



FACULTAD DE CIENCIAS

**Síntesis y propiedades magnéticas de un nuevo tipo
de ferrofluido utilizando líquidos iónicos magnéticos.**

(Synthesis and magnetic properties of a new kind of ferrofluid using
magnetic ionic liquids.)

Trabajo de Fin de Grado para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Carlos Alberto Meneses Agudo

Director: Jesús Rodríguez Fernández

Septiembre-2017

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

En primer lugar quería expresar mis profundos agradecimientos a Jesús por su impecable actitud y alta disposición a lo largo de todo este tiempo. En todo momento atendió mis dudas y aportó la experiencia necesaria a la hora de realizar un trabajo como éste.

Expresar también mis agradecimientos a Imanol por su ayuda en todo el proceso de sintetizado en el laboratorio.

Por otra parte, todo este camino no hubiera sido posible sin la ayuda de mis padres, tanto materialmente como psicológicamente. Sin su imagen yo no hubiera llegado a ninguna parte.

También agradecer todo su apoyo a Laura. Has estado prácticamente en todo el camino de esta andadura que ha representado el grado y siempre has sido el hombro donde apoyarme en los malos momentos y, al mismo tiempo, la persona con la que he compartido todos los éxitos que no han sido pocos. Simplemente, gracias.

Y por último y no por ello menos importante agradecer a todos mis amigos todo este tiempo. Siempre han aportado ese grado de desenfreno que se necesita para desconectar de las tareas académicas (a veces muy duras).

Resumen

Hemos realizado una síntesis de un nuevo tipo de material análogo a los ferrofluidos (FFs) donde hemos sustituido el típico solvente orgánico por un medio líquido ya magnético. Con este fin se han usado nanopartículas (NPs) de magnetita, Fe_3O_4 , y un líquido iónico magnético (MIL), Emim – FeCl_4 . Se han seguido dos procedimientos de mezclado para obtener las muestras del material deseado, que denominaremos a partir de ahora FerroMIL: rotavapor y ultrasonicador.

Una vez realizada la síntesis, se han estudiado las propiedades magnéticas y se han comparado con las propiedades de los materiales iniciales, estableciendo que el mejor método para el sintetizado ha resultado el ultrasonicador, donde las NPs no se han disuelto en el líquido y se manifiesta mucho más su efecto en las medidas.

Palabras clave: Ferrofluido, líquido iónico magnético, nanopartículas, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, magnetometría.

Abstract

A synthesis of a new kind of material equivalent to a ferrofluid (FFs) has been produced, where the common organic solvent has been replaced by a magnetic liquid mean. For this purpose, nanoparticles (NPs) of magnetite, Fe_3O_4 , and a magnetic ionic liquid (MIL), Emim – FeCl_4 , have been used. Two blending procedures have been carried out, in order to obtain the wanted material, which from now on, will be called FerroMIL: rotary vaporator and ultrasonicator.

Once the synthesis has been produced, the magnetic properties has been studied, and have been compared with the starting materials ones. As from these results, the ultrasonicator has been proved as the best way of synthesized, where the NPs have not been dissolved in the liquid and its effects have been shown much more in

the measures.

Keywords: Ferrofluid, magnetic ionic liquid, nanoparticles, ferromagnetism, anti-ferromagnetism, magnetometry.

Índice

Agradecimientos	III
Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XI
1 Introducción	1
1.1 Líquidos iónicos magnéticos (MILs).	1
1.2 Nanopartículas (NPs).	2
1.3 Ferrofluidos (FFs).	4
1.3.1 Objetivo.	6
2 Técnicas experimentales.	7
2.1 Preparación de la muestra.	7
2.1.1 Rotavapor.	7
2.1.2 Ultrasonicador.	8
2.1.3 Portamuestras.	8
2.2 Técnicas de medida y análisis.	9
2.2.1 Magnetometría	9
3 Resultados.	13
3.1 Preparación de la muestra.	13
3.1.1 Nanopartículas de Magnetita Fe_3O_4 .	13
3.1.2 Líquido iónico magnético Emim – FeCl_4 .	15
3.1.3 FerroMIL Emim – $\text{FeCl}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$.	16

3.2	Datos experimentales y Análisis.	16
3.2.1	Emim – FeCl ₄	16
3.2.1.1	Medidas DC.	17
3.2.1.2	Medidas AC.	19
3.2.2	Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	21
3.2.2.1	Medidas DC.	21
3.2.2.2	Medidas AC.	24
3.2.3	FerroMIL. Emim – FeCl ₄ + Fe ₃ O ₄	26
3.2.3.1	Rotavapor (FerroMIL-rota).	26
3.2.3.1.1	Medidas DC.	26
3.2.3.1.2	Medidas AC.	30
3.2.3.2	Ultrasonicador (FerroMIL-ultra).	32
3.2.3.2.1	Medidas DC.	32
3.2.3.2.2	Medidas AC.	36
3.3	Discusión.	39
4	Conclusiones	45

Lista de Figuras

1.1	Producción de artículos en FFs.	5
2.1	Esquema básico de un rotavapor.	8
2.2	Portamuestras para líquidos.	9
2.3	Magnetómetro Quantum Design MPMS XL 5T.	10
2.4	Tubo donde se sitúa el portamuestras para medir en el SQUID.	11
3.1	NPs de Fe_3O_4 a una ampliación de 100 nm.	14
3.2	Histograma del tamaño medio de la NP de Fe_3O_4	14
3.3	ZFC-FC para varios H aplicado en el Emim – FeCl_4	17
3.4	$\chi_m \cdot T$ vs T a campo 1 kOe en el Emim – FeCl_4	18
3.5	$1/\chi$ vs T y ajuste a la ley de Curie-Weiss en el Emim – FeCl_4	18
3.6	M-H a distintas T en el Emim – FeCl_4	19
3.7	χ'_m para $H_{AC} = 3$ Oe y frecuencias 1-300 Hz en el Emim – FeCl_4	20
3.8	χ''_m para $H_{AC} = 3$ Oe y frecuencias 1-300 Hz en el Emim – FeCl_4	20
3.9	ZFC-FC para varios H en las NPs de Fe_3O_4	21
3.10	M-H a distintas T en las NPs de Fe_3O_4	23
3.11	Irreversibilidad del ciclo M-H en las NPs de Fe_3O_4	24
3.12	χ'_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en las NPs de Fe_3O_4	25
3.13	χ''_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en las NPs de Fe_3O_4	25
3.14	ZFC-FC para varios H en el FerroMIL-rot.	27
3.15	$\chi_m \cdot T$ vs T a campo 1 kOe en el FerroMIL-rot.	28
3.16	$1/\chi$ vs T y ajuste a la ley de Curie-Weiss con campo de 10 Oe en el FerroMIL-rot.	29

3.17	$1/\chi$ vs T y ajuste a la ley de Curie-Weiss con campo de 1kOe en el FerroMIL-rota.	29
3.18	M-H a distintas T en el FerroMIL-rota.	30
3.19	χ'_m para $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-rota.	31
3.20	χ''_m para $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100Hz en el FerroMIL-rota.	31
3.21	ZFC para varios campos H en el FerroMIL-ultra.	33
3.22	ZFC para varos campos H en el FerroMIL-ultra. Rango de temperaturas de 2-300 K.	33
3.23	$1/\chi$ vs T con campo aplicado de 25 Oe y ajuste a la ley de Curie-Weiss en el FerroMIL-ultra.	34
3.24	$1/\chi$ vs T con campo aplicado de 1kOe y ajuste a la ley de Curie-Weiss el FerroMIL-ultra.	35
3.25	M-H a distintas T en el FerroMIL-ultra.	36
3.26	χ'_m para $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra.	37
3.27	χ'_m para $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra. En un rango 2-300 K.	38
3.28	χ''_m para $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra.	38
3.29	χ''_m para $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra. En un rango 2-300 K	39
3.30	Comparación de la representación M-H para la muestra FerroMIL-rota y FerroMIL-ultra (a) y (b) correspondientemente con la medida M-H esperada.	44

Lista de Tablas

3.1	Datos de Fe_3O_4	15
3.2	Datos de Emim – FeCl_4	15
3.3	Resultados para los distintos ajustes de la ley de Curie-Weiss realizados para cada material analizado a distintos campos aplicados.	41

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo histórico de toda civilización ha estado siempre relacionado con la capacidad de ésta para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Si se echa un rápido vistazo a la historia se encuentran clasificaciones de períodos históricos en relación al dominio de algún material: Edad de piedra, Edad del bronce o Edad del hierro (éstas se presentan en orden cronológico consecuente con la progresión en la dificultad del tratamiento de estos materiales). Las Eras más recientes se engloban en lo que se ha conocido como "la era de los polímeros" relacionado con el gran avance físico-químico de los plásticos en las sociedades modernas. Sin embargo, ésto no se ha detenido aquí y la ciencia de materiales sigue avanzando en el desarrollo de materiales más complejos y útiles. En este trabajo estudiaremos las propiedades magnéticas de dos materiales (nanopartículas NPs y líquidos iónicos magnéticos MILs) y su combinación como paso previo para un objetivo final que sería el de conseguir un nuevo material que pudiera presentar mejores propiedades físicas.

1.1 Líquidos iónicos magnéticos (MILs).

Los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos representan una de las temáticas más creativas y emergentes dentro de la ciencia de materiales. La razón de esta tendencia viene dada por las propiedades físico-químicas avanzadas de estos materiales que permiten el desarrollo de numerosas aplicaciones industriales. Los líquidos iónicos (ILs) son un tipo de estos materiales definido como unión de sales fundidas con punto

de fusión inferior a 100°C [1, 2]. Los líquidos iónicos están compuestos por cationes orgánicos (imidazolio, pirrolidinio, piridinio...) y aniones (Cl^- , Br^- , FeCl_4^-) enlazados por fuerzas de Van der Waals. Estos materiales han sido el centro de estudio de las últimas décadas por sus interesantes propiedades físico-químicas: presión de vapor despreciable, gran rango de temperaturas de estado líquido, estabilidad térmica, estabilidad química, buena conductividad eléctrica...

Partiendo del campo de los ILs encontramos los líquidos iónicos magnéticos (MILs) que tienen la capacidad de modificar sus propiedades físico-químicas con campos magnéticos externos y pueden ser usados como ferrofluidos libres de nanopartículas [3]. Además pueden combinar las propiedades de los ILs anteriormente descritas con propiedades intrínsecas de los iones magnéticos (termo-crómico, magneto-crómico, luminiscente...) [4, 5, 6, 7].

En el año 2004 se observó por primera vez que un IL basado en un anión de hierro, $[\text{FeCl}_4]^-$ y catión imidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio $[\text{Bmim}]^+$ presentaba una respuesta magnética ante un imán de neodimio de 0.55 T a temperatura ambiente [8]. Éste fue el origen de los MILs descritos anteriormente. Los primeros MILs desarrollados estaban basados principalmente en cationes de hierro III d^5 de alto espín ($[\text{FeCl}_4]^-$) combinado con diferentes cationes orgánicos. En la actualidad se está comenzando a combinar metales de transición (a parte del hierro), tierras raras o cationes quirales como los aminoácidos.

Los MILs, gracias a su notable respuesta a campos magnéticos externos, pueden ser utilizados para el transporte y separación de materiales, como absorbente de emisiones de benceno, para procesos de catálisis [9], como extractantes de sulfuros, etc.

1.2 Nanopartículas (NPs).

Otro tipo de materiales que utilizaremos en este trabajo son las nanopartículas (NPs). Éstas son partículas con una dimensión menor de 100 nm. En la actualidad representan un área de intensa investigación por sus potenciales capacidades en campos como la medicina, óptica o electrónica [10]. A continuación, describiremos algunas de sus numerosas aplicaciones.

Dentro de las NPs, las magnéticas ofrecen numerosas posibilidades en el campo de la medicina. En primer lugar, se tiene un rango de tamaño menor o similar al de una célula (10-100 μm), un virus (20-450 nm), una proteína (5-50 nm) o un gen (2nm y 10-100 nm de largo). Es decir, pueden acercarse a muchas entidades biológicas de interés proporcionando con éstas un medio controlable para etiquetar y separar. Este "etiquetado" es posible gracias a la modificación química de la superficie de las nanopartículas magnéticas, por lo general con un recubrimiento de moléculas biocompatibles como el dextrano, alcohol de polivinilo, todos los cuales se han utilizado en nanopartículas de óxido de hierro [11, 12, 13]. Además de proporcionar el enlace entre partícula y punto-diana sobre una célula, el revestimiento tiene la ventaja de aumentar la estabilidad del fluido magnético. Por ejemplo, las NPs magnéticas recubiertas se han unido con éxito a los glóbulos rojos [11, 12, 13, 14], células de cáncer de pulmón [15], bacterias [16]... Para entidades mayores se pueden usar NPs o partículas más grandes como "microesferas" de tamaño micrométrico de partículas magnéticas. El material marcado magnéticamente se separa de su solución nativa haciendo pasar ésta por un gradiente de campo magnético. Hay que tener en cuenta que la fuerza magnética originada tiene que ser mayor que la fuerza hidrodinámica que la partícula sufre en la solución.

La separación magnética se ha aplicado con éxito a numerosos campos de la investigación biomédica. Ha demostrado ser una técnica altamente sensible para la selección de células tumorales raras de la sangre, y es especialmente adecuada para la separación de un bajo número de células diana [17]. Esto ha llevado, por ejemplo, a la detección mejorada de parásitos de la malaria en las muestras de sangre ya sea utilizando las propiedades magnéticas del parásito [18] o con un etiquetado de glóbulos rojos con fluido magnético [19]. Además, se han desarrollado una tecnología de pre-procesamiento de las reacciones en cadena de la polimerasa, a través del cual el ADN de una muestra se amplifica e identifica [20]. También se han desarrollado métodos de conteo de células. Un método estima la ubicación y el número de células etiquetadas mediante la medición del momento magnético de las etiquetas [21].

La posibilidad de tratar el cáncer por hipertermia inducida ha llevado al desarrollo de dispositivos diseñados para calentar las células malignas a la vez que se ahorra tejido sano [22]. Las investigaciones experimentales de la aplicación de ma-

teriales magnéticos para la hipertermia datan de 1957 cuando Gilchrist y su equipo [23] calentaron varias muestras de tejido con partículas de tamaño de 20-100 nm de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ expuestas a un campo magnético de 1.2 MHz. Desde entonces ha habido numerosas publicaciones que describen una variedad de esquemas utilizando diferentes tipos de materiales magnéticos, diferentes intensidades de campo y frecuencias y diferentes métodos de encapsulación y entrega de las partículas [24]. En términos generales, el procedimiento implica la dispersión de partículas magnéticas en todo el tejido diana y, a continuación, la aplicación de un campo magnético alterno de suficiente resistencia y frecuencia para hacer que las partículas se calienten. Este calor conduce al tejido enfermo inmediatamente circundante, por lo que, si la temperatura puede mantenerse por encima del umbral terapéutico de 42 °C durante 30 min o más, el cáncer se destruye. Considerando que la mayoría de los dispositivos de hipertermia están restringidos debido al calentamiento de tejido sano, la hipertermia de partículas magnéticas es atractiva porque ofrece una manera de asegurar que sólo el tejido objetivo se calienta.

En muchas de estas aplicaciones las NPs están dispersas en un medio líquido formando ferrofluidos que comentaremos en el apartado siguiente.

1.3 Ferrofluidos (FFs).

El último material que describiremos son los ferrofluidos (FFs). Un FF consiste en una suspensión coloidal de partículas magnéticas de un solo dominio con dimensiones de aproximadamente 10 nm dispersadas en vehículo líquido, generalmente, un solvente orgánico [25]. Desde su primera síntesis estos materiales no han parado de crecer en posibilidades.

La primera síntesis de ferrofluido data del trabajo de Papell en 1965 [26]. A partir de entonces se produjo un gran crecimiento en la producción científica de este campo. Ésto se hace notar en la Figura 1.1.

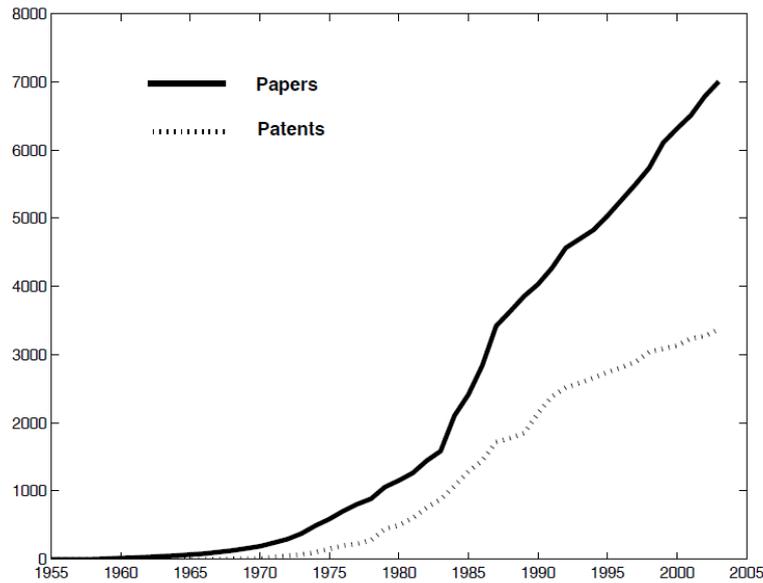


Figura 1.1: Producción acumulada de artículos y patentes en ferrofluidos [28].

Para evitar la aglomeración de partículas magnéticas éstas deben revestirse con una envoltura de un material apropiado. De acuerdo con el revestimiento podemos clasificarlos en dos grupos: Superficial (SFF) e iónico (IFF). Esta clasificación se refiere a los dos métodos principales de síntesis: Reducción tamaño [26] y precipitación química [27].

La mayoría de las aplicaciones tecnológicas de los FF's se basan en las siguientes propiedades:

1. Se traslada donde el campo magnético es más fuerte.
2. Absorbe la energía electromagnética en las frecuencias convenientes y se calienta.
3. Sus propiedades físicas pueden cambiar con la presencia de un campo magnético.

Existen numerosas aplicaciones de los FFs y a continuación se presentarán algunas de éstas. En primer lugar, como aplicación tecnológica encontramos el sellado dinámico. En numerosos equipos hay dos o más entornos que tienen que encontrarse herméticamente aislados unos de otros, pero un eje tiene que transportar la energía de uno a otro. Por ejemplo, un motor tiene que estar en un lugar abierto, donde puede ser enfriado por el aire mientras que un eje tiene que partir de él a un lugar absolutamente limpio. Este es el caso de los discos duro de los ordenadores que

tienen que funcionar en una caja cerrada herméticamente porque cualquier mota de polvo puede estropear el proceso de lectura-escritura. Por lo tanto, es necesario sellar herméticamente el orificio a través del cual pasa el eje. Esto se consigue realizando el agujero en un imán y el eje compuesto de un material magnético blando. La ranura del eje se llena de FF que se mantiene en su lugar por la acción del campo magnético obstruyendo el paso de cualquier impureza y a la vez permitiendo el giro del eje.

El otro gran campo de aplicación de los FFs es la biomedicina. Las aplicaciones en este campo están íntimamente relacionadas con las expuestas en el apartado de las NPs. Por esta razón se podrían citar las mismas aplicaciones en uno u otro apartado. Por ello hemos seleccionado una por apartado. En este apartado se comenta la selección magnética de fármacos. La idea es aplicar la primera de las propiedades de la lista anterior. El fármaco se ve envuelto por el FF y se inyecta en un tumor donde se mantiene un cierto tiempo gracias a la aplicación de un campo magnético. La cantidad de fármaco necesario es mucho menor que si estuviera disperso por todo el cuerpo. Tras acabar la sesión el campo magnético se apaga y la dosis se dispersa por todo el cuerpo sin efectos secundarios porque es una dosis muy pequeña [29].

1.3.1 Objetivo.

La idea original del trabajo es tomar un MIL al que añadiremos NPs magnéticas generando así un nuevo material similar a un FF, pero sustituyendo el típico solvente orgánico de éste por un solvente magnético. Es decir, en este tipo de FF las interacciones entre las NPs podrían verse notablemente afectadas por el solvente magnético (el MIL). En primer lugar debe realizarse la síntesis del material por los dos medios diferentes. A continuación, se analizan las propiedades magnéticas de estos materiales que denominaremos a partir de ahora FerroMIL (FerroMIL-rota o FerroMIL-ultra dependiendo del procedimiento seguido en la síntesis).

Capítulo 2

Técnicas experimentales.

En este apartado se describirán las técnicas experimentales realizadas tanto en la síntesis del material cómo en la parte de medida y análisis.

2.1 Preparación de la muestra.

Tenemos que señalar que Las NPs y el MIL de partida no han sido sintetizados en este estudio. Concretamente, nuestro trabajo ha consistido en estudiar el mejor método de mezclado para obtener una mezcla homogénea. A parte del mezclado el otro objetivo es conseguir eliminar completamente el solvente orgánico en el que están dispersas las NPs.

Con este objetivo se han utilizado dos instrumentos diferentes: el rotavapor y el ultrasonicador.

2.1.1 Rotavapor.

El rotavapor es un aparato que, mediante una destilación a vacío, permite la rápida evaporación de disolvente de una disolución. (En nuestro caso queremos eliminar el disolvente de las NPs). En resumen, el funcionamiento del rotavapor es el siguiente: Se coloca la disolución en el matraz de destilación y se comprueba que el matraz colector este vacío. Se acopla el matraz disolvente al tubo evaporador y se enciende el motor que permite la rotación del matraz a la vez que se encuentra sumergido en el agua calentada por el calefactor. Es importante conocer los puntos de ebullición del disolvente que se quiere evaporar y de lo que se quiere conservar. Se puede ver

el esquema de este dispositivo en la Figura 2.1.

Con este método se puede obtener un volumen de muestra de hasta varios litros (teniendo en cuenta tamaños normales de los matraces de recolección de uno o pocos litros).

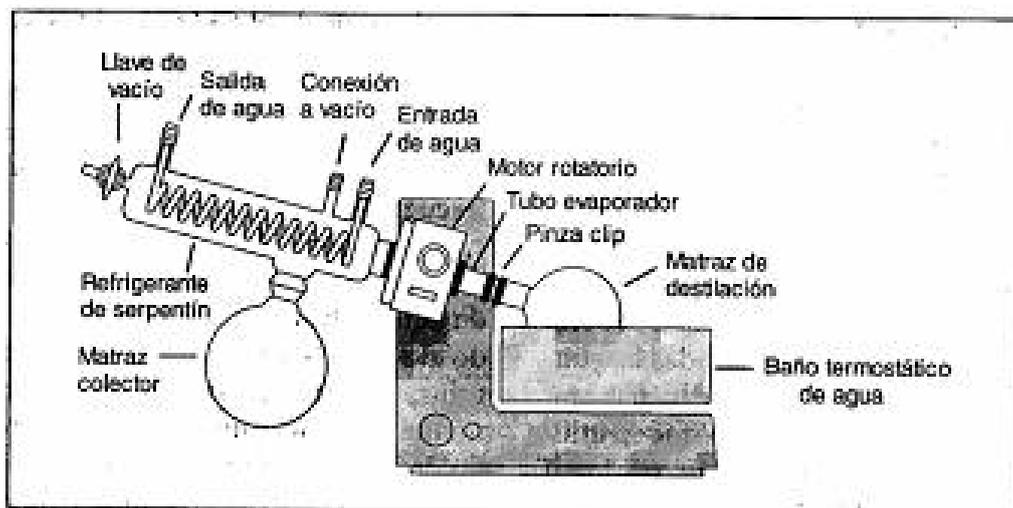


Figura 2.1: Esquema básico de un rotavapor.

2.1.2 Ultrasonicador.

El ultrasonicador es un dispositivo que convierte energía eléctrica en energía mecánica. Se generan ondas por la oscilación de los transductores piezoeléctricos con una frecuencia aproximada de 20kHz. El uso que le damos en nuestro caso es el de evaporar el disolvente de las NPs por acción de las ondas sonoras que transmiten la energía necesaria para evaporar el disolvente.

Con este método se puede obtener un volumen de muestra menor debido a las dimensiones menores del recipiente (en torno a 1 L) donde se coloca la muestra que queremos mezclar.

2.1.3 Portamuestras.

Una vez se ha realizado la síntesis del material debemos obtener una pequeña muestra que usaremos para realizar las diferentes medidas magnéticas. Al tener una muestra líquida se debe usar unos portamuestras especiales para líquidos. Estos

portamuestras eliminan los posibles problemas al crearse vacío en un portamuestras común. Se puede ver la estructura del portamuestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2: Portamuestras para líquidos suministrado por la Universidad de Uppsala en el marco del proyecto europeo Nanomag.

Las dimensiones externas del portamuestra son 8.6 mm de largo y 5 mm de diámetro.

2.2 Técnicas de medida y análisis.

2.2.1 Magnetometría

La técnica de medida y análisis realizada es la magnetometría. Nos proponemos caracterizar magnéticamente el compuesto y compararlo con las dos sustancias de partida: MILs y NPs. Las medidas de la susceptibilidad magnética e imanación permitirán la caracterización de la muestra. La magnetometría se llevará a cabo con un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). La magnetometría SQUID es hoy en día la técnica de medida de imanación DC más sensible (10^{-7} emu). Estas medidas han sido tomadas con el magnetómetro Quantum Design MPMS perteneciente a la UC y situado en los laboratorios del CITIMAC que se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3: Magnetómetro Quantum Design MPMS XL 5T en los laboratorios del CITIMAC en la Facultad de Ciencias de la UC.

Un SQUID se compone de dos anillos superconductores con una o más uniones aislantes Josephson. Al aplicar un campo magnético los electrones son capaces de atravesar las uniones por efecto túnel y así producir corriente eléctrica. La corriente generada es dependiente del flujo magnético a través de la unión. Al ser este efecto de naturaleza cuántica las variaciones del flujo magnético involucradas son muy débiles, proporcionando gran sensibilidad al aparato.

La muestra se monta un tubo fino (5 mm de diámetro) de plástico al cual se le produce unos pocos orificios para la liberación del aire atrapado al realizar las purgas con He gas una vez se ha introducido en el equipo. El tubo se muestra en la Figura 2.4.

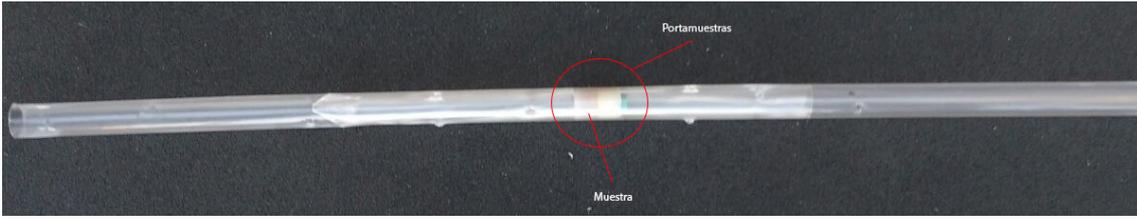


Figura 2.4: Tubo donde se situa el portamuestras para medir en el SQUID.

El conjunto de medida se encuentra en el interior de un Dewar rodeado de He líquido, lo que permite la medida a temperaturas comprendidas entre 2K y temperatura ambiente. Normalmente, la toma de medidas de imanación se produce a través de dos procesos.

El primero es llamado ciclo "zero field cooling (ZFC)" que consiste en enfriar la muestra en ausencia de campo magnético aplicado hasta la temperatura del helio líquido (4.2 K) para a continuación aplicar un campo magnético y realizar la medida de la imanación DC durante el calentamiento progresivo de la muestra [2].

El segundo, Field Cooling (FC) es análogo al primero salvo por el hecho de que el enfriamiento de la muestra se realiza con un campo magnético aplicado de la misma magnitud que el utilizado durante el calentamiento. El resultado de esta medida nos da cuenta del tipo de comportamiento magnético que presenta la muestra (ferro-, antiferro-, ferri...). Otra técnica común es la realización de un ciclo de histéresis, es decir, medir la imanación en función del campo magnético aplicado a una temperatura constante. Ésta nos permite conocer el punto de saturación del material, así como el carácter más o menos ferromagnético de la muestra, pues si tenemos un compuesto ferromagnético aparecerá una irreversibilidad en la curva de imanación (campo coercitivo en la curva). Algunas de las medidas anteriores se realizan tanto con campos magnéticos estáticos (DC) como alternos (AC).

Finalmente con los datos de la zona paramagnética se puede calcular la susceptibilidad magnética χ y, en particular, su inversa $\frac{1}{\chi}$. Con esto, en caso de que la inversa de la susceptibilidad $1/\chi_m$ sea lineal podremos ajustar la curva a una ley de Curie-Weiss. De este ajuste se puede obtener diferentes magnitudes interesantes como el momento paramagnético efectivo μ_{eff} y la temperatura de Weiss θ_p que nos da idea del carácter ferromagnético o antiferromagnético de la muestra.

Capítulo 3

Resultados.

Este apartado se dividirá en dos partes. Una primera que tratará sobre los materiales usados en el estudio y la síntesis de las muestras FerroMIL-rota y FerroMIL-ultra. La segunda parte consistirá en la presentación de los principales resultados obtenidos. La estrategia a seguir ha consistido en la realización de medidas y análisis de las propiedades magnéticas de las NPs, MIL y FerroMIL.

3.1 Preparación de la muestra.

En primer lugar, se debe presentar los materiales seleccionados para el estudio. En la introducción se comentó los aspectos generales de cada tipo de compuesto y en este apartado se tratará el compuesto concreto.

3.1.1 Nanopartículas de Magnetita Fe_3O_4 .

Las NPs usadas son moléculas de magnetita Fe_3O_4 procedentes del proyecto europeo *Nanometrology Standardization Methods for Magnetic Nanoparticles (Nanomag)* tal como se comentó en la introducción. Estas NPs están en estado líquido, es decir, vienen dispersas en un solvente, en este caso orgánico con una concentración 9 mg Fe/mL. En la Figura 3.1 se muestra una ampliación a 100 nm de las NPs.

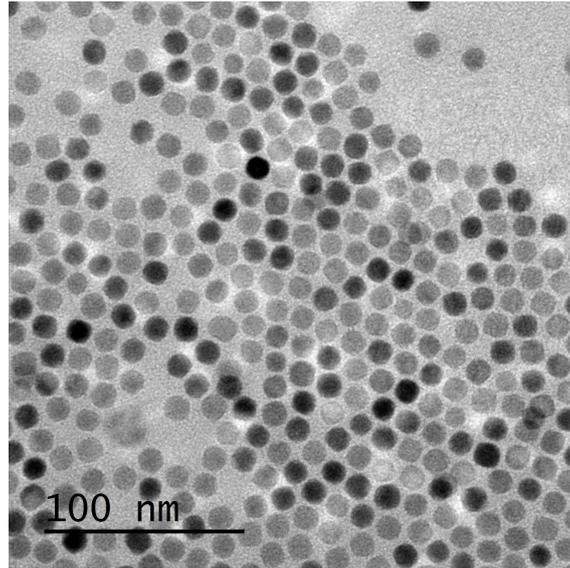


Figura 3.1: NPs de Fe_3O_4 a una ampliación de 100 nm.

En la Figura 3.2 se presenta el tamaño medio de la NP.

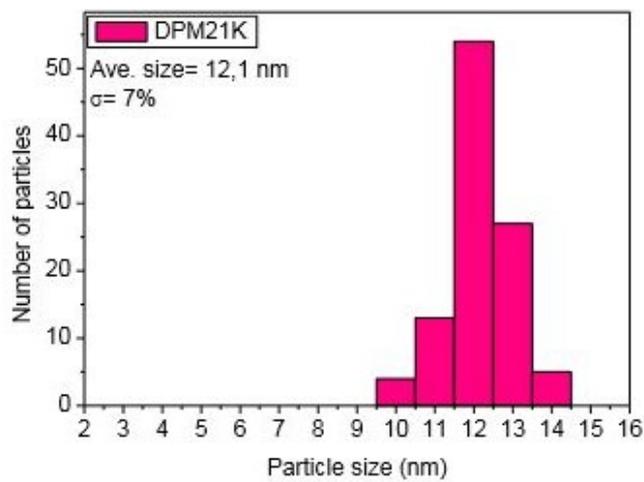


Figura 3.2: Histograma del tamaño medio de la NP de Fe_3O_4 .

Extrayendo la información a cerca del tamaño medio de la NP con su desviación estándar y añadiendo otros parametros dados por el fabricante se ha confeccionado la Tabla 3.1.

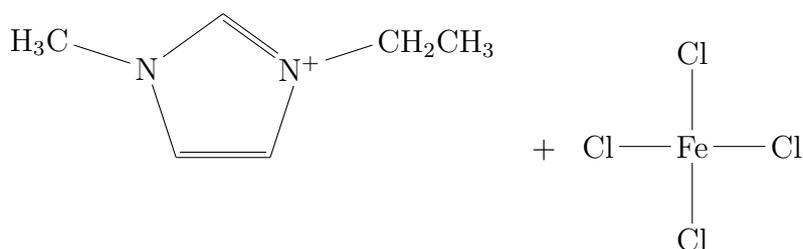
Tamaño Partícula	12.1 nm
Desviación Estándar	0.8 nm
Revestimiento	Ácido oleico
Solvente	Hexano/Ciclohexano
Productor	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
[Fe]	9 mg Fe/mL
Peso molar	231.54 g/mol

Tabla 3.1: Características físicas relevantes de la NP Fe₃O₄.

Para el trabajo se preparó, en primer lugar, una muestra de NPs. Se tomaron 0.0185 ml de NPs que usando la concentración de Fe nos resultan 0.1665 mg de Fe. Para pasar a moles debemos tener en cuenta que tenemos NPs de Fe₃O₄ y no de Fe como obtuvimos con la concentración de la Tabla 3.1. Para corregir esto basta con usar una masa molar de una partícula de 3 átomos de hierro obteniéndose una cantidad final en moles de NPs de $9.938 \cdot 10^{-7}$ mol de Fe₃O₄.

3.1.2 Líquido iónico magnético Emim – FeCl₄.

El MIL escogido es el 1-Etil-3-metilimidazolio tetracloroferrato [33].



En la Tabla 3.2 se resumen los parámetros físicos necesarios sobre el compuesto.

Densidad	1.38 g/cm ³
Peso molar	308.81 g/mol
Productor	TCI Europe

Tabla 3.2: Características físicas relevantes del MIL Emim – FeCl₄.

3.1.3 Ferromil Emim – FeCl₄ + Fe₃O₄.

Una vez se han caracterizado las NPs y el MIL en los apartados anteriores debemos afrontar la sintetización del Ferromil que no es más que una mezcla homogénea de estas. La idea es tener un ferrofluido en el que se ha sustituido el típico solvente orgánico por un MIL con capacidad a priori de modificar las interacciones con las NPs.

En primer lugar, se tomó una muestra de NPs de 40 μL (Se recuerda que esta medida es del conjunto NPs + solvente). Aplicando la concentración de Fe en las NPs y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.1. se obtiene los moles de NPs $2.149 \cdot 10^{-6}$ moles de Fe₃O₄.

A continuación, se tomaron 200 mg del MIL que realizando las conversiones necesarias corresponden con $6.489 \cdot 10^{-4}$ moles de Emim – FeCl₄.

Una vez se tienen las muestras de NPs y MIL se mezclaron siguiendo dos procedimientos distintos para comparar y decidir cuál es el mejor método para lograr una buena mezcla homogénea. Además de producir una mezcla homogénea nuestros instrumentos de mezclados han de ser capaces de eliminar el solvente orgánico presente en las NPs.

Una vez obtenido el compuesto final nos damos cuenta que es necesario "contar" la cantidad de Fe₃O₄ que tenemos. Es decir, debemos calcular los moles de Fe₃O₄ por mol de MIL. Con estas cantidades usadas encontramos una relación 1-301.98, es decir tenemos una unidad de Fe₃O₄ por 301.98 moléculas del MIL.

Teniendo en cuenta estos datos calculamos el peso molar para la mezcla de 309.59 g/mol. Como se puede comprobar observando la Tabla 3.2 el peso molar del Ferromil solo se ha incrementado un 0.3% respecto al MIL.

3.2 Datos experimentales y Análisis.

3.2.1 Emim – FeCl₄.

Comenzamos presentando las medidas realizadas sobre el MIL Emim – FeCl₄. Se han realizado medidas en DC y AC y se presentan en dos apartados siguientes.

3.2.1.1 Medidas DC.

Para las medidas de DC se ha tomado una muestra del MIL de 16 mg que introducimos en el portamuestras para líquidos citado anteriormente. En primer lugar, se ha realizado una medida de Zero Field Cooling- Field Cooling a varios campos H aplicados en un rango de temperaturas corto (2-15 K). Ver Figura 3.3

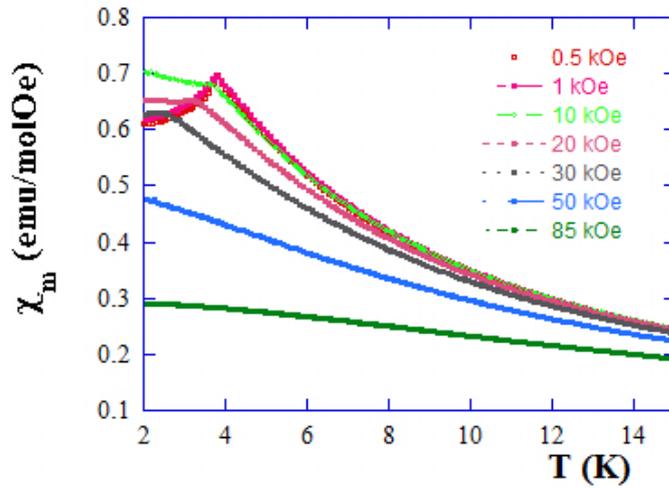


Figura 3.3: ZFC-FC para distintos campos aplicados H a baja temperatura, 2-15 K, en el Emim – FeCl₄.

A bajas temperaturas la susceptibilidad magnética χ_m a campos bajos (<1 kO) crece y tiene un máximo aproximadamente a 4 K. Esto es coherente con la existencia de un ordenamiento antiferromagnético con Temperatura de Neel en 4 K. Se puede comprobar que este máximo se desplaza al cambiar el campo aplicado. Con un campo de 30 kOe el máximo se encuentra en 3 K y para campos más grandes el máximo desaparece. Tanto la aparición de un pico en χ_m como el comportamiento con la temperatura del mismo sugiere que el Emim – FeCl₄ se ordena antiferromagnéticamente.

Por encima de la temperatura de orden el Emim – FeCl₄ muestra un comportamiento paramagnético, teniendo un valor $\chi_m \cdot T = 4.03 \text{ emu K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ a temperatura ambiente el cual concuerda bien con el valor esperado de $\chi_m \cdot T = 4.375 \text{ emu K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ para un ión Fe³⁺ con spin $S = \frac{5}{2}$ [34]. Esto se puede ver en la Figura 3.4.

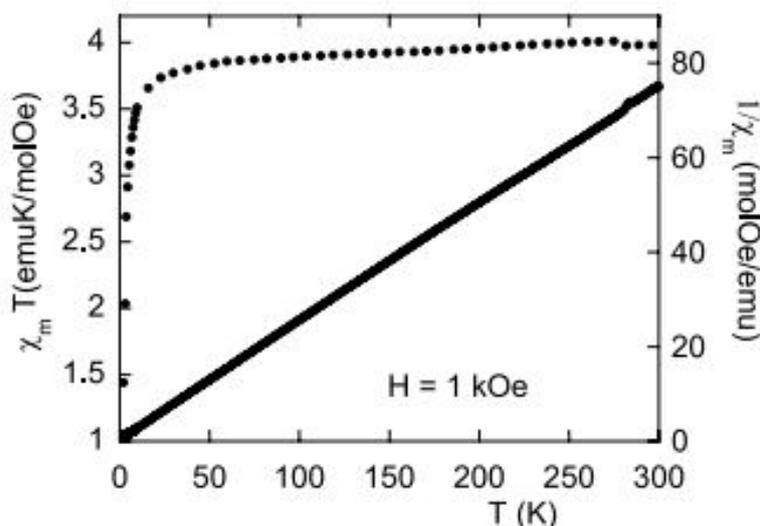


Figura 3.4: $\chi_m \cdot T$ y $1/\chi_m$ frente a T bajo un campo $H = 1$ kOe en el Emim – FeCl₄.

En el rango paramagnético la inversa de la χ_m se comporta de forma lineal (Figura 3.4) y puede realizar un ajuste a la Ley de Curie-Weiss (Figura 3.5) con temperatura de Weiss $\theta_p = -2.5$ K y constante de Curie $C = 4.01$ emu K mol⁻¹Oe⁻¹.

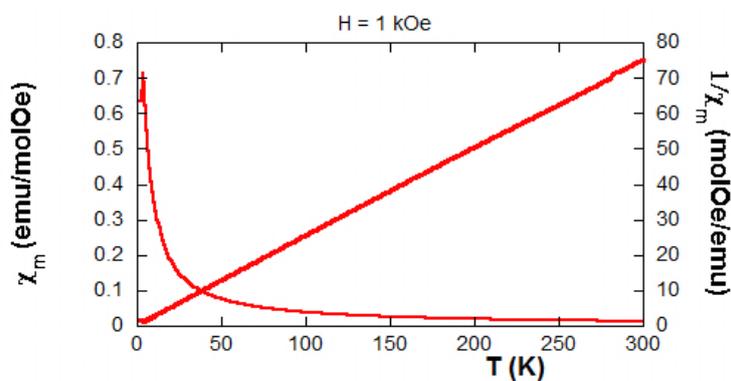


Figura 3.5: La inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura para campo 1 kOe en el Emim – FeCl₄. Con estos datos se realiza un ajuste a la ley de Curie-Weiss.

Este valor corresponde con un momento paramagnético efectivo $\mu_{eff} = 5.66 \frac{\mu_B}{\text{Fe ion}}$. Este valor es consistente con los datos conocidos para iones de alto spin d⁵ Fe(III). También es un valor acorde con otros encontrados en MILs basados en FeCl₄⁻ [30, 31]. El valor negativo de θ_p está relacionado con la reducción del momento magnético efectivo $\chi_m \cdot T$ observado cuando la temperatura disminuye (Figura 3.4). Esto también está de acuerdo con un comportamiento antiferromagnético. Además, se

ha observado un pequeño salto en la inversa de la susceptibilidad a 285 K (También se observa en $\chi_m \cdot T$). Éste salto es provocado por un cambio en la estructura cristalina del Emim – FeCl₄ a 285 K.

Finalmente, se realizaron medidas de la imanación frente al campo aplicado (M-H) para el Emim – FeCl₄ y a distintas temperaturas (Figura 3.6)

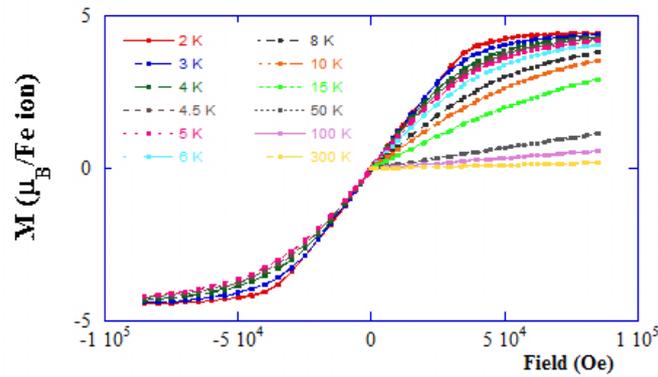


Figura 3.6: Magnetización frente al campo externo aplicado (M-H) para diferentes T en el Emim – FeCl₄.

La magnetización como función del campo no muestra irreversibilidad (no existe campo coercitivo), confirmando así el ordenamiento antiferromagnético. A simple vista se observa que el efecto magnético disminuye a medida que la temperatura aumenta. (El efecto de la agitación térmica vence el efecto del ordenamiento magnético provocado por el campo externo).

Si nos fijamos solo en la curva a temperatura 2 K (Por debajo de la temperatura de orden) observamos una dependencia lineal desde 0 a 40 kOe. Finalmente la magnetización satura sobre los 100 kOe con un valor de $4.3 \mu_B/\text{Ión de Fe}$ cercano al esperado para un ión Fe³⁺ de $5 \mu_B/\text{Ión de Fe}$

3.2.1.2 Medidas AC.

Las medidas de la susceptibilidad magnética AC fueron tomadas con un campo externo de 3 Oe y frecuencia 1-300 Hz (Figuras 3.7 y 3.8) para estudiar un posible comportamiento dinámica y en particular descartar la existencia de una transición de vidrio de espín.

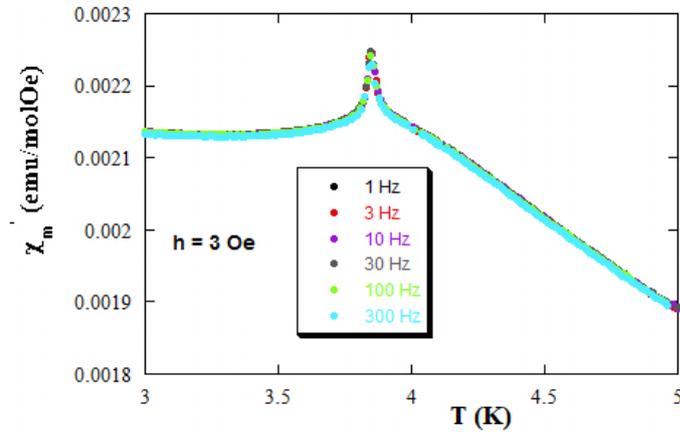


Figura 3.7: Dependencia con la temperatura de la parte real de la susceptibilidad, χ'_m , para un campo $H_{AC} = 3$ Oe y frecuencias 1-300 Hz en el Emim – FeCl₄.

Las curvas muestran un pico estrecho en la componente real de la susceptibilidad χ' cerca de 4 K, indicando la existencia de un ordenamiento magnético en 3.7 K en excelente de acuerdo con las medidas tomadas en DC. Ha sido observado que a medida que cambiamos la frecuencia del campo aplicado el pico no se desplaza descartando así que se tratara de una transición de vidrio de espín.

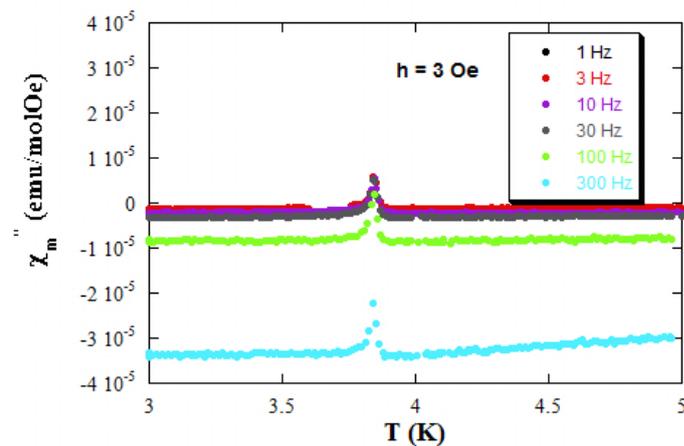


Figura 3.8: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la susceptibilidad, χ''_m , para un campo $H_{AC} = 3$ Oe y frecuencias 1-300 Hz en el Emim – FeCl₄.

La nula dependencia de la posición del pico con la frecuencia y la débil absorción en la componente imaginaria, χ'' , en esa región de temperaturas descarta la

transición de vidrio de espín confirmando el ordenamiento antiferromagnético [32].

3.2.2 Nanopartículas de Fe_3O_4 .

A continuación, se presentan las medidas tomadas de NPs (recordamos que son las NPs más el solvente orgánico). Como en el caso del MIL se divide en dos secciones: Uno para medidas en DC y otro en AC. Tanto para las medidas DC como AC se introdujo una muestra de 0.00185 ml que usando los parámetros de la Tabla 3.1 podemos pasar a moles de NPs: Se tienen finalmente $9.938 \cdot 10^{-7}$ moles de Fe_3O_4 .

3.2.2.1 Medidas DC.

En primer lugar, se ha realizado una medida ZFC-FC a dos campos H aplicados (Uno de 10 Oe y otro de 1 kOe). Ver Figura 3.9.

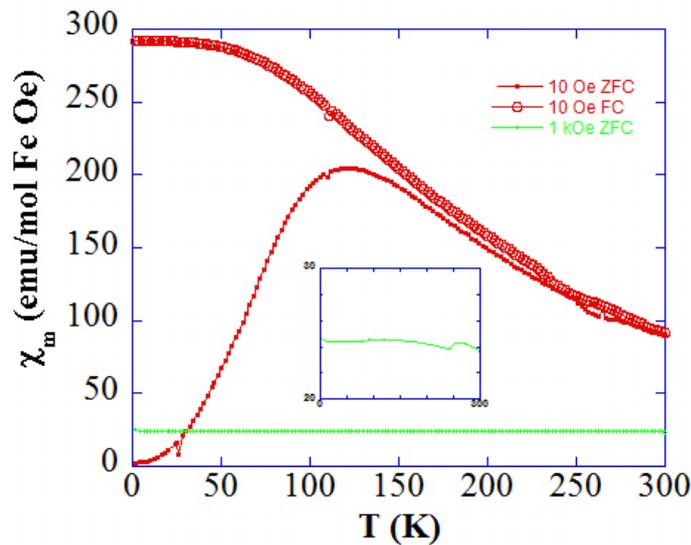


Figura 3.9: ZFC-FC a dos campos diferentes en las NPs de Fe_3O_4 . Se ha introducido la curva correspondiente al campo 1 kOe en una escala más apropiada.

En la curva correspondiente al FC a 10 Oe se encuentra que a valores bajos de T la susceptibilidad χ_m tiende a un valor constante de 290 emu/mol Oe. En esta curva no existe ningún pico a diferencia de lo observado en el MIL (Figura 3.3). La susceptibilidad disminuye al aumentar la temperatura, pero no llegamos a una zona paramagnética como si vimos en el MIL. Esto es coherente ya que nunca alcanzamos

valores de la temperatura por encima de la temperatura de Curie para la magnetita Fe_3O_4 .

En este caso lo más interesante se ve en el ZFC a 10 Oe que observamos un pico muy diferente al observado en el caso del MIL. Este pico se encuentra a 150 K y se trata de la temperatura de bloqueo para las NPs de Fe_3O_4 . Ya que esto se trata de un concepto que no se ha presentado en el MIL se explicará brevemente.

El fenómeno de superparamagnetismo se produce en NPs ferromagnéticas o ferromagnéticas monodominio (Es decir, el diámetro de la NP es del orden de 50 nm o inferior. Nuestras NPs presentan un diámetro medio de $12.1 \pm 0.8\text{nm}$. Así que se cumple esta condición de monodominio.

Para una temperatura dada, existe una probabilidad de que la magnetización cambie de sentido espontáneamente debido a la energía de agitación térmica. El tiempo promedio entre dos oscilaciones es conocido como el tiempo de relajación de Néel y viene dado por la Ec.

$$\tau_N = \tau_0 \cdot e^{\frac{K \cdot V}{k_B T}} \quad (3.1)$$

Donde K es la constante de anisotropía, V el volumen de la partícula, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y τ_0 es un período de tiempo característico del material cuyos valores típicos son de entre 10^{-9} y 10^{-10} segundos.

Ahora supongamos que la magnetización de una NP se mide en un tiempo τ_m . Si este tiempo es mucho mayor que el tiempo de relajación, τ_N , la magnetización de la partícula oscilará muchas veces durante la medida. Si no aplicamos campo H el promedio temporal de la magnetización es 0. Por otro lado, si τ_m es mucho menor que el τ_N no se producirá ninguna oscilación y la magnetización se mantendrá constante. En el primer caso nos encontramos la NP en su estado superparamagnético mientras que en el segundo lo encontramos en un estado de bloqueo.

En nuestro experimento no hemos variado el tiempo de medición, pero la temperatura si que se ha hecho variar y como se ha visto en la anterior ecuación hay una dependencia del τ_N con la temperatura. Teniendo en cuenta esto se puede despejar y obtener la temperatura de bloqueo T_B (Cuando $\tau_N = \tau_m$).

$$T_B = \frac{K \cdot V}{k_B \cdot \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}} \quad (3.2)$$

Respecto a la medida a 1 kOe, en la escala de la figura solo se observa un valor constante debido a que para 1 kOe ya se entra en la zona de saturación como se verá a continuación en las medidas M-H (Figura 3.10). En cualquier caso, se ha insertado la curva a 1 kOe a una escala mayor observándose un comportamiento anómalo muy distinto a lo visto en el campo de 10 Oe.

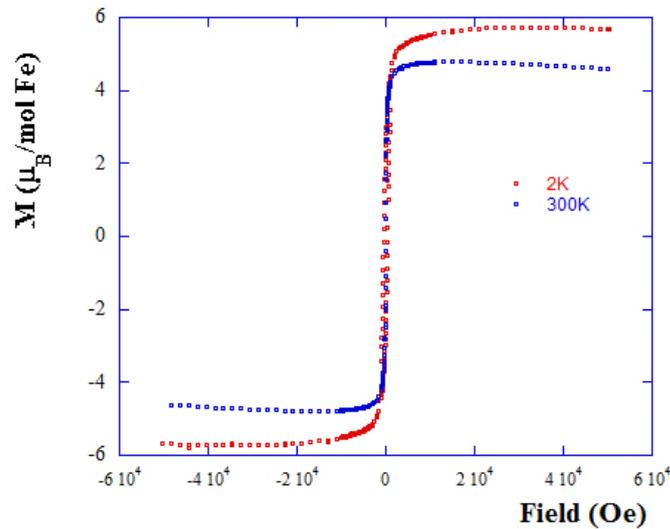


Figura 3.10: Magnetización frente al campo aplicado para temperaturas 2-300 K en las NPs de Fe_3O_4 .

Las medidas de imanación frente al campo se realizaron solo para dos temperaturas 2 y 300 K encontrándose unas respuestas similares para ambas. A simple vista se ve diferencia en la magnetización de saturación. Para 2 K la magnetización satura a unos 20 kOe con valor de $5.55\mu\text{B}/\text{Fe Ion}$ cercano al valor esperado para un ión de Fe^{3+} de $5\mu\text{B}/\text{Fe Ion}$. En cambio para la temperatura de 300 K la magnetización satura a unos 10 kOe con valor de $4.84\mu\text{B}/\text{Fe Ion}$. Por otra parte, la pequeña disminución en la magnetización para 300 K se debe al diamagnetismo presente en el solvente orgánico de las NPs.

Ampliando la Figura 3.10 se observa la irreversibilidad del ciclo (Existen campos coercitivos). A temperatura de 2 K se tiene un campo coercitivo $H_c = 450$ Oe. A temperatura 300 K se tiene un campo coercitivo menor $H_c = 20$ Oe. La existencia de un campo coercitivo demuestra claramente el carácter ferromagnético de las NPS

(Figura 3.11).

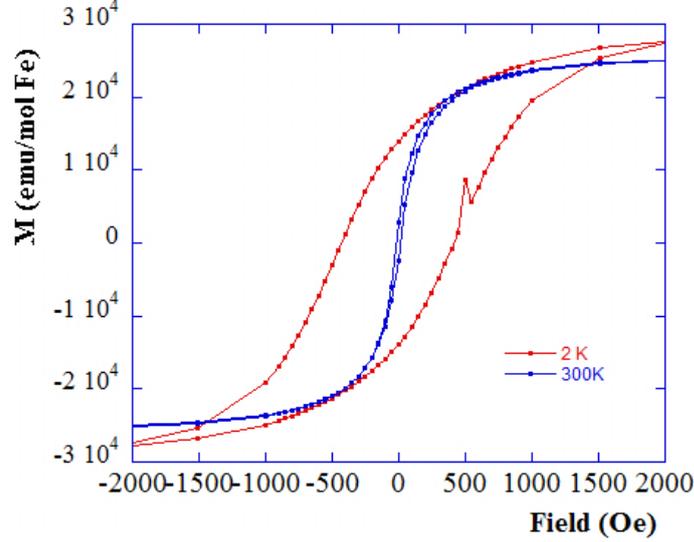


Figura 3.11: Ampliación de la medida M-H donde se ve la irreversibilidad del ciclo en las NPs de Fe_3O_4 .

3.2.2.2 Medidas AC.

Al aplicar un campo magnético AC, la respuesta de la susceptibilidad se puede expresar como un número complejo con una componente real χ'_m y componente imaginaria χ''_m .

En primer lugar se presentan las medidas para la componente real de la susceptibilidad χ'_m en la Figura 3.12.

La parte real de la susceptibilidad χ'_m se comporta como la susceptibilidad DC en el ZFC. Se encuentran picos correspondientes a la temperatura de bloque T_B y se comprueba que estos se desplazan a temperaturas mayores cuando la frecuencia se aumenta. Siguiendo un procedimiento sencillo podemos clasificar esta variación de la posición del pico respecto a la frecuencia [32]. Para esta clasificación se debe realizar el siguiente cálculo $\frac{\Delta T_B}{T_B \Delta \log \omega}$. En nuestro caso tomamos el primer y último pico correspondientes a temperaturas de 178 y 199 K y frecuencias de 1 y 100 Hz. El resultado de este cálculo es igual a 0.06 correspondiente a un compuesto superparamagnético [32].

En la Figura 3.13 se muestra las medidas para la susceptibilidad imaginaria χ''_m .

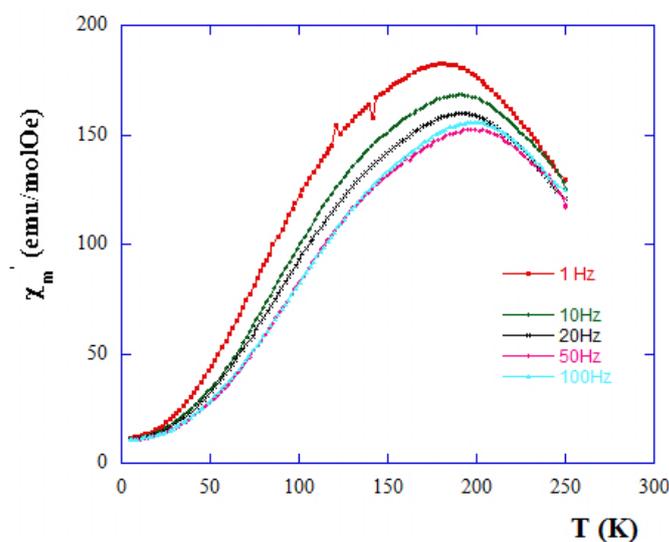


Figura 3.12: Dependencia con la temperatura de la parte real de la susceptibilidad, χ'_m , para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en las NPs de Fe_3O_4 .

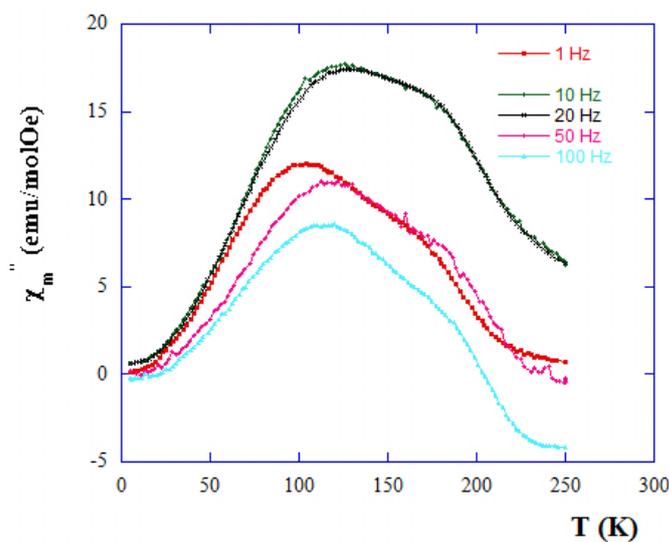


Figura 3.13: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la susceptibilidad, χ''_m , para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en las NPs de Fe_3O_4 .

En este caso podemos observar dos máximos parcialmente superpuestos. En torno a la temperatura de bloqueo T_B encontramos un máximo que se debe al mismo

fenómeno. Cabe destacar la presencia de un primer pico que no corresponde con nada observado a simple vista en el caso de la susceptibilidad χ'_m . Este pico se hace presente en estas medidas porque son más sensibles y se debe a un desacoplamiento entre los espines de la superficie de la NP y su interior. Este pico está fuertemente relacionado con la superficie de las NPs.

3.2.3 FerroMIL. Emim – FeCl₄ + Fe₃O₄.

Una vez que nuestras muestras de NPs en MILs han sido sintetizadas por dos procedimientos distintos se realizó el estudio de sus propiedades magnéticas. Este estudio se describe a continuación agrupando los resultados por el tipo de procedimiento seguido en el sintetizado: rotavapor o ultrasonicador. A partir de este momento, para distinguir las muestras llamaremos FerroMIL-rota a la sintetizada con el rotavapor y FerroMIL-ultra a las sintetizadas con el ultrasonicador.

3.2.3.1 Rotavapor (FerroMIL-rota).

De la muestra obtenida en el apartado 3.1.3 se han tomado 32.894 mg. Usando el valor del peso molar, como se calculó en ese apartado, de la mezcla 309.59g/mol se ha realizado la conversión oportuna. Tal como se calculó en ese apartado Así, se ha calculado el valor en moles de nuestra muestra $1.063 \cdot 10^{-4}$ mol.

Tras realizar las conversiones necesarias se presentan a continuación las medidas DC y AC tomadas de forma análoga a secciones anteriores.

3.2.3.1.1 Medidas DC.

En primer lugar se ha realizado una medida ZFC-FC a dos campos H aplicados. Ver Figura 3.14.

Se puede observar dos curvas para el campo $H = 10$ Oe. Se debe, como anteriormente se ha señalado, a que la primera curva (la de puntos pequeños) es el ZFC y la segunda es el FC. Normalmente el FC da valores mayores que el ZFC.

A bajas temperaturas y bajo campos bajos (<1 kOe) la susceptibilidad χ_m crece y tiene un máximo aproximadamente a 4 K. La existencia de este pico proviene del MIL como ya vimos en la Figura 3.3. Esto es coherente con la existencia de un ordenamiento antiferromagnético. Tanto la posición de los picos como su posición

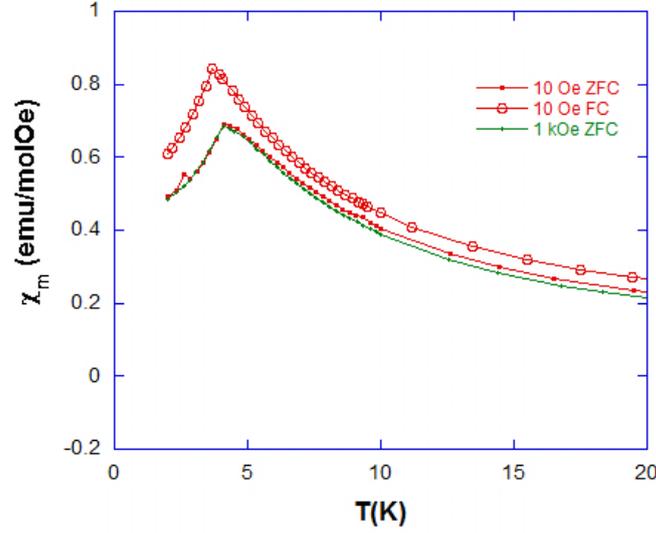


Figura 3.14: ZFC-FC a dos campos diferentes en el Ferromil-rot.

en la escala de temperaturas coinciden con los obtenidos en el MIL (Figura 3.3). El efecto de las NPs en esta zona de bajas temperaturas es inapreciable y quizá es debido a la baja concentración de éstas.

En cualquier caso el Ferromil muestra un comportamiento paramagnético en la mayor parte del rango de T estudiado (A partir de 100K, en el MIL esto sucedía a partir de 5 K), teniendo un valor $\chi_m \cdot T = 8.25 \text{ emu K mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ a 10 Oe y a temperatura ambiente. Para comparar con los resultados del MIL nos fijaremos en la curva con campo 1kOe. En este caso tenemos un $\chi_m \cdot T = 5.50 \text{ emu K mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ el cual concuerda bien con el valor esperado de $\chi_m \cdot T = 4.375 \text{ emu K mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ para un ión Fe^{3+} con spin $S = \frac{5}{2}$ [34]. Esto se puede ver en la Figura 3.15.

A continuación y usando datos procedentes de la zona paramagnética se ha realizado un ajuste a la Ley de Curie Weiss. Se han realizado dos ajustes para comprobar que el material mantiene sus condiciones paramagnéticas para dos campos distintos (Figura 3.16 y 3.17).

En primer lugar se han tomado los datos de la zona paramagnética para el campo 10 Oe obteniéndose una temperatura de Weiss $\theta_p = -8.7 \text{ K}$ y constante de Curie $C = 8.25 \text{ emu K mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$. Esto corresponde con un valor $\mu_{eff} = 8.34 \frac{\mu_B}{\text{Fe ion}}$. Este valor resulta muy superior al μ_{eff} del ion de alto spin $d^5 \text{ Fe(III)}$.

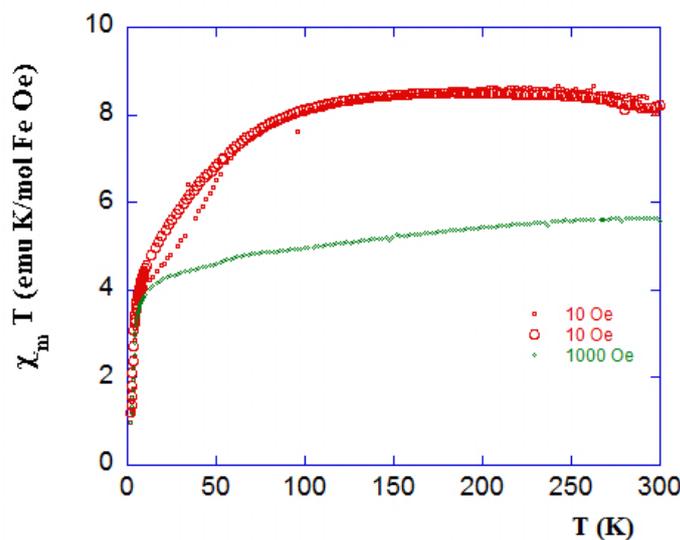


Figura 3.15: $\chi_m \cdot T$ frente a T a campo 1 kOe en el Ferromil-rot.

De nuevo nos encontramos con un valor negativo de θ_p que está relacionado con la reducción del momento magnético efectivo $\chi_m \cdot T$ cuando la temperatura disminuye (esto mismo sucedía con el MIL). Esto nos vuelve a recordar el comportamiento antiferromagnético que posee el material (Procedente del MIL como ya vimos anteriormente).

A pesar de mantener una buena condición paramagnética proveniente del MIL que lo conforma se puede observar la existencia de una perturbación en la recta que provoca una oscilación en torno a la recta de ajuste. Esta perturbación proviene de las interacciones ferromagnéticas que aportan las NPS.

Para el campo de 1 kOe se ha obtenido una temperatura de Weiss $\theta_p = -9.8$ K y una constante de Curie $C = 5.50$ emu Kmol⁻¹Oe⁻¹. Esto corresponde con un valor $\mu_{eff} = 6.77 \frac{\mu_B}{Fe \text{ ion}}$. Aunque los valores de θ_p son relativamente cercanos, los valores de μ_{eff} son muy diferentes, siendo el de 1 kOe mucho más próximo al valor esperado para iones de alto spin d⁵ Fe(III). De nuevo es un efecto de las NPs que al tener un comportamiento ferromagnéticas tiene una influencia relativa mayor a campos bajos.

Para finalizar, se presentan las medidas de la imanación en función del campo H en la Figura 3.18.

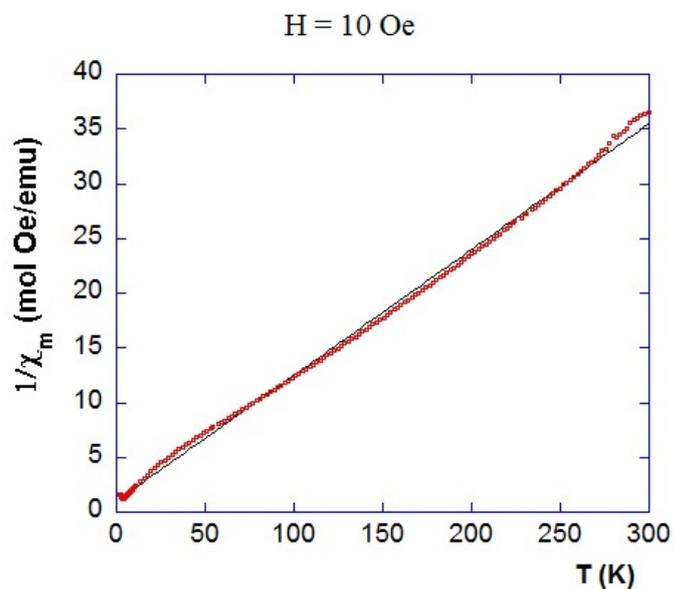


Figura 3.16: La inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura bajo un campo de 10 Oe en el FerroMIL-rota. La línea continua representa el ajuste a la ley de Curie-Weiss realizado.

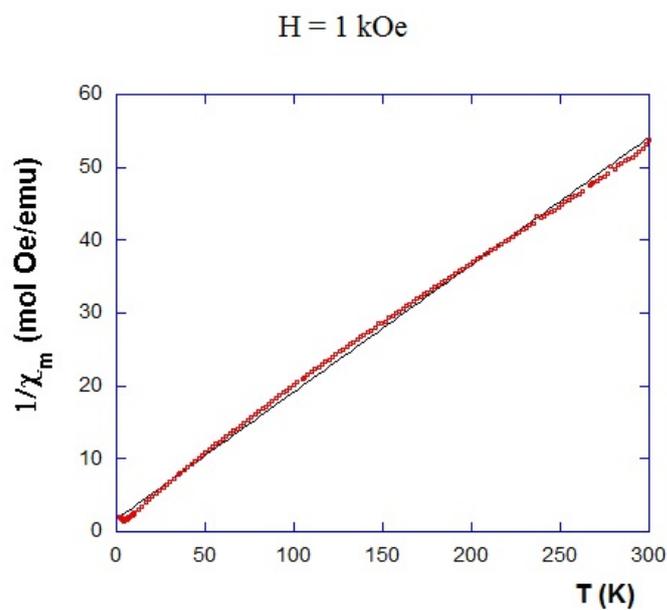


Figura 3.17: La inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura bajo un campo de 1 kOe en el FerroMIL-rota. La línea continua representa el ajuste a la ley de Curie-Weiss realizado.

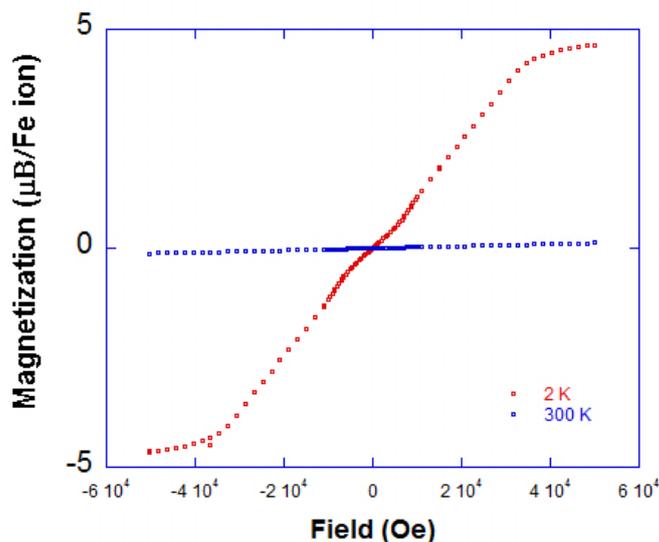


Figura 3.18: Magnetización frente al campo externo aplicado (M-H) para dos temperaturas dadas 2 y 300 K en el FerroMIL-rota.

En primer lugar, tenemos una curva M-H a 2 K, es decir a una temperatura inferior a la temperatura de orden del MIL. En este caso tenemos la ausencia de irreversibilidad en el ciclo, característica propia del MIL como ya se vió anteriormente. Para 2 K la magnetización satura sobre los 40 kOe con un valor de $4.91\mu B/\text{Fe Ion}$. Se ve claramente que el ciclo M-H es prácticamente idéntico al que presenta el MIL (Figura 3.6) pero si que se puede ver que en la zona de bajo campo 0-1 kOe no se encuentra una relación lineal sino que presenta la existencia de una pequeña curvatura procedente de la magnetización de las NPs.

3.2.3.1.2 Medidas AC.

En primer lugar se presentan los datos obtenidos de la susceptibilidad magnética real, χ'_m en función de la temperatura en la Figura 3.19.

La parte real de la susceptibilidad χ'_m presenta el mismo comportamiento que el visto en el ZFC. Se encuentra el pico correspondiente a la temperatura de orden $T_N = 4$ K que confirma la existencia del ordenamiento antiferromagnético. Comparando con el MIL (Figura 3.7) se puede ver que los valores absolutos son mayores y el pico es mucho más ancho.

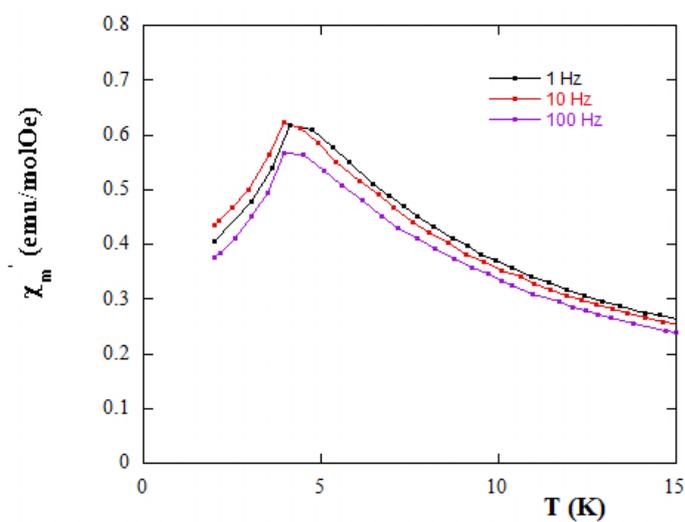


Figura 3.19: Dependencia con la temperatura de la parte real de la susceptibilidad χ'_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-rota.

Finalmente, se presentan los datos obtenidos de la susceptibilidad magnética imaginaria, χ''_m en función de la temperatura en la Figura 3.20.

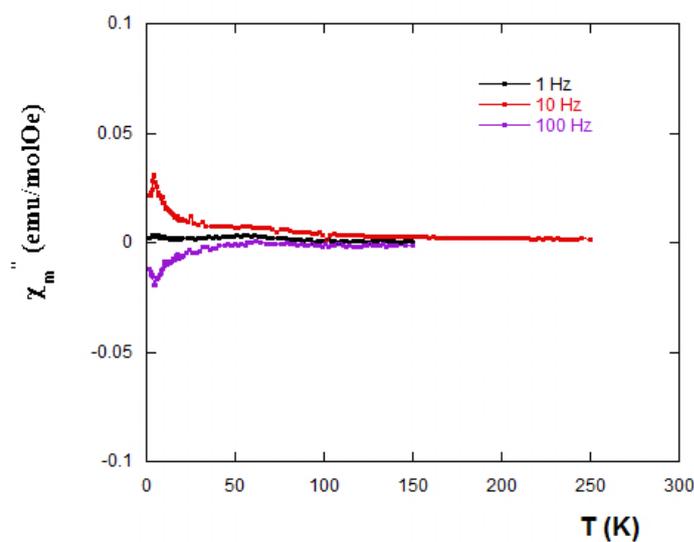


Figura 3.20: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ''_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-rota.

Podemos indicar que la curva a 10 Hz presenta la forma esperada para este compuesto: Un pico en la temperatura de orden y una baja absorción. Todo ello nos confirma el ordenamiento antiferromagnético de la muestra descartando otras posibilidades (el máximo no se desplaza en frecuencias).

Aunque los valores absolutos tanto de las medidas χ'_m como χ''_m son mayores que los del MIL, el orden de magnitud $\frac{\chi'_m}{\chi''_m}$ se mantiene. Estos valores más altos se deben a la presencia de NPs que al tener campos bajos (3.13 Oe) su efecto es importante.

3.2.3.2 Ultrasonicador (FerroMIL-ultra).

De la muestra obtenida en el apartado 3.1.3 se han tomado 27.970 mg. Usando el valor del peso molar, como se calculó en ese apartado, de la mezcla 309.59g/mol se ha realizado la conversión oportuna. Tal como se calculó en ese apartado Así, se ha calculado el valor en moles de nuestra muestra $9.035 \cdot 10^{-5}$ mol.

Tras realizar las conversiones necesarias se presentan a continuación las medidas DC y AC tomadas de forma análoga a secciones anteriores.

3.2.3.2.1 Medidas DC.

En esta muestra a diferencia de que en el FerroMIL-rotta se realizaron primero las medidas ZFC y a continuación las medidas FC. En este caso y previa revisión de ambas figuras se presentan solo las primeras ya que la información obtenida por ambas es redundante.

A continuación se presenta las medidas de ZFC para campos entre 25-20000 Oe en la Figura 3.21.

Tal y como ocurría en la muestra FerroMIL-rotta la susceptibilidad χ_m a bajas temperaturas χ_m bajo campos bajos (<1 kOe) crece y tiene un máximo aproximadamente a 4 K. La existencia de este pico proviene del MIL como ya vimos en la Figura 3.3. Esto es coherente con la existencia de un ordenamiento antiferromagnético. Se puede comprobar un pequeño desplazamiento del pico hacia temperaturas más bajas al aumentar el campo aplicado. Por todo esto, la región de bajas temperaturas se comporta de forma idéntica al MIL y la presencia de las NPs no se hace notar.

En cambio, si analizamos la región de altas temperaturas encontramos fenómenos interesantes procedentes de las NPs. Éstas medidas se muestran en la Figura 3.22.

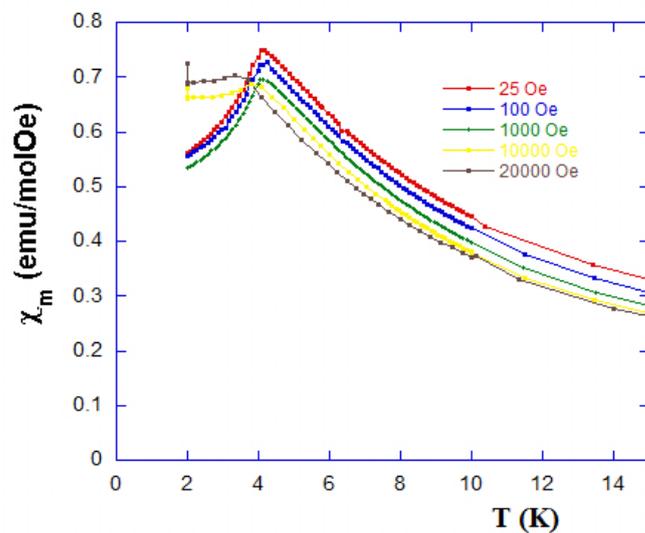


Figura 3.21: ZFC para distintos campos aplicados en un rango de 2-15 K en el FerroMIL-ultra.

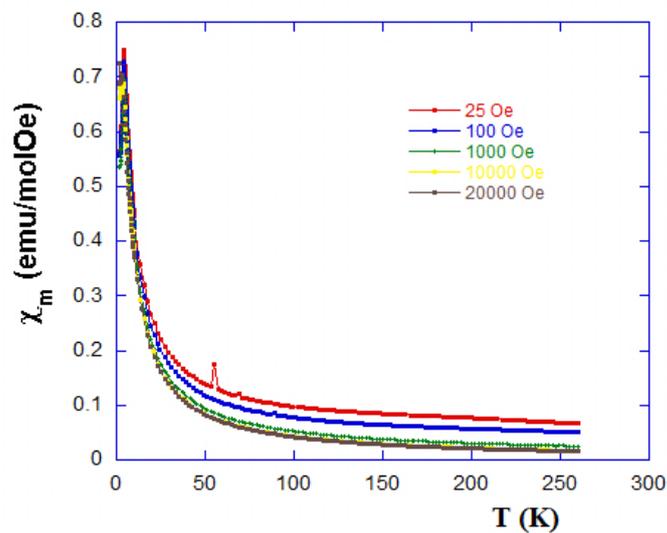


Figura 3.22: ZFC para distintos campos aplicados en un rango 2-300 K en el FerroMIL-ultra.

En este sentido recordamos que con una sustancia paramagnética a T altas la susceptibilidad debería ser independiente del campo aplicado, es decir las diferentes curvas deberían superponerse. Sin embargo, observamos que al disminuir el campo

aplicado la susceptibilidad aumenta. La explicación de este levantamiento proviene de la existencia de las NPs en la muestra modificando con su carácter superparamagnético en la región el comportamiento del MIL. Esto solo se ve a bajo campos porque es en esa región donde aún las NPs no han saturado (Figura 3.11).

A partir de los datos obtenidos de la zona paramagnética se ha realizado un ajuste a la Ley de Curie Weiss. Se han realizado dos ajustes para comprobar que el material no mantiene sus condiciones paramagnéticas para dos campos distintos como se ha visto ya en las medidas del ZFC. (Figura 3.23 y 3.24).

Para el campo de 25 Oe se ha realizado el ajuste a la ley de Curie-Weiss obteniéndose una temperatura de Weiss θ_p de -41.0 K y una constante de Curie $C = 17.1 \text{ emu K mol}^{-1}\text{Oe}^{-1}$. El valor de $\mu_{eff} = 11.85 \frac{\mu_B}{\text{Ion Fe}}$. Se puede comprobar que este ajuste no tiene sentido pero se ha realizado ya que presenta el mismo fenómeno de perturbación que vimos en resultados anteriores (Figura 3.16) pero de una forma mayor.

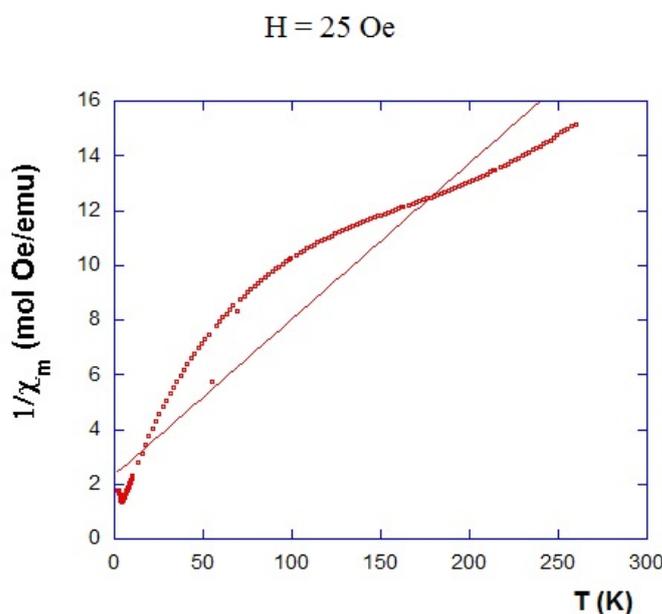


Figura 3.23: Dependencia con la temperatura de la inversa de la susceptibilidad para un campo de 25 Oe en el FerroMIL-ultra. La línea continua representa el ajuste a una ley de Curie-Weiss.

Para el campo de 20 kOe se ha realizado el ajuste a la ley de Curie-Weiss obteniéndose una temperatura de Weiss θ_p de -2.5 K y una constante de Curie

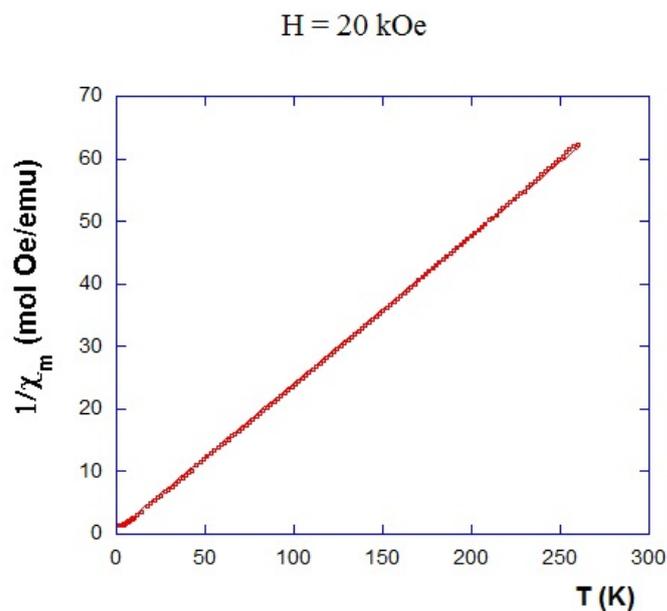
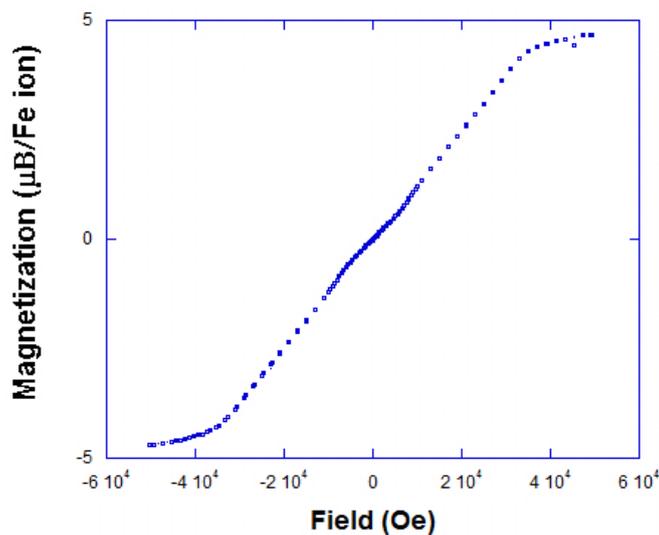


Figura 3.24: Dependencia con la temperatura de la inversa de la susceptibilidad para un campo de 1 kOe en el FerroMIL-ultra. La línea continua representa el ajuste a una ley de Curie-Weiss.

$C = 4.00 \text{emu K mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$. El valor de $\mu_{eff} = 5.83 \frac{\mu_B}{\text{ion Fe}}$. Se puede ver como para este campo tan alto (20 kOe) el ajuste es muy bueno y no presenta esa curvatura que se ha visto en el ajuste anterior a 25 Oe.

A continuación se realizó una medida de la imanación frente al campo aplicado (M-H) en la Figura 3.25



hb

Figura 3.25: Magnetización frente al campo externo aplicado para varias temperaturas en el Ferromil-ultra.

Se tiene una curva M-H a 2 K, es decir a una temperatura inferior a la temperatura de orden del MIL. En este caso tenemos la ausencia de irreversibilidad en el ciclo, característica propia del MIL como ya se vió anteriormente. Para 2 K la magnetización satura sobre los 40 kOe con un valor de $4.93\mu B/\text{Fe Ion}$, resultado en excelente acuerdo con el presentado por las medidas con el rotavapor. Se ve claramente que el ciclo M-H es prácticamente idéntico al que presenta el MIL (Figura 3.6) pero sí que se puede ver que en la zona de bajo campo 0-1 kOe no se encuentra una relación lineal sino que presenta la existencia de una pequeña curvatura procedente de las NPs.

3.2.3.2.2 Medidas AC.

En primer lugar se presentan los datos obtenidos de la susceptibilidad magnética real, χ'_m en función de la temperatura en la Figura 3.26.

La parte real de la susceptibilidad χ'_m presenta el mismo comportamiento que el presente en el ZFC. Se encuentra un pico correspondiente a la temperatura de orden $T_N = 4$ K que confirma la existencia del ordenamiento antiferromagnético ya que se ha comprobado que este pico es independiente de la frecuencia del campo aplicado.

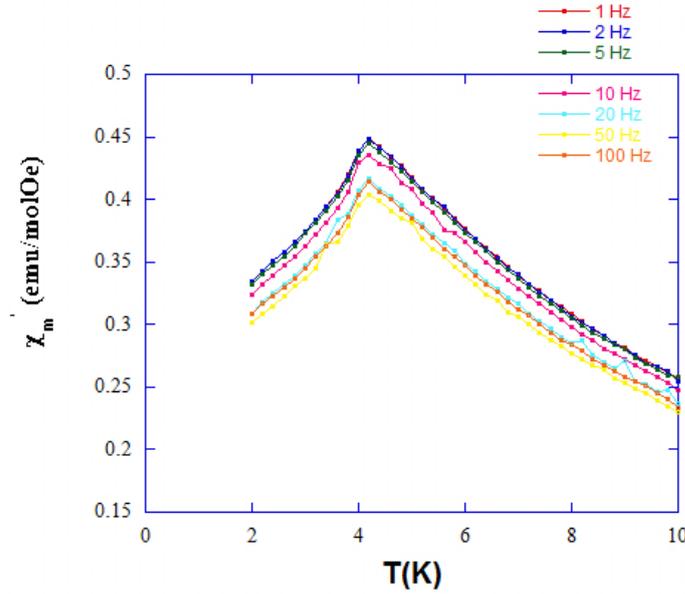


Figura 3.26: Dependencia con la temperatura de la parte real de la susceptibilidad χ'_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerromIL-ultra.

De nuevo se encuentra que el pico es mucho más ancho que el que presenta el MIL (Figura 3.7) y los valores absolutos son mayores.

Es importante señalar que en la zona de altas temperaturas se observa un pequeño y a la vez ancho máximo (Figura 3.27) cuya naturaleza es el superparamagnetismo de las NPs (este máximo se localiza alrededor de la temperatura de bloque T_B).

Por último, se presentan datos obtenidos de la susceptibilidad magnética imaginaria, χ''_m en función de la temperatura en la Figura 3.28.

De nuevo se observan una serie de picos alrededor de la temperatura de orden T_N . Éstos picos pierden intensidad con la frecuencia y presentan una mucho mayor anchura que los vistos en el MIL (Figura 3.8).

Aunque los valores absolutos tanto de las medidas χ'_m como χ''_m son mayores que los del MIL, el orden de magnitud $\frac{\chi'_m}{\chi''_m}$ se mantiene. Estos valores más altos se deben a la presencia de NPs que al tener campos bajos (3.13 Oe) su efecto es importante.

De nuevo se han presentado los datos de la susceptibilidad imaginaria pero a altas temperaturas χ''_m en la Figura 3.29.

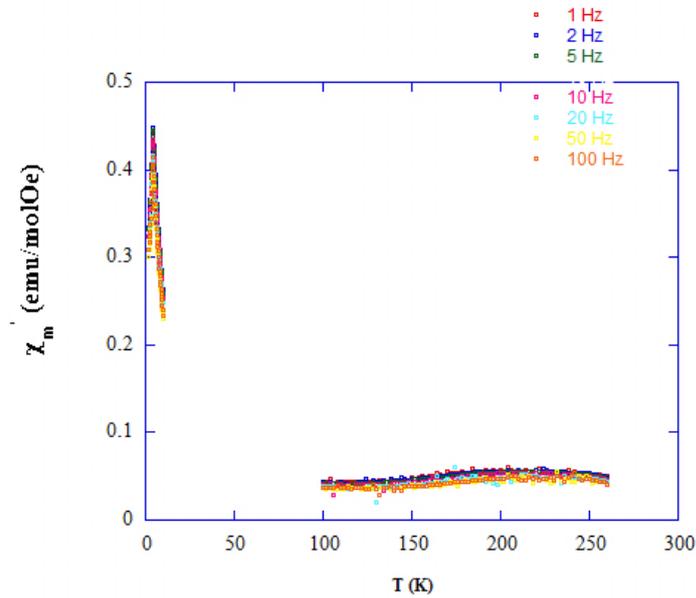


Figura 3.27: Dependencia con la temperatura de la parte real de la susceptibilidad χ'_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra.

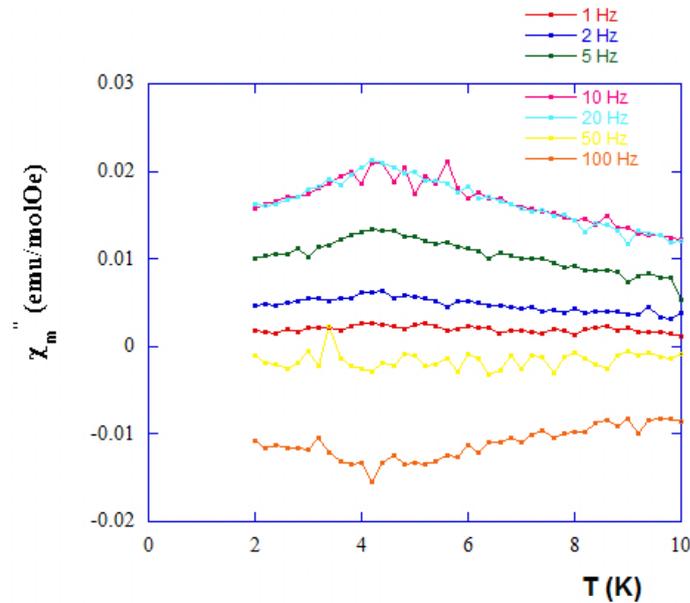


Figura 3.28: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ''_m para un campo $H_{AC} = 3.13$ Oe y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra.

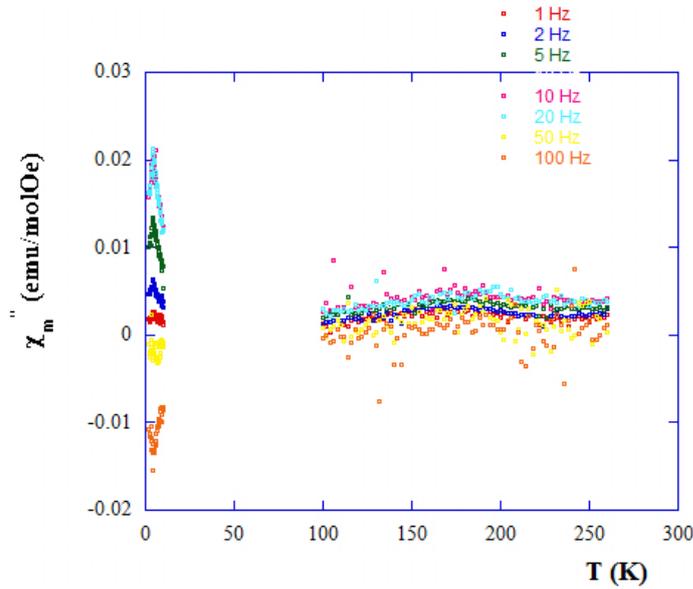


Figura 3.29: Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ''_m para un campo $H_{AC} = 3.13\text{Oe}$ y frecuencias 1-100 Hz en el FerroMIL-ultra.

Como sucedió con los resultados para la parte real de la susceptibilidad se ha encontrado un pequeño y ancho máximo en la zona de la temperatura de bloqueo T_B de las NPs. Como se dijo anteriormente esto se debe al fenómeno de superparamagnetismo presente en las NPs de Fe_3O_4 .

3.3 Discusión.

En primer lugar, vamos a recordar los resultados obtenidos para cada tipo de material.

Para el MIL Emim- FeCl_4 se comprobó la existencia de un ordenamiento antiferromagnético con una temperatura de orden de 4 K a un campo de 1 kOe (a campos mayores la temperatura de orden se desplazaba a temperaturas menores). En el rango paramagnético se realizó un ajuste a la ley de Curie-Weiss con temperatura de Weiss $\theta_p = -2.5\text{K}$, constante de Curie $C = 4.01\text{emu K mol}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ y momento paramagnético efectivo $\mu_{eff} = 5.66\frac{\mu_B}{\text{ion de Fe}}$. El valor negativo de θ_p es acorde con la existencia de un ordenamiento antiferromagnético. La última medida DC fue la imanación frente al campo aplicado (M-H) y se pudo demostrar la no existencia

de irreversibilidad en el ciclo lo que descartó la posibilidad que tuviera un ordenamiento ferromagnético. En cuanto a las medidas AC se comprobó la existencia del pico correspondiente a la temperatura de orden (4 K) y su nula dependencia con la frecuencia. Es decir, al aumentar la frecuencia del campo aplicado el pico se mantenía en la misma posición descartando, así, la posibilidad de que fuera una transición de vidrio de espín.

En cuanto a las NPs Fe_3O_4 se comprobó el ordenamiento ferromagnético de la muestra con una temperatura de bloqueo de las NPs de $T_B = 150$ K a un campo de 10 Oe. A temperaturas superiores a T_B las NPs se comportan como superparamagnéticas. Es decir, el comportamiento es como el de una sustancia paramagnética, pero con valores de momento magnético mucho mayores ya que corresponden al momento neto de cada partícula. Las medidas de la imanación respecto al campo aplicado confirmaron la existencia de campos coercitivos propios de una sustancia ferromagnética. Las medidas AC permitieron observar que el comportamiento de la susceptibilidad real χ'_m era similar al del ZFC manifestando el mismo pico de la temperatura de bloqueo pero observándose el desplazamiento característico de esta transición con la frecuencia. Por otra parte, en las medidas de la susceptibilidad imaginaria χ''_m además del pico correspondiente a la T_B también se observa un pico a temperatura menor procedente de un fenómeno relacionado con los espines desacoplados de la superficie de las NPs

Se presentan a continuación los resultados más relevantes de las muestras FerroMIL (rotavapor y ultrasonicador) a falta de compararlos entre ellos y con los materiales iniciales

En primer lugar, en ambas muestras se observó, en las medidas ZFC-FC, el mismo pico a 4 K (temperatura de orden T_N) procedente del MIL. Es decir, este pico corresponde con un comportamiento antiferromagnético como resultaba esperado. A pesar de ello, con las medidas obtenidas en la muestra del ultrasonicador se detectó que, a altas temperaturas y para campos H bajos, la susceptibilidad no se comportaba de forma paramagnética ideal ya que el valor de la susceptibilidad χ_m dependía del campo aplicado. Esto es debido a la presencia de las NPs que aportan un efecto superparamagnético a temperaturas por encima de la temperatura de bloqueo T_B

Con los datos obtenidos de las zonas en las que se esperaría un comportamiento general paramagnético se ha realizado un ajuste a la ley de Curie-Weiss para cuantificar de alguna forma la desviación de dicha ley en caso de que no se cumpliera. Para comparar los resultados de todas las medidas de este tipo se ha realizado la Tabla 3.3.

	$C/\text{emu K mol}^{-1}\text{Oe}^{-1}$	θ_p/K	$\mu_{eff}/\frac{\mu_B}{\text{Ion de Fe}}$
Emim – FeCl ₄ a 1 kOe	4.01	-2.5	5.66
FerroMIL-rota 10 Oe	8.25	-8.7	8.34
FerroMIL-rota 1 kOe	5.50	-9.8	6.77
FerroMIL-ultra 25 Oe	17.01	-41.0	11.85
FerroMIL-ultra 20 kOe	4.00	-2.6	5.83

Tabla 3.3: Resultados para los distintos ajustes de la ley de Curie-Weiss realizados para cada material analizado a distintos campos aplicados.

Como ha sido comentado anteriormente el comportamiento de $1/\chi_m$ varía mucho en función del campo. A campos bajos tenemos que ambas medidas (rotavapor y ultrasonicador) muestran discrepancias con los valores esperados y esto se hace notar al comparar el momento paramagnético efectivo μ_{eff} . Con todo ello, esta discrepancia se hace mucho más notable en la muestra FerroMIL-ultra (hecho que se usará más adelante como factor discriminatorio del método de mezclado). Por otro lado, al aumentar el campo nos encontramos que los resultados tienden a los resultados esperados u obtenidos con el MIL. En concreto, en la medida tomada en la muestra FerroMIL-ultra tomada a un campo de 20 kOe el acuerdo es excelente.

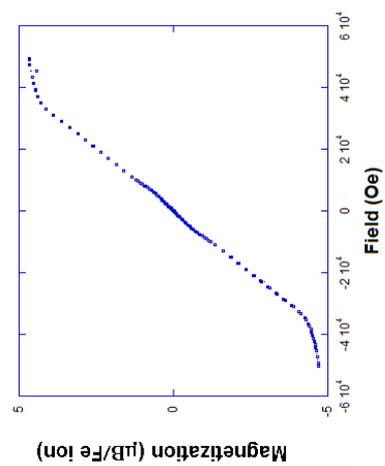
En las medidas de la imanación frente al campo aplicado ambas muestras han presentado comportamientos prácticamente idénticos donde la magnetización de saturación en el rotavapor a 2 K es $4.91\mu_B/\text{Ión de Fe}$ y para el ultrasonicador a 2 K $4.93\mu_B/\text{Ión de Fe}$ en comparación a los $4.3\mu_B/\text{Ión de Fe}$ que presenta el MIL. En ninguna de las medidas se puede observar irreversibilidad en el ciclo pero a bajos campos no existe relación lineal como si se observa en el MIL. Para intentar entender los resultados de la imanación respecto al campo aplicado (M-H), hemos realizado una estimación de la curva esperada a partir de los datos obtenidos en el MIL y las NPs por separado. Así, en la Figura 3.30a hemos representado el valor de M-H que

tendríamos si nuestra muestra fuese simplemente la suma de las contribuciones, en las concentraciones adecuadas, de MILs y NPs. Para esta estimación solo se ha representado, para temperatura de 300 K, solo la parte positiva ya que solo disponíamos de estos valores M-H del MIL. En las Figuras 3.30b y 3.30c se representa el M-H obtenido en las muestras FerroMIL-rota y FerroMIL-ultra respectivamente.

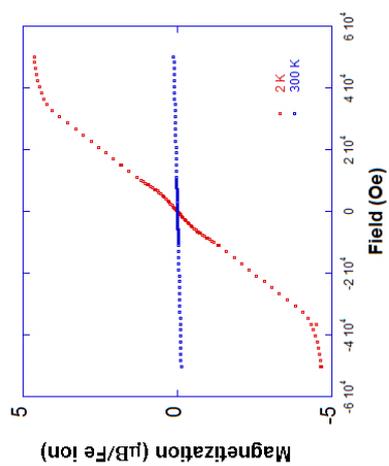
Podemos observar que las tres curvas son bastante similares, si bien es necesario señalar que debido a la baja concentración de NPs la contribución principal de imanación proviene del MIL. Los comentarios más destacados a realizar es que ni en la Figura 3.30a como en las 3.30b y 3.30c muestran campos coercitivos destacables. Teniendo en cuenta que teníamos campos coercitivos en las NPs ya de por si bajos al realizar la suma ponderada a su concentración esto prácticamente desaparece. Por otro lado el estado de saturación en los tres casos se da a unos 50 kOe pero en cambio el valor de la magnetización de saturación muestra relativas diferencias. En el caso de la estimación encontramos un valor de la magnetización de saturación de $4.55\mu B/\text{Fe Ion}$. Mientras que en las muestras FerroMIL-rota y FerroMIL-ultra se encuentran, sorprendentemente valores mayores y en excelente acuerdo $4.91\mu B/\text{Fe Ion}$ y $4.91\mu B/\text{Fe Ion}$. El último aspecto que se puede comparar es la zona de bajos campos donde las medidas FerroMIL-rota y FerroMIL-ultra muestra, como se comentó anteriormente, una pequeña curvatura. En nuestros cálculos se observa una pequeñísima curvatura de la misma forma que la observada pero mucho menos acusada. Todo esto nos hace llegar a la conclusión que nuestra hipótesis de la suma de contribuciones es válida, pero con la necesidad de considerar un término complementario más a la suma de las contribuciones de las partes. Esto se plantea como algo lógico ya que al realizar la mezcla no solo consideramos las interacciones de las NPs con las NPs y el MIL con el MIL sino que se forman nuevas interacciones NP-MIL que no se considera en nuestra hipótesis de la suma ponderada de las contribuciones.

En cuanto a las medidas AC se han observado comportamientos equivalentes para ambas muestras. Con los datos de la parte real de la susceptibilidad χ'_m se ha localizado un pico ancho de la temperatura de orden T_N en torno a 4 K. En ambas muestras se tiene el mismo pico ancho y con nula dependencia de la posición análogo al pico que encontramos en el MIL (excepto que éste es un pico estrecho).

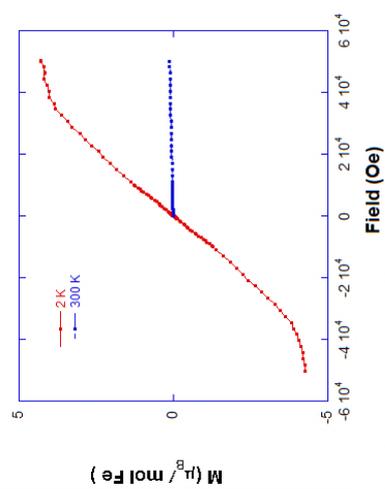
En las medidas del ultrasonicador a temperaturas altas, en torno a la temperatura de bloqueo T_B se encuentra un débil y ancho pico cuyo origen radica en las NPs. Con los datos de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ_m'' se han observado picos anchos en la temperatura de orden T_N . De nuevo, en las medidas del ultrasonicador localizamos el pico correspondiente a la temperatura de bloque de las NPs T_B . En general, los resultados de estas medidas a temperaturas bajas (T_N) son idénticos a los obtenidos en el MIL con la diferencia de que los valores absolutos de los valores χ_m' y χ_m'' son mayores. Este efecto sería coherente con la aportación de las NPs.



(c) FerroMIL-ultra.



(b) FerroMIL-rota.



(a) Suma ponderada de las contribuciones de MIL y NPs.

Figura 3.30: Comparación de la representación M-H para la muestra FerroMIL-rota y FerroMIL-ultra (a) y (b) correspondientemente con la medida M-H esperada.

Capítulo 4

Conclusiones y propuestas de continuación del trabajo.

En este estudio se ha realizado un primer acercamiento a un nuevo tipo de material, el que hemos denominado FerroMIL. Una especie de ferrofluido al que hemos cambiado el solvente orgánico típico por uno magnético, un MIL. Ha sido posible sintetizar este material por dos procedimientos de mezclado distintos (rotavapor y ultrasonicador) que nos han dado una mezcla del material estable y homogénea comprobándose que una vez constituido el FerroMIL las NPs no se han visto atacadas por el MIL y disueltas en éste.

En cuanto a la elaboración de las muestras nos encontramos que la muestra sintetizada con el ultrasonicador ha presentado diferencias significativas que nos sirven para decantarnos por este método y no el del rotavapor. Ésto se hizo notable en las medidas de la inversa de la susceptibilidad donde se observaron comportamientos donde destacaban contribuciones del superparamagnetismo de las NPs por encima de la temperatura de bloqueo T_B . (Tabla 3.3). Al no manifestarse este fenómeno en la muestra FerroMIL-rotavapor nos indica que este método de mezcla nos ha reducido el efecto de las NPs considerablemente. Es posible que se haya dado algún tipo de precipitado dentro del líquido o, incluso algún fenómeno de agregación (a pesar de las bajas concentraciones). Definitivamente, si nuestro FerroMIL debe poseer características similares a un ferrofluido típico necesitamos que a temperatura ambiente sea ferromagnético. En este caso se acerca más a esto nuestra muestra sintetizada con el ultrasonicador.

En conclusión, podemos decir que es posible sintetizar este tipo de material y que el mejor método de síntesis de los analizados ha resultado el ultrasonicador.

De todas formas, este trabajo solo ha constituido una primera aproximación a un estudio con este tipo de materiales. Un aspecto importante a destacar, para futuros trabajos, es que partimos de un líquido iónico magnético con ordenamiento antiferromagnético. Aunque el rango de T interesante para los ferrofluidos es a temperatura ambiente (donde el MIL es paramagnético) se podría probar a realizar el mismo tipo de análisis, pero con un MIL ferromagnético para intentar reforzar el ferromagnetismo que introducimos con las NPs. Por otro lado, se debería, también, realizar muestras con distintas concentraciones de NPs. En nuestro trabajo solo hemos usado una concentración muy baja (1-301.98) para evitar cualquier posible problema de precipitación o agregación en las NPs. Por este motivo nos hemos encontrado que en la mayoría de las medidas la presencia de las NPs ha sido débil. Por ello el estudio se enriquecería enormemente si incluyéramos muestras de diversas concentraciones y evaluaríamos como evoluciona las contribuciones de las NPs y cuál es la máxima concentración posible antes de encontrar estos fenómenos de precipitación y/o agregación comentados anteriormente.

Bibliografía

- [1] Welton T *Chem. Rev., J. Abbrev.* 99 2071, 1999
- [2] García Sainz A, *Propiedades magnéticas y estructurales de nuevos líquidos iónicos magnéticos (MILs) basados en imidazolio y haluros de hierro.*, Tesis doctoral, 2016,
- [3] Dobbelin M, Jovanovski V, Llarena I, Claros Marfil L J, Cabanero G, Rodríguez J y Mecerreyes D, *Synthesis of paramagnetic polymers using ionic liquid chemistry.*, *Polym. Chem.*, 2:1275-1278, 2011.
- [4] Brown P, Bushmelev A, Butts C P, Cheng J, Eastoe J, Grillo I, Heenan R K y Schmidt A M, *Magnetic control over liquid surface properties with responsive surfactants.*, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(10):2414-2416, 2012.
- [5] Miao Cheng-Xia, Wang Jin-Quan, Yu Bing, Cheng Wei-Guo, Sun Jian, Chanfreu Sebastien, He Liang-Nian y Zhang Suo-Jiang, *Synthesis of bimagnetic ionic liquid and application for selective aerobic oxidation of aromatic alcohols under mild conditions.*, *Chem. Commun.*, 47:2697-2699, 2011.
- [6] Santos E, Albo J, Rosatella A, Alfonso C A M y Irabien A, *Synthesis and characterization of magnetic ionic liquids (mils) for CO₂ separation.*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.*, 89(6):866-871, 2014.
- [7] Ahmad Hafidz Mohammad Fauzi, Nor Aishah Saidina Amin y Ramli Mat, *Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study.*, *Applied Energy*, 114:809-818, 2014.

- [8] Hayashi Satoshi y o Hamaguchi Hiro, *Discovery of a magnetic ionic liquid [bmin]fecl₄*, *Chemistry Letters*, 33(12):1590-1591, 2004.
- [9] Hallet J P y Welton T, *Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2.*, *Chemical Reviews*, 111(5)3508-3576, 2011.
- [10] Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K y Dobson J, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 167-181, 2003.
- [11] Molday R S y Mackenzie D *Immunospecific ferromagnetic iron dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells.*, *J. Immunol. Methods* 52 353-67, 1982.
- [12] Sangregorio C, Wiemann J K, O'Connor C J y Rosenzweig Z *A new method for the synthesis of magnetoliposomes.*, *J. Appl. Phys* 85 5699-701, 1999.
- [13] Pardoe H, Chua-anusora W, St Pierre T G y Dobson J, *Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol.*, *J. Magn. Magn. Mater*, 225 41-6, 2001.
- [14] Levy I, Sahoo Y, Kim K S, Bergey E J y Prasad P N, *Nanochemistry: Synthesis and characterization of multifunctional nanoclinics for biological applications.*, *Chem.Mater.*, 14 3715-21, 2002.
- [15] Kularatne B Y, Loriga P, Browne S, Suvarna S K, Smith M O y Lawry J, *Monitoring tumour cells in the peripheral blood of small cell lung cancer patients.*, *Cytometry*, 50 160-7, 2002.
- [16] Morisada S, Miyata N y Iwahori K, *Immunomagnetic separation of scum-forming bacteria using polyclonal antibody that recognizes mycolic acids.*, *J. Microbiot. Methods*, 51 141-8, 2002.
- [17] Liberti P A, Rao C G y Terstappen L W M M, *Optimization of ferrofluids and protocols for the enrichment of breast tumor cells in blood.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 225 301-7, 2001.
- [18] Paul F, Melville D, Roath S y Warhurst D, *A bench top magnetic separator for malarial parasite concentration.*, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17 2822-4, 1981.

- [19] Seesod N, Nopparat P, Hedrum A, Holder A, Thaithong S, Uhlen M y Lundberg J, *An integrated system using immunomagnetic separation, polymerase chain reaction and colorimetric detection for diagnosis of Plasmodium Falciparum.*, *AM. J. Tropical Med. Hygiene.*, 56 322-8, 1997.
- [20] Hofmann W-K, de Vos S, Komor M, Hoelzer D, Wachsmann W y Koeffler H P, *Characterization of gene expression of CD34+ cells from normal and myelodysplastic bone marrow.*, *Blood*, 100 3553-60, 2002.
- [21] Delgratta C, Dellapenna S, Battista P, Didonato L, Vitullo P, Romani G y Diluzio S, *Detection and counting of specific cell populations by means of magnetic markers linked to monoclonal antibodies.*, *Phys. Med- Biol.*, 40 671-81, 1995.
- [22] Wust P, Hildebrandt B, Sreenivasa G, Rau B, Gellermann J, Riess H, Felix R y Schlag P M, *Hyperthermia in combined treatment of cancer.*, *Lacet Oncol.*, 3 487-97, 2002.
- [23] Gilchrist R K, Medal R, Shorey W D, Hanselman R C, Parrott J C y Taylor C B, *Selective inductive heating of lymph nodes.*, *Ann. Surg.*, 146 596-606, 1957.
- [24] Rand R W, Snyder M, Elliott D G y Snow H D, *Selective radiofrequency heating of ferrosilicone occluded tissue: a preliminary report.*, *Bull. Los Angeles Neurol. Soc.*, 41 154-9, 1976.
- [25] Scherer C y Figueiredo Neto A M, *Ferrofluids: Properties and applications.*, *Brazilian Journal of Physics.*, 35 718-27, 2005.
- [26] Papell S.S, *U.S. Patent n° 3215572*, 1965.
- [27] Khalafalla S y Reimers G, *U.S Patent n° 3843540*, 1974.
- [28] Scherer C y Miranda J A, *Proceedings of the 10th international conference of magnetic fluids*, *J. Magn. Mag. Mat*, 289 482, 2005.
- [29] Lübbe A s, Alexiou C y Bergemann C, *Clinical applications of magnetic drug targeting.*, *Journal of Surgical Re-search*, 95 200, 2001.
- [30] Hayashi S, Saha S y Hamaguchi H, *IEEE Trans. Magn.* 42 12, 2006.

- [31] Jiang Y, Guo C y Liu H, *China Particuol.* 5 130, 2007.
- [32] Mydosh J A, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, 1993.
- [33] TCI EUROPE N.V, <http://www.tcichemicals.com/eshop/en/cz/commodity/E0706/>.
- [34] De Pedro I, Rojas DP, Albo J, Luis P, Irabien A, Blanco J A y Rodríguez Fernández J, *Long-range magnetic ordering in magnetic ionic liquid: Emim[FeCl₄]*, *Journal of physics: Condensed Matter.*, 2010.