



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

“Síntesis de nanocompuestos magnéticos de matriz polimérica”

CASO DE ESTUDIO

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

Especialización en Química Aplicada

Opción:

Procesos de Transformación de Plásticos

Presentada por:

I.M. Perla Janet Reséndiz Hernández

Asesor:

Dr. Luis Alfonso García Cerda

Saltillo, Coahuila

Septiembre de 2004



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

“Síntesis de nanocompuestos magnéticos de matriz polimérica”

Presentada por:

I.M. Perla Janet Reséndiz Hernández

como requisito parcial para obtener el grado de:

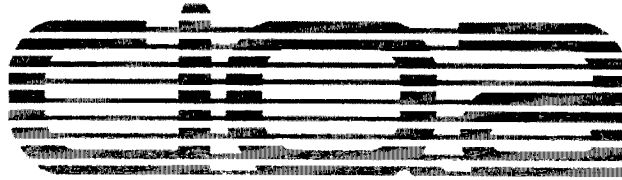
Especialización en Química Aplicada

Opción:

Procesos de Transformación de Plásticos

Ha sido dirigida por:

Dr. Luis Alfonso García Cerda



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

A través del jurado examinador hace constar que el caso de estudio titulado:

“Síntesis de nanocompuestos magnéticos de matriz polimérica”

Presentado por:

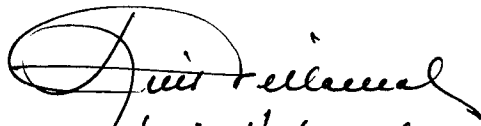
I.M. Perla Janet Reséndiz Hernández

Ha sido aceptado como requisito parcial para obtener el grado de:

Especialización en Química Aplicada

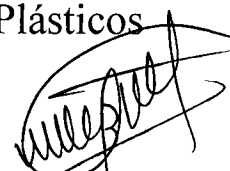
Opción:

Procesos de Transformación de Plásticos


Luis Villarreal

Presidente




Dr. Luis E. Elizalde

Vocal

Agradecimientos

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (*CIQA*) por permitirme cursar la especialidad en Química Aplicada opción: Procesos de transformación de plásticos en sus instalaciones y por todas sus facilidades brindadas.

A mi asesor el *Dr. Luis Alfonso García Cerda*, por ser parte primordial de mi formación profesional, gracias una vez mas por ayudarme a conseguir un nuevo logro académico.

A todo el personal académico y compañeros de especialidad.

DEDICATORIA

*A mi **Familia** por todo su apoyo, por hacer de mí quien he llegado a ser hasta ahora y por siempre alentarme a seguir adelante.*

*A **Oscar** por estar junto a mí siempre y en cada momento importante de mi vida. Gracias por ser mi apoyo incondicional mi amor.*

*A **Mis amigas** por estar conmigo cuando las he necesitado, gracias por su inmenso apoyo.*

Índice

	Página
1. Introducción	1
2. Revisión bibliográfica	3
2.1. ¿Qué es la Nanotecnología?	3
2.2. Nanocompuestos magnéticos	4
2.3. Clasificación de materiales magnéticos nanoestructurados	5
2.4. Técnicas de caracterización para nanocompositos magnéticos	7
2.4.1. Difracción de rayos X (XRD)	7
2.4.2. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	9
2.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	10
2.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	13
2.5. Teoría de magnetismo	15
2.5.1 Magnetismo	15
2.5.2 Campo magnético	15
2.5.3. Inducción magnética	16
2.5.4. Permeabilidad y susceptibilidad magnética	17
2.6. Parámetros magnéticos	18
2.6.1. Anisotropía	18
2.6.2. Dominio magnético	19
2.6.3. Ciclo de histéresis	20
2.7. Tipos de magnetismo	21
2.7.1. Diamagnetismo	21
2.7.2. Paramagnetismo	22
2.7.3. Ferromagnetismo	23
2.7.4. Antiferromagnetismo	24
2.7.5. Ferrimagnetismo	24
2.7.6. Superparamagnetismo	25

3. Estado actual del conocimiento	26
3.1. Nanoingeniería de materiales compuestos	26
3.2. Incorporación de partículas inorgánicas y clusters	27
3.3. Incorporación de partículas sin modificar	27
3.4. Ferrofluidos (materiales nanoestructurados del tipo A)	28
3.5. Encapsulación de partículas dentro de una coraza polimérica (materiales nanoestructurados del tipo B)	33
3.5.1. Crecimiento in-situ de partículas inorgánicas dentro de una matriz polimérica	36
3.6. Distribución de partículas magnéticas dentro de una matriz polimérica (Materiales nanoestructurados del tipo C)	38
3.7. Mezclas de material magnético con polímero (materiales nanoestructurados del tipo D)	43
4. Áreas de oportunidad	45
4.1. Fluidos magnéticos conteniendo nanopartículas	45
4.2. Nanoestructuras usadas como dispositivos de magnetoresistencia gigante (GMR)	46
4.3. Industriales	48
4.4. Médicas	49
4.5. Militares y aeroespaciales	50
4.6. Telecomunicaciones	50
5. Conclusiones y recomendaciones	52
6. Referencias	53

1. Introducción

En los últimos años, la investigación en el ramo de los polímeros tiene una tendencia a regresar al estudio de la química de este tipo de materiales, con el propósito de desarrollar materiales poliméricos con propiedades específicas, un ejemplo es el caso de los polímeros que responden a ciertos estímulos como a un campo eléctrico o a un campo magnético.

Los nanocompuestos magnéticos de matriz polimérica son uno de estos materiales que han despertado interés debido a sus novedosas propiedades. Este tipo de material está constituido por partículas magnéticas de tamaño nanométrico (10 a 100 nm), generalmente óxidos ferrimagnéticos, inmersas en una matriz de otro material no magnético, como pueden ser algunos polímeros, que permiten mantener y a veces eficientizar sus propiedades magnéticas.

Los nanocompuestos magnéticos tiene un gran potencial de aplicación en la industria de grabación para el almacenamiento de información y en la industria de la refrigeración. Estos también han sido usados para imágenes de color (toner), ferrofluidos, catalizadores, bioprocesado, sensores, liberadores de medicamentos, interruptores, generadores y otras aplicaciones electrónicas. Los nanocompuestos magnéticos sintetizados con partículas de óxido de hierro embebidas en matrices poliméricas se ha encontrado que pueden ser magnetos transparentes con importantes propiedades eléctricas y ópticas.

Los efectos del tamaño de partícula dominan las propiedades magnéticas de los nanocompuestos y este efecto es más evidente cuando el tamaño de partícula decrece. Los materiales con fases nanométricas y nanocompuestos se caracterizan por tener un tamaño de partícula muy fino (< 50 nm) lo que ha creado un gran interés en años recientes a nivel industrial debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas únicas.

Los nanocompuestos magnéticos en los cuales las nanopartículas magnéticas están dispersas en una matriz no magnética se ha encontrado que poseen características magnéticas completamente diferentes de su contraparte en bulto. La reducción de tamaño modifica el orden magnético en estos materiales. Los composites magnéticos pueden ser preparados mediante el aislamiento de las regiones magnéticas en matrices no magnéticas mediante la

precipitación de algunas soluciones sólidas. La totalidad del comportamiento magnético del nanocomposito puede ser paramagnético o superparamagnético. Controlando el comportamiento magnético mediante el ajuste de los parámetros de síntesis, estos materiales tienen la posibilidad de ser diseñados con propiedades específicas.

En este trabajo se presenta una revisión detallada de diversos aspectos referentes a la síntesis de nanocompositos magnéticos de matriz polimérica. Se muestra como este tipo de materiales están clasificados de acuerdo a su constitución nanoestructurada, aquellas técnicas que sirven para estudiar la estructura, morfología y propiedades magnéticas de estos. Finalmente se mencionan los trabajos más representativos sobre la síntesis de los nanocompositos magnéticos y algunos ejemplos sobre su aplicación en la actualidad.

2. Revisión bibliográfica

2.1. ¿Qué es la Nanotecnología?

La nanotecnología es la creación y utilización de materiales, dispositivos y sistemas a través del control de la materia a una escala nanométrica que se lleva a cabo a nivel atómico, molecular y supramolecular. La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a estos niveles para generar estructuras grandes con una organización molecular fundamentalmente nueva. Estas nanoestructuras construidas mediante bloques, entendido desde el principio como los objetos más pequeños hechos por el hombre y que exhiben novedosas propiedades físicas, químicas y biológicas. El propósito de la nanotecnología es enseñar a explotar estas propiedades y eficientar la manufactura y el empleo de estas estructuras¹.

El control de la materia en una nanoescala a menudo juega un papel importante en diversas disciplinas científicas como en la física, química, ciencia de materiales, biología, medicina, ingeniería y simulación computacional. Por ejemplo, se ha mostrado que los nanotubos de carbón son diez veces tan fuertes como el acero pero tiene un peso seis veces menor y que ciertas nanopartículas pueden localizar y matar las células cancerosas. Los sistemas a nanoescala tienen el potencial para fabricar transportes supersónicos a costos más bajos e incrementar la eficiencia computacional por millones de veces.

La nanotecnología es un término popular para la utilización y construcción de estructuras funcionales con al menos una característica dimensional medida en nanómetros. Tales materiales y sistemas pueden ser racionalmente diseñados para exhibir novedosas propiedades mencionadas anteriormente así como su procesabilidad por su tamaño. Cuando se presentan características estructurales intermedias en el punto entre átomos aislados y el material en bulto, en el rango de cerca de 10^{-9} a 10^{-7} m (1 a 100nm), los objetos exhiben atributos físicos substancialmente diferentes de aquellos que exhiben por cada átomo o material en bulto.

Las propiedades de la materia a nanoescala no son necesariamente previsibles de aquellas observadas a grandes escalas. Cambios importantes en el comportamiento son causados no solamente por modificaciones continuas de características con tamaños diminutos, pero

también por la aparición de fenómenos totalmente nuevos tales como limitación de tamaño cuántico, transporte de ondas, y la predominancia en fenómenos interfaciales.

Las propiedades de onda (mecánica cuántica) de los electrones incididos en la materia y las interacciones atómicas están influenciadas por la variación a escala nanométrica de la materia. Mediante la creación de estructuras de escala nanométrica, es posible controlar las propiedades fundamentales de los materiales como su temperatura de fusión, propiedades magnéticas, capacidad de carga e incluso su color, sin cambiar la composición química del material.

Las estructuras a nanoescala tales como las nanopartículas y nanocapas tienen muy alta relación de superficie con respecto al volumen, haciéndolos ideales para su uso en materiales compuestos, reacciones químicas, liberación de medicamentos y almacenaje de energía.

2.2. Nanocompósitos magnéticos

La motivación fundamental para la síntesis y estudio de los materiales magnéticos nanométricos es el cambio dramático en las propiedades que ocurre cuando la longitud crítica que gobierna algunos fenómenos (magnéticos, estructurales, etc.) es comparable a una nanopartícula o un nanocrystal. Las novedosas propiedades que exhiben los materiales magnéticos nanoestructurados derivan de las dimensiones nanométricas de los constituyentes magnéticos, de la abundancia de interfases y del grado de comunicación magnética, controlada por la cantidad de dispersión de las nanoestructuras dentro de la matriz no magnética^{2, 3}. Sus propiedades también se derivan de la relación área superficial contra volumen que existe en el compuesto⁴⁻⁸, las partículas llegan a ser tan pequeñas que esto genera que cada partícula se comporte como un magneto independiente⁹ y exhiba un fenómeno inusual como es el superparamagnetismo.¹⁰ Debido a sus propiedades físicas únicas, los nanocompósitos magnéticos tienen un alto potencial de aplicación en diversas áreas como almacenamiento de datos¹¹, imágenes a color¹², refrigeración magnética¹³, ferrofluidos¹⁴, clasificación de celdas¹⁵, diagnósticos médicos¹⁶, liberación controlada de medicinas¹⁷, etc. Para alcanzar el potencial completo de las atractivas aplicaciones tecnológicas, es altamente deseable unir los nanocompósitos magnéticos con su procesabilidad.

El comportamiento magnético de la mayoría de los sistemas de materiales es el resultado de la contribución tanto de las interacciones entre las partículas como de los efectos de tamaño. Buscando obtener una buena relación en este sentido, los nanocompósitos magnéticos han sido producidos en una amplia variedad de matrices como. Óxidos de silicio¹⁸, óxidos de aluminio¹⁹, vidrio poroso²⁰, vesículas²¹ y polímeros²²⁻³¹. Gran parte de las investigaciones se han enfocado al desarrollo de metodologías y procesos para la incorporación de nanopartículas magnéticas dentro de matrices poliméricas, debido a su excelente manejabilidad. En la preparación de materiales magnéticos de tamaño nanométrico un punto crucial es prevenir que las partículas formen aglomerados. La formación de las nanopartículas puede ser altamente regulada y controlada por una matriz polimérica, la cual actúa como un limitante espacial y como molde molecular para la mineralización inorgánica³²⁻³⁴.

Básicamente hay dos diferentes formas para la formación de un compuesto mineral-polímero^{35, 36}. La más simple es incorporando al polímero partículas inorgánicas preformadas, moliendo el material inorgánico y mezclándolo con el polímero. Un método alternativo es la síntesis *in-situ* de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. Ambos métodos presentan diferentes desventajas, en el primer método las partículas no se distribuyen homogéneamente dentro de la matriz polimérica por lo que se presentan aglomeraciones y su distribución de tamaños no puede ser controlada. En el segundo método, el material compuesto, generalmente obtenido en forma de esferas o de gel, por lo general no exhibe buenas propiedades mecánicas (compactación, dureza, rigidez) y no son fáciles de procesar desde un punto de vista práctico.³⁷

2.3. Clasificación de materiales magnéticos nanoestructurados

El comportamiento magnético de muchos sistemas realizables experimentalmente es el resultado de contribuciones de las interacciones y del efecto del tamaño. Para las propiedades estructurales, la clasificación de materiales de acuerdo a su dimensionalidad es muy útil³⁸; sin embargo, para sistemas magnéticos, un esquema alternativo es sugerido. La Figura 1 muestra esquemáticamente cuatro clasificaciones de materiales magnéticos nanoestructurados variando desde la no interacción de partículas (tipo A) en las cuales la magnetización está determinada

estrictamente por los efectos de tamaño, para nanoestructuras de granos finos, en los cuales las interacciones dominan las propiedades magnéticas. Dos formas de cada uno de estos tipos están indicadas: el material ideal del tipo A es el tipo en el cual las partículas están separadas y puede ser tratado sin interacción. Los ferrofluidos, en los cuales moléculas grandes de surfactante provee la separación de partículas, se encuentran en un subgrupo de los materiales del tipo A. En las partículas del tipo B, la presencia de una coraza puede ayudar a prevenir las interacciones entre partícula-partícula. En muchos casos las corazas están formadas vía oxidación y pueden ser magnéticas por ellas mismas. Formas intermedias incluyen partículas ultrafinas con una morfología tipo coraza (tipo C) en los cuales dos materiales químicamente diferentes están combinados. Los nanocompósitos del tipo C consisten de partículas magnéticas distribuidas en toda una matriz, y las interacciones magnéticas están determinadas por la fracción volumica de las partículas magnéticas y el carácter de la matriz. Los materiales del tipo D pueden estar en una fase única, en la cual el material cristalino y el no cristalino son químicamente idénticos, o pueden ser de fases múltiples.

La correlación entre la nanoestructura y las propiedades magnéticas sugiere una clasificación de la morfología de las nanoestructuras. A través de otros esquemas que han sido propuestos³⁸, la siguiente clasificación está diseñada para enfatizar los mecanismos físicos responsables del comportamiento magnético. En un extremo estos sistemas de partículas aisladas con diámetros a nanoescala los cuales están denotados por materiales del tipo A. Estos sistemas sin interacción derivan sus únicas propiedades magnéticas estrictamente del tamaño reducido de los componentes, sin contribución de las interacciones entre las partículas.

En el otro extremo se encuentran los materiales en bulto con una estructura a nanoescala del tipo D en los cuales una fracción significativa por encima del (50%) del volumen de la muestra está compuesta de límites de grano e interfaces. En contraste a los sistemas del tipo A, las propiedades magnéticas aquí están dominadas por las interacciones. La longitud de la escala de las interacciones pueden abarcar muchos granos³⁹ y es críticamente dependiente del carácter de la interfase. El dominio de las interacciones y los límites de grano en las nanoestructuras del tipo D significa que el comportamiento magnético no puede ser predicho simplemente por la aplicación de teorías para materiales policristalinos los cuales reducen la longitud de las escalas.⁴⁰

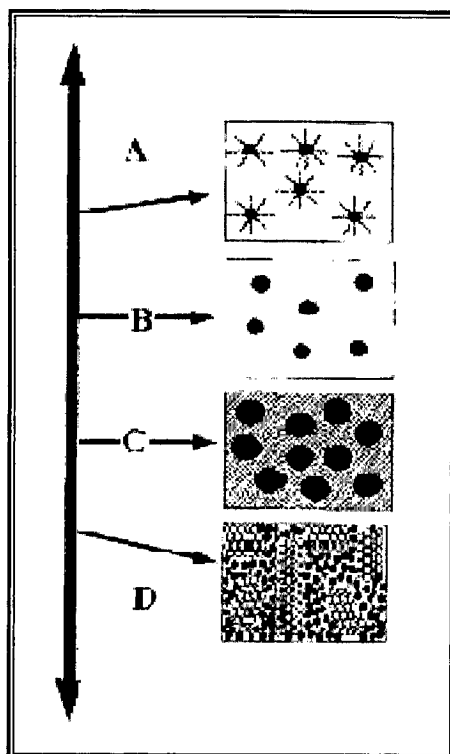


Figura. 1. Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras magnéticas⁴⁰.

2.4. Técnicas de caracterización para nanocompositos magnéticos

2.4.1. 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, según cuál de ambos datos se desconozca. 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 sobre todo en los campos de la 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 X⁴¹.

Según Bragg (Figura 2) 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 espaciamento interplanar se denomina d esta condición se expresa por:

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

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 3.

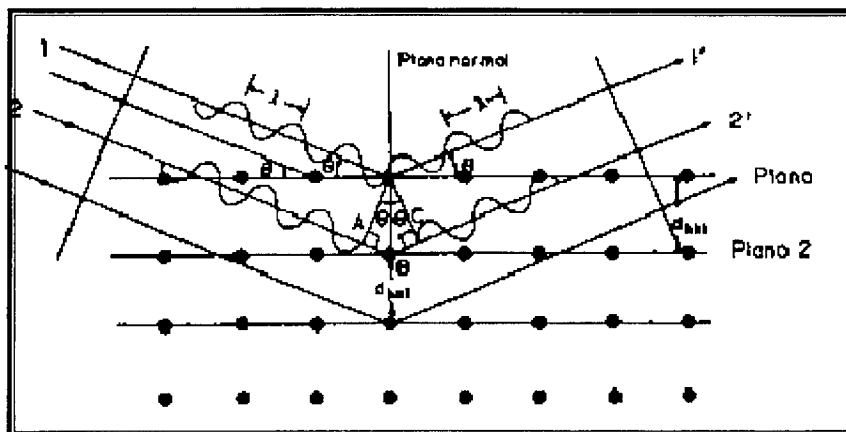


Figura 2. Representación de la Ley de Bragg.

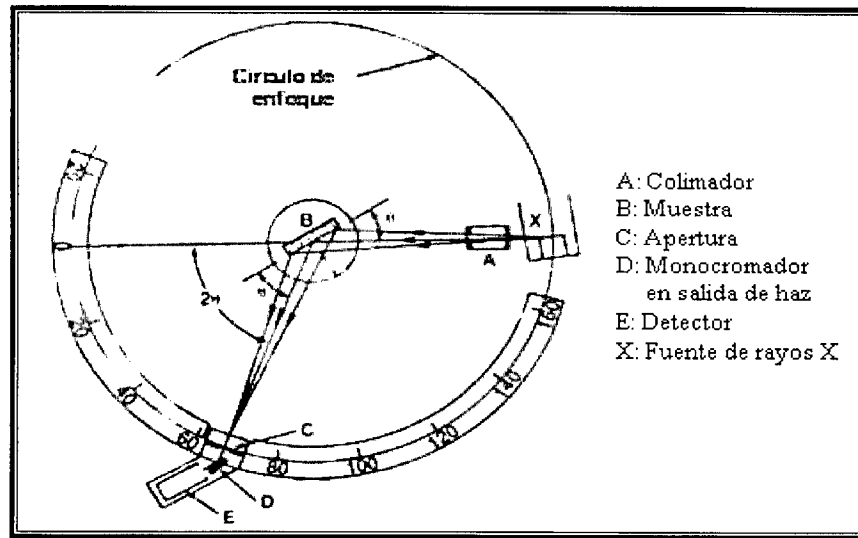


Figura 3. Esquema de un difractómetro de rayos-X⁴¹.

2.4.2. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las mediciones de magnetización de un sólido puede determinarse si este puede ser clasificado como un diamagneto, paramagneto, ferromagneto, antiferromagneto, superconductor o una combinación de estos. Estos usualmente involucran mediciones de momentos magnéticos de un material a un rango de temperaturas y longitudes de campo magnético con ayuda de un magnetómetro. El magnetómetro de muestra vibrante⁴² es un aparato ampliamente utilizado para medir las propiedades magnéticas en bulto de los materiales. La manera en que se miden estas propiedades se describe a continuación.

Si un material es colocado dentro de un campo magnético uniforme, un momento magnético, m , será inducido en la muestra. En un magnetómetro de muestra vibrante, el material es posicionado cerca de unas bobinas recolectoras ubicadas convenientemente, esto provoca que el material experimente un movimiento sinusoidal, por ejemplo vibrado mecánico. 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 4 se muestran esquemáticamente las partes componentes de las que consta un magnetómetro de muestra vibrante.

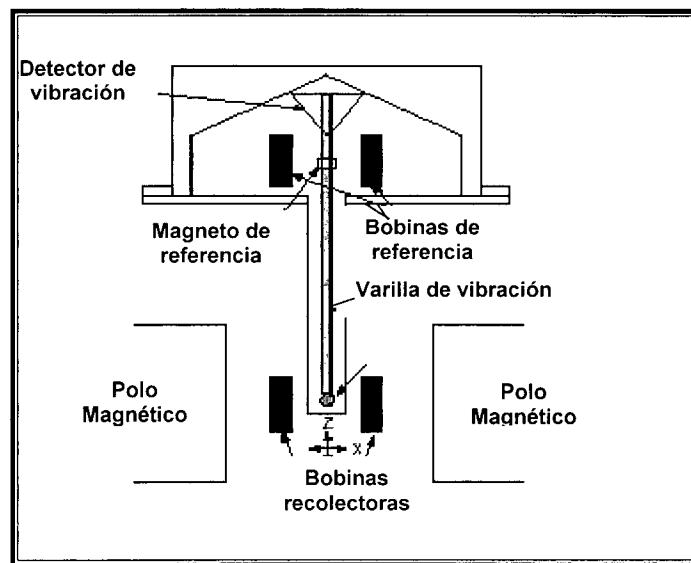


Figura 4. Esquema de un VSM^[17].

2.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En muchos campos de la ciencia incluyendo la ciencia de los materiales esta siendo cada vez de mayor importancia el conocimiento de la morfología y topografía superficial de los materiales sólidos a escala submicrométrica^[17]. 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 estudio de materiales que el microscopio óptico o el microscopio de transmisión electrónica. La resolución para el microscopio de barrido electrónico es de alrededor de 3 nm (30 Å), aproximadamente dos ordenes de magnitud mayor que el

microscopio óptico y un orden de magnitud menor que el microscopio de transmisión electrónica.

Para obtener una imagen por microscopía electrónica, 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. El haz es enfocado hacia el espécimen por medio de lentes electromagnéticas y de enfoque, que se muestran en la Figura 6 y sirven para reducir la imagen a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm.

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 5 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.

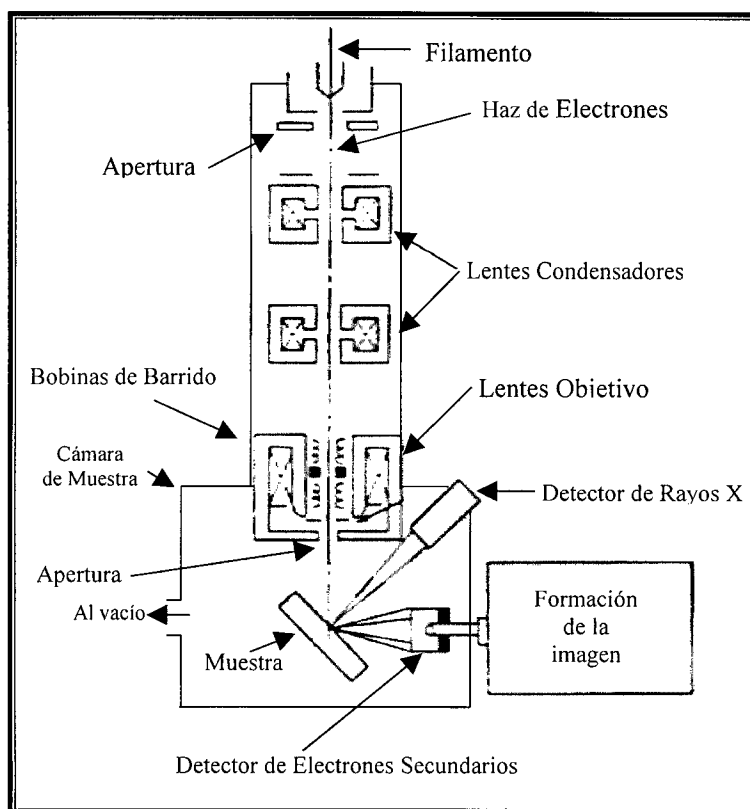


Figura 5. Esquema de un SEM

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 interactúa con la muestra, como se muestra en la Figura 6. 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 μm 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.

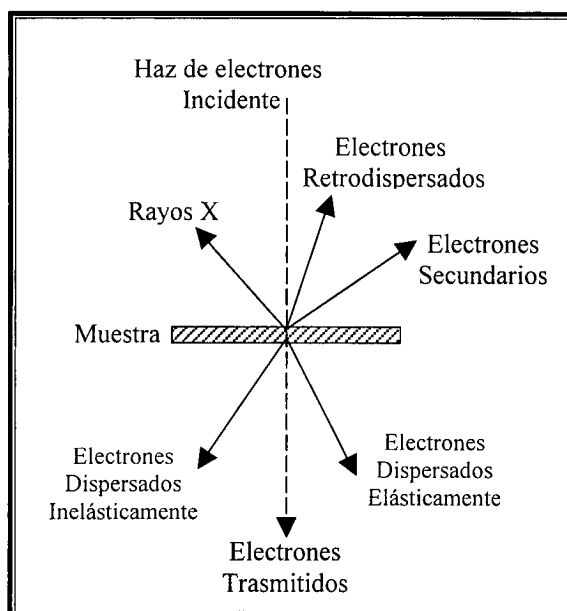


Figura 6. Interacción del haz de electrones con la muestra.

2.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión⁴⁴ es una herramienta única en caracterización de materiales de estructura cristalina y microestructura simultáneamente por técnicas de difracción e imagen. En un microscopio electrónico de transmisión convencional, un espécimen delgado es irradiado con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. Los electrones son emitidos desde un cañón electrónico e iluminan el espécimen a través de dos o tres portaobjetos de sistemas de lentes condensadoras. Las lentes objetivo proveen información de cualquiera de las dos: imagen o patrones de difracción del espécimen. La intensidad de distribución de electrones tras el espécimen es magnificada con un sistema de tres o cuatro lentes y vista en una pantalla fluorescente. La imagen puede ser grabada por exposición directa en papel fotográfico o digitalmente por una cámara CCD. La aceleración del voltaje en los instrumentos rutinarios es de 120 a 200 kV. Los instrumentos de voltaje medio trabajan a un voltaje de 200-500 kV para proveer una mejor transmisión y resolución, y en un microscopio electrónico de alto voltaje (MEAV) la aceleración de voltaje se encuentra

en un rango de 500 kV a 3 MV. La aceleración de voltaje determina la velocidad, la longitud de onda y en consecuencia la resolución del microscopio; dicha resolución está referida a la habilidad de distinguir las características microestructurales de las muestras.

Para llevar a cabo un análisis de muestras por TEM, éstas, deben ser preparadas especialmente, de tal forma que el espesor de la muestra permita la transmisión de electrones a través de ella. Debido a que la longitud de onda de los electrones es más pequeña que la longitud de onda de la luz, la resolución óptima que se logra en las imágenes por MET es de elevados ordenes de magnitud mejores que el de un microscopio óptico, por lo que la técnica permite revelar detalles muy finos de la estructura interna tales como átomos individuales. Los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión moderno son mostrados en la Figura 7. Las lentes son representadas esquemáticamente como lentes de luz pero los normalmente usados en microscopia electrónica son lentes magnéticas.

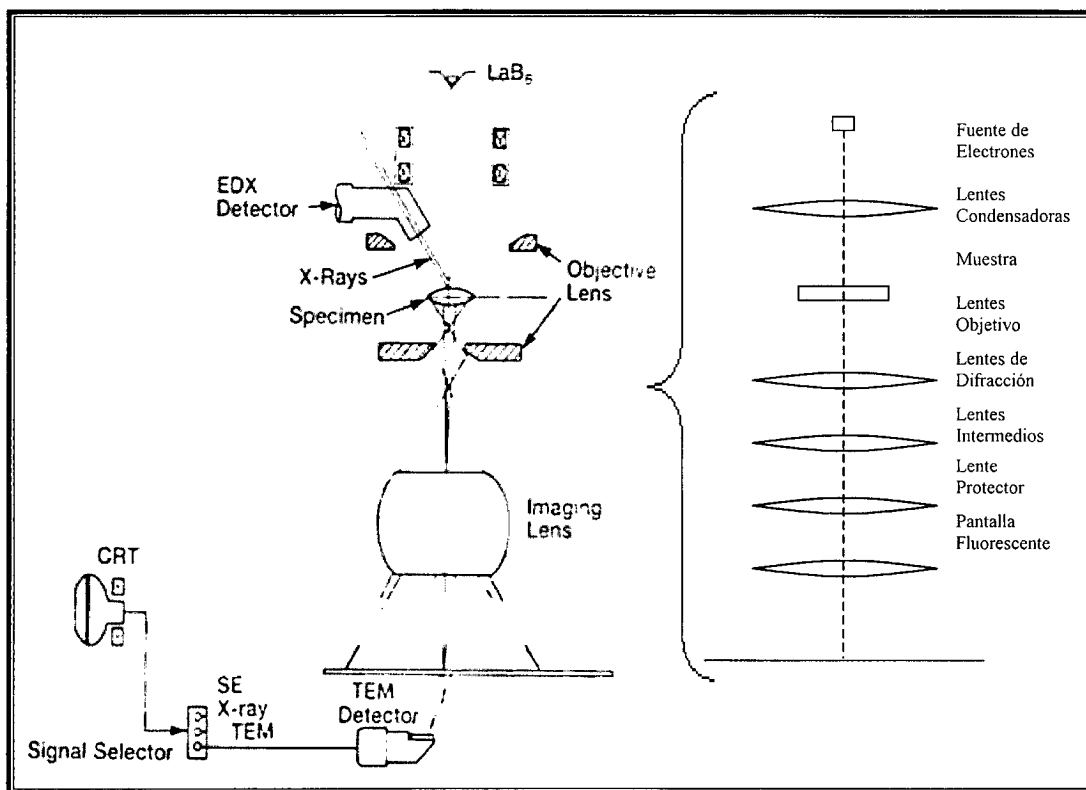


Figura 7. Dibujo esquemático del microscopio electrónico de transmisión⁴⁴.

2.5. Teoría de magnetismo

2.5.1 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 innovadoras⁴⁵. La investigación y desarrollo de los materiales magnéticos seguirá incrementando su importancia mientras que la tecnología continúe expandiéndose.

2.5.2 Campo magnético

Los campos magnéticos^{46,47} 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 estas “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 8a se ilustra la formación de un campo magnético al 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 Oersted (Oe) en el CGS

2.5.3. 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 8b, 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^{46, 47} 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):

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

donde μ_o es la permeabilidad del vacío = $4\pi \times 10^{-7}$ (T.m/A), μ_o 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).

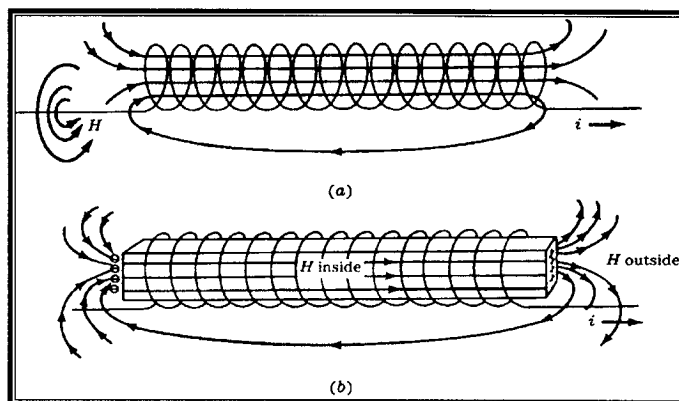


Figura 8. (a) Campo magnético creado alrededor de una bobina de alambre de cobre, llamada solenoide.

(b) Incremento del campo magnético cuando una barra de hierro es colocada dentro.

2.5.4. 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^{46,47}, 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.

2.6. Parámetros magnéticos

2.6.1. Anisotropía

La mayoría de los materiales posee algún tipo de anisotropía que afecta el comportamiento de la magnetización⁴⁸. Los tipos más comunes de anisotropía son: cristalina, de forma, de esfuerzo, externamente inducida y de intercambio⁴⁹. Las dos anisotropías más comunes en materiales nanoestructurados son la anisotropía cristalina y la de forma. La anisotropía puede ser modelada como uniaxial como:

$$E = KV\text{sen}^2\theta$$

donde K es la energía anisotrópica uniaxial efectiva por unidad de volumen, θ es el ángulo entre el momento y la dirección axial fácil y V es el volumen de la partícula.

La anisotropía magnetocristalina surge del acoplamiento espín-orbital y favorece energéticamente la alineación de la magnetización a lo largo de una dirección cristalográfica específica. La anisotropía magnetocristalina es específica para un material dado e independiente de la forma de la partícula. En el cobalto tipo hexagonal centrado en las caras (hcp), la anisotropía magnetocristalina orienta a la magnetización a posicionarse a lo largo de la dirección axial c . En sistemas cúbicos (como Fe y Ni) la simetría crea múltiples direcciones axiales fáciles. La magnitud para la anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente es 7×10^{-6} erg/cm³ en Co, 8×10^{-5} erg/cm³ en Fe y 5×10^{-4} erg/cm³ para Ni. La coercitividad es proporcional a la constante de anisotropía, por lo que materiales con alta anisotropía son atractivos para aplicaciones de alta coercitividad.

2.6.2. Dominio magnético

Los dominios magnéticos⁴⁸ (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 9). El movimiento de las paredes de dominio es el paso primario en la magnetización reversible.

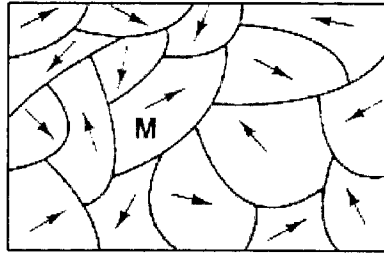


Figura 9. Dominios magnéticos en un material ferromagnético.

La investigación experimental de la dependencia de la coercitividad sobre el tamaño de partícula muestra un comportamiento similar a la ilustración de la Figura 10. 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.

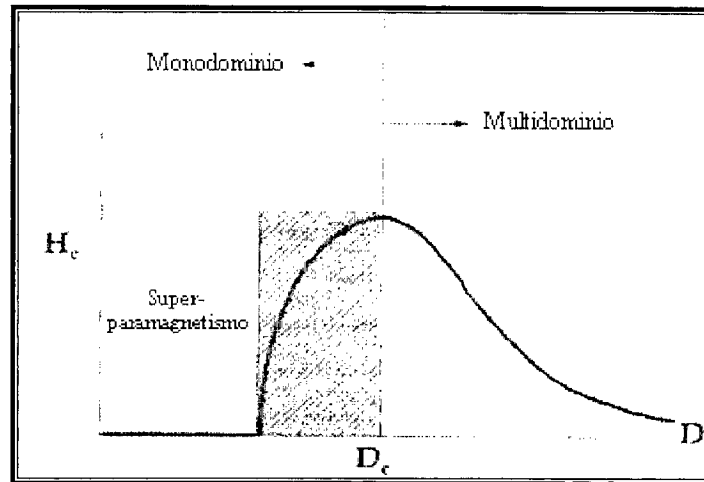


Figura 10. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad con respecto al tamaño de partícula.

2.6.3. 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 11 se muestra una curva típica del ciclo de histéresis⁴⁸ indicando los parámetros magnéticos más importantes.

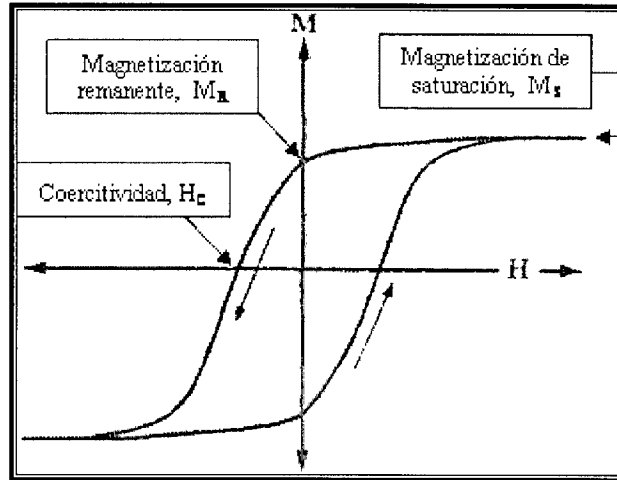


Figura 11. Parámetros importantes obtenidos de un ciclo de histéresis.

2.7. Tipos de magnetismo

Por su comportamiento cuando son expuestos a un campo magnético externo, los materiales presentan diferentes tipos de magnetismo como son: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo. A continuación se detallan cada uno de estos comportamientos⁵⁰.

2.7.1. Diamagnetismo

El diamagnetismo es un efecto universal porque se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles del material. El diamagnetismo queda habitualmente enmascarado por el paramagnetismo, salvo en elementos formados por átomos o iones que se disponen en “capas” electrónicas cerradas, ya que en estos casos la contribución paramagnética se anula. Ejemplos de materiales diamagnéticos son el cobre y el helio. Las características esenciales del diamagnetismo son:

- ✿ Los materiales diamagnéticos se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al del campo magnético aplicado (Figura 12). Resulta así que aparece una fuerza de repulsión sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- ✿ La susceptibilidad magnética es negativa y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente menor que 1.

- ✿ La intensidad de la respuesta es muy pequeña.
- ✿ Se puede modelar en forma sencilla el comportamiento diamagnético mediante la aplicación de la ley de Lenz al movimiento orbital de los electrones.

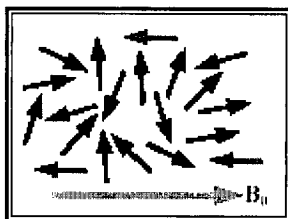


Figura 12. Diamagnetismo.

2.7.2. Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por átomos con un momento magnético neto, que tienden a alinearse paralelamente a un campo aplicado. Las características esenciales del paramagnetismo son:

- ✿ Los materiales paramagnéticos se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado, (Figura 13). Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- ✿ La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente mayor que 1.
- ✿ La intensidad de la respuesta es muy pequeña, y los efectos son prácticamente imposibles de detectar excepto a temperaturas extremadamente bajas o campos aplicados muy intensos.

Debido a la debilidad de la respuesta, a menudo los materiales paramagnéticos se asimilan al aire ($\mu_r = \mu_0$) en el diseño magnético. Ejemplos de materiales paramagnéticos son el aluminio y el sodio. Distintas variantes del paramagnetismo se dan en función de la estructura cristalina del material, que induce interacciones magnéticas entre átomos vecinos.

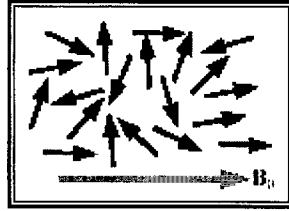


Figura 13. Paramagnetismo.

2.7.3. Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo exterior (Figura 14). Estos grupos se denominan dominios y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios tienen tamaños entre 10^{12} y 10^8 m³ y contienen entre 10^{21} y 10^{27} átomos. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos. En ausencia de campo aplicado los dominios tienen sus momentos magnéticos netos distribuidos al azar, cuando se aplica un campo exterior los dominios tienden a alinearse con el campo. Este alineamiento puede permanecer en algunos casos de muy fuerte acoplamiento cuando se retira el campo, creando un imán permanente. Las características esenciales del ferromagnetismo son:

- ✱ Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- ✱ La susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es entonces mucho mayor que 1.

La agitación térmica tiende a desalinear los dominios. A temperatura normal, la energía térmica no es en general suficiente para desmagnetizar un material magnetizado, sin embargo, por encima de una cierta temperatura, llamada temperatura de Curie el material se vuelve paramagnético, debido a que los efectos térmicos de desorden son mayores que los efectos de alineamiento de la interacción magnética entre dominios. Una forma de desmagnetizar un material ferromagnético es entonces calentarlo por encima de esta temperatura.

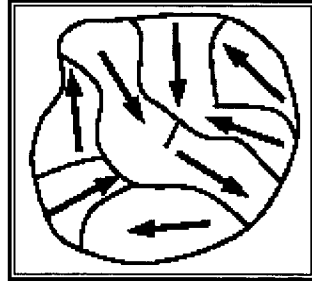


Figura 14. Ferromagnetismo.

2.7.4. Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo (Figura 15). Este estado natural hace difícil que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1.

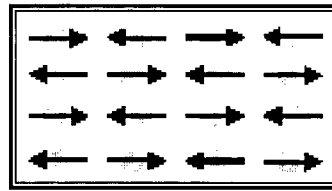


Figura 15. Antiferromagnetismo.

2.7.5. Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos, salvo que las especies de átomos alternados son diferentes (por ejemplo, por la existencia de dos subredes cristalinas entrelazadas) y tienen momentos magnéticos diferentes (Figura 16). Existe entonces una magnetización neta, que puede ser en algunos casos muy intensa.

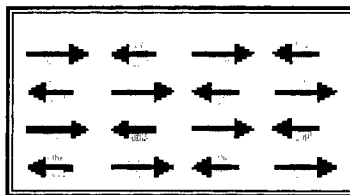


Figura 16. Ferrimagnetismo.

La magnetita es un ejemplo de un material ferrimagnético. La fórmula podría ser escrita en forma muy simplista como $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ con Fe^{+2} como FeO y Fe^{+3} como Fe_2O_3 . El Fe^{+3} ocupa los huecos tetraédricos, y la mitad de los huecos octaédricos y el Fe^{+2} ocupa la otra mitad. Los momentos magnéticos en los sitios octaédricos son antiferromagnéticos y se cancelan, mientras que en los sitios tetraédricos están ferromagnéticamente alineados. Otros ejemplos de materiales ferrimagnéticos son las ferritas que pueden ser de cobalto, níquel, zinc, etc.

2.7.6. Superparamagnetismo

Los materiales superparamagneticos^{47,48} consisten en partículas ferromagnéticas que están suspendidas en un recubrimiento dieléctrico. El recubrimiento rompe las fuerzas de intercambio entre las partículas adyacentes, lo cual permite a cada partícula ser magnetizada de manera independiente de las otras partículas. Este material compuesto puede entonces ser depositado como una película delgada de una cinta flexible, como el Mylar. Cuando las partículas son muy pequeñas, el estado magnético de la cinta puede cambiar rápidamente en función de la posición, esto permite a estas cintas almacenar grandes cantidades de información en un volumen pequeño. Esto hace a los materiales superparamagneticos atractivos para el uso en cintas de audio, video y almacenamiento de información. El criterio experimental para el superparamagnetismo es que la curva de magnetización no exhibe histéresis como se presenta en la Figura 17 y que las curvas de magnetización realizadas a diferentes temperaturas se deben superponer en una gráfica M vs. H/T .

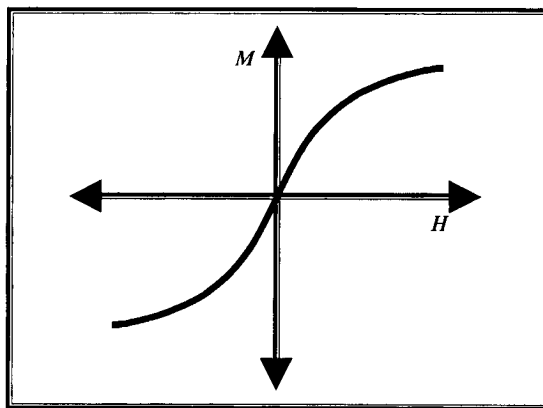


Figura 17. Curva de histéresis para un material superparamagnético.

3. Estado actual del conocimiento

3.1. Nanoingeniería de materiales compuestos

Una importante área con respecto a las potenciales aplicaciones de los materiales nanocompuestos es la habilidad de diseñar estos materiales a escala nanométrica. La formación de materiales bien ordenados jerárquicamente desde una escala micro hasta una escala nano es especialmente importante para muchas aplicaciones posibles. El rol específico del polímero, por ejemplo, en dirección estructural, está basado en sus propiedades.

Probablemente el ejemplo más prominente es la formación de materiales nanométricos y mesoestructurados aplicando el proceso de formación por sí mismo de copolímeros en bloque. Un paso importante en la formación de tales materiales fue el descubrimiento de la adición de moléculas simples o individuales para la formación de ensamblajes moleculares, encontrados, por ejemplo, en cristales líquidos, que pueden ser usados como bases para matrices inorgánicas⁵¹. Este ensamblaje supramolecular depende de la habilidad de las moléculas tales como surfactantes de ensamblar estructuras micelares que, cuando se concentran experimenta un segundo estado de organización resultando un líquido cristalino mesofásico. Especies moleculares inorgánicas pueden ensamblarse cooperativamente con estos agentes estructurales (plantillas o bases) para formar una estructura inorgánica mesosopicamente ordenada que será la estructura final del material.

Usualmente la intención de esta ruta de preparación es la formación de poros, los cuales pueden ser obtenidos a partir de los nanocompuestos por remoción de la base o plantilla polimérica. En adición a los surfactantes iónicos clásicos usados, la aplicación de copolímeros en bloque como plantillas o base en solventes selectivos en bloque es un campo que está emergiendo en la química de los materiales. Las aproximaciones poliméricas permiten la extensión del tamaño de los dominios organizados dentro de la escala más grande presentada, y la posibilidad de investigar morfologías las cuales no pueden ser obtenidas fácilmente con surfactantes comunes^{52, 53}.

Otra aproximación al propósito de la morfología a una nano o mesoescala es el uso del acoplamiento en 3D de nanopartículas para la formación de materiales ordenados en los cuales éstos son colocados en los espacios vacíos del material entrecruzado. Dos formas pueden ser

aplicadas: la base o plantilla es de naturaleza orgánica y la formación de redes ocurre o un proceso inorgánico, o la base o plantilla son esferas inorgánicas y un polímero forma la red. Para la primera forma, principalmente para látex coloidales, tales como poliestireno entrecruzado, los espacios vacíos entre las nanoesferas son llenados con un material precursor inorgánico. Estos materiales son atractivos recientemente debido a sus potenciales aplicaciones ópticas⁵⁴.

3.2. Incorporación de partículas inorgánicas y clusters

Las mezclas físicas de polímeros orgánicos y partículas inorgánicas preformadas podría conducir a una separación de fases distintas, resultando propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas pobres. En adición, la aglomeración de partículas tiende a debilitar las propiedades mecánicas u ópticas de los materiales resultantes. Este último problema se observa en una variedad de sistemas híbridos en los cuales las partículas y clusters están envueltas. Las partículas inorgánicas sin modificar tienden a agregarse en la matriz polimérica independiente del tipo de material y del tamaño. Para evitar estos inconvenientes diferentes métodos pueden ser aplicados, por ejemplo, el uso de polímeros funcionales⁵⁵ los cuales interactúan con la superficie de las partículas, o la modificación superficial de las partículas para cambiar sus caracteres.

3.3. Incorporación de partículas sin modificar

Los nanocompósitos basados en partículas inorgánicas y clusters de tamaños nanométricos están surgiendo de la actividad de campos de investigación debido a las propiedades tan interesantes de las partículas, tales como su comportamiento cuántico o sus posibles comportamientos super-para o super-ferromagnetismo, en combinación con otras propiedades de los materiales incluyendo, por ejemplo, su transparencia óptica. Otra ventaja de tales compuestos híbridos de partículas en una matriz polimérica es la posible protección que ofrecen a sistemas sensitivos a condiciones ambientales (oxígeno, humedad, etc.) por medio de un recubrimiento o inclusión de matriz polimérica que funciona como protección. Aunque, el contenido de la parte inorgánica puede ser gradualmente cambiado en la matriz

polimérica⁵⁶. Por lo tanto las posibilidades para estos materiales cubren un amplio rango de posibilidades con muchas perspectivas futuras⁵⁷.

En principio, se tienen cinco posibilidades para sobre llegar a la separación de fases en sistemas de partículas híbridas: (1) el uso de un polímero el cual interactúe con las partículas (fuerzas de van der Waals, bipolares, puentes de hidrógeno, etc.); (2) los enlaces covalentes de una capa orgánica inerte sobre la superficie del núcleo de la partícula que sirve como un compatibilizador interfacial entre el polímero y la partícula; (3) la encapsulación de las partículas por técnicas de caracterización especiales tales como polimerización por emulsión; (4) el acoplamiento de grupos funcionales los cuales permiten un enlace covalente con el polímero; o (5) el acoplamiento de grupos iniciadores para injertos de cadenas poliméricas desde la superficie de las partículas.

3.4. Ferrofluidos (materiales nanoestructurados del tipo A)

Los ferrofluidos forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos. Estos consisten de nanopartículas magnéticas coloidales dispersas y estabilizadas en un líquido portador y que presentan propiedades de fluido y magnéticas, por lo que son de gran importancia tecnológica⁵⁸. Actualmente, entre sus aplicaciones⁵⁹ se pueden mencionar algunas como sellos magnéticos en motores, como lubricantes en discos magnéticos, instrumentos para memoria óptica y giroscopios. Otras aplicaciones son en instrumentos magnéticos como bocinas, tintas magnéticas para cheques bancarios, unidades de refrigeración magnética, etc. Los ferrofluidos también tienen aplicaciones en medicina como por ejemplo, liberadores de medicina, para restringir el flujo sanguíneo en determinadas partes del cuerpo y actúan como material opaco para el diagnóstico de imágenes usando rayos X o resonancia magnética nuclear.

La estabilización de los ferrofluidos se logra mediante el recubrimiento de las partículas magnéticas con moléculas de un surfactante de cadena larga, como el ácido láurico, ácido oleico, polivinilamina y surfactantes de doble capa⁶⁰. La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Vander-Waals de corto alcance que de otra forma resulta en una agregación de partículas y la consecuente

inestabilidad coloidal que da lugar a la precipitación. La Figura 18 muestra un ejemplo esquemático de un ferrofluido.

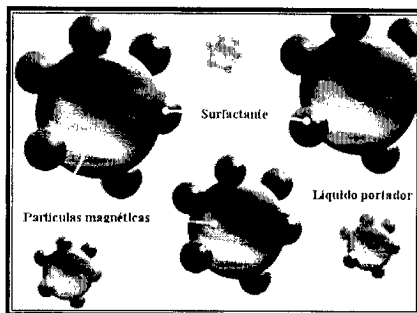


Figura 18. Ejemplo esquemático de un ferrofluido

En el trabajo realizado por García-Cerda y otros⁶¹ se reporta la síntesis y las propiedades de dos tipos de ferrofluidos, uno partir de keroseno y otro con aceite comestible, se utilizó ácido oleico como surfactante o estabilizador y nanopartículas de magnetita como material magnético. La preparación de las partículas de magnetita se llevó a cabo mediante la técnica de coprecipitación química y la preparación del ferrofluido se llevó a cabo mediante el método de peptización. Se usó ácido oleico como surfactante, keroseno u aceite comestible como líquido portador y la magnetita en suspensión como el material magnético. Por medio de la técnica de difracción de rayos X se observó la presencia de una sola fase que corresponde a la magnetita, como se muestra en la Figura 19.

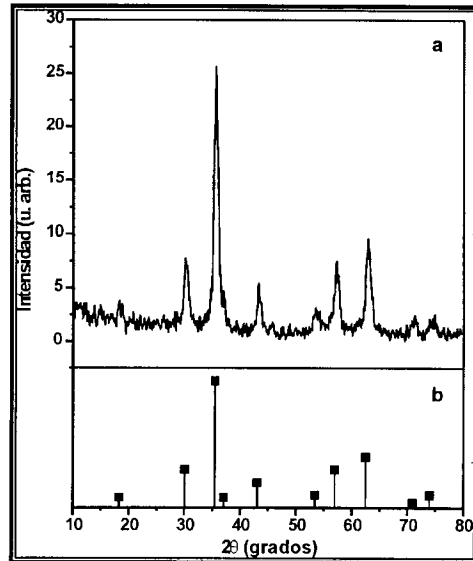


Figura 19. Espectro de difracción de la magnetita preparada por el método de coprecipitación química (a), estándar de magnetita (b).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión permitió obtener los tamaños y distribuciones de las partículas dentro del ferrofluido, resultando un tamaño y distribución uniforme, el diámetro promedio de partícula es de 9.5 nm, como se muestra en el histograma de la Figura 20.

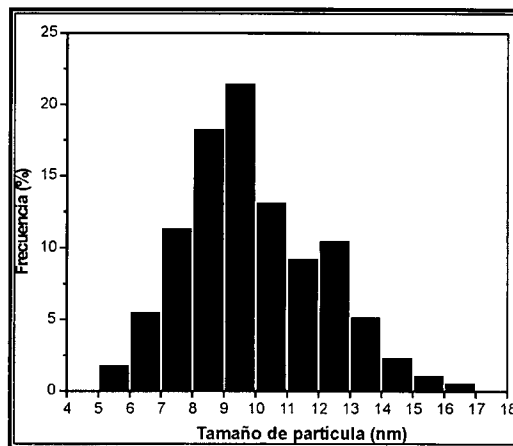


Figura 20. Histograma de distribución de tamaños de partícula⁶¹.

Los ciclos de histéresis de los ferrofluidos obtenidos mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante muestran un comportamiento superparamagnético, es decir con cero

coercitividad. Se observa que el incremento de la magnetización de saturación es directamente proporcional al aumento en la concentración de la magnetita como se muestra en la Figura 21.

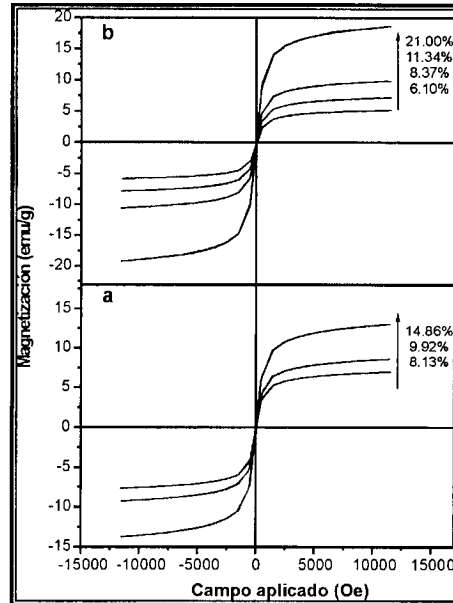


Figura 21. Ciclos de histéresis para el ferrofluido a partir de keroseno (a) y con aceite comestible (b).⁶¹

Las pruebas reológicas se llevaron a cabo para determinar la viscosidad de los ferrofluidos en función de la concentración de magnetita y la aplicación de un campo magnético, la Figura. 22 muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de corte para ambos ferrofluidos aplicando diferentes campos magnéticos, en donde se observa que la viscosidad de los fluidos aumenta conforme se incrementa el campo magnético aplicado, ya que al aumentarlo se incrementa la fuerza magnetizable del fluido y por lo tanto aumenta la resistencia a fluir, comportamiento que ha sido observado en otros ferrofluidos comerciales.

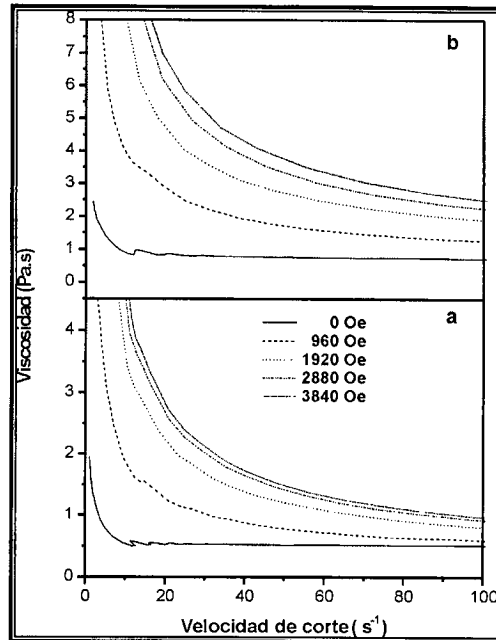


Figura. 22 Curvas de viscosidad del ferrofluido con keroseno (a) y con aceite comestible (b)⁶¹

Por otro lado se han obtenido compuestos superparamagnéticos polímero – ferrita usando surfactantes como se reporta en el trabajo de Nagesh S. Kommareddi et al.⁶², en cual describe la síntesis y la caracterización de un material compuesto orgánico – inorgánico. El componente inorgánico utilizado es óxido de fierro y el componente orgánico es el polímero poli(p-etilfenol)(PEP). La facilidad de procesabilidad de los polímeros fenólicos los hacen particularmente atractivos en la síntesis de materiales compuestos. En la síntesis de las partículas de ferrita se utilizó una microemulsión de agua en aceite, en la cual se lleva a cabo la polimerización vía enzimática del p-etilfenol. Los polímeros obtenidos tienen una morfología esférica y durante la precipitación se incorporan las ferritas nanocristalinas dentro de la matriz polimérica. Las curvas de histéresis obtenidas para estos materiales muestran una coercitividad y remanencia cero a temperatura ambiente, indicando la naturaleza superparamagnética del compuesto. Las micrografías de TEM mostraron que las partículas del componente inorgánico que fue el óxido de fierro estaban uniformemente distribuido en la matriz polimérica.

En el trabajo realizado por López-Pérez et al.⁶³, se prepararon fluidos magnéticos con partículas de magnetita obtenidas en microemulsión, la formación de las partículas se llevo a

cabo mediante la precipitación de sales metálicas pasando gas amonio a través de la microemulsión, produciendo un medio alcalino necesario para la síntesis de las partículas magnéticas. La estabilización de las partículas en el líquido portador para preparar el fluido magnético estable es, básicamente, llevado a cabo de dos maneras. El primero utiliza surfactantes recubriendo las partículas, produciendo una estabilización estérica. La segunda manera, basada en las repulsiones estáticas de las partículas, involucra la introducción de modificaciones superficiales en las partículas. El tamaño de las partículas es otro factor muy importante involucrado en la estabilidad de los fluidos magnéticos. Normalmente, las partículas de magnetita deberían tener un tamaño máximo de 10 nm (para evitar precipitaciones debidas a las fuerzas gravitacionales) para conseguir fluidos magnéticos estables. El espectro de difracción obtenido para las partículas de magnetita muestra solamente esta fase pura de la misma, de la misma manera las mediciones de magnetometría muestran el comportamiento típico de un material superparamagnético observado para fluidos magnéticos. Mediante microscopía de transmisión se observó una buena distribución de las partículas dentro del ferrofluido mostrando un tamaño menor a los 10 nm recomendado para la preparación de fluidos magnéticos.

3.5. Encapsulación de partículas dentro de una coraza polimérica (materiales nanoestructurados del tipo B)

La encapsulación de pequeñas partículas inorgánicas en una coraza de polímero, puede ser obtenida mediante un proceso de polimerización en emulsión. La polimerización ocurre primeramente en la superficie de las partículas sin modificar debido a la adsorción del monómero en la superficie, seguido por la polimerización de la capa adsorbida⁽¹⁶²⁻¹⁶⁴⁾. La formación de una capa hidrofóbica inicial sobre la superficie de las partículas parece ser cruciales para la formación del recubrimiento polimérico. Los métodos para la introducción de tales partículas dentro de la coraza polimérica incluye el uso de surfactantes no poliméricos, copolímeros en bloque, etc. Aunque, estas moléculas de superficie activa cumplen con otras tareas, permiten la aglomeración de las partículas. La aglomeración de tales moléculas compatibilizantes en solución necesita ser adaptada cuidadosamente porque se puede formar un látex de micelas libres en la emulsión que se puede observar a altas

concentraciones. Adicionalmente estas moléculas están enlazadas débilmente a la superficie y pueden por lo tanto disociarse fácilmente. Por lo tanto, el acoplamiento covalente de los grupos orgánicos, los cuales pueden potencialmente interactuar en la reacción de polimerización, se usan para la modificación superficial⁶⁴. Dependiendo de las condiciones de reacción, como la concentración del estabilizador, se obtuvieron productos diferentes, por ejemplo, aquellos en los cuales pocas partículas fueron encapsuladas en un recubrimiento polimérico y aquellas en las cuales se encapsularon partículas individuales en una coraza polimérica. Adicionalmente, partículas puras en un látex polimérico pueden también ser formadas en la emulsión, como se muestra en la Figura 23.

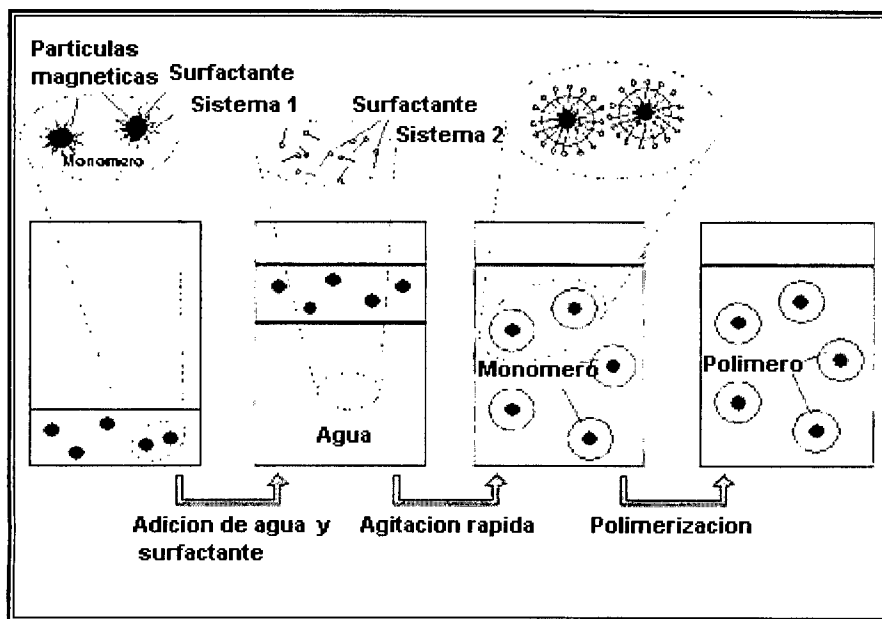


Figura. 23. Representación esquemática de la formación de partículas magnéticas en un látex polimérico

En la Figura 24 se presentan micrografías de TEM en donde se puede observar una buena distribución de partículas magnéticas dentro del látex polimérico así como un tamaño nanométrico.

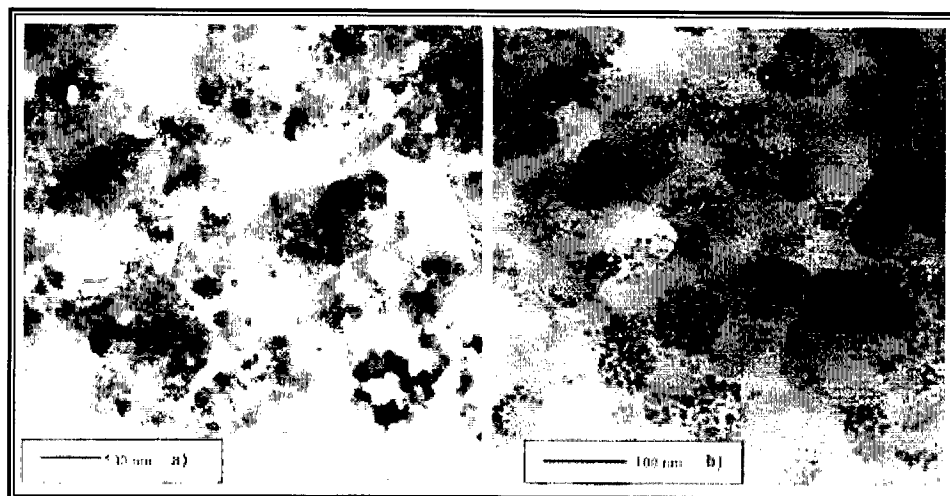


Figura 24. Micrografías de TEM de un látex polimérico con partículas magnéticas.

La formación de los también llamados cristales coloidales es un desafío porque la organización de estos depende fuertemente de la distribución de tamaños de partícula que tienen influencia en la formación del patrón de empaquetamiento, así como también en la superficie influenciando funcionalmente las interacciones entre las partículas⁶⁵.

De la misma manera se tienen nanopartículas de magnetita recubiertas de un polímero como se describe en el trabajo realizado por Vladimir S. Zaitsev et al.⁶⁶, En donde las propiedades de las nanopartículas de magnetita recubiertas por un polímero, las cuales tienen un elevado potencial en su uso como agentes contrastantes para resonancia magnética. Las partículas magnéticas fueron sintetizadas por medio una síntesis continua en una solución acuosa. Las partículas de magnetita fueron recubiertas mediante polimerización del ácido metacrílico y el hidroxietileno-metacrilato. Se mostró que el tamaño de partícula, las propiedades magnéticas y la estabilidad de la dispersión coloidal de magnetita en solución acuosa depende estrictamente de la naturaleza del agente estabilizador. El radio promedio hidrodinámico de las partículas de magnetita fue de 5.7 nm. Una inclusión de partículas de magnetita dentro de una coraza polimérica hidrofílica incrementa la estabilidad de la dispersión y disminuye la influencia del agente estabilizante para lograr esto sobre las propiedades magnéticas y estructurales de las partículas de magnetita como se demostró por XRD, espectroscopia de Mössbauer y espectroscopia IR, así como también por magnetometría de muestra vibrante. La variación en el tamaño de la coraza polimérica y la densidad del

polímero neto puede ser una herramienta útil para la evaluación de partículas magnéticas dentro de una coraza polimérica como agentes contrastantes efectivos.

3.5.1. Crecimiento in-situ de partículas inorgánicas dentro de una matriz polimérica

La descomposición térmica de los componentes metálicos volátiles en una matriz polimérica permite la formación de partículas metálicas de valencia cero, o partículas de sus óxidos dispersos en el polímero. Una dispersión estable y homogénea de una variedad de metales han sido obtenida por este método. Para la formación de formaciones homogéneas es importante tener algún tipo de interacción entre el complejo metálico y la matriz polimérica. Esto se lleva a cabo de dos maneras, por la coordinación directa del complejo metálico con los grupos amino o hidroxilo en el polímero o por la sustitución de un agente ligante en el complejo metálico con grupos insaturados en el polímero durante la descomposición térmica del complejo. Probablemente un caso clásico de compósitos metal-polímero obtenidos por esta ruta de descomposición térmica son los carbonilos de cobalto y hierro en presencia de polímeros tales como polibutadieno, polipropileno, copolímeros de bloque diferente, etc. El tamaño de las nanopartículas metálicas formadas en la matriz polimérica depende de las condiciones de reacción, por ejemplo, la temperatura de termólisis o el solvente. Adicionalmente, el número de grupos polares sobre la estructura del polímero parece ser importante para el tamaño de partícula; grupos más polares, dan como resultado partículas más pequeñas⁶⁷. En lugar de los carbonilos metálicos otras especies organometálicas pueden también ser usados como precursores para las especies metálicas en los materiales compuestos.

Otro método para obtener nanopartículas metálicas inmovilizadas en un polímero es la reducción de sales metálicas desde una solución o suspensión en presencia de un polímero o un complejo metálico mononuclear vinculado al polímero. Este método fue usado en la producción de compósitos conteniendo nanopartículas de Pd y Au en una película de hule sintético⁶⁷. La reducción puede llevarse a cabo por agentes tales como hidroquinona, fenilendiamina, hidrógeno, etc⁵⁷. Métodos electroquímicos⁵⁷, radiación inducida o reducción fotoquímica. La interacción entre el metal y el polímero es un parámetro importante en todas estas síntesis especialmente para el tamaño y distribución de las partículas metálicas tan bien

como para su dispersión. El polímero juega a menudo un papel de agente ligante el cual ayuda a evitar la asociación de complejos y por lo tanto limita el tamaño y la forma de las partículas. Además, la interacción entre el polímero y las partículas metálicas las estabiliza y ayuda a prevenir su oxidación.

Nanopartículas de óxido de hierro fueron incorporadas en un matriz poly(An) adicionando sales de hierro al polímero y subsecuentemente cambiando el pH a condiciones alcalinas mediante la adición de una base. Los materiales obtenidos mostraron ferromagnetismo⁶⁸. Un método completamente nuevo para la generación de partículas in situ en polímeros es el uso de estructuras específicas formadas por macromoléculas, por ejemplo, el uso de un orden supramolecular de copolímeros en bloque que forman nanoreactores micelares o la aplicación de macromoléculas particulares en forma de dendrímeros.

Uno de los retos de la nanoquímica es la producción de objetos específicos a nanoescala en cantidades ilimitadas. Los dendrímeros como macromoléculas monodispersas pueden cumplir las demandas de los precursores para cada material. Las moléculas dendríticas están formadas por unidades conectoras y derivadas construidas alrededor de una molécula pequeña o un polímero lineal (coraza) las cuales permiten la formación de una macromolécula esférica. Basado en los altos niveles de control sintético, estos sistemas están bien definidos en sus pesos moleculares así como tan bien en sus funcionalidades. Por ejemplo, dependiendo del paso final de la síntesis el interior y exterior pueden ser muy diferentes, por ejemplo, propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas. Estas propiedades especiales hacen a los dendrímeros sistemas ideales como anfitrión para la formación de nanopartículas. En un proceso típico de formación de nanopartículas metálicas iones metálicos están preorganizados por las moléculas dendriméricas y subsecuentemente inmovilizados dentro o sobre la molécula de polímero. El tamaño, forma, distribución de tamaño y funcionalidad superficial de las nanopartículas metálicas están determinadas por las bases dendríticas y también por la química de la preorganización y el proceso de inmovilización.

3.6. Distribución de partículas magnéticas dentro de una matriz polimérica (Materiales nanoestructurados del tipo C)

Por otro lado se desarrollo un trabajo por Ronald F. Ziolo²² de un nuevo material magnético transparente con apreciable transmisión óptica en la región visible a temperatura ambiente, el material es un nanocomposito polímero/maguemita. La síntesis de este material se llevó a cabo por medio de una resina de intercambio iónico a 60°C. Los datos de magnetización y de susceptibilidad mostraron que los momentos de saturación dependen de la carga donde los tamaños de partícula son menores de 100 Å. Los estudios de absorción óptica mostraron que la forma de las partículas pequeñas de maguemita es considerablemente más transparente a la luz visible que la forma de cristales individuales. La diferencia en rangos de absorción desde un orden de magnitud cercanamente a la región espectral roja de un factor de 3 a 5400 Å. La magnetización del nanocomposito es más grande por más de un orden de magnitud que aquellos magnetos transparentes de mayor fuerza a temperatura ambiente, FeBo₃ y FeF₃.

En la Figura 25 se presenta un esquema general del proceso mediante el cual se obtienen los nanocompositos magnéticos del tipo C. Se presenta una resina de intercambio iónico que es este caso se trata de un poliestireno sulfonado entrecruzado con divinilbenceno formando una red tridimensional porosa. La resina fue intercambiada con Fe(II) en una solución de sus respectivos cloruros, posteriormente fue expuesta a una solución de NaOH calentando a 60°C seguido de la adición de gotas de H₂O₂ diluida para acelerar la oxidación. El mismo procedimiento se repite varias veces hasta llegar a formar el compuesto.

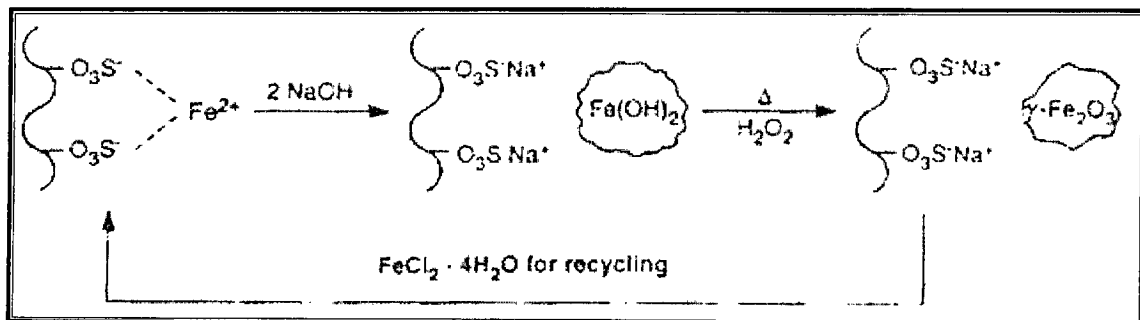


Figura. 25. Esquema del proceso de obtención de un compuesto magnético usando una resina de intercambio iónico²²

En el trabajo realizado por Peter Kofinas et al.^{27,28}, se reporta la síntesis y la caracterización de nanopartículas de CoFe_2O_4 bien dispersas dentro de una matriz polimérica a temperatura ambiente. En comparación con métodos sintéticos orgánicos que requieren calentamientos a altas temperaturas en orden para producir esta composición particular de una mezcla de óxidos metálicos. El método propuesto por este autor es la modificación basada en esquemas usando copolímeros en bloque que consisten en la introducción de una mezcla de sales metálicas a una solución polimérica en la que no existe una separación de los componentes en microfases, además permite una difusión rápida de las sales a la estructura del polímero funcional como se muestra en la Figura 26. La matriz de copolímero dibloque fue sintetizada usando un proceso de polimerización de anillo abierto de derivados de norboreno. El autoensamblaje de la mezcla de óxidos metálicos dentro de la plantilla de polímero fue conseguido a temperatura ambiente por la adición de una mezcla de FeCl_3 y CoCl_2 dentro de los bloques poliméricos funcionales y por el subsecuente procesamiento del copolímero por métodos químicos húmedos para sustituir los átomos de cloro con los de oxígeno.

Las nanopartículas de CoFe_2O_4 fueron formadas de este modo dentro de una morfología esférica de microfases separadas del copolímero en dibloque, las cuales sirven como medio de platilla. Las técnicas de TEM y XRD fueron utilizadas para caracterizar la morfología del nanocomposito, la composición química del óxido y el proceso de formación del óxido. Las nanopartículas de CoFe_2O_4 dentro de un copolímero en dibloque con norboreno mostraron una distribución uniforme de una morfología de forma ovalada con un radio promedio de 4.8 ± 1.4 nm como se muestra en la Figura 27. En la síntesis de este material se tuvo éxito teniendo un material con una forma y distribución uniforme.

En estudios anteriores sobre la síntesis inorgánica de nanopartículas de CoFe_2O_4 sugieren que es necesaria la cristalización de las nanopartículas a temperaturas altas (350°C) en orden para producir la misma composición del óxido magnético que en este trabajo se consiguió a temperatura ambiente. El trabajo aquí presentado además indica la eficiencia de los copolímeros en bloque como nanoreactores, dentro de los cuales los nanocluster pueden crecer de una manera controlada a bajas temperaturas.

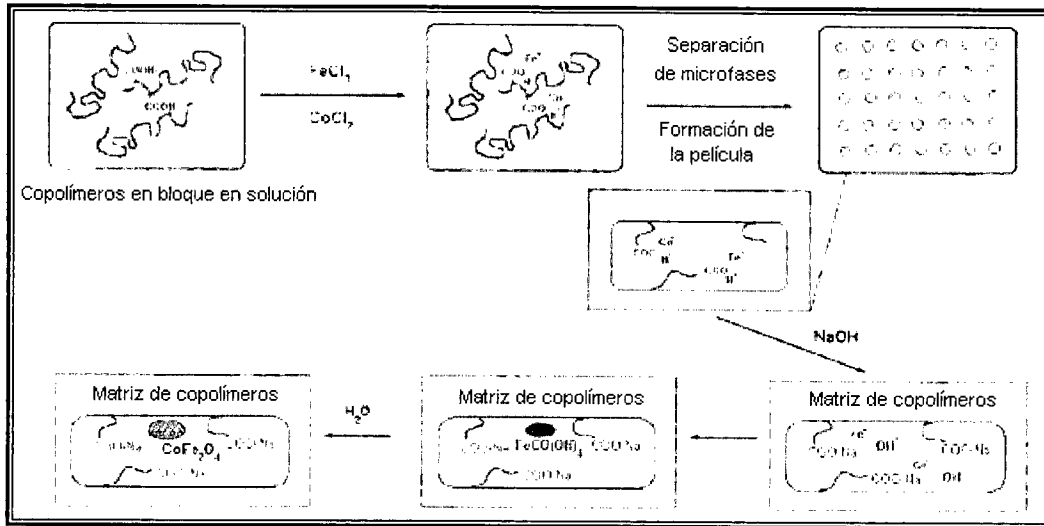


Figura. 26. Esquema de la formación de nanopartículas de CoFe_2O_4 dentro de un copolímero dibloque²⁷

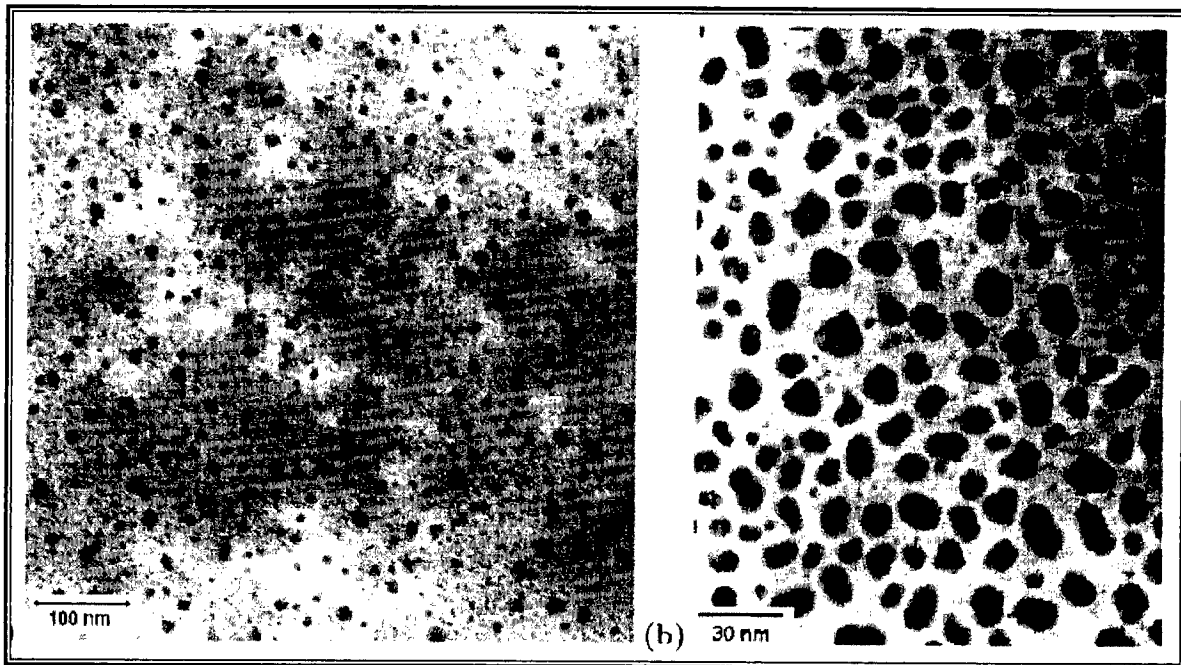


Figura. 27. micrografías de TEM (a) copolímero dibloque dopado con FeCl_3 y CoCl_2 , (b) copolímero- CoFe_2O_4 ²⁷

También se han obtenido materiales híbridos por medio de un proceso in-situ de polímero/partículas electrocerámicas finas. Estos materiales híbridos han recibido una especial atención en varias áreas. La mezcla convencional de partículas finas dentro de un polímero u oligómero provoca la aglomeración de las partículas, propiciando una degradación de sus propiedades. El desarrollo de este nuevo método basado en el control de la nucleación

y crecimiento de partículas de óxidos cristalinos en matrices orgánicas a través del control de la reacción del precursor metalorgánico con una combinación de la hidrólisis y polimerización por debajo de 100°C. La selección de las condiciones de reacción influyen en el tamaño y cristalinidad de las partículas cerámicas en la matriz orgánica. El híbrido de partículas nanométricas/polímero muestra una característica interesante de superparamagnetismo y efecto cuántico por el tamaño. Los híbridos de partículas cristalinas de BaTiO₃, y PbTiO₃/polímero se comportan como un material dieléctrico y tienen el comportamiento típico de un material electro-reológico, con aplicaciones potenciales.⁶⁹

Un método de preparación in-situ fue utilizado para sintetizar partículas de maguemita y magnetita dentro de una matriz de alcohol polivinílico para determinar su comportamiento magnético. La reacción de formación del óxido se lleva a cabo dentro de la matriz polimérica. La peculiaridad de este sistema de composito se deriva del método de síntesis in-situ, el cual permite obtener bajas concentraciones de partículas de óxido de hierro en la matriz de PVA, y altas concentraciones después del umbral de percolación. Este último hecho permite estudiar propiedades electrofísicas tales como magnetorresistencia. El rango de concentraciones obtenidas permiten estudiar propiedades magnéticas de composiciones de diferentes distancias interparticulares. Mientras todas las partículas muestran únicamente dominios simples, un extenso rango de concentraciones permiten estudiar interacciones magnéticas interparticulares dinámicas que dependen del promedio interparticular. Todos los hechos mencionados arriba han provocado el interés en sistema de nanocompositos de óxido de hierro-PVA, los cuales fueron estudiados por espectroscopia de Mössbauer, mediciones de magnetoresistencia y magnetometría.⁷⁰

En el trabajo realizado por B.H. Sohn et al.¹⁶, se reportaron películas de copolímero en bloque ópticamente transparentes con nanoaglomerados de óxido de hierro superparamagnético. Además, el copolímero en bloque alcanza a producir películas de nanocompositos, el espesor el cual puede ser controlado para formar películas ópticamente transparentes u opacas. Esta aproximación también produce nanocluster magnéticos con una distribución uniformemente a lo largo del área porque las especies de hierro precursoras usadas para sintetizar el cluster están selectivamente aislados. Los nanocluster tuvieron un tamaño de 5 nm. De diámetro, y fueron identificados como una fase de maguemita con una estructura cristalina bien definida. Las mediciones magnéticas revelaron que las películas del

nanocomposito presentaban un comportamiento superparamagnético. Las películas ópticamente transparentes pueden tener aplicaciones potenciales en seguridad de papeles, los cuales patrones de respuesta magnética son embebidos y no pueden ser alterados o borrados por medio de la aplicación de un campo magnético fuerte.

En otro trabajo realizado por Mexiang Wan et al.⁷¹, se describe un compuesto de polianilina (PANI) conteniendo óxidos de hierro de tamaño nanométrico sintetizado por un método químico. Las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del composito resultante PANI-Fe_xO_y puede atraerlo un magneto a temperatura ambiente, y su magnetización con la aplicación de un campo magnético exhibe una curva de histéresis de coercitividad cero. Se ha demostrado que las partículas ferromagnéticas nanocrystalinas de Fe₃O₄ con un tamaño de 14nm a propiedades superparamagnéticas observadas en compositos de PANI-Fe_xO_y. Para condiciones ácidas (pH=1). Por otro lado, las propiedades eléctricas del composito resultante PANI-Fe_xO_y muestran un comportamiento semiconductor. Entre los polímeros conductores, la polianilina (PANI) ha sido de partícula interés por sus diversas aplicaciones estructurales, mecanismos de dopaje especiales, excelente estabilidad térmica, buenas soluciones de procesabilidad y amplias aplicaciones como materiales electrónicos. La estructura del composito resultante fue caracterizada por análisis elemental, XRD, XPS y FT-IR.

Otro ejemplo de un material que exhibe un comportamiento superparamagnético es el trabajo realizado por Cristina Castro et al.⁷². En donde los nanocompositos se sintetizaron a partir de una matriz polimérica de imina. El método para la producción de los nanocompositos es muy simple, el reactante polimérico imina con una sal metálica y el producto se lava. Aparentemente, la reacción del polímero con la solución metálica toma su lugar por medio de un mecanismo de reacción superficial. La precipitación de los hidróxidos metálicos dentro de la matriz polimérica se lleva a cabo sin la adición de un oxidante mientras los grupos poliméricos imina proveen un medio básico. Los óxidos metálicos se forman por medio de la hidrólisis de los hidróxidos metálicos cuando son lavados. Varias sales de hierro y cobalto, así como también sales de manganeso se han usado en este procedimiento. El efecto del solvente y de las sales metálicas sobre el procedimiento fue estudiado. El uso de la poliimina tiene la capacidad de formar complejos estables con transiciones divalentes de iones metálicos. Primeramente se estudiaron los materiales hierro-poliimina interpretando sus

propiedades magnéticas inusuales como intrínsecas a los complejos metal-polímero. Finalmente, se demostró que el comportamiento superparamagnético en estos materiales se relaciona con la presencia de nanopartículas de óxido de hierro formadas durante la preparación del complejo polimérico. La reacción de formación del complejo puede ser explicada como un proceso de reacción superficial envolviendo la reorganización de cadenas poliméricas, de acuerdo a este mecanismo, el índice de reacción se mejoró por las mezclas de agua y solventes orgánicos. Las partículas muy probablemente fueron formadas por la solvatación de metales encapsulados dentro de nanoregiones polares del complejo polimérico en lugar de formar iones metálicos coordinados. Las características de los nanocompuestos está influenciada por el tipo de aniones ligantes en las sales metálicas precursoras

3.7. Mezclas de material magnético con polímero (materiales nanoestructurados del tipo D)

Los materiales poliméricos no son magnéticos por ellos mismos, son diamagnéticos. Para producir un material magnético es necesario agregar a la mezcla un relleno magnético para obtener un compuesto que pueda ser magnetizado. Los compuestos con un relleno magnético obtenidos por diferentes procesos se han reportado. La necesidad de producir materiales magnéticos permiten el uso de dos diferentes rellenos magnetizables dispersos en una matriz polimérica. Estos compuestos se conocen como compuestos híbridos. El objetivo del trabajo realizado por O. Rodríguez-Fernández et al.⁷³ fue de analizar el comportamiento magnético como función del contenido de relleno (material inorgánico) para los compuestos LLDPE-SrFe₁₂O₁₉, LLDPE-Nd₂Fe₁₄B y la adhesión de partículas Nd₂Fe₁₄B sobre la matriz polimérica para observar la modificación que ésta provoca en las propiedades mecánicas y reológicas del compuesto.

Un ejemplo de este tipo de materiales es el trabajo realizado por J. Yacubowicz et al⁷⁴. En donde describe que las propiedades dieléctricas y magnéticas de los compósitos de poliestireno conteniendo ferritas de bario o níquel-zinc fueron estudiadas como función de la concentración de ferrita y la frecuencia del campo. Los compósitos fueron preparados por métodos produciendo una distribución aleatoria de partículas de ferrita o estructuras segregadas. Los compósitos ferrita de bario-poliestireno exhibieron un comportamiento

aislante típico, y solamente por encima del 60% de ferrita tuvieron valores altos de propiedades dieléctricas notadas a bajas frecuencias, disminuyendo gradualmente con la frecuencia a valores típicos más bajos de las más altas frecuencias. La forma de distribución de las partículas de ferrita de bario no afectó las propiedades dieléctricas. Los sistemas de ferrita níquel-zinc mostraron un típico comportamiento conductor. Una transición aparente aislante-conductor se observó, teniendo valores más bajos de segregación que para distribuciones aleatorias. La permeabilidad magnética de los compósitos ferrita de bario-poliestireno por encima del 10% de ferrita incrementa con la concentración de ferrita, mientras que el factor de disipación magnética incrementa con la concentración por encima del 40% de ferrita.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de materiales compuestos preparados por medio de la incorporación de partículas de níquel de diferentes formas (polvos, filamentos, hojuelas y fibras) dentro de polietileno fueron estudiadas en el trabajo realizado por Halit S. et al⁷⁵. Las partículas usadas fueron recubiertas con grafito. La distribución del tamaño de partícula fue determinada antes y después del procesamiento de las muestras. Un rango amplio de fracciones volumétricas de las partículas fue usado. En algunos casos, la fracción volumétrica alcanza el máximo de empaquetamiento de fase sólida para exceder significativamente el umbral de percolación. Las muestras del compuesto fueron caracterizadas en términos de su resistividad volumétrica, constante dieléctrica, y permeabilidad magnética. Las partículas de níquel de forma asimétrica fueron muy efectivas en términos de alteración de las propiedades eléctricas de las muestras del compuesto. En los niveles de carga más altos de partículas de níquel, los valores de resistividad volumétrica de los compuestos disminuyen por más de 17 ordenes de magnitud, a altas concentraciones de níquel, los valores de la constante dieléctrica del compuesto se incrementan considerablemente, se obtuvieron valores más grandes de 1000. Los valores de permeabilidad de las muestras se incrementaron linealmente con la fracción volumétrica de níquel. Los valores de permeabilidad relativa más alta medida fue de 5.8 para un compuesto con 67% de polvo de níquel en volumen.

4. Áreas de oportunidad

4.1. Fluidos magnéticos conteniendo nanopartículas

Los ferrofluidos son materiales coloidales⁷⁹ que están formados de partículas magnéticas con un diámetro promedio de 10 nm que están recubiertas con un surfactante para asegurar la estabilidad y suspensión en un líquido portador ya sea aceite, agua o keroseno. Las nanopartículas son magnetos individuales permanentes, y cuando están en suspensión, la magnetización neta del ferrofluido es cero hasta que el campo magnético es aplicado, como se muestra en la Figura 28.



Figura 28. Representación del comportamiento de un ferrofluido al aplicarle un campo magnético⁷⁹

Las aplicaciones de estos materiales hoy en día requieren de muy pequeñas cantidades de ferrofluido (10 ml). Esta es una de las principales razones de los elevados precios de estos fluidos. Algunas de las aplicaciones potenciales de este tipo de nanocomposito magnético se mencionan a continuación.

- * Ferrofluidos super enfriados y aislantes como equipo para misiones espaciales de humanos.
- * Ferrofluidos que funcionen como lubricantes y que simultáneamente ayuden a levitar un eje dentro en ciertos equipos.

- * Ferrofluidos que son capaces de controlar magnéticamente la conductividad térmica para el control de una precisa temperatura en dispositivos pequeños tales como componentes electrónicos.
- * Materiales con nanopartículas que sean óxidos metálicos para ayudar a la descontaminación de agentes biológicos militares, los cuales podrían ser de gran beneficio para el personal militar y para combatir el terrorismo.

4.2. Nanoestructuras usadas como dispositivos de magnetoresistencia gigante (GMR)

La magnetoresistencia gigante⁷⁸ es un fenómeno a nanoescala que fue descubierto en 1988 por A. Fert y colaboradores alternando multicapas nanoescala de Fe y Cr (Baibich et al.1988). Un par de materiales poseían un fuerte ferromagnetismo por ejemplo Fe, Co, NiFe, y un amortiguador no magnético por ejemplo, Cr, Cu, Ag, se ha encontrado que exhiben una respuesta similar al efecto de la magnetoresistencia en multicapas. Los efectos resultantes de variaciones en barrido electrónico de las interfaces en las intercapas como un campo magnético externo se aplican paralelamente a las capas. Los espines en capas magnéticas alternadas en ausencia de un campo magnético externo se alinean opuestamente a través de pares antiferromagnéticos y producen un barrido máximo, mientras en un campo magnético externo suficientemente fuerte orientado positiva o negativamente, estos espines se alinean con el campo, de ahí, de uno a otro, disminuye el barrido en las interfaces. Sin embargo, ha sido subsecuentemente observado que tales series de alternancia o modulaciones dimensionales, las nanocapas no son las únicas estructuras que exhiben GMR. Las distribuciones al azar de nanopartículas esféricas en una matriz no magnética dan resultados similares, aunque el campo magnético necesario mas bien para obtener una resistencia mínima en toda la nanoestructura consolidada es muy grande para muchas aplicaciones prácticas.

El desarrollo que cambia la modulación dimensional de las nanoestructuras GMR a tres dimensiones podría permitir grandes reducciones en el requerimiento de campos magnéticos teniendo abierta la manera de crear una variedad de usos de dispositivos GMR, algunas de estas nanoestructuras se muestran Figura 29. A la izquierda se presentan las nanoestructuras y a la derecha sus comportamientos de magnetoresistencia notándose que todas las escalas horizontales son diferentes: (a) multicapas apareadas antiferromagnéticamente, (b) multicapas

apareadas ferromagnéticamente, (c) aleaciones granulares, (d) multicapas con capas magnéticas discontinuas y (e) nanoestructuras híbridas con cluster y capas.

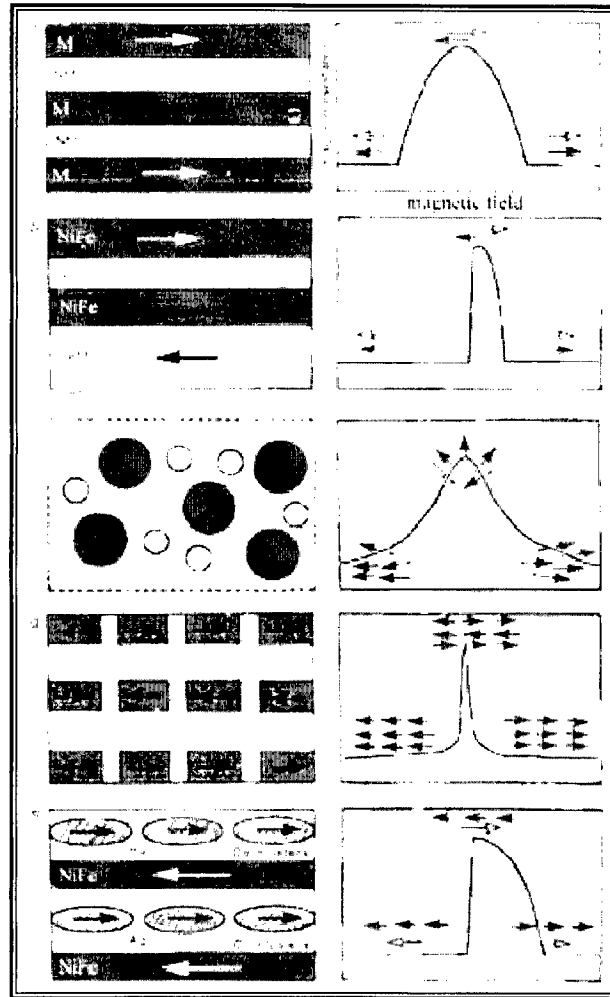


Figura 29. Varias nanoestructuras GMR y sus comportamientos de magnetoresistividad⁷⁸

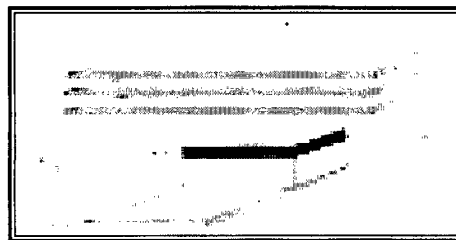


Figura 30. Ejemplo de un dispositivo de magnetoresistencia gigante.⁷⁸

4.3. Industriales

Probablemente uno de los dispositivos magnéticos más utilizados en el sector industrial son algunos tipos de motores incluyendo motores AC, DC, motores sin carbones DC, de inducción, inductancia variable, etc. El segundo dispositivo más utilizado como dispositivo magnético es el transformador, los cuales utilizan materiales magnéticos suaves para reducir la transmisión de voltaje de muchos millones de voltios. Adicionalmente los transformadores reducen voltajes de 220 a 110 VAC.⁷⁶ En la Figura 31 se presenta un ejemplo de diferentes tipos de transformadores con dispositivos magnéticos.

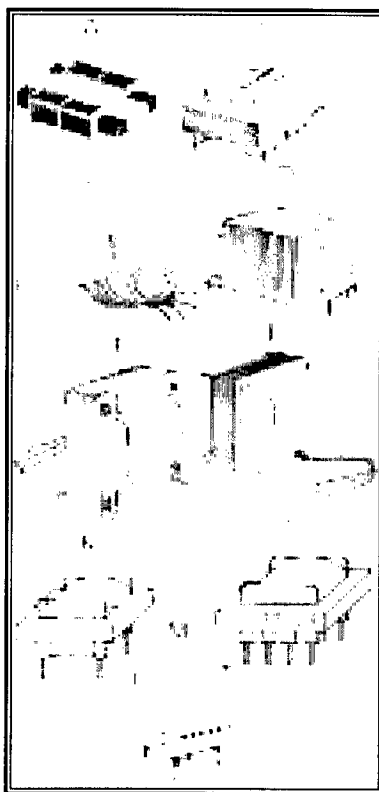


Figura 31. Diferentes tipos de transformadores.

Los sujetadores magnéticos también son dispositivos muy empleados en la industria y se emplean en superficies metálicas funcionando como grapa o sujetador de una superficie. También se encuentran los llamados Switches de nivel de líquido en contenedores. En las Figuras 32 y 33 se presentan sujetadores magnéticos y switches controladores de nivel de líquido respectivamente. Los magnetos, materiales magnéticos y dispositivos magnéticos han contribuido grandemente al aumento en la productividad a partir del siglo 20.

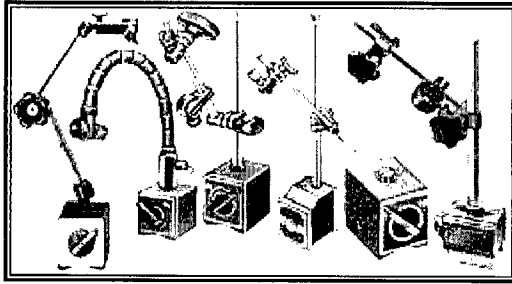


Figura. 32 Sujetadores magnéticos para superficies metálicas

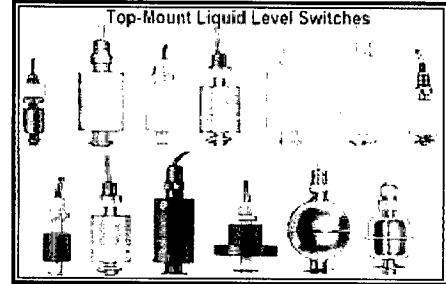


Figura. 33 Switches controladores de nivel de líquido

4.4. Médicas

En aplicaciones médicas los materiales nanoestructurados son empleados en técnicas de detección de células cancerosas como lo hace el equipo de resonancia magnética, mostrado en la Figura 34. Este equipo ha revolucionado los métodos de evaluación médica ya que provee una forma nueva de diagnosticar. La parte afectada del cuerpo que se analiza se somete a un campo magnético fuerte, los diferentes tejidos del cuerpo absorben los campos magnéticos aplicados en diferentes grados permitiendo que un dispositivo externo computado visualice dentro del cuerpo.

Avances recientes en la técnica de resonancia magnética incluye más pequeñas unidades portátiles capaces de analizar porciones del cuerpo tales como brazos y piernas. Los campos magnéticos se basan en magnetos permanentes y/o electromagnetos superconductores.

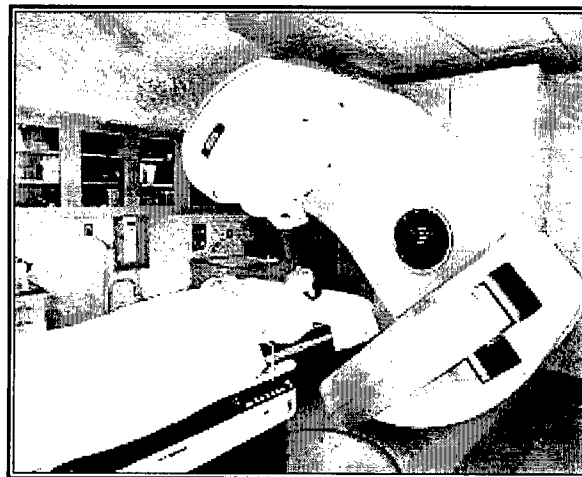


Figura. 34. Equipo de resonancia magnética.

Entre otras aplicaciones médicas que pueden mencionarse están:

- ✿ Agentes de contraste para sangre.
- ✿ Técnicas de separación de células.
- ✿ Como herramientas para manipulación de genes.
- ✿ Agitadores magnéticos para laboratorio.
- ✿ Abrazaderas y vendas magnéticas.

4.5. Militares y aeroespaciales

En ésta área se requieren componentes magnéticos de uniformidad superior y calidad. La uniformidad en el campo magnético, propiedades magnéticas y tolerancias dimensionales cerradas son esenciales en esta área de aplicación⁷⁷. Muchos de los subensambles son fabricados por dispositivos de microonda teniendo tolerancias magnéticas de $\pm 1\%$.

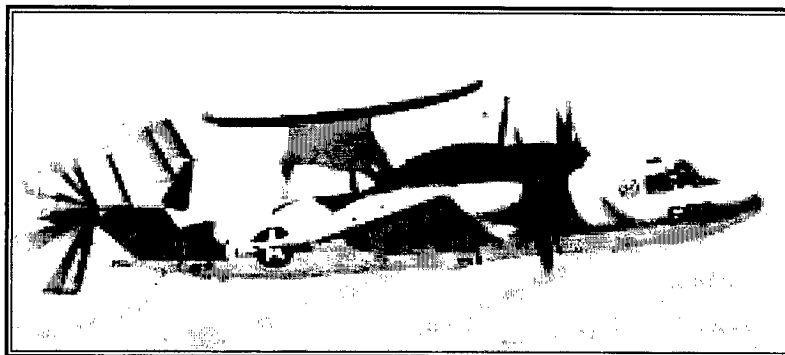


Figura. 35. radar en vuelo usando guías magnéticas.

4.6. Telecomunicaciones

Una demanda reciente de infinidad de usuarios de la red ha perimido desarrollar altas velocidades de comunicación por esta vía. El crecimiento en el tráfico de comunicaciones ha provocado el desarrollo de nuevos materiales magnéticos especializados en aumentar las velocidades de comunicación.

También se manejan materiales magnéticos dentro de teléfonos celulares que permiten implementar un dispositivo en el celular para identificar si el teléfono está abierto o cerrado,

este tipo de materiales son empleados también en el motor del celular que le permite vibrar cuando se tiene en la modalidad de silenciador.



Figura. 36. Conexiones de internet con materiales magnéticos

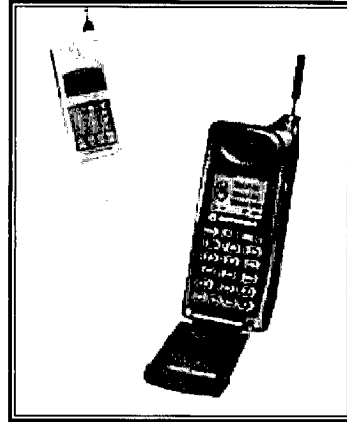


Figura. 37. Teléfonos celulares con materiales magnéticos

5. Conclusiones y recomendaciones

El uso de polímeros para la síntesis de diversos tipos de materiales con propiedades específicas es un campo relativamente nuevo. Diversos métodos para la fabricación de nanocompositos magnéticos de matriz polimérica se han presentando en esta revisión, con el propósito final de proveer un enfoque global de la aplicaciones potenciales de este tipo de materiales.

Se han mostrado diferentes tipos de polímeros, algunos comerciales y otros diseñados ex profeso para la síntesis de nanopartículas magnéticas de diferentes tipos, tamaños y con diferentes comportamientos magnéticos.

Actualmente existe un gran campo para la aplicación de los nanocompositos de matriz polimérica entre los que se pueden mencionar: ferrofluidos, bioprocesado, sensores, medicina, telecomunicaciones entre otros.

Aunque hay una gran cantidad de sistemas estudiados, la gran mayoría están enfocados a la investigación básica de la síntesis de los nanocompositos magnéticos, por lo que uno de los grandes retos para los investigadores en el futuro será escalar el trabajo de laboratorio a un nivel industrial para conocer realmente los alcances.

6. Referencias

- 1 Siegel, RR.W., E. Hu, and M.C. Roco, eds 1999. NSTC Report. Nanostructure science and technology. Baltimore: International Technology Research Institute, World Technology (WTEC) (1999).
- 2 D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1770.
- 3 C. L. Chien, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 25 (1995) 129.
- 4 M. D. Morse, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 1049.
- 5 W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, 58 (1986) 533.
- 6 A. Henglein, *Chem. Rev.*, 89 (1999) 1861.
- 7 G. D. Stucky, J. E. MacDougall, *Science*, 247 (1990) 669.
- 8 V. V. Kresin, *Phys. Rep.*, 220 (1992) 1.
- 9 C. Kittel, *Phys. Rev.*, 70 (1946) 965.
- 10 C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) 120.
- 11 R. G. L. Audran, A. P. Huguenard, U. S. Patent 4,302,523, (1981).
- 12 R. F. Ziolo, U.S. Patent 4,474,866. (1984).
- 13 R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson, *J. Magn. Magn. Mater.*, 111 (1992) 29.
- 14 I. Anton et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 85 (1990) 219.
- 15 N. M. Pope, R. C. Alsop, Y. A. Chang, A. K. Sonith, *J. Biomed. Mater. Res.*, 28 (1994) 449.
- 16 a) L. Nixon, C. A. Koval, R. D. Noble, G. S. Slaff, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 117; b) R. H. Marchessault, S. Richard, P. Rioux, *Carbohydrate Res.*, 224 (1992) 133.
- 17 S. P. Bhathnagar, R. E. Rosenwelg, *J. Magn. Magn. Mater.*, 149 (1995) 198.
- 18 L.A. García-Cerda, V.A. Torres-García, J.A. Matutes-Aquino, O.E. Ayala-Valenzuela. *J. of Alloys and Compounds*, 369, 1-2 (2004) 148-151.
- 19 A. Gavrin, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 938.
- 20 N. F. Borelli, D. L. Morse, J. W. H. Schreurs, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983) 3344.
- 21 S. Mann, J. P. Hannington, *J. Colloid Interface Sci.*, 22 (1988) 326.
- 22 R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science*, 257 (1992) 219.
- 23 F. M. Winnik, A. Morneau, R. F. Ziolo, H. D. H. Stöver, W. H. Li, *Langmuir*, 11 (1995) 3660.
- 24 F. M. Winnik, A. Morneau, A. M. Mika, R. F. Childs, A. Roig, E. Molins, R. F. Ziolo, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 10.
- 25 D. Rabelo, E. C. D. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, *Nanoletters*, 1 (2001) 105.
- 26 a) D. López, I. Cendoya, F. Torres, J. Tejada, C. Mijangos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001)

3215. b) D. López, I. Cendoya, F. Torres, J. Tejada, C. Mijangos, *Polim. Eng. Sci.*, 41 (2001) 11.
- 27 S. R. Ahmed, P. Kofinas, *Macromolecules*, 35 (2002) 3338.
- 28 S. R. Ahmed, P. Kofinas, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 661, (2001).
- 29 B. H. Sohn, R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 264.
- 30 B. H. Sohn, R. E. Cohen, G. C. Papaefthymiou, *J. Magn. Magn. Mater.*, 182 (1998) 216.
- 31 B. Z. Tang, Y. Geng, J. W. Y. Lam, B. Li, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1581.
- 32 S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams, *Biomineralization: chemical and biochemical perspectives*, VCH, Weinheim, Germany, (1989).
- 33 A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, K. Kendall, G. L. Messing, J. Blackwell, P. C. Rieke, D. H. Thompson, A. P. Wheeler, A. Veis, A. I. Caplan, *Science*, 255 (1992) 1098.
- 34 S. Mann, G. A. Ozin, *Nature*, 382 (1996) 313.
- 35 L. L. Beecroft, C. K. Ober, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1302.
- 36 M. Zronyi, *TRIP*, 5 (1997) 280.
- 37 M. Hidalgo, M. I. Beltrán, H. Reinecke, C. Mijangos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70 (1998) 865.
- 38 Siegel, R.W. *Nanostruct. Mater.* 3 (1993) 1.
- 39 Wagner, W.; Van Swygenhoven, H.; Höfler, H.J.; Wiedenmann, A. *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 929.
- 40 L. Leslie-Pelecky., *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770.
- 41 J. P. Sibila, *Materials characterization and chemical analysis*, VCH Pub., New York, (1988).
- 42 <http://www.physics.hull.ac.uk/magnetics/Research/Facilities/VSM/vsm.html>
- 43 J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda y J. M. Serratos. *Introducción a la Ciencia de los Materiales, Técnicas de Preparación y Caracterización*. Ed. CSIC España.
- 44 Rafael Angel Barrio Paredes. *Formación de imágenes en el microscopio electrónico*. Instituto de investigación en Materiales. UNAM. 1º ed. (1982)
- 45 B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Pub. Co. Reading, MA.(1972).
- 46 R. L Comstock, *Introduction to magnetism and magnetic recording*, Wiley, New York, (1999).
- 47 K. R. Demarest, *Engineering electromagnetics*, Prentice Hall, NJ, USA, (1998).
- 48 D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1770.
- 49 P. D. Calvert, *Polymer*, 35, 21 (1994) 448.
- 50 R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*. Ed. Wiley (2000)
- 51 Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. Beck JS. *Nature.*, 359 (1992) 710.
- 52 Krämer E, Förster S, Göltner CG, Antonietti M. *Langmuir.* 14 (1998) 2027.

- 53 Simon PFW, Ulrich R, Spiess HW, Wiesner U. *Chem Mater*;13 (2001) 3464.
- 54 Zhou J, Zhou Y, Ng SL, Zhang HX, Que WX, Lam YL, Chan YC, Kam CH. *Appl Phys Lett*, 76 (2000) 3337.
- 55 Nagata K, Kodama S, Kawasaki H, Deki S, Mizuhata M. *J. Appl Polym Sci* 56 (1995) 1313.
- 56 Godovski DY. *Adv Polym Sci.* 119, 79 (1995) 122 .
- 57 Pomagailo AD. *Russ Chem Rev.*66 (1997) 679.
- 58 B.M. Berkovsky, V.F. Medvedev, M.S. Kokov. *Magnetic Fluids: Engineering Applications*. Oxford University Press, (Oxford, 1993)
- 59 K.Raj and R. Moskowitz, *J. Magn. Magn. Mater.*, 85 (1990) 233.
- 60 A.P. Philipse, M.P.B. Van Brugger, C. Pathmamonoharn, *Langmuir*, 10 (1994) 92.
- 61 L.A.García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R-Saldivar-Guerrero. *Superficies y vacío*. 16, 1 (2003) 28.
- 62 Nagesh S. Kommareddi, Murthy Tata, Vijay T. John, Gary L. Mc Pherson, and Michael f. Herman. *Chem. Mater.* 8 (1996) 801.
- 63 J.A. López-Pérez, M.A. López-Quintela, J.Mira, and J.Rivas, *IEEE Transaction on Magnetism*. 33 (1997) 5.
- 64 Bourgeat-Lami E, Lang J. *Macromol Symp.*151 (2000) 377.
- 65 Van Blaaderen A. *MRS Bull.*23 (1998) 39.
- 66 Vladimir S. Zaitsev, Dmitry S. Filimonov, Igor A. Presnyakov, Richard J. Gambino, and Benjamin Chu. *Journal of Colloid and interface Science*. 212 (1999) 49.
- 67 Smith TW, Wychick D., *J. Phys Chem.* 84 (1980) 1621.
- 68 Wan M, Li J., *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem* 36 (1998) 2799.
- 69 S.Hirano, T.Yogo, W.Sakamoto, S.Yamada, T.Nakamura, T. Yamamoto, H.Ukai. *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 1479.
- 70 D.Yu. Godovsky, A.V. Varfolomeev, G.D. Efremova, V.M. Cherepanov, G.A. Kapustin, A.V. Volkov and M.A. Moskvina. *Adv.Mater.Opt.Electron.*9 (1999) 87.
- 71 Meixiang Wang, Wixia Zhou, Junchao Li. *Synthetic Metals*. 79 (1996) 27.
- 72 C. Castro, J. Ramos, A. Millán, J. González-Calbet and F. Palacio. *Chem Mater*.12 (2000) 3681.
- 73 O.S. Rodríguez-Fernández, P. Sifuentes, L. Ramos de Valle, L.A. García-Cerda, J. Matutes-Aquino, O. Ayala-Valenzuela and D. Rios-Jara. *ANTEC*. (2002) 2120.
- 74 J. Yacubowicz and M.Narkis. *Polymer engineering and science*. 30 (1990) 8.
- 75 Halit S. Göktürk, Thomas j. Fiske and Dilhan M. Kalyon. *Annual Technical conference of the Society of Plastics Engineers*. (1992)
- 76 <http://www.arnoldmagnetics.com/>
- 77 <http://www.dextermag.com>
- 78 Barthélémy, A., A. Fert, R. Morel, and L. Steren.. *Physics World*. November. 7, 11 (1994) 34.
- 79 Rosensweig, R.E. *Ferrohydrodynamics*. New York: Cambridge University Press. (1985).