

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: PERLA JANET RESENDIZ HERNÁNDEZ FIRMA

TITULO: Ferrogeles magnéticos: Síntesis y estudio de sus propiedades estructurales, magnéticas y morfológicas

ASESOR: Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández FIRMA

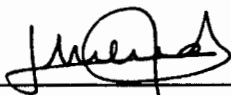
Dr. Luis Alfonso García Cerda FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 23 de Febrero de 2007





Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA



Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

**Ferrogeles magnéticos: Síntesis y estudio de sus propiedades
estructurales, magnéticas y morfológicas**

Presentada por:

PERLA JANET RESENDIZ HERNANDEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. OLIVERIO S. RODRIGUEZ FERNANDEZ

Dr. LUIS ALFONSO GARCÍA CERDA

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Ferrogel magnéticos: Síntesis y estudio de sus propiedades estructurales,
magnéticas y morfológicas**

Presentada por:

PERLA JANET RESÉNDIZ HERNÁNDEZ

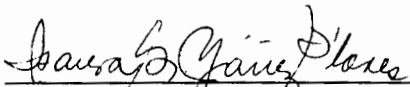
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Dr. Luis Alfonso García Cerda

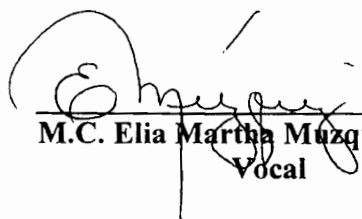
SINODALES



M.C. Isaura Gpe. Yañez Flores
Presidente



Dra. Leticia Larios López
Secretario



M.C. Elia Martha Muzquiz Ramos
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 23 de Febrero de 2006



PERLA JANET RESÉNDIZ HERNÁNDEZ

Nombre y Firma

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada por la oportunidad que me otorgó al aceptarme en su programa de estudios: Maestría en polímeros. Así como al CONACYT por la beca número 192702 otorgada en el período septiembre del 2004 - agosto del 2006 con el apoyo de los proyectos: CONACYT SEP CO1-46302 y 46044.

Agradezco también al Dr. Luis Alfonso García Cerda por su asesoría en este trabajo de tesis, por estar a mi lado en un logro más de mi formación profesional, por darme la oportunidad de aprender y descubrir nuevas cosas, y sobre todo por creer y confiar en mí, ¡¡¡¡GRACIAS DOC!!!!.

De la misma manera quisiera agradecerle al Doctor Oliverio Rodríguez Fernández por su asesoría siempre dispuesta, amable y enriquecedora en mi trabajo de tesis, gracias Doctor.

Quiero expresar mi más sincero e infinito agradecimiento a la M.C. Isaura Yáñez Flores por su contribución siempre acertada como sinodal de este trabajo de tesis, así como su incondicional asesoría desde el inicio de mi trabajo experimental, gracias maestra por ayudarme en los momentos difíciles, por orientarme cuando no veía que las cosas fueran a resultar y sobre todo por permitirme aprender tanto de usted, sinceramente, gracias!!!!.

Agradezco al personal del Laboratorio Central por los análisis realizados, de manera especial agradezco a: M.C. Blanca Huerta, LCQ Miriam Lozano Estrada, M.C. Esmeralda Saucedo Salazar, LCQ Guadalupe Méndez Padilla, Lic. Josefina Zamora y M.C. Silvia Solís Rosales, gracias chicas por su paciencia y trabajo.

Agradezco también a Antonio Ledezma Pérez por su asesoría, apoyo y tiempo invertido en el uso y manejo del microtomo, gracias Toño!!!

Así mismo quiero agradecer a las Licenciadas Nancy G. Espinoza Pinales e Irma Imelda Vargas García por su apoyo en el área de posgrado, dándole seguimiento a todo trámite y papelería requerida para ingresar y egresar del posgrado, gracias por su trabajo y disposición para realizarlo!!!!

Quiero agradecer a todos mis compañeros de departamento que de una manera u otra contribuyeron en mi trabajo: Rebeca, Sagrario, Alma, Elías, y a una persona muy especial, que aunque no es del departamento estuvo ahí siempre para ayudarme, escucharme y aconsejarme, Zahida Sandoval Arellano, Gracias amiga por tu amistad incondicional!!!!.

De manera muy personal quiero agradecer infinitamente a toda mi familia, a mi padre, mi madre y mis hermanos por ser siempre el sustento de mis ideales y por brindarme su amor y apoyo, GRACIAS, LOS AMO!!!!.

Y por último quiero agradecer a dos personas fundamentales en la realización de este trabajo de tesis, ya que sin su apoyo y ayuda incondicional no hubiera podido realizarlo, Juanita de la Peña García y mi Madre, por darme la confianza de dejar en sus manos al tesoro más grande que tengo en la vida, mi hija, porque solo ustedes pudieron suplir mi presencia, cuidados, amor, angustias, alegrías y preocupaciones. Gracias por todo su amor, apoyo y paciencia, LAS QUIERO!!!!.

Índice

| | <i>Página</i> |
|---|---------------|
| Lista de figuras | <i>i</i> |
| Lista de tablas | <i>iv</i> |
| Resumen | <i>v</i> |
| Capítulo 1 Introducción | 1 |
| Capítulo 2 Objetivos | 4 |
| 2.1 Objetivo general | 4 |
| 2.2 Objetivos particulares | 4 |
| Capítulo 3 Antecedentes | |
| 3.1 Alcohol polivinílico (PVA) | 5 |
| 3.2 Propiedades del alcohol polivinílico (PVA) | 6 |
| 3.3 Solubilidad | 7 |
| 3.4 Geles poliméricos | 8 |
| 3.4.1 Geles físicos | 8 |
| 3.4.2 Geles químicos | 9 |
| 3.5 Geles de PVA y su obtención mediante ciclos criogénicos | 10 |
| 3.6 Ferrogeles | 11 |
| 3.7 Aplicaciones de los geles de PVA | 14 |

| | |
|--|----|
| 3.8 Teoría de magnetismo | 15 |
| 3.8.1 Magnetismo | 15 |
| 3.8.2 Campo magnético | 16 |
| 3.8.3 Inducción magnética | 17 |
| 3.8.4 Permeabilidad y susceptibilidad magnética | 18 |
| 3.8.5 Dominio magnético | 18 |
| 3.8.6 Ciclo de histéresis | 20 |
| 3.8.7 Materiales superparamagneticos | 21 |
| 3.9 Magnetita (Fe_3O_4) y su método de obtención | 22 |
| 3.9.1 Fluidos magnéticos | 23 |
| 3.10 Técnicas de caracterización empleadas | 25 |
| 3.10.1 Difracción de rayos X (XRD) | 25 |
| 3.10.2 Magnetometría de muestra vibrante (VSM) | 26 |
| 3.10.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 28 |
| 3.10.4 Microscopía óptica (MO) | 30 |
| 3.10.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 32 |
| 3.10.6 Análisis termogravimétrico (TGA) | 33 |

Capítulo 4 Desarrollo experimental

| | |
|---|----|
| 4.1 Síntesis de la fase magnética (Magnetita) | 36 |
| 4.2 Síntesis de fluidos magnéticos (ferrofluidos) | 37 |
| 4.3 Síntesis de ferrogel por la ruta química | 38 |
| 4.4 Obtención de ferrogel por la ruta física | 40 |
| 4.5 Técnicas de caracterización de los materiales obtenidos | 41 |
| 4.5.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM) | 42 |
| 4.5.2 Difracción de rayos-X (XRD). | 42 |
| 4.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 44 |

| | |
|---|----|
| 4.5.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 44 |
| 4.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA) | 45 |
| 4.5.6 Microscopía óptica (MO) | 45 |

Capítulo 5 Discusión de resultados

| | |
|---|----|
| 5.1 Caracterización de la fase magnética (Magnetita) | 47 |
| 5.2 Caracterización de fluidos magnéticos (ferrofluidos) | 49 |
| 5.3 Caracterización de ferrogel por la ruta química | 52 |
| 5.3.1 Caracterización por difracción de rayos X | 52 |
| 5.3.2 Caracterización por microscopia electrónica de barrido | 54 |
| 5.3.3 Caracterización por magnetometría de muestra vibrante | 55 |
| 5.4. Caracterización de ferrogel por la ruta física | 57 |
| 5.4.1 Caracterización por difracción de rayos X | 58 |
| 5.4.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido | 61 |
| 5.4.3. Caracterización por magnetometría de muestra vibrante | 64 |
| 5.4.4. Caracterización por microscopía óptica | 66 |
| 5.4.5. Caracterización por microscopía electrónica de barrido | 68 |

Capítulo 6 Conclusiones

| | |
|----------------|----|
| Trabajo Futuro | 73 |
| Referencias | 74 |

Lista de Figuras

| | | Página |
|------------|---|--------|
| Figura 1. | Fórmula química del alcohol polivinílico (PVA) | 5 |
| Figura 2. | Estructura cristalina del alcohol polivinílico (PVA) | 5 |
| Figura 3. | Esquema de entrecruzamiento físico del PVA con magnetita. | 9 |
| Figura 4. | Esquema de entrecruzamiento químico entre el PVA y el GA. | 10 |
| Figura 5. | Formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de PVA | 11 |
| Figura 6. | Red entrecruzada de PVA con partículas de magnetita | 15 |
| Figura 7. | (a) Campo magnético creado alrededor de una bobina de alambre de cobre, llamada solenoide. (b) Incremento del campo magnético cuando una barra de hierro es colocada dentro | 17 |
| Figura 8. | Dominios magnéticos en un material ferromagnético | 19 |
| Figura 9. | Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad con respecto al tamaño de partícula | 20 |
| Figura 10. | Parámetros importantes obtenidos de un ciclo de histéresis | 21 |
| Figura 11. | Curva de histéresis para un material superparamagnético | 22 |
| Figura 12. | Estructura cristalina tipo espinela de la magnetita | 22 |
| Figura 13. | Representación esquemática de un ferrofluido | 24 |
| Figura 14. | Representación de la Ley de Bragg | 26 |
| Figura 15. | Esquema de un difractómetro de rayos X | 26 |
| Figura 16. | Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) | 27 |
| Figura 17. | Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM) | 29 |
| Figura 18. | Interacción del haz de electrones con la muestra | 30 |
| Figura 19. | Esquema de un microscopio óptico | 31 |
| Figura 20. | Esquema de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) | 33 |
| Figura 21. | Esquema de un analizador termogravimétrico | 35 |
| Figura 22. | Ferrogel obtenidos mediante la ruta química | 39 |
| Figura 23. | Geles blancos obtenidos mediante la ruta química | 40 |
| Figura 24. | Geles de PVA sin partículas magnéticas (blanco) | 41 |
| Figura 25. | Gel de PVA con partículas magnéticas (ferrogel) | 41 |
| Figura 26. | Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) | 42 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| <i>Figura 27.</i> | Difractómetro de Rayos X (XRD) | 43 |
| <i>Figura 28.</i> | Determinación del grado de cristalinidad mediante rayos X | 43 |
| <i>Figura 29.</i> | Calorímetro diferencial de barrido (DSC) | 44 |
| <i>Figura 30.</i> | Analizador termogravimético (TGA) | 45 |
| <i>Figura 31.</i> | Criotomo MICROM HM505N | 46 |
| <i>Figura 32.</i> | Criotomo, cámara de cortes | 46 |
| <i>Figura 33.</i> | Microscopio óptico Olympus | 46 |
| <i>Figura 34.</i> | Espectro de difracción de rayos x para la magnetita (Fe_3O_4) | 48 |
| <i>Figura 35.</i> | Curva de histéresis para la magnetita (Fe_3O_4) | 49 |
| <i>Figura 36.</i> | Espectros de difracción de rayos X de los ferrofluidos preparados. | 50 |
| <i>Figura 37.</i> | Curvas de histéresis para los ferrofluidos preparados. | 51 |
| <i>Figura 38.</i> | Termogramas para cada ferrofluido | 52 |
| <i>Figura 39.</i> | Espectro de difracción de rayos X para un gel de PVA-GA al 50%. | 53 |
| <i>Figura 40.</i> | Espectros de difracción de rayos X para los ferrogel de PVA-GA y ferrofluido. | 54 |
| <i>Figura 41.</i> | Fotografía de un ferrogel de PVA-GA 10% con ferrofluido | 55 |
| <i>Figura 42.</i> | Fotografía de un ferrogel de PVA-GA 10% con ferrofluido | 55 |
| <i>Figura 43.</i> | Curvas de histéresis para un ferrogel de PVA-GA con ferrofluido | 56 |
| <i>Figura 44.</i> | Curva de histéresis para un ferrogel con 5 ciclos criogénicos sin lavar. | 58 |
| <i>Figura 45.</i> | Curva de histéresis para el mismo ferrogel lavado. | 58 |
| <i>Figura 46.</i> | Espectro de rayos X para el PVA en polvo | 59 |
| <i>Figura 47.</i> | Espectros de rayos X para los geles blancos obtenidos a 1,3 y 5 ciclos | 60 |
| <i>Figura 48.</i> | Espectros de rayos X para los ferrogel obtenidos a 1,3 y 5 ciclos | 61 |
| <i>Figura 49.</i> | Termograma de DSC para el gel blanco con 1 ciclo criogénico | 62 |
| <i>Figura 50.</i> | Termograma de DSC para el ferrogel con 1 ciclo criogénico | 63 |
| <i>Figura 51.</i> | Curvas de histéresis para los ferrogel con 1,3 y 5 ciclos criogénicos | 65 |
| <i>Figura 52.</i> | Fotografías de MO para el ferrogel con 1 ciclo, a 50X (a), 400X (b) y el histograma de la distribución de tamaños de los aglomerados (c) | 66 |
| <i>Figura 53.</i> | Fotografías de MO para el ferrogel con 3 ciclos, a 50X (a), 400X (b) y el histograma de la distribución de tamaños de los aglomerados (c) | 67 |
| <i>Figura 54.</i> | Fotografías de MO para el ferrogel con 5 ciclos, a 50X (a), 400X (b) | 68 |

y el histograma de la distribución de tamaños de los aglomerados (c)

| | | |
|-------------------|---|----|
| <i>Figura 55.</i> | Micrografías de SEM para el gel blanco con 1 ciclo | 69 |
| <i>Figura 56.</i> | Micrografías de SEM para el ferrogel con 1 ciclo criogénico | 70 |
| <i>Figura 57.</i> | Micrografías de SEM para el ferrogel con 5 ciclos criogénicos | 70 |

Lista de tablas

| | | <i>Página</i> |
|-----------------|--|---------------|
| <i>Tabla 1.</i> | Propiedades generales del PVA | 6 |
| <i>Tabla 2.</i> | Propiedades del alcohol polivinílico en función del grado de polimerización. | 7 |
| <i>Tabla 3.</i> | Propiedades del alcohol polivinílico en función del grado de hidrólisis | 7 |
| <i>Tabla 4.</i> | Reactivos empleados para la síntesis del material magnético | 37 |
| <i>Tabla 5.</i> | Reactivos empleados para la síntesis de los ferrofluidos | 38 |
| <i>Tabla 6.</i> | Reactivos empleados para la síntesis de los ferrogel utilizando la ruta química | 38 |
| <i>Tabla 7.</i> | Reactivos empleados para la obtención de los ferrogel utilizando la ruta física | 41 |
| <i>Tabla 8.</i> | Valores de las temperaturas obtenidas para cada transición térmica en las muestras | 64 |
| <i>Tabla 9.</i> | Valores de % en peso, % de Fe y magnetización encontrados en los ferrogel. | 65 |

Resumen

Los polímeros que responden a estímulos externos representan una nueva clase de materiales que tienen la capacidad única de cambiar ciertas características físicas, como el grado de hinchamiento, permeabilidad y elasticidad de una manera reversible. Debido a estas características, este tipo de polímeros tiene numerosas aplicaciones, particularmente en medicina, liberadores de drogas, biosensores, inmovilización de las enzimas y células. Recientemente, el interés por estos materiales ha crecido y se ha extendido al estudio de polímeros dual-responsivos, por ejemplo el pH-térmico, térmico-magnético, pH-campo eléctrico, pH – magnético, los cuáles exhiben sensibilidad considerable a los estímulos externos y se pueden utilizar en varios campos biomédicos e industriales tales como sistemas controlados de liberación de drogas y músculos que se usan como los actuadores o en sistemas artificiales.

En este trabajo se prepararon y caracterizaron ferrogel a base de alcohol polivinílico con partículas magnéticas. Para la preparación se utilizaron dos rutas: una ruta química en donde se usó glutaraldehído como agente entrecruzante y otra ruta física en donde se empleó la técnica de ciclos de congelamiento-descongelamiento (Freezing-Thawing). El estudio de las características estructurales, morfológicas y magnéticas de los ferrogel preparados se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X (XRD), microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). De los resultados obtenidos se puede mencionar que la ruta física fue la mejor para la preparación de los ferrogel, ya que la consistencia y apariencia física de éstos fue mejor en cuanto a flexibilidad y moldeabilidad que los obtenidos mediante la ruta química. De acuerdo a la caracterización por XRD, la técnica de congelamiento-descongelamiento permitió obtener un ferrogel con buenas características cristalinas. Las micrografías obtenidas

mediante SEM, mostraron que las partículas magnéticas forman aglomerados en la matriz polimérica, cuyos tamaños están en el intervalo de 1-3 μm . El comportamiento magnético de los ferrogel es corresponde a un material superparamagnético, es decir con cero remanencia y cero coercitividad, lo cual desde el punto de vista práctico es muy importante, debido a estas características el material puede magnetizarse – desmagnetizarse fácilmente.

Capítulo 1

Introducción

El progreso en la ciencia de materiales estimula la economía e influye grandemente en los estándares de vida de la sociedad. Actualmente es un gran reto producir nuevos materiales multifuncionales que posean cierto grado de “inteligencia”. El término materiales inteligentes proviene de la capacidad de éstos de realizar tres funciones: registrar cambios bajo ciertas condiciones ambientales, procesar esta información y actuar acercándose o alejándose del estímulo.¹ Las funciones innovadoras de estos nuevos materiales son, en muchos aspectos, similares a las de los organismos vivos.

La nueva generación de materiales inteligentes puede dividirse en dos grandes grupos:

1. Materiales duros y secos, tales como cerámicos y plásticos. En estos materiales se vienen desarrollando intensos trabajos de investigación en el área de semiconductores, cerámicos dieléctricos, películas delgadas ferroeléctricas, convertidores de energía fotovoltaicos.
2. Material suaves y húmedos, tales como geles poliméricos, fluidos electro y magnetoreológicos, y fluidos magnéticos.

En los últimos años se ha observado un movimiento creciente, en términos de investigación del estudio de materiales duros a materiales suaves, tales como biomateriales²⁻⁴ materiales autoensamblables,⁵ fluidos complejos,⁶ y geles poliméricos.^{7,8} Es difícil pensar que estos materiales puedan desplazar a los materiales duros, pero su estudio puede conducir a avances significativos en áreas

como tejidos artificiales, liberación controlada de fármacos, reconocimiento molecular, válvulas químicas, músculos artificiales y conversión de energía químico-mecánica. Los campos eléctricos o magnéticos son los estímulos más utilizados desde el punto de vista de control de señales. Un sistema de control rápido y confiable es sumamente importante para, prácticamente, cualquier aplicación tecnológica.

Geles poliméricos

Los geles poliméricos (GP) juegan un papel muy importante en diversos campos, por ejemplo, en biotecnología, separaciones y en la industria de los cosméticos y farmacéutica. Recientemente GP que responden a la aplicación de un estímulo han recibido mucha atención debido a su habilidad de presentar grandes deformaciones en respuesta a cambios pequeños en el ambiente.⁹⁻¹¹ Cambios en temperatura, pH, solventes son normalmente usados como estímulos, esto debido a su importancia en sistemas biológicos y fisiológicos. Por otro lado, polímeros entrecruzados que respondan ante un estímulo han despertado un gran interés por sus usos potenciales en actuadores, micromanipuladores, o músculos artificiales. Frecuentemente los intentos para desarrollar geles poliméricos que respondan ante un estímulo se complican por el hecho de que los cambios estructurales que ocurren, tales como forma y volumen se ven cinéticamente restringidos por los procesos de hinchamiento o contracción. Esta desventaja en ocasiones restringe el diseño de materiales óptimos para diferentes aplicaciones.¹² Para incrementar el tiempo de respuesta se han desarrollado algunos GP sensibles a la aplicación de un campo magnético; estos nuevos materiales son denominados ferrogeles (materiales magnetoelásticos) y consisten de una red polimérica conteniendo en su interior un ferrofluido o partículas magnéticas de tamaño nanométrico. En un ferrogel las propiedades elásticas y magnéticas están acopladas. Como resultado, cuando se aplica un campo magnético ocurre inmediatamente una gran distorsión y ésta desaparece abruptamente cuando el campo es retirado.

Debido a que los GP contienen una cantidad apreciable de líquido como agente de hinchamiento, es posible producir geles sensibles mediante el uso de una red polimérica hinchada con un fluido complejo. Las partículas coloidales incorporadas, caracterizadas por fuertes interacciones adsorptivas entre estas partículas sólidas y las cadenas del polímero, permiten el acoplamiento de la forma y las propiedades físicas del gel cuando se aplica un campo magnético. Estos geles, que responden ante un campo magnético, pueden ser utilizados para construir nuevos tipos de actuadores suaves, sensores, micromáquinas, dispositivos biomiméticos y sistemas de liberación controlada.

En este trabajo se presenta la preparación y la caracterización de un ferrogel a base de alcohol polivinílico con partículas magnéticas. Para la preparación se utilizaron dos rutas: una ruta química en donde se utilizó glutaraldehído como agente entrecruzante y otra ruta física en donde se usó la técnica de ciclos de congelamiento-descongelamiento (Freezing-Thawing). Con el propósito de estudiar las características estructurales, morfológicas y magnéticas los ferrogeles preparados fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos-X (XRD), microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo general

El objetivo general de este proyecto de investigación es la preparación de un ferrogel a partir de un material magnético y una matriz polimérica de PVA y su caracterización para determinar sus propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas.

2.2 Objetivos particulares

1. Utilizar dos tipos de materiales magnéticos: ferrofluido y/o partículas de magnetita para la preparación del ferrogel.
2. Preparación de los ferrogeles por una ruta de entrecruzamiento químico y otra de entrecruzamiento físico (congelamiento – descongelamiento).
3. Investigar la influencia de los métodos de preparación en las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de los ferrogeles obtenidos.

Capítulo 3

Antecedentes

3.1 Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico es una resina sintética producida por polimerización del acetato de vinilo y posterior hidrólisis del poliacetato de vinilo. El peso molecular y la viscosidad en disolución están determinados por el grado de polimerización. El grado de hidrólisis (saponificación) es un parámetro que indica la conversión del poliacetato de vinilo en alcohol polivinílico. Este se clasifica en dos grupos principales; PVA totalmente hidrolizado y parcialmente hidrolizado^{13,14} como se muestra en la Figura 1. En la Figura 2 se presenta la estructura cristalina que posee el alcohol polivinílico.

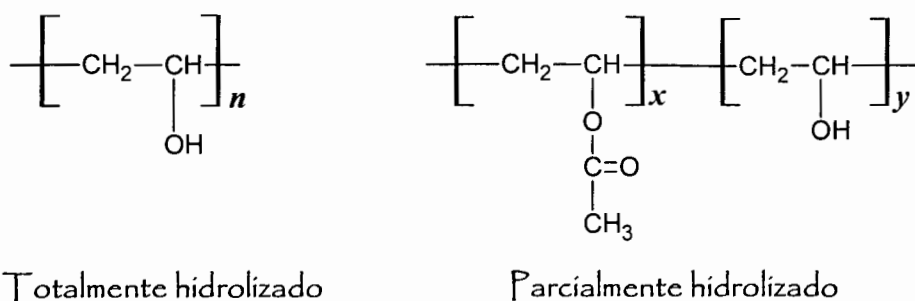


Figura 1. Fórmula química del alcohol polivinílico (PVA).

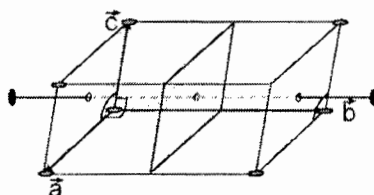


Figura 2. Estructura cristalina del alcohol polivinílico (PVA)

3.2 Propiedades del alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero soluble en agua y es ampliamente usado para adhesivos, en cosméticos, estabilizador de emulsiones, ingeniería civil, construcción, farmacia e industrias electrónicas.¹⁵

Algunas de las propiedades generales del PVA se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades generales del PVA.

| | |
|---|---|
| Apariencia | Polvo o granos blancos |
| pH | 5 – 7 |
| Temperatura de transición vítrea | Parcialmente Hidrolizados: 58° C Totalmente Hidrolizados: 85° C |
| Punto de fusión | Parcialmente Hidrolizados: 180 °C Totalmente Hidrolizados: 230 °C |
| Estabilidad térmica | Decoloración gradual a 100° C Oscurecimiento arriba de 160° C Descomposición gradual arriba de 180° C |
| Estabilidad de almacenamiento | Indefinida cuando se protege de la humedad |
| Resistencia a los solventes | No soluble en solventes orgánicos |
| Resistencia a ácidos y bases | Suavizado o soluble en ácidos o bases |

Las propiedades del PVA también varían según su peso molecular o longitud de cadena y su grado de hidrólisis (contenido en grupos alcohol /OH).^{13,14} La relación de las principales propiedades del PVA con el peso molecular y el grado de hidrólisis se describe en las Tablas 2 y 3 .

Tabla 2. Propiedades del alcohol polivinílico en función del grado de polimerización.

| Mayor grado de polimerización | Menor grado de polimerización |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la viscosidad - Incrementa la resistencia a la tensión - Incrementa la adhesión - Incrementa su resistencia al agua - Incrementa la resistencia a los solventes - Incrementa el poder de dispersión | <ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la solubilidad - Incrementa la flexibilidad - Es mas hidrofílico - Incrementa la velocidad de disolución |

Tabla 3. Propiedades del alcohol polivinílico en función del grado de hidrólisis.

| Mayor grado de hidrólisis | Menor grado de hidrólisis |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la resistencia a la tensión - Incrementa la resistencia a los solventes - Incrementa la resistencia al agua - Incrementa la adhesión a superficies hidrofílicas | <ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la solubilidad - Incrementa la flexibilidad - Incrementa el poder de dispersión - Es mas hidrofílico - Incrementa la adhesión a superficies hidrofóbicas |

3.3 Solubilidad

El alcohol polivinílico^{13,14} es una resina que se disuelve fácilmente en agua, donde su solubilidad depende del grado de polimerización y del grado de hidrólisis. Un grado de polimerización bajo permite una mejor disolución en agua. En general el PVA parcialmente hidrolizado se disuelve mas fácilmente que el PVA totalmente hidrolizado. La velocidad de disolución del PVA depende también de la temperatura, por lo que un grado parcial de hidrolización permite la disolución a temperatura ambiente, siendo más difícil la disolución para un grado completo de hidrolización.

El PVA completamente hidrolizado se dispersa fácilmente en agua y para su disolución es necesario aplicar temperatura, aproximadamente 95°C. El PVA se

disuelve completamente al agitarse durante un tiempo de 30 a 90 minutos, dependiendo de la efectividad de la agitación y la cantidad de PVA.

3.4 Geles poliméricos

Los polímeros son aptos para la formación de geles gracias a su estructura molecular formada de cadenas largas. La flexibilidad de estas cadenas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional.¹⁶ Un gel es una red tridimensional de elementos básicos interconectados en alguna forma e hinchada en un disolvente. Como regla, los geles son sistemas en los cuales el disolvente representa el componente mayor.¹⁷ Los geles se pueden clasificar en dos tipos, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen: geles físicos y geles químicos.

3.4.1 Geles físicos

Presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables a ciertos cambios físicos (pH, temperatura, etc), si no que están asociadas a una formación y disociación de enlace, que se puede dar en los dos sentidos. Generalmente, las uniones son del tipo de Van der Waals y puentes de hidrógeno, estos tipos de uniones son mucho más débiles que las uniones covalentes. Este tipo de entrecruzamiento no necesita ser producido por una reacción química, cualquier proceso físico que favorezca una asociación entre ciertos puntos de diferentes cadenas pueden permitir la formación de un gel. En la Figura 3 se representa un esquema del entrecruzamiento físico que sufre una solución de PVA con partículas magnéticas al someterse a ciclos criogénicos.

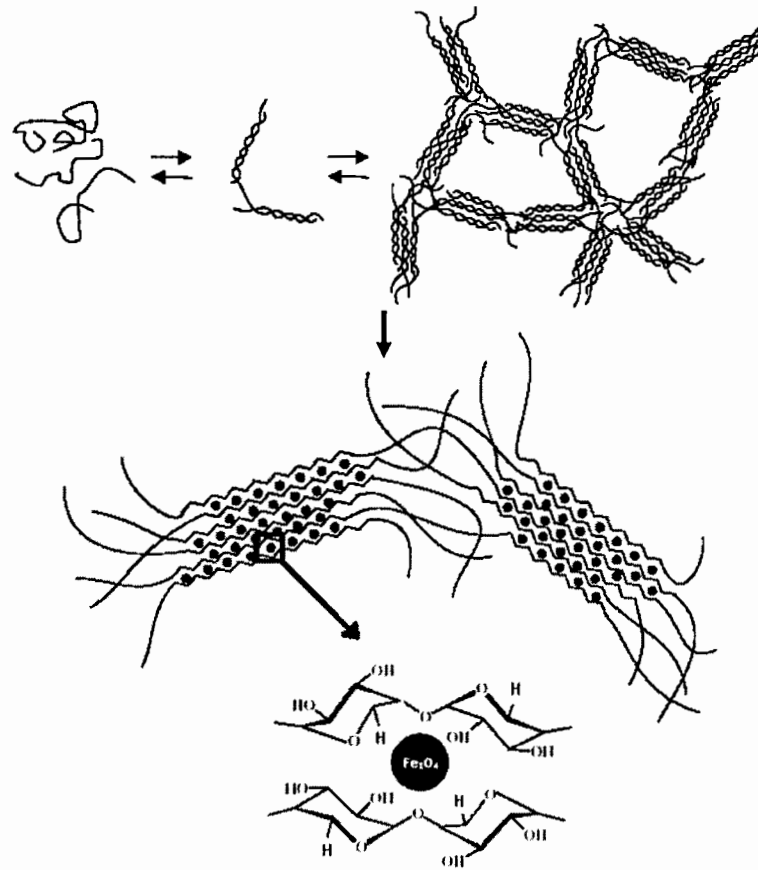


Figura 3. Esquema de entrecruzamiento físico del PVA con magnetita.¹⁶

3.4.2. Geles químicos

Son aquellos en los que las redes están formadas a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel. Por este motivo se dice que los geles químicos no son reversibles con la temperatura, una vez rotos los enlaces no se pueden volver a formar. Este tipo de enlace da lugar a un proceso conocido como gelación fuerte.¹⁶ Un ejemplo de este tipo de entrecruzamiento químico se presenta en la Figura 4, en donde se muestra una molécula de PVA y un agente entrecruzante como el glutaraldehído (GA).

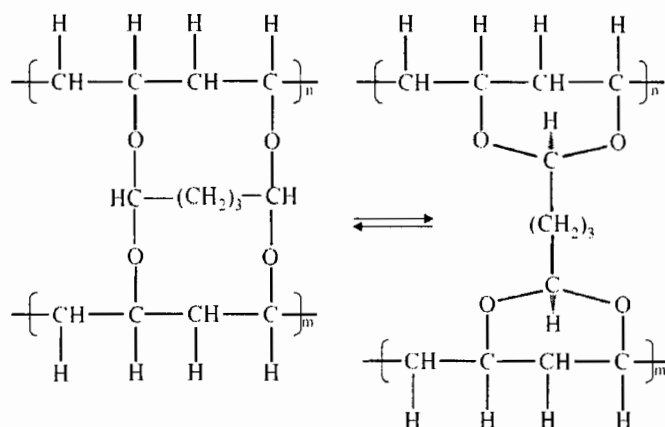


Figura 4. Esquema de entrecruzamiento químico entre el PVA y el GA.

3.5. Geles de PVA y su obtención mediante ciclos criogénicos

En años recientes se ha encontrado que el alcohol polivinílico (PVA) puede producir geles libres de residuos tóxicos a través de un entrecruzamiento físico producido por procesos repetitivos de congelamiento-descongelamiento llamado tratamiento criogénico. Este proceso resulta en la formación de un enrejado tridimensional estable que está físicamente entrecruzado por la presencia de pequeños cristales¹⁸ y por los enlaces de hidrógeno, como se describió anteriormente.

El alcohol polivinílico es un polímero hidrofílico cuyas soluciones acuosas concentradas son capaces de gelificar por sí mismas con la formación de una red espacial no covalente bajo almacenamientos prolongados. Los enlaces intermoleculares más comunes en el arreglo espacial son los enlaces de hidrógeno entre los grupos (-OH) de cadenas de polímero vecinas. Los sitios sindiotácticos en estas cadenas son responsables de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, mientras que los sitios isotácticos participan principalmente en interacciones intramoleculares.¹⁹

A temperatura ambiente las soluciones de PVA gelifican de una manera pobre, sin embargo, cuando estas soluciones son sometidas a la influencia de un tratamiento criogénico la gelificación se hace intensa dando como resultado un gel elástico altamente estable. Este tratamiento criogénico facilita el proceso de gelificación como un resultado del aumento en la concentración de moléculas disueltas de PVA en las regiones no congeladas, las cuales aparecen cuando el disolvente empieza a cristalizar. Estas inclusiones líquidas (microfases) dentro de soluciones de polímero macro-congelado existen hasta temperaturas suficientemente bajas. Como resultado, las cadenas de PVA forman estructuras ordenadas, a través de enlaces de hidrógeno, conocidas como zonas de microcristalinidad, las cuales actúan como nudos de unión en la red tridimensional.¹⁹ En la Figura 5 se muestra la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de PVA.

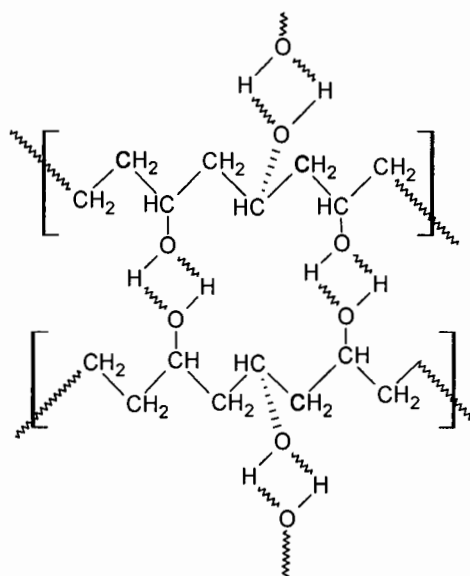


Figura 5. Formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de PVA.

3.6 Ferrogels

Los geles poliméricos juegan un papel muy importante en diversos campos, por ejemplo, en biotecnología, separaciones y en la industria de los cosméticos y

farmacéutica. Recientemente los geles poliméricos que responden a la aplicación de un estímulo han recibido mucha atención debido a su habilidad de presentar grandes deformaciones en respuesta a cambios pequeños en el ambiente. Cambios en temperatura, pH, solventes son normalmente usados como estímulos, esto debido a su importancia en sistemas biológicos y fisiológicos. Por otro lado, polímeros entrecruzados que respondan ante un estímulo han despertado un gran interés por sus usos potenciales en actuadores, micromanipuladores, o músculos artificiales. Frecuentemente los intentos para desarrollar geles poliméricos que respondan ante un estímulo se complican por el hecho de que los cambios estructurales que ocurren, tales como forma y volumen se ven cinéticamente restringidos por los procesos de hinchamiento o contracción. Esta desventaja en ocasiones restringe el diseño de materiales óptimos para diferentes aplicaciones.²⁰ Para incrementar el tiempo de respuesta de los geles poliméricos se han desarrollado algunos geles poliméricos sensibles a la aplicación de un campo magnético; estos nuevos materiales son denominados “ferrogeles” (materiales magnetoelásticos) y consisten de una red polimérica conteniendo en su interior un fluido magnético (ferrofluido) o bien partículas magnéticas. Un fluido magnético es una dispersión coloidal de partículas magnéticas monodominio con tamaños de partícula de aproximadamente 10 nm.²¹ En un ferrogel las propiedades elásticas y magnéticas están acopladas. Como resultado, cuando se aplica un campo magnético ocurre inmediatamente una gran distorsión y ésta desaparece abruptamente cuando el campo es retirado. Recientemente se han desarrollado y estudiado nuevas soluciones coloidales denominadas fluidos complejos. Estos fluidos electroreológicos y magnetoreológicos contienen partículas dispersas, con tamaños en el intervalo de nanómetros a micrómetros. Estos fluidos responden ante la aplicación de un campo cambiando su viscosidad aparente y su resistencia a la cedencia.

Debido a que los geles poliméricos contienen una cantidad apreciable de líquido como agente de hinchamiento, es posible producir geles sensibles mediante el uso de una red polimérica hinchada con un fluido complejo. Las partículas coloidales incorporadas, caracterizadas por fuertes interacciones adsorptivas entre estas partículas sólidas y las cadenas del polímero, permiten el acoplamiento de la forma y

las propiedades físicas del gel cuando se aplica un campo magnético. Estos geles, que responden ante un campo magnético, pueden ser utilizados para construir nuevos tipos de actuadores, sensores, micromáquinas, dispositivos biomiméticos y sistemas de liberación controlada.

Si un gel sensitivo es expuesto a un campo externo pueden ocurrir dos tipos de interacciones: interacciones partícula-campo e interacciones partícula-partícula.²¹ Si el campo aplicado es no-uniforme, las interacciones partícula-campo son dominantes. Las partículas experimentan fuerzas dielectroforéticas (DEP) o magnetoforéticas (MAP) como resultado las partículas se atraen o mueven hacia las regiones con campos más intensos. Cambios en la conformación molecular debidas a DEP o MAP pueden acumularse y conducir a cambios macroscópicos o movimiento debido a la presencia de reticulaciones en la red polimérica.

La situación es completamente diferente en un campo uniforme. Debido a la inexistencia de un gradiente de campo magnético, no existen fuerzas atractivas o repulsivas entre las partículas y el campo, por lo tanto dominan las interacciones partícula-partícula. El campo induce dipolos magnéticos o eléctricos, como resultado ocurren interacciones inter-partícula²² si estas partículas se encuentran relativamente cerca. Estas interacciones pueden ser significativamente fuertes produciendo un cambio apreciable en la estructura y en la forma en que las partículas se acomodan. Estas partículas se atraen unas con otras formando cadenas y se repelen entre cadenas, formando estructuras tipo "rosario".

Esta nueva clase de materiales "inteligentes" presentan dos propiedades aparentemente incompatibles, alta magnetización y elasticidad; la presencia de ambas características ha hecho posible preparar materiales poliméricos novedosos, magnéticamente controlables, que se caracterizan por una deformación considerable cuando se aplica un campo magnético. Se ha encontrado²³ que, entre más grande sea la magnetización y más pequeño el módulo de Young, más pronunciado es el efecto de magneto-deformación observado en estos materiales magnetoelásticos.

3.7 Aplicaciones de los geles de PVA

El PVA²⁴ ha sido caracterizado en muchos niveles y probado en numerosas aplicaciones. Es un polímero de gran interés debido a su relativamente sencilla estructura química que, además, se puede modificar fácilmente mediante reacciones químicas, a la facilidad de procesado y a sus potenciales aplicaciones en los campos farmacéutico y biomédico. Estos materiales presentan determinadas ventajas que los hacen excelentes candidatos para la elaboración de biomateriales. Algunas de estas ventajas son: no son tóxicos, no son cancerígenos, presentan buenas características bioadhesivas y, sobre todo, su facilidad de preparación. Los geles de PVA tienen un grado de hinchamiento elevado en un disolvente o fluidos biológicos y naturaleza elástica. Gracias a estas propiedades, el PVA es capaz de simular tejidos naturales y puede ser aceptado por el cuerpo. Se han empleado también para la fabricación de lentes de contacto, de componentes para corazones artificiales, para aplicaciones de liberación de fármacos, etc.

Además han demostrado tener aplicaciones potenciales en el desarrollo de catéteres, cartílagos artificiales, pieles artificiales, páncreas artificiales y membranas de hemodiálisis. Una de las aplicaciones más prometedoras es la utilización de geles de PVA como matrices portadoras de células donde éstas quedan inmovilizadas.

Otra de las aplicaciones más recientes de estos criogeles consiste en la obtención de ferrogeles de PVA en disolventes por medio de ciclos criogénicos, a partir de ferrofluidos de naturaleza polimérica (más estables que los obtenidos a partir de dispersiones micelares de óxidos en agua). Debido a sus propiedades magnéticas y magnetoelásticas los ferrogeles presentan aplicaciones de gran interés en diferentes campos tecnológicos. Destacan, entre otras, su potencial utilización en el desarrollo de sistemas de grabación de alta densidad, desarrollo de componentes inductivos electrónicos, sensores y en el campo de la biomedicina: aplicaciones in vivo (radioterapia asistida por campos magnéticos, acción dirigida de medicamentos) y aplicaciones in Vitro (procesos de detección de proteínas y retrovirus y separación y purificación de moléculas y células).

Zrínyi²⁵ y colaboradores reportaron que los geles magnéticamente sensibles pueden experimentar rápidamente, cambios controlables en forma por medio de la introducción de partículas magnéticas dentro de la red entrecruzada de PVA que puede ser utilizado como un nuevo tipo de material para imitar una contracción muscular. Además los geles magnéticamente sensibles, o “ferrogeles”, son típicamente representativos de materiales inteligentes para dispositivos mecánicos y han sido objeto de muchos estudios en años recientes. Los ferrogeles de PVA son utilizados porque exponen características anfotéricas y pueden ser aplicados en soluciones acuosas así como también en solventes orgánicos para la encapsulación de medicinas anfotéricas. Sin embargo, el PVA puede ser empleado como agente dispersante para disociar uniformemente partículas de magnetita (Fe_3O_4). En la Figura 6 se muestra una representación de una red entrecruzada de PVA y la distribución de las partículas magnéticas dentro de ésta.

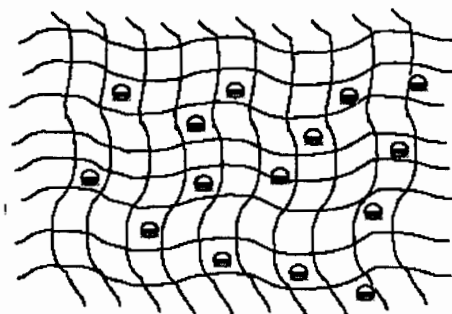


Figura 6. Red entrecruzada de PVA con partículas de magnetita

3.8 Teoría de magnetismo

3.8.1 Magnetismo

El fenómeno del magnetismo se conoce desde hace más de 2500 años. La manifestación más conocida antiguamente del magnetismo se relacionaba con minerales como la magnetita. El estudio sistemático de los fenómenos magnéticos comenzó hace algunos siglos, encontrándose Gauss entre los investigadores que realizaron importantes contribuciones. Posteriormente en el año de 1820, Hans C.

Oersted descubrió que la corriente eléctrica producía también un campo magnético. A partir de entonces se inicia la investigación en el ramo de los materiales magnéticos y comienzan a desarrollarse materiales que poseen cualidades importantes e innovadoras.²⁵ La investigación y desarrollo de los materiales magnéticos seguirá incrementando su importancia mientras que la tecnología continúe expandiéndose.

3.8.2 Campo magnético

Los campos magnéticos^{26,27} son regiones de atracción física producida por una corriente eléctrica o por un imán, suele representarse mediante “líneas de campo magnético”. La dirección del campo magnético es igual a la dirección de éstas “líneas de campo magnético” y la intensidad del campo es inversamente proporcional al espacio entre las líneas. Un campo magnético tiene influencia sobre los materiales magnéticos y sobre las partículas cargadas que están en movimiento, como sucede en técnicas como aceleración de partículas o espectrografía de masas.

Los metales hierro, cobalto y níquel son los únicos materiales ferromagnéticos a temperatura ambiente, los cuales cuando se magnetizan pueden producir un campo magnético alto alrededor de sí mismo. La presencia de un campo magnético, que rodea una barra de hierro magnetizada, se puede hacer notar dispersando partículas de hierro sobre una hoja de papel colocada justo arriba de la barra de hierro magnetizada. El magnetismo es bipolar, por esto se dice que existen dos polos magnéticos separados por una distancia definida, los polos y la distancia conforman un momento bipolar magnético. En la Figura 7a se ilustra la formación de un campo magnético a lo largo y alrededor de un alambre de cobre llamado solenoide, en donde el espesor se expresa con el radio. Para un solenoide de n espiras y longitud l , la fuerza de campo magnético H es:

$$H = \frac{0.4\pi n i}{l}$$

donde i es la corriente. La magnitud del campo magnético H tiene unidades amperes sobre metro (A/m) en el sistema SI y unidades de Oersteds (Oe) en el CGS.

3.8.3 Inducción magnética

Si se coloca una barra de hierro a magnetizar dentro de un solenoide y se hace pasar una corriente por el mismo, como se muestra en la Figura 7b, se observará que el campo magnético fuera del solenoide será más intenso con la barra magnetizada dentro. Lo anterior se debe a la suma del campo del solenoide y el campo magnético proveniente de la barra magnetizada. El nuevo campo magnético aditivo se llama inducción magnética^{26,27} ó densidad de flujo y se representa con la letra B . Por tanto, la inducción magnética B es la suma del campo aplicado H y del campo externo que proviene de la magnetización de la barra dentro del solenoide. El momento magnético inducido por una unidad de volumen debido a la barra se llama intensidad de magnetización y se representa con la letra M . En el sistema internacional de unidades (SI):

$$B = \mu_0 (H + M)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío = $4\pi \times 10^{-7}$ (T.m/A), μ_0 no tiene significado físico y solo aparece en la ecuación anterior porque se han elegido unidades del SI. Las unidades de B en el SI son weber/m² o teslas (T), y para M son amperios por metro (A/m). La unidad CGS para B es el Gauss (G).

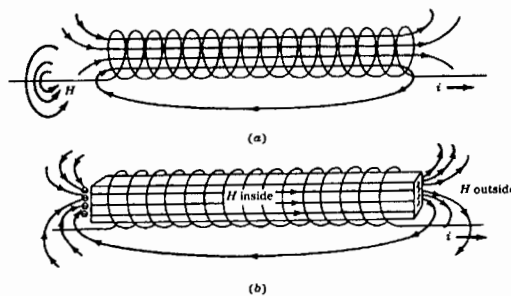


Figura 7. (a) Campo magnético creado alrededor de una bobina de alambre de cobre, llamada solenoide. (b) Incremento del campo magnético cuando una barra de hierro es colocada dentro.

3.8.4 Permeabilidad y susceptibilidad magnética

Cuando a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético, la inducción magnética del material aumenta. Este aumento se mide con una magnitud llamada permeabilidad magnética μ , definida como la relación entre la inducción magnética B y el campo aplicado H .

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Algunos materiales presentan susceptibilidad magnética, esto consiste en que estos materiales son afectados cuando se les aplica un campo magnético. A nivel microscópico este fenómeno puede asociarse a la orientación de todos los campos magnéticos pequeños que presentan los átomos y las moléculas que normalmente están distribuidos aleatoriamente, de manera que todos ellos quedan colocados de forma paralela al campo aplicado. La magnetización en paramagnéticos y diamagnéticos y en algunos casos de ferromagnéticos y ferrimagnéticos es proporcional al campo magnético aplicado. Esta constante de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética:

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

En la mayoría de los casos el componente de magnetización M a lo largo de H es considerado y el parámetro adimensional (χ_m) de susceptibilidad puede ser constante o variar con H y en los materiales ferromagnéticos tendrá muchos valores debido a la histéresis.

3.8.5 Dominio magnético

Los dominios magnéticos²⁸ (grupos de espines que apuntan todos hacia la misma dirección y actúan en forma cooperativa), son separados por paredes de dominio, las

cuales tienen una anchura y energía características asociadas con su formación y existencia (Figura 8). El movimiento de las paredes de dominio es el primer paso para la magnetización reversible.

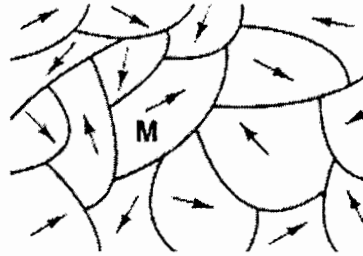


Figura 8. Dominios magnéticos en un material ferromagnético.

La investigación experimental de la dependencia de la coercitividad sobre el tamaño de partícula muestra un comportamiento similar a la ilustración de la Figura 9. En partículas grandes, las consideraciones energéticas favorecen la formación de paredes de dominio. La magnetización reversible ocurre entonces a través de la nucleación y el movimiento de estas paredes. A medida que el tamaño de partícula decrece hacia algún diámetro crítico de partícula, D_c , la formación de las paredes de dominio se vuelve energéticamente desfavorable y las partículas son llamadas monodominios. Cambios en la magnetización ya no pueden ocurrir a través del movimiento de las paredes de dominio y en cambio se requiere de rotaciones coherentes de los espines teniendo como resultado grandes coercitividades. A medida que el tamaño de partícula continúe decreciendo debajo del valor del monodominio, los espines son cada vez más afectados por las fluctuaciones térmicas y el sistema se vuelve superparamagnético.

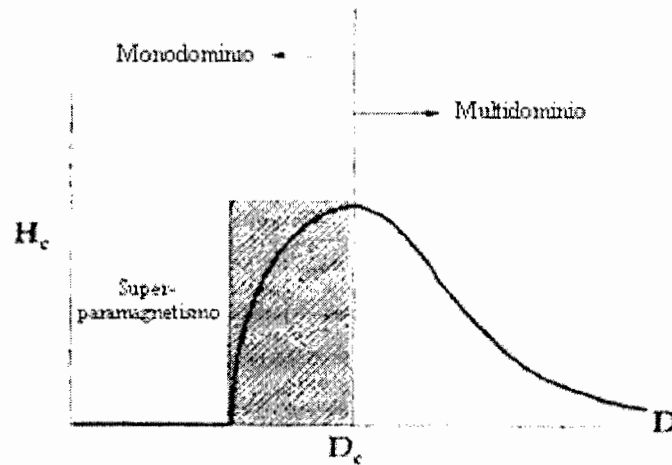


Figura 9. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad con respecto al tamaño de partícula.

3.8.6 Ciclo de histéresis

La aplicación de un campo magnético externo suficientemente grande causa que todos los momentos magnéticos tengan una alineación hacia el campo magnético, el máximo valor de magnetización alcanzado en este estado se llama magnetización de saturación (M_s). A medida que la magnitud del campo magnético decrece, los espines dejan de estar alineados con el campo y la magnetización total decrece. En ferromagnéticos, el momento magnético residual queda en el campo cero. El valor de la magnetización en el campo cero es llamado magnetización remanente (M_r). La relación entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación, M_r/M_s , es llamada la relación remanente y varía de 0 a 1. El campo coercitivo (H_c) es la magnitud del campo que debe ser aplicado en la dirección negativa para traer la magnetización de la muestra otra vez a cero. En la Figura 10 se muestra una curva típica del ciclo de histéresis²⁸ indicando los parámetros magnéticos más importantes.

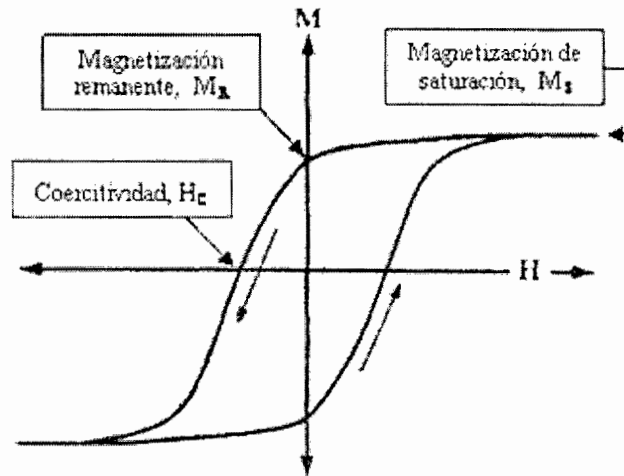


Figura 10. Parámetros importantes obtenidos de un ciclo de histéresis.

3.8.7 Materiales superparamagnéticos

Los materiales que presentan el fenómeno del superparamagnetismo generan una curva de magnetización sin histéresis, como la que se muestra en la Figura 11. En este caso los espines de los electrones se encuentran inicialmente desordenados, a medida que se aplica un campo magnético H se orientan en la misma dirección del campo y cuando éste se retira la magnetización se pierde como una consecuencia de la orientación estocástica de los momentos magnéticos de los electrones en la muestra. Aunque este comportamiento es análogo al de los materiales paramagnéticos, es posible diferenciar un material paramagnético de uno superparamagnético por la forma de la curva de magnetización. En los materiales superparamagnéticos la magnetización de saturación se alcanza a intensidades de campo moderadas mientras que en los materiales paramagnéticos ésta se alcanza a intensidades de campo muy elevadas.²⁹

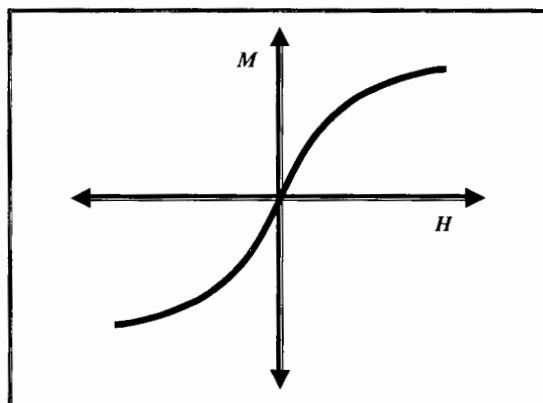


Figura 11. Curva de histéresis para un material superparamagnético.

3.9. Magnetita (Fe_3O_4) y su método de obtención

La magnetita³⁰ se conoce como imán desde la antigüedad. Es uno de los óxidos comunes de hierro. Tiene una composición de 72.4% Fe y 27.6% O y cristaliza en el sistema cúbico, tiene una estructura tipo espinela inversa. La fórmula puede ser escrita en forma muy simple como $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. El Fe^{+3} ocupa los huecos tetraédricos y la mitad de los huecos octaédricos y el Fe^{+2} ocupa la otra mitad. Entre sus propiedades físicas se encuentran: color opaco, brillo metálico, densidad 4.9-5.2 g/cm^3 y una magnetización de saturación de 92 emu/g. En la Figura 12 se muestra la estructura tipo espinela inversa para la magnetita.

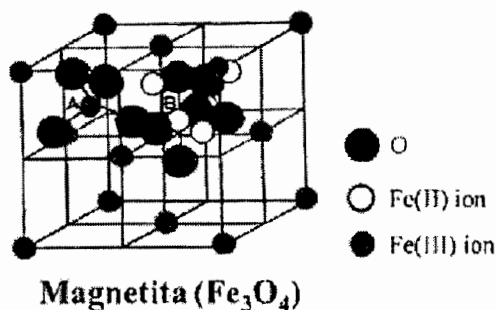
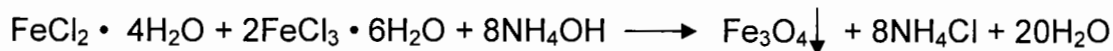


Figura 12. Estructura cristalina tipo espinela de la magnetita

El método de coprecipitación química es el método más utilizado para la obtención de magnetita altamente dispersa. Este método se basa en la siguiente reacción química:



Donde se mezclan soluciones molares de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 70°C y manteniendo una agitación constante, se agrega una solución de NH_4OH al 10% en volumen; para obtener un precipitado altamente disperso y con un tamaño de partícula de 2 a 20 nm. Es preciso limitar el crecimiento de las partículas mediante una agitación intensa de la solución, el uso de NH_4OH favorece la precipitación de la magnetita. Los iones de Cl^- y los residuos de las sales disueltas se eliminan del precipitado mediante lavados múltiples, lo cual evita la coagulación de magnetita.³¹

3.9.1 Fluidos magnéticos

Un fluido magnético es un sistema coloidal estable, compuesto por una base líquida comúnmente llamado líquido portador, partículas magnéticas de tamaños que van desde los 2 a los 20 nm que conforman la fase dispersa y un estabilizador. Las partículas se recubren con un agente estabilizador (surfactante) el cual previene la aglomeración aún cuando un gradiente de campo magnético intenso sea aplicado al fluido. La estabilidad coloidal y térmica, está influenciada directamente por el surfactante y es crucial en muchas aplicaciones. Este sistema posee una capacidad única de interactuar con el campo magnético. El fluido magnético es estable en presencia del campo gravitatorio y de un campo magnético, tiene propiedades magnéticas y su comportamiento es homogéneo. Las propiedades mecánicas y físicas corresponden aproximadamente a las del líquido portador. Un fluido magnético tiene en promedio de 60-70% en peso de magnetita; 10-15% en peso de estabilizador y de 15-25% en peso de líquido portador. La Figura 13 muestra un esquema de los componentes de un fluido magnético.

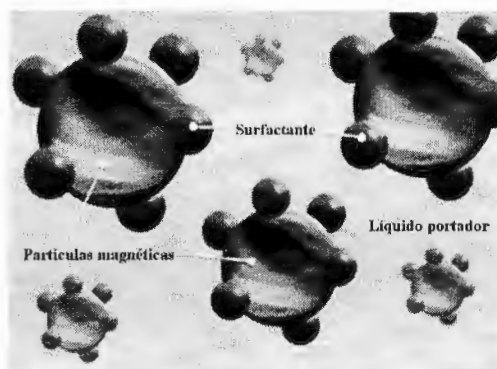


Figura 13. Representación esquemática de un ferrofluido.

La preparación de fluidos magnéticos se lleva a cabo mediante el método de peptización, por lo que es necesaria la elección de un líquido portador y un estabilizador adecuado para la aplicación que se requiera. Las partículas de magnetita que se obtienen con el método de coprecipitación química se encuentran en medio acuoso, el método de peptización consiste en transferir las partículas de una fase acuosa a una fase orgánica que contengan un agente dispersante para estabilizarlas. Este agente evita la aglomeración de las partículas, cuyos grupos funcionales actúan con las partículas formando una capa monomolecular y la parte de la cadena larga del mismo debe ser afín con el líquido portador para participar en el movimiento térmico y evitar la aglomeración de las partículas.

En la peptización se prepara una solución con determinadas proporciones de líquido portador, agente dispersante y partículas magnéticas, dicha solución se mantiene a una temperatura de 70-75°C y con agitación constante durante varias horas hasta que se elimina el agua contenida en las partículas magnéticas, esto da como resultado la formación de una pasta espesa. A esta pasta se le agrega una solución de líquido portador con agente dispersante y se mantiene a la misma temperatura y agitación ya mencionadas, hasta lograr su estabilización, obteniéndose así el fluido magnético.

3.10 Técnicas de caracterización empleadas

3.10.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X. Los rayos X se emplean en diversos campos de investigación científica; el estudio de los mismos ha desempeñado un papel primordial en la física teórica, sobre todo en el desarrollo de la mecánica cuántica. Como herramienta de investigación, los rayos X han permitido confirmar experimentalmente las teorías cristalográficas. Utilizando métodos de difracción es posible identificar las sustancias cristalinas y determinar su estructura. Casi todos los conocimientos actuales en este campo se han obtenido o verificado mediante el análisis con rayos X.³²

Según Bragg (Figura 14) se representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de reflexión. La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con varias diferencias, entre otras: los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase.

Si el espaciamiento interplanar se denomina d esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

en donde n = orden de la reflexión

λ = longitud de onda de la reflexión incidente (Å)

d = distancia de separación entre los planos atómicos paralelos

θ = ángulo de reflexión de Bragg

Las figuras o patrones de difracción se obtienen normalmente con instrumentos automatizados similares en diseño al que se muestra en la Figura 15.

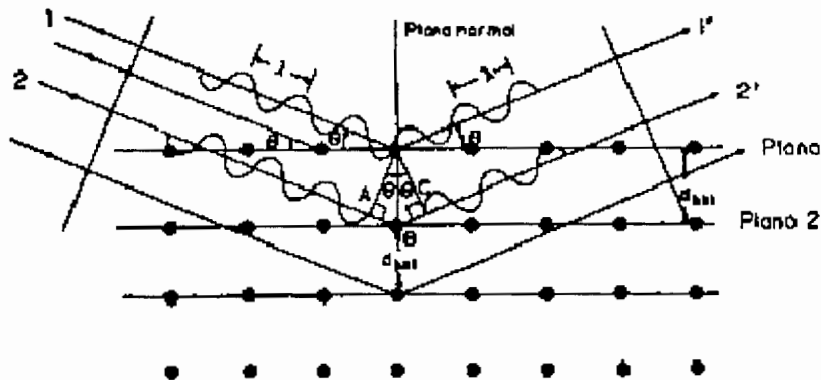


Figura 14. Representación de la Ley de Bragg.

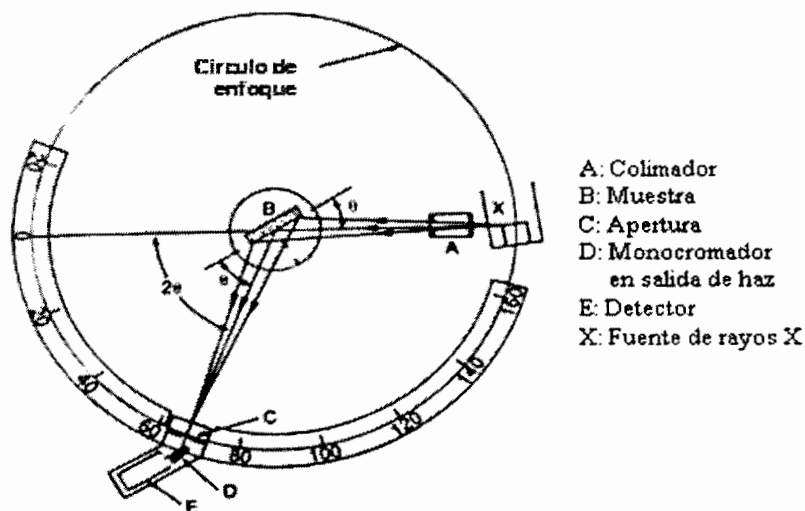


Figura 15. Esquema de un difractómetro de rayos-X.

3.10.2 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las mediciones de magnetización de un sólido pueden determinarse si este puede ser clasificado como un diamagneto, paramagneto, ferromagneto,

antiferromagneto, superconductor o una combinación de éstos. Estos usualmente involucran mediciones de momentos magnéticos de un material a un intervalo de temperaturas y longitudes de campo magnético con ayuda de un magnetómetro. El magnetómetro de muestra vibrante³³ es un aparato ampliamente utilizado para medir las propiedades magnéticas de los materiales en masa ("bulk"). La manera en que se miden estas propiedades se describe a continuación.

Cuando un material se coloca dentro de un campo magnético uniforme, se induce un momento magnético, m , en la muestra. En un magnetómetro de muestra vibrante, el material se posiciona cerca de unas bobinas recolectoras ubicadas convenientemente, esto provoca que el material experimente un movimiento sinusoidal, por ejemplo vibración mecánica. Los cambios de flujo magnético resultante inducen un voltaje en las bobinas cercanas a la muestra que es proporcional al momento magnético de la muestra. El campo aplicado puede ser producido por un electromagneto. Las mediciones pueden ser llevadas a cabo a temperaturas criogénicas usando criostatos en conjunción con sistemas electromagnéticos. Las mediciones a temperaturas mayores a la ambiente son posibles usando hornos ensamblados para alta temperatura. Los sistemas del VSM miden las propiedades magnéticas de los materiales como función del campo magnético, temperatura y tiempo. La estabilidad de un material magnético para una aplicación particular es determinada principalmente a partir de su curva de histéresis y el VSM es la técnica más empleada para la medición de la curva de histéresis. En la Figura 16 se muestran esquemáticamente los componentes de los que consta un magnetómetro de muestra vibrante.

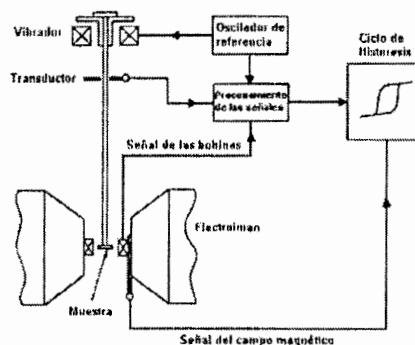


Figura 16. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

3.10.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En muchos campos de la ciencia incluyendo la ciencia de los materiales está siendo cada vez de mayor importancia el conocimiento de la morfología y topografía superficial de los materiales sólidos a escala submicrométrica.³⁴ Normalmente este conocimiento se obtiene básicamente de tecnologías como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual es una de las principales técnicas de caracterización y a menudo constituye la primera etapa en el estudio de las propiedades de un material sólido. Esta técnica de caracterización permite mayor profundidad en el estudio de materiales que el microscopio óptico. La resolución para el microscopio electrónico de barrido es de alrededor de 3 nm (30 Å), aproximadamente dos ordenes de magnitud mayor que el microscopio óptico. Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones que es introducido al sistema por medio de una pistola de electrones, que consiste en un filamento caliente de tungsteno y que mantiene un potencial de 1 a 50 kV, pasa a través de una columna.

La superficie de la muestra sólida es barrida con un haz de electrones muy fino, similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a su posición inicial y es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Este barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección *X* con respecto a la muestra y el otro lo desvía en la dirección *Y*. El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido. Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie total de la muestra puede ser irradiada con el haz de electrones. Las señales eléctricas que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones *X* e *Y* se utilizan también para llevar a cabo el barrido horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene precisamente utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, el método de barrido produce un mapa de la muestra en

el que hay una relación única entre la señal producida de una posición de la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla CRT.

En la Figura 17 se muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones. En la figura se observa que se utiliza una fuente y un sistema de focalización de electrones común, además utiliza un detector de electrones y un detector de rayos X.

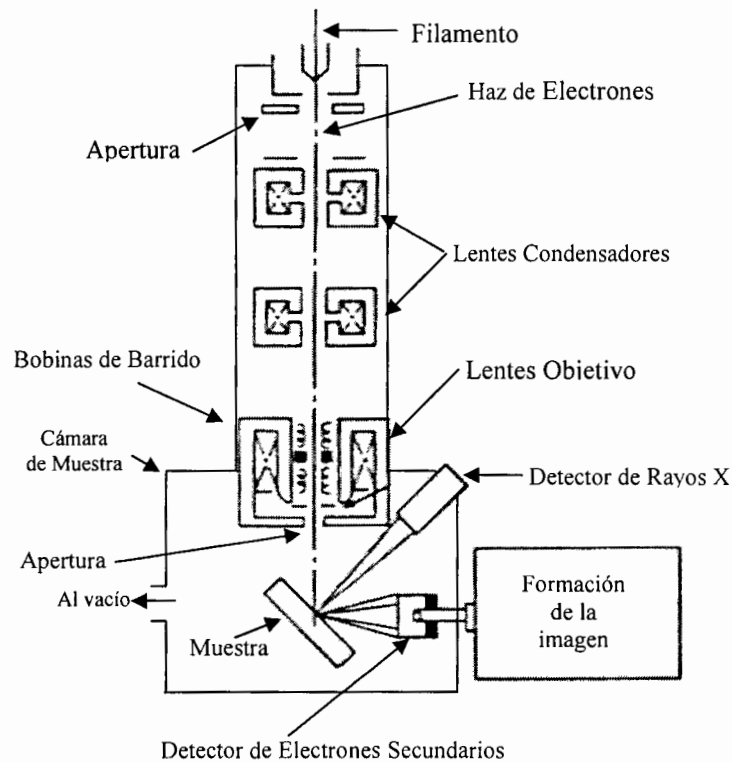


Figura 17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, como se muestra en la Figura 18. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. En SEM se consideran solo tres de estas señales, que son usadas para formar imágenes en el tubo de rayos catódicos, las cuales son: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la fluorescencia de rayos X.

Los electrones penetran hasta una profundidad de $1.5 \mu\text{m}$ o más. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en interacciones elásticas y en interacciones inelásticas. Algunos de los electrones pierden su energía por colisiones inelásticas y permanecen en el sólido; sin embargo, la mayoría experimenta numerosas colisiones elásticas que afectan las trayectorias de los electrones sin alterar sus energías y como resultado, acaban saliendo de la superficie como electrones retrodispersados, electrones secundarios y los fotones de fluorescencia de rayos X. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitudes de onda largas.

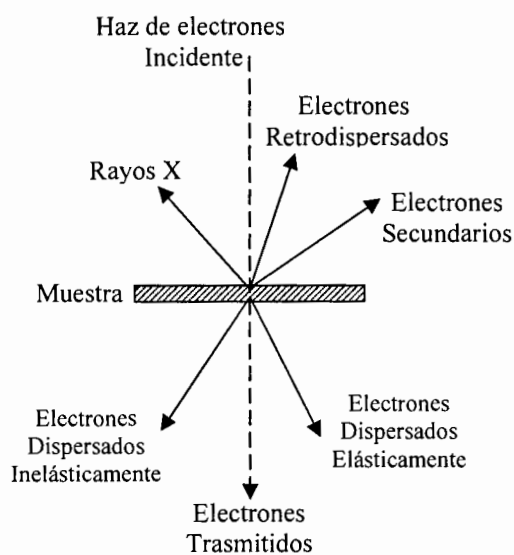


Figura 18. Interacción del haz de electrones con la muestra.

3.10.4 Microscopía óptica (MO)

La microscopía óptica permite el estudio de la morfología (forma y tamaño de cristales) y textura (poros, rugosidad, etc.) de los materiales con ampliaciones desde 5X hasta 2000X. En los polímeros pueden utilizarse diferentes técnicas como son: la de luz transmitida la cual sirve para observar a través de películas muy delgadas, y la luz reflejada con la que se puede examinar la textura de las películas

opacas, entre otras. La microscopía óptica permite distinguir las regiones amorfas de las cristalinas, los defectos, deformaciones, partículas contaminantes, geles, etc.

El microscopio óptico emplea una fuente de luz en la región visible del espectro y dos polarizadores, uno de ellos ubicado al frente de la fuente luminosa, con la función de proveer luz polarizada. El segundo polarizador (analizador) se encuentra entre el objetivo y el ocular, y su propósito es recombinar los vectores de luz que emergen de la muestra semicristalina. Esta recombinación tiene lugar a partir de un fenómeno de interferencia la cual refuerza algunas longitudes de onda y destruye otras. La luz que pasa a través de la muestra sufre distintos cambios en su orientación de polarización, de acuerdo a la naturaleza óptica del material. Las muestras que contienen material cristalino anisotrópico, producen una polarización de ondas electromagnéticas en una dirección distinta del campo eléctrico inicial. Lo anterior, se manifiesta en la visualización de colores en el campo visual (estructura cristalina) o la presencia de un campo oscuro (estructura amorfa).

La Figura 19 muestra las partes principales de un microscopio óptico.

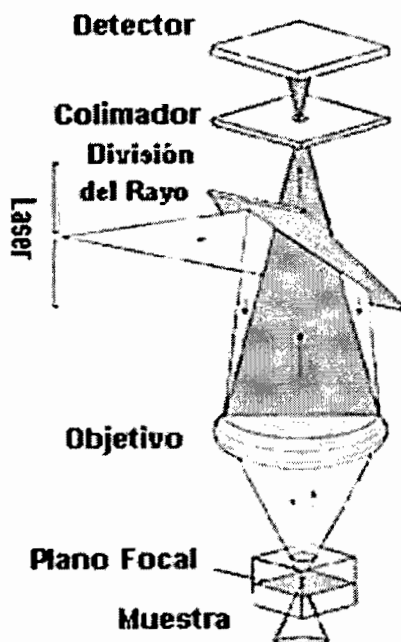


Figura 19. Esquema de un microscopio óptico.

3.10.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Cuando un material experimenta un cambio de fase en función de la temperatura, tienen lugar fenómenos de absorción y emisión de calor. Este flujo de calor puede ser medido con el objeto de establecer la naturaleza del cambio experimentado (temperaturas y entalpías).

Un calorímetro DSC mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra de material y una referencia. El equipo es programado para barrer un intervalo de temperatura determinado, aumentando el calentamiento o enfriamiento linealmente a una velocidad preestablecida. El control de temperatura se lleva a cabo mediante dos lazos de control. Uno de los lazos controla la temperatura media, haciendo que las temperaturas de la muestra y referencia varíen a una velocidad predeterminada. El otro lazo tiene como función asegurar que no se presente alguna diferencia de temperatura entre las dos celdas, esto es, cuando se detecta alguna diferencia de temperatura entre las celdas (debida a alguna reacción química o transición de fase) la potencia de entrada de calor se modifica para anular la diferencia. Finalmente, una señal diferencial entre el calor de entrada a la muestra y el calor de entrada a la referencia (flujo de calor) es registrada, apreciándose las posibles transiciones térmicas del material en un gráfico de flujo de calor en función de la temperatura.

Este equipo consiste en 2 porta muestras (o celdas), una donde se coloca la muestra y otra vacía la cual se usa como referencia. Cada una de las celdas contiene termopares y resistencias independientes cuya función es mantener una temperatura igual en ambas cápsulas durante la medición (Figura 20). De modo que, cuando la muestra experimenta alguna transición, como la fusión (endotérmica), o cristalización (exotérmica), la resistencia proporcionará mayor o menor energía para mantener la temperatura constante y esta diferencia es registrada como una señal cuya área bajo la curva es una medida directa del calor requerido en la transición.

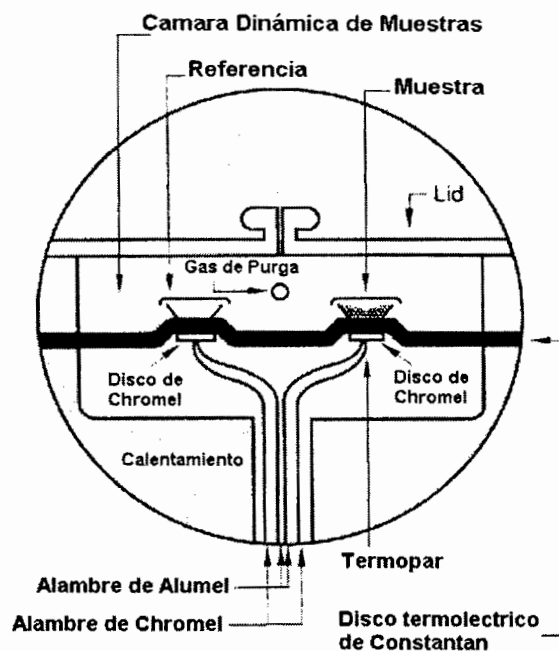


Figura 20. Esquema de un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

3.10.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es usado para determinar cambios en el peso de la muestra, el cual puede ser resultado de transformaciones químicas o físicas, como función de la temperatura o el tiempo (Figura 21). El TGA registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: balanza analítica sensible, horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador-microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Así también, permite añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en que este gas debe cambiarse durante el experimento.

El tipo de balanza comúnmente usada en TGA tiene un intervalo entre 5 y 20 mg. El soporte de la muestra debe estar situado en el horno, pero el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. En cuanto al horno, el intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde temperatura ambiente hasta 1500° C. Se puede variar la velocidad de calentamiento o enfriamiento desde cero hasta 200° C/min. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra: en algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis. Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra, dando la temperatura real de la muestra. Las termobalanzas modernas utilizan un ordenador para el control de la temperatura, haciendo posible una medición mas precisa de la temperatura³⁵

Esta técnica se emplea para determinar la estabilidad térmica de un material, mediante la medición de pérdida de masa en función de la temperatura, bajo condiciones de atmósfera inerte. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, sin embargo, algunos cambios térmicos que sí implican un cambio de masa son: la sublimación, la reducción, la absorción y la vaporización. Estos pueden ser medidos mediante análisis termogravimétrico.

Existen dos modalidades de prueba: isotérmica y dinámica. En primer caso, la temperatura de la muestra es constante, variando únicamente el tiempo de prueba. En el segundo caso, el tiempo y la temperatura varían según la velocidad de calentamiento establecida. El equipo consiste básicamente de un horno programable y una balanza, con lo cual, se pueden medir cambios de peso en función del tiempo y la temperatura.

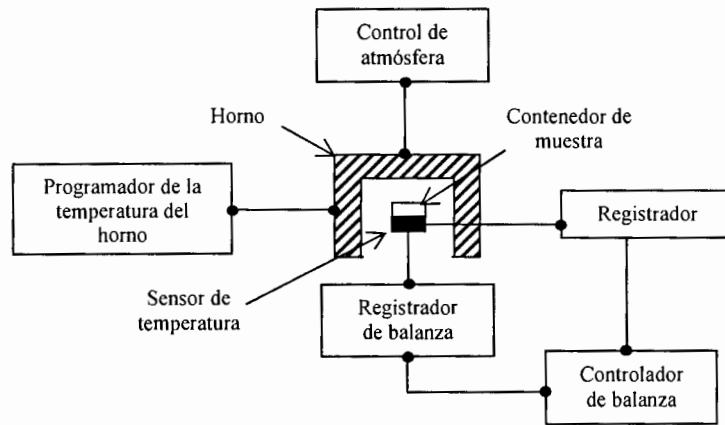


Figura 21. Esquema de un analizador termogravimétrico.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

El desarrollo experimental de esta tesis se llevó a cabo en cuatro etapas: 1) la síntesis de la fase magnética (magnetita), 2) Síntesis de fluidos magnéticos (ferrofluidos), 3) Síntesis de ferrogel magnéticos mediante ruta química, 4) Síntesis de ferrogel magnéticos mediante ruta física y 5) Caracterización por diversas técnicas de los ferrogel magnéticos obtenidos.

4.1 Síntesis de la fase magnética (Magnetita)

El material magnético se sintetizó empleando el método de coprecipitación química, partiendo de una solución acuosa de cloruro férrico (FeCl_3) y ferroso (FeCl_2) al 0.1 M manteniendo una relación molar de Fe^{+3} : Fe^{+2} de 2:1. Esta solución se puso a calentar y se mantuvo en agitación constante a 2000 rpm. Al alcanzar la solución una temperatura de 70°C , se aumentó la velocidad de agitación a aproximadamente 6000 rpm y rápidamente se agregó una solución de hidróxido de amonio al 10% en volumen, la precipitación de la magnetita requiere de una rápida neutralización de las sales de Fe, por lo que es empleada una solución de hidróxido de amonio en exceso. El precipitado obtenido se lavó varias veces con agua destilada para asegurar la completa eliminación de los iones de Cl^- y los residuos de sales disueltas, lo cual evita la coagulación de las partículas de magnetita. Los reactivos empleados para la síntesis de la magnetita se presentan en la Tabla 5.

Tabla 4. Reactivos empleados para la síntesis del material magnético.

| Reactivo | Fabricante | Fórmula | Peso molecular (g/mol) |
|--------------------------------|------------|---|------------------------|
| Cloruro férrico hexahidratado | Aldrich | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 270.30 |
| Cloruro ferroso tetrahidratado | Aldrich | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 198.81 |
| Hidróxido de amonio | Aldrich | NH_4OH | 35.05 |
| Agua destilada | | H_2O | 18 |

4.2 Preparación de fluidos magnéticos (ferrofluidos)

La preparación de los fluidos magnéticos se llevó a cabo mediante el método de peptización. Los ferrofluidos preparados fueron base keroseno, base agua y base plastificante. Una vez que se obtuvo la magnetita mediante el proceso ya descrito en el punto anterior, ésta se mantuvo en solución, para preparar cada uno de los ferrofluidos. Las soluciones se pusieron a calentar a una temperatura de 70-75°C con agitación constante (450 rpm) hasta llegar a evaporar el agua residual y se formó una pasta, el tiempo aproximado de agitación fue de 6 hr. Posteriormente se agregó una solución de ácido oléico y el líquido portador correspondiente para cada ferrofluido, ésta solución se agregó con el fin de estabilizar las partículas en un tiempo de aproximadamente 4 hr, lo anterior se hizo a la misma temperatura y velocidad de agitación. Los reactivos empleados para la preparación de los ferrofluidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 5. Reactivos empleados para la preparación de los ferrofluidos.

| Ferrofluido | Material magnético | Surfactante | Líquido portador |
|-----------------------|--------------------------------|--|--------------------|
| Base keroseno | Fe ₃ O ₄ | Acido oléico | Keroseno |
| Base H ₂ O | Fe ₃ O ₄ | Acido oléico/ dodecil sulfato de sodio (SDS) | H ₂ O |
| Base DOP | Fe ₃ O ₄ | Acido oléico | Diociltalato (DOP) |

4.3 Síntesis de ferrogel por la ruta química

Los geles de PVA obtenidos mediante la ruta química se prepararon a partir de una solución de PVA-H₂O-glutaraldehido-ferrofluido base agua.

La descripción de los reactivos empleados se muestra en la Tabla 7.

Tabla 6. Reactivos empleados para la síntesis de los ferrogel utilizando la ruta química.

| Reactivo | Fabricante | Fórmula | Peso Molecular (g/mol) |
|----------------------------|------------|---|----------------------------------|
| Alcohol polivinílico (PVA) | Aldrich | [CH ₂ CH(OH)] _n | 89,000-98,000 99% hidrolizado |
| Glutaraldehido (GA) | Aldrich | C ₅ H ₈ O ₂ | 100.12 |
| Ferrofluido base agua | | Fe ₃ O ₄ /H ₂ O/ac. oléico/SDS | - |
| Agua desionizada | | H ₂ O | 18 |

Para la obtención de los ferrogel por esta ruta se disolvieron 10 g de PVA en 100 ml de agua desionizada, fue necesario emplear un reactor enchaquetado con

recirculación de aceite de silicón, debido a que se requería emplear una temperatura de 90°C para poder disolver el PVA, la solución de agua-PVA se mantuvo en agitación por 6 hr con el fin de disolver perfectamente el polímero. Una vez que se obtuvo una solución muy viscosa y homogénea se prepararon tres ferrogel con diferente concentración de glutaraldehido, 10, 20, 50% en peso con respecto al PVA, mientras que la concentración del ferrofluido se mantuvo constante para los tres ferrogel (2 ml).

Una vez que se añadieron todos los componentes que formarían el ferrogel se mantuvo la solución en agitación mecánica por un periodo de 1 hora, para después depositar la solución en cajas petri forradas de papel teflón con el fin de evitar la adherencia del ferrogel al vidrio de la caja, las cajas se colocaron en la campana de extracción para eliminar el agua, el tiempo aproximado fue de 24 horas.

Cuando el agua fue extraída por completo del ferrogel se obtuvo una película depositada en el fondo de la caja petri, con una apariencia similar a la de una hoja de papel de color oscuro. En la Figura 22, se pueden apreciar los ferrogel con 10, 20 y 50% de glutaraldehido (de izquierda a derecha).

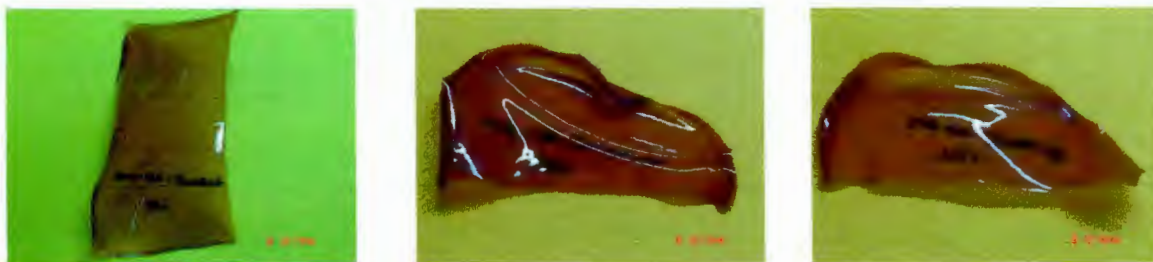


Figura 22. Ferrogel obtenidos mediante la ruta química.

De la misma manera se obtuvieron geles blancos por esta ruta, el método de preparación fue igual a los ferrogel, con la diferencia de omitir la adición de la parte magnética al gel. En la Figura 23 se muestran los geles blancos obtenidos por la ruta química, donde se manejaron las mismas concentraciones de glutaraldehido, 10, 20 y 50% (de izquierda a derecha).



Figura 23. Geles blancos obtenidos mediante la ruta química

4.4. Obtención de ferrogel por la ruta física

Los geles de PVA obtenidos mediante la ruta física se prepararon a partir de una solución de PVA-DMSO- Fe_3O_4 . Para esto se disolvieron 2 g de PVA en 30 ml de DMSO, para lograr disolver el polímero fue necesario calentar y agitar a la solución, a 85°C , una vez que el polímero se disolvió, se procedió a agregar aproximadamente 0.2 g de magnetita en polvo y se mantuvo la agitación constante. Posteriormente la solución se colocó en un baño de ultrasonido con el fin de mantener las partículas de magnetita suspendidas y bien dispersas en la solución por un tiempo aproximado de 6 hrs.

Finalmente se depositó la solución en recipientes cilíndricos de polietileno de aproximadamente 35 mm de diámetro y 25 mm de altura. Una vez que la solución se enfrió en los recipientes se colocaron en un refrigerador para someterlos a tratamientos criogénicos, que consistieron de ciclos alternados de congelamiento-descongelamiento. Cada ciclo criogénico constó de una etapa de congelamiento que se llevó a cabo a -25°C durante 16 horas y luego una etapa de descongelamiento a temperatura ambiente (25°C) por 8 horas. El número de ciclos para la obtención de los ferrogel varió desde 1 ciclo hasta 5 ciclos criogénicos.

En la Tabla 8 se presentan los reactivos empleados para llevar a cabo la obtención de los ferrogel por la ruta física.

Tabla 7. Reactivos empleados para la obtención de los ferrogel utilizando la ruta física.

| Reactivo | Fabricante | Fórmula | Peso Molecular (g/mol) |
|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Alcohol polivinílico (PVA) | Aldrich | $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ | 89,000-98,000 99% hidrolizado |
| Dimetil sulfoxido (DMSO) | Aldrich | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | 78.13 |
| Magnetita (Fe_3O_4) | | Fe_3O_4 | 231.541 |

En las Figuras 24 y 25 se muestran los gels obtenidos por dicho procedimiento, para el caso de gels blancos y gels con partículas magnéticas.



Figura 24. Gel de PVA sin partículas magnéticas (blanco)



Figura 25. Gel de PVA con partículas magnéticas (ferrogel)

4.5 Técnicas de caracterización de los materiales obtenidos

Las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales obtenidos fueron magnetometría de muestra vibrante (VSM), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica (MO) y análisis termogravimétrico (TGA). A continuación se presenta la descripción de los equipos utilizados, las condiciones de trabajo, y en

forma breve, la utilidad de cada una de las técnicas para caracterizar los ferromagnéticos.

4.5.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El equipo utilizado fue un magnetómetro Lake Shore 7300. Para llevar a cabo cada medición en el equipo se emplearon aproximadamente 25 mg de muestra, ésta se colocó en un portamuestras que se sitúa justo en el centro de dos electroimanes, por medio de un software se aplica un campo magnético en un intervalo desde -12,500 hasta 12,500 Oe y los valores de magnetización se registraron en 60 puntos de la gráfica. El equipo empleado se muestra en la Figura 26.

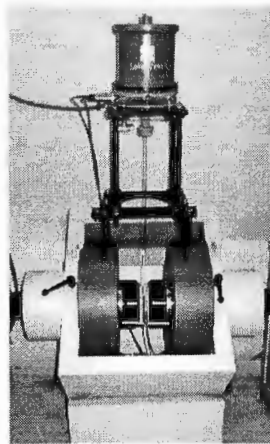


Figura 26. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

4.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

Se empleó un difractómetro marca Siemens D-5000, utilizando un intervalo de trabajo de 10 a 80° en la escala 2θ , con una velocidad de barrido de la muestra de 0.02°/s, con una radiación $K\alpha$ del cobre emitida a 25 mA y 35 KV. Dicho equipo se muestra en la Figura 27.

La difracción de rayos X permitió caracterizar los materiales obtenidos durante el desarrollo experimental en tres etapas, 1) la magnetita en polvo obtenida

directamente del proceso de coprecipitación química empleada posteriormente como carga magnética en el ferrogel de PVA, en donde se identificó la fase cristalina correspondiente, 2) los ferrogeles magnéticos obtenidos por ambas rutas, en donde se identificaron las fases cristalinas correspondientes al polímero (PVA) y 3) Los porcentajes de cristalinidad en función de los ciclos criogénicos a los que se sometió cada ferrogel, para el caso específico de los geles obtenidos mediante la ruta física. El porcentaje de cristalinidad se obtuvo por medio de un programa integrado en el equipo, de marca SIEMENS Diffract AT versión V3.2 SOCABIM, mediante este programa fue posible calcular dichos porcentajes, aplicando la relación de área cristalina - área amorfa. En la Figura 28 se muestra un esquema de la determinación del grado de cristalinidad en una muestra.



Figura 27. Difractómetro de Rayos X (XRD).

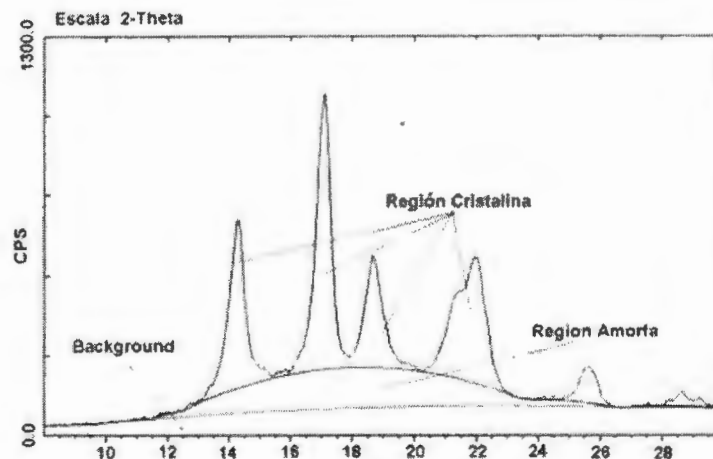


Figura 28. Determinación del grado de cristalinidad mediante rayos X.

4.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y topografía superficial de los geles fue estudiado en un equipo de microscopía electrónica de barrido, para facilitar su análisis en el microscopio fue necesario preparar los geles un período antes del análisis. Esta preparación consistió en secar una pequeña porción del gel por medio de sublimación al vacío, y una vez que el gel estaba libre de solvente, las muestras secas se sumergieron en nitrógeno líquido para ser fracturadas, y observar la microestructura interna en esta zona.

4.5.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Cuando un material experimenta un cambio de fase en función de la temperatura, tienen lugar fenómenos de absorción y emisión de calor. Este flujo de calor puede ser medido con el objeto de establecer la naturaleza del cambio experimentado (temperaturas y entalpías). Para determinar la temperatura de fusión de los geles de PVA con partículas magnéticas y los geles sin partículas magnéticas (blancos) tratados criogénicamente, se empleó un equipo de calorimetría diferencial de barrido modelo MDSC 2929, con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en un intervalo de temperatura de $0\text{-}200^{\circ}\text{C}$. El equipo se muestra en la Figura 29. Las gráficas se obtuvieron haciendo dos calentamientos y un enfriamiento. La cantidad de gel empleado para llevar a cabo el análisis varió de $9.2\text{-}10.9\text{ mg}$.

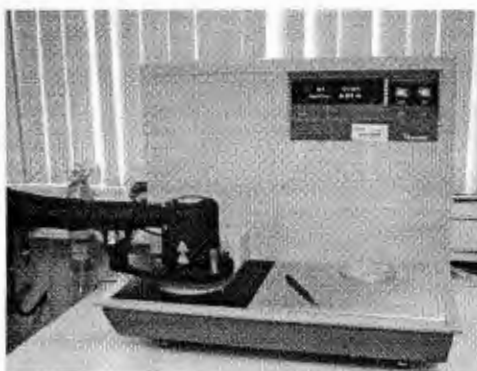


Figura 29. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

4.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la estabilidad térmica de los ferrogel obtenidos y la cantidad aproximada de material magnético en el ferrogel (magnetita), se empleó análisis térmico. El equipo utilizado fue un analizador térmico TA Instruments Q500 y se muestra en la Figura 30. El procedimiento que se siguió para la caracterización consistió en calentar la muestra a una temperatura controlada y a una velocidad constante para registrar los cambios en peso del ferrogel para eliminar la parte orgánica en la muestra y determinar el porcentaje de material residual (magnético) en el ferrogel. La medición se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura máxima de 600 °C con una velocidad constante de 10 °C/min.

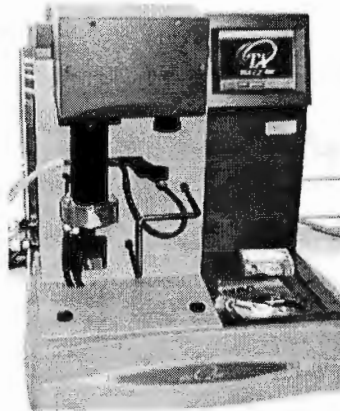


Figura 30. Analizador termogravimétrico (TGA)

4.5.6 Microscopía óptica

Cuando un haz de luz polarizada incide sobre un material semicristalino, éste experimenta una serie de fenómenos ópticos (transmisión, reflexión o difracción), como consecuencia de regiones cristalinas y amorfas. Tales fenómenos están relacionados con la morfología de la muestra observada.

Para el análisis por microscopía óptica de los geles, se cortaron películas delgadas de los geles en un criotomo, marca MICROM modelo HM505N, a una temperatura de

-30°C, el equipo se muestra en las Figuras 31 y 32. Las dimensiones de las películas fueron de 8 x 4 mm y un espesor de 10 µm. Por las condiciones del corte y su deposición inmediata entre portaobjetos de vidrio las muestras conservaron sus dimensiones y morfología intacta.



Figura 31. Criotomo MICROM HM505N

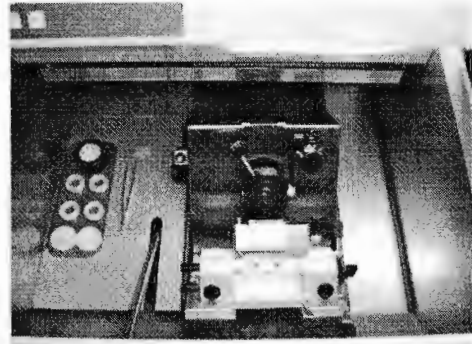


Figura 32. Criotomo, cámara de cortes.

Una vez obtenidos los cortes fueron observados en un microscopio óptico marca Olympus, modelo BX 60, provisto de una cámara digital Hitachi, como se muestra en la Figura 33. Las mediciones de tamaño de los aglomerados de las partículas se llevaron a cabo en el programa Imagen Pro Plus en donde se hizo un conteo representativo de aglomerados de cada campo de imagen.

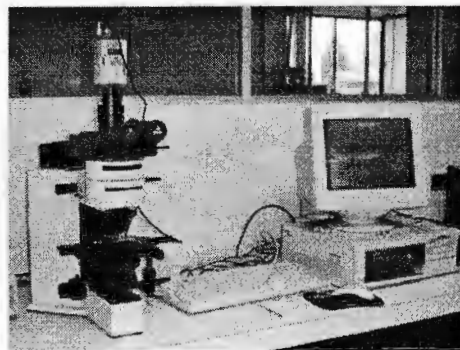


Figura 33. Microscopio óptico Olympus.

Capítulo 5

Discusión de Resultados

La presentación y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se divide, al igual que en el desarrollo experimental, en 4 etapas: en el primer punto se discuten los resultados de la síntesis y la caracterización de la fase magnética (magnetita) mediante XRD y VSM; en el punto número dos se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mediante VSM y TGA de los tres diferentes ferrofluidos preparados; en el tercer punto se discuten los resultados de los ferrogeles obtenidos por medio de la ruta química y caracterizados mediante XRD y VSM y como último punto se presentan los resultados obtenidos mediante XRD, VSM, DSC, TGA, MO, SEM para los ferrogeles obtenidos por medio de la ruta física.

5.1 Caracterización de la fase magnética (Magnetita)

Para llevar a cabo la caracterización de la magnetita empleada como material magnético dentro del gel polimérico en este trabajo de investigación, fue necesario emplear dos técnicas. La primera, difracción de rayos x, se empleó con la finalidad de corroborar la presencia de la magnetita en el material que se obtuvo del proceso coprecipitación química, descrito en el capítulo 4. En la Figura 34 se presenta el espectro de difracción de rayos X obtenido. Se puede observar la presencia de una sola fase cristalina, cuyos picos característicos corresponden a la magnetita y que están en concordancia con los picos correspondientes para un estándar obtenido de una base de datos.³⁶

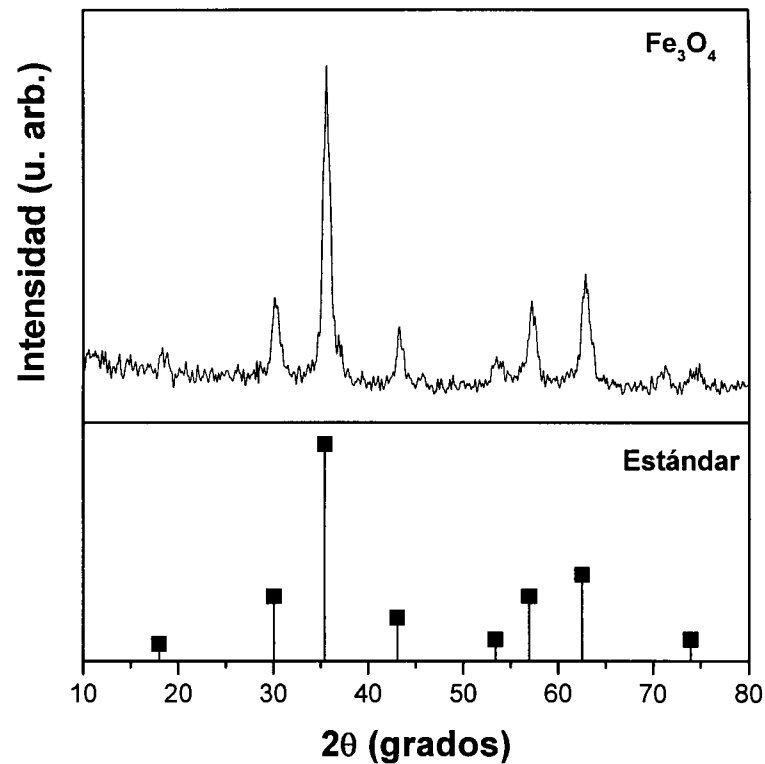


Figura 34. Espectro de difracción de rayos x para la magnetita (Fe_3O_4)

La segunda técnica de caracterización empleada fue magnetometría de muestra vibrante (VSM), ésta sirvió para estudiar el comportamiento magnético de la muestra y determinar la magnetización de saturación. En la Figura 35 se presenta la curva de histéresis obtenida, se observa que la magnetita tiene un comportamiento superparamagnético, es decir, con cero remanencia y cero coercitividad, este tipo de comportamiento es característico para partículas magnéticas con un tamaño menor a 20 nm.²⁸ Por otra parte la magnetización máxima alcanzada para la magnetita obtenida fue de 77.33 emu/g, este valor es menor al teórico reportado que es de 92 emu/g,³⁷ esta diferencia en los valores de magnetización se debe a efectos de tamaño de acuerdo con varios autores,³⁸⁻⁴⁰ la disminución, en algunos casos, en los valores de magnetización de saturación en partículas de tamaño nanométrico (cerca de los 10 nm) puede ser explicada con base en la gran diferencia que existe en el comportamiento de los espines que se encuentran en la superficie de cada partícula con respecto a los espines que se encuentran en el centro de las mismas. En el caso de las partículas de gran tamaño los espines no orientados en la misma

dirección del campo aplicado que se encuentra en la superficie son muy pocos en comparación con los espines que se encuentran en el centro de estas partículas y que si se encuentran orientados. En cambio, en los materiales nanométricos el área superficial de las partículas es tan grande que el valor neto de los espines (que se encuentran en la superficie) puede ser igual o mayor que el de los espines orientados (que se encuentran en el centro).

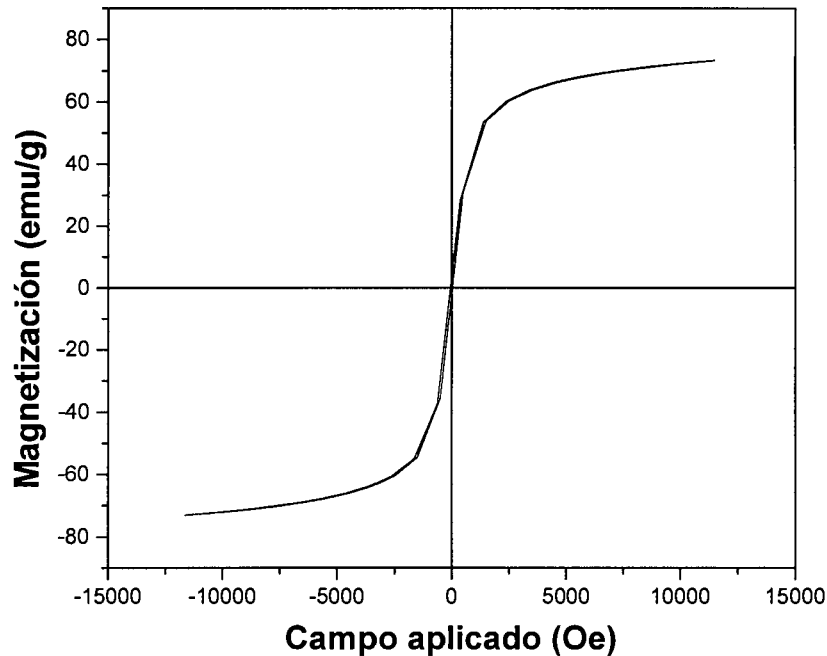


Figura 35. Curva de histéresis para la magnetita (Fe_3O_4)

5.2 Caracterización de fluidos magnéticos (ferrofluidos)

Los tres ferrofluidos preparados se caracterizaron mediante difracción de rayos X, magnetometría de muestra vibrante y análisis termogravimétrico, los resultados se presentan a continuación.

Los espectros de difracción de rayos X de la Figura 36 corresponden a los tres ferrofluidos preparados. Se puede observar la presencia de una sola fase correspondiente a la magnetita, no aparece ninguna otra fase adicional, lo cual nos indica que durante la preparación del ferrofluido, la temperatura empleada para este propósito no provocó la oxidación del material magnético original.

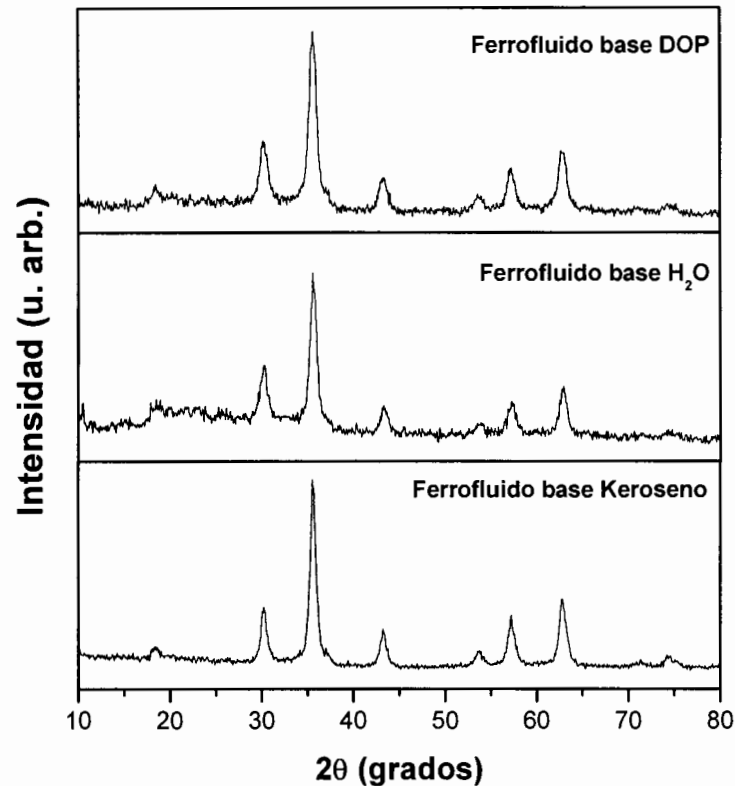


Figura 36. Espectros de difracción de rayos x de los ferrofluidos preparados.

Las curvas de histéresis para los tres ferrofluidos se presentan en la Figura 37. Se puede observar que todas las curvas tienen un comportamiento superparamagnético (cero remanencia y cero coercitividad). Los tres ferrofluidos tienen valores diferentes de magnetización de saturación máxima, para el ferrofluido base keroseno la magnetización fue de 11.026 emu/g, para el base DOP de 3.427 emu/g y para el base H₂O de 1.681 emu/g. Estas diferencias en los valores de magnetización se deben a dos fenómenos: el primero se refiere al porcentaje de carga magnética en cada uno de los ferrofluidos, tomando en cuenta que los ferrofluidos fueron preparados con diferente líquido portador se observó que la estabilidad de las partículas magnéticas en el ferrofluido base keroseno es mucho más eficiente, debido a esto el valor de magnetización es más elevado que para el caso de los ferrofluidos base DOP y H₂O.⁴¹ Y el segundo fenómeno que tiene contribución en las diferencias de los valores de magnetización es la densidad del

liquido portador empleado en cada ferrofluido, las densidades reportadas para el keroseno, el H₂O y el DOP, son 0.800g/mL, 0.985 g/mL y 1g/mL respectivamente.

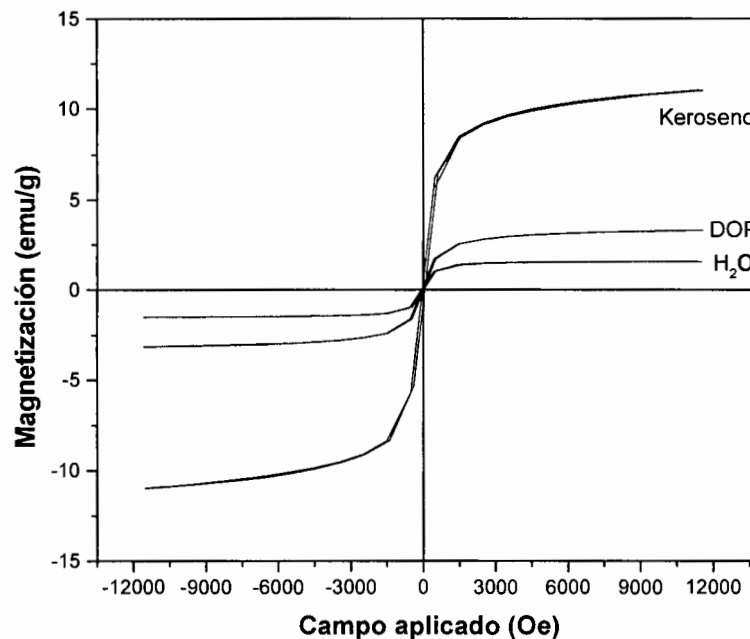


Figura 37. Curvas de histéresis para los ferrofluidos preparados.

Como se puede observar en las curvas de magnetización los tres ferrofluidos presentan respuesta magnética al campo aplicado, aunque existe una diferencia en la magnetización máxima para los casos del ferrofluido base H₂O y DOP con respecto al keroseno, esto debido a la cantidad de partículas magnéticas que se encuentran presentes en el medio. La cantidad de magnetita presente en cada ferrofluido se pudo determinar mediante análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 38 se presentan las curvas de TGA para los tres ferrofluidos. Todos presentan pérdidas de peso considerables; para el ferrofluido base H₂O se presenta una pérdida de alrededor del 95%, hasta la temperatura de 117°, después hay poca variación en el peso, quedando un residuo del 5% correspondiente a la carga magnética presente en el ferrofluido. El ferrofluido base keroseno perdió peso hasta la temperatura de 187° en un porcentaje del 76.15% en peso, después de esta temperatura la variación en la pérdida fue muy poca, quedando un residuo del 23.85%. Y finalmente para el ferrofluido plastificado (base DOP) la pérdida en peso

fue de 91.8% cuando la temperatura alcanzó los 298°, después ya no perdió peso la muestra quedándose con un residuo de material magnético de 8.22%.

Dichos resultados de análisis termogravimétrico, soportan las diferencias en los valores de magnetización de los ferrofluidos ya explicados anteriormente.

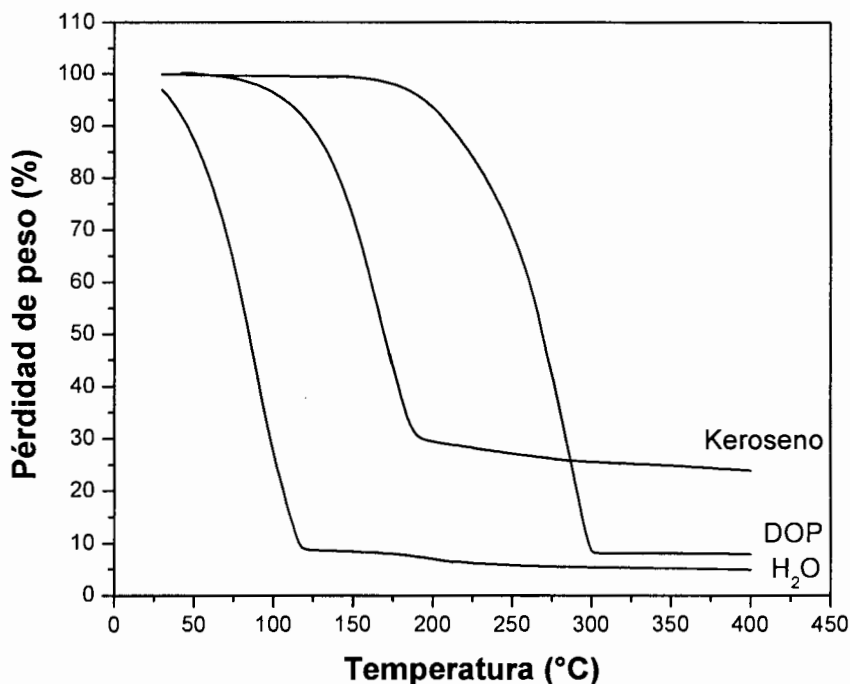


Figura 38. Termogramas para cada ferrofluido.

5.3 Caracterización de ferrogel por la ruta química

La caracterización de los geles obtenidos por esta ruta se llevó a cabo mediante rayos X, magnetometría de muestra vibrante (VSM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.3.1 Caracterización por difracción de rayos X (XRD)

Para el caso de los geles blancos se presenta en la Figura 39 el espectro de difracción de rayos X obtenido de un gel de PVA con glutaraldehído al 50%, en donde se puede observar la presencia de una sola fase cristalina, cuyos picos

característicos corresponde al PVA y se encuentran localizados a 19.8° y 40.6° , la presencia de estos picos nos indica que el alcohol polivinílico es un polímero semicristalino debido a la fuerte interacción intermolecular entre las cadenas del PVA y los enlaces de hidrógeno.

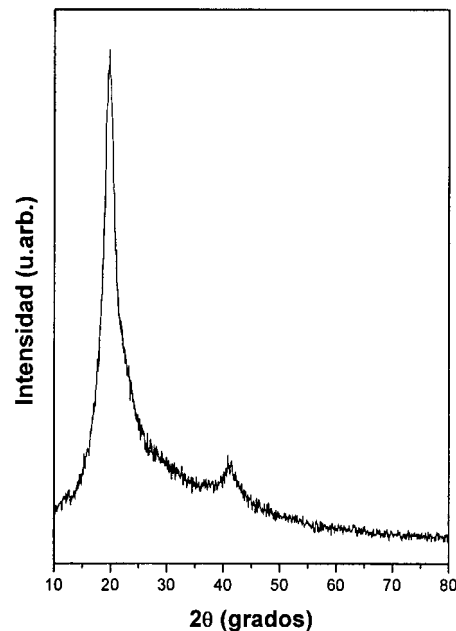


Figura 39. Espectro de difracción de rayos x para un gel de PVA-GA al 50%.

En la Figura 40 se presentan los espectros de difracción de rayos x para los ferrogel de PVA, con diferente concentración de glutaraldehido y concentración de ferrofluido constante, en donde se puede observar la fase cristalina correspondiente al PVA, así como una segunda fase, representada por un pico creciente a 35.56° que corresponde a la magnetita, para el caso de este ferrogel se puede concluir que el pico creciente que se observa a 35.56° corresponde a la magnetita representada con un (*) como ya se discutió en la Figura 34.

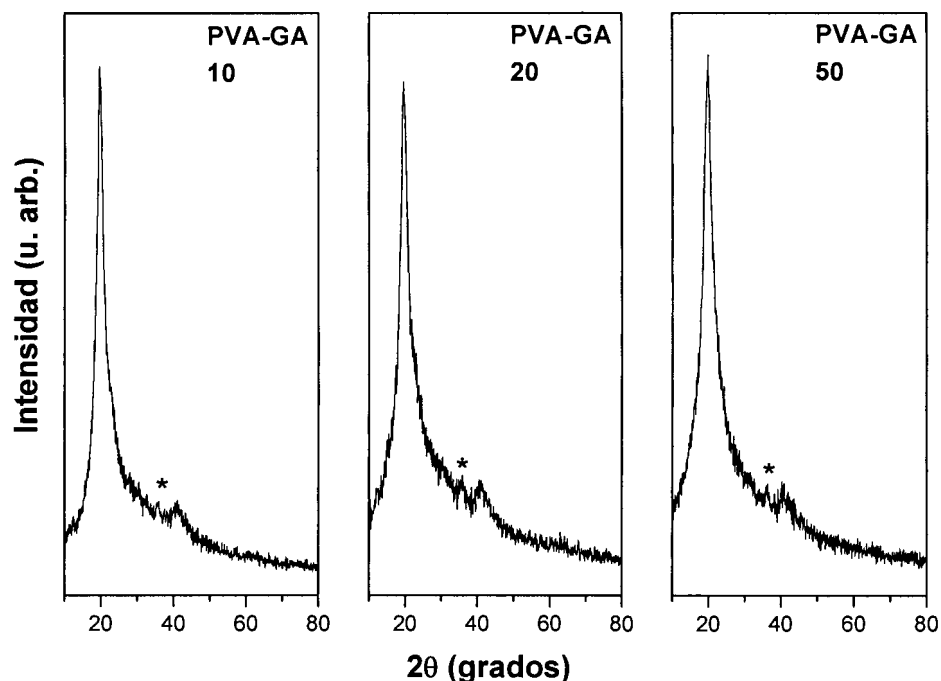


Figura 40. Espectros de difracción de rayos x para los ferrogels de PVA-GA y ferrofluido.

5.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 41 y 42 se presentan las fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) para los geles obtenidos mediante la ruta química, para una composición PVA-GA al 10%. En ambas muestras se pueden observar la presencia de aglomerados de partículas de magnetita con un tamaño menor a $2\ \mu\text{m}$, además la distribución observada de éstos es homogénea en el polímero. Para el caso de la Figura 42, se visualiza mejor la presencia de las partículas magnéticas que constituyen los aglomerados debido a la resolución empleada para registrar la micrografía, la resolución fue de 25000X.

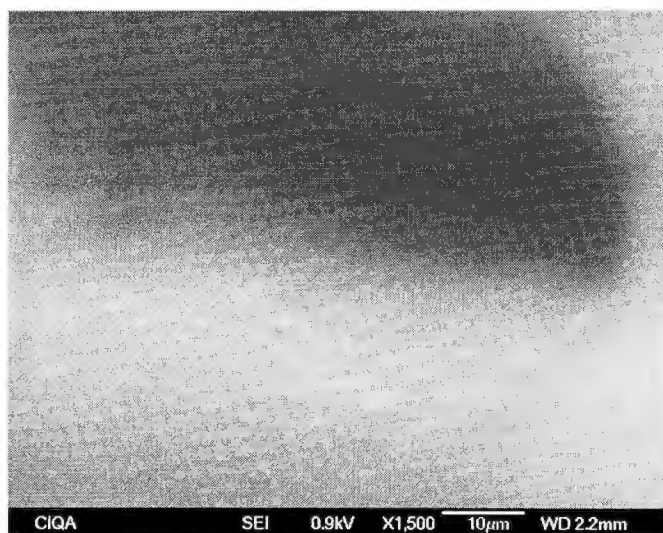


Figura 41. Fotografía de un ferrogel de PVA-GA al 10% con ferrofluido.

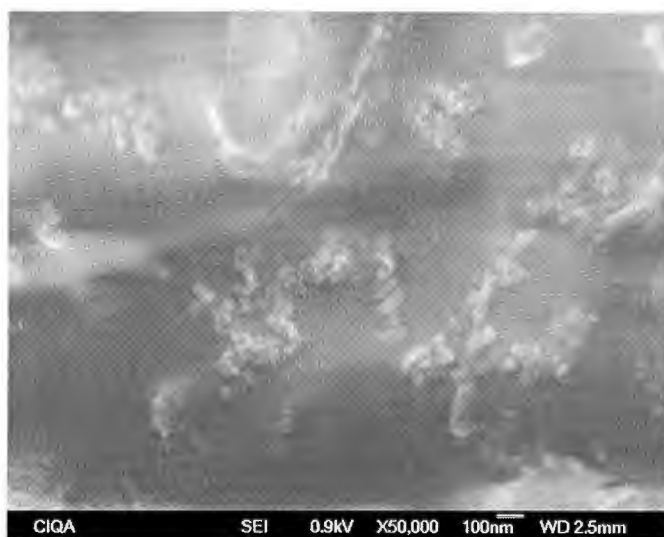


Figura 42. Fotografía de un ferrogel de PVA-GA al 10% con ferrofluido.

5.3.3 Caracterización por magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Para determinar la respuesta magnética de los ferrogel obtenidos mediante la ruta química se empleó la técnica de magnetometría de muestra vibrante. En la Figura 43 se presentan las curvas de histéresis obtenidas para los ferrogel con diferente composición de PVA-GA con ferrofluido. De esta figura es posible

determinar que el comportamiento magnético de todas las muestras analizadas corresponde con el de los materiales superparamagnéticos, es decir, su curva de magnetización no presenta histéresis debido a que los espines de los electrones de los átomos que conforman al ferrogel se alinean en la misma dirección del campo magnético aplicado en función de su intensidad y su sentido.⁴² La magnetización máxima de los ferrogel fue de 3.76, 3.12 y 2.58 emu/g para las muestras con una composición de PVA-GA al 50%, 20% y 10% respectivamente. La diferencia en los valores de magnetización para las tres muestras analizadas se encuentra en un intervalo aproximado de 1 emu/g, debido a esto no es posible asociar esta diferencia a la concentración de agente reticulante empleado para llevar a cabo el entrecruzamiento del PVA. Por tanto dicha diferencia se atribuye a que las muestras tomadas para el análisis provienen de diferentes secciones del gel que poseen diferente concentración de partículas magnéticas.

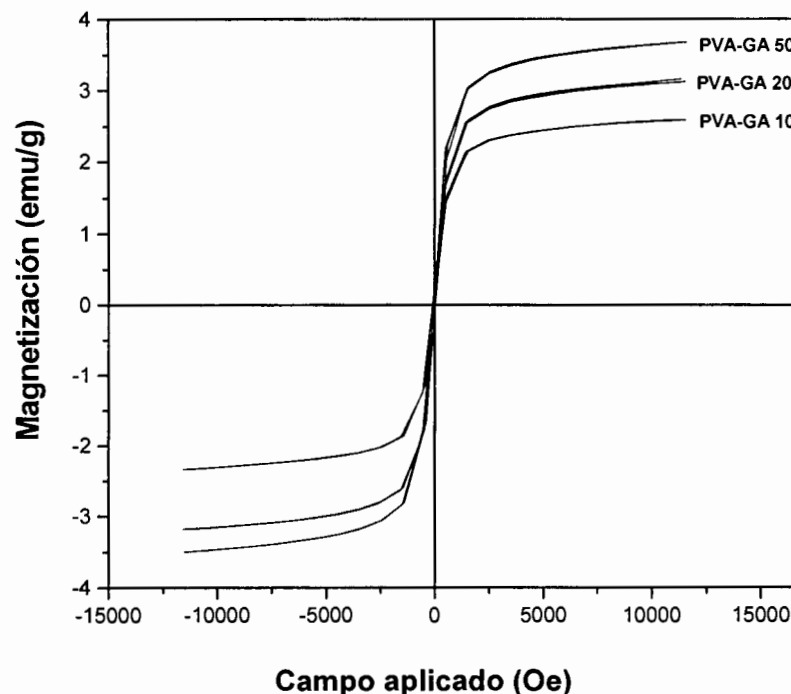


Figura 43. Curvas de histéresis para un ferrogel de PVA-GA con ferrofluido.

Los resultados obtenidos mediante la ruta química fueron satisfactorios, las fotografías de SEM muestran la presencia de aglomerados de partículas magnéticas y se puede observar una buena distribución de éstos, así como también se puede

observar que el comportamiento de todas las muestras fue superparamagnético. Sin embargo, una de las características físicas que no se esperaba encontrar en estos geles era que fueran rígidos y poco flexibles, por tanto, tratando de obtener un material que fuera moldeable y flexible se optó por utilizar la segunda ruta propuesta que permitiera obtener estas características, se seleccionó la técnica “congelamiento-descongelamiento” (freezing-thawing), también conocida como método de entrecruzamiento físico.

5.4 Caracterización de ferrogeles por la ruta física

Durante la obtención de los geles por la ruta física se observó que al término de los tratamientos criogénicos, los geles presentaban una ligera segregación de DMSO. Una vez iniciada la caracterización de los materiales se pudo observar que algunos resultados que se obtenían no eran muy claros, es decir, no se podían interpretar, principalmente las curvas de magnetización. Por lo que se determinó que la presencia de este solvente era la causa principal de que se obtuvieran curvas de magnetización difíciles de interpretar. Para eliminar el solvente se hicieron lavados a cada uno de los geles en H₂O destilada, al menos 5 veces y por último se sumergieron los geles por separado y se dejaron reposando por 24 horas para asegurar la completa remoción del exceso de DMSO.

En la Figura 44 se muestra una curva de histéresis obtenida de un ferrogel antes de hacer los lavados, ésta no tiene la forma característica de un material magnético, de acuerdo a otros trabajos, el comportamiento observado se debe a dos causas principales: a la contribución diamagnética del solvente y al portamuestras utilizado.⁴³ Después del lavado al removerse el exceso de DMSO, la curva de histéresis cambia por completo, como se presenta en la Figura 45, se puede observar claramente que el comportamiento corresponde a un material superparamagnético, la magnetización máxima alcanzada fue de 0.45 emu/g, éste valor es bajo debido a la poca cantidad de material magnético en el ferrogel.

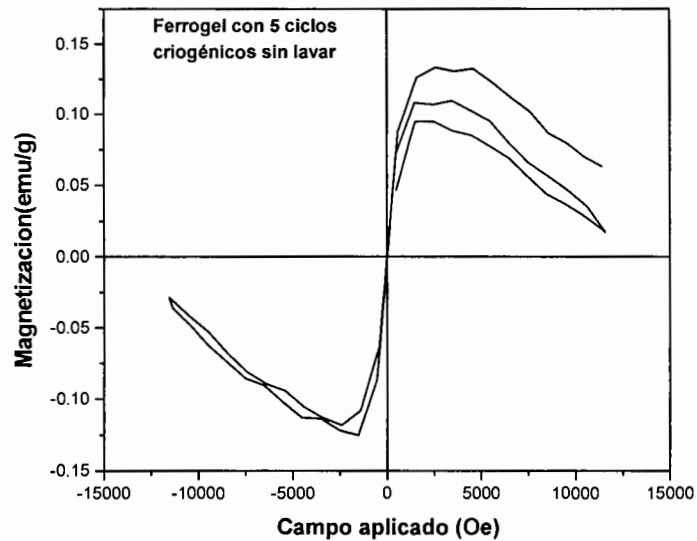


Figura 44. Curva de histéresis para un ferrogel con 5 ciclos criogénicos sin lavar.

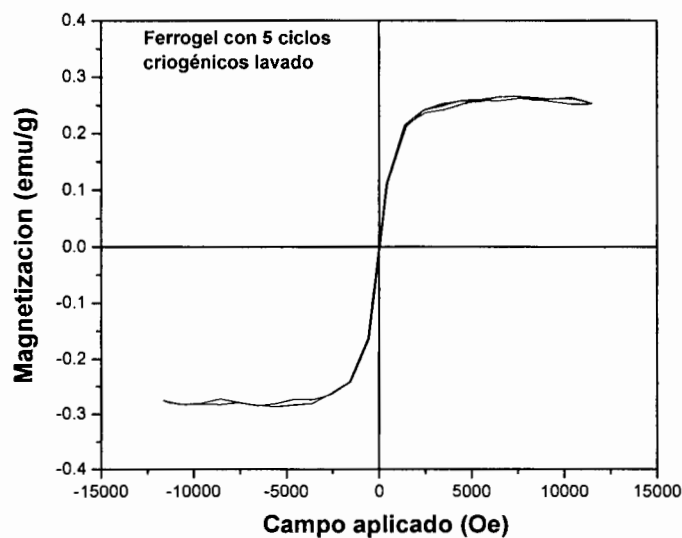


Figura 45. Curva de histéresis para el mismo ferrogel lavado.

5.4.1 Caracterización por difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X, se utilizó para determinar las fases presentes en los materiales preparados. Primero se obtuvo el patrón de difracción del PVA en polvo que se muestra en la Figura 46, donde podemos observar que se presentan tres picos característicos localizados a 19.8 , 22.9 y 40.6° ,⁴⁴ lo cual indica que el PVA es un polímero con cierto grado de cristalinidad. El PVA es normalmente semicristalino

debido a la fuerte interacción intermolecular entre las cadenas de PVA y los enlaces de hidrógeno. La intensidad de los picos de difracción y el tamaño de los cristales están determinados por el número de cadenas de PVA que están unidas.⁴⁵

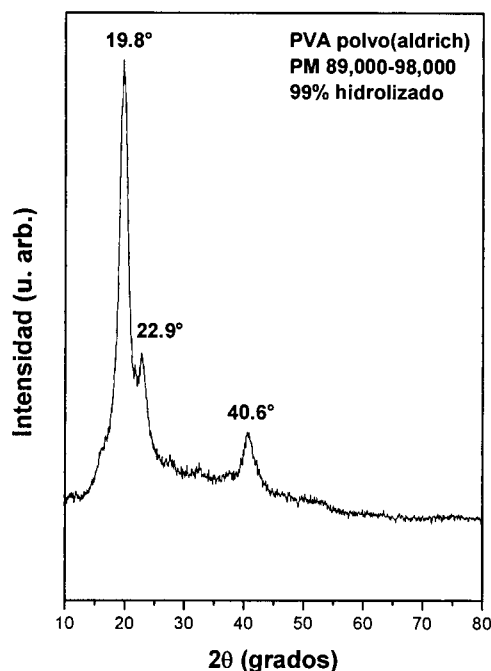


Figura 46. Espectro de rayos X para el PVA en polvo.

Los patrones de difracción de los geles blancos obtenidos a 1, 3 y 5 ciclos criogénicos se presentan en la Figura 47. Para todos los geles se observan los 3 picos característicos del PVA ya discutidos en la Figura 46. Los ciclos criogénicos provocan un entrecruzamiento físico mediante enlaces de H-H inter e intramoleculares, lo cual hace que las cadenas de PVA se unan y, por consiguiente, el polímero empiece a cristalizar en ciertas zonas preferenciales. No se observa una influencia clara de los ciclos criogénicos en la forma o intensidad de los patrones de difracción.

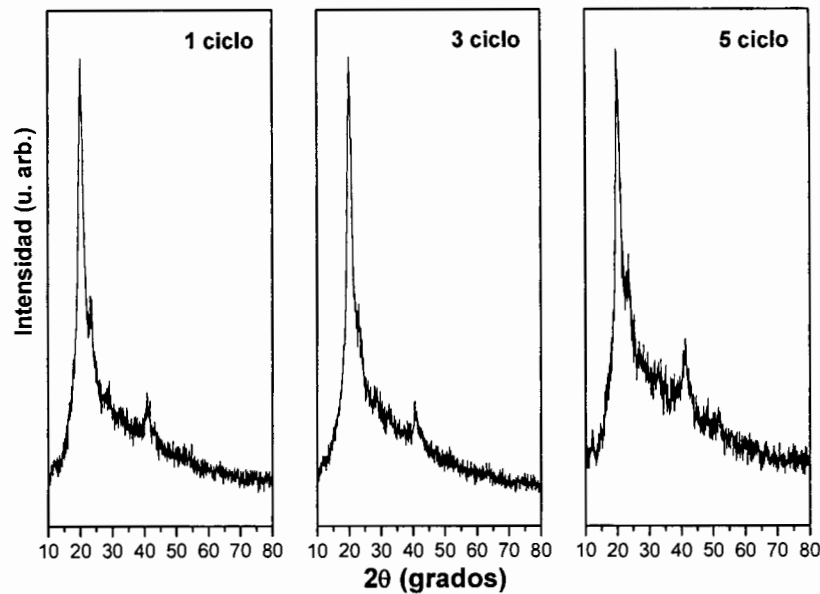


Figura 47. Espectros de rayos X para los geles blancos obtenidos a 1,3 y 5 ciclos.

Mediante los patrones de difracción es posible determinar el % de cristalinidad de cada gel (X_c), esto se hizo empleando el programa EVA que se encuentra en el equipo de difracción, en el cual se midieron las áreas bajo la curva de cada uno de los espectros. Para determinar los porcentajes de áreas amorfas y áreas cristalinas presentes en cada uno de los geles, se empleó la siguiente fórmula:

$$\%X_c = \frac{\text{Area cristalina}}{\text{Area amorfa} + \text{Area cristalina}} * 100$$

Los valores de $\%X_c$ obtenidos fueron de 64, 67 y 69 para los geles con 1, 3 y 5 ciclos criogénicos respectivamente. Estos resultados indican que la cristalinidad del PVA aumenta con el número de ciclos criogénicos, comportamiento ya reportado para sistemas obtenidos mediante esta técnica.²⁴

Para el caso de los ferrogel obtenidos a 1, 3 y 5 ciclos criogénicos, los patrones de difracción de estas muestras se presentan en la Figura 48. Se observan en cada muestra los picos característicos del PVA y la presencia de un pico localizado a aproximadamente 35.5° , marcado con un (*) que corresponde al pico principal de la magnetita. El pico principal del PVA localizado a 19.8° , es más ancho y menos

intenso que el observado en los geles blancos, esta diferencia se debe a que las partículas de magnetita se encuentran entre las cadenas del PVA, lo cual debilita la interacción molecular entre éstas y por consiguiente una disminución en el grado de cristalinidad.^{46,47} Al igual que en los geles blancos, se calculó el %Xc de cada ferrogel, los valores encontrados fueron de 58, 58 y 58% para las muestras obtenidas a 1, 3 y 5 ciclos criogénicos. Estos valores del porcentaje de cristalinidad de los ferrogeles, en comparación con los valores encontrados para los geles blancos, corroboran la influencia de las partículas magnéticas en la cristalinidad de los materiales obtenidos.

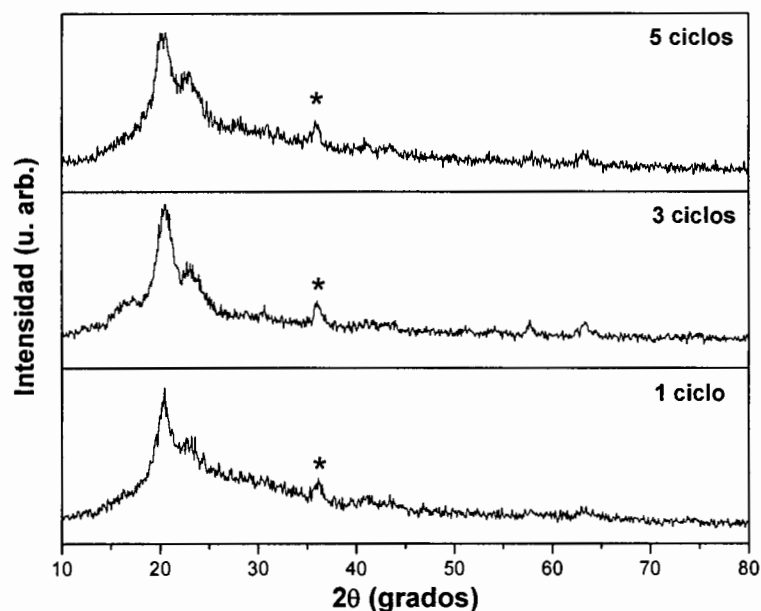


Figura 48. Espectros de rayos X para los ferrogeles obtenidos a 1,3 y 5 ciclos.

5.4.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para determinar los cambios de fase en función de la temperatura se utilizó la calorimetría diferencial de barrido, con ésta técnica fue posible determinar transiciones endotérmicas y exotérmicas, tales como la temperatura de cristalización, la de fusión y la de transición vítrea. Para poder observar dichas transiciones se realizó un primer calentamiento para borrar el historial térmico aplicado al material

con el posterior enfriamiento fue posible obtener la temperatura de cristalización, y por último se aplicó un segundo calentamiento a la muestra en donde se puede observar la temperatura de transición vítrea.

De los termogramas obtenidos por análisis térmico para los geles blancos y los ferrogel se determinó que los cambios de fases presentes en las muestras fueron similares. En las Figuras 49 y 50 se presentan los termogramas para un gel blanco y un ferrogel obtenidos a un solo ciclo criogénico. En ambos casos se observa una endoterma de fusión durante el primer ciclo de calentamiento, después al enfriar el material se presenta una exoterma de cristalización, finalmente durante el segundo ciclo de calentamiento se observan una temperatura de transición vítrea y una endoterma de fusión una vez que se ha borrado la historia térmica del polímero. Este mismo comportamiento se observó para las otras muestras.

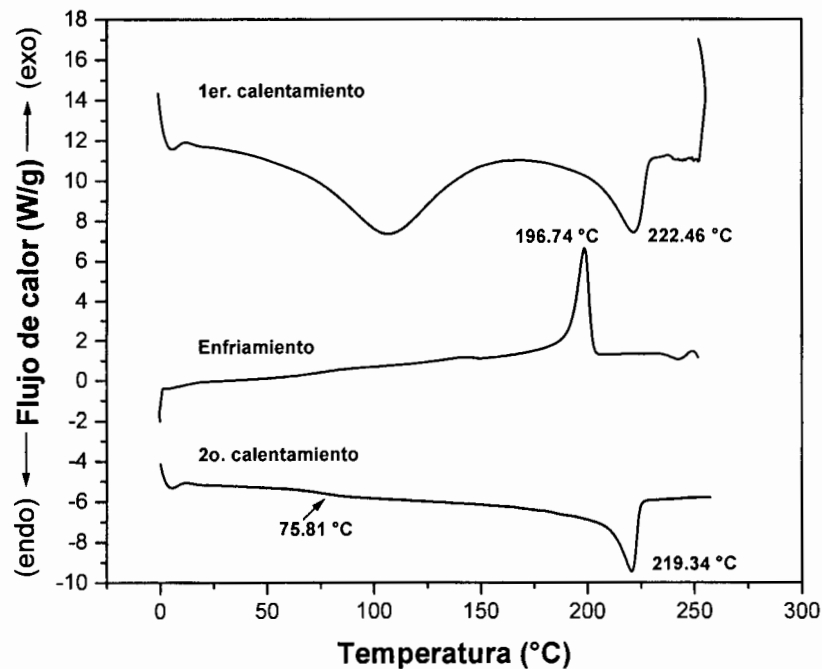


Figura 49. Termograma de DSC para el gel blanco con 1 ciclo criogénico.

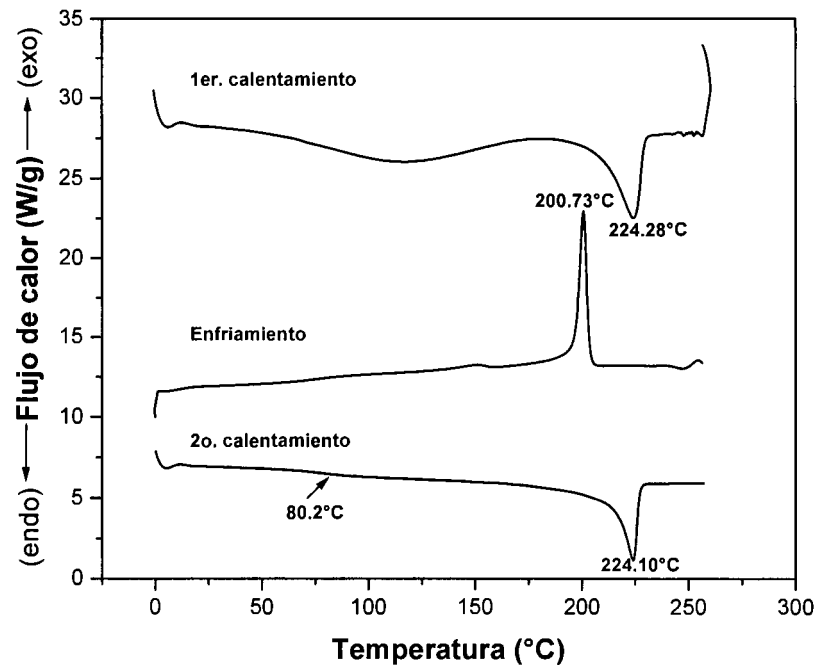


Figura 50. Termograma de DSC para el ferrogel con 1 ciclo criogénico.

En la Tabla 9 se presenta la recopilación de los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m) obtenidas para los geles blancos y los ferrogeles a diferentes ciclos criogénicos. Los valores de T_g de los geles blancos están en el intervalo de 75 – 75.8 °C, este valor se incrementa para el caso de los ferrogeles en aproximadamente entre 5 y 6 °C. Este incremento en el valor de la T_g , se atribuye a que en los ferrogeles las partículas magnéticas actúan como restricciones para la movilidad de las cadenas poliméricas, debido a esto, la T_g se ve afectada y se mueve a temperaturas mayores.⁴⁸

Respecto a los valores de la temperatura de cristalización (T_c) observados, estos son menores para el caso de los geles blancos (196.7 – 197.7°C), mientras que para los ferrogeles se aprecia un incremento de aproximadamente entre 4 y 5°C. Este comportamiento se atribuye a que las partículas magnéticas actúan como agentes nucleantes, estos elevan la temperatura de cristalización, ésto ha sido reportado extensamente para otros polímeros semicristalinos como el PET y el Nylon⁴⁹.

En lo que respecta a la temperatura de fusión (T_m) se puede observar un incremento de la misma manera que se observa para la temperatura de

cristalización, esto debido a que, según la literatura la temperatura de fusión, es la energía requerida para destruir el orden cristalino que se ha generado en el material, por tanto siguiendo dicha definición, si la temperatura de cristalización se mueve a temperaturas mayores es de esperar que la temperatura de fusión también presente el mismo incremento.

Tabla 8. Valores de las temperaturas obtenidas para cada transición térmica en las muestras.

| Muestra | Tc (°C) | Tg (°C) | Tm (°C) |
|-----------------------|---------|---------|---------|
| Gel blanco 1 C | 196.74 | 75.81 | 219.34 |
| Gel blanco 3C | 197.21 | 75.21 | 219.75 |
| Gel blanco 5C | 197.70 | 75 | 220.59 |
| Ferrogel 1C | 200.73 | 80.2 | 224.10 |
| Ferrogel 3C | 201.26 | 81.3 | 224.15 |
| Ferrogel 5C | 201.69 | 79.8 | 224.63 |

5.4.3 Caracterización por magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El comportamiento magnético de los ferrogel con 1, 3 y 5 ciclos de congelamiento-descongelamiento se presenta en la Figura 51. Se observa que todas las muestras son superparamagnéticas, es decir con cero remanencia y cero coercitividad. Los valores de la magnetización máxima disminuyen con el número de ciclos, no hay una explicación para este cambio ya que los ciclos únicamente provocan que los ferrogel físicamente se vayan entrecruzando. Lo que si tiene influencia en la disminución de la magnetización, es la cantidad de material magnético presente en cada ferrogel, que de acuerdo a la parte experimental se utilizó siempre la misma concentración. Para determinar con mayor exactitud la concentración de Fe en cada muestra se utilizaron las técnicas de absorción atómica y análisis termogravimétrico. Los resultados para las concentraciones de Fe y los valores de magnetización obtenidos se presentan en la Tabla 10, donde se puede

observar que la concentración de Fe obtenida por absorción atómica en el ferrogel con 1 ciclo fue de 0.43%, después este valor disminuye hasta 0.36% para el ferrogel con 5 ciclos. Respecto al análisis de TGA, el valor del residuo resultante después de calentar el ferrogel con 1 ciclo hasta una temperatura 600°C fue de 2.35%, este valor disminuyó para el ferrogel de 5 ciclos a 0.81% de carga magnética. Los valores presentados en la tabla, soportan que la cantidad de magnetita presente en los ferrogeles es la única responsable de los valores de la magnetización de cada muestra.

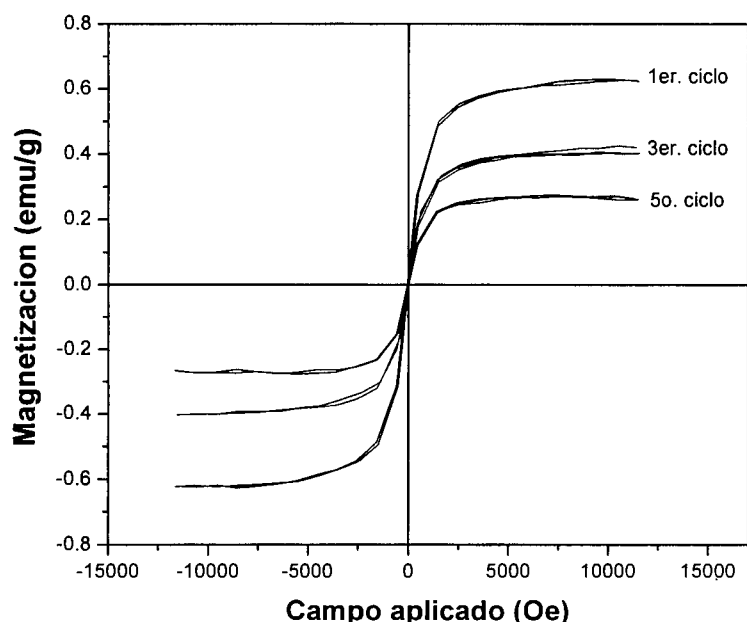


Figura 51. Curvas de histéresis para los ferrogeles con 1,3 y 5 ciclos criogénicos.

Tabla 9. Valores de % en peso, % de Fe y magnetización encontrados en los ferrogeles.

| Muestra | % en peso determinado por TGA | % de Fe determinado por AA | Valores de magnetización máxima (emu/g) |
|-------------------|-------------------------------|----------------------------|---|
| Ferrogel 1 ciclo | 2.35 | 0.43 | 0.623 |
| Ferrogel 3 ciclos | 0.97 | 0.38 | 0.402 |
| Ferrogel 5 ciclos | 0.81 | 0.36 | 0.262 |

5.4.4 Caracterización por microscopía óptica (MO)

La presencia de los aglomerados de partículas magnéticas en los ferrogel fue estudiada por microscopía óptica. Se tomaron fotografías a diferentes aumentos y se contaron los aglomerados, aproximadamente se hicieron 300 conteos por muestra. En la Figura 52 se presentan las fotografías para el ferrogel con un ciclo criogénico tomadas a 50x (a) y a 400x (b). En ambas muestras se observan aglomerados de diferentes tamaños que están distribuidos en toda la matriz de PVA, la mayor parte de estos tienen un tamaño entre 1 y 3 μm como se observa en el histograma (figura 52c) obtenido a partir de la fotografía a 400X.

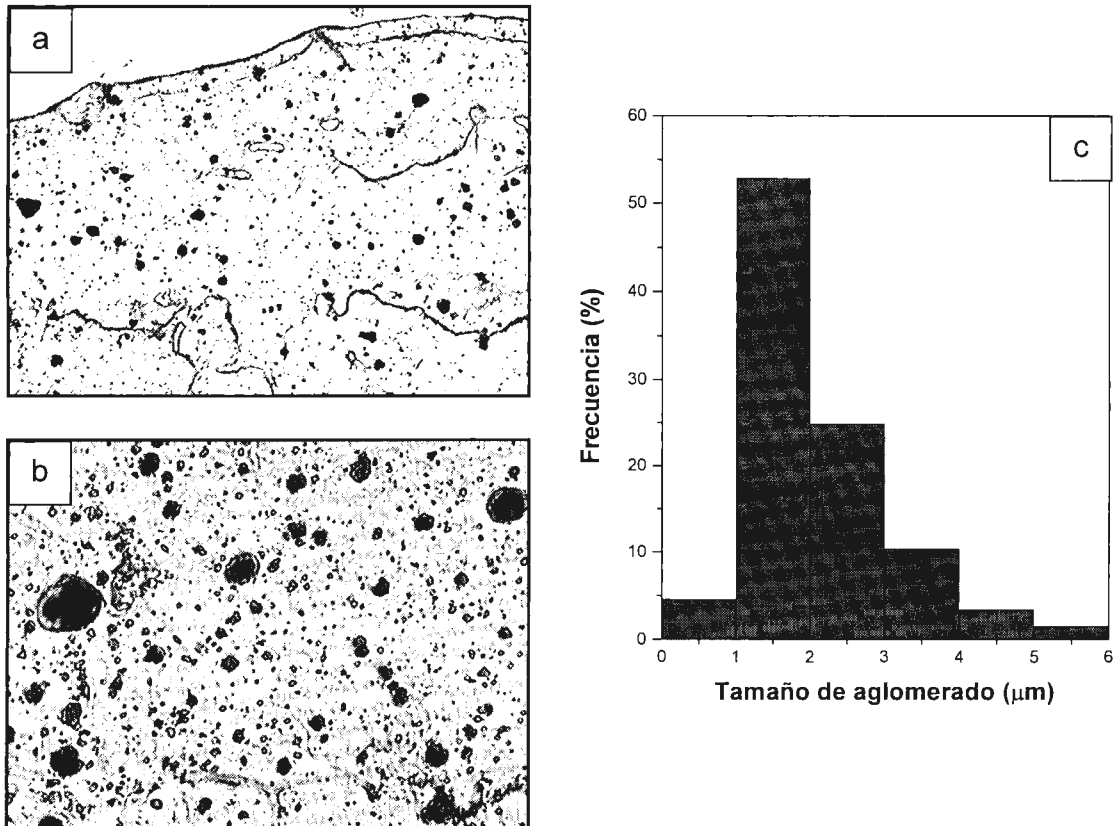


Figura 52. Fotografías de MO para el ferrogel con 1 ciclo, a 50X (a), 400X (b) y el histograma de la distribución de tamaños de los aglomerados (c).

Para los ferrogel a 3 y 5 ciclos criogénicos, las fotografías de microscopía óptica y sus respectivos histogramas se presentan en las Figuras 53 y 54. Se observa la misma distribución de los aglomerados, los tamaños de estos son muy similares con un tamaño promedio entre 1 y 3 μm .

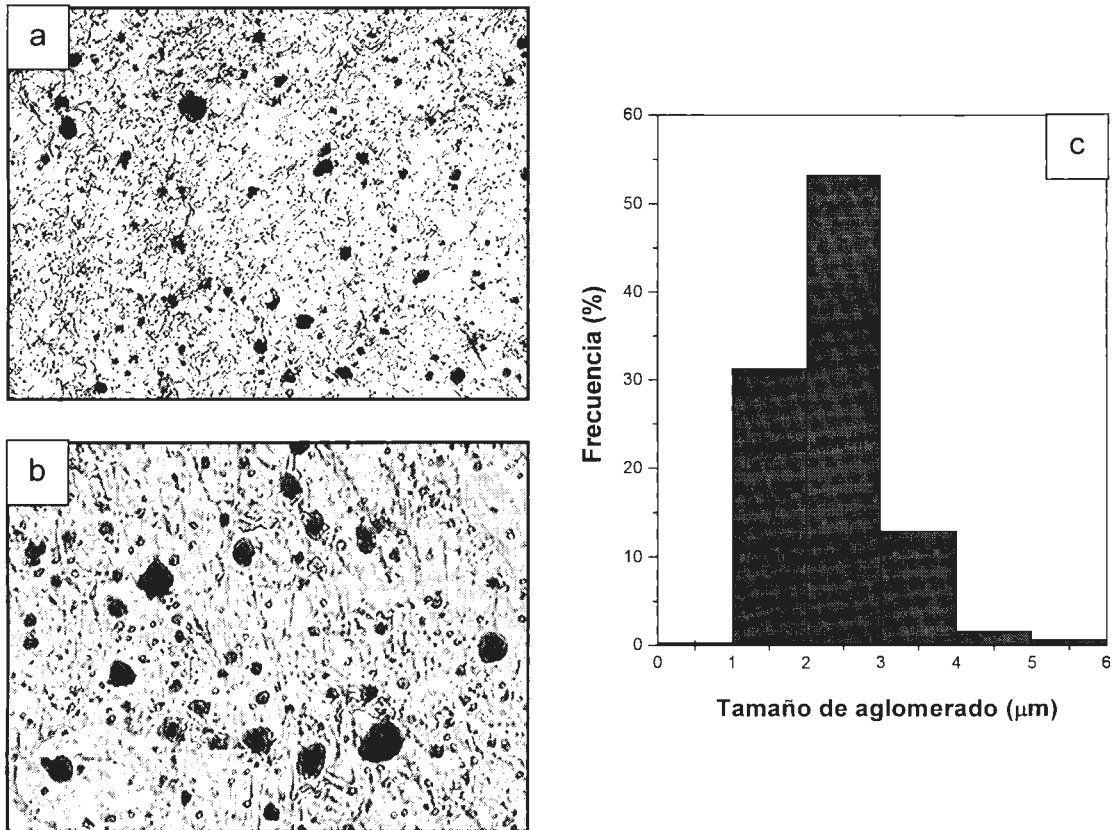


Figura 53. Fotografías de MO para el ferrogel con 3 ciclos, a 50X (a), 400X (b) y el histograma de la distribución de tamaños de los aglomerados (c).

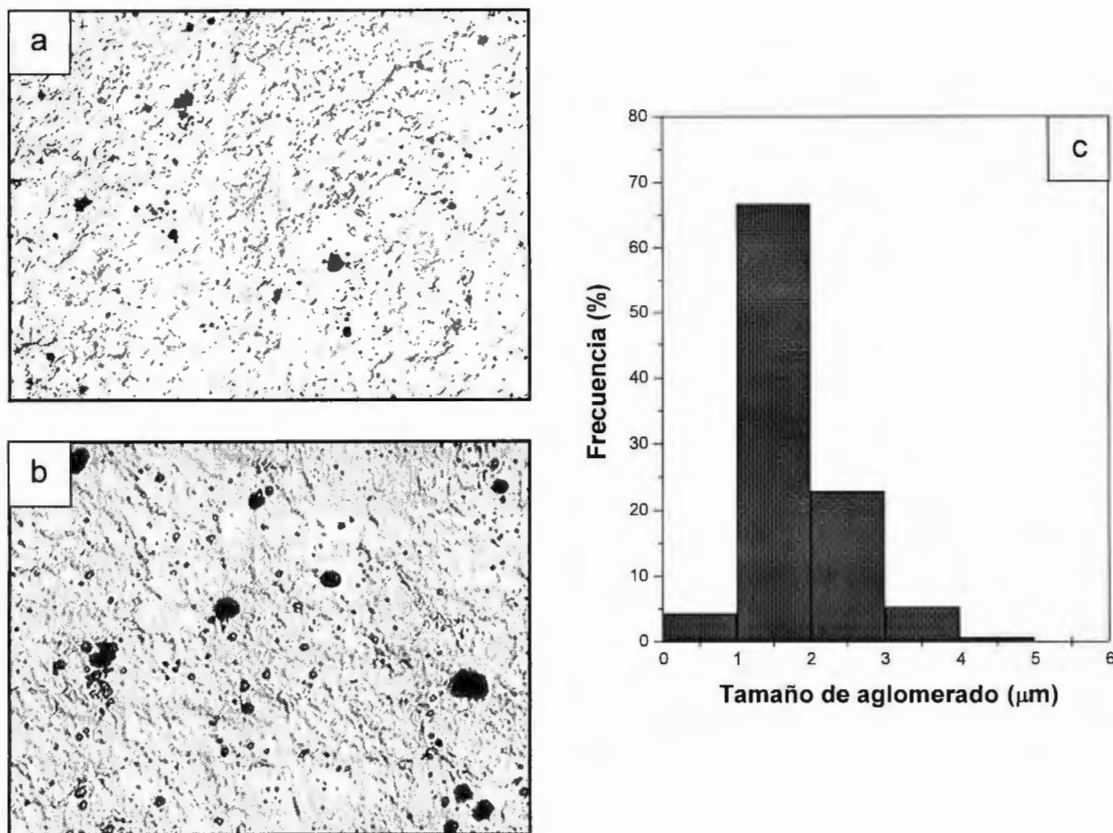


Figura 54. Fotografías de MO para el ferrogel con 5 ciclos, a 50X (a), 400X (b) y el histograma de la distribución de tamaños de los aglomerados (c).

5.4.5 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Ya que por la técnica de MO no fue posible estudiar la morfología de los geles blancos y los ferrogeles, se decidió usar la microscopía de barrido para este fin, ya que ésta técnica tiene una resolución mayor. La micrografía para un gel blanco con 1 ciclo criogénico se presenta en la Figura 55, en esta se observa que el gel tiene poros, lo que era de esperarse debido al método de preparación. El tamaño de los poros está en un intervalo menor a $1 \mu\text{m}$ y no hay una distribución ni un tamaño homogéneo.

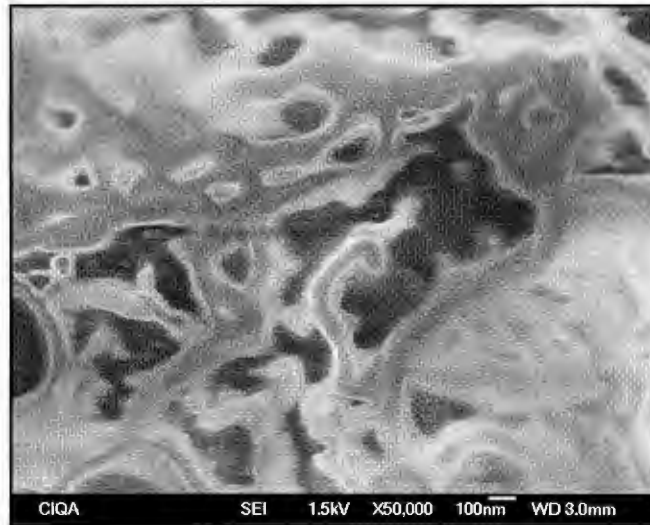


Figura 55. Micrografías de SEM para el gel blanco con 1 ciclo.

Para el caso de los ferrogel, las micrografías obtenidas para las muestras con 1 y 5 ciclos criogénicos se presentan en las Figuras 56 y 57 respectivamente. Se observa que la morfología del material es diferente a la del gel blanco, debido a la presencia de los aglomerados de las partículas magnéticas. Las micrografías fueron tomadas en la zona de los aglomerados y se puede ver que estos están formados por partículas recubiertas por el PVA. Para el caso del ferrogel con un ciclo se puede observar el límite entre la matriz de PVA (esquina inferior derecha de la micrografía) y los aglomerados de partícula formados, cuyos tamaños están alrededor de 200 nm. Para el ferrogel de 5 ciclos, la morfología no es diferente, se presentan los mismos aglomerados de partículas recubiertas por el PVA en el mismo intervalo de tamaños.

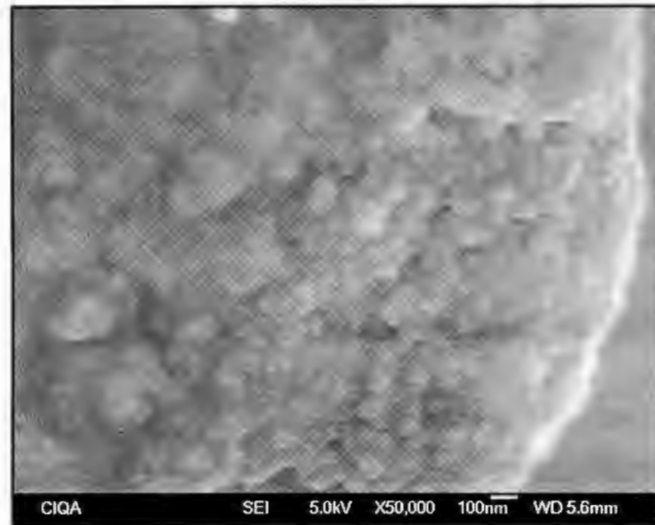


Figura 56. Micrografías de SEM para el ferrogel con 1 ciclo criogénico.

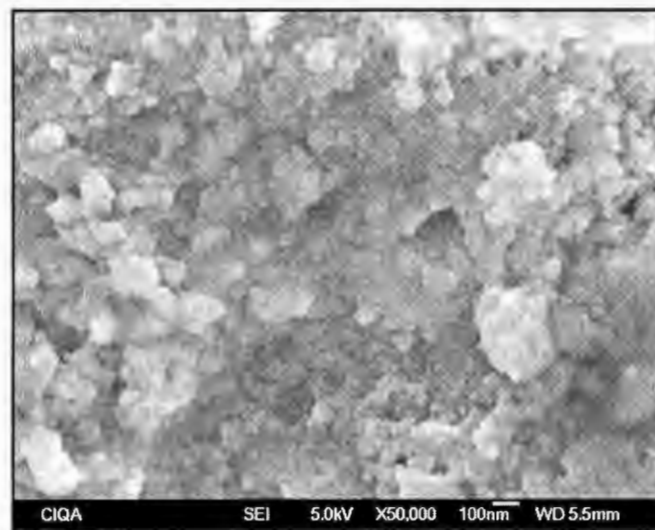


Figura 57. Micrografías de SEM para el ferrogel con 5 ciclos criogénicos.

Capítulo 6

Conclusiones

Con base en los objetivos planteados en este trabajo de tesis y al análisis de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

Se lograron obtener geles mediante las dos rutas propuestas. Por la ruta química se obtuvo un ferrogel rígido y quebradizo; y por la ruta física mediante ciclos criogénicos un ferrogel moldeable y flexible.

El estudio mediante difracción de rayos X para los geles obtenidos mediante la ruta física mostró que los ciclos criogénicos provocan un entrecruzamiento físico de las cadenas de alcohol polivinílico lo cual lleva a un ligero incremento en el porcentaje de cristalinidad calculado para los geles blancos mientras que para los ferrogeles disminuyó.

Los termogramas obtenidos para los ferrogeles preparados mediante tratamientos criogénicos mostraron que la temperatura de transición vítrea (T_g) aumentó debido a que existe una restricción en la movilidad de las cadenas por la presencia de las partículas magnéticas. Las cuales también actuaron como agentes nucleantes produciendo un incremento en la temperatura de cristalización (T_c).

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica mostraron que los ferrogeles obtenidos mediante ciclos criogénicos están formados por aglomerados de partículas magnéticas con un tamaño entre 1 y 3 μm distribuidos en la matriz de PVA.

Los ferrogel mostraron un comportamiento superparamagnético en todas las muestras analizadas, comportamiento que es típico en un material con tamaños de partícula tan pequeño, fenómeno que para las aplicaciones de este tipo de materiales es ideal.

Las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de los ferrogel obtenidos por la ruta química y la ruta física tuvieron comportamientos muy similares, sin embargo la apariencia y consistencia física de los ferrogel obtenidos mediante tratamientos criogénicos presentaron los mejores resultados debido a que se buscaba obtener un material que fuera flexible y moldeable, características fundamentales para la aplicación de este tipo de geles poliméricos.

Trabajo a futuro

1) Preparación de ferrogel variando la cantidad de partículas magnéticas y utilizando alcohol polivinílico de diferentes pesos moleculares y diferentes grados de hidrólisis.

2) Estudio de las propiedades reológicas y mecánicas de los ferrogel.

3) Preparación de un fluido magnético que sea compatible con el DMSO utilizado como solvente, lo cual permitiría tener las partículas magnéticas mejor dispersas y evitar la formación de aglomerados.

Referencias

- 1 Gandhi MV. Thompson BS Smart materials and structures, Chapman and Hall London (1992).
- 2 Jhunu Chatarjee, Yousef Haik, Ching-Jen Chen, Journal of Applied Polymer Science, vol. 91, no. 5 3337-3341 (2004)
- 3 D. Paneva, O. Stoilova, N. Manolova, I. Rashkov, e-polymers, No. 60, 1-11 (2004).
- 4 A. Elaissari and V. Bourrel, J, Magn. Mater. 225, 151 (2001).
- 5 Jian Jin, T. Iyoda, Ch. Cao, Y.Song, L. Jiang, D.B. Zhu, Angew. Chem 113, no. 11, 2193-2196 (2001).
- 6 Jian Jin, T. Iyoda, Ch. Cao, Y.Song, L. Jiang, D.B. Zhu, Angew. Chem 113, no. 11, 2193-2196 (2001).
- 7 R. Hernández, A. Sarafian, D. López, C. Mijangos, Polymer, 46, 5543-5549 (2004).
- 8 D. Lopez, I. Cendoya, F. Torres, J. Tejada, C. Mijangos, J. of Applied Polymer Science, 82, 3215-3222 (2001).
- 9 T. Tanaka, Science, 218, 467 (1982).
- 10 Y. Osada Et.al Trends in Polym. Sci. 2,2 (1994).
- 11 A. S. Hoffman, Macromol Symp, 98, 645 (1995).
- 12 A. Susuki, Adv. Polym. Sci., 110, 193 (1993).
- 13 www.dcchem.co.Kr/english/product/p-petr8.html
- 14 Douglas M. Considine, P.E. Glenn D. Considine, Encyclopedia of chemistry, Fourth edition, Van Nostrand Reinhold.
- 15 Hans-Georg Elias, Macromolecules, Tomo 1: Structure and properties, Tomo 2: Synthesis and materials, Plenum Press, N.Y. and London.
- 16 V. Sáenz, E. Hernández, and L. Saenz Angulo, Revista Iberoamericana de polimeros 4/1, 21-91 (2003).
- 17 J. Rault, A. Lucas, R. Neffat, and M. M. Pradas, Macromolecules 30, 7866-7873 (1997).
- 18 Chisti M. Hassan and Nikalaos A. Pepas "Long term morphological changes in freeze-thawed PVA hidrogels". Proceeding of the American Chemical Society, Division of polymers materials 473-474, Boston, Mas (1998).

- 19 V. I. Lozinsky and M. Plieva. "Poly vinyl alcohol cryogels employed as matrices for cell immobilization. Overview of recent research and developments", *Enzyme and microbial Technology*, 23, 227-242 (1998).
- 20 A. Susuki, *Advanced polymer Science*. 110, 193 (1993).
- 21 Rosenweig. R. E. *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, England
- 22 Ruben Saldivar-Guerrero, Reinhard Richter, Ingo Rehberg, Nuri AKSC, G. R. Fernandez, *Applied Physics* (1995).
- 23 L. A. García-Cerda, P. J. Reséndiz-Hernández, O. S. Rodríguez-Fernandez. *J. of Alloys and Compounds*, 362, 1-2. 182-184 (2004).
- 24 R. Hernández, D. López, C. Mijangos. *Revista de plasticos modernos*, 91, 596. (2006)
- 25 D. Szabo, G. Szeghy and M. Zrínyi. *Macromolecules* 31, 6541-6548 (1998).
- B. D. Culity. *Introduction to magnetic materials*, Addison-wesley Pub. Co. Reading, MA. (1972).
- 26 R. L. Comstock, *Introduction to magnetism and magnetic recording*. Wiley, N. Y. (1999).
- 27 K. R. Demarest, *Engineering electromagnetics*, Prentice Hall, NJ, USA (1998).
- 28 D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, 8 1770, (1996).
- 29 Saldivar, R.G.; Tesis doctoral: "obtención de fluidos magnéticos y caracterización de su comportamiento magnetoreológico"; CIQA (2004)
- 30 Dana, E. S. "Tratado de mineralogía". Ed. Continental, edición, 535, (1998).
- 31 Kaiser, R. and Miskolczy, G. "magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetic particles". *Journal of Applied Physics* 41, 3, 1064, (1970).
- 32 J. P. Sibila, *Materials characterization and chemical analysis*, VCH Pub., New York, (1988).
- 33 <http://www.physics.hull.ac.uk/magnetics/Research/Facilities/VSM/vsm.html>
- 34 S. P. Bhathnagar, R. E. Rosenwelg, *J. Magn. Magn. Mater.*, 149, 198, (1995).
- 35 D.A.Skoog, J.J.Leary, *Principle of intrumental Análisis*, Fourth edition, Sauders Collage Pub., Forth Worth. J.P.; Sibila, *Materials Characterization and Chemical Análisis*, VCH Pub., New York, (1992).
- 36 JCPDS, *Internacional Center for Powder Diffraction Data*, Swarthmore, pa, 1989; card n° 19-629
- 37 Valenzuela, R.; "magnetic Ceramics"; Cambridge University Press Great Britain (1994).
- 38 Tang, Z. X., Sorenson, C. M., Klabunde, K. J.; *Physics Review Letters*; 67 4857, (1991).

- 39 Sankaranarayanan, V. K. and Gajbhiye, N. S.; *Journal of physic Condensed Matter*; 4 4857, (1992).
- 40 Vestal, C. R. and Zhang, Z. J.; *Journal of the American Chemical Society* 125 9828-9833, (2003).
- 41 Berkovski, B.M., "Magnetic fluids engineering applications", Oxford University.
- 42 Liu,Ch.,Rondione,J.and Zhang,Z.J.;*Pure Applied Chemistry*; 7237-45, (2000)
- 43 Pierre A. Dresco, Vladimir S. Zaitsev, Richard J. Gambino, Benjamín Chu, *Langmuir*, 15 (6), 1945-1951, (1999).
- 44 H. Lin,Y.Watanabe,M.Kimura,K.Habanusa,H.Shirai,J.A.*Polymer Science*, vol 87, 1239-1247 (2003)
- 45 P.D.Hong,J.H.Chen,H.L.Wu,*J.Appl.Polymer Sci.*,69, 2477, (1998).
- 46 Cristina Castro, Jose Ramos, Angel Millan, Jose Gonzalez Calbet and Fernando Palacio, *Chem. Mater.*,12, 3681-3688, (2000).
- 47 X. F. Qian, J. Yin, Y. F. Fang, Q. H. Lu, Z. K. Zhu, J. Lu, *Journal of Applied Polymer Science.*, 82, 2744, (2001).
- 48 Z. H. Mbhele, M. G. Salemane, C. G. C. E. Van Sittert, J. M. Nedeljkovic, V. Djokovic, and A. S. Luyt. *Chem. Mater.*, 15, 5019-5024, (2003).
- 49 *J. Polym. Sci. A 1*, 2013 (1963), *Polymer handbook*, Ed. Hanser Verlag, pp 227 y 245 (1966), *J. Appl. Poly. Sci*, 36,387(1988).