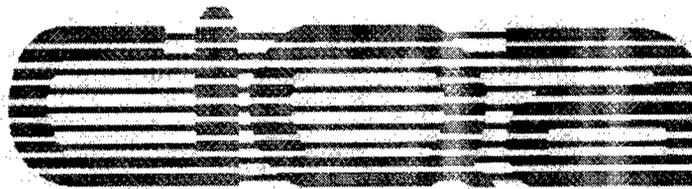


# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



## PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS MAGNETICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

I.Q. JUAN ZAVALA MURGUIA



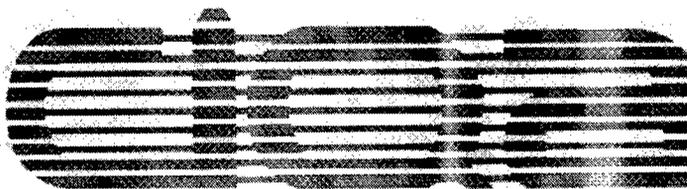
12 DIC 2008

**RECIBIDO**

SALTILLO, COAHUILA

DICIEMBRE 2008

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**JUAN ZAVALA MURGUIA**

**PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS MAGNETICOS**

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

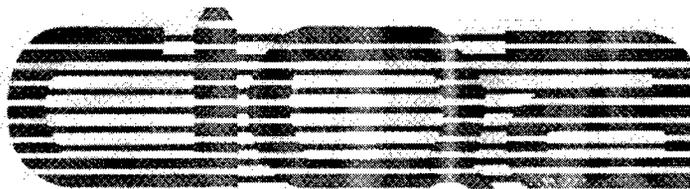
**OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS**

**ASESOR:**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Isauro Guadalupe Yañez Flores'. The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

**M en C. ISAURA GUADALUPE YAÑEZ FLORES**

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



JUAN ZAVALA MURGUIA

## PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS MAGNETICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

EVALUADORES

Dra. REBECA BETANCOURT GALINDO

DR. GUILLERMO MARTÍNEZ COLUNGA

# INDICE

	Contenido	Pag.
<b>I</b>	<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>REVISION BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>2</b>
	<b>2.1 Antecedentes históricos.....</b>	<b>2</b>
	<b>2.2 Nanocompuestos poliméricos.....</b>	<b>3</b>
	2.2.1 Generalidades.....	4
	2.2.2 Ventajas con respecto a compuestos micrométricos.....	5
	<b>2.3 Tipos y clasificación de nanopartículas.....</b>	<b>6</b>
	2.3.1 Nanoarcillas.....	6
	2.3.2 Nanotubos y nanofibras de carbono.....	9
	2.3.3 Nanopartículas magnéticas.....	10
	2.3.3.1 Generalidades de comportamiento magnético.....	11
	2.3.3.2 Métodos de obtención de nanopartículas magnéticas.....	14
	2.3.4 Fluidos magnéticos	17
	2.3.4.1 Ferrofluidos.....	17
	2.3.4.2 Fluidos magnetoreológicos.....	21
	2.3.4.3 Geles magnéticos.....	22
	<b>2.4 Método de preparación de nanocompuestos.....</b>	<b>23</b>
	2.4.1 Nanocompuestos polímero-nanoarcilla.....	24
	2.4.2 Nanocompuestos polímero-nanotubo de carbono.....	25
	2.4.3 Nanocompuestos magnéticos.....	27
<b>III</b>	<b>ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....</b>	<b>32</b>
<b>IV</b>	<b>AREAS DE OPORTUNIDAD.....</b>	<b>39</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>42</b>
<b>VI</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>44</b>

## I INTRODUCCION

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que se crean mediante la introducción de nanopartículas (cargas nanométricas) en una matriz polimérica. Esto es parte del creciente campo de la nanotecnología. Después de añadir nanopartículas a la matriz polimérica, se obtiene un nanocompuesto, el cuál va a presentar una cierta estructura con la carga dispersa y, por consiguiente, ciertas propiedades físicas en función del contenido y tipo de carga nanométrica incorporada <sup>[1]</sup>.

El diseño y desarrollo de materiales nanocompuestos poliméricos ha impulsado una gran cantidad de investigación, en virtud de que dichos materiales presentan novedosas propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, etc., debido a las dimensiones excepcionalmente pequeñas de las cargas. La aplicación potencial de este tipo de materiales, con características magnéticas, incluye circuitos electrónicos, sensores, almacenamiento de información, generadores y transformadores eléctricos <sup>[1], [2]</sup>. El aspecto crucial para la obtención de dichos materiales nanocompuestos es prevenir la agregación o aglomeración de las nanopartículas.

Como se ha mencionado previamente, el aspecto crucial, para el desarrollo de un material compuesto polímero-carga, de tamaño nanométrico, es la adecuada dispersión de las nanopartículas en la matriz y considerando que los métodos tradicionales para preparar diferentes tipos de nanocompuestos; tales como los nanocompuestos magnéticos, presentan alguna desventaja; la presente revisión bibliográfica pretende documentar los diferentes aspectos de los métodos de preparación utilizados, sus ventajas o limitaciones; así como, explorar el uso de algunas nuevas técnicas o metodologías de preparación que permitirá desarrollar y estudiar este tipo de materiales. En este caso, se pretende enfocar el estudio a analizar, principalmente, las metodologías existentes para la preparación de nanocompuestos, en general, y nanocompuestos magnéticos, en particular; así como establecer las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

## II REVISION BIBLIOGRAFICA

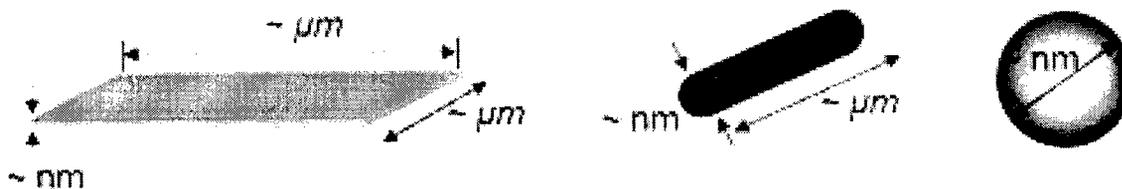
En este capítulo se presenta una revisión general sobre los principales conceptos relacionados con los nanocompuestos magnéticos, incluyendo métodos de preparación y aplicaciones.

### 2.1 Antecedentes históricos

Los polímeros han sido modificados con cargas minerales o refuerzos con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas. En este sentido, son muchos los estudios que describen la incorporación de silicatos como mica, talco, arcillas, sílice precipitada o vidrio, óxidos metálicos (de titanio, aluminio o magnesio) u otros compuestos como carbonato de calcio, negro de humo, etc.

Cuando se incorporan partículas a una matriz polimérica se habla de materiales compuestos, si las partículas son de tamaño nanométrico a estos materiales compuestos, se les denomina nanocompuestos poliméricos.

Las partículas utilizadas para obtener nanocompuestos poliméricos se suelen clasificar en función de su forma, ésta puede ser laminar (arcillas y otros silicatos), fibrosa, como es el caso de los nanotubos o las nanofibras y esférica (negro de humo, sílices precipitadas o calcinadas, etc.).



**Figura 2.1** Estructura de las nanopartículas a) Laminar b) Fibras y c) Esférica <sup>[3]</sup>.

Uno de los sistemas de nanocompuestos que ha despertado mayor interés en los últimos años es el formado por polímeros y partículas laminares. Desde que en 1988 los laboratorios de investigación y desarrollo del grupo Toyota desarrollará los primeros nanocompuestos de polímeros con arcillas y publicará la primer patente, donde se presentaba la síntesis de nanocompuestos de nylon 6,6 con montmorillonita <sup>[4]</sup>, en los que, con pequeñas cantidades de la arcilla, se obtenía una mejora en las propiedades lo cual dio lugar a que las piezas inyectadas con dicho material mostraran una temperatura de deflexión HDT de 120 °C, mientras que la pieza sin la arcilla soportaba solamente 70 °C. Ha sido mucha la literatura publicada al respecto y los estudios centrados en la investigación y desarrollo de nanocompuestos en los que se logran mejoras en las características de desempeño de los polímeros <sup>[5], [6], [7]</sup>.

## 2.2 Nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos poliméricos son una generación de materiales plásticos que ha aparecido en los últimos años, con propiedades finales muy interesantes para su aplicación en distintos sectores industriales. Estos nuevos materiales están basados en la incorporación de cargas con dimensiones nanométricas, capaces de proporcionar propiedades mejoradas al material plástico, basadas principalmente en su morfología y estructura nanométrica.

Existen básicamente las siguientes formas para la preparación de dichos materiales compuestos:

1. Incorporación de las nanopartículas dentro de una matriz polimérica mediante mezclado mecánico o mezclado en fundido.
2. Incorporación de las nanopartículas dentro de una matriz polimérica mediante mezclado en solución.
3. Polimerización *in-situ* de las nanopartículas en la matriz polimérica.

El análisis de las ventajas y desventajas que presenta cada uno de estos métodos permite determinar cuál de ellos podrá ser el más apropiado para una aplicación en particular; considerando la dispersión o distribución de partículas, su procesabilidad; así como, las propiedades físico-mecánicas de los nanocompuestos obtenidos.

### **2.2.1 Generalidades**

La dispersión de partículas inorgánicas en una matriz polimérica permite conseguir una serie de propiedades nuevas no compartidas por materiales convencionales. Tradicionalmente, la utilización de cargas minerales micrométricas de tipo talco, mica, carbonato de calcio, etc., para reforzar un polímero permite incrementar de manera notable propiedades mecánicas tales como la rigidez (modulo de elasticidad), pero reduce la tenacidad, transparencia y la calidad superficial, a la vez se incrementa el peso y la viscosidad del fundido. Por el contrario, la reducción del tamaño de partícula de dichas cargas (al intervalo de nanómetros), así como del porcentaje de carga incorporada (inferior al 10%), produce un incremento notable en las propiedades del nanocompuesto, tales como rigidez, resistencia a la flama, estabilidad térmica y dimensional, y en las propiedades barrera, sin comprometer otras propiedades como el peso, la tenacidad, la transparencia que son de gran importancia en aplicaciones tales como, el diseño de envases.

En la figura 2.2 se describen algunos de los campos de aplicación de los materiales nanocompuestos según las propiedades que se pretenda mejorar.

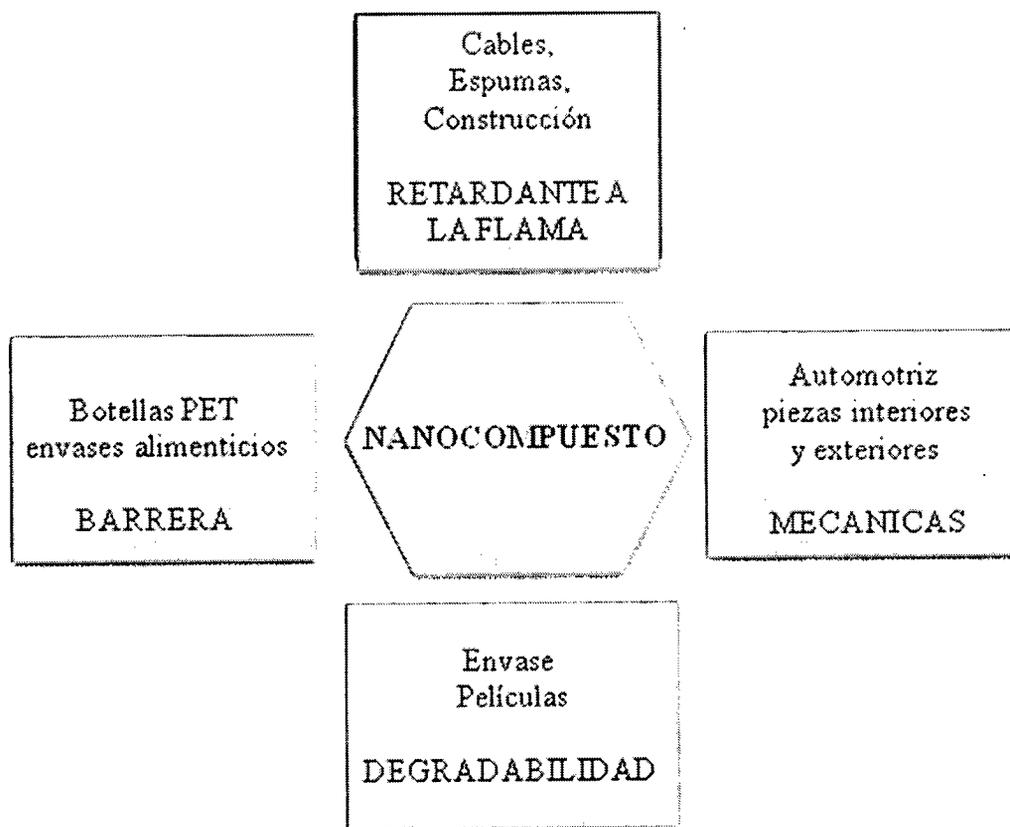


Figura 2.2 Aplicaciones de los nanocompuestos.

### 2.2.2 Ventajas con respecto a compuestos micrométricos

Los nanocompuestos poliméricos han mostrado una gran atracción en los campos académicos e industriales ya que presentan una amplia gama de aplicaciones debido a que cuando se dispersan partículas de tamaño nanométrico, los polímeros muestran un excelente desempeño mecánico, comparado al que se logra cuando las partículas son de tamaño micrométrico. El cambio en las dimensiones de las partículas, tales como el diámetro de la esfera, diámetro y espesor de la fibra y espesor de la lámina de un tamaño micrométrico a tamaño nanométrico presenta dramáticas modificaciones con el incremento del área interfacial y, por esto, de las propiedades del material compuesto. Cuando las nanopartículas de carga se dispersan, en la matriz polimérica, las propiedades de estos materiales se ven altamente modificadas no sólo por la cantidad sino también por las características de la interfase entre los componentes. Para algunos sistemas polímero-carga,

es necesaria la adición de un tercer componente denominado agente interfacial para obtener modificaciones efectivas en sus propiedades.

Datos publicados recientemente muestra la investigación de nanocompuestos de epoxy-SiO<sub>2</sub> donde la disminución en el tamaño de la partícula proporciona un incremento significativo en la transparencia del material <sup>[8]</sup>. Sin embargo, una gran parte del interés en las modificaciones generadas por las nanocargas a los polímeros se centra en incrementos de las propiedades mecánicas como el módulo y el límite elástico <sup>[9]</sup>, incremento de la resistencia térmica <sup>[10]</sup>, disminución de la permeabilidad a gases <sup>[11]</sup>, flamabilidad y un incremento en la biodegradabilidad de polímeros que tienen esta característica <sup>[12]</sup>.

## 2.3 Tipos y clasificación de nanopartículas

Muchos de los materiales de ingeniería útiles tienen composiciones heterogéneas. Las cargas pueden ser clasificados en tres tipos: primero los que refuerzan el polímero y mejoran su desempeño mecánico; segundo, los que se utilizan para reducir costos y el tercero es cuando las partículas se incorporan al material para proporcionarle o mejorar ciertas propiedades específicas, por ejemplo, propiedades magnéticas, eléctricas, etc. <sup>[13]</sup>.

La tecnología de materiales nanocompuestos poliméricos, en la actualidad, está basada en la utilización de nanoarcillas, nanotubos, nanofibras, y otros tipos de nanopartículas. Estos materiales se encuentran ya en aplicaciones industriales, después de algunas décadas de investigación.

### 2.3.1 Nanoarcillas

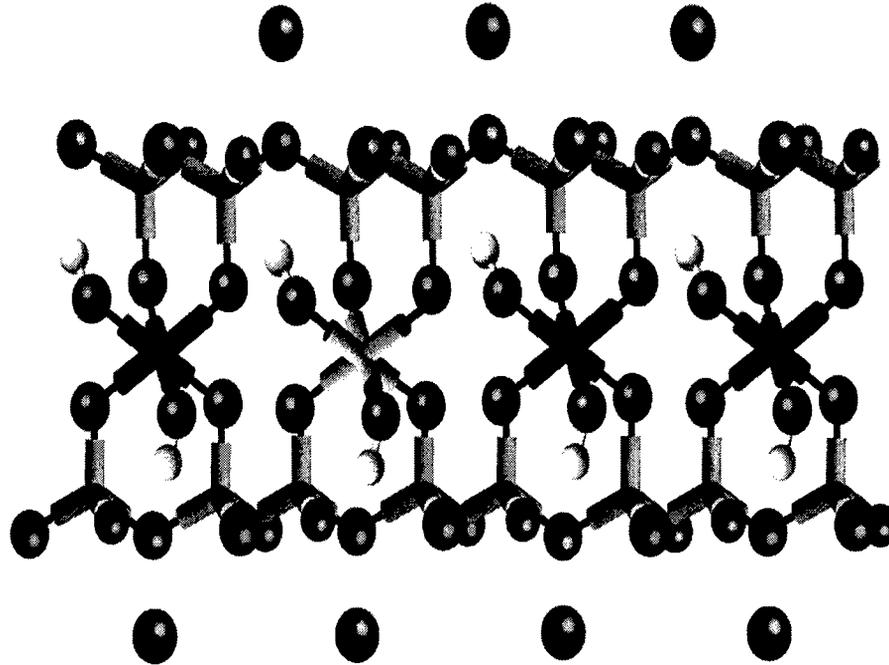
Uno de los sistemas más utilizados e investigado en la formación de nanocompuestos es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son; montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras. Estos materiales son aluminosilicatos con estructura laminar. Las propiedades mecánicas de las laminillas de arcilla no son conocidas

con precisión, pero han sido estudiadas mediante la modelación del módulo elástico en la dirección de la laminilla, siendo entre 50 a 400 veces mayor que la de los polímeros típicos [14]. Estas laminillas tienen una alta razón longitud/espesor y cada una es aproximadamente de 1 nm de espesor y en sus otras direcciones puede ser de 30 nm hasta algunos micrones [15], cientos de laminillas se encuentran apiladas; unidas por fuerzas de van der Waals, en cada partícula de arcilla lo que permite que, si están completamente dispersas en el polímero, se obtendrá un material con mejores propiedades mecánicas.



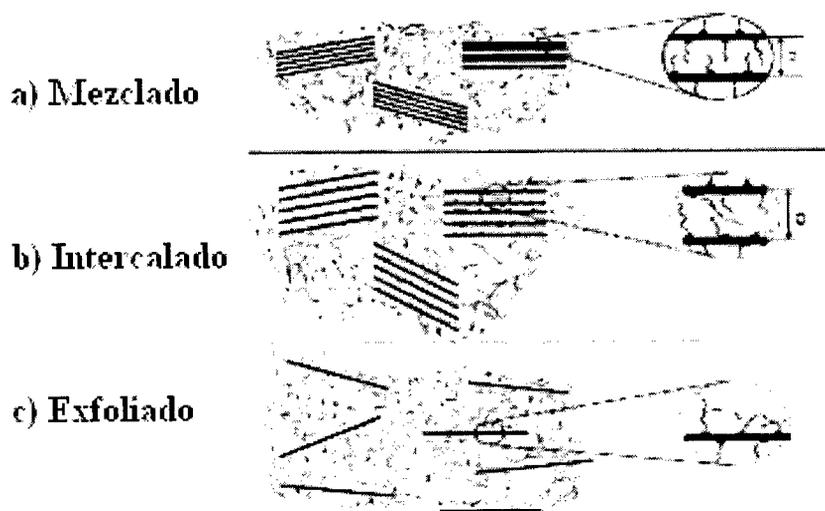
**Figura 2.3** a) Estructura de una arcilla apilada, b) Detalle de una laminilla [16].

La nanocarga de uso más difundido hasta ahora en la industria plástica es la arcilla montmorillonita (silicato de aluminio). La montmorillonita es el mayor componente del mineral bentonita. Hasta ahora el uso de nanoarcillas se ha visto restringido debido a las limitaciones en cuanto a dispersión y exfoliación de éstas en la matriz polimérica. Una buena dispersión es crítica para lograr características físicas adecuadas en un nanocompuesto; sin embargo, en el caso particular de las nanoarcillas la exfoliación también es sumamente importante. La exfoliación es el proceso de separar las diferentes capas naturales de las que está compuesta la arcilla. Una exfoliación incompleta puede generar heterogeneidad en el producto final o concentraciones de esfuerzos que reducen la resistencia del producto; es decir, para obtener un producto homogéneo es necesario tanto la dispersión como la exfoliación de la nanoarcilla.



**Figura 2.4** Montmorillonita arcilla más común en la obtención de nanocompuestos <sup>[3]</sup>.

La exfoliación puede llevarse a cabo por medios mecánicos, sometiendo la nanocarga a esfuerzos cortantes durante el procesamiento, o a través de procesos químicos durante la polimerización de la matriz.

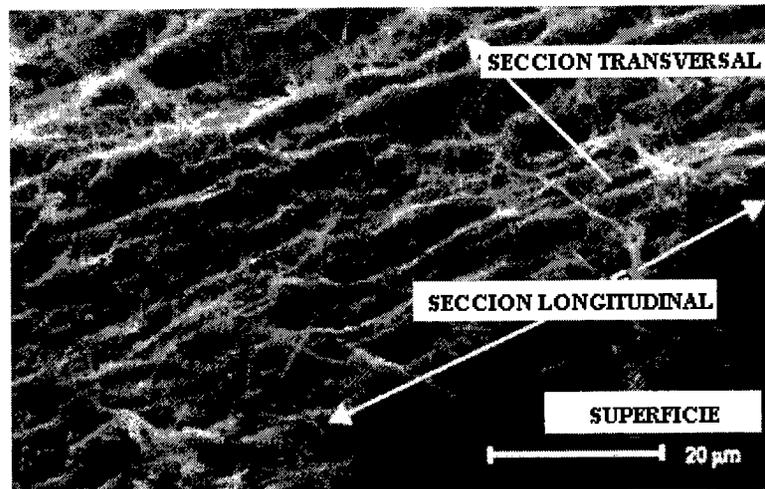


**Figura 2.5** a) Mezclado, b) Intercalación y c) Exfoliación de una nanoarcilla <sup>[3]</sup>.

### 2.3.2 Nanotubos y nanofibras de carbono

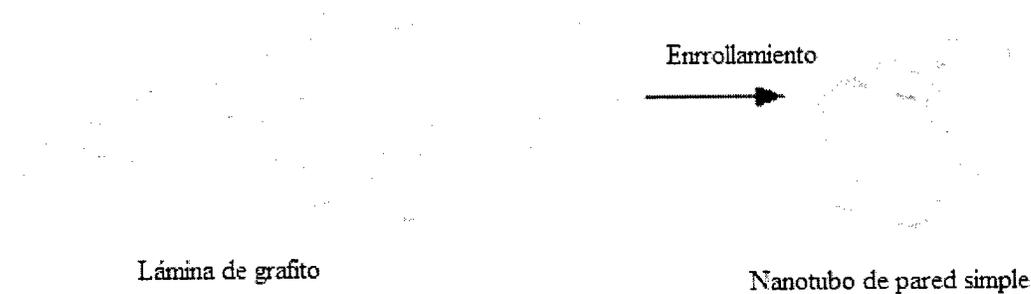
La conductividad eléctrica de un plástico se puede incrementar notablemente con la incorporación de nanomateriales con propiedades conductoras, tales como algunas nanopartículas, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, principalmente.

En el caso de los nanotubos de carbono, el diámetro oscila entre 50 y 150 nm. Su geometría permite que se puedan alcanzar altas conductividades eléctricas en el material con la adición de pequeñas cantidades de nanotubos. Para conseguir conductividades similares mediante la adición de partículas metálicas, es necesario utilizar concentraciones mucho más altas.



**Figura 2.6** Nanofibras de carbono <sup>[18]</sup>.

Los nanotubos de carbono (CNT), son materiales formados por carbono, donde la unidad básica es un plano enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros. Las nanofibras (CNF) se consideran como materiales intermedios entre las fibras micrométricas (producidas por hilado) y los nanotubos.



**Figura 2.7** Estructura de un nanotubo de pared simple <sup>[19]</sup>.

En este sentido, existen avances significativos en la incorporación de nanotubos de carbono en matrices poliméricas. La adición de nanofibras de carbono a un material polimérico permite mejorar la estabilidad dimensional, la resistencia a la abrasión, la conductividad térmica, eléctrica y las propiedades tribológicas o de desgaste. La formulación del material permite controlar el grado de conductividad del mismo. Esta tecnología logra transformar prácticamente cualquier plástico en un material multifuncional capaz, entre otras cosas, de transportar o disipar una cantidad significativa de carga eléctrica. La nanotecnología permite combinar materiales con propiedades muy diferentes a escala nanométrica, dando lugar a nuevos materiales con propiedades excepcionales.

### 2.3.3 Nanopartículas magnéticas

Las características magnéticas de metales y aleaciones ferromagnéticas dependen del tamaño de partícula. Por ejemplo, a temperatura ambiente, nanopartículas de Co de 20-30 nm de diámetro se comportan como dominios magnéticos únicos con una magnetización remanente (condición necesaria en el almacenaje magnético de datos); mientras que partículas del mismo metal con diámetros inferiores a 15-20 nm son superparamagnéticas y no presentan remanencia por lo que pueden utilizarse en la formulación de fluidos magnéticos <sup>[19]</sup>. Es indispensable por tanto disponer de métodos de síntesis que permitan un control estricto del tamaño de las partículas.

### 2.3.3.1 Generalidades de comportamiento magnético

Los materiales magnéticos son materiales de gran importancia industrial, necesarios para muchos diseños en ingeniería, los cuales se clasifican de acuerdo al tipo de magnetismo que presentan como:

#### **Paramagnetismo**

Los materiales paramagnéticos presentan una reacción débil, negativa y atractiva a un campo aplicado; un material paramagnético tiene una pequeña susceptibilidad magnética positiva.

#### **Ferromagnetismo**

Estos materiales presentan una imantación muy grande cuando se les aplica un campo magnético. Después de que se les retira el campo magnético, el material retiene buena parte de la imantación.

#### **Antiferromagnetismo**

En estos materiales los dipolos magnéticos de los átomos están alineados en sentido opuesto debido al campo magnético aplicado, de forma que no hay imantación neta.

#### **Ferrimagnetismo**

Un tipo de magnetismo en el cual los momentos dipolares magnéticos de diferentes iones de un sólido iónico se alinean por un campo magnético de un modo antiparalelo, de forma que se genera un momento magnético neto.

#### **Diamagnetismo**

Los materiales diamagnéticos presentan una reacción débil, negativa y repulsiva a un campo aplicado; un material diamagnético tiene una pequeña susceptibilidad magnética negativa <sup>[20]</sup>.

Formación de dominios espontáneos	FERROMAGNETISMO	 Momentos de átomos individuales alineados
	ANTIFERROMAGNETISMO	 Momentos alternados de átomo a átomo
	FERRIMAGNETISMO	 Momentos alternados no iguales
Sin dominios	PARAMAGNETISMO	Sin orden de largo intervalo; se alinean con el campo aplicado
	DIAMAGNETISMO	Sin orden de largo intervalo; se alinean opuestos al campo aplicado

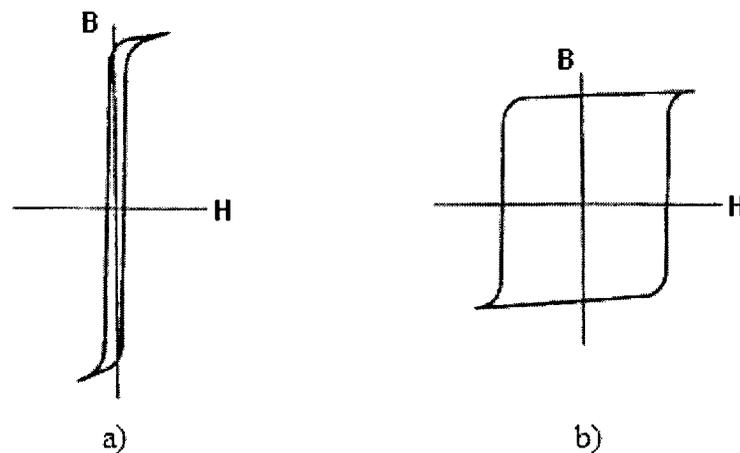
Figura 2.8 Tipos de comportamiento magnético [21].

### Superparamagnetismo

Este tipo particular de magnetismo es un comportamiento que resulta de la tendencia de los momentos moleculares a alinearse con el campo magnético aplicado. Para que un material presente este comportamiento debe estar formado por: a) partículas ferromagnéticas con tamaños de partículas muy pequeños (monodominio) o b) partículas ferri o ferromagnéticas dispersas en un recubrimiento dieléctrico que impide la interacción entre partículas adyacentes, lo que permite que la respuesta magnética de cada una sea independiente de la respuesta del resto, su comportamiento cuando se les aplica un campo es el mismo al de los materiales ferro- o ferrimagnéticos, pero cuando este es retirado la magnetización se pierde es decir no presentan memoria magnética [20].

### Materiales magnéticamente blandos y duros

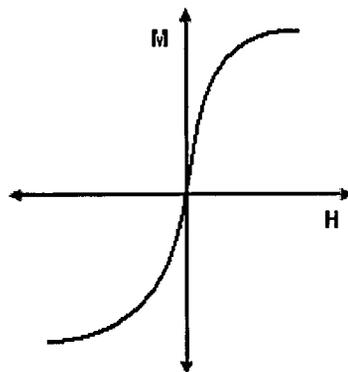
De acuerdo a su facilidad de imantación los materiales se clasifican como materiales magnéticos blandos y duros. Un material magnético blando es aquel que es fácil de imanar y desimanar, mientras que un material magnético duro es aquel que es difícil de imanar y desimanar <sup>[20]</sup>.



**Figura 2.9** Ciclos de histéresis de materiales magnéticos: a) blandos, b) duros.

### Curva de magnetización sin histéresis

Los materiales que presentan el fenómeno de superparamagnetismo generan una curva de magnetización sin histéresis como la que se muestra en la Figura 2.10. En este caso los espines de los electrones se encuentran inicialmente desordenados, a medida que se aplica un campo magnético  $H$ , se orientan en la misma dirección del campo y cuando éste se retira la magnetización se pierde. Estos materiales no presentan ciclo de histéresis. Aunque este comportamiento es análogo al de los materiales paramagnéticos, es posible diferenciar un material paramagnético de uno superparamagnético por la forma de la curva de magnetización. En los materiales superparamagnéticos la magnetización de saturación se alcanza a intensidades de campo moderadas mientras que en los materiales paramagnéticos ésta se alcanza a intensidades de campo muy elevadas.



**Figura 2.10** Curva de magnetización típica de un material superparamagnético <sup>[22]</sup>.

### 2.3.3.2 Métodos de obtención de nanopartículas magnéticas

#### Partículas magnéticas

Las partículas magnéticas son materiales cerámicos frágiles y duros y se forman con óxido de hierro en combinación química con otro metal. Es posible variar las características químicas y físicas de las partículas al cambiar su composición y su estructura cristalina, lo que permite una gran variedad de propiedades y aplicaciones.

El material magnético que más se utiliza para la preparación de nanocompuestos magnéticos es la magnetita por sus buenas propiedades magnéticas. Aunque la magnetita se puede obtener directamente de la naturaleza, ésta se encuentra en combinación con otros minerales como calcita, talco, pirita, ilmenita, hematita y otros. Las propiedades magnéticas de las ferritas se derivan de la configuración electrónica de los iones y de sus interacciones con otros. Las ferritas son óxidos complejos magnéticos que contienen el óxido férrico en su componente magnético. Estos materiales tienen un comportamiento ferrimagnético.

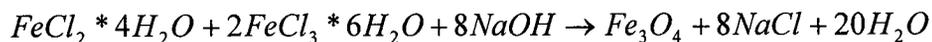
Las partículas magnéticas de tamaño nanométrico están sujetas a una intensa investigación por su gran potencial de aplicaciones en el almacenaje de datos, producción de ferrofluidos, catálisis, cintas de grabado, etc. Recientemente se han desarrollado

nanocristales magnéticos con una distribución de tamaño de partícula uniforme a partir de la oxidación del óxido de hierro a altas temperaturas. Las propiedades de las nanopartículas magnéticas dependen de los diferentes procesos de preparación. Estas nanopartículas se pueden producir eligiendo un método apropiado en la síntesis de las mismas obteniendo un adecuado tamaño de partícula, una distribución estrecha de tamaños, alta pureza y composición homogénea adecuada. Las nanopartículas magnéticas a base de hierro se han preparado a partir de la descomposición térmica o química de compuestos de hierro carbonilo donde se minimiza su agregación mediante el uso de un surfactante [23]. Estos autores también reportan la preparación de partículas núcleo-coraza con corazas a base de poliisobutileno, polietileno o poliestireno.

Algunos de los métodos de preparación de nanopartículas magnéticas se describen a continuación:

#### **Co-precipitación química**

El método de co-precipitación es un proceso típico que se utiliza para la obtención de partículas de ferrita. Este método consiste en la mezcla de dos soluciones acuosas, una de ellas que contiene sales metálicas y la otra contiene hidróxido alcalino. Este método ha sido utilizado en la preparación de partículas magnéticas base acuosa y base orgánica por lo que se convierte en una alternativa para obtener partículas nanométricas, éste método se basa en la siguiente reacción química:



En esta reacción se mezclan dos soluciones diluidas de cloruro ferroso tetrahidratado y cloruro férrico hexahidratado a temperatura de 70 °C y con agitación constante se adiciona una solución en exceso de hidróxido de sodio al 10%. Para obtener un precipitado de tamaño nanométrico (aprox. 10 nm), es preciso limitar el crecimiento de las partículas mediante una agitación intensa de la solución [22].

En la reacción de co-precipitación para la obtención de magnetita nanométrica los tamaños de partícula varían entre 2 y 20 nm de diámetro y las propiedades magnéticas de la magnetita son muy similares a las propiedades magnéticas de sus monocristales.

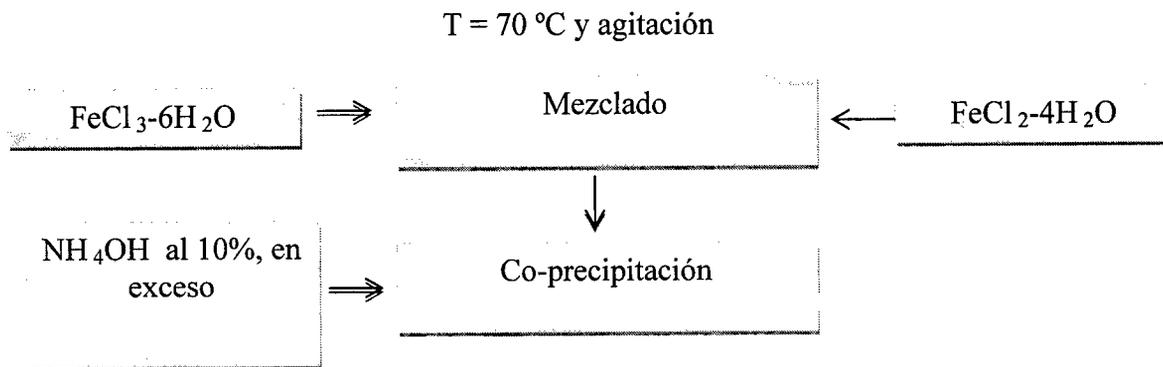


Figura 2. 11 Método de co-precipitación química.

### Proceso sol-gel

Este proceso permite la síntesis de materiales cerámicos o materiales cristalinos de alta pureza y homogeneidad. En general, el proceso de sol-gel involucra la transición de una fase líquida Sol (comúnmente coloidal), a una fase sólida Gel. Los materiales utilizados en la preparación de la fase sol incluyen sales metálicas y precursores organometálicos, los cuales, mediante reacciones de hidrólisis dan lugar a la formación de partículas sólidas las cuales después condensan en una nueva fase (gel). Utilizando compuestos como el tetraetoxisilano y nitrato de hierro (III) como precursores, el producto se seca. Este método permite la obtención de tamaños de partícula mayores a 10 nm. El uso de éste proceso en la obtención de partículas nanométricas ha sido utilizado por diferentes autores, quienes incluyen ferritas con propiedades superparamagnéticas<sup>[22]</sup>.

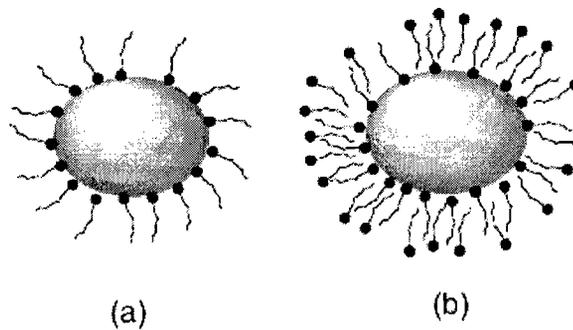
Otros procesos que también se utilizan y representan otra opción para obtener o preparar partículas magnéticas son la condensación y la microemulsión.

### 2.3.4 Fluidos magnéticos

Son sistemas formados por partículas de carácter ferromagnético o ferrimagnético en un fluido portador. Cuando el tamaño de partícula es suficiente presentan la importante propiedad de variar sus propiedades de flujo (reológicas) de manera rápida y significativa al ser sometidos a un campo magnético moderado. Es decir, se puede hacer que el sistema cambie desde un fluido normal de baja viscosidad hasta un fluido con elevado esfuerzo umbral con una elevada viscosidad efectiva controlado por el campo magnético aplicado. [24].

#### 2.3.4.1 Ferrofluidos

Un ferrofluido es una suspensión coloidal de partículas magnéticas por lo general magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de un solo dominio. Los componentes básicos de un ferrofluido son el líquido portador o base líquida (polar o no polar), las partículas magnéticas de dimensiones coloidales y el estabilizador o surfactante que impide la aglomeración de las partículas.

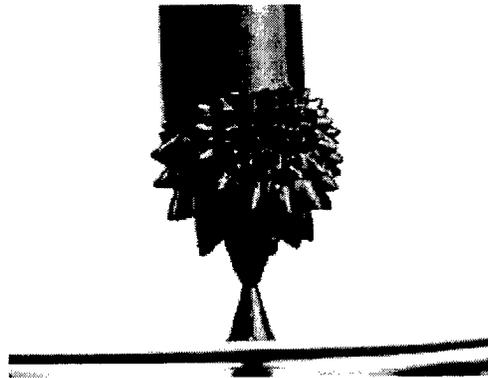


**Figura 2.12** Partículas de ferrofluidos con estabilizador o surfactante: a) Partículas de una sola capa, b) Partículas de doble capa [24].

Los líquidos portadores generalmente utilizados son aceites minerales con presiones de vapor bajas, las partículas deben cumplir con las dimensiones antes mencionadas y el estabilizador o surfactante debe ser de cadena larga como el ácido

láurico, ácido oléico, polivinilamina y surfactantes de doble capa, los cuales evitan la aglomeración de las partículas. Debido a que la intensidad del movimiento térmico aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye, es necesario utilizar partículas magnéticas de tamaño lo suficientemente pequeño para evitar la separación de fases. Por otra parte, el tamaño nanométrico de las partículas permite que cada partícula posea un solo dominio magnético transmitiendo al ferrofluido la propiedad de superparamagnetismo de esta manera se asegura la obtención de ferrofluidos con excelentes propiedades magnéticas <sup>[25]</sup>.

Los ferrofluidos son ópticamente isotrópicos, pero en presencia de un campo magnético externo, muestran birrefringencia inducida.



**Figura 2.13** Ferrofluido bajo la acción de un campo magnético.

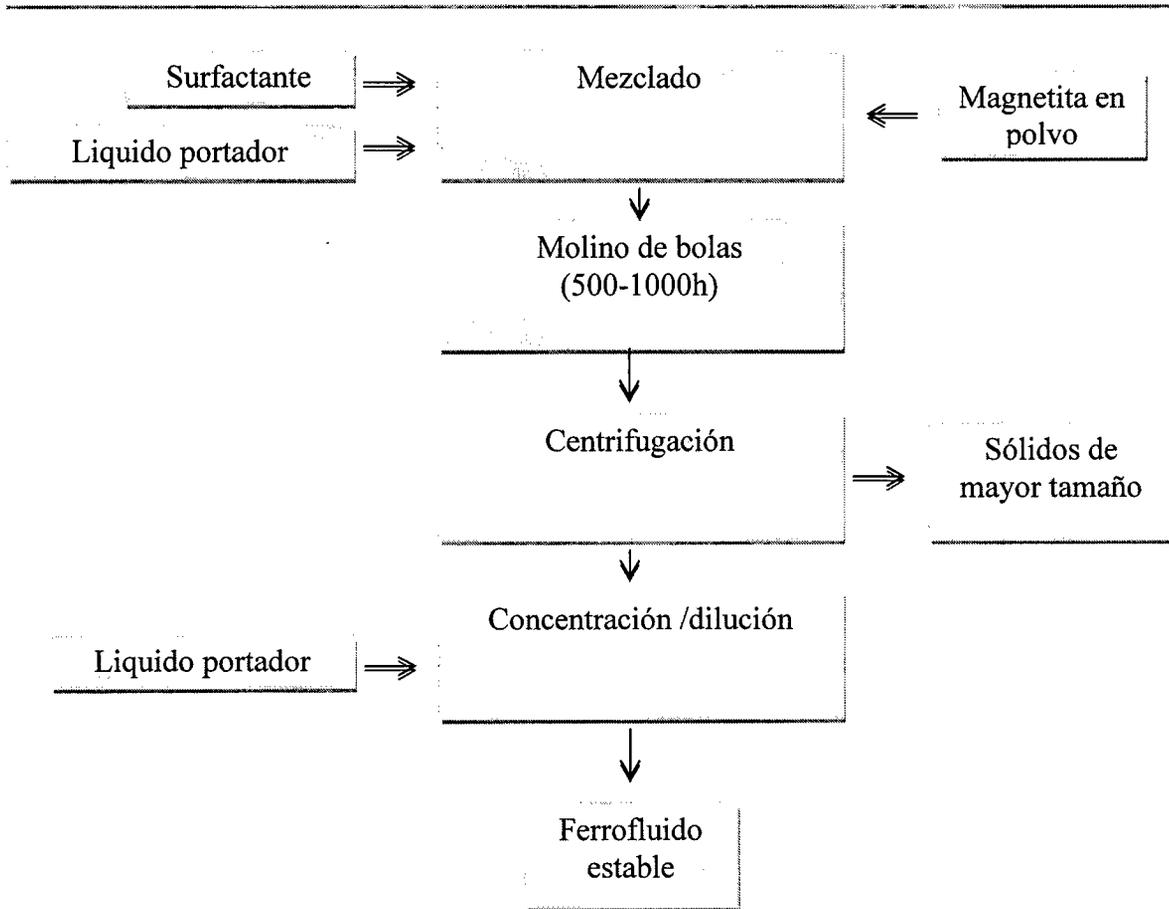
### **Preparación de ferrofluidos**

Debido a que en sus yacimientos naturales, la magnetita casi siempre se encuentra combinada con otros minerales, tales como hematina, pirita, entre otros, y de que se requiere de un proceso de trituración y disminución de tamaño para obtener una estrecha distribución en sus tamaño se consideran esencialmente dos métodos para preparar ferrofluidos: mediante reducción de tamaño en presencia de un surfactante y de un líquido portador y por co-precipitación química de partículas partiendo de sales metálicas en solución, las cuales se estabilizan mediante peptización.

### **Trituración o reducción de tamaño**

El primer método que se utilizó para la obtención de magnetita nanométrica fue mediante la trituración en un molino de bolas en presencia de keroseno y ácido oleico, lo cual produjo partículas nanométricas. La trituración en presencia del líquido portador y del estabilizador permite obtener partículas suficientemente pequeñas y garantizar a la vez la estabilidad coloidal del sistema. Este método, figura 2.14, es utilizado principalmente para la obtención de las nanopartículas magnéticas en suspensión coloidal, es decir en un ferrofluido. Cuando se realiza una trituración seca, usualmente no es posible obtener partículas menores a 60 nm <sup>[21], [22]</sup>.

Este método es muy fácil de utilizar y permite alcanzar el grado de dispersión necesario en las partículas según sea la duración de la molienda; sin embargo, la desventaja que este método presenta es que las bolas de acero contaminan las partículas formadas, también se requiere de un tiempo de proceso muy largo y la magnetización de saturación al final, es relativamente pequeña.



**Figura 2.14** Diagrama de flujo del proceso de trituración o reducción por tamaño.

### Peptización

La peptización es el tratamiento que lleva a cabo después de la co-precipitación química (figura 2.11), en el cual la magnetita obtenida en fase acuosa es transferida a una fase orgánica (figura 2.15), generalmente keroseno, usando un agente dispersante. La peptización se lleva a cabo a temperatura entre 70 °C manteniendo una agitación constante durante varias horas hasta que se elimina el agua contenida en las partículas magnéticas, esto da como resultado la formación de una pasta espesa, los agentes dispersantes que se utilizan comúnmente son ácidos grasos, el mejor para ferrofluidos a base de hidrocarburos es el ácido oléico y para ferrofluidos base agua es el ácido dodecanoico. El agente dispersante se diluye en el líquido portador antes de ser adicionado para llevar a cabo la peptización. Una vez que se estabilizan las partículas es posible separar el líquido

magnético utilizando un magneto, posteriormente se filtra y en caso necesario se diluye para obtener la concentración deseada <sup>[21]</sup>.

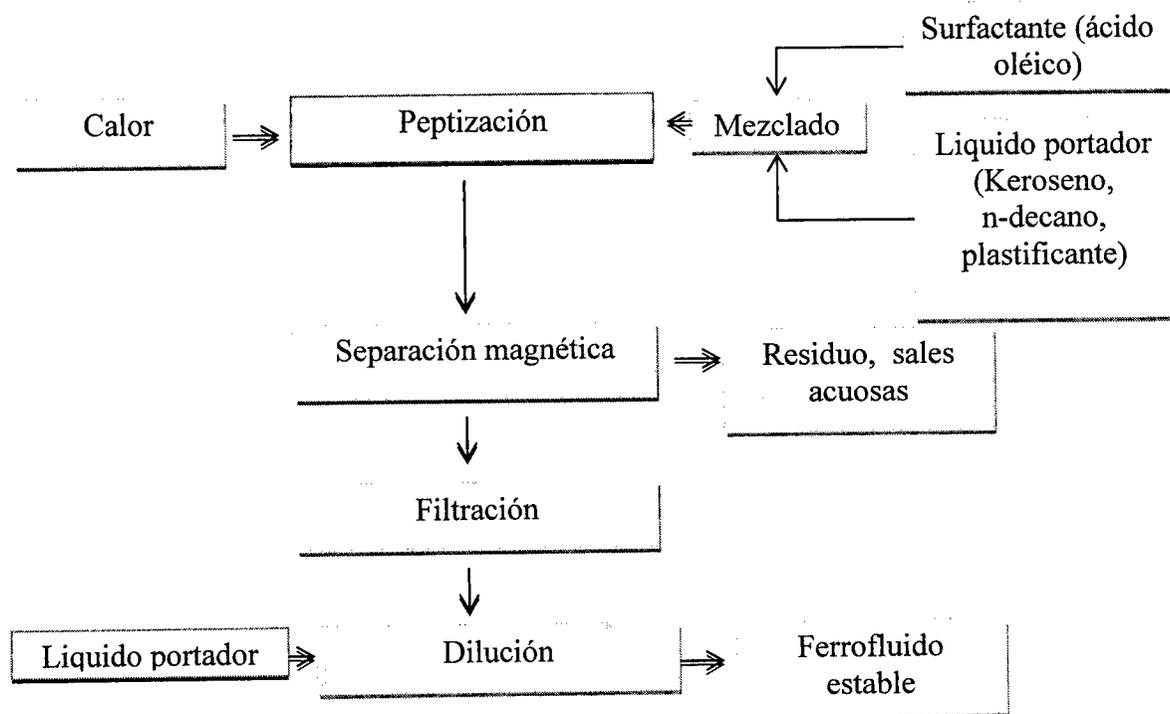


Figura 2.15 Diagrama de flujo del proceso de peptización.

### 2.3.4.2 Fluidos magnetoreológicos

Los fluidos magnetoreológicos son suspensiones de partículas magnetizables finamente divididas y suspendidas en un líquido portador, que tienen un tamaño del orden de 0.05 a 8 micrones, estos responden a la aplicación de un campo magnético con un cambio en su comportamiento reológico, este cambio es reversible; poseen innumerables ventajas con respecto a los ferrofluidos por lo cual actualmente encuentran gran aplicación en amortiguadores magnetoreológicos, el descubrimiento inicial y el desarrollo de los fluidos y dispositivos magnetoreológicos se deben a Jacob Rabinow 1948 <sup>[26]</sup>.

La respuesta de los fluidos magnetoreológicos es el resultado de la polarización inducida, en las partículas magnéticas suspendidas, mediante la aplicación de un campo,

formando estructuras de cadena lo cual da lugar a un cambio importante en su comportamiento reológico por efecto del campo, mostrando un cambio de un estado líquido a un estado semi-sólido.

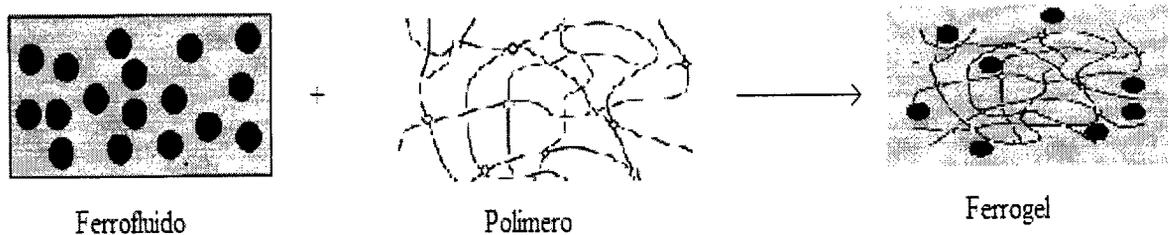
En el control de vibraciones es importante la utilización de dispositivos de amortiguamiento y los amortiguadores que utilizan fluidos viscosos son elementos que aprovechan las propiedades del fluido para proveer una fuerza que contrarreste los efectos de la vibración. La desventaja con estos amortiguadores es que generalmente las propiedades del fluido son constantes y por lo tanto también su coeficiente de amortiguamiento y el valor de la fuerza generada. Por otra parte, la ventaja del uso de los amortiguadores magnetoreológicos es que son dispositivos que utilizan fluidos magnéticos que pueden cambiar sus propiedades reológicas mediante la aplicación de un campo magnético, lo cual permite proporcionar una respuesta casi inmediata para el control de vibraciones.

### 2.3.4.3 Geles magnéticos

Se han logrado progresos significativos en la producción de nanocompuestos magnéticos con propiedades superiores y aplicaciones potenciales importantes. La característica común de tales materiales es una interfase a través de la cual ocurren las interacciones magnéticas. La naturaleza detallada de tales interacciones está atrayendo una considerable atención experimental y teórica <sup>[27]</sup>.

Los geles representan un estado de la materia intermedio entre sólido y líquido; usualmente se considera que muestran, sobre todo, un carácter sólido aunque también pueden estar presentes algunas características de líquido. Bajo condiciones normales de observación los geles son capaces de almacenar el trabajo empleado en su deformación, y recuperar su forma original. Generalmente, un gel simple consiste de una red sólida la cual se encuentra hinchada por un líquido <sup>[4]</sup>.

Los geles poliméricos juegan un papel muy importante en diversos campos como; biotecnología, separaciones en la industria de los cosméticos y farmacéutica. Recientemente, los geles poliméricos que responden a la aplicación de un estímulo han recibido mucha atención debido a su habilidad de presentar grandes deformaciones en respuesta a cambios pequeños en el ambiente. Se han desarrollado geles poliméricos sensibles a la aplicación de un campo magnético. Estos nuevos materiales son denominados ferrogeles (materiales magnetoelásticos) los cuales constan de una matriz polimérica que contiene en su interior un ferrofluido.



**Figura 2.16** Estructura de un ferrogel.

Los geles de polícloruro de vinilo son los más estudiados entre los geles físicos, sin duda:

1. Por la importancia que este polímero tiene en el mercado, todavía en continuo crecimiento.
2. Por la propia naturaleza compleja del polímero
3. Por las propias aplicaciones que se derivan o pueden derivar de estos geles.

## 2.4 Métodos de preparación de nanocompuestos

Los métodos de preparación de nanocompuestos normalmente utilizados son: mezclado en solución, polimerización in-situ y mezclado mecánico o en fundido. A continuación se mencionan los métodos específicamente utilizados para los nanocompuestos más comunes.

### 2.4.1 Nanocompuesto Polímero-nanoarcilla

Los métodos desarrollados para la producción de nanocompuestos utilizando partículas de arcilla y que han sido utilizados dependiendo del tipo de polímero son:<sup>[16]</sup>

#### Mezclado en Solución

Consiste en disolver la arcilla y el polímero en un solvente apropiado y someter a agitación al sistema para que el polímero pueda introducirse entre las laminillas de la arcilla, posteriormente se evapora el solvente hasta obtener una muestra sólida, en la cual se espera obtener el nanocompuesto.

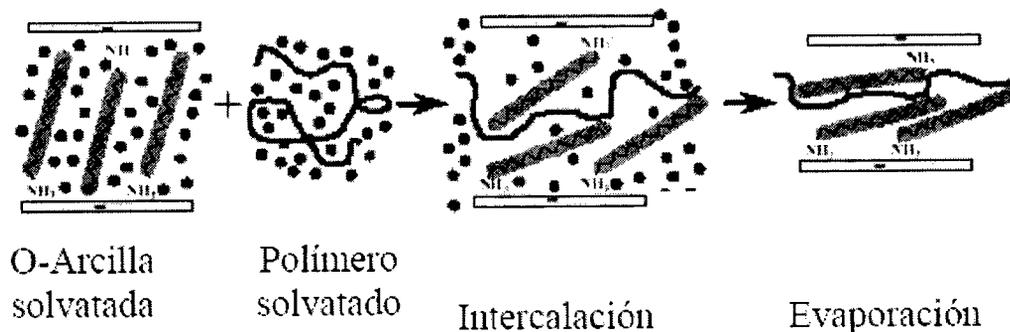


Figura 2.17 Mezclado en solución <sup>[28]</sup>.

#### Polimerización In-Situ

Consiste en intercalar el sistema catalítico necesario para la reacción de polimerización en la región inter-laminar de las arcillas, introducir el nuevo sistema al reactor de polimerización y realizar la reacción. A medida que crece la cadena de polímero, ésta irá separando las laminillas hasta dispersarlas y exfoliarlas adecuadamente.

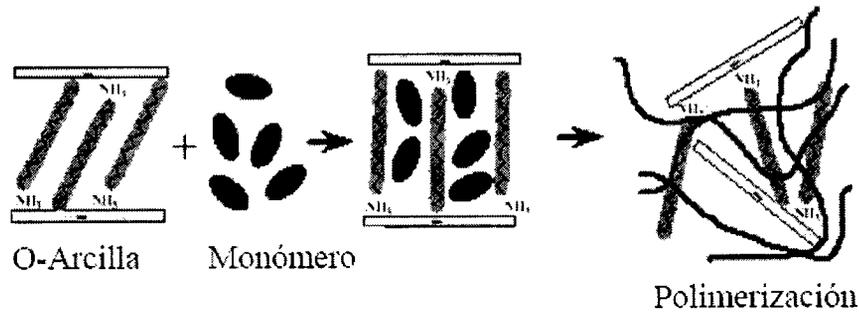


Figura 2.18 Polimerización In-Situ [28].

### Mezclado Mecánico en Estado Fundido

Consiste en usar un mezclador mecánico tipo Brabender, el cual calienta el polímero hasta tenerlo en estado fundido, el mezclador posee un par de rotores que aplican torque sobre la muestra generando esfuerzos de corte sobre el polímero y la carga. Cuando se añade la nanoarcilla se espera que el polímero se introduzca entre las laminillas de ésta.

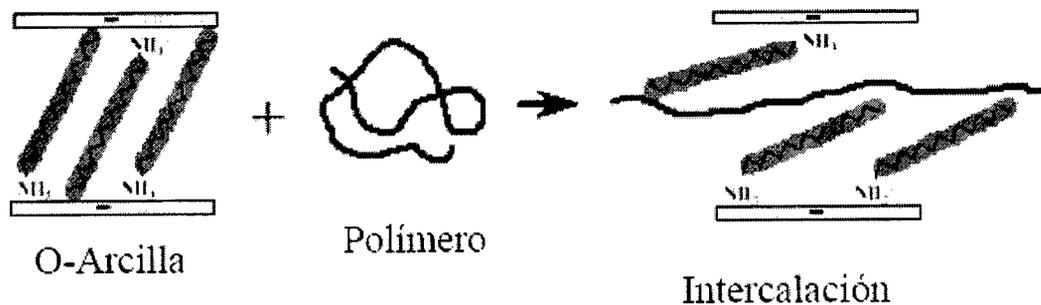


Figura 2.19 Mezclado en estado Fundido [28].

## 2.4.2 Nanocompuestos Polímero-Nanotubos de carbono

Las propiedades que se presentan en nanocompuestos poliméricos que contienen nanotubos de carbono, dependen de varios factores, siendo los más importantes la dispersión de los tubos dentro de la matriz y la adhesión entre los componentes. Una buena dispersión así como una adecuada adhesión entre los nanotubos y la matriz son requisitos

indispensables para obtener mejores propiedades de los nanocompuestos comparados con su contraparte, los homopolímeros. Tomando en cuenta estos dos factores, a continuación se describen brevemente los métodos de preparación más utilizados para compuestos polímero-nanotubos de carbono.

### **Mezclado en Solución**

Al igual que en la dispersión de arcillas este método también es aplicable en la dispersión de nanotubos, aún cuando existen ligeras variaciones dependiendo del sistema utilizado. En este caso, el polímero se disuelve en un solvente y simultáneamente se hace la dispersión de los nanotubos en otro solvente asistida por ultrasonido. Ambas soluciones se mezclan y posteriormente se procede a eliminar el solvente, ya sea por evaporación o centrifugación. Posteriormente el sólido filtrado, se compacta y funde para formar el nanocompuesto. A medida que transcurre el enfriamiento, se considera que las cadenas de polímero se depositarán sobre los nanotubos. Este método permite una mejor dispersión en los nanotubos, lo cual es difícil de lograr en el estado fundido <sup>[29]</sup>.

### **Mezclado en Fundido**

Como se menciona en la preparación de nanocompuestos con arcilla, también la dispersión de nanotubos en la matriz polimérica está en función de los esfuerzos de corte. De acuerdo a estudios realizados desde hace tiempo se ha establecido que los esfuerzos de corte son mayores en un extrusor doble husillo que en uno monohusillo, por lo que un mezclado en fundido será más eficiente en ese tipo de equipo <sup>[30]</sup>.

### **Polimerización in-situ**

En este caso, se involucra la polimerización de monómeros en presencia de nanotubos, permitiendo mantener la dispersión de los nanotubos de carbono a lo largo de la reacción. Se dice que la polimerización *in-situ* mejora la resistencia mecánica y la adhesión interfacial entre los nanotubos y la matriz.

### 2.4.3 Nanocompuestos magnéticos

En los últimos años, los estudios de sistemas de nanopartículas magnéticas reciben considerable atención tanto desde el punto de vista de investigación básica como aplicada. Cuando se disminuye el tamaño de las partículas magnéticas ocurre una transición de sistemas magnéticos polidominio a sistemas monodominio, lo cual le proporciona propiedades sumamente interesantes.

Estos nanocompuestos magnéticos ofrecen propiedades que están cambiando la tecnología de las aplicaciones magnéticas. Este tipo de material está constituido por partículas magnéticas de tamaño nanométrico (1 a 100 nm) inmersas en una matriz de un material no magnético. El motivo fundamental para su síntesis y estudio es el cambio dramático en sus propiedades magnéticas derivado de las dimensiones nanométricas de los constituyentes magnéticos <sup>[31]</sup> y la relación área superficial/volumen existente <sup>[32]</sup>. Las partículas llegan a ser tan pequeñas que provoca que cada partícula se comporte como magneto independiente (monodominio) y el material exhiba un fenómeno inusual como es el superparamagnetismo. Entre sus aplicaciones más prometedoras se encuentran el grabado magnético <sup>[33]</sup>, diagnósticos médicos <sup>[34]</sup>, liberación controlada de drogas o medicinas, sensores, etc. <sup>[2]</sup>

Los nanocompuestos magnéticos han sido producidos en una amplia variedad de matrices como: óxidos de silicio <sup>[35]</sup>, óxidos de aluminio, vidrio poroso. En algunos de estos casos los procesos de síntesis y/o incorporación tienen alto grado de dificultad, necesitan equipos costosos o requieren materiales poco comunes.

Una gran parte de las investigaciones se han enfocado al desarrollo de metodologías y procesos para la incorporación de nanopartículas magnéticas dentro de matrices poliméricas <sup>[36]</sup>, motivados principalmente por sus interesantes propiedades magnéticas. Se reportan principalmente dos métodos para la formación de un compuesto mineral-polímero <sup>[37]</sup>, uno es la incorporación, mediante mezclado, de las partículas previamente formadas a la matriz polimérica; y el segundo, es mediante la síntesis in-situ de las nanopartículas en

la matriz polimérica. También en el “review” de Kickelbick menciona como métodos para la inclusión de metales en polímeros orgánicos los siguientes: polimerización y copolimerización de monómeros con metales coordinados, inclusión de metales de coordinación en polímeros preformados, incorporación directa de metales dentro de la matriz polimérica, incorporación de metales dentro de polímeros de plasma y síntesis mecanoquímica. Todos estos métodos dan lugar a productos poliméricos con inclusiones metálicas <sup>[38]</sup>. A continuación se describen los más comunes.

### **Mezclado en fundido o mezclado mecánico**

Como ya se ha mencionado anteriormente consiste en la incorporación de nanopartículas inorgánicas previamente formadas dentro de una matriz polimérica fundida mediante mezclado mecánico o mezclado en fundido. Este tipo de mezclado se lleva a cabo normalmente en mezcladores internos tipo Brabender o en mezcladores mono o doble husillo, los cuales se encuentra reportado son más eficientes para lograr una adecuada dispersión de la carga. Sin embargo, en muchos casos este tipo de mezclado presenta ciertas desventajas ya que las partículas no se distribuyen homogéneamente en la matriz polimérica, por lo que no es el más eficiente para lograr la mejor dispersión dando lugar a agregados o aglomerados de partículas <sup>[28]</sup>.

Cuando las mezclas físicas de polímeros orgánicos y partículas inorgánicas preformadas no es homogénea es decir ocurre una aglomeración de partículas, se obtienen bajas propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, etc. Este problema se observa sobre todo en una gran variedad de sistemas híbridos en los que las agrupaciones y las partículas están involucradas. Partículas inorgánicas sin modificar tienden a aglomerarse en la matriz polimérica independientemente del tipo de material y el tamaño. Para evitar estos inconvenientes se pueden aplicar diferentes métodos, por ejemplo, el uso de polímeros funcionales que interactúan con la superficie de las partículas, o la modificación de superficie de las partículas para cambiar su carácter.

### Síntesis in-situ

La descomposición térmica de compuestos metálicos volátiles en una matriz polimérica conduce a la formación de partículas metálicas de valencia neutra o de óxidos de partículas dispersas en un polímero. Se han obtenido dispersiones homogéneas estables a partir de una variedad de metales, mediante este enfoque. Para la formación homogénea de las dispersiones, es importante tener algún tipo de interacción entre el complejo metálico y la matriz polimérica. Esto se logra ya sea, mediante la coordinación directa de los complejos metálicos de amino o de grupos hidróxido en el polímero, o mediante la sustitución de un ligando en los complejos metálicos con grupos insaturados en los polímeros como poliestireno, polibutadieno, etc. durante la descomposición térmica del complejo. Probablemente el mejor estudio de polímeros con compuestos de metales obtenidos por descomposición térmica son carbonilos de cobalto y hierro en presencia de polímeros como el polibutadieno, poliestireno, polipropileno, diferentes copolímeros en bloque, etc. El tamaño de las nanopartículas de metal formado en la matriz polimérica depende de las condiciones de reacción. Además, el número de grupos polares en la cadena principal del polímero parece ser importante para el tamaño de las partículas, el grupo más polar, genera las partículas más pequeñas <sup>[38]</sup>.

Otro método para obtener una matriz polimérica con nanopartículas es la presencia de complejos metálicos mononucleares. Este método fue utilizado en la producción de compuestos que contienen nanopartículas de Pd y Au en una película de caucho sintético. La interacción polímero-metal es un parámetro importante en la síntesis especialmente para el tamaño y la distribución de las partículas metálicas. El polímero frecuentemente desempeña el papel de un ligando que ayuda a evitar la aglomeración de las partículas metálicas y por tanto limita a que se formen partículas más grandes. Por otra parte, la interacción entre el polímero y las partículas metálicas se estabiliza y ayuda a prevenir su oxidación.

Se encuentra publicada la transformación térmica de monómeros conteniendo metales como una técnica que permite producir partículas nanométricas estabilizadas en una matriz polimérica. Este método involucra una polimerización en estado sólido a partir

de monómeros seguido por la descarboxilación de fragmentos de polímeros conteniendo metales. La descomposición térmica de acrilatos metálicos tales como Fe (III), Fe (II), Co (II), Ni (II) puede ser utilizada para la producción de materiales ferromagnéticos [39].

García y colaboradores reportan los resultados de la preparación y caracterización de un nanocompuesto magnético. Se utilizó alcohol polivinílico hidrolizado como matriz y partículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) como carga magnética. Las partículas magnéticas se prepararon in-situ mediante precipitación y oxidación de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+2}$ . Se prepararon nanocompuestos con diferente contenido de ferrita y temperatura de obtención [40].

Por otra parte López y colaboradores reportan en dos artículos, la preparación y caracterización mediante síntesis in situ de un nanocompuesto magnético que está formado por una matriz sulfonada de poliestireno con  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Las partículas magnéticas de tamaño nanométrico se caracterizaron mediante difracción de rayos X WAXD. Como también las propiedades térmicas, mecánicas y magnéticas de lo nanocompuestos obtenidos [41], [42].

Durante la última década se logró un mejor control en el diseño de nanopartículas magnéticas mediante el desarrollo de estructuras nanométricas núcleo-coraza. Este tipo de partículas han llamado la atención de los físicos, químicos y científicos por sus particulares características [43].

La encapsulación de pequeñas partículas inorgánicas por una capa de polímero, llamado núcleo-coraza, se pueden llevar a cabo mediante un proceso de polimerización en emulsión. La polimerización se produce en la superficie de las partículas sin modificar debido a la adsorción del monómero en la superficie, seguido por polimerización en la capa adsorbida. La formación de una primera capa hidrofóbica en la superficie de las partículas parece ser crucial para la formación del polímero coraza. Los métodos para la introducción de esta capa incluye el uso de los surfactantes no iónicos, bloques de copolímeros amfifílicos, etc. Además, la superficie de estas moléculas activas también

tiene la función de evitar la aglomeración de las partículas en la matriz polimérica. La concentración de tales moléculas compatibilizantes en la solución necesitan ser cuidadosamente formadas ya que estas moléculas generalmente se enlazan débilmente a la superficie y pueden separarse fácilmente. Por lo tanto, el enlace covalente de los grupos orgánicos se utiliza para la modificación superficial <sup>[38]</sup>.

### III ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

Recientemente, se han logrado progresos significativos en la producción de nanocompuestos magnéticos con propiedades superiores y aplicación muy importantes. La característica común de tales materiales es una interfase a través de la cual ocurren las interacciones magnéticas. La naturaleza detallada de tales interacciones está atrayendo una considerable atención experimental y teórica.

A continuación se presenta de manera resumida trabajos recientes reportados sobre la preparación de nanocompuestos poliméricos magnéticos.

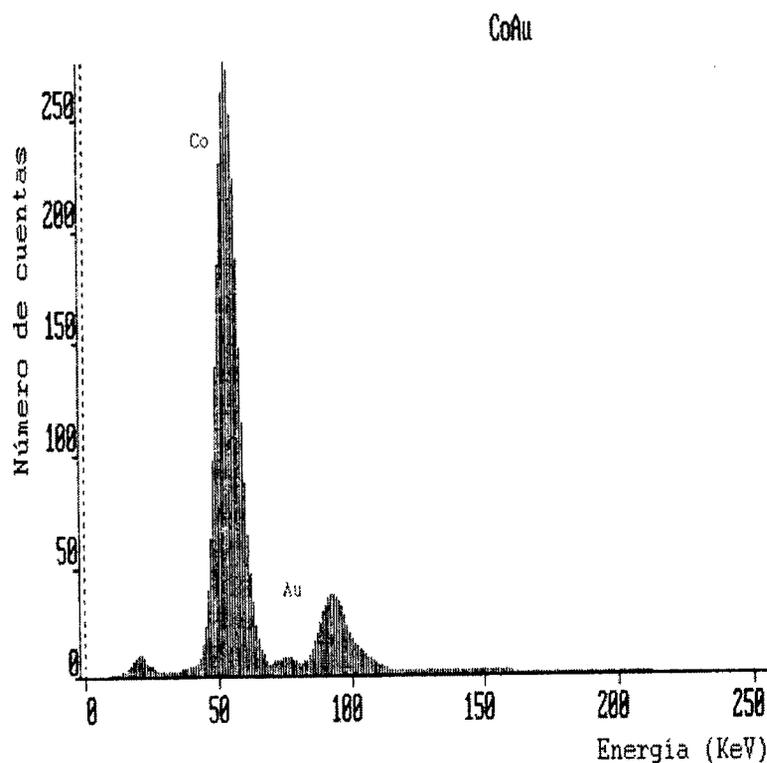
Una de las investigaciones más recientes en el área de los nanocompuestos magnéticos es la preparación y caracterización de partículas magnéticas de tamaño nanométrico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  formadas por la precipitación in situ dentro de geles poliméricos. El tamaño de las partículas fueron controladas en un promedio entre 2 y 10 nm, películas de alcohol polivinílico y poliestireno fueron preparados a partir de este material. Después de un tratamiento las nanopartículas dentro de la película de alcohol polivinílico tienen un comportamiento superparamagnético <sup>[41]</sup>.

El método de preparación utilizado fue muy eficiente para obtener partículas nanométricas con una distribución estrecha de tamaño. Nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dispersas en una película poliestireno pueden ser utilizados para aplicaciones en almacenamiento de datos. La aplicación de un campo magnético a la película de alcohol polivinílico, produce movimiento de las partículas con mínima pérdida magnética, lo cual

nos permite utilizarla para obtener sensores, interruptores y transformadores eléctricos [41], [42].

Por otro lado también se ha sintetizado partículas magnéticas para evitar que en aplicaciones en contacto con el oxígeno se oxiden rápidamente. Esto ha llevado al desarrollo de nanoestructuras complejas conocidas como núcleo-coraza.

Esta investigación presenta resultados preliminares en la obtención de partículas nanofásicas de Fe y Co recubiertas de Au. Se empleó una técnica de síntesis secuencial en micelas inversas. Se obtuvieron precipitados muy finos de color negro, fuertemente magnéticos. En la siguiente figura se muestra un espectro de fluorescencia de Rx de los mismos, se aprecian los picos correspondientes al metal magnético Co y a la cobertura no magnética de Au.



Las dispersiones resultaron ser inestables, sedimentando al cabo de unas horas. Esta inestabilidad de los coloides magnéticos probablemente se deba a la alta energía superficial de las nanopartículas, la que favorece la formación de agregados que tienden a flocular.

Este proceso puede retrasarse mediante el uso de estabilizantes, como el ácido láurico o sales de amonio cuaternarias.

Sin embargo estos compuestos no llegan a estabilizar las dispersiones por más de 24 hs. La obtención de coloides estables en el tiempo es importante para aplicaciones tales como formación de estructuras por auto-ensamblado de las nanopartículas. Una alternativa, actualmente en desarrollo, contempla el uso de estabilizantes de tipo polimérico, como el PVP (polivinilpiridina) o el PVA (ácido polivinilacrílico) <sup>[44]</sup>.

También se han sintetizado nanopartículas de ferrita de cobalto dentro de una matriz de sílice mediante un método de sol-gel modificado con precursores poliméricos. Algunas de las ventajas de este método de síntesis con respecto al método tradicional es que involucra reacciones en estado sólido algunas son: la habilidad para preparar composiciones complejas, la alta homogeneidad y elevada pureza obtenida a través de un mezclado a nivel molecular en solución, el control exacto de la estequiometría así como también la posibilidad de obtener películas delgadas, fibras y polvos de tamaño nanométrico. Aunque la principal desventaja de este método de síntesis es la falta de información relacionada con las reacciones químicas involucradas durante la formación de los complejos polimerizados.

Este método permitió la obtención de partículas magnéticas de tamaño nanométrico dentro de una matriz de sílice. A 800 °C fue posible la formación de una fase cristalina identificada como ferrita de cobalto. El tamaño promedio de las partículas calculado a partir de los espectros de difracción varió entre 10 y 36 nm en función de la temperatura de calcinación. Los materiales obtenidos en este trabajo pueden ser utilizados en la elaboración de dispositivos de almacenamiento de información y medios de grabación magnética <sup>[45]</sup>.

Recientemente se han reportado resultados de la preparación y caracterización de un nanocompuesto magnético. Se utilizó alcohol polivinílico hidrolizado como matriz y partículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) como carga magnética. Las partículas

magnéticas se prepararon in-situ mediante precipitación y oxidación de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+2}$ . Se prepararon nanocompuestos con diferente contenido de ferrita y también a diferentes temperaturas [40].

El método de síntesis utilizado en este trabajo fue eficiente para la obtención in situ de partículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dentro de una matriz de alcohol polivinílico hidrolizado. De las propiedades estructurales y magnéticas de los materiales, se determinó que estas dependen de la carga magnética, la muestra que dio los mejores resultados fue la obtenida a 80 °C, la cual mostró un material con buen grado de cristalinidad [40].

Garza y sus colaboradores sintetizaron y caracterizaron un material nanocompuesto mediante la formación in situ de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, utilizando el biopolímero quitosán como matriz.

Se reporta la síntesis y caracterización de diversas composiciones de material nanocompuesto quitosán/magnetita. Estas composiciones fueron preparadas a partir de disoluciones de cloruro férrico, cloruro ferroso y quitosán de bajo peso molecular, mediante la adición de NaOH, nanocompuestos a razones de 75/25, 50/50 y 25/75. El estudio de estos nanocompuestos a través de difracción de rayos X indica la presencia de nanopartículas de magnetita no estequiométrica, con tamaños de cristal de entre 4 nm y 6 nm. Por su parte el estudio de sus propiedades magnéticas, llevado a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante, indica que la fase dispersa muestra un carácter superparamagnético atribuido a partículas de un solo dominio magnético por encima de su respectiva temperatura de bloqueo, cuyas dimensiones se encuentran entre 5 y 7 nm.

Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización utilizadas indican que es posible la síntesis de nanopartículas superparamagnéticas, cuya distribución de tamaños, según lo indica la caracterización de sus propiedades magnéticas, es significativamente homogénea (entre 5 nm y 7 nm en cada una de las composiciones), utilizando al quitosán como matriz. Gracias a que la estabilización brindada por dicha matriz es lo bastante efectiva como para aislar las interacciones intercristalinas de la fase dispersa, la

temperatura de bloqueo en todos los casos es menor a los 10 °K, asegurando de esta manera que el carácter superparamagnético de la fase dispersa prevalecerá aún a bajas temperaturas <sup>[46]</sup>.

Otro avance que se ha tenido en el campo de los nanocompuestos magnéticos es la preparación de materiales compuestos a partir de hidrogeles poliméricos y partículas magnéticas y la investigación de la existencia de efectos magnéticos en su comportamiento como matrices de liberación de drogas. Se prepararon materiales biocompatibles incorporando diferentes concentraciones de nanopartículas de magnetita (presentes en un ferrofluido acuoso) en hidrogeles de escleroglucano, que contienen teofilina como droga modelo para estudios de liberación.

Por otra parte se muestra la influencia de la aplicación de un campo magnético externo sobre la matriz polimérica en el comportamiento de salida de la droga. Un campo magnético uniforme, aplicado en forma paralela a la superficie a través de la cual se produce el transporte del soluto al líquido receptor, decrece la cantidad de teofilina liberada para un dado tiempo. Este efecto está probablemente relacionado con la formación de estructuras de partículas magnéticas en filas, paralelas a la dirección del campo y perpendiculares al flujo de salida de la droga. Esta posibilidad de modificar la cinética de salida del soluto en respuesta a la aplicación de un campo magnético externo, señala a estos materiales compuestos como nuevas matrices útiles para dispositivos de liberación de drogas. Este efecto observado se incrementa al aumentar la concentración de partículas magnéticas presentes en el gel <sup>[47]</sup>.

Otra investigación se lleva a cabo en la preparación de geles magnéticos de PVC. Considerando que los geles de PVC preparados con altos contenidos de plastificante tienen una alta capacidad de deformación, se incorporó al gel una carga magnética y después se aplicó un campo magnético a la red polimérica la cual será capaz de deformarse y cuando el campo se retire la red volverá a adquirir su forma original. Esto nos permitirá obtener geles reversibles de PVC <sup>[38]</sup>.

Se ha reportado también la síntesis de nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico en la preparación de un ferrofluido utilizando plastificante como líquido portador y, el uso de este ferrofluido para su incorporación en plastisoles de PVC. Se determinaron las propiedades magnéticas del ferrofluido y de los plastisoles de PVC que contienen al ferrofluido. Los plastisoles de PVC se curaron para obtener películas. Por otra parte, se sabe que los ferrofluidos pueden convertirse a fluidos magneto-reológicos mediante la suspensión, en los ferrofluidos, de partículas no magnéticas como esferas de sílica o poliestireno tamaño micrométrico [25]. Estos autores han estado trabajando para determinar si la incorporación de PVC al ferrofluido da lugar a lo que se conocen como ferrofluidos inversos, los cuales presentan comportamiento magnetoreológico [48].

Una nueva aportación importante es la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de Fe-Au por el método de micelas inversas y estructuras híbridas de Fe-Au con el polímero polipirrol. Con el objetivo de conocer los efectos de la estructura núcleo-coraza en las propiedades magnéticas de estos sistemas para obtener características exigidas para ciertas aplicaciones específicas. Por ejemplo, varios sistemas obtenidos por la combinación de nanopartículas de Au-Fe y Polipirrol con propiedades bifuncionales incorporadas (oligonucleótidos, aminoácidos) por ejemplo, o mediante la tiolación de la superficie del Au daría lugar a usos potenciales como hipertermia; absorción catalítica de agentes orgánicos contaminantes del agua, para separaciones magnéticas en sistemas biológicos etc.

Los resultados muestran dos categorías de nanopartículas núcleo-coraza con diámetros de 5 nm y 25 nm. Las investigaciones de XPS de los nanopartículas núcleo-coraza de Au-Fe indican que además de  $\text{Fe}^0$  dentro del núcleo, pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^2$  y  $\text{Fe}^3$ , se depositan sobre la superficie del oro, formadas durante la preparación de las muestras. La magnetización de los nanocompuestos investigados se midió aplicando y retirando un campo magnético; se reporta un comportamiento sin histéresis, es decir, el comportamiento superparamagnético que presentan las nanopartículas [43].

Gyergyek y colaboradores prepararon un nanocompuesto que contiene grandes cantidades de nanopartículas superparamagnéticas, dispersos en una matriz de polimetilmetacrilato. Las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas mediante coprecipitación en solución acuosa, seguido por la incorporación de ácido oleico, previamente dispersas en una solución de n-decano para obtener una suspensión estable. Por último, el metil metacrilato se añadió a la suspensión y se llevó a cabo la polimerización in situ a temperaturas elevadas. El contenido de las nanopartículas es controlada por diversos grados de relación nanopartículas / monómero. El objetivo se centró en el control de la homogeneidad del nanocompuesto. Mediante TEM se demostró que las nanopartículas están adecuadamente dispersas en la matriz polimérica, conservando su naturaleza superparamagnética, incluso cuando son encapsuladas por el polímero con concentraciones de hasta 48% en peso <sup>[49]</sup>.

Por último Liong y colaboradores sintetizaron nanopartículas inorgánicas multifuncionales de características hidrofílicas que son diseñadas para transportar medicamentos específicamente a ciertas células cancerígenas del ser humano. Nanocristales de 20 nm de óxido de hierro superparamagnético fueron incorporados en nanopartículas de 100-200 nm de sílica para la manipulación magnética y resonancia magnética de imagen. Esta superficie con grupos hidrofílicos incrementa la estabilidad de la dispersión de las partículas en solución acuosa evitando su aglomeración. La gran versatilidad multifuncional de las nanopartículas puede ser potencialmente utilizada para traducción simultánea de imágenes y aplicaciones terapéuticas <sup>[50]</sup>.

## IV ÁREAS DE OPORTUNIDAD

De acuerdo a la revisión realizada podemos mencionar que existen una serie de posibles áreas de oportunidad para los nanocompuestos magnéticos poliméricos. Es importante señalar que aún existe mucho trabajo por realizar en cuanto a la adecuada incorporación y dispersión de las nanopartículas magnéticas en la matriz de polímero, sin embargo se puede mencionar que la utilización de sistemas tales como los ferrofluidos en un adecuado líquido portador se visualiza como una metodología que pudiera adecuarse para diferentes sistemas poliméricos. Ejemplo el uso de ferrofluidos base agua pudiera aplicarse para la obtención de nanocompuestos magnéticos en una matriz de almidón termoplástico.

Es difícil predecir con certeza cómo será la investigación en nanocompuestos magnéticos en los próximos años, pero sin duda, la inmensa posibilidad de aplicación de éstos seguirá siendo explorada. En particular, en las aplicaciones biomédicas, en medios de almacenamiento magnéticos de gran capacidad, también como posibles elementos de circuitos integrales a nanoescala y biosensores.

La utilización de nanopartículas inorgánicas superparamagnéticas para aplicaciones biomédicas ha tenido un rápido avance debido a la extensa cantidad de trabajo hecho en la síntesis y modificación de los materiales para la preservación y cuidado de la salud y del medio ambiente.

En aplicaciones biomédicas se ha investigado la aplicación de nanopartículas magnéticas en el combate al cáncer, observando mayores beneficios que con algunos tratamientos tradicionales lo cual abre un área de oportunidad bastante amplia con el objetivo de optimizar el uso de esta técnica que ayudará al control o combate de diferentes tipos de cáncer, que es una de las enfermedades de alta incidencia a nivel mundial.

También se ha estado investigando la cinética de liberación de drogas en respuesta a la aplicación de un campo magnético externo sobre hidrogeles de escleroglucano, el cual contiene teofilina como droga modelo para estudios de liberación, se señala a estos materiales compuestos como nuevas matrices útiles para dispositivos de liberación de drogas lo que también representa un área de oportunidad para seguir investigando y perfeccionando esta técnica, la cual podrá ser aplicada a nivel de control médico.

Otra área de oportunidad se presenta en la utilización de materiales nanocompuestos a partir de la incorporación de nanopartículas magnéticas en matrices de polímeros biocompatibles, las cuales pueden o no, ser biodegradables. Estos sistemas son utilizados como vehículo o transporte del medicamento al área especificada, siempre y cuando la matriz polimérica sea capaz de adsorber moléculas de medicamento, ya sea en su interior (microcápsulas) o en su superficie (microesferas).

Por otro lado, la síntesis de este tipo de nanocompuestos también se ha enfocado al desarrollo de sistemas de remoción de especies tóxicas en disolución. En este caso, la síntesis se lleva a cabo utilizando matrices poliméricas orgánicas o resinas de intercambio iónico. A estas matrices se les incorpora nanopartículas magnéticas, usualmente de óxidos de hierro.

Con respecto a las aplicaciones de estos materiales en medios de almacenamiento, es importante señalar que las características magnéticas de metales y aleaciones ferromagnéticas dependen del tamaño de partícula. Por ejemplo, a temperatura ambiente, nanopartículas de Co de 20-30 nm de diámetro se comportan como dominios magnéticos que presentan una magnetización remanente (condición necesaria en el almacenaje

magnético de datos); mientras que partículas del mismo metal con diámetros inferiores a 15-20 nm son superparamagnéticas y no presentan remanencia (por lo que pueden utilizarse en la formulación de fluidos magnéticos). Es indispensable por tanto disponer de métodos de síntesis que permitan un control estricto del tamaño de las partículas para la obtención de éstas y cuando sean utilizadas en diferentes aplicaciones tecnológicas sean mucho más eficientes que los que actualmente se están utilizando en la fabricación de dispositivos de almacenamiento.

Estas son tan sólo algunas de las áreas de oportunidad que se visualizan a futuro en el área de medicina y en el área de medios de almacenamiento. En general, se observa que hay una gran gama de aplicaciones de los nanocompuestos magnéticos que todavía no han sido exploradas totalmente, lo cual nos da la posibilidad de continuar investigando y encontrar o perfeccionar tanto métodos de obtención como aplicaciones particulares para resolver problemas que en la actualidad se presentan.

## V CONCLUSIONES

- Las nanopartículas se clasifican, de acuerdo a su forma, en laminares, fibrilares y esféricas.
- El comportamiento magnético de partículas de magnetita depende de su tamaño.
- La preparación de nanopartículas magnéticas se lleva a cabo mediante coprecipitación química, método sol-gel y, otros procesos, como condensación y microemulsión.
- Un nanocompuesto magnético está constituido por una dispersión de partículas magnéticas en una matriz polimérica.
- Una limitante en la obtención de nanocompuestos es lograr una adecuada dispersión de las nanopartículas en la matriz.
- Los métodos de preparación, de nanocompuestos magnéticos, normalmente utilizados son: Mezclado mecánico, mezclado en solución y síntesis in-situ.
- La utilización de una dispersión coloidal de partículas magnéticas (ferrofluido) en un adecuado líquido portador se visualiza como una metodología útil para lograr una adecuada dispersión de partículas magnéticas en una matriz polimérica.

- Los nanocompuestos magnéticos tienen aplicaciones tanto en el área biomédica como en la obtención de dispositivos para medios de almacenamiento.

La investigación en la obtención de nanocompuestos magnéticos proyecta un futuro muy prometedor ya que se visualizan infinidad de aplicaciones, lo cual hace que se enfoquen mayores esfuerzos para desarrollar otros métodos de preparación y de obtención de este tipo de materiales.

## VI REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA

1. Gunther, L., *Phys. World* **3**, 28(1990).
2. Anton J. et. al., *Magn Mater J.* **85**, 219(1990).
3. Koo Joseph H., *Presentación* (2007).
4. Osada Y. y Khokhlov A. R. *Polymer Gels and Networks* (1990).
5. Hay, N.J.; Shaw S. J. *A Review of Nanocomposites* University of Surrey, UK. 2000  
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>.
6. Fischer, H. *Materials Science and Engineering C*, **23**, 763-772(2003).
7. Manias, E. *Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites*. <http://zeus.plmsc.psu.edu/nano.html>.
8. Naganuma T., Kagawa Y., *Compos. Sci. Technol.* **62**(9), 1187(2002).
9. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E., *Adv. Polym Sci*, **138**, 107(1999).
10. Giannelis E.P., *Appl Organomet Chem*, **12**, 675(1998).
11. Xu R., Manias E., Snyder A.J., Runt J., *Macromolecules*, **34**, 337(2001).
12. Sinha S. R., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., *Lett Nano.*, **2** 1093(2002).
13. Genoveva F. Ildiko C. András S. *Adv. Polym. sci* 206(2007).
14. Brune A. y Bicerano J., *Polymer*, **43**(2), 369(2002).
15. Ray S.S. and Okamoto M., *Progress Polym Sci* **28**(11) 1539(2003).
16. Ardanuy Raso M. *Tesis de doctorado* Universidad Politécnica de Catalunya (2007).
17. Iijima, S. *Nature (London)*, **354**, 56(1991).
18. Menéndez, J. A.; [www.oviedo.es/.../estructuras/estructuras.htm](http://www.oviedo.es/.../estructuras/estructuras.htm) (2006).
19. Carpenter E.E.; *J. Mag. Mat.* **225**, 17(2001).

20. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, libro, Cap. **12** Materiales magnéticos 557-599.
21. Real Grajales K.Y. *Tesis de Licenciatura* Instituto Politécnico Nacional (2006).
22. Castro Cruz Ángel Ibrahim. *Tesis de Licenciatura*, Instituto Politécnico Nacional (2006).
23. Burke A.D. Nicholas, D.H Harald, Stover, and P. Dawson Francisco, *Chem. Mater*, **14**, 4752-4761(2002).
24. Scherer C. and Figueiredo A. M. Neto *Brazilian Journal of Physics*, **35**(3A), 222(2005).
25. Yánez Flores I.G., Betancourt Galindo R., Rodríguez Fernández O. S. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 799–801(2007).
26. Cupich R M., Elizondo Fernando., *Ingeniería*, Universidad Autónoma de Nuevo León 1998.
27. Starodoubtsev S.G., Aenko E.V. *Microelectronic Engineering* **69** 324–329(2003).
28. Moncada Acevedo E. *Estudiante de Doctorado en Química*, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile (2006).
29. Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C., *Langmuir*, **20**, 10367-10370(2004).
30. Tang X., Mauthner K., Hammel E., Loeschner H., Platzgummer E., Stengl G.. *Electrovac, Fabrikation Elektrotechnischer Spezialartikel Gesellschaft m.b.H., Austria; IMSIonen Mikrofabrikations Systeme G.m.b.H.. Ger. Offen., 2001-1974*(2003)
31. Brus L.E. et al., *Mater Res J.*, **4**, 704(1989).
32. Kresin V.V., *Phys. Rep.*, **220**, 1(1992).
33. Audran R.G. L., Huguenard A.P., *U. S. Patent* (4)302, 523(1981).
34. Nixon L., Koval C.A., Noble R.D., Slaff G.S., *Chem. Mater.*, **4**, 117(1992).
35. García-Cerda L.A., Montemayor Sagrario M., *Magn. Mater J.*, **294**(2), e43-e46(2005).
36. Ziolo R.F., Giannelis E.P., Weinstein B.A., Mehrotra V., Russell M.W., Huffman D.R., *Science*, **257**, 219(1992).
37. Beecroft L.L., Ober C. K., *Chem. Mater.*, **9**, 1302(1997).
38. Kickelbick G., *Polymer sci.* **28**, 83-114(2003).

39. Lawecka M. et al *acta physica polonica*, **102**, (2002).
40. García Cerda L. A., Escareño Castro M.U. *Superficies y Vacío*, **19**(1), 20-24(2006).
41. Lopez D., Cendoya I., Mijangos C., *Macromol. Symp.*, **166**. 173-178(2001).
42. Lopez D., Cendoya I., Torres F., Tejada J., Mijangos C., *journal of applied polymer science*, **82**, 3215-3222(2001).
43. Pana O. et. al. *Surface Science* **601** 4352–4357(2007).
44. Della Vecchia M., Moina C. A. *Jornadas de Desarrollo e Innovación*, **4** (2002).
45. Montemayor S. M., García Cerda L. A., Torres Lubián J. R. *Superficies y Vacío* **17**(2), 21-24(2004).
46. Garza M. A. et. al. *Ingenierías*, **9**(33), 33-39(2006).
47. Ridger, N.J. François and M. E. Daraio, *Anales Alfa*, **18**, 197 (2006).
48. Saldivar Guerrero Ruben Doctorado en polímeros Centro de investigación en química aplicada 2004.
49. Gyergyek S, Huskic M., Makovec D., Drogenik M., *Colloids and Surfaces* **317** 49–55(2008)
50. Liong M. et. al. *American Chemical Society* **2**(5), 889–896(2008).