

# ESTUDIO MÖSSBAÜER DE UN NANOCOMPÓSITO PREPARADO A PARTIR DE CICLODEXTRINA Y MAGNETITA

Alberto Bocanegra Diaz,\* Nelcy de la Santilha Mohallem,\*\* Ruben Dario Sinisterra Millan\*\*

\*Departamento de Biología y Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona, Ciudadela Universitaria, Km 1, vía Bucaramanga, Pamplona, Norte de Santander, Colombia.

\*\*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

## RESUMEN

Se ha estudiado un nanocompósito preparado a partir de beta ciclodextrina y magnetita, mediante técnicas de susceptibilidad magnética dinámica a frecuencia constante y espectroscopia Mossbauer. Las medidas de susceptibilidad fueron realizadas entre 2 y 300 K usando campos oscilantes a frecuencias de 27, 100, 270, 1000, 2700 y 10.000 Hz. Los espectros Mössbauer fueron registrados a 300, 77 y 4,2 K. Por ambos métodos experimentales se verificó la presencia de partículas súper-paramagnéticas anisotrópicas que presentan fuertes interacciones dipolares.

## ABSTRACT

Nanocomposite obtained from beta cyclodextrin and magnetite was studied for dynamic magnetic susceptibility at constant frequency and Mossbauer spectroscopy. The susceptibility measurements were performed between 2 and 300 K using oscillant fields in frequency of 27, 100, 270, 1000, 2700 y 10.000 Hz. Mössbauer spectrum were registered at 300, 77 and 4,2 K. The two methods registered superparamagnetic and anisotropic particles presenting strong dipolar interactions.

## PALABRAS CLAVES

Espectro Mossbauer, Nanocompósito, Susceptibilidad magnética dinámica, Magnetita decapada, Complejo de inclusión magnetita-beta ciclodextrina, Magnetita-beta ciclodextrina.

## INTRODUCCIÓN

Los fluidos magnéticos son suspensiones coloidales compuestas de nanopartículas magnéticas monodominio estabilizadas por revestimientos orgánicos, dispersas en un solvente apropiado (polar o no polar)<sup>1</sup>. Esos materiales formados por dos o más constituyentes diferentes, con fases propias, ofreciendo propiedades imposibles de obtener a partir de los componentes individuales, también son conocidos como compósitos<sup>2</sup>, especialmente cuando se encuentran en estado sólido. Si las partículas presentan un tamaño menor de 100 nm, se denominan nanocompósitos.

El tamaño, la distribución y la naturaleza química de la superficie de las partículas son factores de gran importancia<sup>3</sup> para el uso intravenoso de los fluidos magnéticos. Las partículas deben ser menores de 500 nm (que es el diámetro de los capilares) para circular por los capilares más finos y a su vez deben ser mayores de 200 nm para evitar que sean eliminadas por el sistema retículo endotelial<sup>4</sup>.

Existe especial interés en las partículas magnéticas menores de 200 nm para uso clínico, pero el hecho de ser fácilmente fagocitadas representa un importante problema que debe ser superado. Una estrategia para contornar este problema es recubrir las superficies de las partículas con sustancias hidrofílicas donde puedan ser absorbidas las moléculas de agua de forma que el sistema retículo

endotelial reconozca las partículas como si fueran solo moléculas de agua y no las ataque ni elimine del flujo sanguíneo.

Recientemente, Bocanegra e colaboradores<sup>5</sup> han reportado la síntesis de un fluido magnético obtenido por inclusión de nanopartículas de magnetita en la cavidad de beta-ciclodextrina. Las ciclodextrinas son oligosacáridos acuosolubles compuestos de, al menos, seis unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosas, unidas entre sí por enlaces glicosídicos (C-O-C) del tipo  $\alpha$  (1-4)<sup>6</sup>, adoptando forma de cono truncado en cuya cavidad es posible incluir una gran variedad de moléculas, siempre que el tamaño y la forma de las mismas sean compatibles con las dimensiones de la cavidad de la ciclodextrina<sup>7,8</sup>.

La caracterización del nanocompósito realizada por Bocanegra y colaboradores<sup>5</sup> muestra partículas alargadas de diámetro menor a 10 nm y longitud superior a 200 nm cuyo comportamiento superparamagnético fue demostrado<sup>9</sup> mediante el uso de magnetización con enfriamiento sin campo (zero field cooled o ZFC) y con campo (field cooled o FC), usando campo bajo.

Para partículas muy pequeñas, el comportamiento magnético observado depende del tiempo de medida ( $\tau_m$ ) de la técnica experimental específica utilizada en relación con el tiempo de relajación ( $\tau$ ) asociado con el paso de la barrera energética.

En este trabajo se caracterizan las nanopartículas sintetizadas por Bocanegra y colaboradores<sup>5</sup> haciendo uso de la susceptibilidad alterna (AC) a diferentes frecuencias y la espectroscopia Mössbauer.

### Experimental

Se usaron reactivos grado analítico y agua deionizada.

### Síntesis del nanocompuesto

El fluido magnético obtenido según el método de Bocanegra y colaboradores<sup>5</sup> fue secado a 60°C en el aire para obtener un sólido finamente particulado de color gris oscuro.

### Métodos

Las medidas de susceptibilidad magnética dinámica en función de la temperatura, [ $\chi_{AC}(T)$ ], fueron realizadas entre 2 y 300 K usando campos oscilantes a frecuencias de 27, 100, 270, 1000, 2700 y 10.000 Hz en el equipo Quantum Design Physical Property Measurement System, model 6000 perteneciente al laboratorio de bajas temperaturas del Instituto de Física de la Universidad de Rio de Janeiro, Brasil, bajo la dirección del Dr. Miguel Novak.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos con un espectrofotómetro Mössbauer convencional con fuente de <sup>57</sup>Co en matriz de Rh, perteneciente al laboratorio de películas finas del departamento de física de la Universidad Federal de Minas Gerais, MG, Brasil, bajo la dirección del Dr. Roberto Paniago. Los espectros Mössbauer fueron registrados a 4,2, 77 y 298 K, sin aplicar campo magnético externo.

### Resultados y discusión

Las curvas de  $\chi''$  vs T (K) resultantes de las medidas de susceptibilidad dinámica en función de la temperatura a frecuencia constante y a diferentes frecuencias (Figura 1) presentan valores máximos a T < 50 K (Tabla 1) y una tendencia ascendente de las curvas. Valores máximos a bajas temperaturas sugieren presencia de partículas súper-paramagnéticas mientras que la tendencia ascendente de las curvas indica presencia de partículas mayores o partículas súper-paramagnéticas acopladas vía interacciones dipolares toda vez que un segundo valor máximo puede ser encontrado a temperaturas superiores a 300 K.

Los máximos en cada una de las curvas  $\chi''$  vs T (K) a frecuencia constante, ( $\omega$ ), corresponden a los tiempo de relajación magnética de la muestra en cada una de esas frecuencias,  $\tau(\omega)$ . De acuerdo con la ecuación:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + KV / kT$$

donde  $\tau_0$  representa el tiempo de relajación de magnetización de las partículas y V corresponde al volumen de las mismas, es posible obtener los valores de  $\tau_0$  y V graficando  $\ln(\tau(\omega))$  vs  $1/T$ .

La Figura 2 muestra la curva  $\ln t(v)$  vs  $1/T$  en la cual, por extrapolación, fue obtenido un valor de  $t_0 = 2,2 \times 10^{-11}$  s como punto de corte de la recta con el eje vertical. Ese tiempo de relajación es típico para los sistemas superparamagneticos<sup>10</sup> y confirma la existencia de partículas muy pequeñas

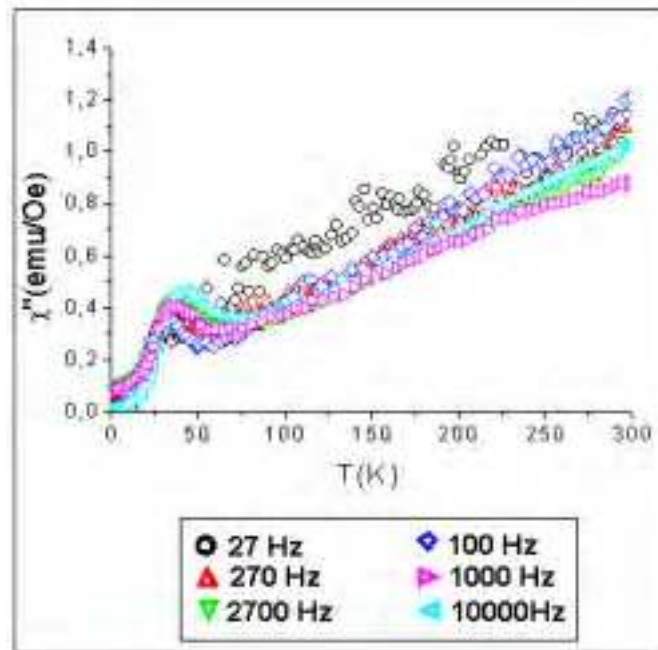


Figura 1. Curvas de  $\chi''$  vs T (K) a 27, 100, 270, 1000, 2700 y 10000 Hz para el nanocompósito

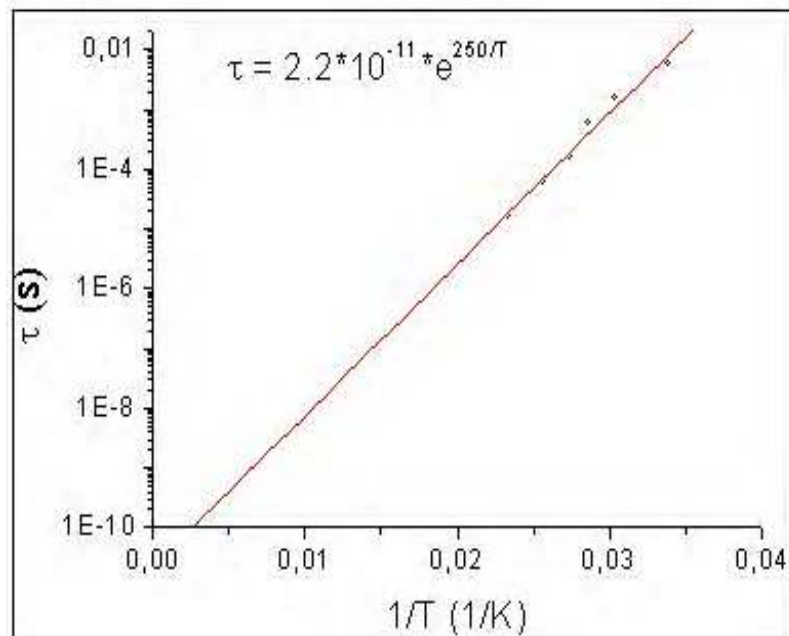


Figura 2. Curva  $\ln \tau(\omega)$  vs  $1/T$  para el nanocompósito

en el nanocompósito. Haciendo uso del valor de la pendiente de la curva ( $K/kT=250/T$ ) fue calculado el volumen de las partículas de menor tamaño en  $7,84 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ . Este volumen puede corresponder a partículas esféricas de  $r=2,65 \text{ nm}$ . o a una partícula paralelepípeda cuyo lado mida  $0,559 \text{ nm}$  presentando una longitud de  $80 \text{ nm}$ , que sería la partícula que podría estar incluida en la cavidad de la beta ciclodextrina.

De otro lado, los espectros Mössbauer del nanocompósito, registrados a 300, 77, y 4,2 K (Figura 3) presentan sextetos, contrario a lo esperado para partículas superparamagnéticas que debería presentar líneas centrales colapsadas. Ese resultado puede deberse al bloqueo magnético de las partículas en el nanocompósito a temperatura ambiente sin campo magnético aplicado<sup>10</sup>. Es importante resaltar la estrecha relación de este resultado con los resultados presentados por Bocanegra y colaboradores<sup>5</sup>.

El espectro Mössbauer del nanocompósito registrado a 300 K está constituido por dos sextetos. El mas externo ( $H=48,4 \text{ Tesla}$ ) está relacionado con los iones  $\text{Fe}^{3+}$  que se encuentran ocupando el sitio tetraédrico de la estructura de la magnetita mientras que el mas interno ( $H=46 \text{ Tesla}$ ) se refiere a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  localizados en los sitios octaédricos<sup>11</sup>. En una magnetita estequiométrica, la población de hierro en el sitio octaédrico es el doble de la correspondiente al sitio tetraédrico (16x8). En consecuencia, en los espectros Mössbauer la intensidad de las líneas correspondientes al sexteto interno

deberá ser mayor que las del externo. Si ocurriese una oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$ , la intensidad del sexteto interno disminuiría progresivamente hasta que fuera visible solo un sexteto. El hierro trivalente extra en el sitio octaédrico, daría origen a un tercer sexteto que quedaría parcialmente superpuesto con el correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  del sitio tetraédrico.

Los espectros Mössbauer del

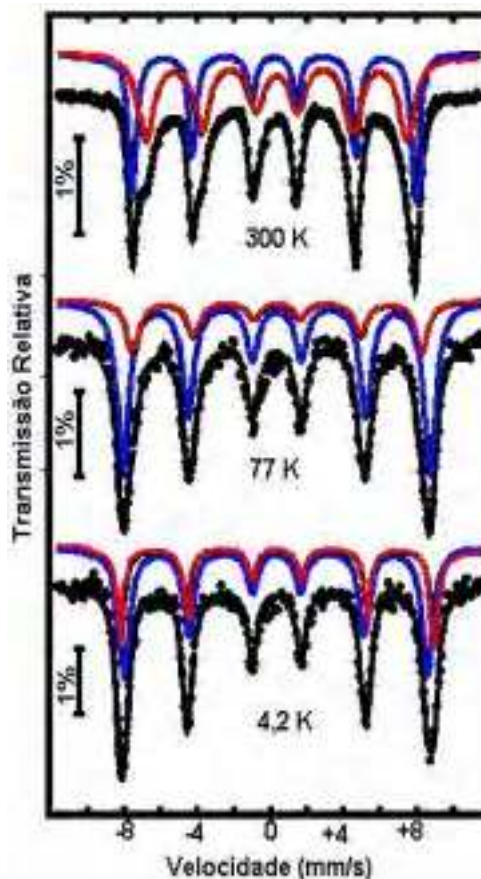


Figura 3. Espectros Mössbauer del nanocompósito registrados a 300, 77, y 4,2 K. Los espectros fueron ajustados con dos subspectros correspondientes a los dos sitios, tetraédricos (azul) y octaédricos (rojo) presentes en la magnetita

nanocompósito (Figura 3) presentan una relación de 2:1, aproximadamente, entre las intensidades de las líneas para el sitio tetraédrico y el octaédrico. Eso puede ser consecuencia de las condiciones de reacción en la formación del compuesto que conllevaría a la oxidación de algunos iones bivalentes superficiales en presencia de la base usada durante la reacción.

Otra posible explicación es que la magnetita en el nanocompósito presente forma alargada originada por el "decapamiento" de los cristales de la misma, habiendo suprimido algunos de los sitios octaédricos, favoreciendo la proliferación de los tetraédricos. Para facilitar la discusión, en la Figura 4(a) se presenta la mitad de la celda unitaria de la magnetita y en la Figura 4(b) la estructura propuesta para la magnetita

"alargada" por decapamiento y reposición. Se presenta solo la mitad de la celda unitaria con el propósito de facilitar la observación de los sitios octaédricos y tetraédricos. La estructura propuesta está formada por "decapamiento" de 1,5 planos de una cara y 1,5 planos del frente de la celda unitaria normal, que fueron restituidos uno encima del otro, alargando la celda hasta cubrir las dimensiones exigidas por la estequiometria de la celda de la magnetita. En esta propuesta, el equilibrio entre los sitios octaédricos y tetraédricos de la magnetita fue alterado a favor de

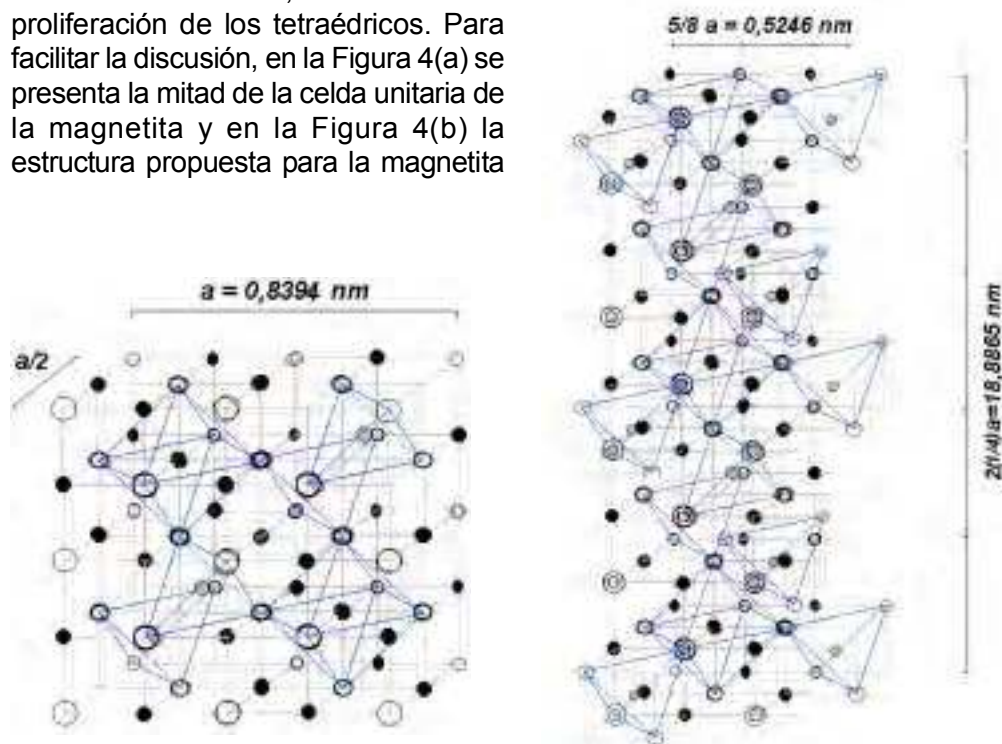


Figura 4. (a). Mitad de una celda unitaria de magnetita. (b) Propuesta estructural para magnetita "decapada" que podría formar parte del nanocompósito. Los círculos llenos representan sitios octaédricos ocupados por iones de hierro. Los círculos blancos representan los átomos de oxígeno y los círculos grises corresponden a los átomos de hierro en los sitios tetraédricos

Tabla 1. Valores máximos de las curvas  $\chi''$  vs T (K) para el nanocompósito a las respectivas frecuencias y los valores resultantes para  $\tau$  y  $1/T$ .

Freq. (Hz)	T (K)	$\tau$	$1/T$ (K <sup>-1</sup> )
27	29,5	0,00589	0,0339
270	34,9	5,89463E-4	0,02865
2700	39	5,89463E-5	0,02564
100	33	0,00159	0,0303
1000	36,5	1,59155E-4	0,0274
10000	42,9	1,59155E-5	0,02331

los sitios tetraédricos cuando la celda fue alargada por efecto del "decapamiento". Obsérvese la correspondencia entre el valor lateral calculado para la partícula a partir de las medidas de susceptibilidad magnética dinámica (0,559 nm) y el obtenido con base en la propuesta derivada de la espectroscopia Mössbauer (0,5246 nm). Por otro lado, la propuesta presentada arriba también puede ser sustentada por el informe de Frankel y colaboradores<sup>12</sup> que encontraron algunas bacterias magneto-tácticas que producen cristales alargados de magnetita en forma de aguja por decapamiento de algunos de los planos.

La presencia de los dos sextetos depende también de la temperatura a la cual se realiza la medida. En los espectros Mössbauer registrados a 77 y 4,2 K se observa una aproximación de los sextetos hasta formar una superposición casi perfecta. Ese efecto fue explicado por McNab y colaboradores<sup>13</sup> como consecuencia de una barrera energética de origen anisotrópico. Un efecto semejante fue observado en el espectro Mössbauer de los nanobastones sintetizados por Kumar y colaboradores<sup>14</sup>.

### Conclusiones

Estudiando el nanocompósito por medio de dos técnicas experimentales diferentes se ha llegado a obtener resultados estrechamente correlacionados, indicando no solamente la validez de la propuesta estructural sino también la precisión de ambas técnicas de estudio. Los resultados aquí obtenidos confirman la inclusión de la magnetita en la cavidad de la beta ciclodextrina como había sido propuesta por Bocanegra y colaboradores<sup>5</sup>, a la vez que confirma que el efecto de las interacciones dipolares entre partículas súper-paramagnéticas anisotrópicas impide el colapso de las líneas centrales de los espectros Mössbauer correspondientes, incluso a T=300 K.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Miguel Novak por las medidas de susceptibilidad magnética dinámica, al Dr. Roberto Paniago por la colaboración para el registro de los espectros Mössbauer y a las agencias brasileras CAPES, CNPq, FAPERJ y FAPEMIG por el soporte financiero.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Shen, F.; Laibnis, P.E.; Hatton, T.A.; J. Magn. Magn. Mat. 1999, 194, 37
- <sup>2</sup> Giannelis, P.E.; Adv. Mat.; **1996**, 8, 29
- <sup>3</sup> Gref, R.; Domb, A.; Quellec, P.; Blunk, T. ; Muller, R.H. ; Verbavatz, J.M. ; Advan. Drug, Deliv. Rev.; **1995**, 16, 215
- <sup>4</sup> Rembaum, A.; US Pat. 4.267.234; **1981**
- <sup>5</sup> Bocanegra-Diaz, A.; Mohallem, N.D.S.; Sinisterra, R.D.; J. Braz. Chem. Soc.; **2003**, 14, 936
- <sup>6</sup> Saenger, W.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; **1980**, 19, 344
- <sup>7</sup> Cortes, M.E.; Sinisterra, R.D.; Avila-Campo, M.J.; Tortamano, N.; Rocha, R.G.; J. Inclusion Phenom. Macrocyclic. Chem., **2001**, 40, 297
- <sup>8</sup> Beraldo, H.; Sinisterra, R.D.; Texeira, L.R.; Vieira, R.P.; Doretto, M.C.; Biochem. Biophys. Res. Commun. ; **2002**, 296, 241
- <sup>9</sup> Bocanegra-Diaz, A.; Mohallem, N.D.S.; M.A; Novak; Sinisterra, R.D.; J. . Magn. Magn. Mat.; **2004**, in press.
- <sup>10</sup> Dormann, J.L.; Fiorani, D.; Tronc, E.; Advances in Chemical Physics, 1997, 98, 283 – 493
- <sup>11</sup> Goulart, A.T.; Tese Doutoral; **1994**, Dpto. Química, UFMG.
- <sup>12</sup> Frankel, R.B.; Blakemore, R.P.; Torres de Araujo, F.F.; Esquivel, D.M.S.; Science, **1981**, 212, 1269
- <sup>13</sup> McNab, T.K.; Fox, R. A.; Boyle, J.F.; J. Appl. Phys.; **1968**, 39, 703
- <sup>14</sup> Kumar, R.V.; Koltypin, Y.; Xu, X.N.; Yestrum, Y.; Gedanken, A.; Felner, I.; J. Appl. Phys.; **2001**, 89, 6324