

TESIS CON CARACTER ABIERTO

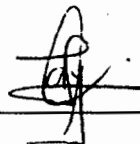
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MOISES U. ESCAREÑO CASTRO FIRMA



TITULO: Preparación de Compósitos Magnéticos Mediante la Síntesis In Situ de Nanopartículas Magnéticas dentro de una Matriz Polimérica.

ASESOR: Dr. Luis Alfonso García Cerda FIRMA



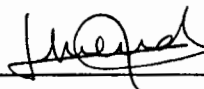
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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

Saltillo, Coahuila, a 8 de Diciembre de 2005



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

Preparación de compósitos magnéticos mediante la síntesis *in situ* de nanopartículas magnéticas dentro de un matriz polimérica

Presentada por:

MOISÉS ULISES ESCAREÑO CASTRO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Dr. LUIS ALFONSO GARCÍA CERDA

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2005

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

TESIS

**Preparación de Compósitos Magnéticos Mediante la Síntesis In Situ de
Nanopartículas Magnéticas dentro de una Matriz Polimérica**

Presentada por:

MOISÉS ULISES ESCAREÑO CASTRO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Luis Alfonso García Cerda

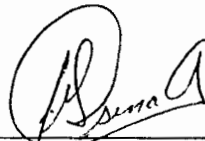
SINODALES



Dr. Raúl Guillermo López Campos
Presidente



Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Secretario



Dr. Juan Genaro Osuna Alarcón
1er. Vocal


Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2005

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 8 de Diciembre de 2005



MOISÉS ULISES ESCAREÑO CASTRO

Nombre y Firma

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de vivir y realizar cada uno de mis sueños y proyectos llegando a la meta.

A los tres pilares que sostienen mi vida:

Mis padres:

Raquel y Juan

Mi hermano:

Juan

Gracias por la gran confianza que me han dado, y por enseñarme no solo a sentirme grande sino llegar a serlo. Y sobre todo por su amor incondicional. YO TAMBIEN LOS QUIERO.

Gracias hermano por ser un ejemplo importante en mi vida y por estar siempre conmigo en los momentos difíciles e importantes. TE QUIERO CARNAL.

A las personas que siempre me daban todas sus bendiciones y me encomendaban al Espiritu Santo para que me iluminara: Petrita y Margarito, mis abuelitos. LOS QUIERO MUCHO.

A una persona muy especial que desde que la conocí hemos pasado momentos muy importantes y muy significativos. TE AMO ANITA.

A mis amigos que han estado cuando los necesito. Ustedes saben quienes son.....

AGRADECIMIENTOS

•
•
Mi mas sincero agradecimiento a todas las personas que intervinieron en el desarrollo de este proyecto, desde la síntesis del material de estudio hasta la revisión del documento de tesis.

•
En particular, mi gratitud para:

•
El Dr. Luis Alfonso García Cerda, por su asesoría y orientación, invaluable en el desarrollo de esta tesis.

La M. C. Blanca Huerta, por su ayuda en la etapa de caracterización térmica TGA.

La LCQ. Miriam Lozano Estrada, por su ayuda en la etapa de caracterización por XRD y Análisis Elemental (SEM).

•
•
El M. C. Elías Servin, por su ayuda en la etapa de caracterización magnética por VSM.

El Centro de Investigación en Química Aplicada, por facilitar la infraestructura que hizo posible este trabajo así como el apoyo a través del proyecto interno F80333.

•
•
El Consejo de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico a través de la beca con número de registro 171741 y por el proyecto SEP-2004-C01-46302 “Uso de materiales poliméricos y vítreos para la síntesis de nanoestructuras magnéticas “ del cual se origino esta tesis.

Índice

	Página
Capítulo I	
Introducción	1
Capitulo II	
Objetivos	3
II.1 Objetivo general	3
II.2 Objetivos particulares	3
Capitulo III	
Antecedentes	4
III.1 Nanotecnología	4
III.2 Nanocompósitos magnéticos	4
III.3 Clasificación de nanoestructuras magnéticas	5
III.3.1 Tipo A	6
III.3.2 Tipo B	6
III.3.3 Tipo C	7
III.3.4 Tipo D	7
III.4 Investigaciones recientes sobre nanocompósitos magnéticos de matriz polimérica	7
III.4.1 Polímero (alcohol polovinílico, PVA)	10
III.4.2 Copolímero en bloque	12
III.4.3 Otras resinas de intercambio iónico	13
III.5 Teoría de magnetismo	14
III.5.1 Fundamentos del campo magnético	14
III.5.2 Tipos de magnetismo	16
III.5.2.1 Diamagnetismo	16
III.5.2.2 Paramagnetismo	17
III.5.2.3 Ferromagnetismo	18
III.5.2.4 Antiferromagnetismo	19
III.5.2.5 Ferrimagnetismo	20
III.5.2.6 Superparamagnetismo	20
III.5.3 Dominios y ciclo de histéresis	21
III.5.4 Tipos de materiales magnéticos	23
III.5.4.1 Materiales magnéticos suaves	23
III.5.4.2 Materiales magnéticos duros	24
III.5.4.3 Efectos de la temperatura en los materiales magnéticos	24
III.6 Ferritas	25
III.6.1 Ferritas de cobalto y sus propiedades	26

III.6.2	Métodos para preparar ferritas	27
III.6.2.1	Sol-gel	27
III.6.2.2	Procesos con aerosoles	27
III.6.2.3	Coprecipitación química	28
III.6.2.4	Preparación de polvos	28
III.7	Alcohol polivinílico	29
III.7.1	Propiedades del alcohol polivinílico (PVA)	30
III.8	Técnicas de caracterización	31
III.8.1	Difracción de rayos-X (XRD)	31
III.8.2	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	34
III.8.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	36
III.9	Hipótesis	37
III.10	Justificación	38

Capítulo IV

Parte experimental		39
IV.1	Estrategia experimental	39
IV.2	Reactivos	40
IV.3	Equipo para la síntesis	40
IV.4	Equipo para la caracterización	40
IV.5	Metodología	41
IV.5.1	Preparación de la película cargada con iones metálicos	41
IV.5.2	Lavados a la película formada	41
IV.5.3	Preparación <i>in situ</i> del nanocomposito magnético	41
IV.5.4	Caracterización por difracción de rayos-X (XRD)	43
IV.5.5	Caracterización por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)	44
IV.5.6	Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)	44
IV.5.7	Caracterización por espectroscopia de ultravioleta-visible (Uv-vis)	45
IV.5.8	Caracterización por magnetometría de muestra vibrante (VSM) y SQUID	45

Capítulo V

Resultados y discusión		47
V.1	Determinación de la presencia de iones de Fe ⁺³ y Co ⁺² en las aguas de lavado mediante UV-vis	47
V.2	Determinación del porcentaje de Fe, Co mediante análisis químico en el microscopio electrónico de barrido (SEM)	50
V.3	Determinación de las fases cristalinas en la matriz polimérica mediante difracción de rayos X (XRD)	52
V.4	Determinación de las propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) y SQUID	62
V.4.1	Mediciones de VSM	62

V.4.2 Mediciones en SQUID	65
V.5 Determinación de la estabilidad del material compuesto mediante análisis termogravimétrico (TGA)	70
V.6 Fotografías de los materiales obtenidos	71

Capítulo VI

Conclusiones	74
Trabajo a futuro	75
Referencias	76

Lista de figuras

	Página
Figura III.1 Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras magnéticas, tipo A: sistemas de partículas ultrafinas, tipo B: partículas o núcleos rodeados por una cubierta, tipo C: partículas incrustadas en una matriz químicamente disimilar, tipo D: cristales pequeños dispersos en una matriz	6
Figura III.2 Proceso de precipitación de γ -Fe ₂ O ₃ en una resina de intercambio iónico	8
Figura III.3 Formación de las nanopartículas dentro de un copolímero dibloque	10
Figura III.4 Campo magnético creado alrededor de una bobina de alambre de cobre (solenoides) y alrededor de una barra imanada	15
Figura III.5 Tipos de movimientos: a) el movimiento orbital de un electrón entorno a su núcleo y b) el movimiento de un electrón en torno a su eje de rotación	16
Figura III.6 Diamagnetismo	17
Figura III.7 Paramagnetismo	18
Figura III.8 Ferromagnetismo; Magnetización de saturación (M _s): dipolos mutuamente alineados	19
Figura III.9 Antiferromagnetismo	19
Figura III.10 Ferrimagnetismo	20
Figura III.11 Curva de magnetización para un material superparamagnético	21
Figura III.12 Ciclo de histéresis; magnetización de saturación (a, d), remanencia (b, e) y coercitividad (c, f)	23
Figura III.13 Curva de histéresis para materiales suaves y duros	24
Figura III.14 Esquema de la estructura de espinela mostrando sus sitios octaédricos (A) y tetraédricos (B)	25
Figura III.15 Fórmula química del alcohol polivinílico	30
Figura III.16 Efecto de diferencia de trayectorias en fase relativa	32
Figura III.17 Difracción de rayos X por un cristal	33
Figura III.18 Esquema de difractómetro de rayos X	34
Figura III.19 Ilustración esquemática de un VSM	35
Figura III.20 Esquema de un analizador termogravimétrico	36
Figura III.21 Análisis de termogravimetría de carbonato de calcio en un copolímero poliéster/polietileno	37
Figura IV.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental	40
Figura IV.2 Distribución de iones de Fe ³⁺ y Co ²⁺	42
Figura IV.3 Difractómetro de rayos-X	44
Figura IV.4 Equipo de análisis termogravimétrico	45
Figura IV.5 Magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300	46
Figura V.1 Espectros de UV-vis para el Fe(NO ₃) ₃ y Co(NO ₃) ₂	48
Figura V.2 Espectro de UV-vis para el polímero utilizado	48

Figura V.3	Espectros de UV-vis para la muestra con 25% de carga iónica	49
Figura V.4	Espectros de UV-vis para la muestra con 10% de carga iónica	49
Figura V.5	Absorbancia en función de la cantidad de lavados para la muestra con 25% de carga iónica	50
Figura V.6	Absorbancia en función de la cantidad de lavados para la muestra con 10% de carga iónica	50
Figura V.7	Análisis elemental de una película delgada de PVA/CoFe ₂ O ₄ [90/10, p/p] obtenida a 60 °C	51
Figura V.8	Análisis elemental de una película delgada de PVA/CoFe ₂ O ₄ [85/15, p/p] obtenida a 60 °C	51
Figura V.9	Espectro de difracción de rayos X del alcohol polivinílico	53
Figura V.10	Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 60 °C, con una carga magnética del 10%	54
Figura V.11	Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 80 °C, con una carga magnética del 10%	55
Figura V.12	Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 60 °C, con una carga magnética del 15%	56
Figura V.13	Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 80 °C, con una carga magnética del 15%	57
Figura V.14	Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 60 °C, con una carga magnética del 25%	58
Figura V.15	Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 80 °C, con una carga magnética del 25%	59
Figura V.16	Patrones de difracción de rayos X para muestras con diferente carga magnética, obtenidas a 60 °C por 1 h	50
Figura V.17	Patrones de difracción de rayos X para muestras con diferente carga magnética, obtenidas 80 °C por 3 h	51
Figura V.18	Patrones de difracción de una muestra de PVA/10% de carga magnética tratada a diferentes temperaturas de calcinación	52
Figura V.19	Patrones de difracción de una muestra de PVA/15% de carga magnética tratada a diferentes temperaturas de calcinación	61
Figura V.20	Curvas de magnetización a 300 K para muestras con carga magnética del 10% a diferentes tiempos, obtenidas a 60 °C (a) y 80 °C (b)	63
Figura V.21	Curvas de magnetización a 300 K para muestras con carga magnética del 15% a diferentes tiempos, obtenidas a 60 °C (a) y 80 °C (b)	63
Figura V.22	Curvas de magnetización para muestras con carga magnética del 25% a diferentes tiempos, obtenidas a 60 °C (a) y 80 °C (b)	64
Figura V.23	Magnetización en función del tiempo y carga magnética	65

Figura V.24	Curvas de magnetización a 10 K y 300 K para muestras con carga magnética del 10% (a) y 25% (b), obtenidas a 60 °C por 3h	66
Figura V.25	Magnetización en función de la temperatura medida en ZFC y FC para muestras con carga magnética del 10% (a) y 25% (b), obtenidas a 60 °C por 3h	68
Figura V.26	Curvas de magnetización a 10 K y 300 K para una muestra con carga magnética del 25% obtenida a 80 °C por 3h	69
Figura V.27	Magnetización en función de la temperatura medida en ZFC y FC para una muestra con carga metálica del 25%, obtenida a 80 °C por 3h	69
Figura V.28	Estabilidad térmica del PVA y de los materiales obtenidos (TGA)	71
Figura V.29	Fotografías de los materiales obtenidos: a) PVA, b) 10% de sales metálicas, c) 15% y d) 25%	72
Figura V.30	Fotografía del material compuesto obtenido	73

Lista de tablas

	Pagina
Tabla III.1. Características ideales de ferritas en polvo	29
Tabla III.2. Propiedades generales del PVA	30
Tabla IV.1. Reactivos utilizados en la preparación de los materiales	40
Tabla IV.2. Cantidades de nitratos de Fe y Co utilizados para la preparación de los nanocompositos magnéticos	43
Tabla V.1. Análisis químico de la muestra cargada al 10%, obtenida a 30 min. a 60° C	52
Tabla V.2. Análisis químico de la muestra cargada al 15%, obtenida a 3 h a 60° C	52

Resumen

Los nanocompuestos en matrices poliméricas son de gran importancia dentro del mundo de los materiales ya que proporcionan propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas debido a sus dimensiones excepcionalmente pequeñas. Tales propiedades permiten que estos materiales se apliquen en circuitos electrónicos, sensores, interruptores, generadores, refrigeración magnética, almacenamiento de información etc. Las partículas magnéticas pueden ser producidas por medio de una amplia variedad de métodos, tales como en fase sólida, fase gaseosa o fundida y en solución. La elección de estos métodos depende de la aplicación para la cual se requiere el material. El material que se forma es compósitos o partículas magnéticas de dimensiones nanométricas las cuales se encuentran dispersas en una matriz polimérica.

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó un nanocompuesto magnético de matriz polimérica con partículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), obtenidas mediante la síntesis *in situ* que consistió básicamente en formar las partículas dentro de un polímero. Se estudió la influencia de algunas variables sobre las propiedades del nanocompuesto, como fueron la concentración de carga magnética, el tiempo de reacción y la temperatura de obtención; con esto se buscara mejorar sus propiedades magnéticas y de cristalinidad para un mejor procesamiento.

La matriz polimérica utilizada fue el alcohol polivinílico; las partículas magnéticas se obtuvieron vía *in situ* dentro del polímero. Para esto se introdujeron nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en una solución alcohol polivinílico (PVA) utilizándose soluciones de NaOH y H_2O_2 , como agentes de intercambio iónico y de oxidación respectivamente. Los materiales obtenidos se caracterizaron principalmente mediante las técnicas de: difracción de rayos-X (XRD), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y SQUID y análisis termogravimétrico (TGA). De los resultados obtenidos se puede mencionar que tanto la temperatura como el tiempo de obtención de los materiales tuvieron una gran influencia sobre las propiedades cristalinas y magnéticas. Respecto a la magnetización de los materiales, ésta se vio influenciada principalmente por la carga magnética.

Capítulo I

Introducción

El término nanoestructurado (NS) describe materiales con longitudes características de entre 1 y 100 nm. Los materiales nanoestructurados exhiben un tipo de desorden único, con regiones de baja energía (cristalitos)^[1]. Estos materiales son de interés debido al tamaño que poseen y son diferentes a aquellos que se componen de una molécula o de un material en masa^[2]. Los materiales o estructuras pueden ser diseñados para obtener nuevas propiedades físicas, químicas y biológicas.

Los metales de tamaño nanométrico, óxidos metálicos y semiconductores son de gran interés porque pueden tener propiedades físicas y químicas únicas, debido a la alta relación entre el área superficial y el volumen del material. Por lo tanto se espera que las nanopartículas tengan nuevas propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas. En especial las partículas magnéticas pueden ser muy pequeñas y cada una de estas puede llegar a ser un dominio magnético simple^[3] y exhibir un fenómeno inusual, como es el superparamagnetismo^[4, 5].

Los procesos de síntesis de nanopartículas y nanoestructuras magnéticas combinan un amplio rango de técnicas en diversos campos como la física, química y ciencias en materiales^[1], que han permitido preparar nanopartículas magnéticas en una variedad de matrices como óxidos de silicio^[6], óxidos de aluminio^[7], vidrios porosos^[8], vesículas^[9] y diferentes polímeros^[5].

En los últimos años, la investigación en el ramo de los polímeros, ha desarrollado materiales poliméricos con propiedades específicas, un ejemplo es el caso de los polímeros que responden a ciertos estímulos como al campo eléctrico o al campo magnético. Entre estos estudios se encuentran los de Ahmed y Kofinas^[10] que sintetizaron nanopartículas de CoFe_2O_4 dentro de una matriz polimérica a temperatura ambiente, utilizando mezclas de sales metálicas para formar el compuesto dentro de un copolímero en bloque sintetizado por polimerización de derivados de norborneno. R. F. Ziolo^[11] y colaboradores sintetizaron un

compósito magnético de tipo maguemitita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a partir de una resina de intercambio iónico, otros investigadores han sintetizado magnetita (Fe_3O_4) mediante ultrasonido donde las partículas obtenidas están bien dispersas en la matriz polimérica obteniendo un material superparamagnético^[5]. Lagorce y Allen obtuvieron partículas de ferrita de estroncio suspendidas en una matriz de poliimida para aplicaciones en la microelectrónica y micromaquinado^[12]. Recientemente D. López y col., prepararon un nanocompósito magnético de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) mediante el uso de poliestireno sulfonado^[13]. Otros investigadores utilizaron la misma técnica para producir otros compuestos magnéticos de hierro, en este caso obtuvieron la goetita (FeOOH) en una resina de intercambio macroporosa^[14].

El avance en las técnicas de preparación de nanocompósitos magnéticos en matrices poliméricas utilizando diversos precursores, permite obtener diferentes sistemas con propiedades cristalinas y magnéticas, las cuales se basan en la forma, tamaño y dispersión de las partículas.

En este trabajo de tesis se utilizó alcohol polivinílico como matriz polimérica para la formación de partículas magnéticas (ferrita de cobalto), ya que se encuentran pocas investigaciones en las cuales se utiliza este polímero como soporte. Aunado a esto el alcohol polivinílico posee buenas propiedades mecánicas (flexibilidad) y químicas (buena solubilidad en diferentes solventes), las cuales pueden cambiar con la variación de peso molecular, grado de polimerización y grado de hidrólisis.

En el presente trabajo se reporta la preparación y caracterización de un nanocompósito magnético de matriz polimérica. Se utilizó un polímero comercial, alcohol polivinílico hidrolizado, para luego formar *in situ* las partículas de ferrita de cobalto como carga magnética. Para formar las partículas se efectuó un intercambio iónico dentro de la matriz polimérica con una solución de hidróxido de sodio, posteriormente se realiza la oxidación de las sales de hierro y cobalto con peróxido de hidrógeno para llevar a cabo la formación de las partículas magnéticas en el polímero. El polímero se usó como reactor y se variaron las condiciones de preparación para estudiar su influencia en las propiedades finales del material obtenido. Con el propósito de estudiar las características estructurales y magnéticas de los materiales finales se utilizaron técnicas de caracterización como difracción de rayos-X (XRD), magnetometría de muestra vibrante (VSM), SQUID y análisis termogravimétrico (TGA).

Capítulo II

Objetivos

II.1 Objetivo general

El objetivo general de este proyecto de investigación es sintetizar y caracterizar un nanocompuesto magnético de partículas de CoFe_2O_4 de tamaño nanométrico obtenidas *in situ* de una matriz polimérica de alcohol polivinílico (PVA); modificando las condiciones de preparación del nanocompuesto magnético, con el propósito de establecer una relación entre las condiciones de preparación y las propiedades finales de los materiales obtenidos.

II.2 Objetivos particulares

- a) Sintetizar partículas magnéticas *in situ* dentro de una matriz de alcohol polivinílico.
- b) Estudiar la estructura y propiedades magnéticas del nanocompuesto sintetizado para asociarlo a posibles aplicaciones en el campo de materiales magnéticos.
- c) Determinar la influencia de los parámetros de preparación (porcentaje del material magnético, temperatura y tiempo de síntesis) en las propiedades el material obtenido.

Capítulo III

Antecedentes

III.1 Nanotecnología

La palabra nanotecnología es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, esto significa medidas extremadamente pequeñas con intervalos de tamaños de 1-100 nm que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y maquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. Cuando se manipula a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos poco costosos con propiedades únicas^[15].

III.2 Nanocompuestos magnéticos

Actualmente las nanofases y nanocompuestos han sido objeto de numerosos estudios, en donde se combinan un amplio intervalo de técnicas de síntesis, tanto físicas, químicas y de materiales. Estos estudios no solo proveen información acerca de las propiedades estructurales y magnéticas sino también un mejor entendimiento en las técnicas de síntesis. Debido a sus propiedades físicas las nanopartículas magnéticas son de gran interés por sus aplicaciones en almacenamiento de datos^[16], imágenes a color^[17], ferrofluidos^[18], refrigeración magnética^[19], clasificación de celdas^[20], diagnósticos médicos^[21], liberación controlada de medicinas^[22].

Las propiedades novedosas 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^[1, 23].

La habilidad para construir nanoestructuras organizadas es de especial importancia para generar materiales inteligentes similares a aquellos encontrados en muchos sistemas biológicos, donde la estructura, tamaño, forma, orientación, textura y grupos de constituyentes inorgánicos son precisamente controlados^[24]. Para alcanzar el potencial completo de las aplicaciones tecnológicas, es altamente deseable unir los nanocompuestos magnéticos con su procesabilidad. En la preparación de partículas de tamaño nanométrico se considera como punto crucial prevenir la aglomeración de las mismas^[11, 25]. Esto se logra mediante el uso de una matriz polimérica (o alguna otra) con la cual es posible estabilizar y aislar las partículas magnéticas. La síntesis de este tipo de materiales puede ser controlada para obtener partículas que tengan tamaño nanométrico, por lo que el tipo de matriz polimérica a usarse es importante, ya que ésta actúa como un sistema espacial restringido y como una preforma molecular. Las nanopartículas magnéticas han sido producidas en una variedad de matrices como óxidos de aluminio^[7], vidrios porosos^[8], vesículas^[9], y diferentes polímeros^[5] entre los cuales se destacan poliestireno^[26], resinas entrecruzadas de poliestireno^[11], polietilenglicol^[27], ácido polimetilacrílico^[28], poli-4-vinilpiridina^[29], polipirrol^[30], polianilina^[31] y polivinil alcohol^[32].

Existen dos rutas para la formación de compósitos de matriz polimérica con partículas magnéticas. La más lógica es la incorporación de partículas dentro de la matriz mediante molienda y mezclado. Otra de las alternativas es la síntesis *in situ* de las partículas dentro del polímero. Ambos métodos presentan desventajas, por ejemplo en el primer método las partículas no se distribuyen homogéneamente en la matriz polimérica, ya que en lugar de formar partículas individuales, forman agregados y su distribución de tamaño no puede ser controlada. En el segundo método el compósito del material se obtiene en polvo o en forma de gel, el cual no exhibe buenas propiedades mecánicas (compactación, dureza y rigidez) y no es fácil de procesar^[13].

III.3 Clasificación de nanoestructuras magnéticas

Esta clasificación se propuso para enfatizar el mecanismo físico responsable del comportamiento magnético de los nanocompuestos (Figura III.1). Este comportamiento

magnético en la mayoría de los sistemas es por el resultado de la interacción y efectos del tamaño de partícula^[1].

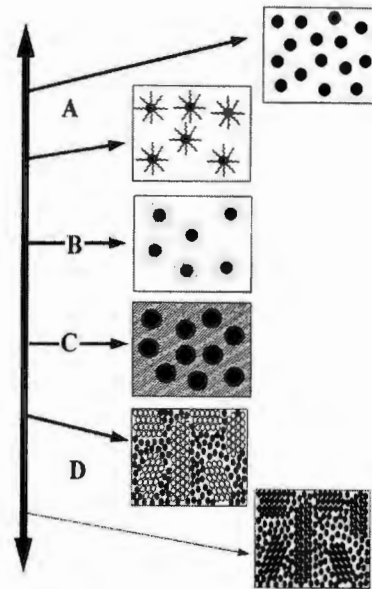


Figura III.1 Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras magnéticas, tipo A: sistemas de partículas ultrafinas, tipo B: partículas o núcleos rodeados por una cubierta, tipo C: partículas incrustadas en una matriz químicamente disimilar, tipo D: cristales pequeños dispersos en una matriz.

III.3.1 Tipo A

Este tipo corresponde a materiales en los cuales la magnetización es determinada estrictamente por los efectos de tamaño o nanoestructuras granuladas muy finas. En el cual la interacción domina las propiedades magnéticas. En esta clasificación se encuentra un subtipo al cual se llama ferrofluido y consiste en partículas magnéticas que se encuentran rodeadas por un surfactante que previene las interacciones entre estas.

III.3.2 Tipo B

Son materiales de partículas ultrafinas con una morfología tipo coraza. Donde la presencia de la coraza previene la interacción partícula- partícula. En algunos casos la coraza es formada vía oxidación y es magnética por si misma.

III.3.3 Tipo C

Estos nanocompósitos están compuestos por pequeñas partículas magnéticas incrustadas en una matriz polimérica disimilar. La matriz puede ser o no magnetoactiva.

III.3.4 Tipo D

Son materiales que consisten en pequeños cristales dispersados en una matriz no cristalina. La nanoestructura puede ser dos fases, en el cual los nanocristales son de una fase diferente a la matriz, o el caso ideal en el cual los cristales y la matriz son del mismo material.

III.4 Investigaciones recientes sobre nanocompósitos magnéticos de matriz polimérica

En la actualidad hay diversos tipos de matrices poliméricas tales como homopolímeros, copolímeros en bloque (al azar, ramificados y entrecruzados) para la depositación *in situ* de nanopartículas magnéticas. Algunos ejemplos de matrices comprenden el estireno, divinilbenceno, norborneno (y sus derivados), alcohol polivinílico y poliiminas entre otras, las cuales han sido obtenidas por diferentes métodos de polimerización como emulsión (micelar, solución, masa), etc.

El propósito de utilizar matrices poliméricas como medio para la formación de nanopartículas metálicas no solo es proveer a éstas la estabilización y el control de tamaño sino impartir nuevas propiedades a los materiales poliméricos.

La técnica utilizada en la presente investigación se expone en uno de los trabajos que se menciona a continuación, ya que permite la preparación de nanocompósitos magnéticos mediante el uso de una matriz polimérica en forma de una resina de intercambio iónico. Esta resina está compuesta de un poliestireno sulfonado, el cual está entrecruzado con divinilbenceno para formar una red tridimensional polimérica porosa. La resina (poliestireno sulfonado) se intercambia con una solución acuosa de cloruro de Fe(II) o Fe(III), seguido de un lavado para remover los iones de Fe en exceso, luego se expone a una solución de NaOH calentando a 60° C seguido de la adición de gotas de H₂O₂ para

acelerar la conversión a óxido^[11]. Mediante este proceso se obtienen nanopartículas de γ - Fe_2O_3 embebidas en la matriz polimérica (Figura III.2).

El uso de copolímeros en bloque presenta una herramienta ideal para la fabricación de nanomateriales, no sólo debido a sus dimensiones intrínsecas, síntesis y procesabilidad, estricto control de funcionalidad y estructura química, sino también por su separación peculiar de fases en solución y masa. La síntesis de nanomateriales abarca los más diversos aspectos, desde el uso directo de nanoestructuras autoformadas, hasta procesos basados en copolímeros en bloque en solución o en películas delgadas para la fabricación de nanoartefactos o nanoestructuras semiconductoras o metálicas, mediante la preparación general de nanocompósitos poliméricos. La síntesis de nanomateriales puede clasificarse de dos maneras: 1) el uso de copolímeros como nanomateriales, a través de un aislamiento selectivo químico o procesando uno o más componentes; 2) formación vía patrón, abarcando el uso de películas de copolímeros directamente como patrón y las técnicas de síntesis, la cual depende de la formación preliminar del patrón a través de un primer proceso seguido por una síntesis a nanoescala.

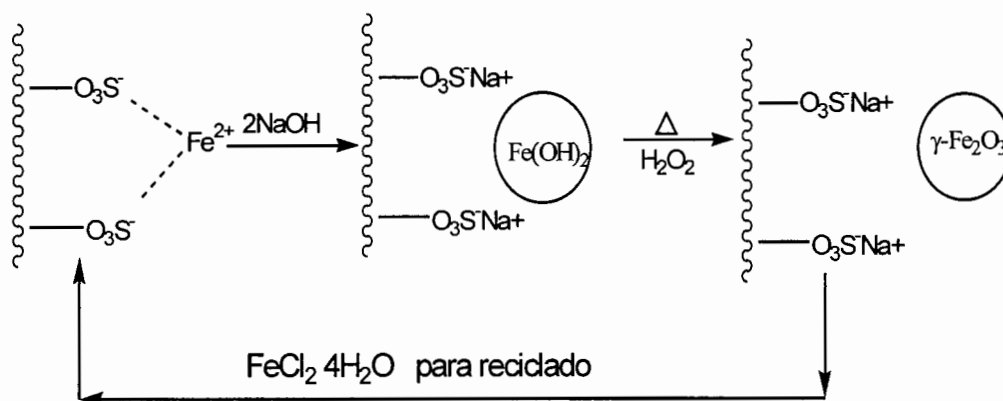


Figura III.2 Proceso de precipitación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en una resina de intercambio iónico.

El segundo método mencionado anteriormente es la base para la síntesis de las partículas magnéticas en diversas matrices poliméricas como iminas^[33], poliimidias^[34], polianilinas^[35, 36]. John K. Vassiliou^[37] y col. sintetizaron nanocristales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

obteniendo partículas casi esféricas con un radio entre 20-60 Å. Encontraron que el nanocompuesto desarrollado era superparamagnético.

Existen otros trabajos enfocados a la obtención de nanocompuestos magnéticos mediante el método de coprecipitación química. Castro y col.^[33] realizaron un estudio de partículas magnéticas dentro de matrices poliméricas de imina, tomando en cuenta que los grupos iminas generan un medio básico, por lo tanto, los hidróxidos metálicos precipitan sin la necesidad de la adición de una base o un oxidante. Posteriormente, mediante el secado del producto de reacción se obtiene los óxidos metálicos. Por otra parte Wan y Fan^[38] usando el mismo método sintetizaron un nanocompuesto magnético de polianilina conteniendo partículas de óxido de hierro, demostrando que sus propiedades magnéticas o eléctricas dependen de las condiciones del medio básico o ácido en las cuales se prepara el compuesto. Otra investigación realizada con la misma matriz polimérica es la realizada por Tang y col.^[36] donde prepararon películas del nanocompuesto de maguemita/polianilina (γ -Fe₂O₃/ PAN), mediante un proceso versátil *vía in situ*, las películas resultantes poseen buena procesabilidad macroscópica.

Otros investigadores han realizado síntesis de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz polimérica aprovechando las características químicas que algunos polímeros ofrecen, como son los polímeros anfifilos. En tales sistemas, los bloques no polares forman la corona, la cual provee solubilización y estabilización de las sales metálicas, mientras los bloques polares forman el centro, el cual es capaz de disolver los compuestos metálicos para la coordinación. El centro de las micelas puede ser considerado entonces como un nanoreactor donde la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas ocurren en ese espacio y están restringidas a un nivel molecular^[39].

Así también se puede hacer una comparación de los copolímeros en bloque y ramificados mostrando que estos últimos presentan el mejor sistema para estabilizar las nanopartículas metálicas. Sufi R. Ahmed y Peter Kofinas^[10] utilizaron un copolímero dibloque sintetizado por apertura de anillo, el cual está formado por norborneno (NOR) y norborneno trimetilsilano (NORCOOTMS), para la síntesis de nanopartículas de CoFe₂O₄

in situ de esta matriz, como se muestra en la Figura III.3, ellos obtuvieron partículas esféricas de tamaño nanométrico con una distribución uniforme.

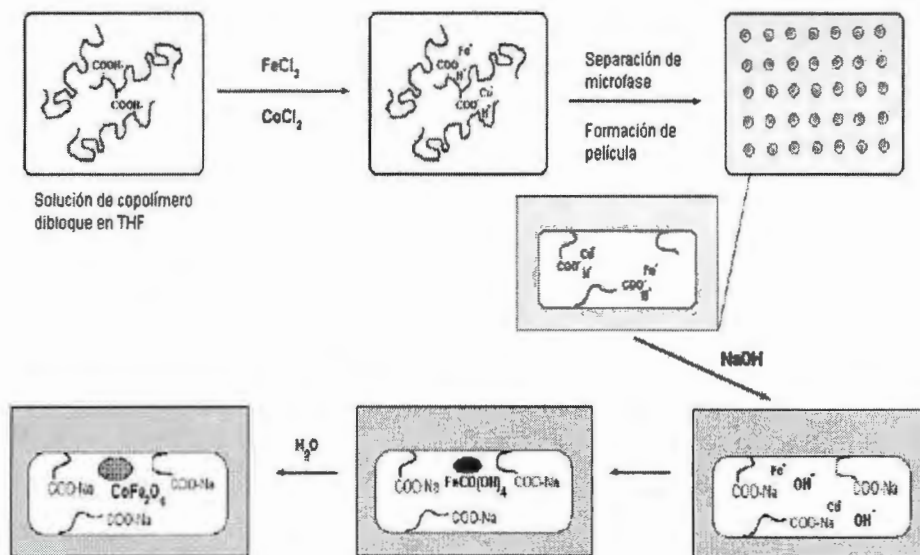


Figura III.3 Formación de las nanopartículas dentro de un copolímero dibloque.

El interés en materiales de tamaño nanométrico es impulsado por el desarrollo científico y tecnológico. Li y colaboradores^[40] prepararon materiales magnéticos *in situ* de PVA comercial, obtuvieron nanopartículas de magnetita de 20 nm de diámetro con excelentes propiedades magnéticas. Por otra parte Kumar y colaboradores^[5] prepararon nanopartículas de magnetita amorfa implantadas en la misma matriz polimérica mediante radiación ultrasónica. En este trabajo se encontró que las partículas de magnetita presentaban una buena dispersión en la matriz y un diámetro de 12 - 20 nm, observando además que el material tenía un comportamiento superparamagnético. Godovsky y colaboradores^[32] utilizaron la misma ruta de síntesis y matriz polimérica mencionada anteriormente para obtener nanopartículas de magemita y magnetita, en esta investigación sintetizaron nanopartículas de magemita de 5 – 15 nm y magnetita de 10 – 20 nm.

III.4.1 Polímero (alcohol polivinílico, PVA)

En este reporte se describe el comportamiento del polímero conteniendo partículas de magemita (γ -Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄) en una matriz de alcohol polivinílico^[32]. Los

nanocompósitos fueron sintetizados usando el método de preparación *in situ*, la reacción de formación del óxido se lleva a cabo dentro de la misma matriz polimérica.

La peculiaridad de este sistema es que permite obtener bajas concentraciones de partículas de óxidos metálicos en una matriz de PVA y altas concentraciones de partículas de óxidos metálicos después de la percolación. El rango de concentraciones obtenidas es de 0.5 a 60% en volumen, se hicieron estudios de composiciones de partículas magnéticas con diferentes distancias interpartícula. Todas las partículas forman monodominios, donde un amplio rango de concentraciones permite el estudio de la dinámica de las interacciones magnéticas interpartícula dependientes del promedio de distancia interpartícula.

La síntesis de nanocompósitos se basó en reacciones *in situ* utilizando matrices poliméricas hinchadas con agua. Se utilizó una mezcla de FeCl_2 y FeCl_3 (relación molar = 1:2) para obtener la composición final de magnetita (Fe_3O_4), para posteriormente mezclarse con una solución de PVA. Las películas obtenidas fueron tratadas con una solución acuosa 4 M de NaOH, de 12 a 24 horas. La reacción entre los iones metálicos inmovilizados en el polímero (los cuales están conectados a los grupos hidroxilos del PVA por enlaces de coordinación) y grupos OH^- del NaOH conducen a la formación de nanopartículas de óxidos metálicos.

La concentración de la base tiene una fuerte influencia no solo en la composición de las nanopartículas formadas sino también en la distribución de estas dentro del polímero. Una disminución en el contenido de la base conduce a un desplazamiento de las capas de óxido a la superficie de la película y a la extracción de algunos iones metálicos de la película hacia la solución, y subsecuentemente sucede una precipitación. El espesor de la película resultante fue de 100 a 200 μm con buenas propiedades mecánicas, así también con un promedio de tamaño de partícula de 10 nm estimado a través del ancho de los picos de difracción. Las partículas obtenidas resultaron superparamagnéticas.

III.4.2 Copolímero en bloque

En esta investigación^[10] se exploraron técnicas para el desarrollo de un óxido magnético binario uniformemente distribuido dentro de una matriz polimérica. Las nanopartículas de CoFe_2O_4 fueron sintetizadas a temperatura ambiente y son confinadas dentro de estructuras a nanoescala, como son los copolímeros en bloques. El copolímero dibloque fue sintetizado por metátesis de apertura de anillo de norborneno y norborneno trimetilsilano y el óxido magnético binario fue introducido a través de una nanoreacción usando métodos químicos en húmedo.

La síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4 dentro de una matriz polimérica a temperatura ambiente se realiza introduciendo una mezcla de sales metálicas a una solución polimérica antes de cualquier separación de constituyentes del copolímero en bloque pueda ocurrir, permitiendo una rápida difusión de los metales en la cadena principal del polímero. El agrupamiento del óxido dentro del copolímero en bloque fue alcanzado a temperatura ambiente por la introducción de FeCl_3 y CoCl_2 en uno de los copolímeros en bloque seguido por un proceso en el cual se substituye el cloro por oxígeno. Las nanopartículas de CoFe_2O_4 están formadas dentro de una microfase esférica separadas por la morfología del copolímero en bloque^[10].

Este sistema permite un buen control sobre la forma y el tamaño de las nanopartículas. Las interfases entre los bloques de los copolímeros en bloque juegan un importante rol en la nucleación y en el crecimiento de las partículas e induce a una amplia distribución de tamaño. Las ventajas que presenta este proceso es la rápida difusión y acoplamiento del metal al polímero ya que ambos están en estado líquido, y las nanoestructuras son formadas a temperatura ambiente a través de métodos químicos en húmedo; este método es un proceso apropiado para integrarlo en la fabricación de nuevos dispositivos magnéticos sin un ciclo térmico adicional. En cuanto a propiedades magnéticas, el compuesto a temperatura ambiente presenta una curva de magnetización que no exhibe histéresis siendo perfectamente superparamagnético. A 77 K la película del nanocompuesto exhibe una remanencia muy pequeña, y a 5 K ocurre un bloqueo completo

del espín inverso. Finalmente los copolímeros dibloques sirven como nanoreactores y permiten un crecimiento de nanopartículas de forma controlada a bajas temperaturas.

III.4.3 Otras resinas de intercambio iónico

Brus^[41] reporta la síntesis de una resina de intercambio iónico donde se obtuvieron materiales con partículas en el rango de 10 a 100 Å exhibiendo nuevas propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas debido a sus dimensiones extremadamente pequeñas. La resina esta compuesta por poliestireno sulfonado el cual está entrecruzado con divinilbenceno, para dar como resultado una red polimérica porosa tridimensional. Esta matriz sintética de intercambio iónico ha permitido estabilizar, aislar y caracterizar en forma mesoscópica la magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que a diferencia de la mayoría de los materiales magnéticos a temperatura ambiente, tiene un apreciable grado de transparencia óptica en la región visible^[11].

La resina fue intercambiada con Fe(II) o Fe(III) de una solución acuosa de sus respectivos cloruros, seguido de un lavado para remover el exceso de iones no adheridos. En el caso de la resina con Fe(II) se expuso a una solución de 12.5 N de NaOH y a un calentamiento de 60° C, seguido de la adición de una solución acuosa diluida de H₂O₂ para acelerar la conversión a óxido. En el caso del Fe(III), una suspensión acuosa de la resina se mantuvo a 60° C, durante la adición de N₂H₄ se mantuvo en agitación. Se agregó NaOH acuoso después de obtener un pH de 13 o 14. Después de agitarse por varias horas ambas resinas se lavaron con agua hasta un pH neutro y luego fueron secadas. Sin tener en cuenta el mecanismo para la formación $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el polímero y el compuesto subsecuente, donde en apariencia el polímero favorece a la formación de la fase gamma para el procedimiento del Fe(II) y Fe(III). Reacciones idénticas se llevan a cabo en ausencia de una matriz polimérica resultando agregados amorfos no magnéticos y pobremente cristalinos de otras fases de óxidos con dimensiones micrométricas. En el caso del Fe(II) la precipitación en ausencia de una red polimérica bajo condiciones de equivalencia resulta una mezcla de fases hexagonales $\alpha\text{-}$ y $\beta\text{-FeO(OH)}_3$. Cuando la matriz polimérica es cargada con Fe(II), excediendo su capacidad de intercambio y siendo tratada, se forma $\delta\text{-FeO(OH)}$ en la superficie externa de gotas cargadas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Las partículas de maguemitita constituyen la única fase cristalina presente y puede tener una forma esférica o cúbica. Después de un análisis los resultados fueron que las múltiples cargas de Fe ayudaron inicialmente a incrementar el número de densidad de partículas en la matriz polimérica en lugar de su tamaño.

Finalmente se concluyó que la magnetización y susceptibilidad demostraron una dependencia al número de cargas realizadas, la magnetización fue de 46 emu/g, con un comportamiento superparamagnético para cargas más bajas donde los tamaños de partículas son menores a 100 Å.

III.5 Teoría de magnetismo

El magnetismo se conoció en una época tan remota como en el año 2000 a. C. aproximadamente. La relación entre magnetismo y electricidad fue descubierta en 1819 por el científico Hans Christian Oersted quien encontró que una corriente eléctrica en un alambre desviaba una aguja de brújula cercana. En la década de 1820 Faraday y Joseph Henry demostraron que una corriente eléctrica puede producirse en un circuito ya sea moviendo un imán cerca del circuito o cambiando la corriente cerca de otro circuito cercano donde el campo magnético produce un campo eléctrico. Y Maxwell demostró lo inverso que un campo eléctrico variable origina un campo magnético. A partir de entonces se inicia la investigación en el ramo de los materiales magnéticos y comienzan a desarrollarse materiales que poseen cualidades importantes e innovadoras^[42].

III.5.1 Fundamentos del campo magnético

Un campo magnético es aquel generado en un volumen de espacio donde hay un cambio de espacio en tal volumen, además hay un gradiente de energía que produce una fuerza la cual puede ser detectada por una aceleración de una carga eléctrica moviéndose en el campo, donde tal campo se produce por una carga eléctrica en movimiento. Esto puede ser debido a un flujo de corriente eléctrica en un conductor. Un campo magnético también es producido por un magneto permanente donde no hay ninguna corriente eléctrica convencional, pero si hay movimientos de orbitales y espines de electrones con un material

magnético permanente el cual conduce a una magnetización dentro del material y a un campo magnético fuera del mismo^[42].

La fuerza del campo magnético H ^[43] es producida por un solenoide infinitamente largo conteniendo n vueltas por metro de la bobina donde el espesor se expresa con el radio y teniendo una longitud l . Siendo una alternativa práctica para definir la fuerza del campo magnético en términos del paso de la corriente eléctrica a través de la longitud de un conductor.

La fuerza del campo magnético H es:

$$H = \frac{0.4\pi ni}{l} \quad (\text{Ec. 1})$$

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

La fuerza magnética y el campo magnético es consecuencia de la existencia de los polos magnéticos (polos Norte y Sur). Las líneas de campo magnético permiten estimar en forma aproximada el campo magnético existente en un punto dado, tomando en cuenta que estas líneas son siempre lazos cerrados que van de norte a sur por fuera del imán de sur a norte por dentro del imán (Figura III.4), los lazos magnéticos no se cruzan y las líneas magnéticas de imanes diferentes se atraen y se repelen entre sí.



Fuentes de campos magnéticos

Figura III.4 Campo magnético creado alrededor de una bobina de alambre de cobre (solenoides) y alrededor de una barra imantada.

III.5.2 Tipos de magnetismo

Los campos creados por los materiales magnéticos surgen de dos fuentes atómicas: los momentos orbitales y de espín de los electrones, que al estar en movimiento continuo en el material experimentan fuerzas ante un campo magnético aplicado. Por lo tanto las características magnéticas de un material pueden cambiar por aleación con otros elementos, donde se modifican por las interacciones atómicas. También pueden adquirir estas propiedades mediante trabajo mecánico u otra fuente de tensiones que modifique la geometría de la red cristalina. Los campos y las fuerzas magnéticas son originados por el giro de los electrones y su movimiento orbital alrededor del núcleo como se muestra en la Figura III.5. Por lo tanto los materiales presentan diferentes tipos de magnetismo como son: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo y superparamagnetismo.

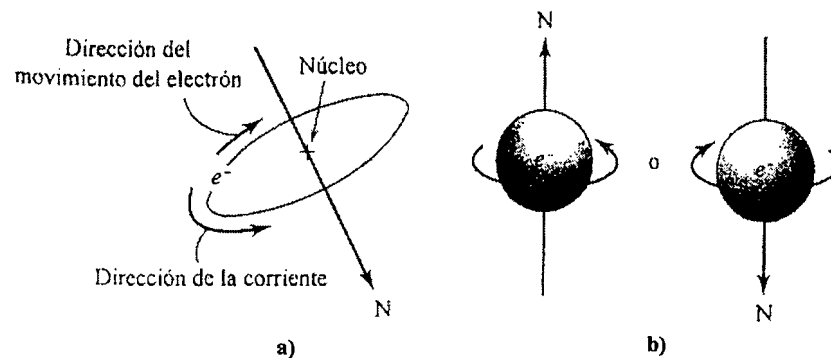


Figura III.5 Tipos de movimientos: a) el movimiento orbital de un electrón en torno a su núcleo y b) el movimiento de un electrón en torno a su eje de rotación.

III.5.2.1 Diamagnetismo

En la actualidad se sabe que esta propiedad se debe a las corrientes eléctricas inducidas en los átomos y moléculas individuales. Estas corrientes producen momentos magnéticos opuestos al campo aplicado.

El diamagnetismo es una forma muy débil de campo magnético que no es permanente y persiste sólo mientras un campo externo está presente. Un campo magnético que actúa sobre un átomo, induce un dipolo magnético en todo el átomo, influyendo sobre

el momento magnético a través de los electrones orbitales. Estos dipolos se oponen al campo magnético, causando que la magnetización sea menor que la unidad. Este comportamiento proporciona una permeabilidad relativa de aproximadamente 0.99995 y la susceptibilidad magnética es negativa ($\chi < 0$). Cuando estos materiales se colocan entre los polos de un fuerte electroimán son atraídos hacia las regiones donde el campo es menor (Figura III.6).

Muchos materiales como el bismuto metálico y las moléculas orgánicas como el benceno presentan un diamagnetismo más intenso, ya que tienen una estructura cíclica, que permite que las corrientes eléctricas se establezcan con facilidad. El comportamiento diamagnético no tiene aplicaciones importantes en materiales o dispositivos magnéticos^[43, 44].

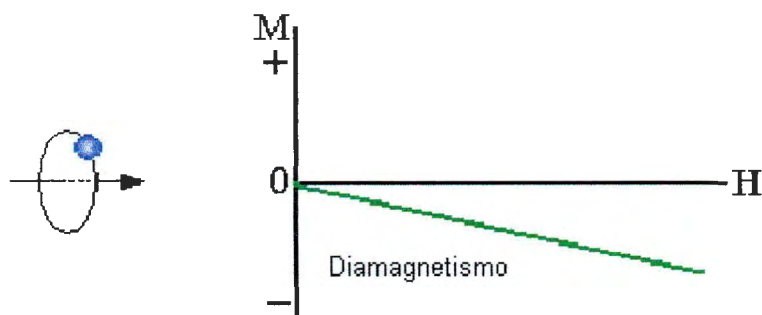


Figura III.6 Diamagnetismo

III.5.2.2 Paramagnetismo

Cuando los materiales tienen electrones no apareados, se les asocia un momento magnético neto debido al espín o giro electrónico. Cuando se aplica un campo magnético los dipolos se alinean con el mismo, lo aumentan, y dan origen a una permeabilidad relativa mayor que la unidad (1,01) y a una pequeña pero positiva susceptibilidad magnética ($\chi > 0$). Las susceptibilidades para los materiales paramagnéticos van desde 10^{-5} a 10^{-2} . Sin embargo, debido a que los dipolos no interactúan, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para alinear a todos los dipolos. Este efecto es importante solamente a temperaturas elevadas (Figura III.7). Estos materiales son considerados no

magnéticos debido a que solo presentan magnetización en presencia de un campo externo, además la densidad de flujo en estos materiales es prácticamente la misma que en el vacío^[43, 44].

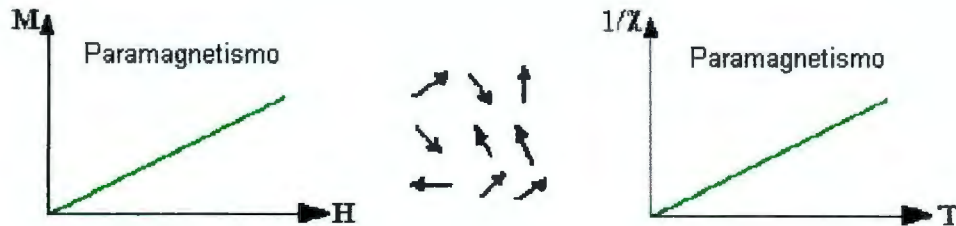


Figura III.7 Paramagnetismo.

III.5.2.3 Ferromagnetismo

Estos materiales magnéticos poseen un momento magnético permanente en ausencia del campo externo aplicado y manifiestan magnetizaciones permanentes muy grandes. Este comportamiento se debe a los niveles de energía incompletos en el nivel $3d$ (para el hierro, níquel y el cobalto), o bien el nivel $4f$ (para el gadolinio). En este tipo de materiales los dipolos permanentes no apareados se alinean con el campo magnético aplicado. Debido al refuerzo mutuo de los dipolos se produce una gran intensificación del campo impuesto, aún para campos magnéticos pequeños, proporcionando permeabilidades relativamente altas. Los materiales ferromagnéticos pueden tener susceptibilidades magnéticas (respuesta de los materiales a campos débiles) tan altas como 106.

Las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos netos de espín de átomos adyacentes se alineen unos con otros aún en ausencia de un campo magnético externo, esto se puede observar en la Figura III.8.

Podemos disminuir la efectividad del acoplamiento entre átomos vecinos que causa el ferromagnetismo al aumentar la temperatura de una sustancia^[43, 44]. A la temperatura a la

cual un material ferromagnético se vuelve paramagnético se le denomina temperatura de Curie.

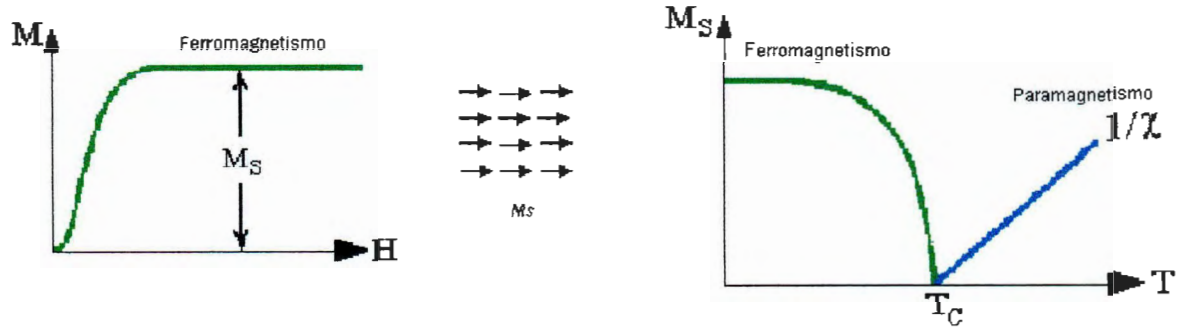


Figura III.8 Ferromagnetismo; Magnetización de saturación (M_S): dipolos mutuamente alineados.

III.5.2.4 Antiferromagnetismo

En algunos materiales, los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose unos a otros en el campo magnético. Estos materiales tienen una magnetización nula. La diferencia entre el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo estriba en las interacciones entre los dipolos circundantes, ya sea que se refuercen o se opongan entre sí ^[43, 44]. Un material por arriba de la temperatura de Neel se comporta como paramagnético y por debajo de está sus espines se ordenan antiparalelamente a sus respectivos vecinos como se muestra en la Figura III.9.

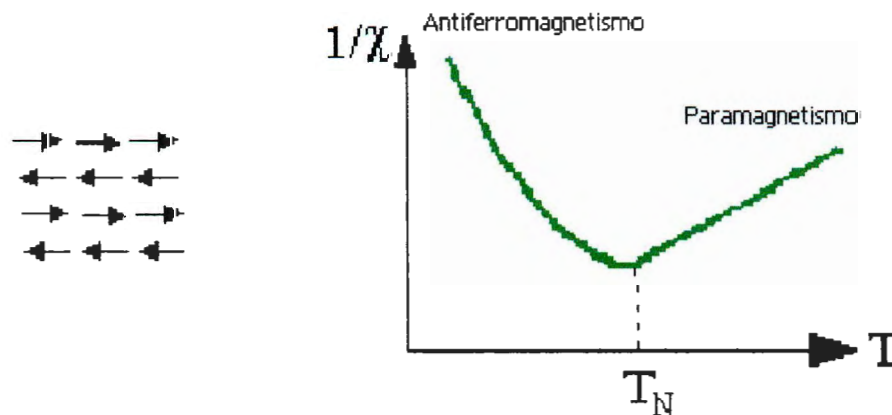


Figura III.9 Antiferromagnetismo.

III.5.2.5 Ferrimagnetismo

En los materiales cerámicos^[43, 44], Neel describe el magnetismo de las ferritas, donde los diferentes iones tienen momentos magnéticos distintos. En un campo magnético, los dipolos del ión A pueden alinearse con el campo mientras que los dipolos del ión B se oponen al campo. Pero debido a que las resistencias de los dipolos no son iguales, es decir momentos de magnitud y dirección diferentes, resulta una magnetización neta. Este tipo de materiales puede proporcionar una buena intensificación del campo aplicado. Estos materiales tienen una magnetización espontánea por debajo de la temperatura de Curie y están organizados dentro de los dominios como se muestra en la Figura III.10.

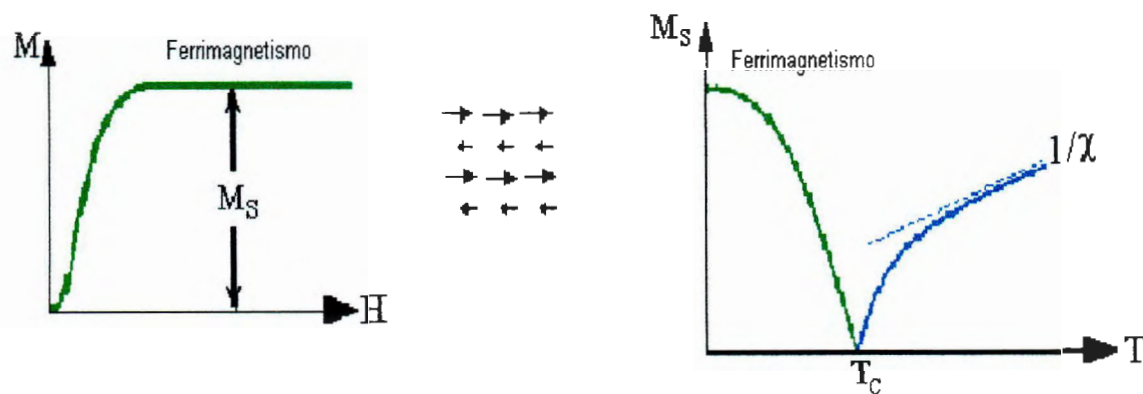


Figura III.10 Ferrimagnetismo.

III.5.2.6 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo^[1] ocurre cuando el material está compuesto de partículas muy pequeñas donde la longitud característica para óxidos de Fe < 15 nm. En este caso aunque la temperatura está por debajo de la temperatura de Curie o Neel y la energía térmica no es suficiente para separar las fuerzas de acoplamiento entre los átomos vecinos, la energía térmica es suficiente para cambiar la dirección de magnetización de toda la partícula. Las fluctuaciones resultantes en dirección de la magnetización ocasionan que el campo magnético tienda a cero. El comportamiento del material es similar al paramagnético, excepto que en lugar de que cada átomo llegue a ser influenciado independiente por un campo magnético externo, el momento magnético de toda la partícula tiende a alinearse con el campo magnético.

La energía requerida para que una partícula cambie la dirección de magnetización se llama anisotropía cristalina y depende de las propiedades del material y el tamaño de partícula. Cuando el tamaño de partícula disminuye hace que la anisotropía cristalina resulte en una disminución haciendo que el material sea superparamagnético (Figura III.11).

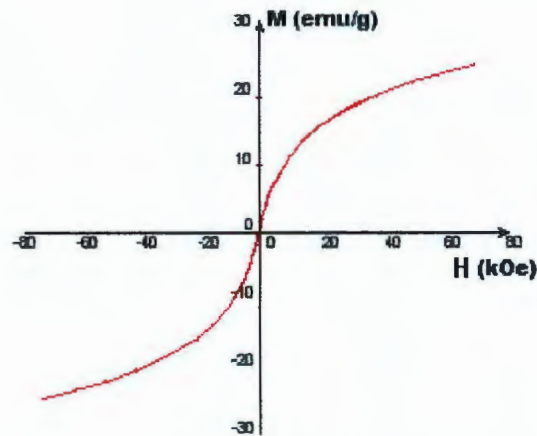


Figura III.11 Curva de magnetización para un material superparamagnético.

III.5.3 Dominios y ciclo de histéresis

Antes de entrar en el estudio vamos a definir lo que es un dominio, y se define como la región de un material en la que todos sus dipolos están orientados en el mismo sentido. Debemos particularizar este fenómeno a los materiales ferromagnéticos y a los ferrimagnéticos. Cada uno de estos dominios tiene una magnetización y llega hasta el nivel de saturación. Sin embargo, los dominios son regiones tridimensionales de un sistema, entre ellos aparecen las llamadas paredes de Bloch. En éstas la dirección del momento va cambiando, de un dominio a otro. Las paredes de los dominios se pueden mover por acción de un campo magnético externo, para campos poco intensos el desplazamiento es reversible y da lugar a la aparición de una imanación neta en el sentido del campo, para campos elevados los desplazamientos se hacen discontinuos e irreversibles comenzando así el fenómeno de histéresis.

Si nos concentramos en un material magnético y como se comporta ante un campo magnético (Figura III.12). El campo magnético que afectará al material lo podemos dividir en dos magnitudes: la densidad de flujo (B) y la intensidad del campo magnético (H). Estas magnitudes no son proporcionales si las aplicamos sobre materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos. Si aplicamos este campo magnético a un material desmagnetizado vemos como varía la densidad de flujo en función de la intensidad del campo magnético, pero a partir de un valor H , B ya es independiente. Ese valor de B se denomina densidad de flujo de saturación B_s y en ese mismo punto también se encuentra la magnetización de saturación M_s .

Estudiando la grafica vemos que aunque los dominios estén al azar, los dominios cuyo sentido es el mismo que el del campo en el que se encuentran aumenta, llegando a magnetizarse por completo el material en la dirección del campo. En este momento se ha alcanzado la saturación del sistema.

Como consecuencia del cambio del sentido del campo magnético, aparece el fenómeno de histéresis el cual surge como consecuencia de un desfase entre la densidad de flujo (b , e) y la intensidad del campo magnético (Figura III.12), es decir, lo que ocurre es una remanencia de densidad de flujo con una intensidad de campo nula. Esto quiere decir que el material está magnetizado en ausencia de campo magnético. En este proceso las paredes de los dominios tienen una gran relevancia ya que gracias a éstas y a su resistencia existe una histéresis mayor o menor. Cuando se aplica el campo en sentido contrario en el punto de saturación (a , d), la dirección del dominio va cambiando. Poco después los dominios van creciendo en el sentido del nuevo campo, sin embargo, la resistividad impide que lo hagan a la vez que el campo, de forma que existen dominios orientados en el anterior sentido del campo.

Por otro lado si queremos anular la magnetización del material debemos aplicar un campo en el sentido contrario al inicial. Este fenómeno se le llama coercitividad o fuerza coercitiva (c , f). De esta forma conseguimos que la magnetización neta del material sea cero. En este caso los campos no los hemos invertido hasta la saturación, pero puede hacerse en cualquier punto, generando curvas de histéresis distintas^[45, 46, 47].

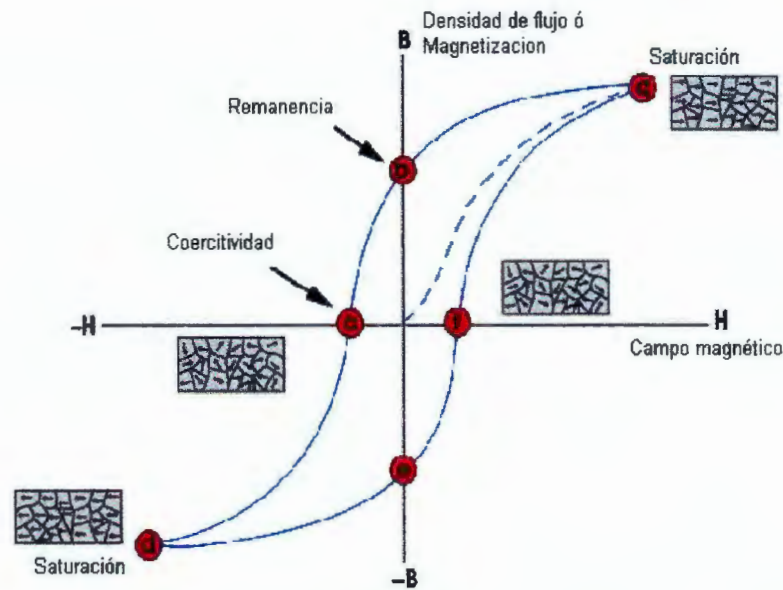


Figura III.12 Ciclo de histéresis; magnetización de saturación (a, d), remanencia (b, e) y coercitividad (c, f).

III.5.4 Tipos de materiales magnéticos

III.5.4.1 Materiales magnéticos suaves

Un material magnético suave es aquel que posee una gran facilidad para imanar y desimanar, sin tener nada que ver con la dureza del material. Este tipo de material tiene un ciclo de histéresis estrecho (Figura III.13), determinado por pequeñas fuerzas coercitivas y una permeabilidad inicial alta. Tal material alcanza la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño y aun así tener pérdidas de energía pequeñas debido a la histéresis y por acción de las corrientes parasitarias. En el primer caso los valores de susceptibilidad y la coercitividad que determinan la curva de histéresis son sensibles a la estructura del material. Por lo tanto los defectos estructurales (partículas de una fase no magnética, poros en material no magnético) disminuyen el movimiento de las paredes del dominio y aumenta por lo tanto la coercitividad ($H_c > 10 \text{ kA/m}$ [125 Oe]). Por otra parte las pérdidas de energía debidas a corrientes parasitarias se dan al inducirse corrientes eléctricas en el material magnético, por un campo magnético que varía en magnitud y dirección con el tiempo. Para solucionar estas pérdidas se amplía la resistividad eléctrica del material^[45, 46, 47].

III.5.4.2 Materiales magnéticos duros

Estos materiales se caracterizan por tener una gran resistencia a la desmagnetización, por lo que son utilizados como imanes permanentes. Poseen una remanencia, coercitividad y densidad de flujo de saturación altas que hacen que tenga un ciclo de histéresis ancho y alto (Figura III.13). Estos materiales se iman mediante la aplicación de un campo magnético que consiga orientar los dominios magnéticos en la misma dirección que el campo. De esta forma el material adquirirá energía del campo que será convertida en energía potencial. La curva de desimanación viene dada por la representación del ciclo de histéresis en el segundo cuadrante. La energía potencial magnética de un material se mide como el producto de la inducción magnética y el campo desimanador, es decir el área encerrada por el mayor rectángulo que puede ser inscrito en el segundo cuadrante^[45, 46, 47].

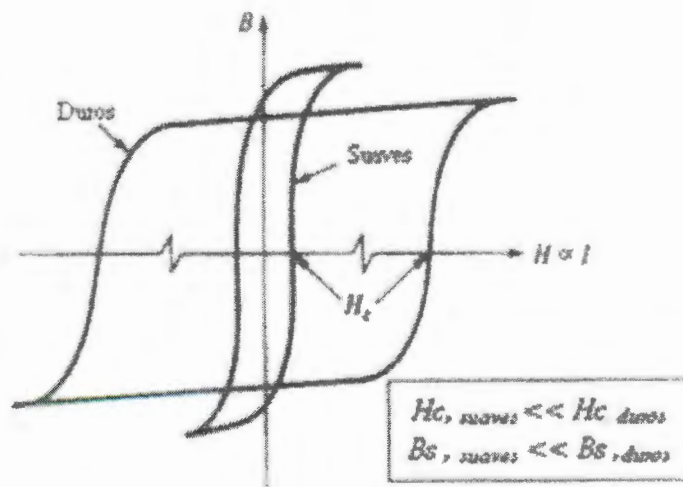


Figura III.13 Curva de histéresis para materiales suaves y duros.

III.5.4.3 Efectos de la temperatura en los materiales magnéticos

Si tenemos un material ferromagnético, el aumento de la temperatura provoca una disminución de la permeabilidad magnética, con lo que el campo magnético introducido ya no afecta de forma tan trascendental sobre el material, es decir los dominios se orientan aleatoriamente. Todo esto provoca que la magnetización, la remanencia y la coercitividad sean menores.

En relación con el efecto de la temperatura sobre los materiales magnéticos aparece un nuevo concepto. La temperatura de Curie, en honor a su descubridor, ésta indica la temperatura a partir de la cual se dejan de manifestarse los comportamientos magnéticos del material. Esta temperatura depende de cada material y es modificable gracias a aleaciones.

III.6 Ferritas

Tecnológicamente las ferritas son los ferrimagnéticos más importantes. Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos y son eléctricamente aislantes, y debido a ello se utilizan en aplicaciones donde la conductividad eléctrica es perjudicial como muestra la mayoría de los materiales ferromagnéticos^[48]. Las ferritas tienen como fórmula general $MO \cdot Fe_2O_3$, donde M es un ión divalente, tales como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} . Las ferritas se cristalizan en una estructura de espinela^[49, 50]. Los átomos de oxígeno están empaquetados en un arreglo FCC tal que hay dos clases de espacios entre estos, los sitios coordinados tetraédricos (B), y los sitios coordinados octaédricos (A). La Figura III.14 muestra la estructura de espinela de la ferrita cúbica. La estructura de espinela ideal está caracterizada por dos parámetros, la constante de red, a , y el parámetro de oxígeno, u ^[50]. En la estructura de espinela ideal, el parámetro de oxígeno $u = 3/8 = 0.375$. Sin embargo, en muchas espinelas $u \neq 0.375$ las cuales cambian a una distorsión trigonal de octaedros de oxígenos rodeando al sitio B mientras que los sitios A permanecen en simetría cúbica.

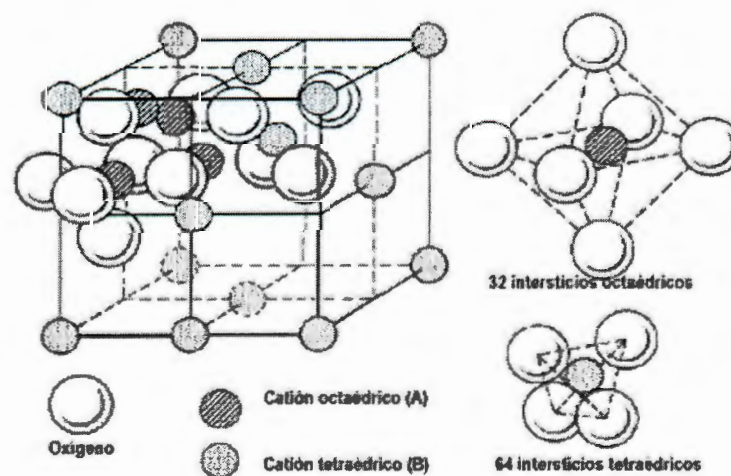


Figura III.14 Esquema de la estructura de espinela mostrando sus sitios octaédricos (A) y tetraédricos (B).

En la estructura de espinela normal, los iones divalentes M^{2+} están en los sitios A, y los iones de Fe^{+3} ocupan los sitios B. Ejemplo de tales ferritas incluye a $ZnO.Fe_2O_3$ y $CdO.Fe_2O_3$, los cuales son paramagnéticos. En la espinela inversa, los iones divalentes ocupan algunos de los sitios B, y los iones de Fe^{+3} están divididos igualmente entre los sitios A y B. Ejemplos de ellos son las ferritas de hierro, de cobalto y de níquel, todos ellos son ferrimagnéticos. Los momentos de espines de todos los iones de Fe^{+3} en los sitios octaédricos están alineados paralelos a los otros, pero dirigidos opuestamente a los momentos de los espines de los iones Fe^{+3} ocupando los sitios tetraédricos. Entonces los momentos magnéticos de todos los iones Fe^{+3} se cancelan y no hacen una contribución neta a la magnetización del sólido. Sin embargo todos los iones divalentes tienen sus momentos alineados paralelos a los otros, y este momento total es responsable de la magnetización neta. Las ferritas cúbicas son suaves, y así son fácilmente magnetizados y desmagnetizados.

III.6.1 Ferritas de cobalto y sus propiedades

El material magnético que se pretende obtener en la presente investigación es la ferrita de cobalto, este material es de gran interés en el campo de los materiales magnéticos por las propiedades que presenta^[51]. Al igual que la mayoría de los óxidos de hierro denominados ferritas, la ferrita de cobalto contiene capas electrónicas parcialmente llenas, que es donde derivan sus propiedades magnéticas. Estas propiedades especiales se deben al acomodo de los iones de hierro y cobalto en la red cristalina. La ferrita de cobalto presenta una estructura cristalina del tipo espinela inversa, los 8 sitios de la sección tetraédrica están ocupados por Fe^{+3} y de los 16 sitios octaédricos 8 sitios son ocupados por Fe^{+3} y los otros 8 por Co^{+2} .

La ferrita de cobalto es un material que se ha estudiado ampliamente en los últimos años debido a sus propiedades magnéticas. Este cerámico es un óxido ferrimagnético suave con una alta anisotropía magnetocristalina y que posee una alta coercitividad (5400 Oe), una moderada magnetización de saturación (alrededor de 80 emu/g), además de una gran estabilidad química, térmica y alta dureza mecánica. Estas propiedades lo hacen ser uno de

los más importantes candidatos para su utilización en medios de grabación magnética de alta densidad, dispositivos de microondas, en fluidos magnéticos, etc.

III.6.2 Métodos para preparar ferritas

Las ferritas puras pueden ser preparadas por distintos métodos, teniendo como característica común que la mezcla de los componentes se da a la escala molecular o atómica. En uno de estos métodos se prepara una solución que contiene el catión o cationes de la ferrita deseada; una precipitación controlada (coprecipitación) da lugar a una mezcla de partículas muy pequeñas en forma de hidróxidos, para posteriormente mediante tratamientos térmicos obtener el material deseado. El tamaño de la partícula puede ser controlado adecuadamente por el pH de la solución. Las técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados permiten obtener polvos de granulometría muy fina, que pueden ser compactados para obtener productos de características y dimensiones variadas, o dispersados en el interior de otro material.

III.6.2.1 Proceso sol-gel

El proceso de sol-gel puede ser aplicado en una amplia variedad de materiales, ofreciendo un control no solo en el tamaño y distribución de partícula, sino también en su forma. Esta técnica parte de un precursor constituido por una solución de una sal metálica o un compuesto órgano metálico. A partir de esta se trata de manera que se producirá una suspensión coloidal de partículas de dimensiones del orden de los 1000 nm (el sol). Tratamientos térmicos consecuentes permiten la formación de un gel semisólido que da origen a una película delgada o a polvos nanométricos^[44].

III.6.2.2 Procesos con aerosoles

Estos son comúnmente utilizados para la obtención de polvos ultrafinos (partículas de diámetro inferior a 100 nm) y un control adecuado del proceso permite llegar a dimensiones del orden de los 10 nm. Los procesos con aerosoles pueden utilizarse también para obtener películas delgadas. Para la producción de los polvos se utiliza un aerosol (fase líquida o sólida finamente dispersa en un gas) evaporando el líquido precursor en gotas submicrométricas distribuidas en un gas a baja presión; en una cámara de reacción a mayor

temperatura se evapora el solvente y las partículas dispersas experimentan reacciones químicas que, debidamente controladas, dan origen a polvos de la composición deseada, que se enfrían con sistemas adecuados. Las películas delgadas pueden obtenerse haciendo reaccionar las gotas submicroscópicas sobre un sustrato caliente, o haciendo evaporar el solvente en la cercanía del sustrato^[44].

III.6.2.3 Coprecipitación química

Este método de síntesis de ferritas se basa en la preparación de soluciones de nitratos, sulfatos y cloruros férricos (Fe^{+3}) y divalentes de Ni, Co, Mg, Ba, etc., en la composición requerida para la ferrita. Inicialmente se realiza una precipitación en forma de hidróxidos metálicos por NaOH y luego se somete a un proceso de oxidación mediante H_2O_2 . El precipitado obtenido se filtra y se lava para eliminar el hidróxido y peróxido residual, para finalmente secarse; las partículas de ferrita se obtienen mediante el tratamiento térmico a diferentes temperaturas resultando con una alta pureza, generalmente los tamaños de partícula están entre los 50-500 nm. Un problema común de este proceso es la heterogeneidad en la ferrita producida, asociada con los cambios de concentración y pH durante la precipitación, ya que los distintos hidróxidos metálicos pueden tener diferente solubilidad dependiendo del pH y la relación del catión en el precipitado puede llegar a ser diferente de aquella en la solución^[44].

III.6.2.4 Preparación de polvos

El polvo es usualmente preparado de un mineral crudo de óxidos o carbonatos por molienda. Este tipo de molienda se hace por medio de un molino que en su interior contiene un cierto número de bolas o barras. El impacto entre ellas mismas permite la molienda del material hasta convertirlo en un polvo muy fino ($\sim 0.2 \mu\text{m}$). La molienda se puede llevar a cabo en un medio acuoso para incrementar el grado de mezclado. Esta técnica consiste en la molienda de polvos de material hasta llegar a las dimensiones nanométricas. Se trata de la molienda extrema de materiales (ultra molienda), en molinos sofisticados, seguida luego por tratamientos térmicos adecuados^[44]. En la Tabla III.1 se presentan las características para polvos ideales:

Tabla III.1. Características ideales de ferritas en polvo.

Características
(1) Tamaño de partícula pequeña
(2) Distribución amplia ó estrecha en tamaño de partícula
(3) Partículas dispersadas
(4) Partículas simétricas
(5) Alta pureza
(6) Composición homogénea

III.7 Alcohol polivinílico

Este polímero es producido por la desesterificación o transesterificación de polivinil acetato con metanol o butanol, usando como solventes el acetato de metilo o el acetato de butilo. Algo del acetato de metilo es saponificado y el ácido acético puede ser reconvertido a acetato de vinilo. Durante la transesterificación se presenta una fase en forma de gel altamente viscosa con una eficiencia entre el 45% y 75%. Aunque se tiene que prevenir la formación de este gel, se propuso trabajar continuamente en soluciones muy diluidas, pero para poder trabajar con acetato polivinilo en emulsiones hidrocarbonadas se requiere el uso de amasadores o masticadores. Cuando el acetaldehído es polimerizado a bajas temperatura en un solvente polar con un metal alcalino alcoholado como iniciador se produce el alcohol polivinílico^[52].

El alcohol polivinílico es una resina sintética producida por polimerización del acetato de vinilo y posterior hidrólisis del poliacetato de vinilo. El peso molecular y la viscosidad en disolución vienen determinados por el grado de polimerización. El grado de hidrólisis (saponificación) es un parámetro que indica la conversión del poliacetato de vinilo en alcohol polivinílico. Este es clasificado dentro de dos grupos principales completamente hidrolizado y parcialmente hidrolizado^[53, 54] (Figura III.15).

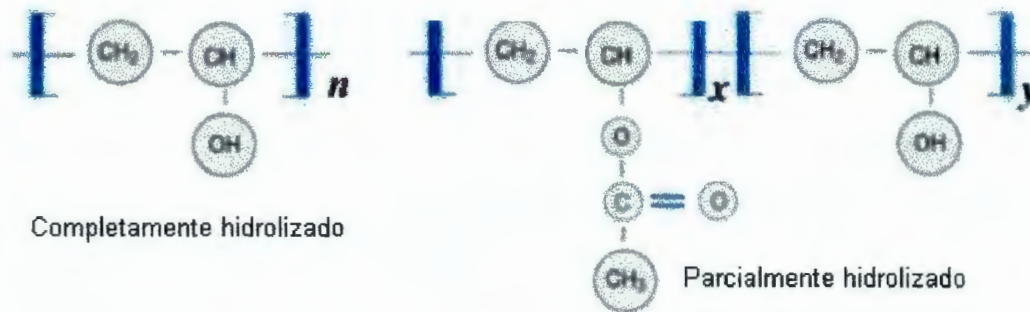


Figura III.15 Formula química del alcohol polivinílico.

III.7.1 Propiedades del alcohol polivinílico (PVA)

Algunas de las propiedades generales del PVA se presentan en la Tabla III.2:

Tabla III.2. Propiedades generales del PVA.

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

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero soluble en agua y es ampliamente usado para adhesivos, en cosméticos, estabilizador de emulsión, ingeniería civil, construcción, farmacia e industrias electrónicas^[52]. Las propiedades del PVA varían según su peso molecular (PM) o longitud de cadena y su grado de hidrólisis (contenido en grupos alcohol/OH)^[53, 54].

III.8 Técnicas de caracterización

Algunas de las técnicas de caracterización utilizadas durante este trabajo de tesis se describen a continuación.

III.8.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Desde su descubrimiento en 1912, la difracción de rayos X ha proporcionado abundantes conocimientos sobre el orden y el espaciado de los átomos de los materiales cristalinos. Los estudios de rayos X proporcionan un conocimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de materiales poliméricos, cerámicos y de otros sólidos. El método de difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos sobre una fase sólida.

La difracción es debida esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas, considerando un haz de rayos X, como el haz 1 en la Figura III.16 procediendo de izquierda a derecha asumiendo que el haz es polarizado en el plano y el campo eléctrico E se encuentra en un plano. Este haz está compuesto por dos partes iguales, el rayo 2 y 3, donde cada uno es la mitad del haz 1, estos rayos se sitúan en una onda frontal AA' los cuales están completamente en fase o en paso, donde su campo eléctrico tiene la misma magnitud y dirección en el mismo instante y en el mismo punto medido x a lo largo de la dirección de propagación de la onda. La onda frontal es una superficie perpendicular a la dirección de propagación.

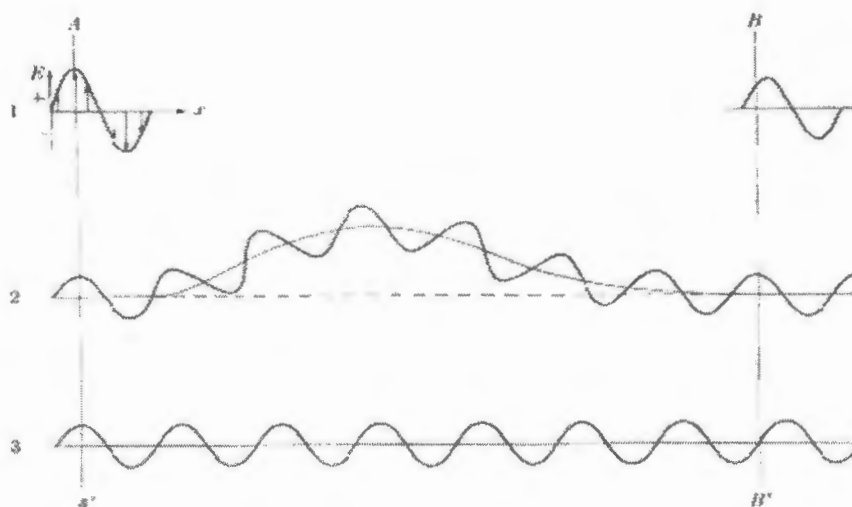


Figura III.16 Efecto de diferencia de trayectorias en fase relativa.

El fenómeno de difracción de rayos $X^{[55]}$ resulta cuando un haz de radiación X monocromática de una sola longitud de onda se hace incidir en un material cristalino, observándose una difracción o reflexión de rayos X en varios ángulos con respecto al haz primario. Primero se muestra el primer plano de átomos y el segundo, para todos los átomos que forman el cristal. Se hace incidir un rayo a un ángulo θ sobre dos átomos localizados en el primer plano los cuales dispersan una porción de ese rayo en un ángulo igual. La dispersión de los rayos está completamente en fase por lo que permite reforzar a otros. Esto pasa debido a la diferencia de longitudes de trayectorias entre las ondas frontales como se muestra en la Figura III.17.

De forma similar, los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en una dirección paralela están en fase y agregan sus contribuciones a los rayos difractados. Tal proceso se lleva a cabo de igual forma en planos separados donde los rayos dispersados encuentran la condición para reforzar los rayos difractados por otros átomos en diferentes planos.

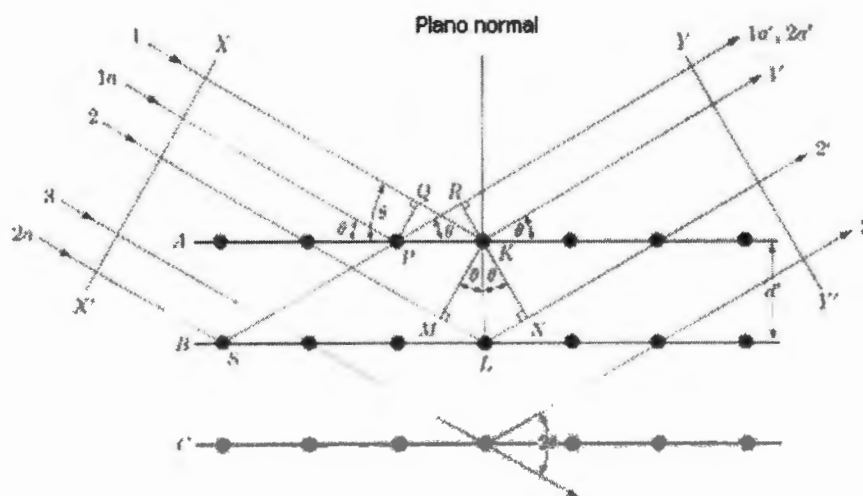


Figura III.17 Difracción de rayos X por un cristal.

La relación entre la longitud de onda (λ), el ángulo de difracción entre el haz difractado y la dirección original del haz (2θ) y la distancia entre cada plano atómico de la red cristalina (d) es dada por la relación formulada por W. L. Bragg, donde n es llamado orden de reflexión.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (\text{Ec. 3})$$

Los rayos reflejados por todos los átomos en todos los planos están completamente en fase y se refuerzan unos con otros (interferencia constructiva) para formar un haz difractado en la dirección antes mostrada. En otras direcciones el haz de difracción está fuera de fase y se anulan uno con otro (interferencia destructiva). Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que el espacio entre capas de átomos sean aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centro de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Este método da una figura única de difracción y se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina puede asumir su identidad química.

Las características esenciales de un espectrómetro de rayos X se muestran en la Figura III.18. Un haz de rayos X proveniente de una fuente, que pasa por el colimador

incidiendo en un cristal el cual puede ser colocado en cualquier ángulo deseado para que el haz incidente por rotación pase a través de la muestra, en el centro del espectrómetro. El haz es recibido por un contador el cual mide la intensidad de los rayos X difractados, y este puede ser rotado alrededor del centro del espectrómetro y colocarse en cualquier posición angular deseada. El cristal puede ser cortado o partido de una forma particular y ser posicionado de manera que sus planos reflejantes se colocan en un ángulo θ con el haz incidente y posteriormente el contador se coloca en un ángulo 2θ . La intensidad del haz difractado se mide después y su longitud de onda se calcula mediante la ecuación de Bragg. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos.

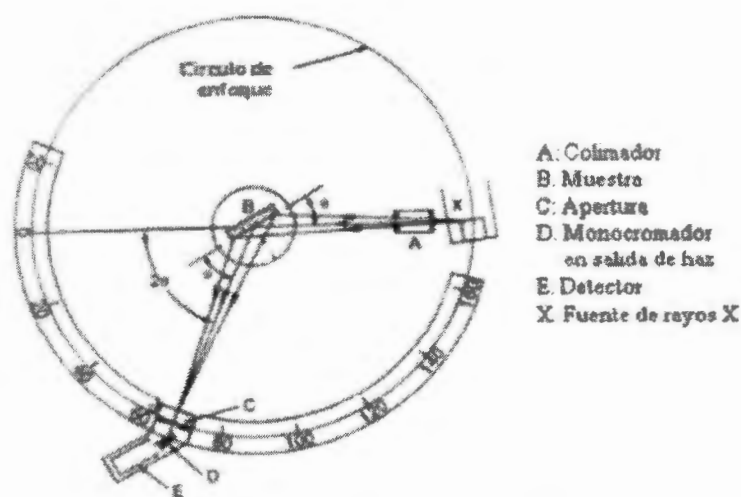


Figura III.18 Esquema de difractor de rayos X.

III.8.2 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Los parámetros magnéticos más importantes que caracterizan a un material magnético son aquellos que se encuentran relacionados en su ciclo de histéresis, es decir su magnetización en función de su campo aplicado. De estas mediciones podemos obtener los valores de magnetización de saturación, coercitividad, remanencia, permeabilidad o susceptibilidad, entre otros.

Los métodos de medición magnética se pueden dividir en dos categorías. En la primera se encuentran los métodos que detectan una corriente inducida en un circuito colocado cerca de un material magnético. En la segunda categoría se encuentran los métodos que miden la fuerza de un espécimen magnético en un campo no homogéneo. El VSM fue descrito primero por Foner^[56]. Un VSM es realmente un gradiómetro midiendo la diferencia entre la inducción magnética y una región de espacio con y sin el espécimen. Esto nos da una medición directa de la magnetización M .

El espécimen se introduce a un portamuestras montado en un sistema mecánico de vibración mediante una barra vertical y centrada entre dos electroimanes. La vibración se realiza perpendicularmente al campo aplicado (Figura III.19). En los extremos de la barra se encuentra un transductor y sobre los imanes unas bobinas. Con el movimiento de la muestra en las bobinas se genera una fuerza electromotriz. Por otra parte el transductor registra una señal sinusoidal y la convierte en una corriente alterna, con la ayuda de un oscilador de referencia. Finalmente las señales provenientes de las bobinas y el transductor son analizadas en una consola para así generar el grado de magnetización en la muestra. Los diversos dispositivos utilizados están conectados a una computadora por una interfaz. Con la ayuda de un software, el sistema puede controlar y monitorear el grado de magnetización de la muestra, obteniéndose así los valores de las propiedades magnéticas de la muestra^[43, 57].

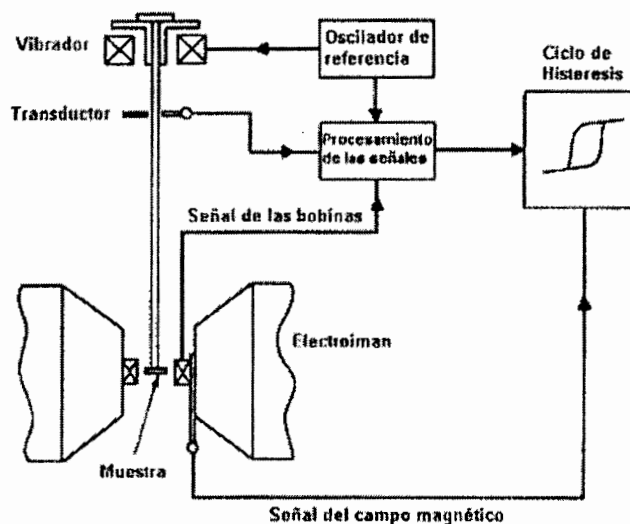


Figura III.19 Ilustración esquemática de un VSM.

III.8.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es usado para determinar cambios en el peso de la muestra, el cual puede ser resultado de transformaciones químicas o físicas, como función de la temperatura o el tiempo (Figura 23). El TGA registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Figura III.20).

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: balanza analítica sensible, horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador-microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Así también, permite añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en que este gas debe cambiarse durante el experimento (Figura III.20).

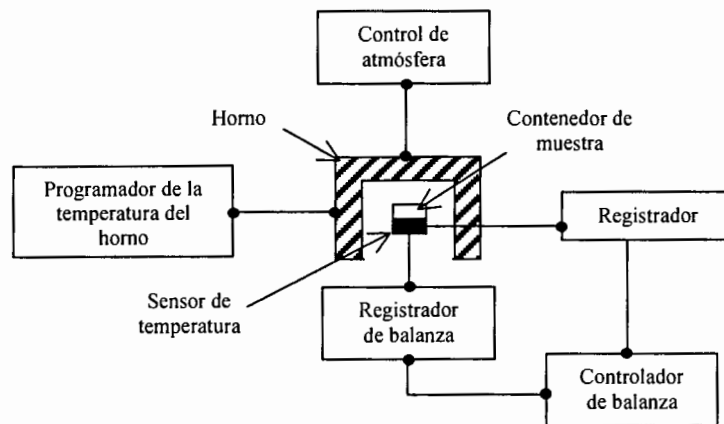


Figura III.20 Esquema de un analizador termogravimétrico

El tipo de balanza comúnmente usada en TGA tiene un intervalo entre 5 y 20 mg. El soporte de la muestra debe estar situado en el horno, pero el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. En cuanto al horno, el intervalo de temperaturas de la mayoría de hornos que se usan en termogravimetría va desde temperatura ambiente hasta 1500 °C. Se puede variar la velocidad de calentamiento o enfriamiento desde cero hasta

200 °C/min. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra: en algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis. Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra, dando la temperatura real de la muestra. Las termobalanzas modernas utilizan un ordenador para el control de la temperatura, haciendo posible una medición mas precisa de la temperatura^[58].

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Figura III.21)

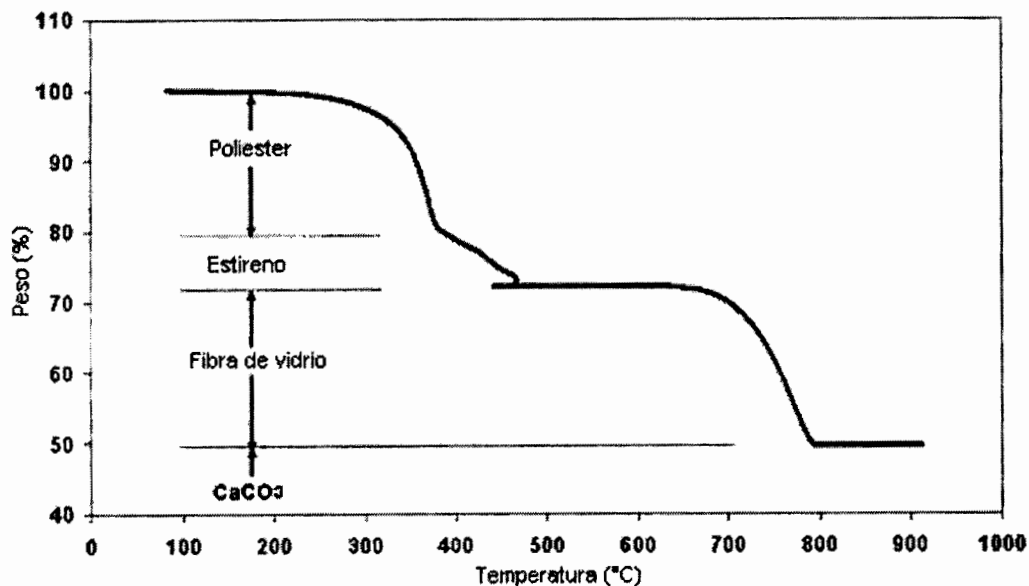


Figura III.21 Análisis de termogravimetría de carbonato de calcio en un copolímero poliéster/polietileno.

III.9 Hipótesis

Es posible optimizar las propiedades magnéticas y el proceso de obtención de un nanocompuesto magnético de matriz polimérica con nanopartículas de CoFe_2O_4 formadas *in situ* mediante el estudio de la variación de sus condiciones de preparación.

III.10 Justificación

Los materiales magnéticos nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando la tecnología de las aplicaciones magnéticas. En particular las espinelas de ferritas^[10] exhiben propiedades magnéticas que tienen numerosas aplicaciones en dispositivos de alta frecuencia, memorias y medios de grabación magnética. El soporte o la matriz polimérica en la cual las partículas magnéticas son sintetizadas juegan un rol activo determinando sus propiedades físicas y permitiendo una buena dispersión. Las propiedades magnéticas macroscópicas de los nanocompuestos derivan de una acción combinada de los efectos del tamaño-finito, tensión y efectos de interfase, propiedades de la matriz y morfología de las nanoestructuras^[1].

Ziolo y col.^[11] desarrollaron el proceso para la precipitación de nanocompuestos magnéticos usando una resina de intercambio iónico y oxidando iones de hierro dentro de ella. Este procedimiento es fácil de llevar a cabo, no tiene especificaciones complejas ni necesita de equipos especiales, por lo tanto es un proceso que tiene amplias posibilidades de lograr una procesabilidad y de alcanzar su desarrollo. Por estos motivos, resulta interesante seguir desarrollando esta metodología de obtención de nanocompuestos magnéticos.

En la actualidad el avance de la tecnología tiene como exigencia desarrollar dispositivos cada vez más pequeños y eficientes. Por ejemplo en el caso de la grabación magnética, para aumentar su eficiencia, una de las áreas de oportunidad es disminuir el tamaño de partícula del polvo magnético que se emplea, porque a menor tamaño de partícula la capacidad de almacenaje de información aumenta y el tamaño de los dispositivos de grabación disminuye. Es por eso que la nanotecnología toma gran importancia en la innovación y desarrollo de los materiales, buscando que estos cumplan con las demandas actuales y futuras.

Capítulo IV

Parte experimental

IV.1 Estrategia experimental

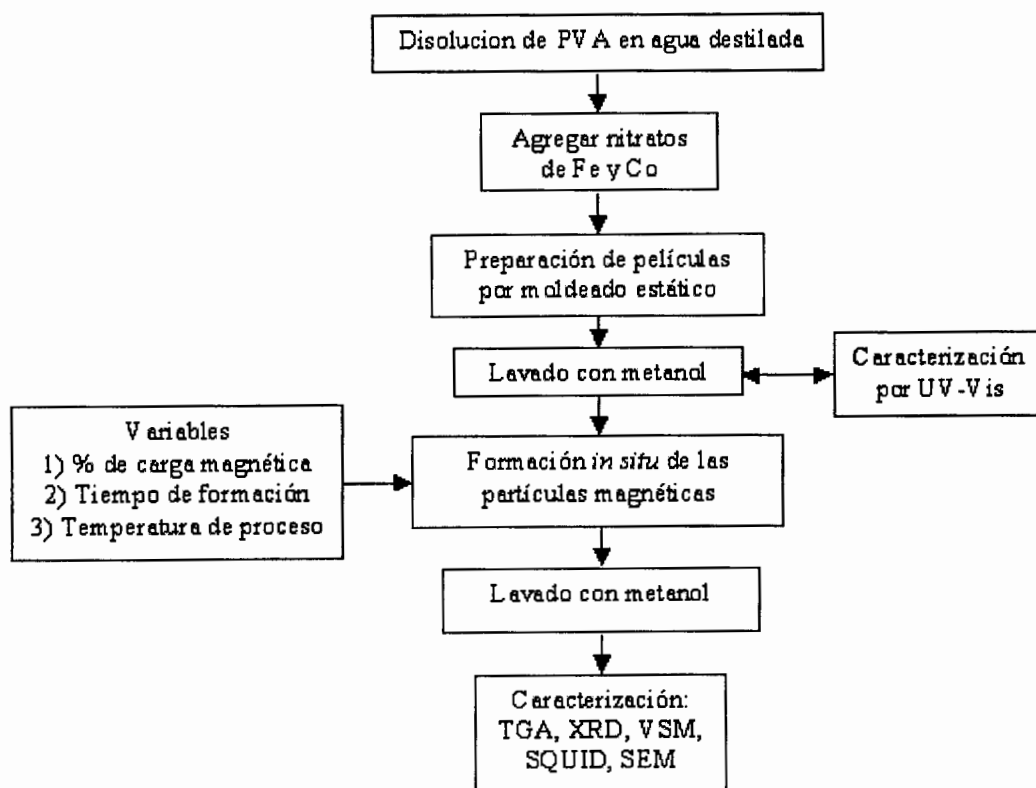


Figura IV.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

IV.2 Reactivos

Los reactivos utilizados para la preparación de la película polimérica y para el nanocompuesto magnético se muestran en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Reactivos utilizados en la preparación de los materiales.

Reactivo	Marca	M_w	Pureza
PVA (80%)	Aldrich Chemical Co.	9000-10000	-----
Nitrato Férrico	Aldrich Chemical Co.	404	98%
Nitrato de Cobalto	Sigma Aldrich	291.03	98%
Hidróxido de Sodio	Sigma Aldrich	40	97%
Peróxido de Hidrógeno	Sigma Aldrich	34.02	30%
Metanol	Productos químicos de saltillo	-----	Industrial

IV.3 Equipo para la síntesis

- Parrilla de agitación.
- Vasos de precipitado.
- Moldes de teflón.
- Equipo de baño térmico.

IV.4 Equipo para la caracterización

- Espectroscopio de Ultravioleta-Visible (CIQA).
- Difractómetro de rayos-X, Siemens D-5000 (CIQA).
- Magnetómetro de muestra vibrante/SQUID (Cinvestav-Salttillo/UNAM).
- Microscopio electrónico de barrido (CIQA).
- Equipo de análisis termogravimétrico (CIQA).

IV.5 Metodología

IV.5.1 Preparación de la película cargada con iones metálicos

Se preparó una solución acuosa de PVA en agua destilada, la cual se calentó en la parrilla de agitación a 70 °C para una rápida disolución. Paralelamente se preparó una solución acuosa de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a temperatura ambiente, posteriormente se agregaron a la solución de PVA para iniciar mezclar de los componentes. Finalmente la solución se vertió en moldes cuadrados de teflón para formar una película mediante moldeo estático. El uso de teflón evita la adherencia y permite obtener una película con dimensiones más uniformes y en buen estado. El tiempo de secado de éstas fue aproximadamente del lapso de dos días dependiendo de la cantidad de carga metálica introducida. Se agregaron determinadas cantidades de sales para tener al final del proceso de obtención de materiales compósitos con 10, 15 y 25% de carga metálica.

IV.5.2 Lavados a la película formada

Las películas obtenidas se sometieron a una serie de lavados para remover el exceso iones de Fe^{3+} y Co^{2+} que pudieran quedar en la superficie y que no reaccionaron durante la formación de la película, los lavados se realizaron con metanol. El número de lavados varía dependiendo de la cantidad de carga metálica en la película debido a la existencia de ácido nítrico (subproducto) formado durante la reacción, se lavaron las películas hasta alcanzar un pH neutro en las soluciones residuales, para posteriormente iniciar el proceso de formación de las nanopartículas magnéticas. El tiempo de cada lavado fue de 40 minutos. Todas las soluciones de los lavados se recolectaron y se caracterizaron mediante UV visible, para comprobar que no existieran iones metálicos sin reaccionar en la superficie de la película y asegurarse de que todos los iones estuvieran dentro de la película.

IV.5.3 Preparación *in situ* del nanocomposito magnético

La preparación del nanocomposito magnético fue mediante el método de precipitación química que consistió en hacer reaccionar los iones metálicos de hierro y cobalto en el polímero en una solución de hidróxido de sodio 3 M y posteriormente agregar

H_2O_2 para la formación de las partículas, el matriz polimérica permite aislar y estabilizar las partículas magnéticas.

Primeramente se consideró la razón molar de Fe:Co de 2:1 para realizar el intercambio y tratar de formar ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) dentro del polímero. La relación molar mencionada nos indica que por cada 2 sitios ocupados por un ion de cobalto, 6 sitios son ocupados por los dos iones de hierro, tomando en cuenta la cantidad de sitios de intercambio iónico que ocupan los cationes de hierro y cobalto. Los espacios de intercambio de los iones metálicos dentro del PVA se muestran en la Figura IV.2.

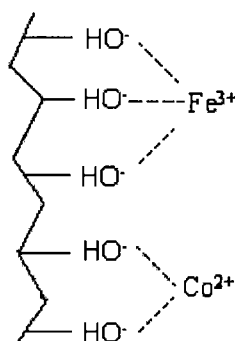


Figura IV.2 Distribución de iones de Fe^{3+} y Co^{2+} .

El proceso de intercambio iónico se inició colocando la película dentro de un vaso de precipitados con una solución de NaOH 3M, seguido de un calentamiento a 60 - 80 °C durante 2 horas para precipitar los hidróxidos metálicos, al término de este tiempo se agregó una solución de H_2O_2 para acelerar la conversión a óxido, durante el proceso de oxidación se tomaron cinco muestras a diferentes tiempos durante 3 horas. Después de extraer las muestras se lavaron con metanol y obtener el polímero con las nanopartículas magnéticas, se dejaron secar a temperatura ambiente durante un día y posteriormente caracterizarlas.

Dentro del proceso experimental, una de las variables que se modificaron fue el porcentaje de carga iónica que se intercambió en la matriz polimérica. Esta prueba consistió en variar proporcionalmente el contenido en peso los nitratos de Fe y Co con respecto a la



Figura IV.3 Difractómetro de rayos-X.

IV.5.5 Caracterización por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Para la caracterización de las películas delgadas, se realizó un barrido en tres puntos de la superficie de la película para obtener el análisis cualitativo-cuantitativo de cada una de las muestras. Para realizar este análisis se depositó una capa delgada de oro-paladio necesaria para que la superficie fuera conductora.

IV.5.6 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la estabilidad térmica de los materiales obtenidos, éstos se estudiaron mediante análisis térmico, también esta técnica sirvió para determinar la cantidad aproximada del material magnético en la matriz polimérica. El equipo utilizado fue un analizador térmico TA Instruments Q500 como el que se muestra en la Figura IV.4. El procedimiento de análisis consistió en calentar la muestra a una velocidad y temperatura controlada para registrar los cambios de peso, esto con el objeto de eliminar la parte orgánica y determinar el porcentaje de carga residual contenida en la muestra. Este proceso se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas alcanzadas fueron de 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



Figura IV.4 Equipo de análisis termogravimétrico.

IV.5.7 Caracterización por espectroscopia de ultra violeta - visible (UV-vis)

En esta caracterización se involucra la absorción de la radiación electromagnética por las sustancias en la región ultra violeta y visible del espectro. Esto resultara en cambios en la estructura de iones y moléculas. En la medición se utilizaron las soluciones residuales provenientes de los lavados de cada película.

IV.5.8 Caracterización por magnetometría de muestra vibrante (VSM) y SQUID

El comportamiento de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas fue determinado mediante magnetometría de muestra vibrante. El equipo utilizado fue un magnetómetro Lake Shore modelo 7300. El campo máximo aplicado fue de 12 kOe (Figura IV.5). Se utilizaron aproximadamente 25 mg de cada muestra. De las curvas de magnetización obtenidas se determinó la magnetización y la coercitividad de los materiales. Adicionalmente se caracterizaron los materiales mediante un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de Quantun Design, de aquí se determinaron las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas en Zero Field Cooled (ZFC) y Field Cooled (FC). Para las mediciones de ZFC, la muestra fue congelada hasta 10 K, se aplica un campo magnético y se incrementa la temperatura, se va midiendo el valor de la magnetización. Cuando se llega a temperatura ambiente, sin

eliminar el campo aplicado, la muestra se enfría nuevamente y se vuelve a medir la magnetización (FC).

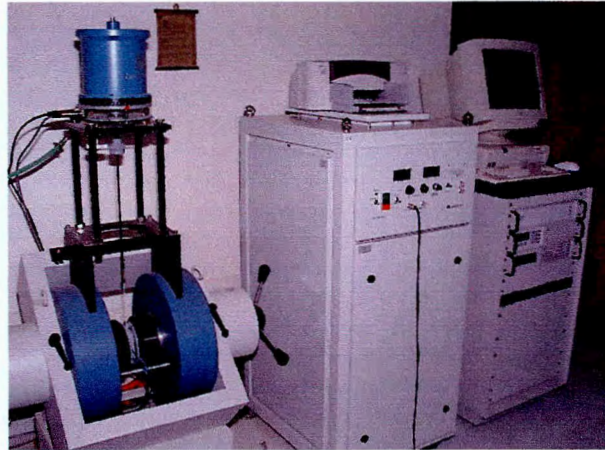


Figura IV.5 *Magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300.*

cantidad de polímero (4 g de alcohol polivinílico) utilizado para preparar la película. Se efectuaron varios experimentos con diferente carga iónica, con el objetivo de observar el comportamiento magnético de los materiales obtenidos. Las cantidades de los nitratos se muestran en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Cantidades de nitratos de Fe y Co utilizados para la preparación de los nanocompositos magnéticos.

% de carga magnética	PVA (g)	Cantidad de nitratos (g)		
		Fe	Co	Total
10	4	0.2666	0.1334	4.4
15	4	0.2	0.4	4.6
25	4	0.6666	0.3334	5.0

Se obtuvieron muestras a diferentes tiempos durante el proceso de formación de las partículas magnéticas que permitieron observar la evolución estructural del material magnético observar también la influencia de esta variable en las propiedades magnéticas del material, el cual posee diferentes porcentajes de carga iónica (10%, 15% y 25%). La temperatura fue otra de las condiciones de reacción modificadas para observar la influencia en las propiedades estructurales y magnéticas del material obtenido. Las temperaturas utilizadas para la obtención de los nanocompositos magnéticos fueron 60 y 80 °C.

IV.5.4 Caracterización por difracción de rayos-X (XRD)

La identificación de las fases presentes y la evolución de los cambios estructurales durante el proceso de formación del nanocompósito magnético se realizó empleando un equipo de difracción de rayos-X marca Siemens D-5000 usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ operando a 25 mA y 35 kV, Figura IV.3. Se utilizaron aproximadamente 0.1 g de cada material para el análisis mediante difracción de rayos X.

Capítulo V

Resultados y discusión

V.1 Determinación de la presencia de iones de Fe^{+3} y Co^{+2} en las aguas de lavado mediante UV-vis

Las películas obtenidas fueron sometidas a una serie de lavados para asegurar que los iones de Fe^{+3} y Co^{+2} que no se adsorbieron durante la formación de la película y que se encuentran en la superficie de la misma fueran removidos. La película fue lavada con metanol hasta obtener un pH neutro en las soluciones residuales. Cada una de las soluciones residuales fue caracterizada mediante UV-vis para determinar la presencia de los iones de Fe^{+3} y Co^{+2} . Esta técnica permitió identificar cada uno de los iones metálicos dentro de las soluciones por medio de los espectros característicos de absorción resultantes.

Primeramente se midieron los espectros de absorción para el nitrato de fierro y del nitrato de cobalto, para lo cual ambos reactivos se disolvieron en agua destilada. En los espectros de absorción de UV-visible se identificaron las bandas características de los iones metálicos para cada uno de los nitratos utilizados en la formación de la película, y para comparar con las bandas resultantes de las soluciones residuales provenientes de los lavados. La Figura V.1 muestra los espectros de absorción de UV-vis del nitrato férrico y el nitrato de cobalto, donde el Fe^{3+} presenta tres bandas de absorción características localizadas a 216, 250 y 356 nm, y el Co^{2+} sólo presenta una banda característica a 226 nm.

También se obtuvo el espectro de absorción de UV-vis del polímero utilizado, el cual se presenta en la Figura V.2. Se observa la presencia de tres bandas características localizadas a 226, 290 y 321 nm.

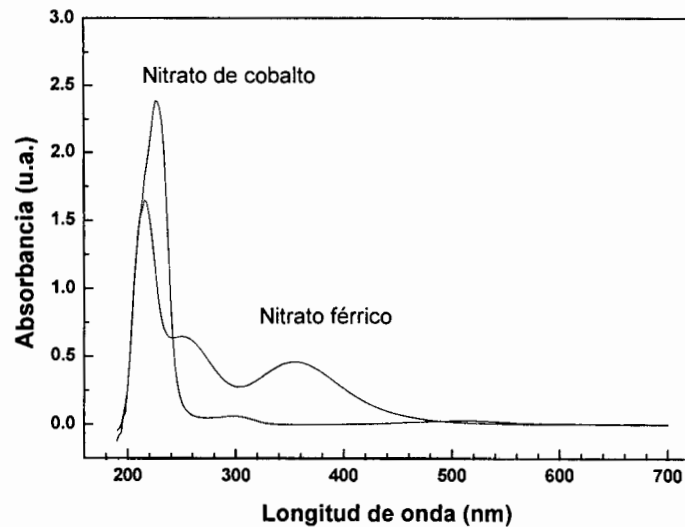


Figura V.1 Espectros de UV-vis para el $Fe(NO_3)_3$ y $Co(NO_3)_2$.

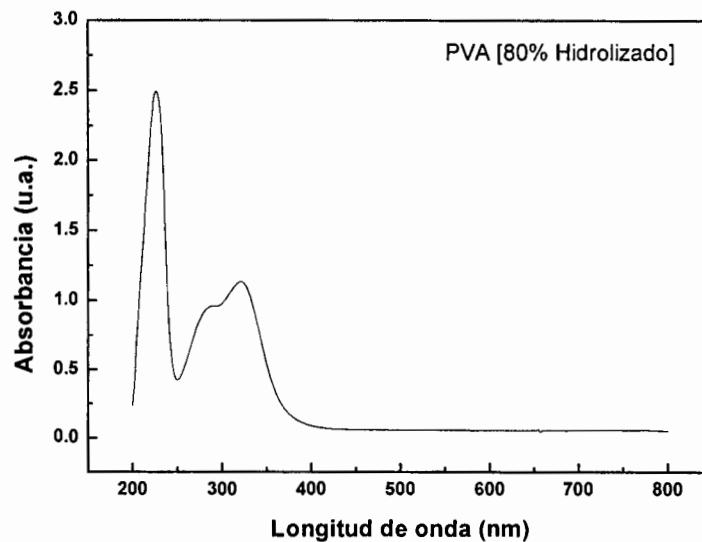


Figura V.2 Espectro de UV-vis para el polímero utilizado.

Los espectros de absorción que se presentan en las Figuras V.3 y V.4 se obtuvieron de las soluciones residuales provenientes de los lavados, los cuales corresponden a dos muestras con diferente cantidad de carga de iones metálicos, 10 y 25%, respectivamente. En ambas figuras se presenta una banda muy intensa localizada a ~ 220 nm, sin embargo sólo la muestra con 25% presenta una banda a ~ 350 nm. Las dos bandas localizadas provienen únicamente de los iones de Fe^{+3} y Co^{+2} y éstas desaparecen cuando se incrementa la cantidad de lavados. La disminución en la intensidad de las bandas se puede

observar con mayor detalle en las Figuras V.5 y V.6, solamente se tomó la banda de 220 nm para mostrar estos cambios. Las muestras presentaron el mismo comportamiento, es decir la disminución de la banda en función del número de lavados. Los lavados resultaron eficientes para remover los iones que se encuentran en la superficie, ya que las bandas asociadas Fe^{+3} y Co^{+2} desaparecieron por completo. Esto nos permitirá oxidar únicamente los iones que se encuentran dentro de la matriz polimérica.

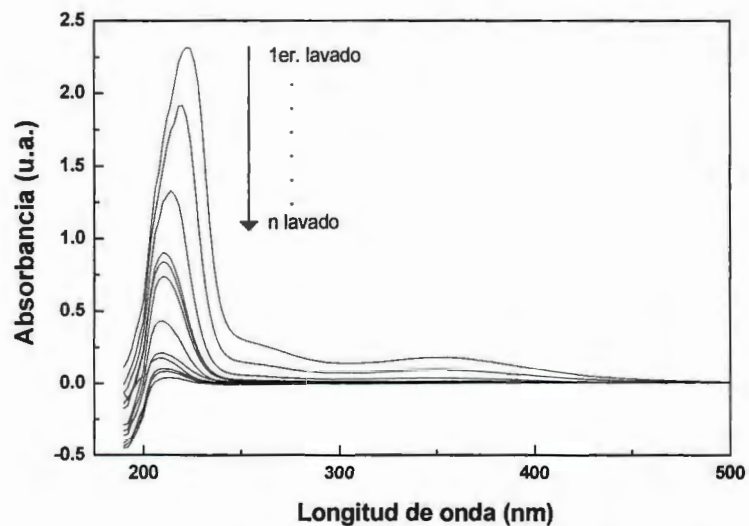


Figura V.3 Espectros de UV-vis para la muestra con 25% de carga iónica.

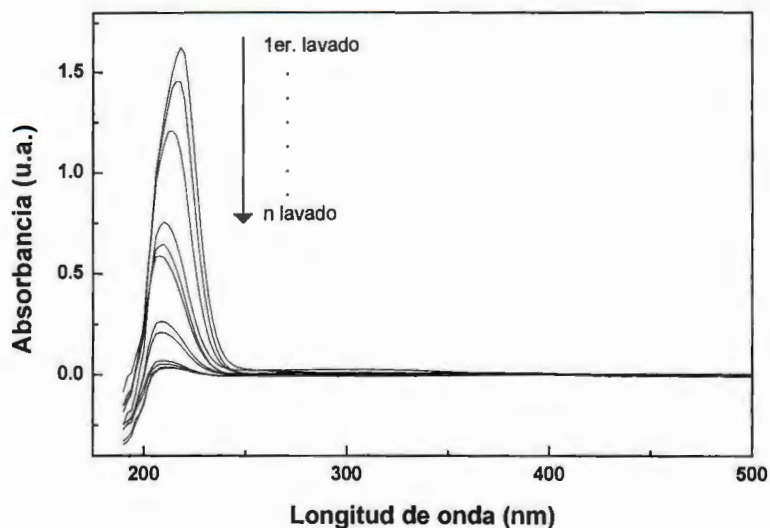


Figura V.4 Espectros de UV-vis para la muestra con 10% de carga iónica.

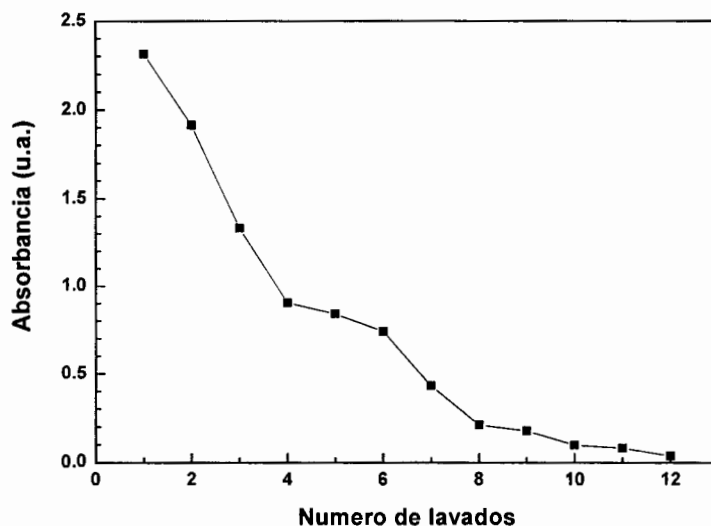


Figura V.5 Absorbancia en función de la cantidad de lavados para la muestra con 25% de carga iónica.

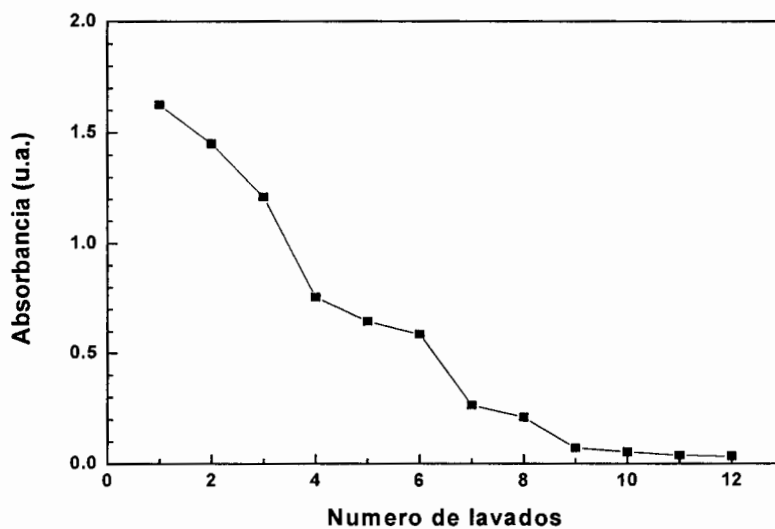


Figura V.6 Absorbancia en función de la cantidad de lavados para la muestra con 10% de carga iónica.

V.2 Determinación del porcentaje de Fe y Co mediante análisis químico en el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Con la microscopía de barrido se logró obtener un análisis elemental sobre dos películas delgadas con un 10 y 15% en peso, las cuales se prepararon durante 30 min. y 3 h respectivamente a 60 °C. Se llevaron a cabo tres barridos en diferentes puntos de la película para comprobar la presencia de hierro y cobalto, para así determinar si la relación en la cual se añadieron cada uno de los metales (relación molar = 2:1) permanecía igual. También se

determinó la presencia de carbono y oxígeno provenientes del polímero. En las Figuras V.7 y V.8 se presentan los espectros de composiciones obtenidos de la superficie de las muestras estudiadas mediante (EDS). Se observan los picos característicos de Fe y Co, provenientes de las sales metálicas añadidas y los picos de C y O provenientes de la parte polimérica del material.

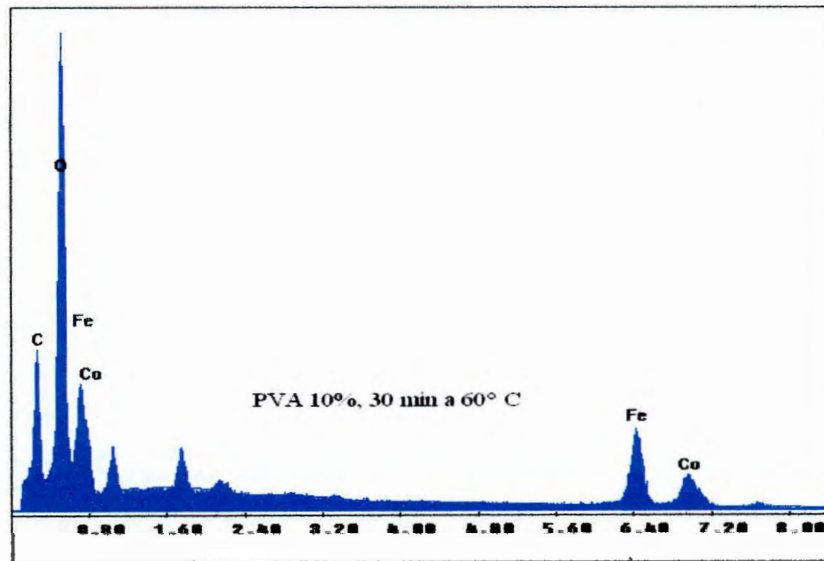


Figura V.7 Análisis elemental de una película delgada de PVA/CoFe₂O₄ [90 /10, p/p] obtenida a 60° C.

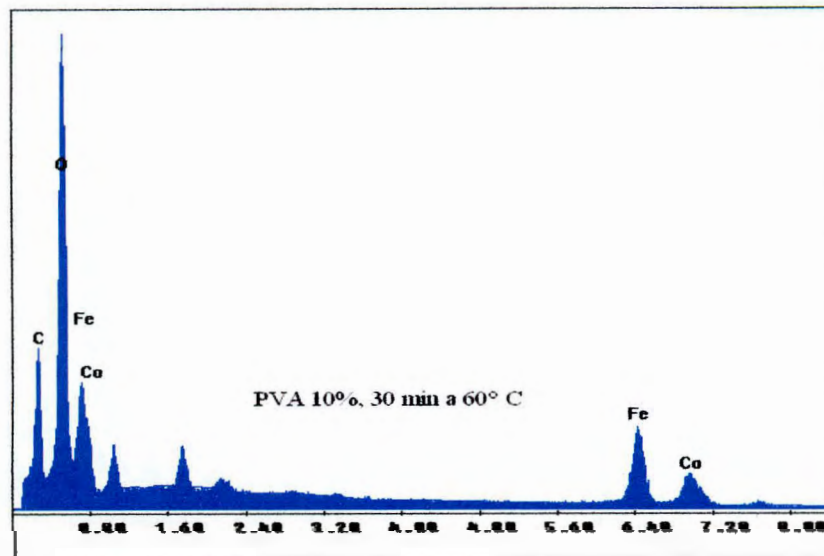


Figura V.8 Análisis elemental de una película delgada de PVA/CoFe₂O₄ [85/15, p/p] obtenida a 60° C.

En las Tablas V.1 y V.2 se presentan los valores del porcentaje atómico y porcentaje en peso obtenidos. De los resultados obtenidos se puede determinar que la relación molar de los metales añadidos en la solución para preparar los nanocompuestos magnéticos permanece constante (2:1).

Tabla V.1. Análisis químico de la muestra cargada al 10%, obtenida a 30 min. a 60° C.

Análisis químico de hierro y cobalto								
Barrido 1			Barrido 2			Barrido 3		
Elemento	% peso	% at.	Elemento	% peso	% at.	Elemento	% peso	% at.
C	21.81	32.86	C	19.27	29.89	C	19.2	29.59
O	51.99	58.8	O	52.18	60.76	O	53.06	61.38
Fe	17.5	5.67	Fe	19.09	6.37	Fe	18.64	6.18
Co	8.69	2.67	Co	9.46	2.99	Co	9.1	2.86
Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100
Fe/Co	2.01	2.12	Fe/Co	2.01	2.13	Fe/Co	2.04	2.16

Tabla V.2. Análisis químico de la muestra cargada al 15%, obtenida a 3 h a 60° C.

Análisis químico de hierro y cobalto								
Barrido 1			Barrido 2			Barrido 3		
Elemento	% peso	% at.	Elemento	% peso	% at.	Elemento	% peso	% at.
C	17.31	28.78	C	26.69	38.16	C	24.52	36.73
O	47	58.68	O	51.44	55.22	O	48.75	54.81
Fe	23.73	8.49	Fe	14.76	4.54	Fe	18.07	5.82
Co	11.95	4.05	Co	7.12	2.07	Co	8.66	2.64
Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100
Fe/Co	1.98	2.10	Fe/Co	2.07	2.19	Fe/Co	2.08	2.20

V.3 Determinación de las fases cristalinas en la matriz polimérica mediante difracción de rayos X (XRD)

Mediante la difracción de rayos X, se estudiaron las posibles fases que se formaron dentro de la matriz polimérica. El patrón de difracción de la matriz polimérica utilizada, en este caso el alcohol polivinílico se muestra en la Figura V.9, donde podemos observar que se presentan tres picos característicos localizados a 19.8, 22.9 y 40.6°^[59], lo cual nos dice que el alcohol polivinílico es un polímero con cierto grado de cristalinidad. El PVA es normalmente semicristalino debido a la fuerte interacción intermolecular entre las cadenas del PVA y los enlaces de hidrógeno. La intensidad de los picos de difracción y el tamaño de los cristales están determinados por el número de cadenas de PVA que están unidas^[60].

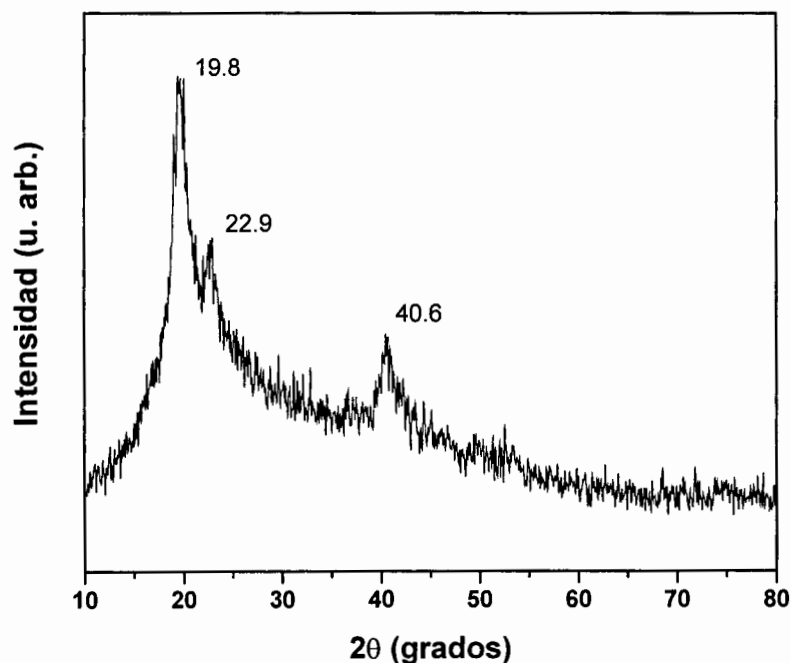


Figura V.9 Espectro de difracción de rayos X del alcohol polivinílico.

Con el objeto de identificar las fases presentes en los materiales se obtuvieron los espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas con NaOH y H₂O₂ a una temperatura de 60 °C, con cargas de material magnético de 10, 15 y 25% obtenidas a diferentes tiempos.

En la Figura V.10 se presentan los espectros de difracción de las muestras con una carga de 10% obtenidas a 15 min., 1 y 3 h. Se observa que para la muestra a 15 min. se presentan algunos picos no muy definidos y una zona amorfa entre 15 y 30°. Al incrementar el tiempo a una hora empiezan a aparecer unos picos un poco más definidos, sin embargo el material en gran parte sigue siendo amorfo. Cuando se alcanza un tiempo de 3 horas el espectro de difracción muestra tres picos más definidos, que pueden ser comparados con los picos para un estándar de referencia de la ferrita de cobalto^[61], mostrado como barras en la figura y que se puede decir que corresponden a este material.

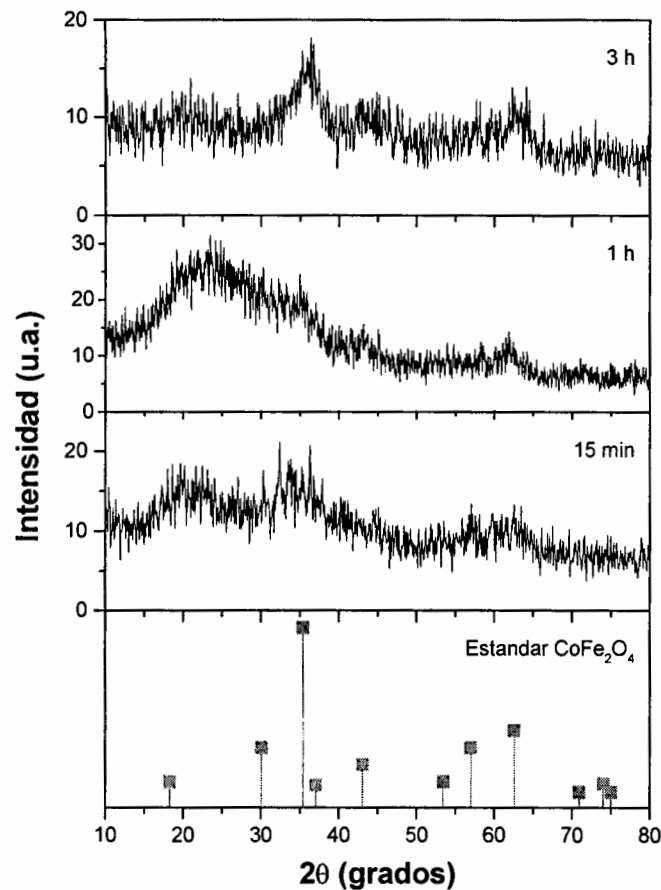


Figura V.10 Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 60 °C, con una carga magnética del 10%.

En la Figura V.11 se presentan los espectros de difracción para las muestras con un contenido de carga magnética del 10%, obtenidas a una temperatura 80 °C. En estos espectros se presentaron algunas diferencias con respecto a los de 60 °C, ya que en cada uno de estos se observan picos mejor definidos conforme avanza el tiempo de formación de partículas magnéticas. Cabe mencionar que aunado a la formación de la fase de ferrita de cobalto aparece una segunda fase cristalina, cuyo pico principal está señalado con (*) ($2\theta = 32.72^\circ$), que corresponde a la formación de hidróxido de hierro^[61].

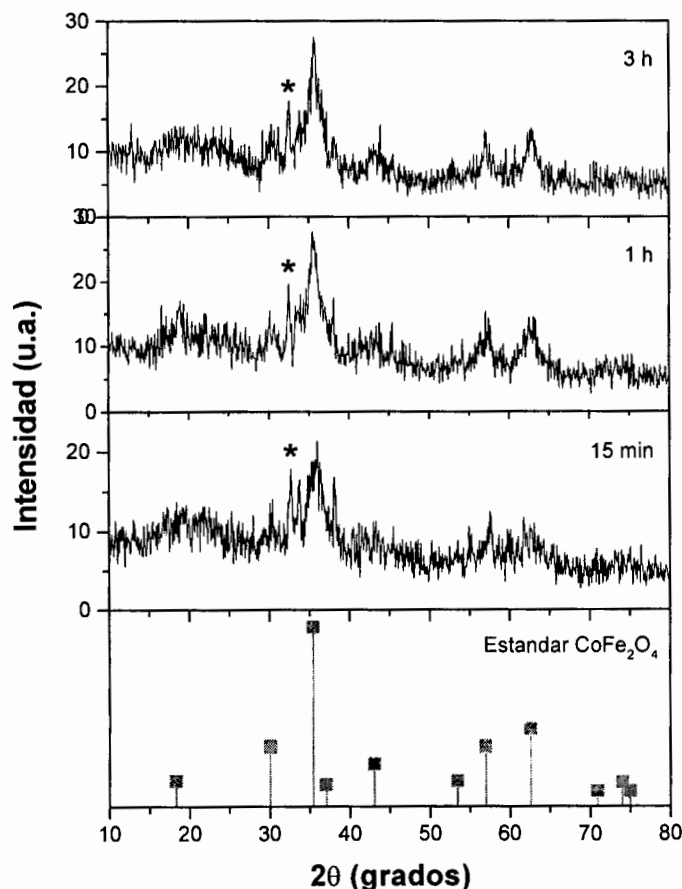


Figura V.11 Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 80 °C, con una carga magnética del 10%.

Los patrones de difracción de las muestras obtenidas a 60 °C y a diferentes tiempos con un porcentaje de carga magnética del 15% se presentan Figura V.12. Se observan claramente los picos correspondientes a la fase de ferrita de cobalto los cuales concuerdan con el estándar presentado, sin embargo a los 15 min. y 1 h, el espectro de difracción también presenta la fase adicional ya discutida en la Figura 40 (señalada con *). En la Figura V.13 se presenta el espectro de difracción de rayos X para una muestra obtenida a 80 °C, el comportamiento es mejor que la muestra anterior ya que los picos característicos se definen bastante bien debido al aumento en la temperatura de obtención, la cual promueve la precipitación del correspondiente hidróxido y la conversión al óxido^[13]. En estas muestras ya no se observa la presencia de ninguna fase adicional.

Cabe mencionar que en el pico característico del PVA presenta una intensidad muy baja o casi desaparece a lo largo de los diferentes tiempos de obtención, esto debido a la poca contribución cristalina que posee y a la existencia de agregados metálicos que se encuentran entre las cadenas del PVA lo cual debilita la interacción molecular entre estas y por consiguiente una disminución en el grado de cristalinidad^[33, 62].

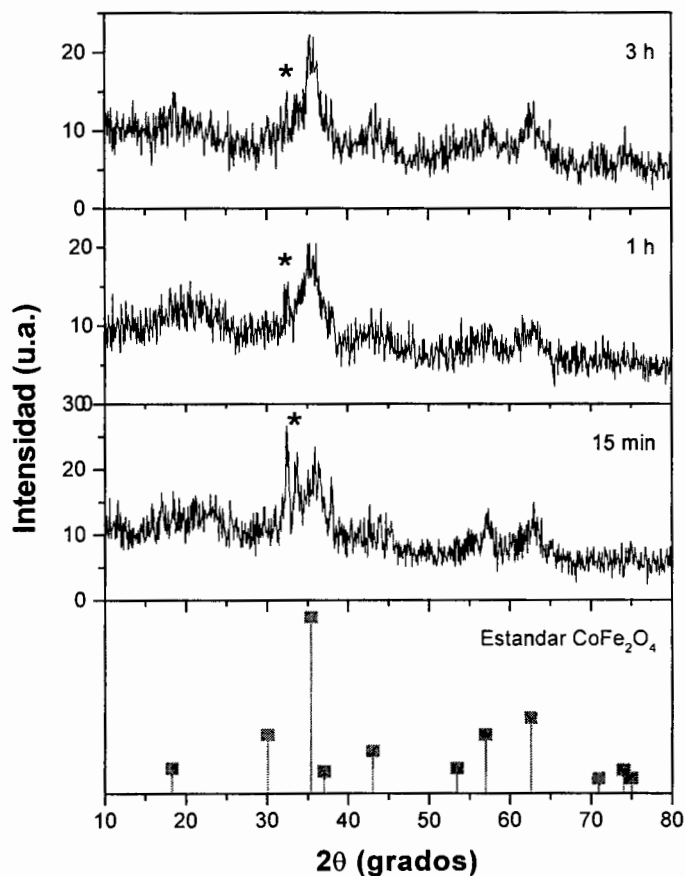


Figura V.12 Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 60 °C, con una carga magnética del 15%.

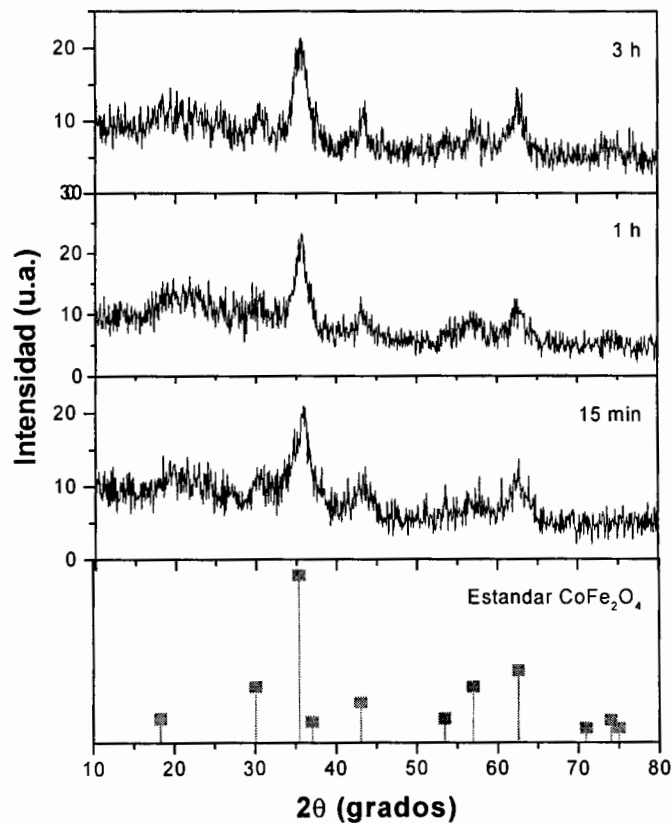


Figura V.13 Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 80 °C, con una carga magnética del 15%.

Los espectros de difracción de rayos X de muestras con una carga magnética del 25% a diferentes tiempos, obtenidas a 60° y 80 ° C se presentan en la Figura V.14 y V.15. Se observa una mayor definición de los picos característicos de la fase de ferrita de cobalto, aunque la intensidad del pico del PVA disminuye debido a la presencia de una mayor cantidad de carga magnética. La definición de los picos es mejor conforme aumenta el tiempo al que se obtuvieron las muestras y también al aumentar la temperatura de obtención.

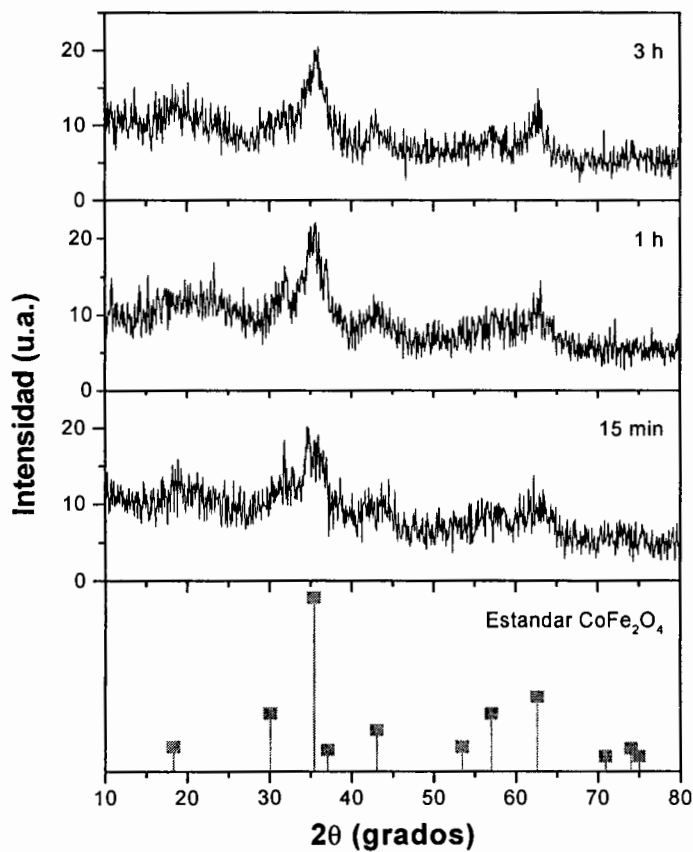


Figura V.14 Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 60 °C, con una carga magnética del 25%.

La Figura V.16 muestra patrones de difracción de los nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ con diferente carga magnética obtenidas a una temperatura de 60 °C por 1 h. Los picos observados comienzan siendo amplios y débiles cuando el 10% de CoFe_2O_4 se incorpora dentro del PVA, debido a que el crecimiento de las nanopartículas es muy bajo. Conforme se incrementa la carga magnética el pico principal se va definiendo mejor y se hace un poco más agudo lo cual se debe al crecimiento cristalino de la fase magnética. Los patrones de difracción de la Figura V.17, corresponden a las muestras con 25% de carga magnéticas obtenidas 80 °C por 3 h. Los patrones presentan una mejor evolución ya que los picos se aprecian más claramente desde el porcentaje de 10% hasta el 25% de la carga magnética incorporada a la matriz polimérica.

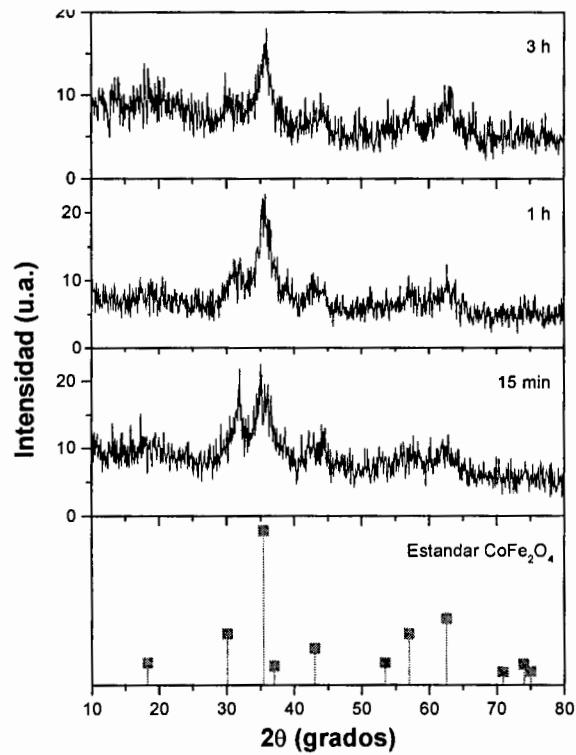


Figura V.15 Espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a una temperatura de 80°C , con una carga magnética del 25%.

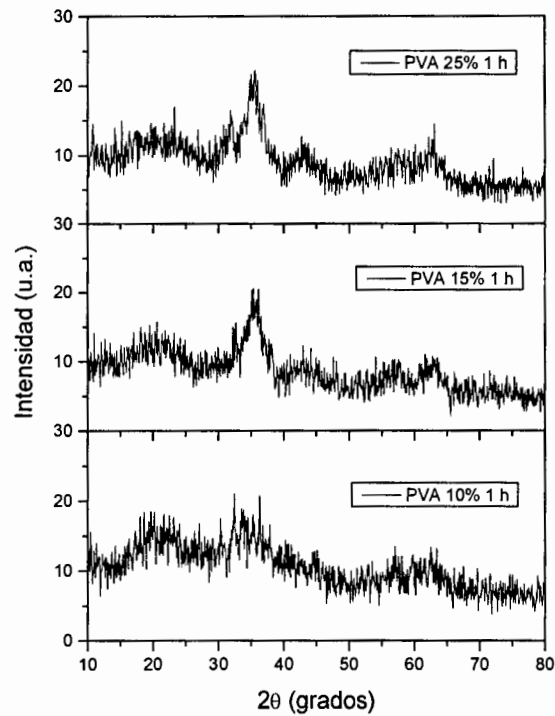


Figura V.16 Patrones de difracción de rayos X para muestras con diferente carga magnética, obtenidas a 60°C por 1 h.

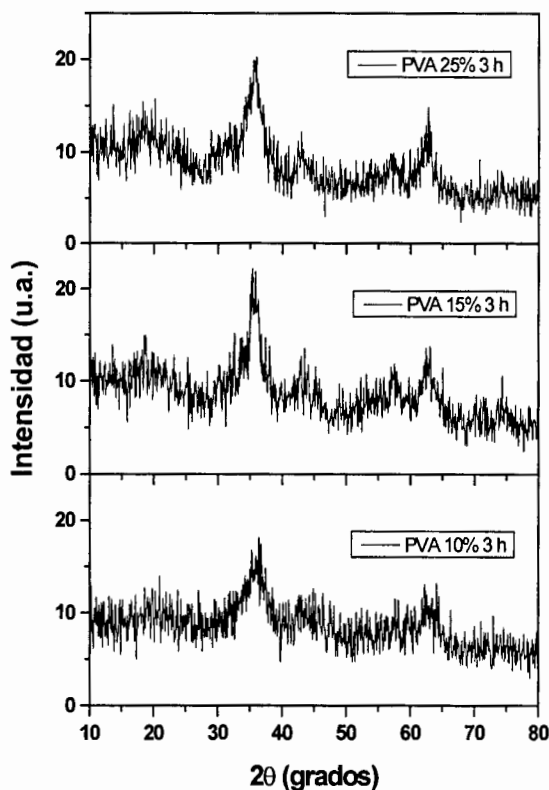


Figura V.17 Patrones de difracción de rayos X para muestras con diferente carga magnética, obtenidas 80 °C por 3 h.

Con el propósito de eliminar la matriz polimérica y corroborar la ausencia de otra fase adicional a la de CoFe_2O_4 , algunas de las muestras fueron obtenidas a una temperatura de entre 400 y 600 °C en atmósfera de nitrógeno por 4 h, esto con el fin de degradar el polímero. Estas temperaturas se escogieron para que fueran lo suficientemente altas para degradar el polímero pero lo suficientemente bajas para que no ocurrieran reacciones en estado sólido en el compuesto magnético. Ya que el tratamiento del material a temperatura se llevó a cabo en una atmósfera libre de oxígeno, el estado de oxidación de los componentes metálicos no cambio.

La Figura V.18 presenta los patrones de difracción de una muestra con una carga magnética del 10%, obtenida a 60 °C por 3 h. Se observa claramente la presencia de los picos característicos de la ferrita de cobalto que concuerda con los patrones de difracción mostrados en la literatura^[63]. No se observó la presencia de ninguna otra fase adicional. Los patrones de difracción de la muestra con carga magnética del 15%, obtenida a 60 °C por 3 h

se presentan en la Figura V.19. El comportamiento es el mismo que el de la Figura 48, se aprecian solamente los picos correspondientes a la ferrita de cobalto, por lo que se puede decir que el método de síntesis es muy adecuado para este fin.

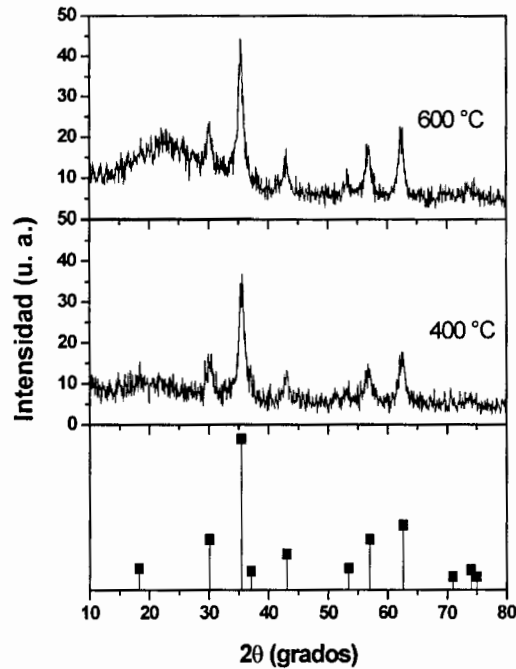


Figura V.18 Patrones de difracción de una muestra de PVA/10% de carga magnética tratada a diferentes temperaturas de calcinación.

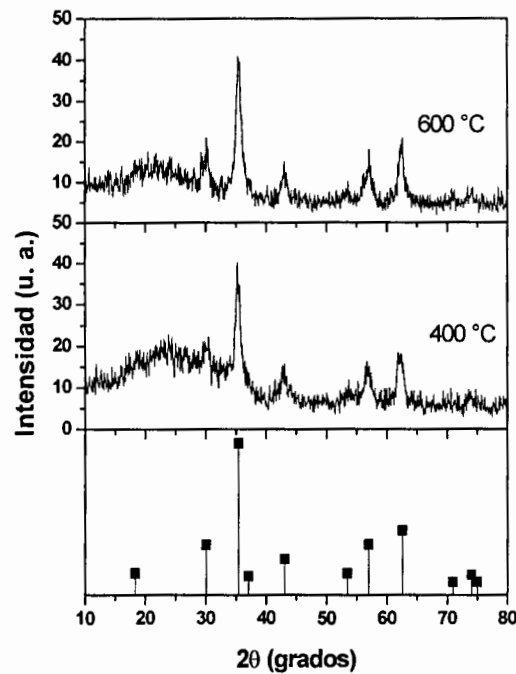


Figura V.19 Patrones de difracción de una muestra de PVA/15% de carga magnética tratada a diferentes temperaturas de calcinación.

V.4 Determinación de las propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) y SQUID

V.4.1 Mediciones de VSM

Las propiedades magnéticas a 300 K de los materiales se obtuvieron a partir de las mediciones de VSM. En la Figura 49 se presenta la influencia de la carga magnética y de la temperatura de su preparación con el 10, 15 y 25% de carga metálica obtenidas a 60 y 80 °C. En la Figura V.20a se observa que a 60 °C las curvas de magnetización para los tiempos de 15 min. y 1 h muestran un comportamiento paramagnético, el cual es un estado donde los dipolos no interactúan, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para alinear a todos^[43, 44]. Posteriormente la curva de magnetización de la muestra preparada a 3 h muestra un cambio un poco drástico ya que su comportamiento muestra una tendencia superparamagnética. Sus valores de magnetización muestran un aumento conforme se incrementa el tiempo. La Figura V.20b presenta las curvas de magnetización de las muestras obtenidas a 80 °C, en las cuales se observa un comportamiento superparamagnético, ya que los valores de magnetización aumentan conforme avanza el tiempo de formación del óxido. La temperatura contribuye con la formación de la partícula de la ferrita de cobalto, incrementan la velocidad de formación de éstas y por lo tanto la cantidad de éstas es mayor, lo que da como resultado valores de magnetización más altos.

Las curvas de magnetización de las muestras con el 15% de carga magnética a diferentes tiempos se prepararon a 60 y 80 °C se presentan en la Figura V.21a y V.21b respectivamente. Se observa en general un comportamiento superparamagnético, estado donde se origina un sistema de monodominios de partículas magnéticas no interactuantes o débilmente interactuantes^[32], resultando en un alineamiento total de espines dentro de la estructura cristalina de la fase de CoFe_2O_4 ^[64]. La tendencia en las Figuras V.20 y V.21 es la misma solo se diferencian en los valores de magnetización que presentan los diferentes tiempos, donde estos aumentan con el incremento de tiempo, temperatura y concentración de la carga magnética. Los valores de magnetización máxima obtenidos para 60 y 80 °C a un campo aplicado de 12000 Oe fueron de 5.092 emu/g y 21.959 emu/g respectivamente para muestras obtenidas a 3 h.

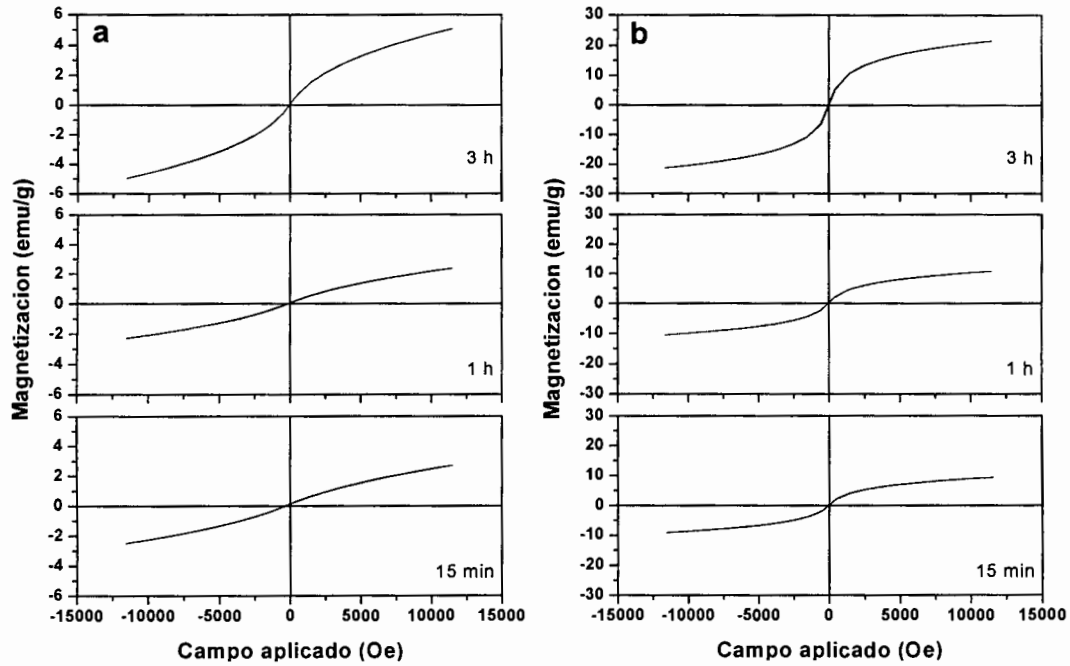


Figura V.20 Curvas de magnetización a 300 K para muestras con carga magnética del 10% a diferentes tiempos, obtenidas a 60 °C (a) y 80 °C (b).

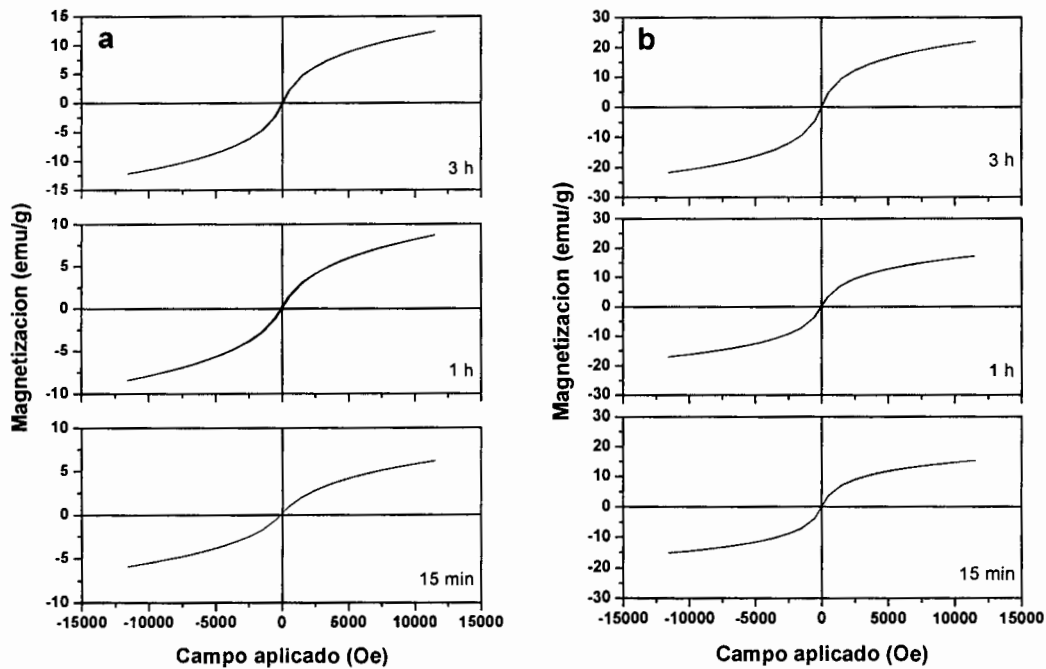


Figura V.21 Curvas de magnetización a 300 K para muestras con carga magnética del 15% a diferentes tiempos, obtenidas a 60 °C (a) y 80 °C (b).

Las muestras con 25% de carga magnética a diferentes tiempos de preparación y obtenidas a 60° y 80° C, presentaron el mismo comportamiento superparamagnético. La Figura V.22 presentan las curvas de magnetización de estas muestras, donde nuevamente los valores obtenidos a 80 °C (b) aumentaron en comparación a los obtenidos a 60 °C (a), se observa un incremento gradual de estos valores como ya se vio debido al aumento de las partículas de CoFe_2O_4 .

De manera general se puede decir que el tipo de comportamiento que presentaron todas las muestras es consistente con los cambios de magnetización de las partículas en función de la temperatura de obtención para este tipo de materiales^[1]. Como ya se ha reportados en trabajos^[10, 11] ya discutidos en el capítulo de los antecedentes.

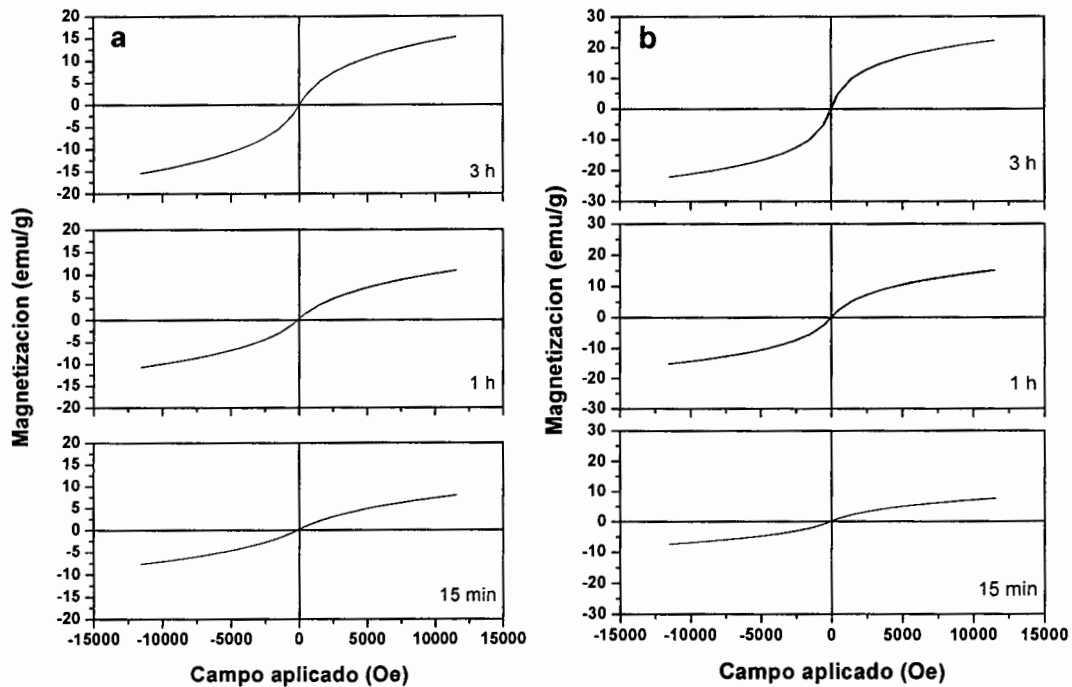


Figura V.22 Curvas de magnetización para muestras con carga magnética del 25% a diferentes tiempos, obtenidas a 60 °C (a) y 80 °C (b).

En la Figura V.23 se presentan los valores de magnetización medidos a 12000 Oe en función del tiempo de obtención de todas las muestras preparadas. Para las muestras a 60 °C, se observa que los valores de magnetización se incrementan con el tiempo y la carga

magnética, así se tienen valores de 7.96 emu/g para la muestra con 25% obtenida a 15 min. y este se incrementa hasta 15.38 emu/g para la muestra obtenida a 3 h. Este mismo comportamiento se observó para las muestras con 10 y 15% de carga magnética. Las muestras obtenidas a 80 °C presentan un comportamiento similar, es decir los valores de magnetización se incrementan con el tiempo de obtención, no así con la carga, una posible explicación es que con el tiempo y la temperatura del proceso, el poder de oxidación del peróxido va disminuyendo debido a las pérdidas de H_2O_2 por evaporación a 80 °C y aún que se tiene todavía material para oxidar, esto ya no es posible. Lo que si se puede observar es que con el aumento de la temperatura se incrementaron los valores de magnetización en comparación a las muestras obtenidas a 60 °C. El máximo valor de magnetización obtenido fue de 22.291 emu/g para la muestra con 25% de carga magnética.

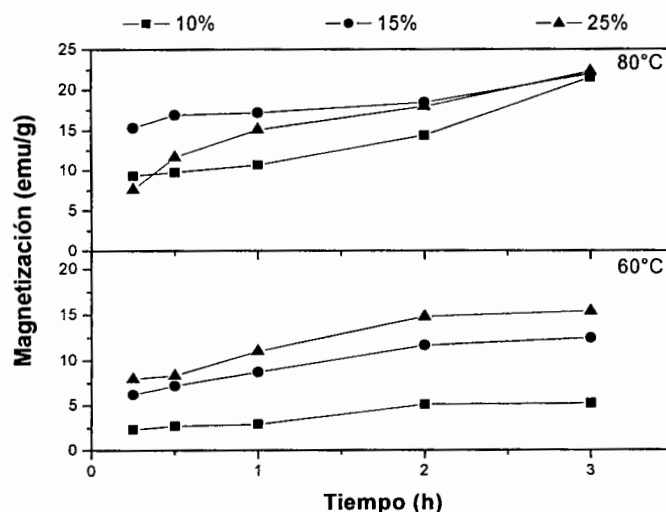


Figura V.23 Magnetización en función del tiempo y carga magnética.

V.4.2 Mediciones en SQUID

Las propiedades magnéticas a 10 K y a 300 K de los materiales se obtuvieron a partir de las mediciones de SQUID, lo cual permitió obtener valores de magnetización a esta temperatura para dos muestras con un 10 y 25% de carga magnética obtenidas a un tiempo de 3 h para las temperaturas de 60 y 80 °C. En la Figura V.24a se presenta una comparación de las curvas de magnetización para 300 K y 10 K, de la muestra con 10% de carga obtenida a 60 °C. La magnetización a 300 K a un campo aplicado de 12000 Oe fue de 5.11 emu/g; este valor se incrementa al bajar la temperatura a 10 K hasta 12.58 emu/g.

Cabe señalar que para esta medición se aplicó un campo de 40000 Oe. Para la muestra con 25% (Figura V.24b), el comportamiento fue similar al de la Figura V.24a, es decir, a 300 K el valor de magnetización fue de 15.38 emu/g y a la temperatura de 10 K se incremento a 21.65 emu/g.

Se puede observar que a 300 K el material no presenta histéresis (M_r y $H_c = 0$) lo cual indica un comportamiento superparamagnético; sin embargo al enfriar la muestra hasta 10 K la histéresis aparece, lo cual esta relacionado con un desplazamiento discontinuo e irreversible (debido a las partículas de CoFe_2O_4 dentro de la matriz polimérica) comenzando así el fenómeno de la histéresis ya que al disminuir el campo aplicado las paredes de Bloch no recorren el mismo camino que inicialmente. Esto hace que el material se comporte como un ferrimagneto. Ferrimagnéticamente las partículas se acoplan uniaxialmente en cadenas, esto debido a la adición constructiva de los potenciales para la magnetización invertida, por lo que la longitud de las cadenas se incrementa y por lo que se presenta una histéresis^[65].

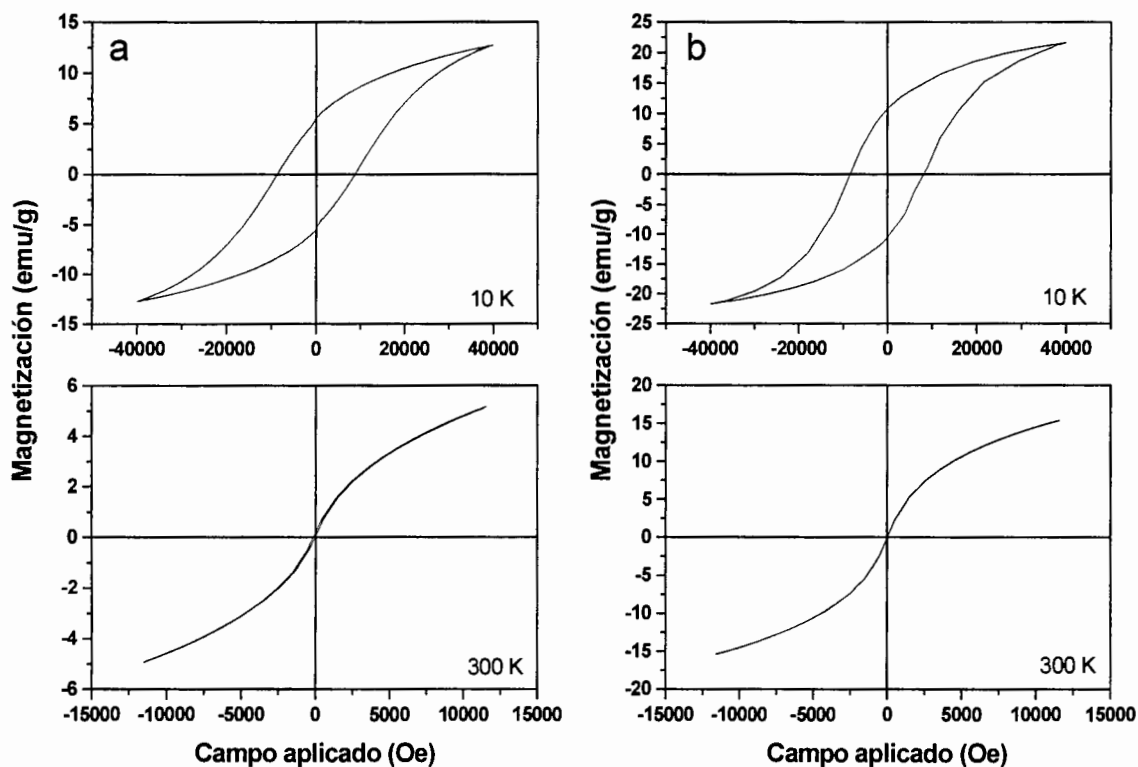


Figura V.24 Curvas de magnetización a 10 K y 300 K para muestras con carga magnética del 10% (a) y 25% (b), obtenidas a 60 °C por 3h.

Lo antes mencionado se ha reportado en trabajos^[11, 69], en los cuales se presenta un comportamiento similar o igual al de la ferrita de cobalto.

Para complementar las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos se midió el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura medido en ZFC y FC, donde primeramente el material a medir es enfriado de 300 K a 10 K sin la aplicación de un campo magnético externo. Después de que se alcanza la temperatura de 10 K, se aplica un campo magnético y la magnetización es registrada conforme se va aumentando la temperatura hasta alcanzar un máximo, que es conocido como temperatura de bloqueo, T_B .

La Figura V.25a y V.25b presenta los valores de la magnetización en ZFC y FC (campo aplicado de 1000 Oe) de las muestras con 10% (a) y 25% (b) obtenidas a 60 °C por 3 h. En ambos materiales se observa un incremento en la magnetización (M_{ZFC}) en función de la temperatura hasta alcanzar un máximo a una temperatura determinada; este punto máximo está relacionado con la T_B , en este punto sucede una transición del material de un comportamiento ferrimagnético al superparamagnético, presentándose cuando la energía térmica es más grande que la anisotropía de barrera, donde un incremento en el acoplamiento magnético interpartícula permite el cambio de la temperatura de bloqueo a una temperatura más alta y suprimir las fluctuaciones térmicas de los espines magnéticos^[65]. Después de este punto, la magnetización empieza a disminuir con el aumento de la temperatura debido a las fluctuaciones que causan una disminución en el grado neto de alineación a altas temperaturas. La T_B para la muestra de 10% de carga fue de 95.17 K y de 143.32 K para la del 25%.

Respecto a la magnetización M_{FC} , en ambas muestras se incrementa conforme se disminuye la temperatura, este comportamiento se debe a que la temperatura provoca que decrezcan las fluctuaciones térmicas del sistema, para posteriormente los espines se alineen con el campo aplicado. El decremento pronunciado de la magnetización se presenta en partículas que no tienen interacción entre ellas^[66].

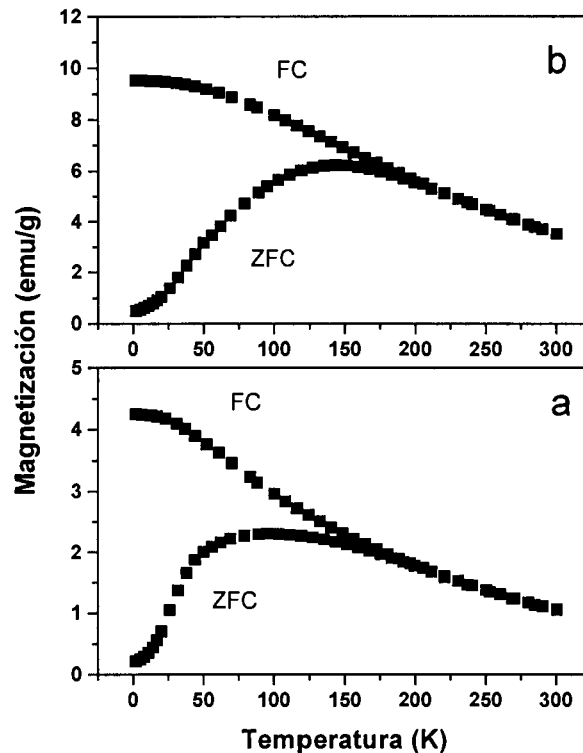


Figura V.25 Magnetización en función de la temperatura medida en ZFC y FC para muestras con carga magnética del 10% (a) y 25% (b), obtenidas a 60 °C por 3h.

Las curvas de magnetización a 10 K y 300 K, para la muestra con un 25% de carga magnética obtenida 80 °C por 3 h, se presentan en la Figura V.26. La curva de magnetización a temperatura ambiente (a) no presenta histéresis ya que tiene un comportamiento superparamagnético, sin embargo al enfriar la muestra hasta 10 K, esta cambia a un comportamiento ferrimagnético (b). La magnetización máxima a 300 K fue de 22.2918 emu/g para un campo aplicado de 12 kOe; a 10 K el valor se incrementa 26.727 emu/g para un campo aplicado de 40 kOe.

En la Figura V.27 se presentan los valores de la magnetización en función de la temperatura medidos en ZFC y FC, esta muestra presenta el mismo comportamiento que ya se discutió en la Figura V.25, aquí el valor de la T_B fue 163.45 K. Los datos de FC no muestran una pendiente muy pronunciados como los de la Figura 54, muy posiblemente a

que las partículas empiezan a presentar una cierta interacción, debido a la cantidad de partículas que se esta formando o están presentes en el material ^[71].

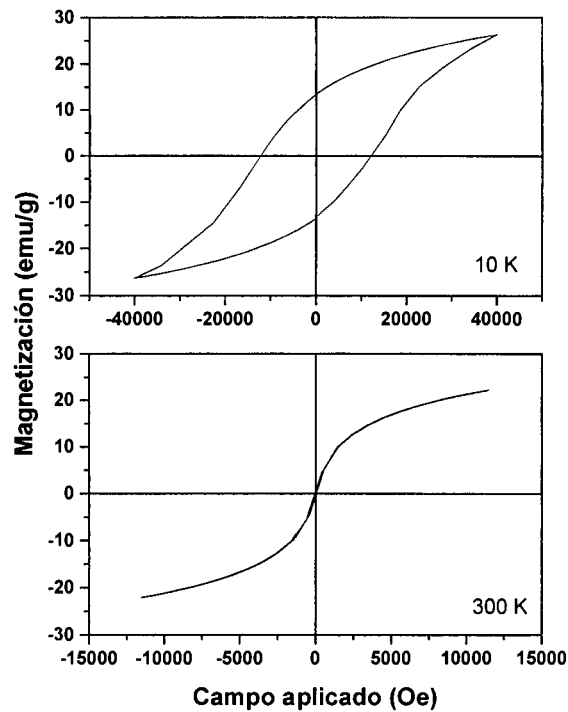


Figura V.26 Curvas de magnetización a 10 K y 300 K para una muestra con carga magnética del 25% obtenida a 80 °C por 3h.

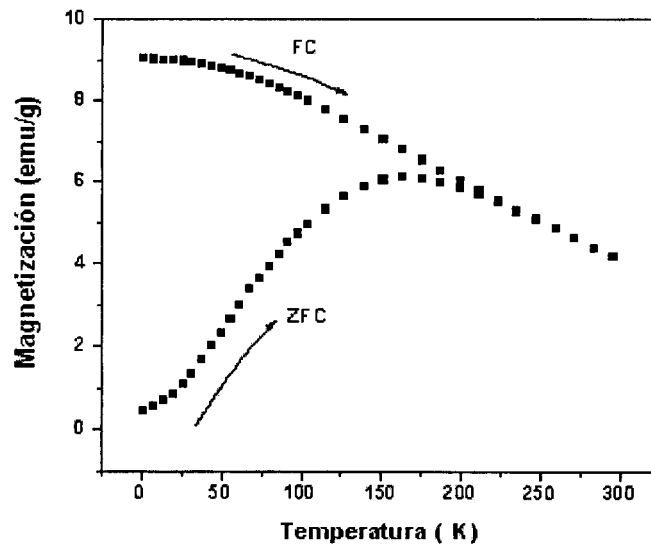


Figura V.27 Magnetización en función de la temperatura medida en ZFC y FC para una muestra con carga metálica del 25%, obtenida a 80 °C por 3h.

V.5 Determinación de la estabilidad del material compuesto mediante análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica del PVA y los materiales obtenidos fue estudiada mediante TGA. En la Figura 57 se muestran las curvas de TGA del alcohol polivinílico (a) y del material compuesto preparado con diferentes porcentajes de carga magnética (b-d). Se pueden observar tres sucesos térmicos. El primer proceso de pérdida de peso se presenta entre 50 y 150° C y está asociado a la evaporación del solvente atrapado en la matriz polimérica^[67], este evento es independiente de la composición de cada muestra.

El segundo evento donde se presenta una pérdida de peso se presenta en la región de 250 a 400° C y está relacionado con la descomposición del polímero debido a una reacción de deshidratación de las cadenas poliméricas^[67]. Dos efectos pueden ser observados, 1) como era de esperarse la pérdida en peso de cada muestra está relacionada con la composición de cada una de ellas y 2) la temperatura de descomposición se desplaza a valores menores a medida que la cantidad de material magnético aumenta en cada muestra. Las pérdidas de peso para las muestras con material magnético se incrementan en función de la carga, así se tiene que la muestra con 25% de carga magnética perdió aproximadamente 63% de su peso, para de 15% fue de 80% y finalmente la del 10% fue de 95%. La temperatura de descomposición del polímero decrece de 314 °C hasta 258 °C para la muestra con 10% de carga magnética. El decremento de la estabilidad térmica puede ser explicado por 1) la formación de agregados o aglomerados de la carga provocan una cierta separación de fases entre la fase rica de polímero y la fase rica de carga y 2) la inclusión del material magnético dentro de las regiones cristalinas de polímero introduce efectos en la red tridimensional del polímero y por consecuencia una disminución en la cristalinidad del mismo. Esta perturbación debilita las interacciones de tipo Van der Waals entre las cadenas del polímero lo que afecta la estabilización del material, lo cual se refleja en la disminución de la temperatura de descomposición^[5].

El tercer proceso de pérdida de peso, los residuos del polímero son descompuestos aproximadamente 430 °C para producir carbón e hidrocarburos^[68]. La temperatura de

descomposición correspondiente a esta pérdida de peso es independiente del contenido de carga magnética.

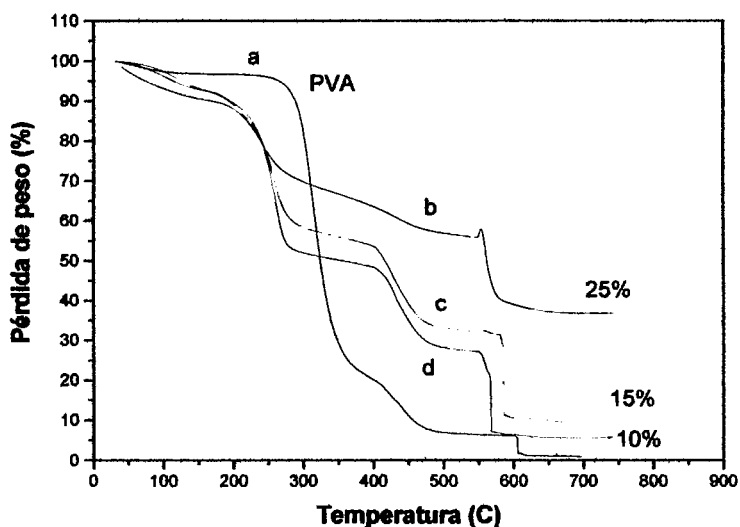


Figura V.28 Estabilidad térmica del PVA y de los materiales obtenidos (TGA).

V.6 Fotografías de los materiales obtenidos

Finalmente en las Figuras V.29 y V.30, se presentan las fotografías de algunos de los materiales obtenidos. Primero se presenta la película de alcohol polivinílico hidrolizado (PVA) en su estado puro, preparada a partir de una solución acuosa (Figura 58a), esta presentó una apariencia transparente. Posteriormente se muestra la evolución de cada película cargada con diferente porcentaje de sales magnéticas, 10, 15 y 25% respectivamente (Figuras 58b, c y d), las cuales presentan coloraciones diferentes que van desde el color anaranjado al café rojizo para finalmente obtener un color café. La flexibilidad aparente de la película disminuyó conforme se aumentó el porcentaje de sales agregadas.

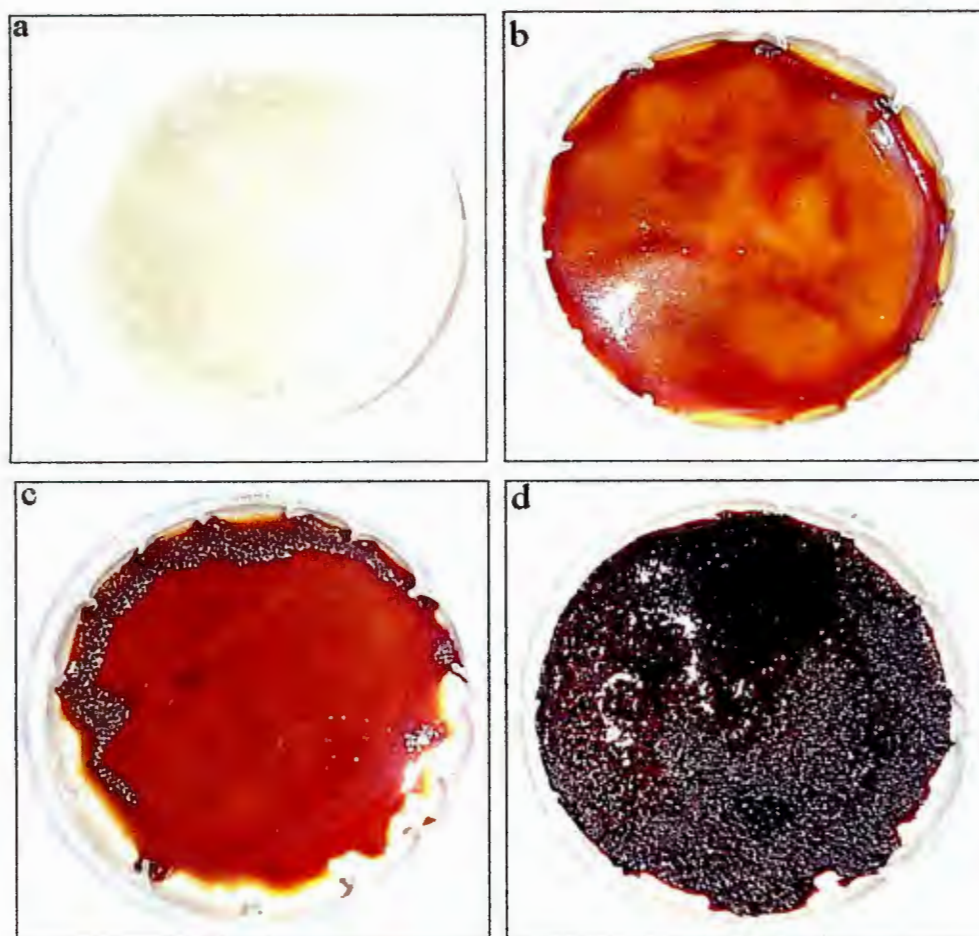


Figura V.29 Fotografías de los materiales obtenidos: a) PVA, b) 10% de sales metálicas, c) 15% y d) 25%.

La Figura V.30 muestra el material compuesto obtenido después de someterse al proceso de intercambio y oxidación, mediante NaOH y H₂O₂ respectivamente. La temperatura de obtención fue de 60 °C, la cual permite obtener un material con una coloración totalmente café, indicando la formación de las partículas magnéticas.



Figura V.30 Fotografía del material compuesto obtenido.

Capítulo VI

Conclusiones

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

- 1) Se sintetizó y caracterizó un nanocomposito magnético formado por partículas de ferrita de cobalto obtenidas *in situ* en una matriz de alcohol polivinílico.
- 2) Se determinó que los valores de magnetización de los materiales obtenidos se incrementaron al aumentar el porcentaje del material magnético, la temperatura y el tiempo de síntesis de los nanocompositos.
- 3) Mediante el estudio de los espectros de difracción de rayos X, se determinó que la fase magnética presente en los nanocompositos obtenidos fue la ferrita de cobalto, por esta técnica no se observó la presencia de ninguna otra fase cristalina.
- 4) Las temperaturas utilizadas en la preparación de los materiales, tuvieron una gran influencia en las propiedades cristalinas y magnéticas finales, de éstas dependió la formación de la fase magnética deseada. Las muestras obtenidas a 80 °C, fueron las que mejores propiedades cristalinas y magnéticas presentaron.
- 5) De los estudios de VSM se puede decir que en general los nanocompositos obtenidos presentaron un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.
- 6) De las mediciones de ZFC – FC realizadas en el SQUID, se determinó que si las muestras son enfriadas a una temperatura de 10 K, estas presentan un comportamiento ferrimagnético. Se observó que la temperatura de bloqueo determinada también de estas mediciones, se incrementó en función del porcentaje del material magnético en el nanocomposito.

Trabajo a futuro

- 1) Determinación del tamaño y distribución de partículas mediante microscopía de electrónica de transmisión (TEM).
- 2) Estudio de la influencia de la concentración de NaOH y H₂O₂ durante el proceso de formación de las partículas de ferrita de cobalto.
- 3) Uso de PVA de diferente peso molecular y diferente grado de hidrólisis para determinar la influencia de estos en la estructura y propiedades magnéticas de los nanocompositos.
- 4) Obtención de nuevos óxidos del sistema MFe₂O₄ (donde M = Ni, Zn, Ba, etc.).
- 5) Utilización del proceso de obtención *in situ* para la preparación de otros tipos de óxidos, que no involucren hierro, como pueden ser NiO, ZnO, CdO₂, entre otros.

Referencias

- [1] Diandra L. Leslie-Pelecky, Reuben D. Rieke, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1770-1783.
- [2] C. M. Chow, K. E. Gonsalves, *Nanotechnology; Molecular Designed Materials*, American Chemical Society Ed., Washington, D. C. 1996.
- [3] C. Kittel, *Phys. Rev.*, 1946, 70, 965.
- [4] C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 120.
- [5] R. Vijaya Kumar, Yu Kolytyn, Y. S. Cohen, Fair Cohe, D. Aurbach, O. Palchik, I. Felner and A. Cedan. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1125-1129.
- [6] R. D. Shull, J. J. Ritter and L. J. Swartzendruder, *J. Appl. Phys.*, 1991, 69, 5414.
- [7] A. Gavrin and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, 1990, 67, 938.
- [8] N. F. Borelli, D. L. Morse and J. W. H. Schreurs, *J. Appl. Phys.*, 1983, 54, 3344.
- [9] S. Mann and J. P. Hannington, *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, 22, 326.
- [10] Sufi R. Ahmed and Peter Kofinas; *Macromolecules*; Vol. 35, p. 3338, 2002.
- [11] R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weistein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science*, 257, 219, 1992.
- [12] Laure K. Lagorce and Mark G. Allen, Member, IEEE, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 6, No. 4, December 1997.
- [13] Daniel Lopez, Ione Cendoya, Francesc Torres, Javier Tejada, Carmen Mijangos, *Polymer Engineering and Science*; Brookfield Center; Nov. 2001.
- [14] F. M Winnik, Andre Morneau, Alicja M. Mika, Ronal F. Childs, Anna Roig, Elies Molins and Ronald F. Ziolo, *Can. J. Chem.*, 76: 10-17, (1998).
- [15] www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm
- [16] Gunther L., *Physics World*, 3, 28.
- [17] Ziolo R. F. U.S. Patent, 4, 474,866, 1984.
- [18] I. Anton, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 85, 219, 1990.
- [19] R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruder, L. N. Bennett, R. F. Watson, J. *Magn. Magn. Mater.*, 111, 29, 1992.
- [20] N. M. Pope, R. C. Alsop, Y. A. Chang, A. K. Sonith, *J. Biomed. Mater. Res.*, 28, 449, 1994.

- [21] a) L. Nixon, C. A. Koval, R. D. Noble, G. S. Slaff, *Chem. Mater.*, 4, 117, 1992. b) R. H. Marchessault, S. Richard, P. Rioux, *Carbohydrate Res.*, 224, 133, 1992.
- [22] S. P. Bhatnagar, R. E. Rosenwelg, *J. Magn. Mater.*, 149, 198, 1995.
- [23] C. L. Chien, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 25, 129, 1995.
- [24] S. R. Vadera, R. Mathur, M. Parihar and N. Kumar, *Nanostructured Materials*, Vol. 8, No. 7, pp. 889-898, 1997.
- [25] M. Breulmann, H. Colfen, H. P. Hentze, M. Antonietti, D. Alsh, S. Mann, *Adv. Mat.*, 10, 237, 1998.
- [26] M. Senna And J. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, 1975, 76, 273.
- [27] B. E. Van Beers, J. Pringot and B. Ballez, *J. Radiol.*, 1995, 76, 991.
- [28] G. D. Mendenhall, Y. Geng and J. Hawang, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 184, 519.
- [29] L. Chen, W. J. Yang and C. Z. Yang, *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 3571.
- [30] M. D. Butter Worth, S. A. Bell, S. P. Armes and A. W. Simpson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 183, 91.
- [31] M. Kryszewski and J. K. Jeszka, *Synth. Met.*, 1998, 94, 99.
- [32] A. E. Varfolomeev, D. Yu. Godovskii, G. A. Kapustin, A. V. Volkov and M. A. Moskvina, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 9, 87-93 (1999).
- [33] Cristina Castro, Jose Ramos, Angel Millan, Jose Gonzalez Calbet and Fernando Palacio, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 3681-3688.
- [34] Yangling Liu., et. al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 475, 1997.
- [35] Meixiang An, Eixin Zhav, Junchau Li, *Synthetic Metals*, 78, (1996), 27-31.
- [36] Ben Zhong Tang, Yanhou Geng, Jacky Wing Yip Lam and Benshen Li, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1581-1589.
- [37] J. K. Vassiliou, V. Mehrotta, J. W. Otto and N. R. Dollahon, *Material Science Forum* Vols. 225-227, (1996) pp. 725-730.
- [38] Meixiang Won, Junhua Fan, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 36, 2749-2755, (1998).
- [39] Xiao-bin Ding., et. Al. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 1847-1851 (2001).
- [40] Hai Li Yoshumi, Mutsumi K, Kenji H., Hirofusa S., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 87, (2003), 1239.

-
- [41] L. E. Brus et. al., *J. Mater. Res.*, 4, 704 (1989).
- [42] *Electricidad y Magnetismo*, Cuarta edición, Raymond A. Serway. Mc Graw Hill.
- [43] *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. David Jiles, Chapman and Hall. Fifteenth Edition 1989.
- [44] *Magnetic Ceramics*, Raul Valenzuela, Cambridge University Press 1994.
- [45] Donald R. Askeland, *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Grupo Editorial Iberoamericana. 1987.
- [46] William F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Mc Graw Hill. 1993.
- [47] William D. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, S. A. 1997.
- [48] Spaldin, N. A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Application*, Cambridge University Press. Cambridge (2003).
- [49] M. R. De Guire, R. G. O'Handley and G. Kalonje, *Journal of Applied Physics*, 65 (18) 3165- 3172.
- [50] T. Yu, Z. X. Shen, S. Shi and J Ding, *J. Phys.; Condens. Matter.*, 14 L613- L618 (2002).
- [51] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, Iley Interscience Pub. N.Y. 2000.
- [52] Hans-Georg Elias, *Macromolecules*, Tomo 1: Structure and Properties, Tomo 2: Synthesis and Materials, Plenum Press, N.Y. and London.
- [53] www.dcchem.co.kr/english/product/p_petr8.htm.
- [54] Douglas M. Considine, P. E. Glenn D. Considine, *Encyclopedia of Chemistry*, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold Company.
- [55] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [56] Foner S. (1959) *Rev. Sci. Inst.*, 30, 548.
- [57] Mee and Daniel "Recording Heads", en: *Magnetic Recording Technology*, Mc Graw Hill, 2a Ed., USA, (1995).

-
- [58] D.A. Skoog, J. J. Leary, Principle of Instrumental Analysis, Fourth Edition., Saunders College Pub., Forth Worth, 1992. J. P.; Sibila, Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH Pub., New York, 1998.
- [59] Hai Lin, Yoshimi Watanabe, Mutsumi Kimura, Kenji Hanabusa, Hirofusa Shirai, Journal of Applied Polymer Science, Vol 87, 1239-1247 (2003).
- [60] P. D. Hong, J. H. Chen, H. L. Wu, J. Appl. Polym. Sci., 69, (1998), (2477).
- [61] ICDD, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction Database, pattern 22-346 (1994).
- [62] X. F. Qian, J. Yin, Y. F. Fang, Q. H. Lu, Z. K. Zhu, J. Lu, J. Appl. Polym. Sci., 82, (2001), 2744.
- [63] ICDD, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction Database, pattern 22-1086 (1994).
- [64] Sufi R. Ahmed, Satish B. Ogale and Peter Kofinas, IEEE transactions on magnetics, Vol. 39, No. 5, September 2003.
- [65] Adam F. Gross, Michael R. Diehl, Kristen C. Beverly, Erik K. Richman and Sarah H. Tolbert, J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 5475-5482.
- [66] J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems, John Wiley and Sons, Inc. 1997.
- [67] Finch, C. A. Ed. Polivinyll Alcohol Properties and applications; Wiley; Chichester, 1973, p 167.
- [68] Sivarani, S.; Singh, R. P. Adv. Polym. 1991, 101, 169.