

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ferrita de Cobalto por el método de descomposición térmica para la obtención de un ferrofluido en base hidrocarburo

Jhoan Manuel Araque Forero

María Camila Durán Moncaleano

Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Arlex Chaves Guerrero

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Ph.D. en Ingeniería Química

Tutor

Valentina Gómez Sanabria

M.Sc. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2026

## Dedicatoria

### De Jhoan:

*A mi mamá, la mujer que ha sido mi refugio y horizonte en cada etapa de mi vida. Tu amor constante, ha sido la fuerza que me ha levantado cuando dudé, la voz que me recordó quién soy cuando el camino parecía demasiado largo, y la luz que me guio incluso en mis días más nublados.*

*Este logro es también tuyo, porque cada página escrita, cada noche de estudio y cada paso hacia adelante nacen del ejemplo que me diste. Gracias por tus sacrificios silenciosos, por tu apoyo incondicional, por tus palabras que siempre llegaron justo a tiempo y por enseñarme, con tu ejemplo, que la verdadera fortaleza se construye día a día.*

*Hoy cierro este capítulo académico con el profundo orgullo de saber que caminé impulsado por ti, y que todo lo que soy y lo que aspiro a ser refleja lo que me has enseñado.*

### De María Camila:

*A mis padres Luis e Isabel, por ser mi columna y mi voz de aliento incondicional. Ustedes han sido mi apoyo, mi refugio y mi motivación en los momentos de duda y esa voz que siempre me alentó cuando flaqueaba.*

*A mi abuela Amparo, guardiana silenciosa de mis sueños. Gracias por ser el vínculo terrenal y celestial que me recordaba que, con Dios y contigo a mi lado, todo esfuerzo tenía un propósito y todo cansancio, consuelo.*

*A mi hermano Gustavo, compañero fiel de desvelos. Gracias por ser mi primer auditorio en cada ensayo, mi paño de lágrimas en días difíciles, y, sobre todo, por mirarme con orgullo y decir que soy tu ejemplo a seguir.*

## **Agradecimientos**

### **De Jhoan:**

*Quiero agradecer principalmente al profesor Arlex Chaves, al profesor Ronald Mercado y a la ingeniera Valentina Gómez, quienes con su dedicación y orientación hicieron posible el desarrollo de este trabajo y marcaron una diferencia significativa en mi proceso de formación.*

*A mi familia, por ser el pilar que ha sostenido cada etapa de este proceso. Gracias por su apoyo incondicional y por confiar siempre en mi esfuerzo; su presencia, incluso en silencio, ha sido una fuente constante de motivación y fortaleza.*

*Por último, a mis amigos más cercanos David, Sergio, María Lucía, Karol y Camila, quienes estuvieron presentes en los momentos más exigentes de este camino. Gracias por las conversaciones, la compañía, el ánimo y la honestidad que siempre me brindaron.*

### **De María Camila:**

*Agradezco principalmente al profesor Arlex Chaves, al profesor Ronald Mercado y a la magister Valentina Gómez, cuyo compromiso y dirección permitieron el desarrollo de este proyecto y así como la huella profunda que dejaron en mi formación académica y profesional.*

*A mi novio Andrés, por ser cimiento de todo este logro. Gracias por el amor y apoyo incondicional y por creer en mi sin vacilar. Su presencia y su fe han sido el soporte más firme y la fuente de fortaleza que me permitió seguir adelante.*

*A mis amigos Juliana, Danna, Johan, Alan y Jhoan, cómplices esenciales en esta travesía. Gracias por cada palabra de ánimo, su escucha atenta, su honestidad y su apoyo incondicional convirtiendo los momentos de exigencia en recuerdos llevaderos.*

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción.....	13
1. Objetivos .....	15
1.1    Objetivo general .....	15
1.2    Objetivos específicos .....	15
2. Marco conceptual.....	16
2.1    Nanopartículas de ferrita de cobalto .....	16
2.2    Métodos de síntesis de ferrita de cobalto .....	17
2.3    Ferrofluidos .....	19
2.3.1    Superparamagnetismo y Mecanismos de Relajación .....	19
3. Estado del arte.....	20
4. Metodología.....	23
4.1.1    Selección de materiales.....	23
4.1.2    Condiciones de operación .....	24
4.1.3    Protocolo de síntesis .....	24
4.2    Obtención de nanopartículas de ferrita de cobalto .....	24
4.3    Caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto .....	25
4.3.1    Dispersión de luz dinámica (DLS) .....	26
4.3.2    Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
4.3.3    Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).....	26
4.3.4    Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	27
4.3.5    Espectroscopía de Raman .....	27
4.3.6    Difracción de rayos X (DRX) .....	27
4.3.7    Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	28
4.4    Producción del ferrofluido en base hidrocarburo .....	28
4.5    Caracterización del ferrofluido.....	29
4.5.1    Propiedades magnéticas .....	29
4.5.2    Propiedades magneto-reológicas .....	29
4.5.2.1    Efecto magneto-viscoso bajo un campo magnético estático y uniforme .....	29
5. Resultados.....	30

5.1	Síntesis de nanopartículas .....	30
5.2	Distribución de tamaño .....	30
5.3	Caracterización morfológica y composición elemental.....	31
5.4	Propiedades magnéticas .....	33
5.5	Análisis vibracional e identificación de grupos funcionales.....	35
5.6	Análisis cristalino .....	38
5.7	Obtención de ferrofluido en base hidrocarburo.....	39
5.8	Caracterización del ferrofluido.....	39
5.8.1	Propiedades magnéticas .....	39
5.8.2	Comportamiento magneto-reológico del ferrofluido.....	41
5.8.3	Estabilidad Coloidal.....	44
5.8.4	Mecanismo de relajación del ferrofluido .....	45
6.	Conclusiones.....	45
	Referencias bibliográficas .....	47
	Apéndices .....	53

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Comparación entre métodos de síntesis de nanopartículas .....	18

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Estructura cristalina de una espinela y conformación de sitios tetraédricos (A), octaédricos (B).....	16
<b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo con las etapas metodológicas de la investigación .....	23
<b>Figura 3.</b> Proceso de síntesis de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . .....	25
<b>Figura 4.</b> Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ recubiertas de ligandos orgánicos.....	30
<b>Figura 5.</b> Distribución de diámetro hidrodinámico medido en DLS (Modelo: número) .....	31
<b>Figura 6.</b> Imágenes SEM de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a) vista general a baja magnificación - 30 $\mu\text{m}$ , (b) aumento intermedio - 5 $\mu\text{m}$ , (c) morfología esférica a mayor aumento - 500 nm, y (d) superficie con detalle nanométrico - 400 nm.....	32
<b>Figura 7.</b> Composición elemental de las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenida por análisis EDS. La suma menor al 100% es común en el análisis de nanopartículas y puede deberse a factores de corrección de matriz o ligeras contaminaciones superficiales.....	33
<b>Figura 8.</b> Curva de magnetización completa de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ medida a 300 K.....	33
<b>Figura 9.</b> Ampliación del ciclo de histéresis en la región de bajo campo de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	34
<b>Figura 10.</b> Espectro FTIR de las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizadas con recubrimientos orgánicos, con presencia de las bandas características del núcleo inorgánico y las vibraciones asociadas a los grupos funcionales presentes en la superficie. ....	35
<b>Figura 11.</b> Espectro Raman de las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizadas con estructura espinela, identificando los modos vibracionales característicos del óxido espinela y el núcleo cristalino correspondiente. ....	37
<b>Figura 12.</b> Difractograma de las nanopartículas sintetizadas, con presencias de los picos característicos de la estructura espinela cúbica y los planos cristalográficos reportados en la carta JCPDS 22-1086 de la $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ teórica. ....	38
<b>Figura 13.</b> Ferrofluido en base hidrocarburo de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . a) ferrofluido a 15000 ppm b) ferrofluido a 25 ppm.....	39
<b>Figura 14.</b> Curva de magnetización completa del ferrofluido de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ medida a 300 K. ....	40

<b>Figura 15.</b> Comportamiento magneto-reológico del ferrofluido de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (15000 ppm) en base tolueno, viscosidad vs tiempo.....	42
<b>Figura 16.</b> Comportamiento magneto-reológico del ferrofluido de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (20000 ppm) en base tolueno, viscosidad vs tiempo.....	43
<b>Figura 17.</b> Evolución del diámetro hidrodinámico del ferrofluido a lo largo de 8 semanas, obtenido por DLS. ....	44

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
<b>Apéndice A.</b> Protocolo de síntesis de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	53
<b>Apéndice B.</b> Cálculo de la masa teórica máxima y rendimientos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	56
<b>Apéndice C.</b> Cálculo de tiempos de relajación para el ferrofluido .....	59

## Glosario

**Anisotropía magnética ( $K$ ):** es la dependencia direccional de las propiedades magnéticas de un material, de tal forma, representa la energía necesaria para desviar el momento magnético de su dirección de fácil imantación. Esta propiedad magnética se clasifica principalmente en: anisotropía cristalina, dependiente de la estructura del material; anisotropía de forma, dependiente de la geometría de la partícula, y anisotropía superficial, relevante debido a la relación de superficie/volumen (Gómez Abal, 1999).

**Coercitividad ( $H_k$ ):** es la intensidad del campo magnético inverso necesario para reducir la magnetización de un material a cero después de haber sido magnetizado a saturación, es decir, indica la resistencia del material a perder su magnetización (Díaz-García, 2019).

**Magnetización de saturación ( $M_s$ ):** es el valor máximo de magnetización que un material puede alcanzar bajo la aplicación de un campo magnético externo suficientemente intenso. A su vez, representa el alineamiento completo de todos los momentos magnéticos en el material (Escobaro et al, 2019).

**Magnetización remanente ( $M_r$ ):** es la magnetización que persiste en un material ferromagnético después de que se elimina un campo magnético externo (Ghazi et al., 2025).

**Momento magnético ( $\mu$ ):** es una propiedad vectorial de los materiales que indica cuán fuerte y en qué dirección se magnetizan. En nanopartículas, se debe principalmente a los espines de electrones no emparejados y, en menor medida, al movimiento de los electrones alrededor del núcleo (Fernández, 2013).

**Superparamagnetismo:** es un comportamiento magnético especial donde las partículas no mantienen magnetización remanente en ausencia de campo magnético externo. Es decir, se comportan como imanes muy grandes mientras están en presencia de un campo, pero pierden esa magnetización al retirarlo (Conde et al., 2014).

## Resumen

**Título:** Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto por el método de descomposición térmica para la obtención de un ferrofluido en base hidrocarburo\*

**Autor:** Jhoan Manuel Araque Forero, María Camila Durán Moncaleano \*\*

**Palabras Clave:** Ferrita de Cobalto, ferrofluido, descomposición térmica, estabilidad coloidal, relajación de Brown.

**Descripción:** En la actualidad, el desarrollo de ferrofluidos basados en nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ha ganado importancia por su estabilidad coloidal y propiedades magnéticas mejoradas, superando a los tradicionales de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Estas nanopartículas ofrecen un tamaño uniforme, alta dispersabilidad y una mayor magnetización intrínseca, lo que las hace ideales para aplicaciones exigentes en biomedicina, sellado hermético, amortiguamiento de vibraciones y sistemas de disipación térmica. En este estudio, se obtuvo un ferrofluido con fluido portador orgánico a partir de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas mediante un protocolo reproducible basado en el método de descomposición térmica. Este ofrece un control morfológico preciso, generando nanopartículas monodispersas de tamaño nanométrico y alta cristalinidad sin necesidad de tratamientos posteriores. La síntesis se realizó en atmósfera inerte, controlando temperatura y tiempo de reacción para favorecer una nucleación homogénea y un crecimiento regulado de las nanopartículas. Los resultados para las nanopartículas muestran un diámetro hidrodinámico promedio de  $\sim 20$  nm; una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 63,83 emu/g, una morfología esférica uniforme y una estructura cristalina cúbica bien definida. Adicionalmente, el ferrofluido desarrollado presentó estabilidad coloidal sostenida durante al menos 8 semanas, evidenciada por un incremento mínimo del diámetro hidrodinámico y ausencia de sedimentación visible. Las pruebas magneto-reológicas mostraron un aumento significativo al aplicar un campo magnético; no obstante, al retirar el campo, la viscosidad retornó progresivamente a su valor inicial, confirmando su sensibilidad magnética y estabilidad coloidal. Finalmente, el análisis comparativo de los tiempos de relajación demostró que el mecanismo Browniano es el dominante en el ferrofluido, consistente con su tamaño y grado de recubrimiento superficial.

---

\*Trabajo de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Ronald Alfonso Mercado Ojeda, Doctor en Ingeniería Química. Tutor: Valentina Gómez Sanabria, MSc en Ingeniería Química.

### Abstract

**Title:** Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by thermal decomposition to obtain a hydrocarbon-based ferrofluid\*

**Author(s):** Jhoan Manuel Araque Forero, María Camila Durán Moncaleano \*

**Key Words:** Cobalt ferrite, ferrofluid, thermal decomposition, colloidal stability, Brown relaxation.

**Description:** Currently, the development of ferrofluids based on cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) magnetic nanoparticles has gained importance due to their colloidal stability and improved magnetic properties, surpassing traditional magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ferrofluids. These nanoparticles offer uniform size, high dispersibility, and greater intrinsic magnetization, making them ideal for demanding applications in biomedicine, hermetic sealing, vibration damping, and thermal dissipation systems. In this study, a ferrofluid with an organic carrier fluid was obtained from  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized using a reproducible protocol based on the thermal decomposition method. This offers precise morphological control, generating monodisperse nanoparticles of nanometric size and high crystallinity without the need for further treatment. The synthesis was carried out in an inert atmosphere, controlling the temperature and reaction time to promote homogeneous nucleation and regulated growth of the nanoparticles. The results for the nanoparticles show an average hydrodynamic diameter of  $\sim 20$  nm; a saturation magnetization ( $M_s$ ) of 63.83 emu/g, a uniform spherical morphology, and a well-defined cubic crystalline structure. Additionally, the ferrofluid developed exhibited sustained colloidal stability for at least 8 weeks, evidenced by a minimal increase in hydrodynamic diameter and absence of visible sedimentation. Magneto-rheological tests showed a significant increase when a magnetic field was applied; however, when the field was removed, the viscosity progressively returned to its initial value, confirming its magnetic sensitivity and colloidal stability. Finally, comparative analysis of relaxation times demonstrated that the Brownian mechanism is dominant in the ferrofluid, consistent with its size and degree of surface coating.

---

\*Degree Work

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor in Chemical Engineering. Co-director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda, Doctor in Chemical Engineering; Tutor: Valentina Gómez Sanabria, MSc in Chemical Engineering.

## Introducción

La nanotecnología constituye un campo científico multidisciplinario que estudia el diseño, caracterización y aplicación de materiales con dimensiones inferiores a 100 nm. A esta escala, los materiales presentan propiedades fisicoquímicas singulares derivadas de efectos cuánticos y de superficie, lo que ha permitido el desarrollo de aplicaciones innovadoras en diversos campos tecnológicos. Entre los nanomateriales más estudiados destacan las nanopartículas magnéticas, particularmente las basadas en óxidos de hierro y ferritas, debido a su combinación única de propiedades magnéticas, estabilidad química y biocompatibilidad (Menazea & Mostafa, 2020).

En este contexto, la suspensión de nanopartículas magnéticas en un medio portador líquido (e, g. aceites minerales, ésteres o agua) da origen a sistemas coloidales denominados ferrofluidos, los cuales combinan el comportamiento propio de un líquido con una respuesta magnética controlable (Odenbach, 2021). Esta dualidad los hace adecuados para aplicaciones como sellado hermético de ejes rotativos en turbinas y bombas, sistemas de disipación térmica en motores eléctricos y amortiguación de vibraciones en equipos de alta precisión (Philip, 2023). Asimismo, es utilizado en aplicaciones biomédicas como hipertemia magnética para tratamientos oncológicos, liberación controlada de fármacos o separación magnética de células (Camilo, 2006).

Las propiedades funcionales de los ferrofluidos dependen de las características de las nanopartículas y su interacción con el medio portador. En la literatura se reporta predominantemente el empleo de tres tipos de nanopartículas: óxidos de hierro (magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), aleaciones metálicas ( $\text{FeCo}$  o  $\text{FePt}$ ) y ferritas complejas ( $\text{MnZn}$  o  $\text{NiZn}$ ). No obstante, los ferrofluidos convencionales, principalmente basados en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , presentan algunas limitaciones como baja anisotropía magnética, tendencia a la oxidación y un deterioro progresivo de su estabilidad coloidal, produciendo sedimentación y pérdida de propiedades con el tiempo

(Oehlsen et al., 2022). En contraste, las nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) destacan por su combinación única de propiedades magnéticas y químicas, ya que, presentan una mayor magnetización intrínseca (momento magnético) y conservan mejor sus propiedades en condiciones operativas exigentes (Reddy et al., 2012).

En la práctica, la síntesis de estas nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se puede realizar mediante métodos, tales como coprecipitación, sol-gel y la síntesis hidrotermal. Sin embargo, cuando se requiere un control preciso del tamaño y la morfología de las nanopartículas y, en consecuencia, de sus propiedades magnéticas, el método de descomposición térmica es el más adecuado. Esta técnica permite obtener nanopartículas altamente uniformes y con una estructura cristalina de alta calidad, características fundamentales para garantizar el rendimiento y la estabilidad que exigen los ferrofluidos avanzados (Tomar & Jeevanandam, 2020).

Finalmente, considerando el creciente uso de nanopartículas magnéticas en múltiples aplicaciones, dentro del grupo de investigación de Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST), el presente trabajo se orientó al diseño de un protocolo de síntesis propio que permitiera la obtención de materiales con propiedades comparables o incluso superiores a las alternativas comerciales, contribuyendo a la reducción de la dependencia de proveedores externos. En este contexto, se planteó la formulación de un ferrofluido a partir de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por descomposición térmica, con el fin de responder la siguiente pregunta: ¿Es posible obtener un ferrofluido con alta estabilidad temporal y respuesta magnética controlable, superando limitaciones como la sedimentación y las interacciones dipolares no deseadas en aplicaciones dinámicas?

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Sintetizar un ferrofluido browniano a partir de la suspensión de nanopartículas de Ferrita de Cobalto en un hidrocarburo.

### **1.2 Objetivos específicos**

Implementar un protocolo de síntesis a escala laboratorio de nanopartículas de Ferrita de Cobalto por el método de descomposición térmica.

Obtener nanopartículas de Ferrita de Cobalto con morfología uniforme a partir del protocolo implementado.

Producir un ferrofluido usando nanopartículas de Ferrita de Cobalto en base hidrocarburo, evaluando su estabilidad coloidal.

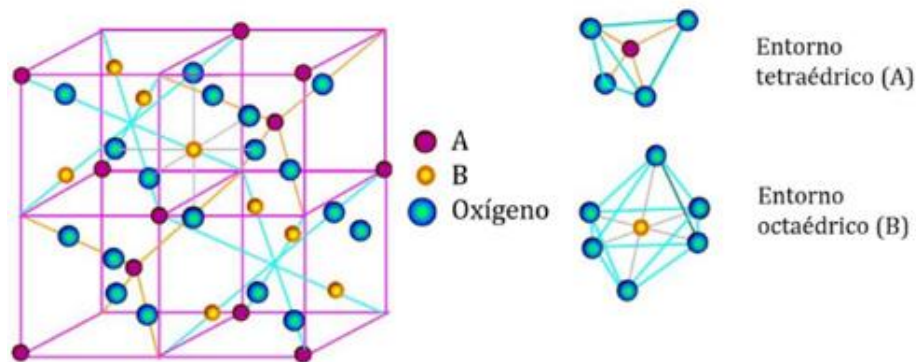
## 2. Marco conceptual

### 2.1 Nanopartículas de ferrita de cobalto

Las ferritas, una familia de óxidos metálicos con notables propiedades magnéticas, han revolucionado diversas aplicaciones tecnológicas, presentando una estructura tipo espinela ( $AB_2O_4$ ) donde A y B son cationes de metales de transición. Como se ilustra en la **Figura 1**, los iones de oxígeno se organizan en una red cúbica centrada en las caras (FCC), mientras que los cationes metálicos se distribuyen de manera específica: ocupan 8 de los 64 sitios tetraédricos (A) y 16 de los 32 sitios octaédricos (B) (Cullity & Graham, 2011).

#### Figura 1.

*Estructura cristalina de una espinela y conformación de sitios tetraédricos (A), octaédricos (B).*



*Nota.* Tomado de (Ortiz Nova & Salazar Duarte, 2023).

Sin embargo, existe otro modelo de estructura más completa, de tipo espinela inversa, presente en la  $CoFe_2O_4$  un óxido metálico, en la que los cationes divalentes ( $Co^{2+}$ ) ocupan la posición B, mientras que los trivalentes ( $Fe^{3+}$ ) se encuentran distribuidos por igual entre la posición A y B. Esta configuración única es responsable de sus destacadas propiedades magnéticas (Carta et al., 2009).

Entre sus diversas propiedades, la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es frecuentemente empleada por su elevado rendimiento magnético en comparación con ferritas convencionales. Se ha reportado una  $M_s$  de entre 60 y 84 emu/g y una  $M_r$  de 31.7 emu/g a temperatura ambiente, lo que corresponde a una relación  $M_r/M_s$  de aproximadamente 0.47 (Mehmood et al., 2011). Aunque estos valores de  $M_s$  son inferiores a los típicos de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que suelen situarse en el rango de 85 a 93 emu/g, la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  compensa esta diferencia con una mayor anisotropía magnética y estabilidad (Eom et al., 2016). Adicionalmente, la  $H_c$  puede mostrar una amplia variabilidad dependiendo del tamaño de grano y la microestructura; por ejemplo, en muestras densas o tratadas, se han medido valores de entre 300 y 1000 Oe (Cechinel et al., 2023).

Por otra parte, una de las ventajas más importantes de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es su excelente resistencia a la oxidación, superior a la de muchas aleaciones metálicas como Hierro-Cobalto (FeCo). Esta característica, combinada con la posibilidad de funcionalizar su superficie con diversos ligandos (como el ácido oleico), permite obtener suspensiones coloidales estables en medios orgánicos (Mahhouti et al., 2019). Precisamente esta funcionalización superficial resulta más efectiva cuando las nanopartículas presentan morfología esférica, ya que esta geometría favorece una dispersión homogénea y reduce la aglomeración.

## 2.2 Métodos de síntesis de ferrita de cobalto

Las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , se puede producir por diferentes métodos como: coprecipitación, sol-gel, síntesis hidrotérmica, descomposición térmica, entre otros. A continuación, en la **Tabla 1**, se muestra una comparación de los métodos más usados.

**Tabla 1.***Comparación entre métodos de síntesis de nanopartículas*

<b>Método de Síntesis</b>	<b>Descripción</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Coprecipitación	Formación de partículas sólidas a partir de una solución, mediante la adición de un agente precipitante (Revathi et al., 2020).	Escalado sencillo (TRL de 7), versátil y económica de usar.	Tamaños nanométricos pequeños (<15 nm) con superficies reactivas y fuertes interacciones dipolares magnéticas, lo que ocasiona aglomeración.
Sol-Gel	Transición de una solución coloidal a una red gelatinosa, la cual se seca y se calcina para obtener las nanopartículas (Ortiz Nova & Salazar Duarte, 2023).	Alta pureza y cristalinidad.	Uso de disolventes peligrosos y tiempo de síntesis elevado (> 12 h).
Hidrotermal	Disolución de precursores en un medio acuoso a altas temperaturas y presiones (Silva et al., 2023).	Control preciso sobre el tamaño, forma y cristalinidad de las nanopartículas.	Condiciones operativas exigentes (presiones > 10 bar) y dificultad para controlar la aglomeración de las nanopartículas sin uso de surfactantes o modificadores.
Descomposición térmica	Ruptura de precursores metálicos a altas temperaturas en un solvente orgánico con surfactantes (Tomar & Jeevanandam, 2020).	Tamaño uniforme de nanopartículas, excelente cristalinidad, alto control morfológico y estabilización superficial directa.	Productividad por lote reducida (TRL de 4), alto costo y condiciones rigurosas de síntesis (atmósfera inerte y altas temperaturas de 250 - 300°C).

Con base en la tabla comparativa, la síntesis por descomposición térmica se selecciona como el método óptimo para producir nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con propiedades magnéticas controladas, superando a otras técnicas. A diferencia de la coprecipitación o el método hidrotermal, la descomposición térmica ofrece un control morfológico preciso, generando nanopartículas monodispersas de tamaño nanométrico y alta cristalinidad sin necesidad de tratamientos posteriores. Cabe destacar que el control sobre la morfología y el tamaño de las nanopartículas es un requisito fundamental para optimizar su comportamiento en aplicaciones magnéticas, ya que

estas características influyen directamente en su anisotropía, respuesta al campo externo y estabilidad coloidal.

## 2.3 Ferrofluidos

Los ferrofluidos son suspensiones coloidales estables compuestas por nanopartículas magnéticas (típicamente óxidos de hierro o ferritas metálicas como  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) dispersas en un líquido portador (hidrocarburos, agua o ésteres), donde los surfactantes evitan su aglomeración mediante repulsión estérica y/o electrostática (Odenbach, 2021).

### 2.3.1 Superparamagnetismo y Mecanismos de Relajación

En nanopartículas magnéticas, se ha verificado que estas solo tienen un momento magnético a diferencia de la escala macroscópica donde los materiales con propiedades magnéticas son compuestos por millones de estos. En el caso de un ferrofluido, el momento magnético de las nanopartículas tienden a alinearse con el vector del campo magnético, comportamiento conocido como superparamagnetismo. La alineación depende de la relación entre la fuerza del campo magnético y la energía térmica. Cuando el campo magnético es lo suficientemente fuerte para superar la energía térmica, el ferrofluido alcanza la magnetización de saturación, de lo contrario el ferrofluido es parcialmente magnetizado. Por otro lado, el momento magnético puede relajarse (alinearse en la dirección del campo) a través de dos mecanismos conocidos como relajación de Néel y de Brown. En el primero, el momento magnético de la partícula se relaja sin movimiento de la nanopartícula y se expresa de la siguiente manera (**Ecuación 1**):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $KV$  representa la energía anisotrópica (característica del material) requerida para mover el momento magnético de la dirección positiva a la negativa (y viceversa) del eje fácil de

magnetización. Por otro lado, el mecanismo de relajación de Brown implica la rotación del momento magnético al unísono con la partícula en el fluido portador. Este mecanismo es importante porque es el que permite la mayoría de los comportamientos magnetoreológicos que hacen atractivos a los ferrofluidos como son la disminución de la viscosidad del ferrofluido por campos magnéticos oscilatorios o la generación de flujo por un campo magnético rotativo. El tiempo de relajación browniano se expresa mediante la siguiente fórmula (**Ecuación 2**):

$$\tau_B = \frac{3\eta V_h}{k_B T} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $\eta$  representa la viscosidad del fluido,  $V_h$  el volumen hidrodinámico de la nanopartícula que incluye el espesor de la capa de recubrimiento,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta (Torres-Díaz et al., 2014). Sin embargo, el tiempo de relajación dominante es el más corto de los dos.

### 3. Estado del arte

La síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mediante descomposición térmica se ha consolidado como una ruta eficiente para la obtención de materiales con alta cristalinidad y propiedades magnéticas ajustables. En este contexto, una investigación realizada por Sun *et al.* (2004), demostró que la reacción de acetilacetonatos metálicos basados en hierro y cobalto ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ) con 1,2-hexadecanodiol como solvente, y en presencia de surfactantes como ácido oleico (OAc) y oleilamina (OAm), permite obtener nanopartículas monodispersas de alrededor de 3 a 20 nm, con estructura espinela cúbica. Aunque el ácido oleico y la oleilamina no son surfactantes clásicos, bajo estas condiciones de síntesis actúan como agentes estabilizantes, controlando el tamaño y evitando la aglomeración (Sun et al., 2004).

En esta línea, Crouse *et al.* (2008) utilizando un método similar y probando distintas condiciones de síntesis, estudiaron el efecto de la concentración y la proporción entre la OAm y OAc en el control del tamaño de las nanopartículas. Los autores señalaron que, en ciertos casos, el diol podría competir con los surfactantes OAm/OAc, aumentando la dispersión en el tamaño. Además, observaron que, con exceso de OAc, se forman partículas más grandes y con patrones definidos, mientras que la presencia de OAm es esencial para mantener una morfología esférica. También destacaron que la relación entre Fe y Co influía en el crecimiento, ya que un mayor contenido de Co afectaba tanto el tamaño como la forma (Crouse & Barron, 2008).

Diversos estudios demuestran que el método de síntesis influye en la morfología, tamaño y distribución de nanopartículas magnéticas; en consecuencia, factores como la temperatura, el solvente, el tiempo de reacción y la proporción de reactivos son determinantes. Según López-Ortega *et al.* (2015), al variar estos parámetros, las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  evolucionan desde una morfología esférica (<20 nm) hasta octaédrica (>30 nm), pasando por formas cúbicas en tamaños intermedios (20 - 30 nm). Este cambio morfológico está ligado a la anisotropía magnética y a la reducción de tensiones superficiales en partículas más grandes. Del mismo modo, nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de alrededor de 40 nm presentan alta coercitividad y estabilidad magnética. Aunque su estudio se centró en imanes permanentes, la estabilidad magnética en suspensión mostrada, las hace ideales para formulaciones de ferrofluidos en hidrocarburos (López-Ortega *et al.*, 2015).

Adicionalmente, Eom *et al.* (2016) optimizaron el método de descomposición térmica para controlar la morfología de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (esférica, cúbica o hexagonal), ajustando el tiempo de reacción, temperatura y la relación solvente/surfactante, empleando benzil éter como solvente y OAm/OAc, como surfactantes. Además, determinaron que la forma y el tamaño afectan

su dispersión en medios hidrofóbicos, algo clave para ferrofluidos estables. Las nanopartículas esféricas se dispersan fácilmente, pero su baja magnetización limita su estabilidad bajo campo; las hexagonales, aunque con magnetización intermedia, pueden sedimentar por falta de surfactante. En cambio, las cúbicas presentaron mayor magnetización de saturación, favoreciendo la formación de ferrofluidos y una mejor respuesta magnética (Eom et al., 2016).

También, Tomar et al. (2020) desarrolló un método de descomposición térmica de precursores de Co y Fe, demostrando que al variar la temperatura de síntesis (160 - 220 °C) y la cantidad de etilenglicol, se pueden obtener diferentes morfologías, como nanovarillas, partículas hexagonales y octaédricas. Se comprobó que dichas variaciones morfológicas influyen directamente en propiedades magnéticas clave, como la alta coercitividad (15.7 - 18.4 kOe) y que a baja temperatura se obtiene una mayor energía de anisotropía magneto cristalina, y características esenciales para aplicaciones en imanes permanentes (Tomar & Jeevanandam, 2020).

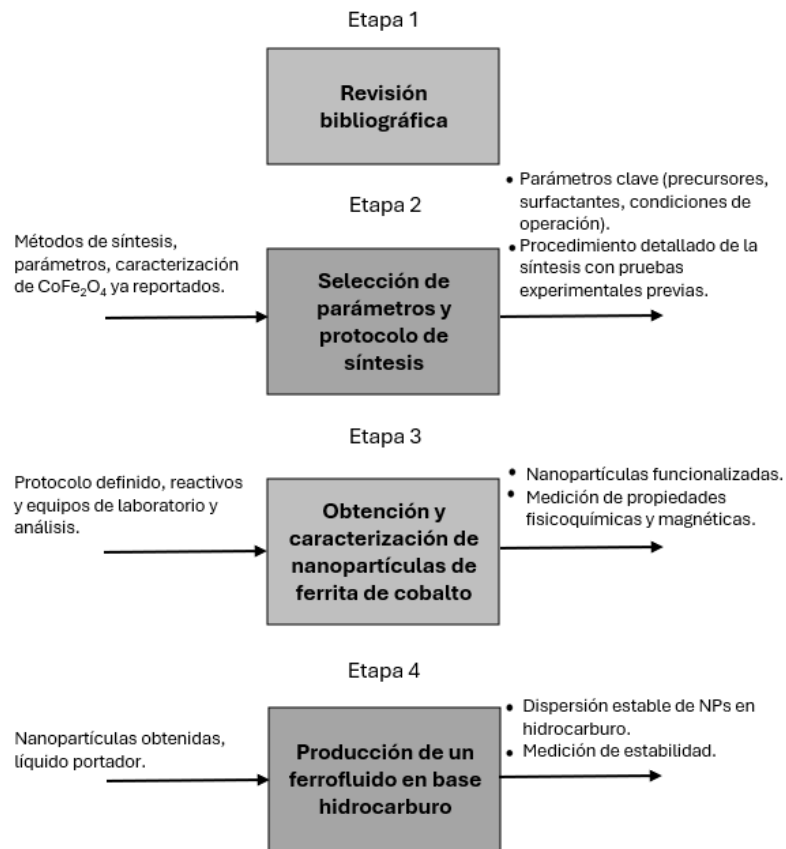
Por otra parte, en el desarrollo de ferrofluidos, la estabilidad coloidal a largo plazo constituye un parámetro crítico para aplicaciones prácticas. De esta manera, Tancredi *et al.* (2022) demostraron que las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (15 - 20 nm) funcionalizadas con surfactantes hidrofóbicos, forman suspensiones estables en tolueno, debido a que, en su dispersión coloidal no presentó sedimentación observable durante semanas; confirmaron la ausencia de agregación tras almacenamiento por medio de un análisis de TEM y la magnetización de saturación ( $M_s$ ) permaneció constante en mediciones realizadas en diferentes intervalos de tiempo, lo que sugiere que la capa de surfactante no se degradó y continuó protegiendo las nanopartículas de la oxidación o agregación. Este desempeño se atribuye a una capa surfactante densa que previene interacciones magnéticas interpartícula, representando un avance significativo en el diseño de ferrofluidos a base de óxidos metálicos (Tancredi et al., 2022).

## 4. Metodología

A continuación, en la **Figura 2** se muestra un diagrama de flujo que resume cada una de las etapas realizadas en el presente trabajo de investigación:

**Figura 2.**

*Diagrama de flujo con las etapas metodológicas de la investigación*



### 4.1 Selección de parámetros y protocolo de síntesis

#### 4.1.1 Selección de materiales

En este estudio se utilizaron como precursores acetilacetonato de hierro (III) ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 97%) y acetilacetonato de cobalto (II) ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 98%) en una relación estequiométrica Fe:Co de 2:1, la cual favorece la formación de la fase espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (López-Ortega et al.,

2015). Así mismo, se empleó una mezcla 1:1 (v/v) de ácido oleico (OAc, 90%) y oleilamina (OAm, 70%) como agentes de funcionalización, con el fin de tener un control efectivo sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas (Eom et al., 2016). Como solvente, se utilizó éter bencílico ( $C_{14}H_{14}O$ , 98%) debido a su alto punto de ebullición ( $\sim 298$  °C), que permite alcanzar las temperaturas necesarias para la descomposición térmica sin degradación prematura, manteniendo un volumen elevado para evitar la aglomeración (Tomar & Jeevanandam, 2020).

#### **4.1.2 Condiciones de operación**

La temperatura (280 - 300 °C) y el tiempo de reacción (60 - 90 min) se seleccionaron de acuerdo con estudios previos garantizando la descomposición completa de los precursores y una cristalización controlada. Así mismo, para evitar la oxidación de los precursores y las nanopartículas en formación, se mantuvo una atmósfera inerte mediante el flujo constante de nitrógeno en todo el proceso. Esta combinación de parámetros ha demostrado ser efectiva para obtener nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  con tamaño controlado y propiedades magnéticas reproducibles (Tomar & Jeevanandam, 2020).

#### **4.1.3 Protocolo de síntesis**

Las nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  se sintetizaron por lotes mediante el protocolo definido y detallado en el **Apéndice A (pág. 53)**.

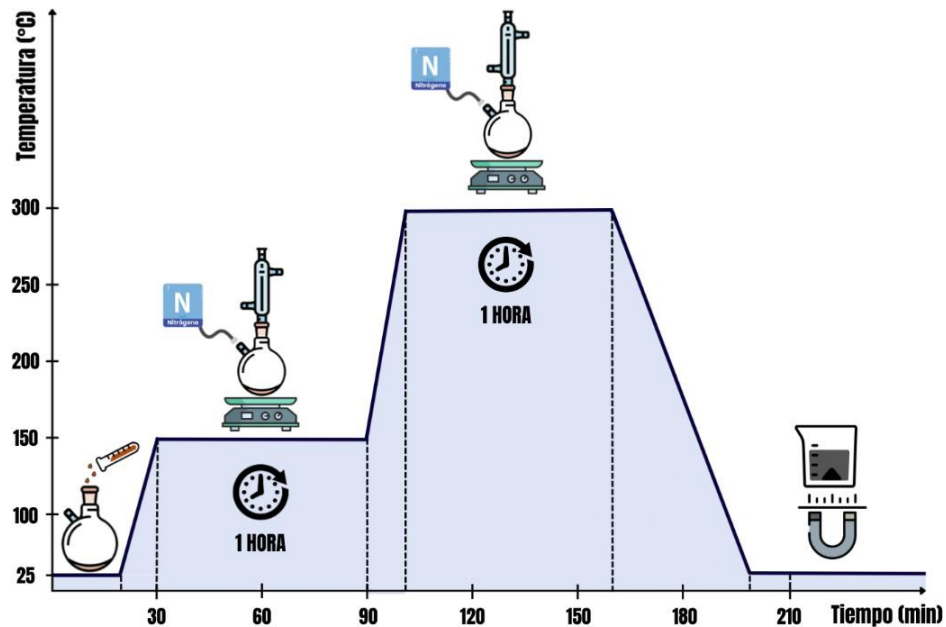
### **4.2 Obtención de nanopartículas de ferrita de cobalto**

La síntesis de nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  se llevó a cabo mediante el método de descomposición térmica, utilizando  $Fe(acac)_3$  y  $Co(acac)_2$  en relación molar estequiométrica (2:1). Estos compuestos se disolvieron en  $C_{14}H_{14}O$  como solvente orgánico, en presencia de OAc y OAm como agentes de funcionalización para controlar el crecimiento y la estabilidad de las

nanopartículas. La reacción se realizó en atmósfera inerte, inicialmente sometiendo la mezcla a vacío para eliminar gases residuales, seguido de un flujo constante de nitrógeno. El sistema se calentó progresivamente hasta 150 °C para garantizar la homogeneización de los reactivos y luego se elevó a 300 °C para favorecer la descomposición térmica y la formación de las nanopartículas como se representa en la **Figura 3**. Una vez finalizada la reacción, el producto se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante precipitación magnética y lavados sucesivos con etanol para eliminar impurezas y exceso de los agentes. Finalmente, las nanopartículas se secaron bajo condiciones controladas para su posterior caracterización.

### Figura 3.

*Proceso de síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .*



### 4.3 Caracterización de las nanopartículas de ferrita de cobalto

Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas para evaluar sus propiedades morfológicas, estructurales, cristalográficas, magnéticas, y de composición elemental mediante las siguientes técnicas:

#### **4.3.1 *Dispersión de luz dinámica (DLS)***

Para medir el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas, se utilizó la dispersión dinámica de luz (DLS) empleando un equipo Litesizer DLS 700 (Anton Paar). Las muestras se dispersaron en tolueno a una concentración de 25 ppm y se sonicaron en un baño ultrasónico Branson CPX 5800 durante una hora para garantizar una adecuada dispersión. Las mediciones se efectuaron por triplicado con el fin de obtener resultados reproducibles, los cuales se interpretaron priorizando la distribución por número, la cual reporta el tamaño de la población de partículas más abundante y representa de mejor manera el diámetro individual de las nanopartículas.

#### **4.3.2 *Microscopía electrónica de barrido (SEM)***

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) con detectores de electrones secundarios (SE) para topografía superficial y electrones retrodispersados (BSE) para contraste composicional. Las muestras se prepararon mediante deposición sobre “stubs” metálicos con cinta adhesiva de carbón y posterior recubrimiento con oro para asegurar la conductividad.

#### **4.3.3 *Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)***

El análisis químico elemental de las nanopartículas se realizó mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), utilizando un detector EDAX APOLO X para la línea  $K\alpha$  del manganeso, operado a 30 kV bajo condiciones de vacío. La técnica permitió obtener espectros elementales cuantitativos y realizar mapping elemental para evaluar la distribución espacial de los componentes en la muestra.

#### ***4.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)***

Para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de las nanopartículas y corroborar la presencia de los ligandos orgánicos, se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific), depositando una pequeña porción de muestra directamente sobre el cristal ATR, sin requerir tratamiento previo. De esta manera, los espectros se observaron en el rango de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 64 scans por medición y en modo transmitancia.

#### ***4.3.5 Espectroscopía de Raman***

La estructura vibracional y el grado de orden cristalino de las nanopartículas se analizaron utilizando un microscopio Raman Xplora Plus (Horiba). Cada muestra se depositó sin tratamiento previo sobre el porta muestras metálico, asegurando una adecuada exposición al haz láser. Las mediciones se realizaron con un láser de 532 nm, objetivo 50X y rejilla de 1200 planos/mm, además se tomó un tiempo de integración de 60 s y 30 acumulaciones por espectro. Por otra parte, se fijó el centro de la cámara en  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , con el fin de cubrir tanto la región típica de los modos vibracionales de la espinela ( $200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) como la zona donde se observa una banda asociada al recubrimiento orgánico ( $\sim 2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### ***4.3.6 Difracción de rayos X (DRX)***

Para determinar la estructura cristalina e identificar las fases presentes en las nanopartículas sintetizadas, se realizó un análisis por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE equipado con un detector lineal de alta sensibilidad. Las mediciones se realizaron empleando radiación de cobre ( $\text{CuK}\alpha 1$ ), aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente

de 40 mA, en un rango angular de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) con un tiempo de conteo de 0.6 segundos por paso, condiciones que garantizan una adecuada resolución y relación señal-ruido. Los patrones obtenidos se procesaron mediante comparación con bases de datos cristalográficas de referencia.

#### **4.3.7 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)**

Adicionalmente, las propiedades magnéticas se evaluaron mediante un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) con un módulo VSM, aplicando campos magnéticos de hasta  $\pm 30$  kOe a temperatura ambiente (300 K). Los datos de momento magnético reportados por el equipo fueron normalizados posteriormente por la masa de la muestra (9.4 mg) para obtener los valores de magnetización específica (emu/g), a partir de los cuales se determinaron los parámetros magnéticos clave como la magnetización de saturación ( $M_s$ ).

#### **4.4 Producción del ferrofluido en base hidrocarburo**

Se prepararon ferrofluidos utilizando tolueno (anhidro, 99.8%), como medio dispersante. Las muestras se formularon a concentraciones de 15000 ppm y 20000 ppm, seleccionados con base en el estudio de Torres-Diaz et al. (2014), donde se reportan estos valores y para los cuáles se maximiza la respuesta magnética y magneto-reológica, lo que favorece la relajación browniana (Torres-Diaz et al., 2014). Para la dosificación precisa de los componentes se empleó una microbalanza analítica ( $\pm 0.001$  mg) y posteriormente se mezclaron y la muestra fue sonicada durante una hora a temperatura ambiente. La eficacia de la dispersión inicial se verificó por la ausencia de sedimentación visible inmediatamente después de la sonicación.

## 4.5 Caracterización del ferrofluido

### 4.5.1 *Propiedades magnéticas*

Para conocer las propiedades magnéticas del ferrofluido, se empleó el Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) con módulo VSM específico para líquidos. De esta forma, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (300 K), aplicando campos magnéticos en un rango de -30 a +30 kOe.

### 4.5.2 *Propiedades magneto-reológicas*

La caracterización magneto-reológica se realizó en un reómetro MCR 302 Anton Paar equipado con una celda magnética MRD 170/1T con geometría de platos paralelos (15.9 mm) y un gap de 0.312 mm. Todas las pruebas se efectuaron a 15°C con control térmico mediante un Termopar PT-100 acoplado al baño JULABO F32.

#### 4.5.2.1 Efecto magneto-viscoso bajo un campo magnético estático y uniforme

Se realizó un ensayo de tres intervalos de 7 minutos cada uno, con una tasa de cizalla constante de  $10 \text{ s}^{-1}$ . En el primer intervalo se registró la viscosidad en ausencia de campo, en el segundo intervalo se aplicó un pulso de campo magnético de 50 mT, evaluando la respuesta magneto-viscosa del ferrofluido, finalmente, en el tercer intervalo se retiró el campo y se continuó la medición para analizar la recuperación del sistema tras la perturbación.

### 4.5.3 *Estabilidad coloidal de ferrofluido*

El ferrofluido se almacenó en un vial de vidrio sellado y su estabilidad coloidal se evaluó mediante un seguimiento sistemático durante un período de 8 semanas. Se realizaron mediciones de tamaño hidrodinámico de partícula por triplicado mediante DLS, manteniendo las mismas

condiciones de dispersión previamente establecidas. Paralelamente, se realizó una inspección visual de las muestras para detectar cualquier indicio de sedimentación o separación de fases.

## 5. Resultados

### 5.1 Síntesis de nanopartículas

Mediante descomposición térmica se produjo un material magnético en forma de polvo de apariencia negra y uniforme (**Figura 4**). Tras la purificación y el secado, se obtuvieron entre 0.6024 - 0.6387 g de nanopartículas, lo que corresponde a un rendimiento aproximado del 91% respecto al valor teórico máximo (0.6817 g), calculado en el **Apéndice B (pág. 56)**.

#### **Figura 4.**

*Nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  recubiertas de ligandos orgánicos.*

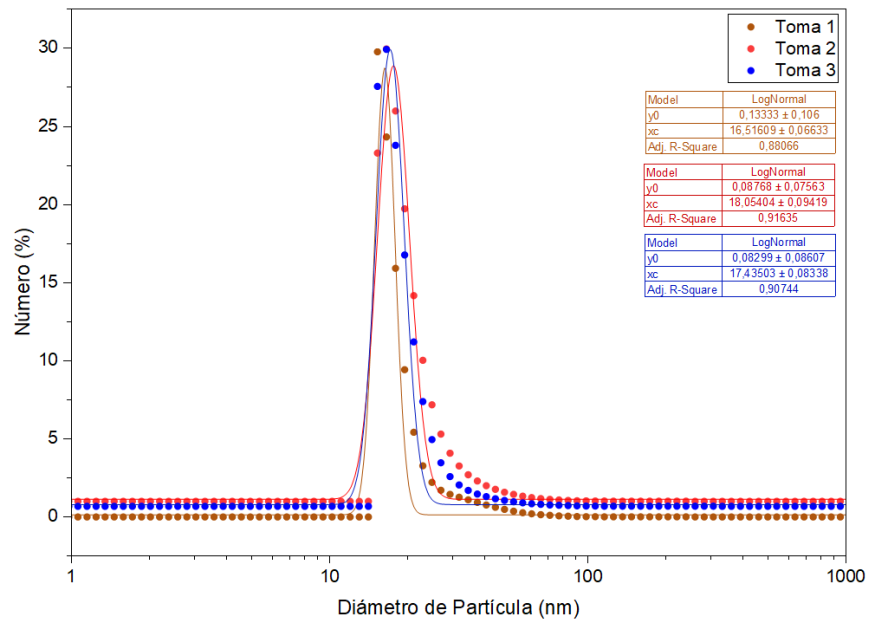


### 5.2 Distribución de tamaño

Se midió el diámetro hidrodinámico de partícula mediante DLS. Los resultados mostrados en la **Figura 5**, indican que las nanopartículas sintetizadas poseen un diámetro hidrodinámico promedio de  $19.89 \pm 0.53$  nm. Este valor, con una desviación estándar relativamente baja entre repeticiones, confirma un tamaño uniforme y dentro del rango nanométrico esperado (Sun et al., 2004).

**Figura 5.**

*Distribución de diámetro hidrodinámico medido en DLS (Modelo: número).*



### 5.3 Caracterización morfológica y composición elemental

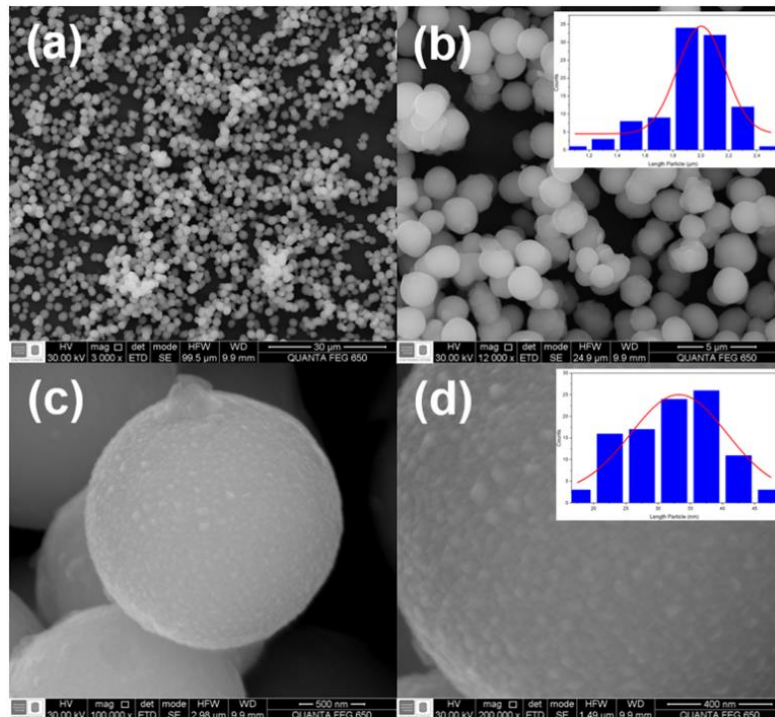
Mediante SEM, se observó la morfología superficial de las nanopartículas sintetizadas, como se muestra en la **Figura 6**. Las micrografías revelan claramente una morfología esférica uniforme, con una tendencia a la formación de aglomerados, atribuida a las interacciones magnéticas entre nanopartículas. Para el análisis cuantitativo, se realizó un procesamiento de imagen sobre la micrografía de la Figura 6b, considerando más de 100 entidades discernibles, con el fin de estimar el tamaño medio y su desviación estándar, asumiendo una distribución lognormal. Los resultados indican un tamaño promedio de los aglomerados de  $\sim 1.8 \mu\text{m} \pm 0.26 \mu\text{m}$ , lo que sugiere una distribución relativamente homogénea de estos, sin presencia de estructuras irregulares o crecimiento descontrolado.

Con el fin de estimar el tamaño de las nanopartículas que constituyen los aglomerados, se analizaron imágenes de mayor aumento (Figura 6c y 6d), distinguiendo un tamaño promedio de  $45 \text{ nm} \pm 6.96 \text{ nm}$ . Es importante destacar que la resolución máxima del equipo es de 400 nm, lo

que limita la observación de detalles morfológicos a escala nanométrica, mostrando principalmente la superficie consolidada de los aglomerados primarios. Por lo tanto, este resultado evidencia visual directa de la fuerte tendencia a la aglomeración del material en estado seco.

### Figura 6.

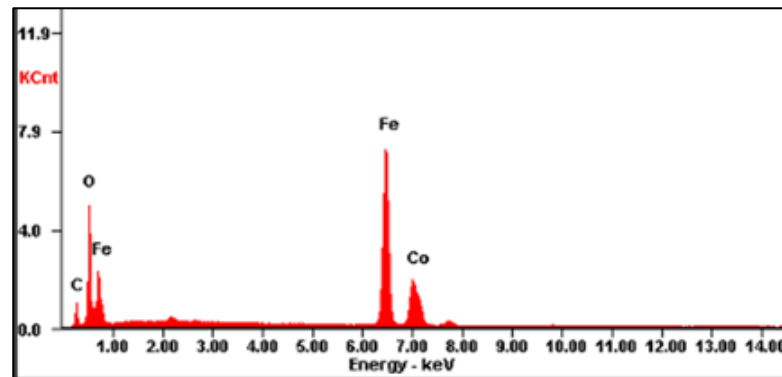
*Imágenes SEM de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a) vista general a baja magnificación -  $30\ \mu\text{m}$ , (b) aumento intermedio -  $5\ \mu\text{m}$ , (c) morfología esférica a mayor aumento -  $500\ \text{nm}$ , y (d) superficie con detalle nanométrico -  $400\ \text{nm}$ .*



Para verificar la composición química de las estructuras observadas, se realizó un análisis EDS. El espectro representativo mostrado en la **Figura 7**, confirma la presencia exclusiva de los elementos constituyentes: cobalto (Co), hierro (Fe) y oxígeno (O), sin impurezas detectables. En conjunto, los análisis SEM y EDS validan la morfología de las nanopartículas sintetizadas y la composición elemental esperada.

**Figura 7.**

Composición elemental de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenida por análisis EDS.

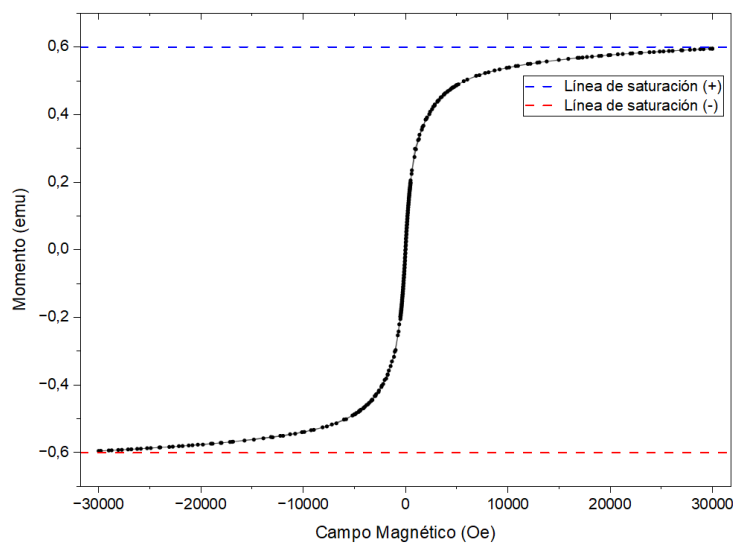


#### 5.4 Propiedades magnéticas

La caracterización magnética de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se realizó mediante VSM a temperatura ambiente. La curva de magnetización M-H mostró un comportamiento ferrimagnético típico, con una rápida saturación bajo campos aplicados moderados (**Figura 8**).

**Figura 8.**

Curva de magnetización completa de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  medida a 300 K.



La magnetización de saturación ( $M_s$ ) se calculó a partir del valor asintótico del momento magnético en la región de alto campo ( $\pm 30\text{kOe}$ ), normalizado por la masa de la muestra.

De acuerdo con la **Ecuación 3**:

$$M_s = \frac{\text{momento máximo de saturación (emu)}}{\text{Masa de la muestra (g)}} \quad (\text{Ec.3})$$

$$M_s = \frac{0.6 \text{ emu}}{0.0094 \text{ g}} = 63.83 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$$

Este valor es consistentemente inferior al reportado para el material sólido (>80 emu/g), lo cual se atribuye al efecto de capa superficial magnéticamente desordenada, un fenómeno común en sistemas nanoscópicos que reduce la contribución magnética neta por unidad de masa (Tomar & Jeevanandam, 2020).

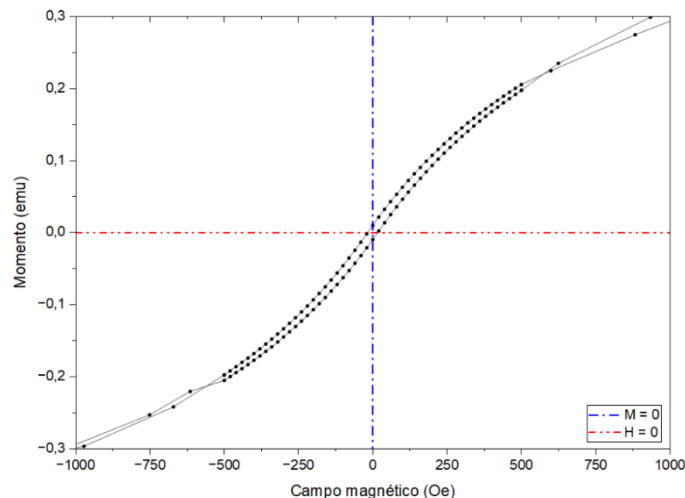
El análisis del ciclo de histéresis en la región de bajo campo (**Figura 9**) permitió determinar los parámetros de coercitividad ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_r$ ) a partir de las intersecciones de la curva con los ejes, según las **Ecuaciones 4 y 5**:

$$M_r = M(0), \text{ magnetización remanente cuando } H = 0 \quad (\text{Ec.4})$$

$$M(H_c) = 0, \text{ campo coercitivo cuando } M = 0 \quad (\text{Ec. 5})$$

**Figura 9.**

*Ampliación del ciclo de histéresis en la región de bajo campo de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .*



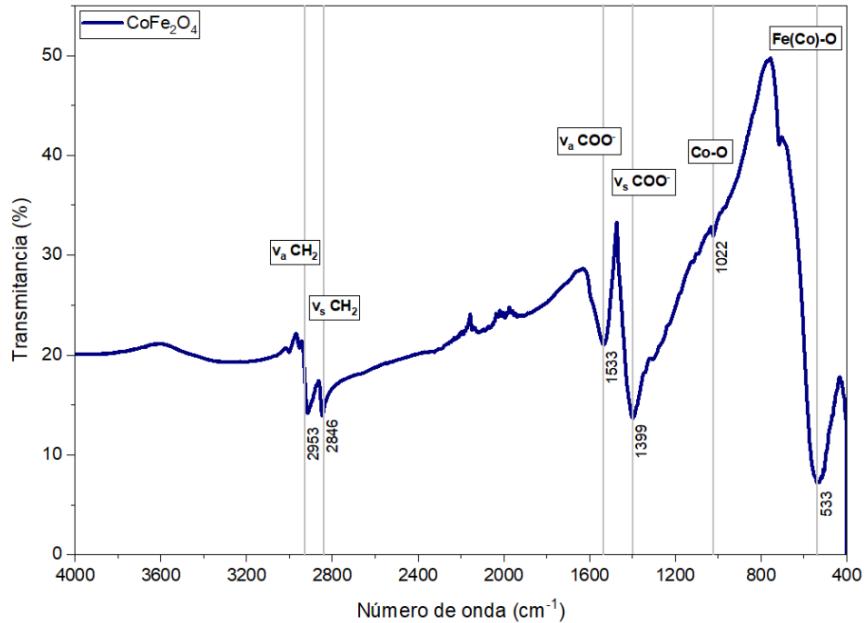
Las intersecciones de la curva con los ejes permiten determinar la magnetización remanente ( $M_r$ ) y el campo coercitivo ( $H_c$ ). La línea vertical en  $H = 0$  indica el valor de  $M_r$ , mientras que la línea horizontal en  $M = 0$  muestra el valor de  $H_c$ . De esta manera, los valores obtenidos tras el ajuste fueron  $H_c = 20$  Oe y  $M_r = 1.06$  emu/g. La baja coercitividad y la mínima remanencia observadas son indicativas de un comportamiento ferrimagnético blando, resultante de la reducción en la anisotropía magnética efectiva debido al tamaño finito de las partículas y los efectos de desorden superficial. Finalmente, la relación  $M_r/M_s \approx 0.0166$ , sugiere una fuerte dispersión en la orientación de los momentos magnéticos o la presencia de una fracción de partículas superparamagnéticas (Omiddezyani et al., 2021).

### 5.5 Análisis vibracional e identificación de grupos funcionales

El análisis mediante FTIR confirmó tanto la formación del óxido metálico como la presencia de grupos funcionales característicos del recubrimiento orgánico en las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Como se observa en el espectro de la **Figura 10**, existen bandas de absorción significativas en la región de  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de elongación simétrica ( $\nu_s$ ) y asimétrica ( $\nu_a$ ) de los grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ) de la cadena alifática del OAc y la OAm, mostrando picos a  $2846 \text{ cm}^{-1}$  y  $2953 \text{ cm}^{-1}$  (Jaimes et al., 2019). También, se identificaron picos a  $1533 \text{ cm}^{-1}$  y  $1399 \text{ cm}^{-1}$ , atribuibles a los modos de elongación  $\nu_s$  y  $\nu_a$  del grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), lo que indica la coordinación del ácido oleico con la superficie de las nanopartículas (Montes de Oca et al., 2010). Asimismo, las bandas en  $1022 \text{ cm}^{-1}$  y  $533 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de la red de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y modos de flexión de la cadena carbonada, confirmando la exitosa funcionalización de las nanopartículas con los ligandos orgánicos (Hutamaningtyas et al., 2016).

**Figura 10.**

*Espectro FTIR de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas con recubrimientos orgánicos, con presencia de las bandas características del núcleo inorgánico y las vibraciones asociadas a los grupos funcionales presentes en la superficie.*



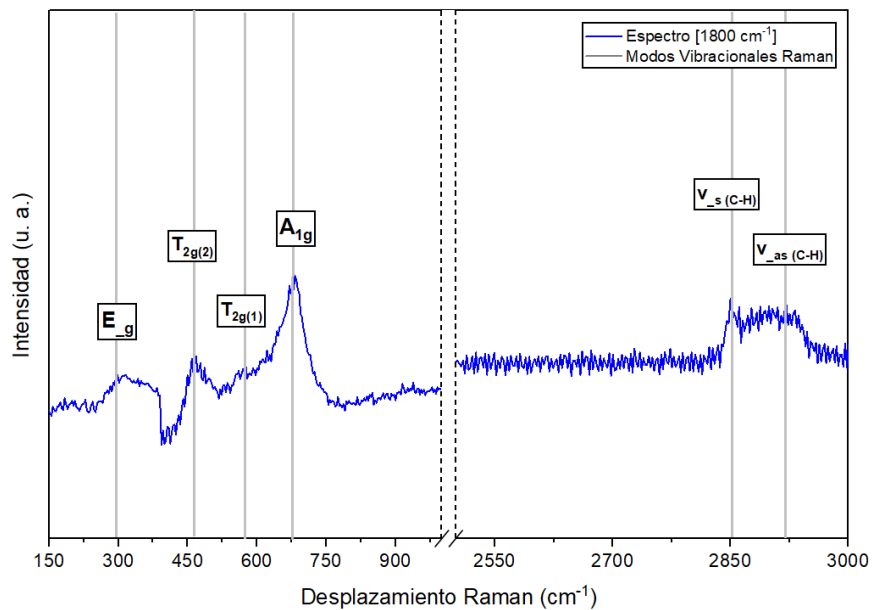
De manera general, la coincidencia de los picos metálicos en la región baja y la presencia de las señales orgánicas en la región media e infrarroja cercana demuestran que las nanopartículas fueron correctamente sintetizadas y funcionalizadas. El recubrimiento con OAc y OAm sugiere una adecuada estabilización en medios orgánicos, condición necesaria para la posterior formulación del ferrofluido en base hidrocarburo.

Por otra parte, el análisis estructural de las nanopartículas se complementó mediante espectroscopía Raman, técnica particularmente sensible a la organización cristalina y a los modos vibracionales de materiales con estructura espinela (Pedroza, 2010). En el espectro obtenido en la **Figura 11**, se observa un pico dominante en aproximadamente  $690 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , asignado al modo  $A_{1g}$  de la estructura espinela, el cual está asociado predominantemente a los movimientos de simetría de los átomos de oxígeno en coordinación octaédrica con los cationes metálicos, modo

que resulta ser el más intenso y constituye el principal indicador de la formación de la estructura espinela. La nitidez y la intensidad de estos picos son indicativas de un alto grado de cristalinidad y de la formación exitosa de la fase espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Aguirre Colorado Luna, 2017).

### Figura 11.

*Espectro Raman de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas con estructura espinela, identificando los modos vibracionales característicos del óxido espinela y el núcleo cristalino correspondiente.*



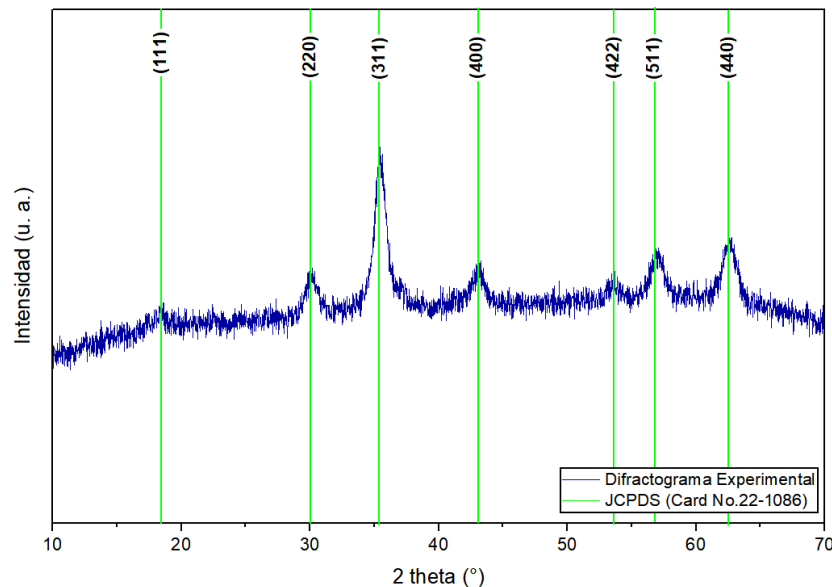
Adicionalmente, se identifican bandas en las regiones de  $\sim 480 - 500 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas a los modos  $T_{2g}$  y  $E_{g}$ , respectivamente. La presencia de estos modos confirma la distribución esperada de los cationes metálicos en la red cristalina, corroborando la formación del óxido mixto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Aguirre Colorado Luna, 2017). Se observa también la ausencia de bandas adicionales o desplazamientos significativos indica que no se detectan fases secundarias, reforzando la conclusión de que las nanopartículas sintetizadas presentan alta pureza de fase y una estructura espinela bien definida.

## 5.6 Análisis cristalino

Mediante difracción de rayos X, se obtuvo un difractograma presente en la **Figura 12**, el cual, muestra una serie de picos bien definidos que coinciden con los planos cristalográficos característicos de la estructura espinela cúbica del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### Figura 12.

*Difractograma de las nanopartículas sintetizadas, con presencia de los picos característicos de la estructura espinela cúbica y los planos cristalográficos reportados en la carta JCPDS 22-1086 de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  teórica.*



Se observan reflexiones en aproximadamente  $2\theta \approx 18.3^\circ$  (111),  $30.1^\circ$  (220),  $35.5^\circ$  (311),  $43.2^\circ$  (400),  $53.5^\circ$  (422),  $57.1^\circ$  (511) y  $62.8^\circ$  (440). Estas posiciones de difracción coinciden con las reportadas en la carta cristalográfica JCPDS No. 22-1086, correspondiente a la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ). De tal modo, la concordancia entre los picos experimentales y los teóricos confirma la formación de la fase cristalina deseada, sin evidencias de fases secundarias como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lo cual indica una alta pureza estructural del material sintetizado (Ortiz Nova &

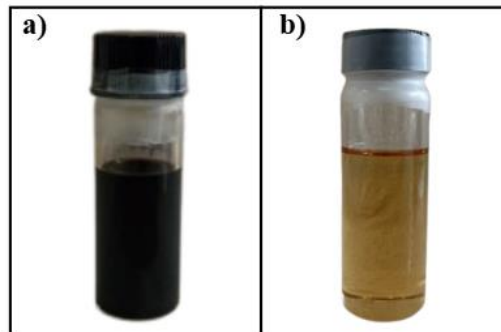
Salazar Duarte, 2023). Asimismo, el difractograma confirma la estructura espinela típica de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , coherente con lo esperado para estas nanopartículas magnéticas empleadas.

### 5.7 Obtención de ferrofluido en base hidrocarburo

Se produjeron ferrofluidos estables como se evidencia en la **Figura 13**, donde se confirma una adecuada dispersión de las nanopartículas en las suspensiones preparadas.

#### Figura 13.

*Ferrofluido en base hidrocarburo de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . a) ferrofluido a 15000 ppm b) ferrofluido a 25 ppm.*



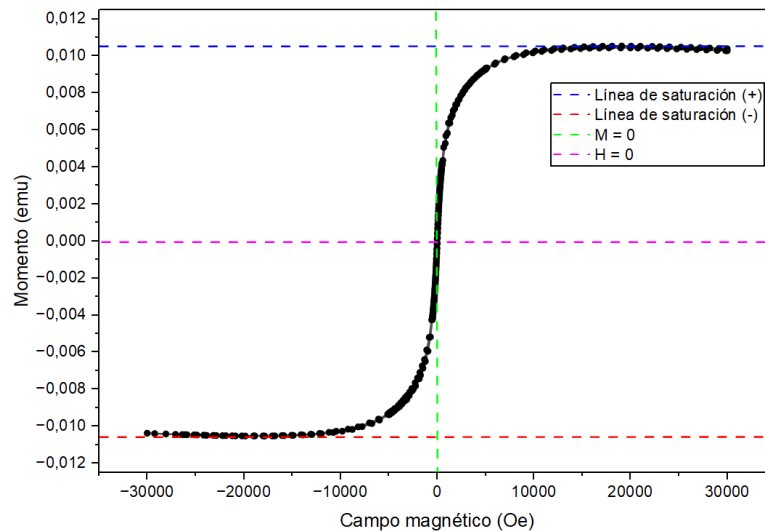
### 5.8 Caracterización del ferrofluido

#### 5.8.1 Propiedades magnéticas

Una vez sintetizado el ferrofluido, empleando la dispersión a 15000 ppm en base tolueno se realizó la caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) a temperatura ambiente. La curva de magnetización M-H mostró un comportamiento superparamagnético típico, con una rápida saturación bajo campos aplicados (**Figura 14**).

**Figura 14.**

*Curva de magnetización completa del ferrofluido de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  medida a 300 K.*



La magnetización de saturación del ferrofluido se determinó aplicando la misma metodología utilizada para las nanopartículas en estado sólido, calculándose a partir del valor asintótico del momento magnético en la región de alto campo ( $\pm 30$  kOe) según la **ecuación 3**. Del cálculo se obtuvo un valor de 1.25 emu/mL correspondiente a 1.57 mT, cuantificando así la respuesta magnética del fluido bajo condiciones de saturación. Este valor se encuentra dentro del rango reportado por Torres-Díaz et al. (2014) para ferrofluidos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en concentraciones similares (0.2% - 0.4% v/v), donde se observan valores de  $M_s$  entre 1.14 y 4.04 mT (Torres-Díaz et al., 2014).

De manera análoga a la caracterización de las nanopartículas en estado sólido, los parámetros de coercitividad ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_r$ ) del ferrofluido se determinaron a partir de las intersecciones del ciclo de histéresis en la región de bajo campo, según las **ecuaciones 4 y 5**. Los valores obtenidos,  $M_r = 0.0139$  emu/mL y  $H_c = 2.01$  mT, resultaron

notablemente consistentes con los correspondientes al material en polvo, reflejando una respuesta magnética residual equivalente a pesar de la dispersión de las partículas en el medio líquido.

Para el ferrofluido, la relación  $M_r/M_s \approx 0.011$  resultó incluso menor que la observada en las nanopartículas sólidas (0.0166). Este valor refuerza significativamente el carácter superparamagnético del ferrofluido, donde la mayor libertad de rotación Browniana de las partículas en suspensión promueve una desalineación más efectiva de los momentos magnéticos al eliminar el campo externo (Torres-Diaz et al., 2014).

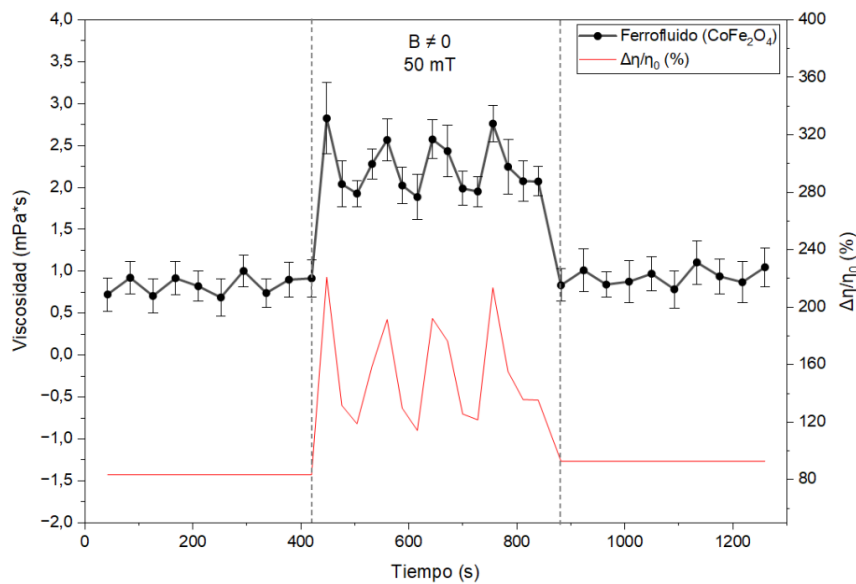
### **5.8.2 Comportamiento magneto-reológico del ferrofluido**

En la **Figura 15**, se presenta la evolución temporal de la viscosidad del ferrofluido formulado a 15000 ppm durante la aplicación de un campo magnético externo. En ausencia de campo (entre 0 - 420 s), presenta una viscosidad baja y estable ( $\sim 0.83 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), coherente con el comportamiento esperado para un ferrofluido bien disperso en un medio hidrocarburado. Al aplicar el campo magnético de 50 mT (entre 420 - 840 s), se observó un incremento inmediato y sostenido en la viscosidad, alcanzando un valor promedio de  $2.24 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Este aumento representa un cambio relativo en la viscosidad ( $\Delta\eta/\eta_0$ ) de  $\sim 170\%$ , es decir, la viscosidad aumentó en un factor de 2.7, demostrando una respuesta magneto-reológica positiva y significativa, atribuible principalmente a la orientación y alineación de los momentos magnéticos de las nanopartículas respecto al campo aplicado generando un torque magnético que se opone a rotación hidrodinámica inducida por el gradiente de velocidad, fenómeno conocido como rotación retardada. Además, bajo la influencia del campo, las interacciones dipolares magnética favorecen la formación transitoria de cadenas y estructuras alineadas con las líneas de campo, comportamiento característico de ferrofluidos bajo campos moderados (Odenbach, 2002).

Al retirar el campo (luego de 850 s), la viscosidad retorna progresivamente a valores similares a los del estado inicial, indicando que el ferrofluido conserva su estabilidad coloidal y que las estructuras formadas no generan agregación permanente, comportamiento característico de ferrofluidos con recubrimientos orgánicos adecuados (Ivanov & Zubarev, 2020).

**Figura 15.**

*Comportamiento magneto-reológico del ferrofluido de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (15000 ppm) en base tolueno, viscosidad vs tiempo.*



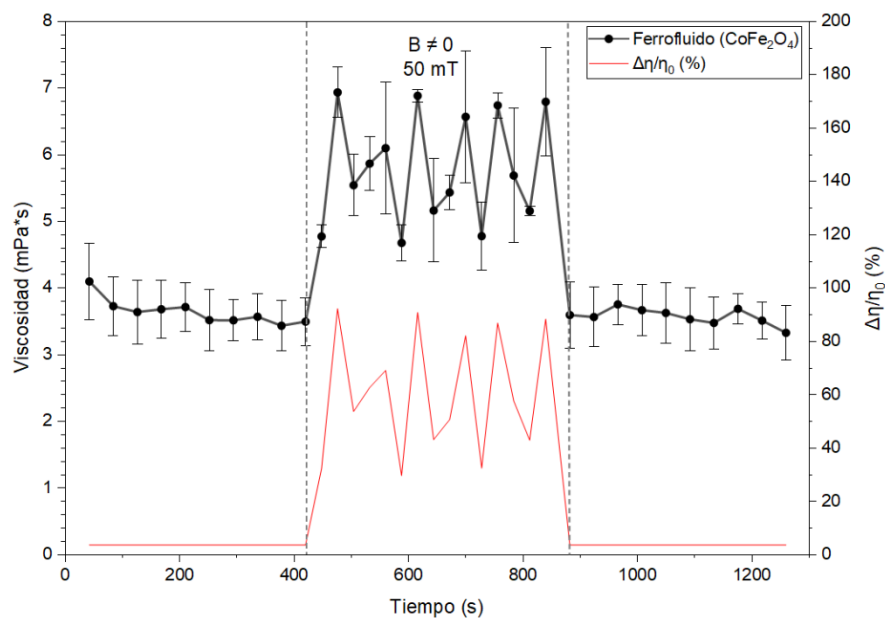
Para estudiar la respuesta del sistema en un régimen de mayor interacción dipolar, se realizó un ensayo adicional empleando una concentración de 20000 ppm, con una tasa de cizalla de  $8 \text{ s}^{-1}$  y manteniendo la intensidad del campo en 50 mT. En la **Figura 16**, se puede observar una respuesta magneto-viscosa óptima, debido al aumento de la viscosidad cuando el campo fue inducido ( $\sim 5.81 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), representando un cambio relativo de  $\sim 60.9\%$ . Este aumento es significativamente menor que el registrado a 15000 ppm (170%), lo que revela que en este régimen de concentración el incremento relativo de la viscosidad inducido por el campo se ve limitado.

A mayor concentración, las interacciones dipolares promueven la formación de agregados o estructuras incluso en ausencia de campo, lo que confiere al ferrofluido una viscosidad inicial elevada ( $\sim 3.64$  mPa·s). Así, bajo la influencia del campo, la capacidad de las partículas para rotar y alinearse con el campo se ve limitada por la restricción mecánica impuesta por dichas estructuras, reduciendo la eficiencia del mecanismo de rotación y, por ende, la formación de nuevas cadenas se ve inhibida por las estructuras existentes. En consecuencia, el cambio relativo disminuye (Odenbach, 2002) (De Vicente et al., 2011).

Finalmente, al retirar el campo retorna progresivamente a valores similares de su estado inicial ( $\sim 3.64$  mPa·s), confirmando la reversibilidad del efecto y la ausencia de histéresis estructural permanente, lo que indica que las interacciones, aunque intensas, permiten que la microestructura del fluido se reestablezca dinámicamente hacia su configuración de equilibrio en ausencia de campo (Ivanov & Zubarev, 2020).

### Figura 16.

*Comportamiento magneto-reológico del ferrofluido de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (20000 ppm) en base tolueno, viscosidad vs tiempo.*

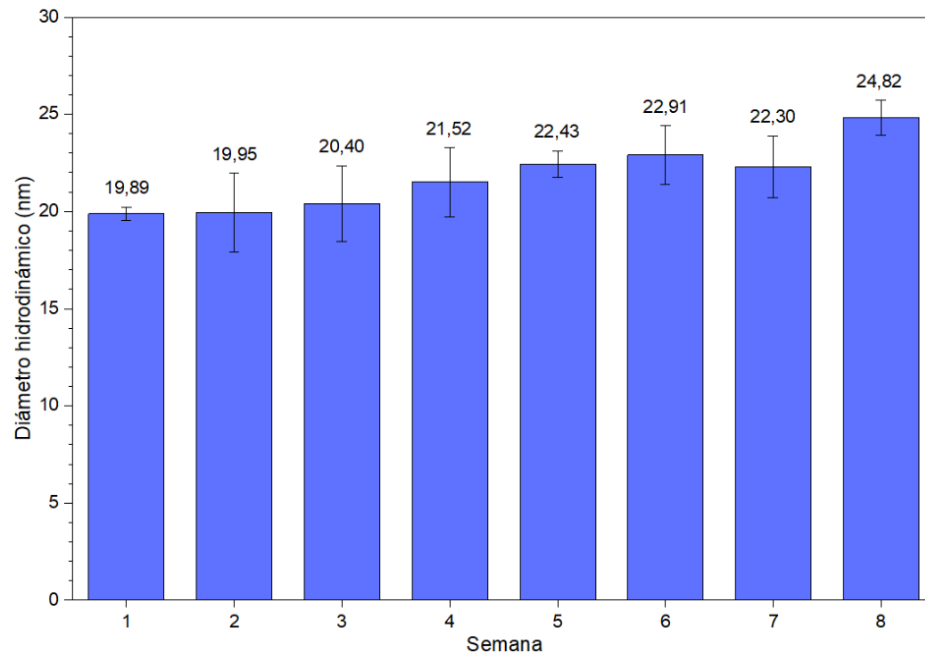


### 5.8.3 Estabilidad Coloidal

La estabilidad coloidal del ferrofluido evaluada mediante DLS mostró que, tras la dispersión inicial, el ferrofluido mantuvo un diámetro hidrodinámico prácticamente constante, con variaciones mínimas dentro del rango esperado para nanopartículas recubiertas con ligandos orgánicos (**Figura 17**). Este comportamiento indica que no se presentó agregación, floculación o sedimentación durante el periodo de evaluación.

**Figura 17.**

*Evolución del diámetro hidrodinámico del ferrofluido a lo largo de 8 semanas, obtenido por DLS.*



La estabilidad observada confirma la eficacia del recubrimiento superficial basado en OAc y OAm, el cual proporciona una adecuada repulsión estérica en medio orgánico, permitiendo conservar la dispersión de las nanopartículas y garantizando la viabilidad del ferrofluido para su uso en estudios magneto-reológicos y de caracterización magnética.

#### 5.8.4 *Mecanismo de relajación del ferrofluido*

El análisis comparativo entre los tiempos de relajación permitió identificar el mecanismo dominante en el ferrofluido formulado. A partir de los valores de diámetro hidrodinámico obtenidos por DLS, la viscosidad del tolueno y las condiciones de trabajo, el tiempo de relajación Browniano ( $\tau_B$ ) resultó del orden de  $10^{-6}$  s, mientras que el tiempo de relajación de Néel ( $\tau_N$ ), calculado empleando la anisotropía típica de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y el volumen magnético de las nanopartículas, fue significativamente mayor (tiempos de relajación calculados en el **Apéndice C (pág. 59)**). Esta relación ( $\tau_B \ll \tau_N$ ) indica que la respuesta del sistema está gobernada por la rotación física de las nanopartículas dentro del fluido y no por la rotación interna de sus momentos magnéticos. En consecuencia, el ferrofluido sintetizado presenta un comportamiento característico de un sistema con relajación Browniana dominante, coherente con el tamaño medio de las nanopartículas, su recubrimiento hidrofóbico y la baja viscosidad del medio portador.

## 6. Conclusiones

La implementación del protocolo de descomposición térmica permitió obtener nanopartículas de ferrita de cobalto con un diámetro hidrodinámico promedio cercano a 20 nm, morfología esférica uniforme, alta calidad cristalina y estructura espinela cúbica bien definida. La presencia de ligandos orgánicos (oleilamina y ácido oleico) adsorbidos sobre la superficie favoreció una adecuada estabilidad superficial y evitó procesos de agregación durante la purificación. Esto confirma que el método utilizado es adecuado y altamente efectivo para producir nanopartículas con características morfológicas y cristalográficas controladas.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas evidencian un carácter ferrimagnético estable, con magnetización de saturación de 63.83 emu/g, magnetización

remanente de 1.06 emu/g y coercitividad de 20 Oe, acordes con la estructura y el tamaño de las nanopartículas obtenidas, lo que demuestra su potencial para aplicaciones que requieren una respuesta magnética reversible como la hipertermia magnética, los dispositivos de administración controlada de fármacos o los agentes de contraste en imagenología.

La formulación del ferrofluido en base hidrocarburo permitió obtener suspensiones estables a diferentes concentraciones, tanto para la evaluación magnética como para los estudios magneto-reológicos. El proceso de dispersión, apoyado por los ligandos superficiales hidrofóbicos, facilitó la obtención de un sistema coloidal homogéneo, con estabilidad coloidal temporal sostenida de al menos 8 semanas y sin sedimentación apreciable durante el periodo de seguimiento. Esto demuestra que las nanopartículas sintetizadas poseen una compatibilidad adecuada con medios orgánicos y pueden ser integradas eficientemente en ferrofluidos funcionales.

Finalmente, las propiedades magnéticas y magneto-reológicas del ferrofluido demostraron una respuesta clara y reversible frente a la aplicación de un campo magnético, incrementando su viscosidad durante la magnetización y recuperando su fluidez al retirar el estímulo. Además, el análisis de los tiempos de relajación indicó que el ferrofluido opera predominantemente bajo un mecanismo de relajación Browniano, asociado al movimiento rotacional de las nanopartículas dentro del medio dispersante. Este comportamiento confirma que la dinámica reológica y la respuesta magnética del sistema están gobernadas por la interacción entre la viscosidad del fluido portador y el volumen hidrodinámico de las nanopartículas, lo cual respalda su potencial para aplicaciones donde se requiere control externo y rápido de las propiedades reológicas.

**Referencias bibliográficas**

- Aguirre Colorado Luna, A. O. (2017). *Estudio raman de ferritas nanoestructuradas de cobalto, níquel y cobre (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Cu Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)*. <https://ru.dgb.unam.mx/items/7c379733-8933-4979-8a31-76c52112d37b>
- Camilo, R. L. (2006). *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia* [PhD Thesis, Universidade de São Paulo]. <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-27092006-135110/en.php>
- Carta, D., Casula, M. F., Falqui, A., Loche, D., Mountjoy, G., Sangregorio, C., & Corrias, A. (2009). A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M = Mn, Co, Ni). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(20), 8606-8615. <https://doi.org/10.1021/jp901077c>
- Cechinel, M. A. P., Nicolini, J. L., Tápia, P. M., Miranda, E. A. C., Eller, S., de Oliveira, T. F., Raupp-Pereira, F., Montedo, O. R. K., Wermuth, T. B., & Arcaro, S. (2023). Cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel as a new efficient magnetic heterogeneous Fenton-like catalyst for wastewater treatment. *Sustainability*, 15(20), 15183.
- Conde, J., Dias, J. T., Grazú, V., Moros, M., Baptista, P. V., & de la Fuente, J. M. (2014). Revisiting 30 years of biofunctionalization and surface chemistry of inorganic nanoparticles for nanomedicine. *Frontiers in chemistry*, 2, 48.
- Crouse, C. A., & Barron, A. R. (2008a). Reagent control over the size, uniformity, and composition of Co–Fe–O nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 18(35), 4146-4153.
- Crouse, C. A., & Barron, A. R. (2008b). Reagent control over the size, uniformity, and composition of Co–Fe–O nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 18(35), 4146-4153.

- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.  
[https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=fh\\_F0G9KuSgC&oi=fnd&pg=PP10&dq=Cullity,+B.+D.%3B+Graham,+C.+D.+In+Introduction+to+Magnetic+Materials.&ots=\\_tbRr8oza\\_&sig=KG3MgxmzvP1WO6-zobr0jduRr5s](https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=fh_F0G9KuSgC&oi=fnd&pg=PP10&dq=Cullity,+B.+D.%3B+Graham,+C.+D.+In+Introduction+to+Magnetic+Materials.&ots=_tbRr8oza_&sig=KG3MgxmzvP1WO6-zobr0jduRr5s)
- De Vicente, J., Klingenberg, D. J., & Hidalgo-Alvarez, R. (2011). Magnetorheological fluids: A review. *Soft matter*, 7(8), 3701-3710.
- Díaz-García, A. M. (2019). Nanopartículas magnéticas en aplicaciones biomédicas. *ENCUENTRO CON LA*, 5(1), 20.
- Eom, Y., Abbas, M., Noh, H., & Kim, C. (2016). Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using a facile thermal decomposition method. *RSC Advances*, 6(19), 15861-15867.
- Escobaro, A. M., Pizzio, L. R., & Romanelli, G. P. (2019). Catalizadores magnéticos basados en óxidos de hierro: Síntesis, propiedades y aplicaciones. *Ciencia En Desarrollo*, 10(1), 79-101.
- Fernández, K. C. (2013). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas. *Centro de investigaciones en optica AC*.  
<https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1002/559>
- Ghazi, R., Ibrahim, T. K., Nasir, J. A., Gai, S., Ali, G., Boukhris, I., & Rehman, Z. (2025). Iron oxide based magnetic nanoparticles for hyperthermia, MRI and drug delivery applications: A review. *RSC advances*, 15(15), 11587-11616.
- Gómez Abal, R. I. (1999). *Anisotropía magnética en películas delgadas de metales de transición* [PhD Thesis, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales].

[https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/greenstone3/exa/collection/tesis/document/tesis\\_n3149\\_GomezAbal](https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/greenstone3/exa/collection/tesis/document/tesis_n3149_GomezAbal)

- Hutamaningtyas, E., Wijayanta, A. T., & Purnama, B. (2016). FTIR and structural properties of co-precipitated cobalt ferrite nano particles. *Journal of Physics: Conference Series*, 776(1), 012023. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/776/1/012023/meta>
- Ivanov, A. O., & Zubarev, A. (2020). Chain formation and phase separation in ferrofluids: The influence on viscous properties. *Materials*, 13(18), 3956.
- Jaimés, C., Santiago, E., Sagredo, V., & Márquez, G. (2019). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto. *Ciencia e Ingeniería*, 40(2), 165-169.
- López-Ortega, A., Lottini, E., Fernández, C. D. J., & Sangregorio, C. (2015). Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. *Chemistry of Materials*, 27(11), 4048-4056. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01034>
- Lu, L. T., Dung, N. T., Tung, L. D., Thanh, C. T., Quy, O. K., Chuc, N. V., Maenosono, S., & Thanh, N. T. (2015). Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: The influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions. *Nanoscale*, 7(46), 19596-19610.
- Mahhouti, Z., El Moussaoui, H., Mahfoud, T., Hamedoun, M., El Marssi, M., Lahmar, A., El Kenz, A., & Benyoussef, A. (2019). Chemical synthesis and magnetic properties of monodisperse cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(16), 14913-14922. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01863-3>

- Mehmood, N., Grössinger, R., Turtelli, R. S., Raza, M. A., Khan, S. A., & Choudry, S. R. (2011). Co-ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ): A material with high magnetostriction produced by sol-gel method. *Advanced Materials Research*, 326, 157-164.
- Menazea, A. A., & Mostafa, A. M. (2020). Ag doped CuO thin film prepared via pulsed laser deposition for 4-nitrophenol degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104104.
- Montes de Oca, J., Chuquisengo, L., & Alarcón, H. (2010). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(4), 400-406.
- Odenbach, S. (2002). *Magnetoviscous effects in ferrofluids*. Springer.
- Odenbach, S. (2021). *Magnetic Hybrid-Materials: Multi-Scale Modelling, Synthesis, and Applications*. de Gruyter. <https://library.oapen.org/handle/20.500.12657/52320>
- Oehlsen, O., Cervantes-Ramírez, S. I., Cervantes-Avilés, P., & Medina-Velo, I. A. (2022). Approaches on Ferrofluid Synthesis and Applications: Current Status and Future Perspectives. *ACS Omega*, 7(4), 3134-3150. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05631>
- Omiddezyani, S., Gharekhani, S., Yousefi-Asli, V., Khazaei, I., Ashjaee, M., Nayebi, R., Shemirani, F., & Houshfar, E. (2021). Experimental investigation on thermo-physical properties and heat transfer characteristics of green synthesized highly stable  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  nanofluid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610, 125923.
- Ortiz Nova, V., & Salazar Duarte, M. C. (2023). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto, tipo espinela ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), obtenidas por el método sol gel. <https://repository.udca.edu.co/bitstream/11158/5390/1/OrtizNovaTF.pdf>

- Pedroza, R. C. (2010). Espectroscopia Raman em nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo método Sol-Gel. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/3357>
- Philip, J. (2023). Magnetic nanofluids (Ferrofluids): Recent advances, applications, challenges, and future directions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102810.
- Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., & Couvreur, P. (2012). Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 5818-5878. <https://doi.org/10.1021/cr300068p>
- Revathi, J., Abel, M. J., Archana, V., Sumithra, T., & Thiruneelakandan, R. (2020). Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and Ni-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by chemical Co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Physica B: Condensed Matter*, 587, 412136.
- Silva, J. M. M., Feuser, P. E., Cercená, R., Peterson, M., & Dal-Bó, A. G. (2023). Obtention of magnetite nanoparticles via the hydrothermal method and effect of synthesis parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 580, 170925.
- Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., & Li, G. (2004). Monodisperse  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1), 273-279. <https://doi.org/10.1021/ja0380852>
- Tancredi, P., Rivas-Rojas, P. C., Moscoso-Londoño, O., Muraca, D., Knobel, M., & Socolovsky, L. M. (2022). Size and doping effects on the improvement of the low-temperature magnetic properties of magnetically aligned cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162432.

- Tomar, D., & Jeevanandam, P. (2020). Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with different morphologies via thermal decomposition approach and studies on their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 155815.
- Torres-Diaz, I., Cortes, A., Cedeño-Mattei, Y., Perales-Perez, O., & Rinaldi, C. (2014). Flows and torques in Brownian ferrofluids subjected to rotating uniform magnetic fields in a cylindrical and annular geometry. *Physics of Fluids*, 26(1).  
<https://pubs.aip.org/aip/pof/article/26/1/012004/314209>
- V Chandekar, K., & Mohan Kant, K. (2017). Synthesis and characterization of low temperature superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles. *Advanced Materials Letters*, 8(4), 435-443.

## Apéndices

### Apéndice A. Protocolo de síntesis de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

#### 1. Preparación inicial y limpieza de materiales

El proceso inicia con la limpieza exhaustiva del material de vidrio y equipos mediante el lavado con agua destilada y detergente neutro, seguido de la purga con etanol (>99.9 %) y el secado a temperatura ambiente, con el fin de evitar contaminantes que puedan afectar la nucleación y crecimiento de las nanopartículas (Crouse & Barron, 2008).

#### 2. Preparación de reactivos

En una balanza analítica calibrada (+0.0001 g de precisión) se pesa  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Co}(\text{acac})_2$  en relación molar 2:1. A continuación, se mide el ácido oleico y la oleilamina en una proporción volumétrica de 1:1, y el éter bencílico usando probetas graduadas. Cabe resaltar que todos los reactivos deben mantenerse en sus envases originales cerrados hasta el momento de su uso para evitar contaminación o absorción de humedad.

#### 3. Proceso de Síntesis

Para ejecutar el proceso de síntesis, inicialmente se dispersa la cantidad adecuada de precursores y solventes en un matraz de fondo redondo de 1000 mL agitando durante 3 minutos en una plancha de agitación magnética con el fin de homogeneizar la mezcla. Sin interrumpir la agitación se somete a vacío por 3 minutos para eliminar gases residuales evitando la oxidación de los precursores (López-Ortega et al., 2015). Posteriormente, el sistema se conecta con un flujo de nitrógeno para establecer una atmósfera inerte y luego de esto, se calienta progresivamente hasta alcanzar 150 °C, manteniendo esta temperatura durante 1 hora para lograr la disolución homogénea de los precursores y la formación de complejos metálicos con los surfactantes (Eom et al., 2016).

Luego, la temperatura se eleva hasta 300 °C y se mantiene durante otra hora, fase en la que ocurre la descomposición térmica y la formación de nanopartículas cristalinas. Cabe destacar, que esta temperatura específica ha demostrado ser óptima para obtener nanopartículas con tamaños entre 10 - 20 nm que presentan alta magnetización de saturación (Tomar & Jeevanandam, 2020).

#### **4. Purificación de las nanopartículas**

Una vez completado el proceso de calentamiento, el sistema se deja enfriar naturalmente hasta alcanzar temperatura ambiente sin alterar el flujo de nitrógeno, condición esencial para garantizar la estabilidad de las nanopartículas antes de proceder con la purificación. El producto resultante se transfiere a un vaso precipitado y este se afora con etanol hasta alcanzar un volumen total de 400 mL. Inmediatamente después, se sella la boca del vaso con Parafilm para evitar la evaporación del solvente y la oxidación de las nanopartículas. A continuación, en la base externa del vaso se coloca un imán de neodimio para iniciar la separación magnética, método ampliamente validado por su eficiencia en la recuperación del material sin pérdidas (Tancredi et al., 2022). La mezcla obtenida se deja reposar durante 24 horas con el fin de realizar una completa sedimentación de las nanopartículas y facilitar la evaporación residual de solventes orgánicos volátiles.

#### **5. Lavado y secado de las nanopartículas**

Una vez transcurrido el tiempo de reposo, se procede al lavado de las nanopartículas manteniendo el imán bajo el vaso. Se decanta cuidadosamente el sobrenadante y se retira temporalmente el imán. Luego, se añaden 20 mL de etanol y se dispersan las nanopartículas mediante agitación suave con una espátula de acero inoxidable. Nuevamente, el imán se coloca bajo el vaso para separar las nanopartículas, repitiendo este proceso hasta que el solvente residual muestre transparencia, indicando la eliminación completa de surfactantes y subproductos

orgánicos. Finalmente, las nanopartículas se secan en un desecador con gel de sílica a temperatura ambiente durante al menos 48 horas para prevenir la absorción de humedad, asegurando su estabilidad a largo plazo (Lu et al., 2015).

**Apéndice B.** Cálculo de la masa teórica máxima y rendimientos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Para calcular la masa teórica máxima de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , es necesario conocer los pesos moleculares de los elementos presentes en la reacción, así como de los precursores metálicos, listados a continuación:

- $\text{PM}_{\text{Co}} = 58.933 \text{ g/mol}$
- $\text{PM}_{\text{Fe}} = 55.845 \text{ g/mol}$
- $\text{PM}_{\text{O}} = 15.999 \text{ g/mol}$
- $\text{PM}_{\text{Fe}(\text{acac})_3} = 353.17 \text{ g/mol}$
- $\text{PM}_{\text{Co}(\text{acac})_2} = 15.999 \text{ g/mol}$

Así mismo, es necesario calcular el peso molecular promedio del compuesto como se muestra en la **Ecuación 6**, de acuerdo con el número de átomos de cada elemento:

$$\text{PM}_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = \text{PM}_{\text{Co}} + (2 * \text{PM}_{\text{Fe}}) + (4 * \text{PM}_{\text{O}}) \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\text{PM}_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 58.933 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 111.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 63.996 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{PM}_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 234.62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Ahora se requiere calcular el reactivo limitante de la reacción, para conocer las moles teóricas máximas que se pueden producir. El reactivo limitante corresponde al precursor que limita la reacción, es decir, el que se agota antes durante la reacción; para llevar a cabo este cálculo se debe hallar el cociente entre la masa usada de cada precursor metálico ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ) y su peso molecular, correspondiente a las **Ecuaciones 7 y 8**:

$$n_{Fe(acac)_3} = \frac{m_{Fe(acac)_3}}{PM_{Fe(acac)_3}} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$n_{Fe(acac)_3} = \frac{2.1191 \text{ g}}{353.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0060023 \text{ mol}$$

$$n_{Co(acac)_2} = \frac{m_{Co(acac)_2}}{PM_{Co(acac)_2}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$n_{Co(acac)_2} = \frac{0.7472 \text{ g}}{257.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0029057 \text{ mol}$$

Como se puede observar en la fórmula de la  $CoFe_2O_4$ , se requiere 1 mol de Cobalto (Co), por cada 2 moles de Hierro (Fe). De esta manera, para consumir todo el Co disponible (0.0029057 mol) se necesitarían  $2 * 0.0029057 = 0.0058110$  mol de Fe, y dado que el Fe disponible es 0.0060023 mol, hay un exceso de Fe; por lo tanto, el reactivo limitante es el Co ( $Co(acac)_2$ ).

Entonces, el número de moles teórico máximo de  $CoFe_2O_4$  será igual al número de moles de Co disponible:

$$n_{CoFe_2O_4, \text{ teórico}} = 0.0029057 \text{ mol}$$

Es así como, conociendo el número de moles teórico máximo, se halla su producto con respecto al peso molecular promedio de la  $CoFe_2O_4$  (hallado en la ecuación 4), como se muestra en la **Ecuación 9**:

$$m_{CoFe_2O_4, \text{ teórico}} = n_{CoFe_2O_4, \text{ teórico}} * PM_{CoFe_2O_4} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$m_{CoFe_2O_4, \text{ teórico}} = 0.0029057 \text{ mol} * 234.62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m_{CoFe_2O_4, \text{ teórico}} = 0.68170 \text{ g}$$

Por otra parte, los rendimientos se calculan hallando el cociente entre la masa obtenida experimentalmente y la masa teórica máxima, como se muestra en la **Ecuación 10**; cabe destacar que el cálculo se realiza con respecto al valor de masa experimental de los dos lotes extremos, es decir, el lote en el que más se obtuvo (a) y en el que menos (b):

$$R = \frac{m_{\text{CoFe}_2\text{O}_4, \text{experimental}}}{m_{\text{CoFe}_2\text{O}_4, \text{teórico}}} * 100 \quad (\text{Ec. 10})$$

$$(a) R = \frac{0.60240 \text{ g}}{0.68170 \text{ g}} * 100 = 88.370 \%$$

$$(b) R = \frac{0.63870 \text{ g}}{0.68170 \text{ g}} * 100 = 93.690 \%$$

Finalmente, para facilitar el análisis, se halla un rendimiento promedio entre los extremos para tener un valor de referencia, correspondiente a  $R = 91.030 \%$ .

**Apéndice C.** Cálculo de tiempos de relajación para el ferrofluido.

Para realizar el cálculo de los tiempos de relajación, primero se deben conocer todas las variables y constantes implicadas en cada fórmula de los mecanismos, de esta manera, a continuación, se listan cada una:

- **Temperatura:**  $T = 300.0 \text{ K}$
- **Constante de Boltzmann:**  $k_B = 1.381 * 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
- **Viscosidad del fluido (Tolueno a 25°C):**  $\eta = 55.42 * 10^{-5} \text{ Pa} * \text{s}$
- **Periodo de tiempo:**  $\tau_0 = 1.000 * 10^{-9} \text{ s}$
- **Constante de anisotropía magnética:**  $K = 2.160 * 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$

*Nota: Constantes tomadas de (V Chandekar & Mohan Kant, 2017).*

- **Volumen de la nanopartícula:**  $V = 1.767 * 10^{-24} \text{ m}^3$

*Nota: Para el cálculo de este valor se emplea la fórmula del volumen de una esfera ( $V_e = \frac{\pi}{6} d^3$ ) dada la morfología de las nanopartículas, y el diámetro del núcleo, el cual corresponde a ~15 nm, es decir  $\sim 15 * 10^{-9} \text{ m}$ )*

*Nota: Diámetro del núcleo estimado de (Sun et al., 2004).*

- **Volumen hidrodinámico de la nanopartícula:**  $V_h = 4.189 * 10^{-24} \text{ m}^3$

*Nota: Para el cálculo de este valor se emplea nuevamente la fórmula del volumen de una esfera, y el diámetro hidrodinámico de la nanopartícula, el cual corresponde a 20 nm, es decir,  $20.00 * 10^{-9} \text{ m}$ )*

Una vez conocidas las variables y constantes empleadas, se hallan los tiempos de relajación de Néel y de Brown mediante las **ecuaciones 1 y 2**, de la siguiente manera:

- **Tiempo de relajación de Néel:**

$$\tau_N = (1 * 10^{-9} s) * e^{\left( \frac{(2.160 * 10^5 \frac{J}{m^3})(1.767 * 10^{-24} m^3)}{(1.381 * 10^{-23} \frac{J}{K})(300.0 K)} \right)}$$

$$\tau_N = 1.045 * 10^{31} s$$

- **Tiempo de relajación de Brown:**

$$\tau_B = \frac{(3.000)(55.42 * 10^{-5} Pa * s)(4.189 * 10^{-24} m^3)}{(1.381 * 10^{-23} \frac{J}{K})(300.0 K)}$$

$$\tau_B = 1.699 * 10^{-6} s$$

De esta manera, al calcular los tiempos de relajación de los dos mecanismos conocidos, se destaca la marcada diferencia entre ambos:  $\tau_B \ll \tau_N$ . En particular el tiempo de relajación Browniano resulta ser 37 órdenes de magnitud menor que el tiempo de relajación de Néel, lo que confirma claramente que este mecanismo es el dominante en el ferrofluido.