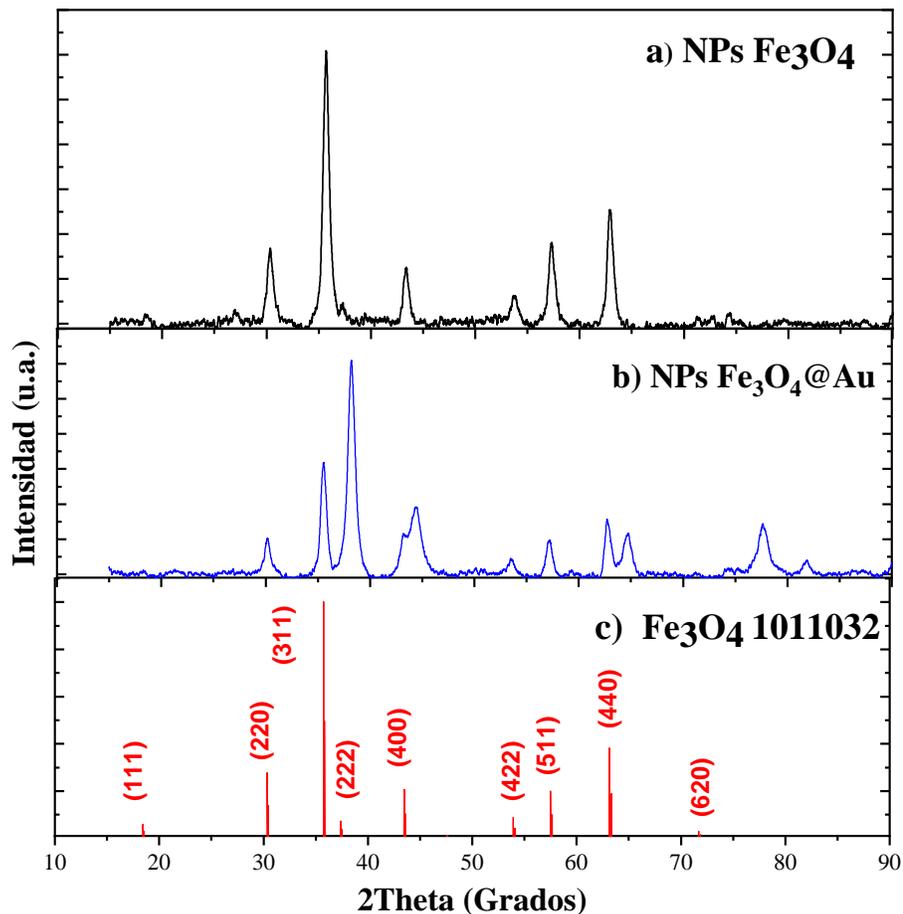


Figura 5.6: Difractograma de NPs de Fe_3O_4 (a), comparada con NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (b) con sus picos de difracción de acuerdo con los COD (1011032) (c).

Existen diversos softwares donde se realizan refinamientos para verificar los parámetros cristalográficos de los materiales analizados. A pesar de que sea el mismo material, por ejem-

plo, la magnetita Fe_3O_4 . Varían sus picos de difracción y planos de difracción observados con los difractogramas debido a factores estructurales como la temperatura, la polarización o el factor de estructura; factores instrumentales, como la intensidad del haz de la fuente, el ancho de la rendija; factores de la muestra, que incluyen los tamaños y orientación de los cristales y factores en la medición como el método para la medida del área de los picos, la obtención del fondo o el suavizado. Por lo mismo se tienen que tomar referencias bien marcadas y ajustarlas a través de estos programas para verificar el nivel de ajuste con el difractograma obtenido a partir de la muestra a medir. Los parámetros empleados para refinamiento fueron los COD (9008664), (1011032) y (9012692) para el Au, Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respectivamente [144, 145]. Este refinamiento ocurre a partir de un proceso de mínimos cuadrados obtenido a 100 iteraciones variando los factores de escala y parámetros de red hasta llegar a una chi-cuadrada lo más cercana al valor de 1.

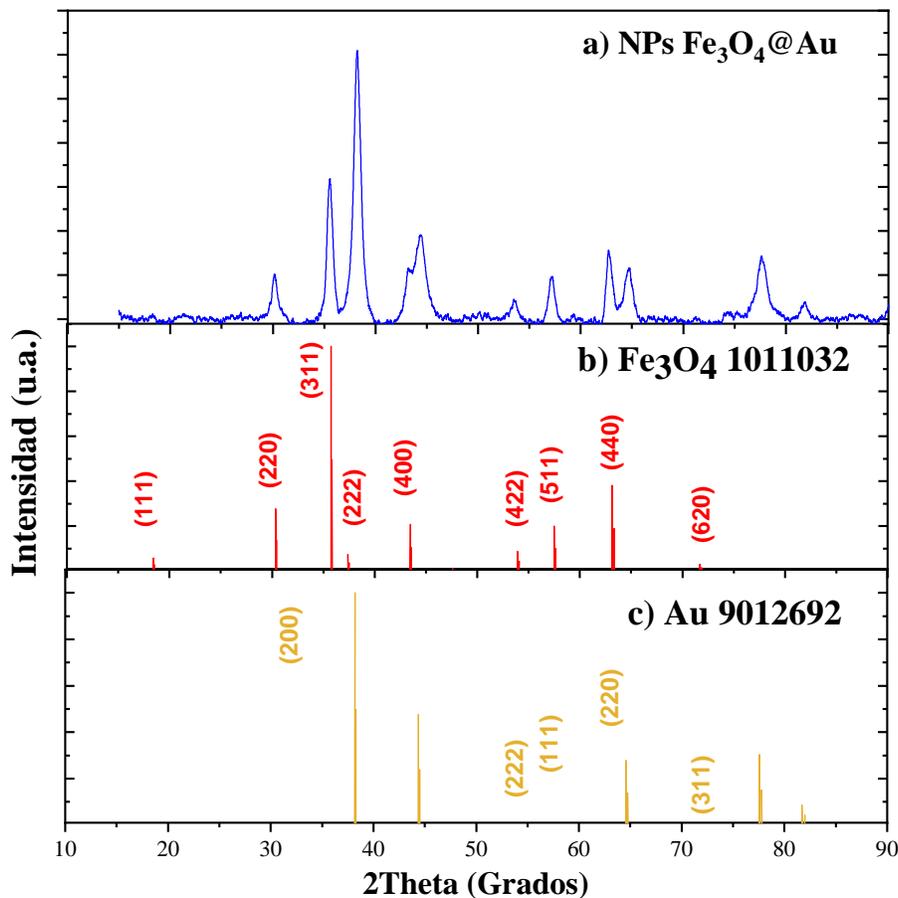


Figura 5.7: Muestra de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ (a), con sus picos de difracción de acuerdo con los COD 1011032 (b) y 9012692 (c).

La conversión de Magnetita a Maghemita es usual en la naturaleza, por ser estas dos fuentes minerales de Hierro abundantes en la tierra. En casi todos los tipos de rocas donde se producen óxidos de Hierro, la sustitución mutua de Magnetita y Maghemita se lleva a cabo a través de reacciones redox (reducción-oxidación) y reacciones hidrotérmicas en medios

acuados. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contiene tan solo Hierro con un estado de oxidación Fe^{3+} (férrico) lo que la hace estable ante la presencia de Oxígeno, pero se reduce a Magnetita en presencia de Hidrógeno o materia orgánica. Por su parte la Magnetita contiene Hierro en dos estados de oxidación Fe^{3+} y Fe^{2+} (férrico y ferroso) siendo más inestable en presencia de Oxígeno, produciendo su transformación a través de una reacción de oxidación a Maghemita [146].

5.1.3. Espectroscopia Raman

Se caracterizaron muestras de NPs de Fe_3O_4 y de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ mediante la Espectroscopía Raman y se analizó la presencia de sus modos vibracionales para la posible identificación de las fases presentes del óxido de hierro.

Los modos vibracionales se ven reflejados a partir del tipo de material y su estructura cristalina, de la interacción con el láser y la longitud de onda a la que trabaja así como del tiempo de muestreo. Estos factores repercuten en los diferentes tipos de dispersión de energía que se genera para una muestra.

La magnetita posee una estructura del tipo espinela donde sus modos de vibración para la primera zona de Brillouin son:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_{1g} + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u} \quad (5.1)$$

Si las vacancias de la estructura de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se encuentran distribuidas alea-

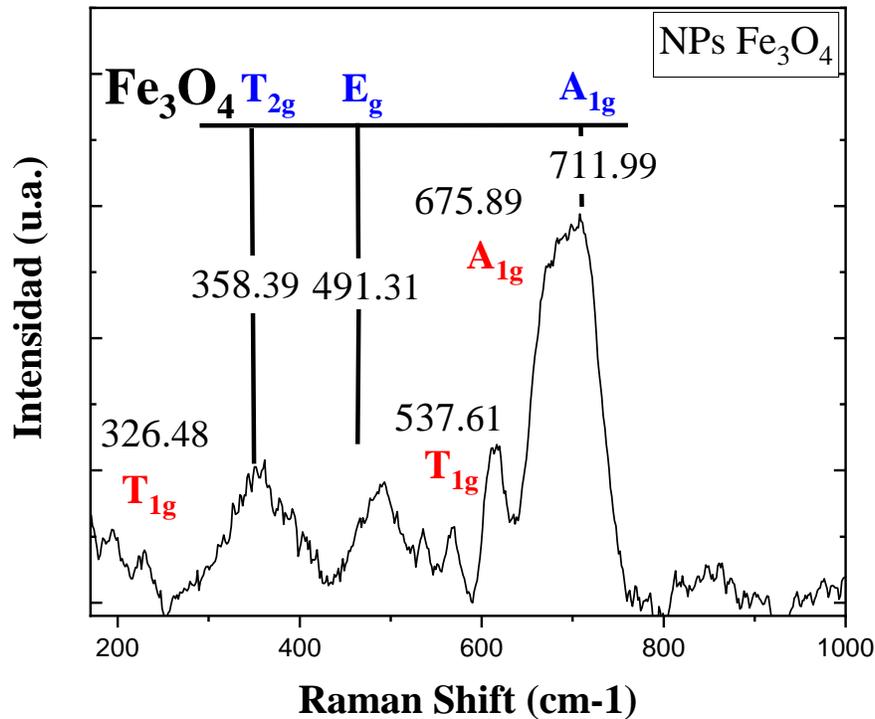


Figura 5.8: Espectro medio Raman en el rango de 1000 a 200 cm^{-1} de NPs de Fe_3O_4 con los modos de vibración de la magnetita en rojo y maghemita en azul

toriamente, la estructura también forma una simetría espinela. Los modos para la primera Zona de Brillouin para esta son los mismos que para la magnetita, pero se presentan con variantes en sus longitudes de onda. Por su parte la hematita al conformar una estructura cristalina del tipo hexagonal presenta modos en su primera Zona de Brillouin muy diferentes a la magnetita y maghemita como los que aparecen a continuación:

$$\Gamma_{vib} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad (5.2)$$

La mayoría de los modos vibracionales que corresponden a este tipo de material se vuelven ópticamente silenciosos. Sin embargo, en el espectro de la Figura 5.8 se presentan $A_{1g} + T_{2g} + E_g$ que corresponden a la maghemita y $A_{1g} + 2T_{1g}$ para el caso de la magnetita. En el espectro de la Figura 5.9 se presentan $T_{2g} + E_g$ que corresponden a la maghemita, T_{1g} para el caso de la magnetita y $A_{1g} + E_g$ en la hematita.

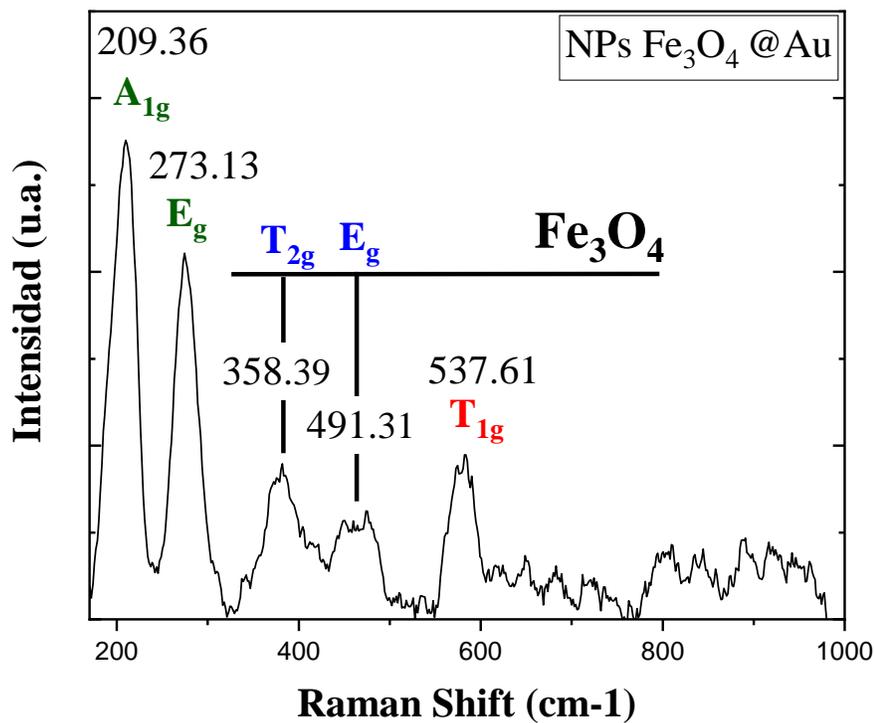


Figura 5.9: Espectro medio Raman en el rango de 1000 a 200 cm⁻¹ de NPs de Fe₃O₄ con los modos de vibración de la magnetita en rojo y maghemita en azul

En los resultados obtenidos por espectroscopia Raman para las NPs, puede observarse en la Figura 5.8 una banda intensa a 675.89 cm^{-1} , la cual puede atribuirse al modo de vibración A_{1g} de estiramiento simétrico de átomos de oxígeno a lo largo del enlace Fe-O es correspondiente a la fase Fe_3O_4 . Las MNPs se encuentran compuestas principalmente

por magnetita (Fe_3O_4) pero por medio de convoluciones se pueden obtener que también se encuentra presente ligeramente la fase de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Tal y como se había expuesto anteriormente en difracción de rayos X. De acuerdo con las otras señales presentes en los espectros, diversas investigaciones señalan que las bandas localizadas alrededor de 711.99 (A_{1g}), 491.31 (T_{2g}) y 358.39 (E_g) cm^{-1} son asociadas con($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). [24,25]

5.1.4. Espectroscopia UV-Visible

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de metales nobles se deben a las vibraciones plasmónicas de los electrones en sus superficies o resonancia plasmónica. [140]

La Figura 5.10 muestra los espectros de absorción de dispersiones de agua de nanopartículas de Au, Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$. Las nanopartículas iniciales tenían las siguientes características espectrales: las NP de Fe_3O_4 no tenían bandas de absorción en el visible, y las NP de Au daban una banda de resonancia de plasmón a $\lambda = 525$ nm. En el espectro de absorción de una muestra de dispersión de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ NP, se puede ver un pico de absorción difuso centrado en 550 nm, que puede servir como un signo de la existencia de oro nanométrico en la muestra. [141]

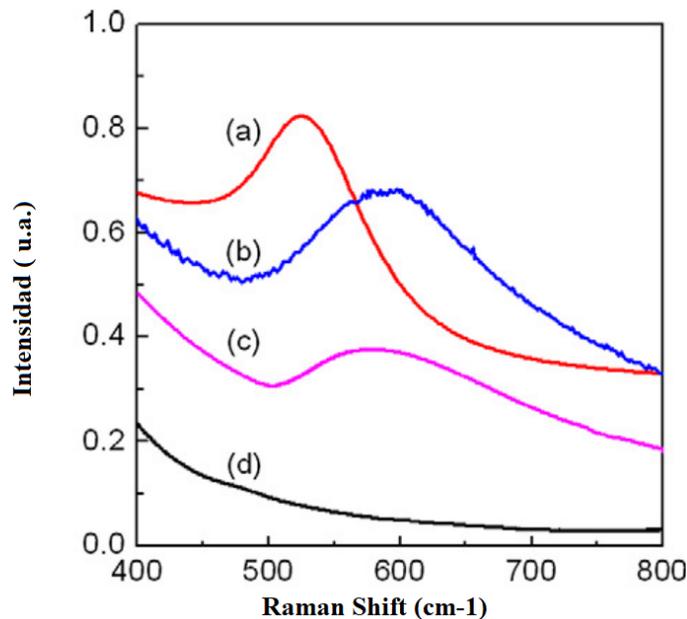


Figura 5.10: Espectros UV-VIS de diferentes nanopartículas dispersas: (a) nanopartículas de Au, (b) nanopartículas híbridas de núcleo-cubierta $\text{Au}@Fe_3\text{O}_4$, (c) nanopartículas de núcleo-cubierta de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, (d) nanopartículas de Fe_3O_4 . Imagen adaptada de [140].

Se ha caracterizado la respuesta a la radiación UV-Vis de las muestras. Los espectros de absorción de UV-VIS en la dispersión de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ se muestran en la Figura 5.11 (a-c) variando los niveles de recubrimiento tal y como se mencionó en la metodología. En cada caso se midieron cuatro espectros. Los espectros de absorción se incrementaron con la disminución de la longitud de onda en el rango de 800-300 nm de acuerdo con como aparece en la literatura.

Conforme se iba incrementando el recubrimiento con Au se observaron notablemente como alrededor de 530 nm el pico de absorción aumentaba, lo que indica que los cascarones de Au se iban formando por el método de síntesis que se realizó. Los espectros de absorción de las nanopartículas presentan una banda ancha fuerte, que está ausente en metales en estado compacto. Esta banda está relacionada con la excitación colectiva de electrones de conducción por plasmones de superficie, es decir, la luz incidente. La aparición de una banda de resonancia de plasmón es una prueba directa de la formación de nanopartículas de oro en el sistema [147, 148]. En el espectro de absorción de una muestra de dispersión de NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$, se puede ver un pico de absorción difusa centrado en 530 nm, que puede servir como un signo de la existencia de oro de tamaño nanométrico en la muestra.

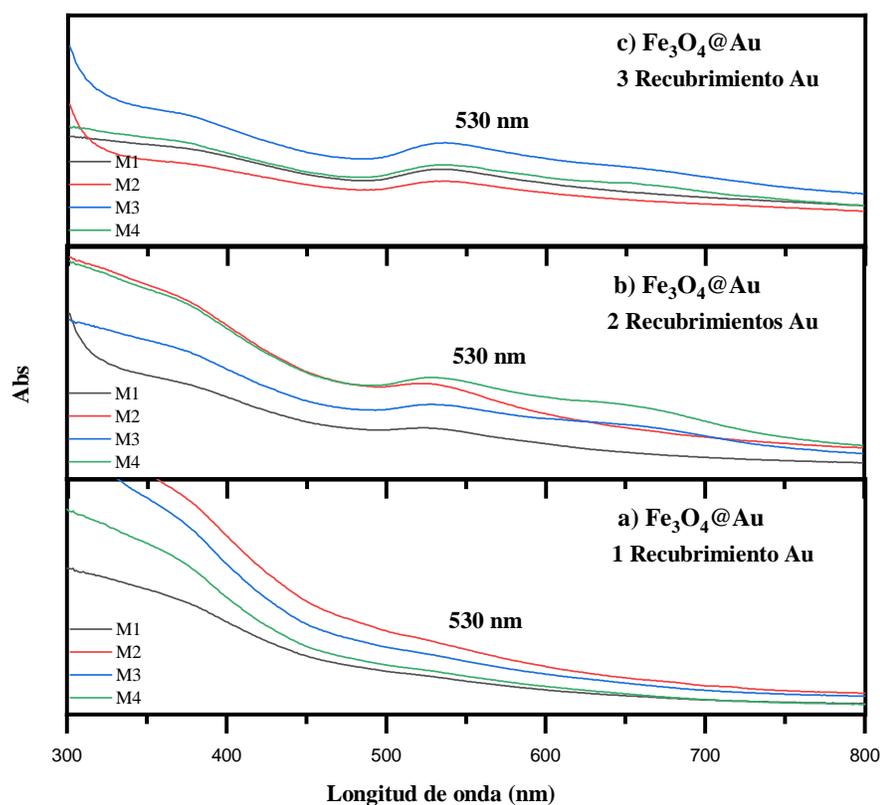


Figura 5.11: Espectro de absorción Ultravioleta-visible para NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ con 1 recubrimiento (a), 2 recubrimientos (b) y 3 recubrimientos (c). Para cada caso se presentan cuatro mediciones.

Por motivos de contingencia sanitaria, el acceso a equipos de laboratorio como la centrifugadora era muy limitado y los tiempos de uso para las muestras que se generaban eran largos por lo que se realizaron los lavados mediante separación magnética. En la Figura 5.12 (a,b) se observa el espectro de absorción ultravioleta-visible comparando las capas de recubrimiento de oro a las NPs magnéticas realizando los lavados para retirar los excedentes y desechos de la síntesis usando centrifugación Figura 5.12 (b), como empleando separación magnética con un imán permanente de NdFeB Figura 5.12 (a).

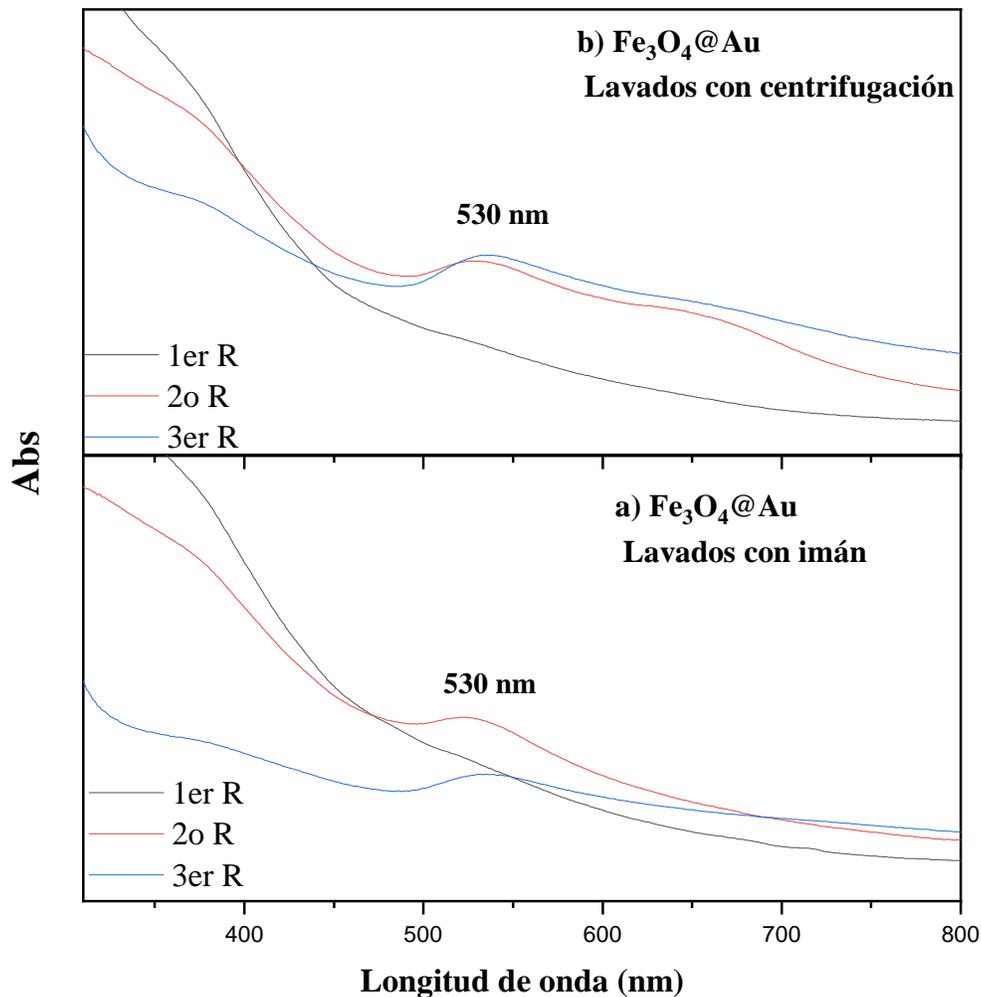


Figura 5.12: Espectro de absorción UV-Vis de NPs Fe₃O₄@Au con 1, 2 y 3 recubrimientos, pero variando el método de lavado ya sea con el campo magnético de un imán permanente (a) o con centrifugación (b).

Como resultado de esto podemos observar que sin importar el método de lavado de las muestras para la síntesis se puede corroborar el aumento en la presencia del oro y la susceptibilidad magnética de estas. Dependiendo del objetivo que se tenga, la disponibilidad de equipos dentro del laboratorio y la velocidad que se requiera en obtener las muestras se recomendaría el uso de una técnica u otra. Priorizando la centrifugadora si lo que se requiere es ahorrar tiempo.

5.2. Textiles magnéticos

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, en una segunda parte de este trabajo nos interesamos en adaptar la síntesis por co-precipitación química de NPs de magnetita para fabricar textiles magnéticos. En este caso nos interesamos en validar la metodología utilizando hilos y telas de diferentes materiales textiles comunes, como son hilos de algodón, de poliéster, estambre, hilo elástico así como tela de algodón, de poliéster y tela elástica.

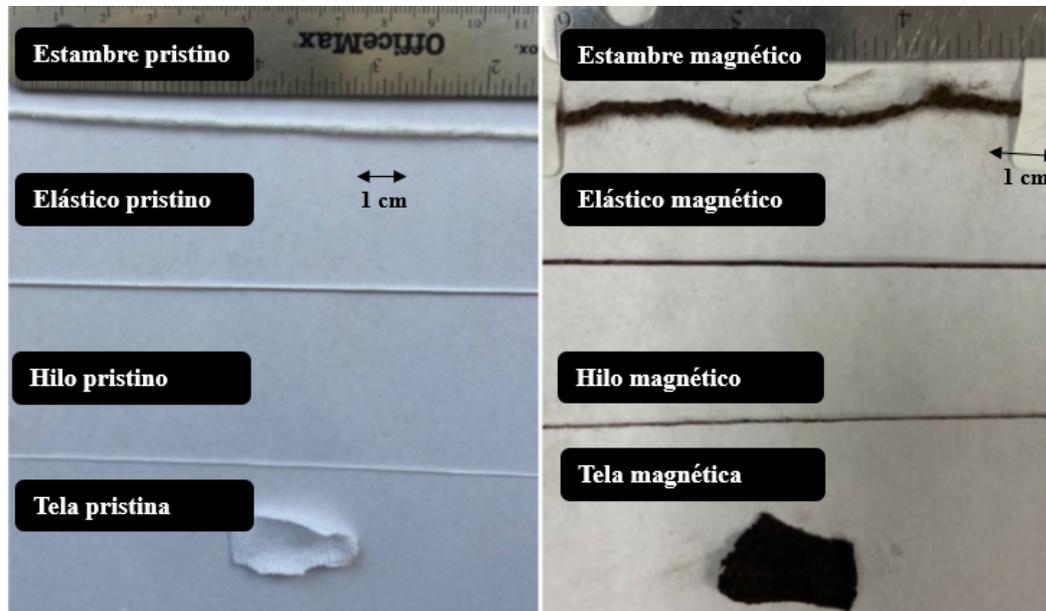


Figura 5.13: Textiles magnéticos que se funcionalizaron

5.2.1. Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido

Dentro de la síntesis de los textiles magnéticos se han desarrollado con diferentes concentraciones de sales de hierro en sus componentes iniciales variando su molaridad. Actualmente se tienen muestras elaboradas con 0.2 M, 0.1 M y 0.4 M.

Se puede apreciar en las micrografías de la Figura 5.14 (a,b) muestras de hilo prístino en dónde se alcanzan a ver la homogeneidad de las fibras individuales. Son estructuras delgadas y alargadas que poseen una morfología porosa que les permite entrelazarse unas con otras. Es esta misma cualidad un elemento importante que se contempla para la adherencia de las NPs magnéticas que se sintetizan.

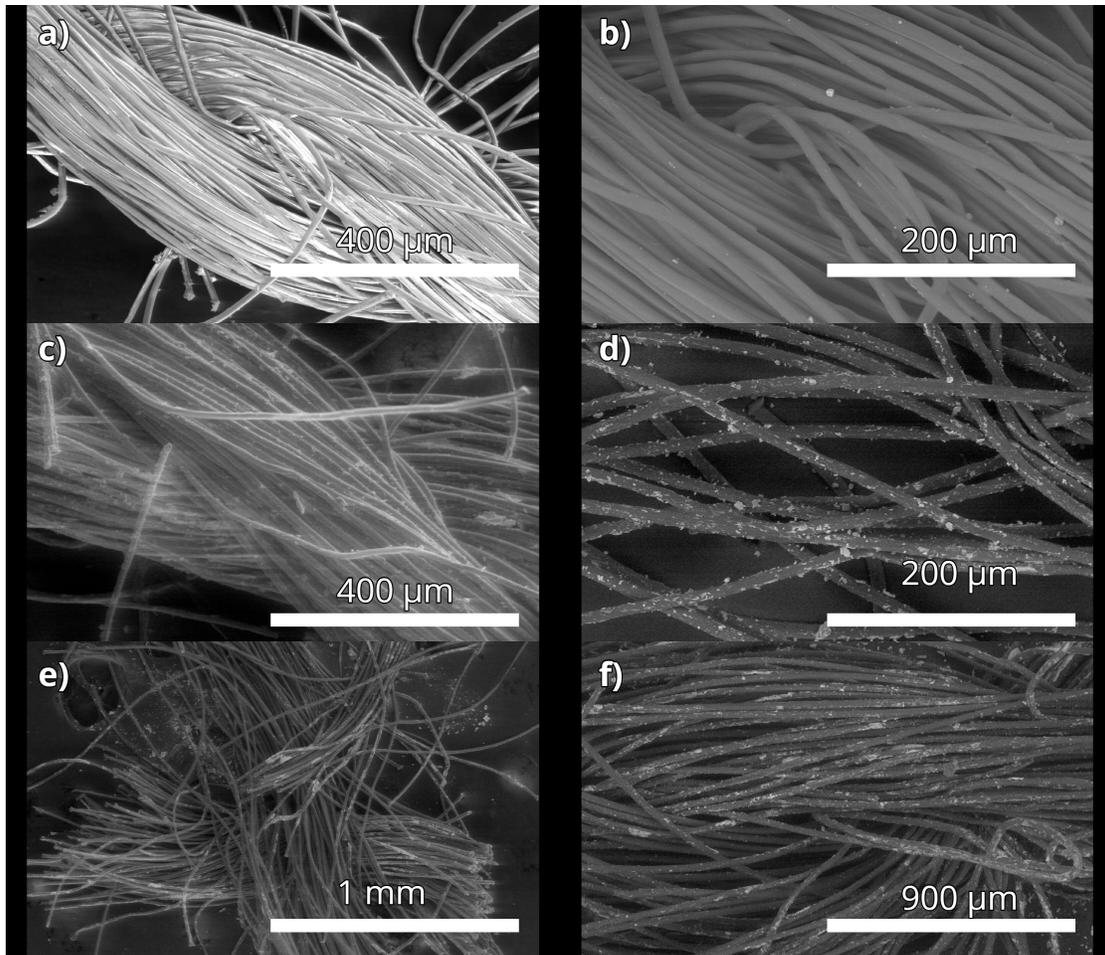


Figura 5.14: Imágenes SEM sobre hilo a 250 X SE (a), hilo a 500 X BSE (b), hilo magnético 0.2 a 250 X SE (c), hilo magnético 0.2 a 500 X BSE (d), hilo magnético 0.1 a 100X BSE-SE (e), hilo magnético 0.1 a 250 X BSE (f)

Para las Figuras 5.14 (c y d) se muestran las micrografías de de los hilos funcionalizados con las NPs. Se alcanzan a percibir visualmente en forma de puntos blancos que recorren la superficie de las hebras del hilo. Por la escala se concluye que son conglomerados de NPs para que sea posible esta apreciación. Sin embargo, el objetivo se alcanza de funcionalizar adecuadamente los hilos tanto en sus capas más externas como internas. En las Figuras 5.14 (e y f) podemos notar que aunque disminuya la concentración de componentes iniciales quedan después de los lavados una buena cantidad dispersa de NPs magnéticas sobre el hilo.

En la Figura 5.15 (a y b) se pueden apreciar las micrografías obtenidas para el caso del elástico que fue el segundo recipiente trabajado. Al ser un material compuesto entre algodón, licra y otros materiales sintéticos posee una estructura más rígida y que sufre una descomposición menor posterior a la preparación de las muestras. Tiene un orden homogéneo en sus fibras y un diámetro proporcional entre ellas.

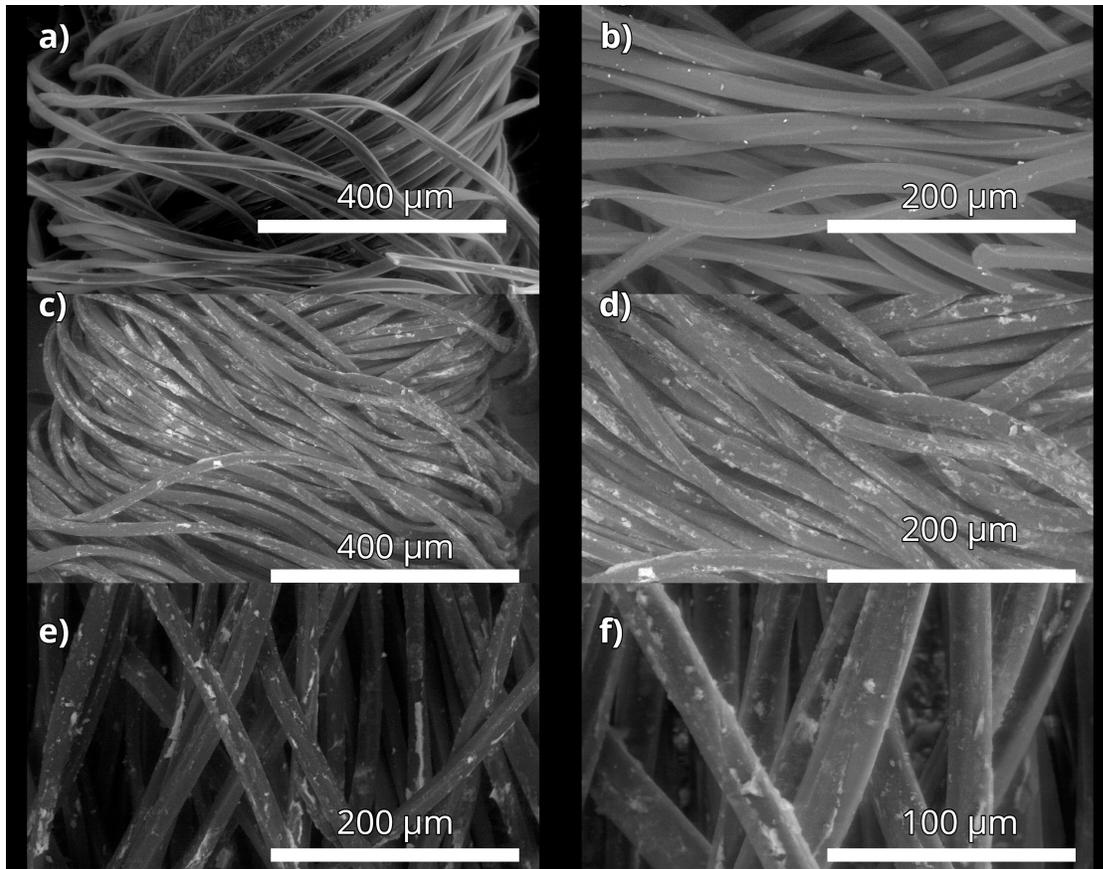


Figura 5.15: Imágenes SEM sobre elástico a 250 X SE (a), elástico a 500 X BSE (b), elástico magnético 0.2 a 250 X BSE (c), elástico magnético 0.2 a 500 X BSE (d), elástico magnético 0.1 a 500X BSE-SE (e), elástico magnético 0.1 a 1000 X BSE.

Al momento de analizar la funcionalización con nuestra magnetita, se puede apreciar en las Figuras 5.15 (c y d) como nuevamente la dispersión de las NPs a lo largo de toda su estructura es uniforme y correcta para la concentración de 0.2 M. Sin embargo, la que muestra un mejor resultado en relación a la dispersión de las NPs y la ausencia de cúmulos es la concentración de 0.1 M cómo se puede apreciar en las Figuras 5.15 (e y f). Esto se atribuye a que en el recipiente donde se realiza la nucleación que es elástico, resulta el más moldeable macroscópicamente de los tres, y por lo tanto, ocurre un acomodo más homogéneo sobre las diferentes capas de las NPs.

Se ha mencionado que la morfología de la matriz en dónde se realiza la síntesis es uno de los principales factores al momento de esperar una adherencia correcta de las NPs. El tercer recipiente empleado fue el estambre y desde las Figuras 5.16 (a y b) podemos apreciar cómo las fibras son mucho más delgadas y por lo mismo existe un espacio vacío considerable entre unas y otras. Esto da como resultado que al funcionalizarlas, cómo se aprecia en las Figuras 5.16 (c-e), la funcionalización es menos homogénea y los cúmulos formados llegan a densidades mucho mayores.

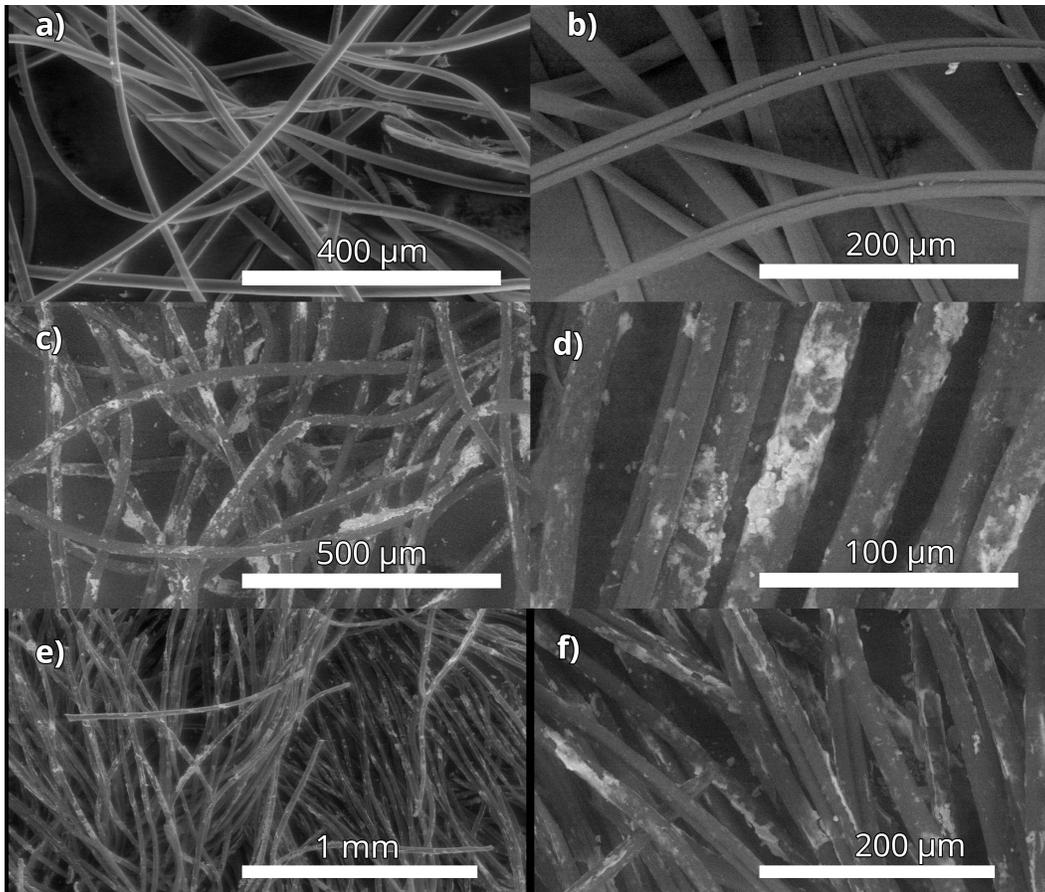


Figura 5.16: Imágenes SEM sobre estambre a 250 X SE (a), estambre a 500 X BSE (b), estambre magnético 0.2 a 250 X BSE (c), estambre magnético 0.2 a 1000 X BSE (d), estambre magnético 0.1 a 100X BSE-SE (e), estambre magnético 0.1 a 500 X BSE.

5.2.2. Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 5.17 se puede apreciar el difractograma de tres muestras de textiles magnéticos que se generaron: hilo, elástico y estambre magnético.

Para el caso del hilo, al ser conformado principalmente por algodón presenta sus picos característicos en 18.07 , 23.51 , 26.54 y 33.13° que corresponden a los planos de difracción de una muestra semicristalina de la celulosa (1-10), (110), (200) y (004) respectivamente; esto de acuerdo a su estructura de simetría monoclinica. Estos planos cristalinos se aprecian aún mejor en caracterizaciones de bajo ángulo [149, 150].

En la misma muestra se aprecian los planos de la magnetita alrededor de 30.36 , 35.47 , 43.40 , 53.87 , 58.90 y 62.87° que corresponden a los planos cristalinos (311), (222), (400), (422), (511) y (440) correspondientemente. Se alcanza a apreciar de igual forma el resto de

planos cristalinos para el elástico y el estambre. Es importante mencionar cómo las intensidades varían. Esto se atribuye a que la medición ideal de Rayos X es en muestras en polvo y las telas fueron colocadas en forma de hilos recortados con una dimensión de 1 cm cada una por lo que no es lo ideal. Aunque se visualiza la presencia de la magnetita es difícil apreciar su plano característico en (220) que no se encuentra en todas las muestras.

Los grados de cristalinidad varían fuertemente por sus condiciones de síntesis. Además de que al ser muestras textiles, poseen variaciones en su longitud y grosor de cada muestra, lo que repercute fuertemente en su medición. La caracterización por Difracción de Rayos X es una técnica idealmente para muestras en polvo.

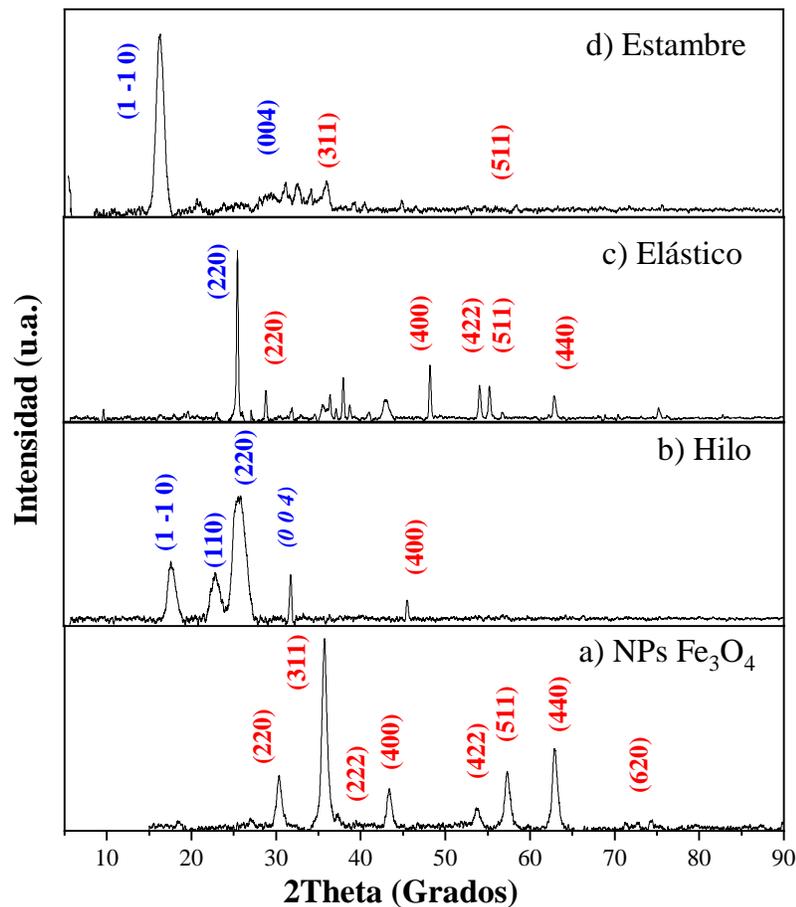


Figura 5.17: Difractograma de NPs de Fe₃O₄ (a), Muestra de hilo (b), elástico (c), y estambre magnéticos (d).

5.2.3. Espectroscopia Raman

Los materiales que poseen diferentes grados de cristalinidad, pero una composición nominalmente idéntica puede exhibir valores Raman diferentes. Las diferencias en el tamaño

de los cristalitas pueden resultar en cambios en el fonón, frecuencia del pico, ancho y simetría con las magnitudes que dependen de la dispersión de fotones y efectos inducidos por el estrés, entre otros. Por ejemplo, modificación de red inducida por defectos o impurezas, puede tener efectos similares sobre los espectros Raman. [151]

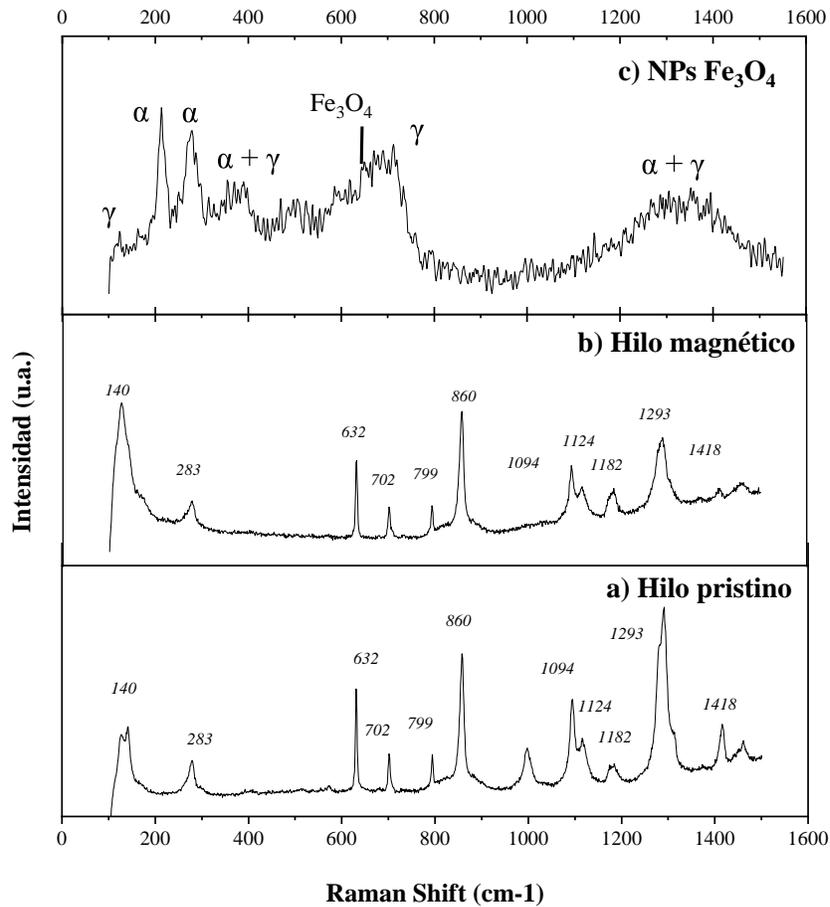


Figura 5.18: Espectro medio Raman en el rango de 1600 a 0 cm^{-1} de hilos pristino e hilos magnéticos funcionalizados con NPs de magnetita usando un láser con longitud de onda 633 nm.

Dado que las condiciones bajo las cuales el óxido de hierro e hidróxidos se forman puede fuertemente afectar el grado resultante de la cristalinidad,[152] uno podría razonablemente esperar diferencias en los espectros Raman de especies de corrosión de composición química nominalmente idéntica. Los efectos térmicos complican aún más la comparación de los espectros de óxido de hierro. [152, 153] En general, el aumento en la temperatura da como resultado una disminución en la frecuencia de fonones y un ensanchamiento de las líneas de fonones.[153] La mayoría de los óxidos de hierro son altamente absorbentes en longitudes de onda utilizadas para excitar la dispersión Raman, y por lo tanto, el calentamiento del láser

inducido es un problema importante. [154] Además de los cambios de frecuencia inducidos por la temperatura, el calentamiento inducido por láser también puede conducir cambios de fase, y, por lo tanto, introducción de tensiones en la red debido a la presencia de múltiples fases de oxidación. Dichos factores deben tenerse en cuenta al comparar los espectros Raman de este tipo de compuestos. Como se apreció anteriormente, dependiendo del tiempo de medición e intensidad del láser podemos ocasionar la presencia de una fase u otra del óxido de hierro.

Esta espectroscopía funcionó correctamente para identificar las señales anteriormente mencionadas para una muestra única de NPs de óxidos de hierro, empleando un láser de 633 nm y tomando tiempos cortos de medición. Sin embargo, para verificar la presencia de las fases de óxido de hierro dentro de las muestras textiles no resulta de una herramienta tan eficaz. Tal y como se muestra en la Figura 5.18 se alcanzan a apreciar los picos característicos de la celulosa en 380, 1000–1182, 1300–1400 cm^{-1} . Sin embargo, realizando esta misma caracterización a las muestras de textiles magnéticos, sobrepasa en gran medida la intensidad de las señales propias de la celulosa, pectina, cutícula y pectina así como componentes de hidrocarburos insaturados en donde no es de utilidad para visualizar las fases magnéticas de los textiles como se puede apreciar en la Figura 5.18 en donde es casi idéntico el espectro a dos muestras distintas; una funcionalizada y la otra pristina.

5.2.4. Caracterización magnética

Como se ha comentado con anterioridad, las nanopartículas magnéticas son aquellas que pueden ser manipuladas mediante la aplicación de un campo magnético externo. Siguiendo esta misma idea, las muestras de textiles magnéticas fueron sometidas a pruebas de magnetización a temperatura constante frente a un campo magnético aplicado. Estas pruebas permitieron determinar si existe una variación en las propiedades del material, como la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_R), el campo coercitivo (H_c) y la susceptibilidad magnética (χ) respecto a la concentración de magnetita en las muestras de óxido de hierro y la interacción entre las partículas. Las propiedades magnéticas de óxido de hierro dependen principalmente del tamaño y morfología de las muestras, del contenido y la metodología de la síntesis, así como de las condiciones en las que se encuentren.

En la figura 5.19 se muestra el ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente en un hilo de algodón que contiene nanopartículas de magnetita. La gráfica muestra el ciclo de magnetización normalizado al valor de la magnetización de saturación.

Como se puede ver en la figura 5.19 (a) el material muestra un ciclo de histéresis que a primera vista se asemeja mucho al ciclo de un sistema superparamagnético, cerca de $H = 0$ la magnetización varía de manera abrupta y a campos más altos, el sistema no parece llegar

al estado saturado. Una revisión de la zona cercana a campo cero, figura 5.19 (b), muestra que la remanencia y la coercividad no son cero sino que tienen un valor finito y por lo tanto, cerca de cero, el ciclo si muestra algo de histéresis.

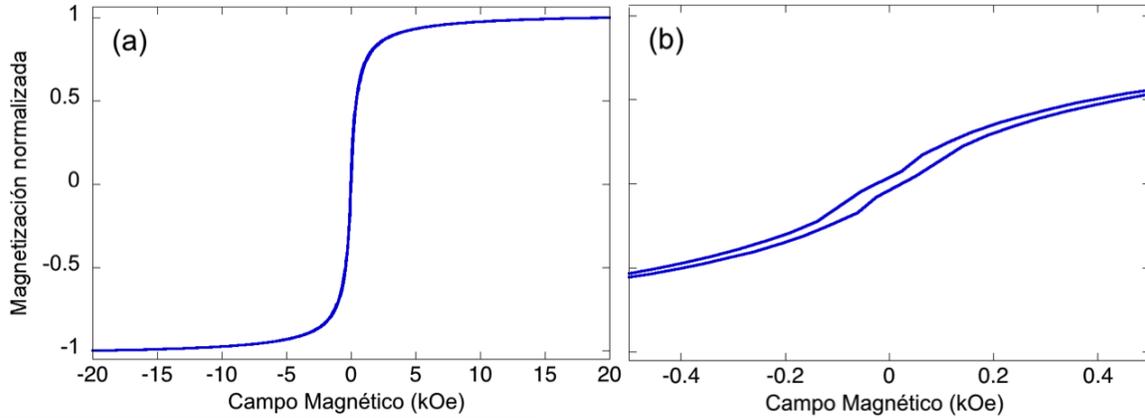


Figura 5.19: (a) Ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente en un hilo de algodón que contiene nanopartículas de magnetita. La gráfica muestra el ciclo de magnetización normalizado al valor de la magnetización de saturación.(b) Acercamiento a la zona central del ciclo.

En la figura 5.20 se muestra el ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente en un hilo elástico que contiene nanopartículas de magnetita. La gráfica muestra el ciclo de magnetización normalizado al valor de la magnetización de saturación.

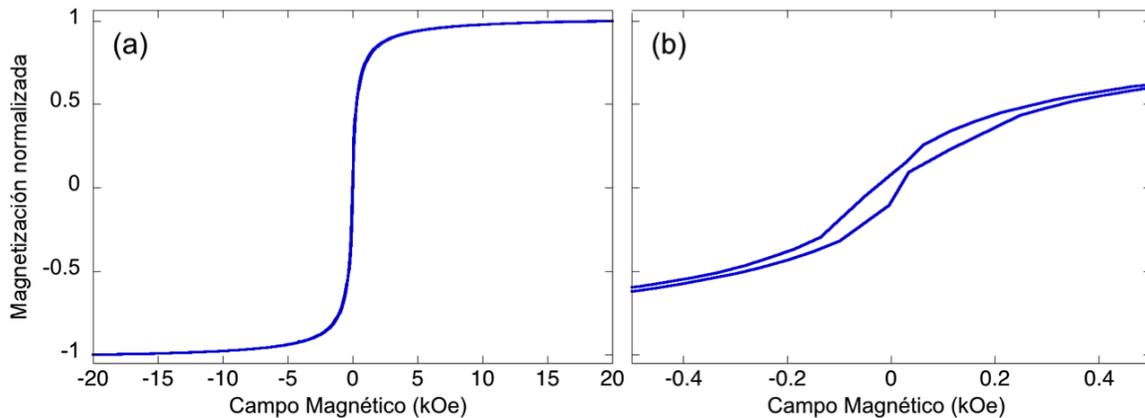


Figura 5.20: (a) Ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente en un hilo elástico que contiene nanopartículas de magnetita. La gráfica muestra el ciclo de magnetización normalizado al valor de la magnetización de saturación.(b) Acercamiento a la zona central del ciclo.

Los resultados para el hilo elástico son similares a los del hilo de algodón. En efecto, como podemos ver en la figura 5.20 (a) el material muestra un ciclo de histéresis que nuevamente se asemeja mucho al ciclo de un sistema superparamagnético, cerca de $H = 0$ la magnetización varía de manera abrupta y a campos más altos, el sistema no parece llegar al

estado saturado. La revisión de la zona cercana a campo cero, figura 5.19 (b), muestra que la remanencia y la coercividad no son cero sino que tienen un valor finito y por lo tanto, cerca de cero, el ciclo si muestra algo de histéresis.

Comparando las figuras 5.19 (b) y 5.20 (b), vemos ligeras diferencias entre las mediciones, lo cual puede bien ser atribuido al ruido característico de las mediciones de magnetometría cuando el valor de la magnetización es cercano a cero

De estas mediciones podemos ver que los textiles obtenidos muestran un comportamiento magnético que es muy cercano al de un material superparamagnético ideal. Sin embargo, muestran ligeras desviaciones con respecto al caso ideal, como es evidenciado por los valores finitos de remanencia y coercividad. La existencia de una remanencia y coercividad finitas en sistemas de NPs que típicamente deben ser superparamagnéticas es un efecto frecuente en ensambles de partículas y hay dos mecanismos que son evocados comúnmente para explicar este comportamiento: uno es debido a las variaciones de parámetros magnético-estructurales de las NPs resultando en una distribución de temperaturas de bloqueo [155]. El segundo mecanismo es el de la interacción entre partículas, ya que los efectos de interacción modifican el paisaje energético de las partículas lo cual lleva a cambios en la temperatura de bloqueo, por lo que en ensambles de partículas sobre todo cuando se forman agregados, se observa una dispersión de temperaturas de bloqueo [156].

Sin embargo, para fines prácticos estas desviaciones del caso superparamagnético ideal no tienen consecuencia alguna, ya que para el presente trabajo solo se busca que el material responda al estímulo de un campo magnético externo, lo cual claramente se ha logrado.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

6.1. Conclusión general

En este trabajo nos interesamos en la síntesis de nanopartículas de magnetita para desarrollar ideas centradas en su posible aplicación a través de la formación de materiales compuestos o compósitos.

De entrada se plantearon dos estrategias, la primera consideró la síntesis de nanopartículas tipo core-shell de magnetita con un recubrimiento de Oro. La segunda consistió en la adecuación del método de síntesis de coprecipitación química de nanopartículas de magnetita para realizar la reducción sobre textiles.

Se han logrado sintetizar de forma correcta NPs de Fe_3O_4 que presentan un porcentaje elevado de cristalinidad, un tamaño nanoestructurado de unos 15 nm en promedio, corroborados mediante las caracterizaciones físicas de materiales. También se ha podido generar un proceso de fabricación de NPs core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$. La caracterización de las nanopartículas por TEM, Difracción de polvo de Rayos X y Espectroscopia óptica mostró que, de acuerdo con su composición, las partículas tienen simultáneamente las propiedades ópticas y magnéticas típicas de las nanopartículas individuales de oro y magnetita, respectivamente.

Por otro lado, se lograron sintetizar muestras magnéticas de textiles funcionalizados con NPs magnéticas de óxidos de hierro. Para este fin se validó la adaptación del método de síntesis de NPs de magnetita por coprecipitación para que la reducción se llevara a cabo sobre las fibras que forman el textil. La microscopía electrónica en transmisión muestra que las partículas tienen tamaños de 12 a 20 nm. Mientras que la microscopía de barrido muestra

que las partículas se fijan en las fibras del textil pero formando agregados.

Finalmente, mediante el uso de imanes permanentes se mostró que tanto las NPs tipo core-shell de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ así como los textiles con NPs de magnetita responden al campo magnético externo. Ambos tipos de materiales son atraídos hacia los polos del imán lo cual es consistente con materiales magnéticos que tienen un comportamiento muy cercano al de un superparamagnético. Las curvas de histéresis realizadas en hilos y telas muestran que en efecto, estos materiales no son perfectamente superparamagnéticos, mostrando leves desviaciones notablemente con coercividades y remanencias muy bajas.

En conjunto, estos resultados sugieren que el análisis realizado del proyecto permite determinar que los textiles funcionalizados a partir de NPs de Fe_3O_4 se sintetizaron correctamente. Que la metodología de síntesis no es agresiva como para dañar las propiedades morfológicas y estructurales de las muestras y que el objetivo de darle la cualidad magnética en presencia de un campo magnético externo se cumplió. Tales resultados pueden considerarse como un primer acercamiento a los mecanismos implicados en el desarrollo de textiles inteligentes.

6.2. Perspectivas

En el presente trabajo se ha reportado la caracterización básica de estos materiales por lo que el tema tiene aún varias perspectivas interesantes.

Síntesis del material: En el presente trabajo nos enfocamos en validar la síntesis por impregnación en hilos y telas. Se emplearon diferentes tipos de matrices y se mostró la viabilidad de obtener las nanopartículas en cada una de estas matrices. Una variable que actualmente no fue estudiada y que puede ser de interés es el de variar la cantidad de material magnético que se genera. Esto llevaría a poder controlar la magnetización total del material, lo cual según el tipo de uso o aplicación deseada puede ser un parámetro importante a variar por diseño.

Materiales magnéticos y conductores eléctricos: En el presente trabajo nos enfocamos a la síntesis por reducción química de nanopartículas de magnetita en hilos y telas. Este material es ferrimagnético y aislante por lo que no aporta propiedades eléctricas. Sin embargo existen muchos ejemplos de hilos y telas que son funcionalizados para conducir la electricidad. En este sentido una variante original e interesante sería extender los métodos que ya validamos para hacer la reducción química de nanopartículas que sean simultáneamente magnéticas y conductoras. Como se ha mencionado, uno de los

objetivos iniciales del presente trabajo se enfocó a poner a punto la síntesis de partículas tipo core-shell de magnetita recubierta con Oro. Esto sin embargo, no pudo ser concluido por limitantes y restricciones derivadas de la crisis sanitaria del COVID-19. Sin embargo, recientemente en el grupo de trabajo, se ha tenido éxito en la síntesis por métodos químicos de nanopartículas de Níquel, el cual es magnético y metálico con buenas propiedades de conducción eléctrica. La eventual síntesis de nanopartículas de Níquel en hilos y telas podría ser una forma original de introducir propiedades magnéticas y espintrónicas.

Crecimiento localizado y en patrones: Una variante que es interesante consiste en lograr reducir el material en zonas geométricas bien definidas para generar patrones o arreglos de partículas en telas o bien en hilos. Esto es análogo al desarrollo o uso de técnicas de litografía para confeccionar patrones magnéticos en las matrices. Esto puede resultar en un esquema interesante para modular la forma en que los hilos o telas responden al estímulo de un campo externo. Durante el desarrollo del presente trabajo, se realizaron algunas pruebas encaminadas a producir patrones geométricos bien definidos en donde se redujeran las partículas, esto se basó en la transferencia de cera a la tela para bloquear esas zonas, permitiendo la reducción en aquellas zonas libres de cera. Vimos algunos resultados prometedores, pero que claramente requieren todavía de mucho trabajo para su puesta a punto.

Respuesta a campos AC de baja frecuencia para calentamiento: Como se mencionó anteriormente, hay reportes recientes en los que se valida la producción de calor en madera magnética usando campos magnéticos AC de baja intensidad y baja frecuencia. Estos efectos de calentamiento son los mismos que se explotan para aplicaciones de hipertermia magnética. La posibilidad de poder generar calor aplicando campos AC de baja frecuencia y baja intensidad empleando hilos y telas abre perspectivas muy interesantes para aplicaciones en medicina donde se podrían usar para controlar la temperatura de pacientes en ubicaciones específicas. También puede ser una manera sencilla de calentar espacios u objetos.

Respuesta a campos AC de alta frecuencia: Una aplicación que se ha reportado para telas magnéticas es en aplicaciones de blindaje electromagnético. Esto se refiere a la atenuación, reflexión o absorción de ondas electromagnéticas en algún rango de frecuencias. En este sentido, tenemos la posibilidad de incursionar en este tipo de temas a través de la colaboración que se tiene con el Instituto de Materiales de la UNAM campus Morelia, donde se cuenta con un analizador de espectros acoplado a un electroimán que pueden servir para analizar las propiedades de absorción de micro-ondas hasta 40 GHz en hilos y telas magnéticos. Esta vertiente empezará a ser analizada en el primer semestre de 2022 ya que se vayan retomando las actividades presenciales de manera más normal. Lo que se busca observar son efectos de absorción de micro-ondas debido a la resonancia ferromagnética de las nanopartículas de magnetita embebidas en hilos y telas.

Combinación de enfoque de funcionalización: En este trabajo validamos el uso del método modificado de reducción química para la síntesis de nanopartículas de magnetita. Como ya se mencionó una variante podría ser usar otro material como Ni que es

magnético y conductor. En ese sentido, también se puede considerar otros enfoques o metodologías que permitan incorporar otros materiales magnéticos (suaves o duros), conductores o no conductores, que complementen y no solo sustituyan a la magnetita. Se puede pensar por ejemplo utilizar pinturas o tintas cargadas con otras partículas, de manera que además de la magnetita, aporten variedad en las propiedades magnéticas así como en la respuesta del material al campo aplicado.

Bibliografía

- [1] N. V. Mushnikov, “Basics of magnetism and magnetic materials,” in *Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications*, pp. 23–55, Elsevier, 2022.
- [2] E. M. Purcell, *Electricity and magnetism*, vol. 2 of *Berkeley physics course*. McGraw-hill, 1963.
- [3] K. M. Krishnan, *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, 2016.
- [4] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [5] S. Mourdikoudis, A. Kostopoulou, and A. P. LaGrow, “Magnetic nanoparticle composites: Synergistic effects and applications,” *Advanced Science*, vol. 8, no. 12, p. 2004951, 2021.
- [6] N. A. Spaldin and R. Ramesh, “Advances in magnetoelectric multiferroics,” *Nature materials*, vol. 18, no. 3, pp. 203–212, 2019.
- [7] D. Borin and G. Stepanov, “Magneto-mechanical properties of elastic hybrid composites,” *Physical Sciences Reviews*, 2020.
- [8] A. Yoffe and D. Shilo, “The magneto-mechanical response of magnetostrictive composites for stress sensing applications,” *Smart Materials and Structures*, vol. 26, no. 6, p. 065007, 2017.
- [9] N. R. Ram, M. Prakash, U. Naresh, N. S. Kumar, T. Sarmash, T. Subbarao, R. J. Kumar, G. R. Kumar, and K. Naidu, “Review on magnetocaloric effect and materials,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, no. 7, pp. 1971–1979, 2018.
- [10] N. Pavlopoulos, K. Kang, L. Holmen, N. Lyons, F. Akhoundi, K. Carothers, S. Jenkins, T. Lee, T. Kochenderfer, A. Phan, *et al.*, “Polymer and magnetic nanoparticle composites with tunable magneto-optical activity: role of nanoparticle dispersion for high verdet constant materials,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 16, pp. 5417–5425, 2020.
- [11] S. Kumari, “A comprehensive study of magneto-optic materials and its applications,” *Materials Today: Proceedings*, 2022.

- [12] M. Knobel, W. Nunes, L. Socolovsky, E. De Biasi, J. Vargas, and J. Denardin, “Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, 2008.
- [13] W. Wu, C. Jiang, and V. A. Roy, “Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 38–58, 2015.
- [14] Y. Kim and X. Zhao, “Magnetic soft materials and robots,” *Chemical Reviews*, 2022.
- [15] Q. Lu, K. Choi, J.-D. Nam, and H. J. Choi, “Magnetic polymer composite particles: Design and magnetorheology,” *Polymers*, vol. 13, no. 4, p. 512, 2021.
- [16] Q. Zhao, C. Zhang, X. Tong, Y. Zou, Y. Li, and F. Wei, “Fe₃O₄-nps/orange peel composite as magnetic heterogeneous fenton-like catalyst towards high-efficiency degradation of methyl orange,” *Water Science and Technology*, vol. 84, no. 1, pp. 159–171, 2021.
- [17] Z. Feng, R. Yuan, F. Wang, Z. Chen, B. Zhou, and H. Chen, “Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review,” *Science of The Total Environment*, vol. 765, p. 142673, 2021.
- [18] C. E. Almeida-Naranjo, M. B. Aldás, G. Cabrera, and V. H. Guerrero, “Caffeine removal from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies,” *Environmental Challenges*, vol. 5, p. 100343, 2021.
- [19] M. Ashtiani, S. Hashemabadi, and A. Ghaffari, “A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization,” *Journal of magnetism and Magnetic Materials*, vol. 374, pp. 716–730, 2015.
- [20] Z. Li, F. Yang, and Y. Yin, “Smart materials by nanoscale magnetic assembly,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 2, p. 1903467, 2020.
- [21] M. Vinyas, “Computational analysis of smart magneto-electro-elastic materials and structures: review and classification,” *Archives of Computational Methods in Engineering*, vol. 28, no. 3, pp. 1205–1248, 2021.
- [22] C. M. Leung, J. Li, D. Viehland, and X. Zhuang, “A review on applications of magnetoelectric composites: from heterostructural uncooled magnetic sensors, energy harvesters to highly efficient power converters,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, no. 26, p. 263002, 2018.
- [23] S. Wu, W. Hu, Q. Ze, M. Sitti, and R. Zhao, “Multifunctional magnetic soft composites: a review,” *Multifunctional materials*, vol. 3, no. 4, p. 042003, 2020.
- [24] J. Thévenot, H. Oliveira, O. Sandre, and S. Lecommandoux, “Magnetic responsive polymer composite materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 17, pp. 7099–7116, 2013.

- [25] S. Lucarini, M. Hossain, and D. Garcia-Gonzalez, “Recent advances in hard-magnetic soft composites: synthesis, characterisation, computational modelling, and applications,” *Composite Structures*, vol. 279, p. 114800, 2022.
- [26] A. G. Díez, C. R. Tubio, J. G. Etxebarria, and S. Lanceros-Mendez, “Magnetorheological elastomer-based materials and devices: State of the art and future perspectives,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 23, no. 6, p. 2100240, 2021.
- [27] Z. Cheng, Y. Wei, C. Liu, Y. Chen, Y. Ma, H. Chen, X. Liang, N. X. Sun, and H. Zhu, “Lightweight and construable magnetic wood for electromagnetic interference shielding,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 22, no. 10, p. 2000257, 2020.
- [28] Z. Lou, H. Han, M. Zhou, J. Han, J. Cai, C. Huang, J. Zou, X. Zhou, H. Zhou, and Z. Sun, “Synthesis of magnetic wood with excellent and tunable electromagnetic wave-absorbing properties by a facile vacuum/pressure impregnation method,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 1000–1008, 2018.
- [29] W. Gan, L. Gao, S. Xiao, W. Zhang, X. Zhan, and J. Li, “Transparent magnetic wood composites based on immobilizing fe₃o₄ nanoparticles into a delignified wood template,” *Journal of materials science*, vol. 52, no. 6, pp. 3321–3329, 2017.
- [30] Z. Ding, P. Wei, and B. Ziaie, “Ferro-paper actuators,” in *2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, pp. 1127–1130, IEEE, 2010.
- [31] H.-P. Phan, T. Dinh, T.-K. Nguyen, A. Vatani, A. R. Md Foisal, A. Qamar, A. R. Kermany, D. V. Dao, and N.-T. Nguyen, “Self-sensing paper-based actuators employing ferromagnetic nanoparticles and graphite,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 14, p. 144101, 2017.
- [32] M. Rubacha and J. Zieba, “Magnetic textile elements,” *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 14, no. 5, p. 59, 2006.
- [33] M. El Atrash, M. Abdalla, and H. Elhennawy, “A compact flexible textile artificial magnetic conductor-based wearable monopole antenna for low specific absorption rate wrist applications,” *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, vol. 13, no. 2, pp. 119–125, 2021.
- [34] X. Zhao, Y. Zhou, J. Xu, G. Chen, Y. Fang, T. Tat, X. Xiao, Y. Song, S. Li, and J. Chen, “Soft fibers with magnetoelasticity for wearable electronics,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, 2021.
- [35] Y. Zhou, W. Zhu, L. Zhang, J. Gong, D. Zhao, M. Liu, L. Lin, Q. Meng, R. Thompson, and Y. Sun, “Magnetic properties of smart textile fabrics through a coating method with ndfeb flake-like microparticles,” *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 14, p. 1558925019865708, 2019.
- [36] S. Shahidi, “Magnetic nanoparticles application in the textile industry—a review,” *Journal of Industrial Textiles*, vol. 50, no. 7, pp. 970–989, 2021.

- [37] K. Etre, R. Stein, E. Dunn, and J. Commander, “rare attraction: evaluating magnetic primers for mounting textiles on rigid backboards with rare earth magnets,” *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 53, no. 4, pp. 211–218, 2014.
- [38] T. Blachowicz and A. Ehrmann, “Simulation of magnetic coatings on textile fibers,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 738, p. 012057, IOP Publishing, 2016.
- [39] J. Wan, H. Guo, H. Wang, L. Miao, Y. Song, C. Xu, Z. Xiang, M. Han, and H. Zhang, “Magnetic, conductive textile for multipurpose protective clothing and hybrid energy harvesting,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 14, p. 143901, 2021.
- [40] A. Ehrmann and T. Blachowicz, “Magnetic yarns, fabrics, and coatings,” in *Examination of Textiles with Mathematical and Physical Methods*, pp. 31–46, Springer, 2017.
- [41] I. G. Lupu, M. C. Grosu, O. Cramariuc, F. Tudorache, D. C. Nastac, and H. I. Hogas, “A cost-effective method for obtaining single magnetic cotton yarns,” *The Journal of The Textile Institute*, pp. 1–8, 2021.
- [42] M. C. Grosu, I. G. Lupu, O. Cramariuc, and H. I. Hogas, “Fabrication and characterization of magnetic cotton yarns for textile applications,” *The Journal of the Textile Institute*, vol. 109, no. 10, pp. 1348–1359, 2018.
- [43] M. C. Grosu, I. G. Lupu, O. Cramariuc, and L. Hristian, “Magnetic cotton yarns—optimization of magnetic properties,” *The Journal of The Textile Institute*, vol. 107, no. 6, pp. 757–765, 2016.
- [44] E. Ismar, S. Kurşun Bahadır, F. Kalaoglu, and V. Koncar, “Futuristic clothes: electronic textiles and wearable technologies,” *Global Challenges*, vol. 4, no. 7, p. 1900092, 2020.
- [45] N.-K. Persson, J. G. Martinez, Y. Zhong, A. Maziz, and E. W. Jager, “Actuating textiles: next generation of smart textiles,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, no. 10, p. 1700397, 2018.
- [46] R. R. Ruckdashel, D. Venkataraman, and J. H. Park, “Smart textiles: A toolkit to fashion the future,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 13, p. 130903, 2021.
- [47] G. Ehrmann and A. Ehrmann, “Electronic textiles,” *Encyclopedia*, vol. 1, no. 1, pp. 115–130, 2021.
- [48] C. Gonçalves, A. Ferreira da Silva, J. Gomes, and R. Simoes, “Wearable e-textile technologies: A review on sensors, actuators and control elements,” *Inventions*, vol. 3, no. 1, p. 14, 2018.
- [49] A. Komolafe, B. Zaghari, R. Torah, A. Weddell, H. Khanbareh, Z. M. Tsikriteas, M. Vousden, M. Wagih, U. T. Jurado, J. Shi, *et al.*, “E-textile technology review—from materials to application,” *IEEE Access*, 2021.

- [50] J. Xiong, J. Chen, and P. S. Lee, "Functional fibers and fabrics for soft robotics, wearables, and human-robot interface," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 19, p. 2002640, 2021.
- [51] Y. Chen, Y. Yang, M. Li, E. Chen, W. Mu, R. Fisher, and R. Yin, "Wearable actuators: An overview," *Textiles*, vol. 1, no. 2, pp. 283–321, 2021.
- [52] B. Wang and A. Facchetti, "Mechanically flexible conductors for stretchable and wearable e-skin and e-textile devices," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 28, p. 1901408, 2019.
- [53] K. Sanderson *et al.*, "Electronic skin: from flexibility to a sense of touch," *Nature*, vol. 591, no. 7851, pp. 685–687, 2021.
- [54] C.-W. Kan and Y.-L. Lam, "Future trend in wearable electronics in the textile industry," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 9, p. 3914, 2021.
- [55] D. Agustini, L. Fedalto, M. F. Bergamini, and L. H. Marcolino-Junior, "Microfluidic thread based electroanalytical system for green chromatographic separations," *Lab on a Chip*, vol. 18, no. 4, pp. 670–678, 2018.
- [56] X. Weng, Y. Kang, Q. Guo, B. Peng, and H. Jiang, "Recent advances in thread-based microfluidics for diagnostic applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 132, pp. 171–185, 2019.
- [57] C. Zhang, Y. Su, Y. Liang, and W. Lai, "Microfluidic cloth-based analytical devices: Emerging technologies and applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 168, p. 112391, 2020.
- [58] W. Tan, E. Powles, L. Zhang, and W. Shen, "Go with the capillary flow. simple thread-based microfluidics," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 334, p. 129670, 2021.
- [59] D. Agustini, F. R. Caetano, R. F. Quero, J. A. F. da Silva, M. F. Bergamini, L. H. M. Júnior, and D. P. de Jesus, "Microfluidic devices based on textile threads for analytical applications: state of the art and perspectives," *Analytical Methods*, 2021.
- [60] M. Naeimirad, R. Abuzade, V. Babaahmadi, and F. Dabirian, "Microfluidic through fibrous structures: Recent developments and future trends," *Material Design & Processing Communications*, vol. 1, no. 4, p. e78, 2019.
- [61] P. Mostafalu, M. Akbari, K. A. Alberti, Q. Xu, A. Khademhosseini, and S. R. Sonkusale, "A toolkit of thread-based microfluidics, sensors, and electronics for 3d tissue embedding for medical diagnostics," *Microsystems & Nanoengineering*, vol. 2, no. 1, pp. 1–10, 2016.
- [62] Y. Wu, S. S. Mechael, and T. B. Carmichael, "Wearable e-textiles using a textile-centric design approach," *Accounts of Chemical Research*, vol. 54, no. 21, pp. 4051–4064, 2021.

- [63] M. Montazer and T. Harifi, "Magnetic nanofinishes for textiles," in *Nanofinishing of Textile Materials* (M. Montazer and T. Harifi, eds.), The Textile Institute Book Series, ch. 16, pp. 225–240, Woodhead Publishing, 2018.
- [64] H. H. Kuhn and P. K. Kang, "Textile surface coatings of iron oxide and aluminum oxide," July 27 1999. US Patent 5,928,720.
- [65] S. Tumanski, *Handbook of magnetic measurements*. CRC press, 2016.
- [66] J. C. Mallinson, *Magneto-resistive and spin valve heads: fundamentals and applications*. Elsevier, 2001.
- [67] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [68] W. F. Brown, *Magnetostatic principles in ferromagnetism*, vol. 1. North-Holland Publishing Company, 1962.
- [69] A. Aharoni *et al.*, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, vol. 109. Clarendon Press, 2000.
- [70] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Gulf Professional Publishing, 1998.
- [71] S. X. Wang and A. M. Taratorin, *Magnetic Information Storage Technology: A Volume in the Electromagnetism Series*. Elsevier, 1999.
- [72] E. Perigo, B. Weidenfeller, P. Kollár, and J. Füzér, "Past, present, and future of soft magnetic composites," *Applied Physics Reviews*, vol. 5, no. 3, p. 031301, 2018.
- [73] Q. Cao, X. Han, and L. Li, "Configurations and control of magnetic fields for manipulating magnetic particles in microfluidic applications: magnet systems and manipulation mechanisms," *Lab on a Chip*, vol. 14, no. 15, pp. 2762–2777, 2014.
- [74] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, and W.-S. Kim, "Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications," *Science and technology of advanced materials*, 2015.
- [75] A.-G. Niculescu, C. Chircov, and A. M. Grumezescu, "Magnetite nanoparticles: Synthesis methods—a comparative review," *Methods*, 2021.
- [76] A.-H. Lu, E. e. Salabas, and F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–1244, 2007.
- [77] Q. Wang and H. Yang, "Morphology and magnetic properties of Fe_xCo_{1-x}/Co_3Fe_4 nanocomposites prepared by surfactants-assisted-hydrothermal process," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 5, pp. 1043–1051, 2009.

- [78] E. M. Múzquiz-Ramos, D. A. Cortés-Hernández, and J. Escobedo-Bocardo, “Biomimetic apatite coating on magnetite particles,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 9, pp. 1117–1119, 2010.
- [79] Y. Zhu and Q. Wu, “Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 1, no. 3, pp. 393–396, 1999.
- [80] F. Zhang, Z. Su, F. Wen, and F. Li, “Synthesis and characterization of polystyrene-grafted magnetite nanoparticles,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, no. 6, pp. 837–841, 2008.
- [81] L. G. Cerda, O. R. Fernández, R. B. Galindo, R. S. Guerrero, and M. T. Torres, “Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita,” *Superficies y Vacío*, vol. 16, no. 1, pp. 28–31, 2003.
- [82] M. M. Horton, “Article of clothing having magnetic fastening assemblies,” Jan. 24 2017. US Patent 9,549,580.
- [83] I. Safarik, J. Prochazkova, E. Baldikova, and K. Pospiskova, “Magnetic textile solid-phase extraction,” in *Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles*, pp. 149–161, Elsevier, 2021.
- [84] I. Safarik, J. Prochazkova, E. Baldikova, and K. Pospiskova, “Commercially available color-catching sheets for magnetic textile solid phase extraction of water-soluble dyes,” *Measurement*, vol. 172, p. 108877, 2021.
- [85] T.-W. Shyr and J.-W. Shie, “Electromagnetic shielding mechanisms using soft magnetic stainless steel fiber enabled polyester textiles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 23, pp. 4127–4132, 2012.
- [86] K. E. Grabowska, K. Marciniak, and I. L. Ciesielska-Wrobel, “The analysis of attenuation of electromagnetic field by woven structures based on hybrid fancy yarns,” *Textile Research Journal*, vol. 81, no. 15, pp. 1578–1593, 2011.
- [87] M. O. Weber, F. Akter, and A. Ehrmann, “Shielding of static magnetic fields by textiles,” *Ind. Text.*, vol. 64, pp. 184–187, 2013.
- [88] M. Rau, A. Iftemie, O. Baltag, and D. Costandache, “The study of the electromagnetic shielding properties of a textile material with amorphous microwire,” *Advances in Electrical and Computer Engineering*, vol. 11, no. 1, pp. 17–22, 2011.
- [89] B. Mues, B. Bauer, J. Ortega, E. M. Buhl, H. Teller, T. Gries, T. Schmitz-Rode, and I. Slabu, “Assessing hyperthermia performance of hybrid textile filaments: The impact of different heating agents,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 519, p. 167486, 2021.
- [90] T. Harifi and M. Montazer, “In situ synthesis of iron oxide nanoparticles on polyester fabric utilizing color, magnetic, antibacterial and sono-fenton catalytic properties,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, no. 3, pp. 272–282, 2014.

- [91] A. Nazari, M. R. Shishehbor, and S. M. Poorhashemi, "Enhanced magnetic and antifungal characteristics on wool with Fe_3O_4 nanoparticles and btca: a facile synthesis and rsm optimization," *The Journal of The Textile Institute*, vol. 107, no. 12, pp. 1617–1631, 2016.
- [92] A. Sedighi, M. Montazer, and S. Mazinani, "Fabrication of electrically conductive superparamagnetic fabric with microwave attenuation, antibacterial properties and uv protection using pedot/magnetite nanoparticles," *Materials & Design*, vol. 160, pp. 34–47, 2018.
- [93] T. Harifi and M. Montazer, "Photo-, bio-, and magneto-active colored polyester fabric with hydrophobic/hydrophilic and enhanced mechanical properties through synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposite," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 3, pp. 1119–1129, 2014.
- [94] T. Harifi, M. Montazer, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, " $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanophotocatalysts in solar fuel production: New approach to using a flexible lightweight sustainable textile fabric," *Journal of Cleaner Production*, vol. 196, pp. 688–697, 2018.
- [95] T. Harifi and M. Montazer, "A robust super-paramagnetic $\text{TiO}_2: \text{Fe}_3\text{O}_4: \text{Ag}$ nanocomposite with enhanced photo and bio activities on polyester fabric via one step sonosynthesis," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 27, pp. 543–551, 2015.
- [96] M. Rastgoo, M. Montazer, R. M. Malek, T. Harifi, and M. M. Rad, "Ultrasound mediation for one-pot sonosynthesis and deposition of magnetite nanoparticles on cotton/polyester fabric as a novel magnetic, photocatalytic, sonocatalytic, antibacterial and antifungal textile," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 31, pp. 257–266, 2016.
- [97] S. Afshari and M. Montazer, "In-situ sonosynthesis of hedgehog-like nickel nanoparticles on polyester fabric producing magnetic properties," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 42, pp. 679–688, 2018.
- [98] A. B. Rezaie and M. Montazer, "Surface functionalization of polyester fibers via one-step green formation and assembling of iron oxide nanoparticles with photo and magneto activities," *Fibers and Polymers*, vol. 20, no. 5, pp. 951–960, 2019.
- [99] A. B. Rezaie and M. Montazer, "A cleaner and one-step approach for robust coloration of polyester fibers via hydrophobic magnetically recoverable photocatalyst fatty acids/nano iron oxide coating," *Journal of Cleaner Production*, vol. 244, p. 118673, 2020.
- [100] C. Yuen, S. Jiang, W. Tung, and C. W. Kan, "Textile design with electroless nickel plating," *Research Journal of Textile and Apparel*, 2007.
- [101] M. Krifa, "Electrically conductive textile materials—application in flexible sensors and antennas," *Textiles*, vol. 1, no. 2, pp. 239–257, 2021.

- [102] A. Ojstršek, O. Plohl, S. Gorgieva, M. Kurečič, U. Jančič, S. Hribernik, and D. Fakin, “Metallisation of textiles and protection of conductive layers: an overview of application techniques,” *Sensors*, vol. 21, no. 10, p. 3508, 2021.
- [103] S. Q. Jiang, C. W. Kan, C. Yuen, and W. K. Wong, “Electroless nickel plating of polyester fiber,” *Journal of applied polymer science*, vol. 108, no. 4, pp. 2630–2637, 2008.
- [104] O. Akman, H. Kavas, A. Baykal, M. S. Toprak, A. Çoruh, and B. Aktaş, “Magnetic metal nanoparticles coated polyacrylonitrile textiles as microwave absorber,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 327, pp. 151–158, 2013.
- [105] A. Teber, I. Unver, H. Kavas, B. Aktas, and R. Bansal, “Knitted radar absorbing materials (ram) based on nickel–cobalt magnetic materials,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 406, pp. 228–232, 2016.
- [106] B. Moazzenchi and M. Montazer, “Copper sonosensitization and nickel electroless sonoplatting on polyester fabric generating conductive, magnetic and antibacterial properties,” *Fibers and Polymers*, vol. 22, no. 6, pp. 1556–1568, 2021.
- [107] C. Gui, R. Zhang, Z. Chen, W. Wu, H. Li, and J. Huang, “Textile-based triboelectric nanogenerators via electroless plating for fabricating electrode material: Study of the relationship between electrostatic-charge density and strain in dielectric material,” *Composites Science and Technology*, vol. 218, p. 109187, 2022.
- [108] J. Huang, W. Wu, R. Zhang, G. Lu, B. Chen, Z. Chen, and C. Gui, “Novel electrode material using electroless nickel plating for triboelectric nanogenerator: Study of the relationship between electrostatic-charge density and strain in dielectric material,” *Nano Energy*, vol. 92, p. 106734, 2022.
- [109] M. Sonehara, S. Noguchi, T. Kurashina, T. Sato, K. Yamasawa, and Y. Miura, “Development of an electromagnetic wave shielding textile by electroless ni-based alloy plating,” *IEEE Transactions on magnetics*, vol. 45, no. 10, pp. 4173–4175, 2009.
- [110] B. Moazzenchi and M. Montazer, “Click electroless plating of nickel nanoparticles on polyester fabric: Electrical conductivity, magnetic and emi shielding properties,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 571, pp. 110–124, 2019.
- [111] S. Shahidi and F. Kalaoglu, “In situ deposition of nickel nano particles on polyester fabric and its application as a flexible electrode in supercapacitor,” *Journal of Industrial Textiles*, p. 1528083720944252, 2020.
- [112] M. Sonehara, T. Sato, M. Takasaki, H. Konishi, K. Yamasawa, and Y. Miura, “Preparation and characterization of nanofiber nonwoven textile for electromagnetic wave shielding,” *IEEE Transactions on magnetics*, vol. 44, no. 11, pp. 3107–3110, 2008.

- [113] M. Simayee and M. Montazer, "A protective polyester fabric with magnetic properties using mixture of carbonyl iron and nano carbon black along with aluminium sputtering," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, no. 5, pp. 674–685, 2018.
- [114] A. Nadi, S. J. Sbai, A. Bentiss, M. Belaiche, S. Briche, and S. Gmouh, "Application of Fe_3O_4 nanoparticles on cotton fabrics by the pad-dry-cure process for the elaboration of magnetic and conductive textiles," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 827, p. 012021, IOP Publishing, 2020.
- [115] M. Bunoiu, E. M. Anitas, G. Pascu, L. M. E. Chirigiu, and I. Bica, "Electrical and magnetodielectric properties of magneto-active fabrics for electromagnetic shielding and health monitoring," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 13, p. 4785, 2020.
- [116] I. Anghel, A. M. Grumezescu, E. Andronescu, A. G. Anghel, A. Ficai, C. Saviuc, V. Grumezescu, B. S. Vasile, and M. C. Chifiriuc, "Magnetite nanoparticles for functionalized textile dressing to prevent fungal biofilms development," *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, pp. 1–6, 2012.
- [117] A. M. Holban, A. M. Grumezescu, A. Ficai, C. M. Chifiriuc, V. Lazar, and R. Radulescu, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{c-18-carvone}$ to prevent candida tropicalis biofilm development," *REVISTA ROMANA DE MATERIALE-ROMANIAN JOURNAL OF MATERIALS*, vol. 43, no. 3, pp. 300–305, 2013.
- [118] M. Riabchykov and O. A. Y. S. A. Nikulina, "Bacteriostatic properties of medical textiles treated with nanomaterials based on Fe_2O_3 ," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 1031, p. 012036, IOP Publishing, 2021.
- [119] D. Staneva, T. Koutzarova, B. Vertruyen, E. Vasileva-Tonkova, and I. Grabchev, "Synthesis, structural characterization and antibacterial activity of cotton fabric modified with a hydrogel containing barium hexaferrite nanoparticles," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1127, pp. 74–80, 2017.
- [120] J. Fang, H. Wang, Y. Xue, X. Wang, and T. Lin, "Magnet-induced temporary superhydrophobic coatings from one-pot synthesized hydrophobic magnetic nanoparticles," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, no. 5, pp. 1449–1455, 2010.
- [121] K. Gupta, S. Abbas, T. Goswami, and A. Abhyankar, "Microwave absorption in x and ku band frequency of cotton fabric coated with ni–zn ferrite and carbon formulation in polyurethane matrix," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 362, pp. 216–225, 2014.
- [122] A. Afzali, V. Mottaghitalab, S. S. Afghahi, and M. Jafarian, "The coating of composite nanoparticles of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /multi-walled carbon nanotubes using silicon matrix on nonwoven substrate for radar absorption in x and ku bands," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, no. 8, pp. 1867–1886, 2018.

- [123] A. C. Akşit, N. Onar, M. F. Ebeoglugil, I. Birlik, E. Celik, and I. Ozdemir, “Electromagnetic and electrical properties of coated cotton fabric with barium ferrite doped polyaniline film,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 1, pp. 358–366, 2009.
- [124] A. E. Yörük, M. K. Erdoğan, M. Karakışla, and M. Saçak, “Deposition of electrically-conductive polyaniline/ferrite nanoparticles onto the polypropylene nonwoven for the development of an electromagnetic interference shield material,” *The Journal of The Textile Institute*, pp. 1–13, 2021.
- [125] P. Saini, V. Choudhary, N. Vijayan, and R. Kotnala, “Improved electromagnetic interference shielding response of poly (aniline)-coated fabrics containing dielectric and magnetic nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 24, pp. 13403–13412, 2012.
- [126] W. Gan, L. Gao, S. Xiao, R. Gao, W. Zhang, J. Li, and X. Zhan, “Magnetic wood as an effective induction heating material: Magnetocaloric effect and thermal insulation,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 4, no. 22, p. 1700777, 2017.
- [127] B. Sirav, G. Sezgin, and N. Seyhan, “Extremely low-frequency magnetic fields of transformers and possible biological and health effects,” *Electromagnetic Biology and Medicine*, vol. 33, no. 4, pp. 302–306, 2014.
- [128] A. Mersani, O. Lotfi, and J.-M. Ribero, “Design of a textile antenna with artificial magnetic conductor for wearable applications,” *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 60, no. 6, pp. 1343–1349, 2018.
- [129] A. Alemaryeen and S. Noghianian, “On-body low-profile textile antenna with artificial magnetic conductor,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 67, no. 6, pp. 3649–3656, 2019.
- [130] R. F. Egerton *et al.*, *Physical principles of electron microscopy*, vol. 56. Springer, 2005.
- [131] A. Mukhopadhyay, “Measurement of magnetic hysteresis loops in continuous and patterned ferromagnetic nanostructures by static magneto-optical kerr effect magnetometer,” 07 2015.
- [132] J. I. Goldstein, “Principles of thin film x-ray microanalysis,” in *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, pp. 83–120, Springer, 1979.
- [133] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science & business media, 2007.
- [134] C. R. Brundle, L. Wilson, C. A. Evans, S. Wilson, and G. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing, 1992.

- [135] A. Rosenauer, *Transmission electron microscopy of semiconductor nanostructures: an analysis of composition and strain state*, vol. 182. Springer Science & Business Media, 2003.
- [136] M. Faraldos and C. Goberna, “Técnicas de análisis y caracterización de materiales,” *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, pp. 1–1052, 2021.
- [137] M. t. Sakata and M. Cooper, “An analysis of the rietveld refinement method,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 12, no. 6, pp. 554–563, 1979.
- [138] F. T. L. Muniz, M. R. Miranda, C. Morilla dos Santos, and J. M. Sasaki, “The scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction,” *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, vol. 72, no. 3, pp. 385–390, 2016.
- [139] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman techniques: fundamentals and frontiers,” *Nanoscale research letters*, vol. 14, no. 1, pp. 1–34, 2019.
- [140] H. Liu, J. Wu, J. H. Min, and Y. K. Kim, “One-pot synthesis and characterization of bifunctional au–fe₃o₄ hybrid core–shell nanoparticles,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 537, pp. 60–64, 2012.
- [141] A. Y. Solovieva, Y. V. Ioni, A. Baskakov, S. Starchikov, A. Avilov, I. Lyubutin, and S. Gubin, “Synthesis of fe₃o₄@ au core–shell nanoparticles,” *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 62, no. 6, pp. 711–714, 2017.
- [142] F. P. Guachún and V. J. Raposo, “Diseño y calibración de un magnetómetro de muestra vibrante: Caracterización de materiales magnéticos,” *Momento*, no. 56, pp. 45–62, 2018.
- [143] W. Kim, C.-Y. Suh, S.-W. Cho, K.-M. Roh, H. Kwon, K. Song, and I.-J. Shon, “A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional x-ray diffraction technique,” *Talanta*, vol. 94, pp. 348–352, 2012.
- [144] J. Spreadborough and J. Christian, “High-temperature x-ray diffractometer,” *Journal of Scientific Instruments*, vol. 36, no. 3, p. 116, 1959.
- [145] C. Greaves, “A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in γ -fe₂o₃,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 49, no. 3, pp. 325–333, 1983.
- [146] S. Majumder, S. Dey, K. Bagani, S. Dey, S. Banerjee, and S. Kumar, “A comparative study on the structural, optical and magnetic properties of fe₃o₄ and fe₃o₄@ sio₂ core–shell microspheres along with an assessment of their potentiality as electrochemical double layer capacitors,” *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 16, pp. 7190–7202, 2015.
- [147] D. Tang, R. Yuan, and Y. Chai, “Magnetic core- shell fe₃o₄@ ag nanoparticles coated carbon paste interface for studies of carcinoembryonic antigen in clinical immunoassay,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11640–11646, 2006.

- [148] Y. Xing, Y.-Y. Jin, J.-C. Si, M.-L. Peng, X.-F. Wang, C. Chen, and Y.-L. Cui, “Controllable synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ composite nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 380, pp. 150–156, 2015.
- [149] X.-P. Hu and Y.-L. Hsieh, “Crystalline structure of developing cotton fibers,” *Journal of polymer science part b: polymer physics*, vol. 34, no. 8, pp. 1451–1459, 1996.
- [150] Y. Nishiyama, G. P. Johnson, and A. D. French, “Diffraction from nonperiodic models of cellulose crystals,” *Cellulose*, vol. 19, no. 2, pp. 319–336, 2012.
- [151] D. J. Lockwood and J. F. Young, *Light scattering in semiconductor structures and superlattices*, vol. 273. Springer, 2013.
- [152] J. Bowles, “U. schwertmann and rm cornell iron oxides in the laboratory. weinheim, new york, basel and cambridge (vch), 1991. xiv+ 137 pp. price£ 45.00,” *Mineralogical Magazine*, vol. 56, no. 383, pp. 281–282, 1992.
- [153] R. Loudon, “The raman effect in crystals,” *Advances in Physics*, vol. 13, no. 52, pp. 423–482, 1964.
- [154] D. L. De Faria, S. Venâncio Silva, and M. De Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,” *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, 1997.
- [155] G. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun, and C. Murray, “Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 1, p. 012408, 2001.
- [156] S. Bedanta and W. Kleemann, “Supermagnetism,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 1, p. 013001, 2008.