

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

L. A. García-Cerda\*, M.U. Escareño-Castro  
 Centro de Investigación en Química Aplicada  
 Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, C.P. 25100, Saltillo, Coahuila, México

M. Salazar-Zertuche  
 Instituto Tecnológico de Saltillo, Depto. de Metal – Mecánica  
 Blvd. V. Carranza # 2400, Saltillo, Coah. México.

Partículas magnéticas fueron preparadas mediante la precipitación y oxidación *in situ* de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+2}$  en alcohol polivinílico hidrolizado. El nanocompósito magnético fue caracterizado por difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante. Las nanopartículas fueron identificadas como ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) con una estructura cristalina bien definida. Las mediciones magnéticas revelan que el nanocompósito magnético es ferrimagnético. La combinación de diferente contenido de ferrita y temperatura de obtención permitió preparar muestras con valores de magnetización entre 0.568 y 2.9126 emu/g.

*Palabras clave:* Materiales magnéticos; Ferrita de cobalto; Nanocompósitos; Matriz polimérica; Magnetometría

Magnetic particles were prepared by *in situ* precipitation and oxidation of  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{Co}^{+2}$  within a hydrolyzed polyvinyl alcohol. The magnetic nanocomposite was characterized by X-ray diffraction, and vibrational sample magnetometry. The nanoparticles were identified as cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) and had a well-defined crystalline structure. Magnetic measurements revealed that the magnetic nanocomposite is ferromagnetic. The combination of different ferrite content and obtaining temperatures allowed the preparation of samples with magnetization values between 0.568 and 2.9126 emu/g.

*Keywords:* Magnetic materials; Cobalt ferrite; Nanocomposite; Polymer matrix; Magnetometry

### 1. Introducción

Los materiales magnéticos nanoestructurados ofrecen propiedades novedosas que están revolucionando 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. La motivación fundamental para su síntesis y estudio es el cambio dramático en sus propiedades magnéticas [1] derivado de las dimensiones nanométricas de los constituyentes magnéticos y la relación área superficial contra volumen existente [2]. Las partículas llegan a ser tan pequeñas que provoca que cada partícula se comporte como un magneto independiente [3] y el material exhiba un fenómeno inusual como es el superparamagnetismo [4]. Entre sus aplicaciones más prometedoras se encuentran el grabado magnético [5], diagnósticos médicos [6], liberación controlada de drogas o medicinas [7], sensores [8], etc.

Los nanocompósitos magnéticos han sido producidos en una amplia variedad de matrices como: óxidos de silicio [9], óxidos de aluminio [10], vidrio poroso [11]. 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 [12], motivados principalmente por

sus interesantes propiedades magnéticas y por su excelente manejabilidad. Existen dos métodos para la formación de un compósito mineral-polímero [13], el más simple es incorporando al polímero partículas inorgánicas previamente formadas, moliéndolas y mezclándolas con el polímero. El otro método es la síntesis *in-situ* de las nanopartículas dentro de una matriz polimérica [14]. Para esto es necesario que la matriz posea grupos funcionales que sirvan para formar quelatos con iones metálicos. Entre los polímeros que puede formar quelatos está el alcohol polivinílico hidrolizado (PVA), este tiene la capacidad de quelatar iones, además de una procesabilidad sencilla [15].

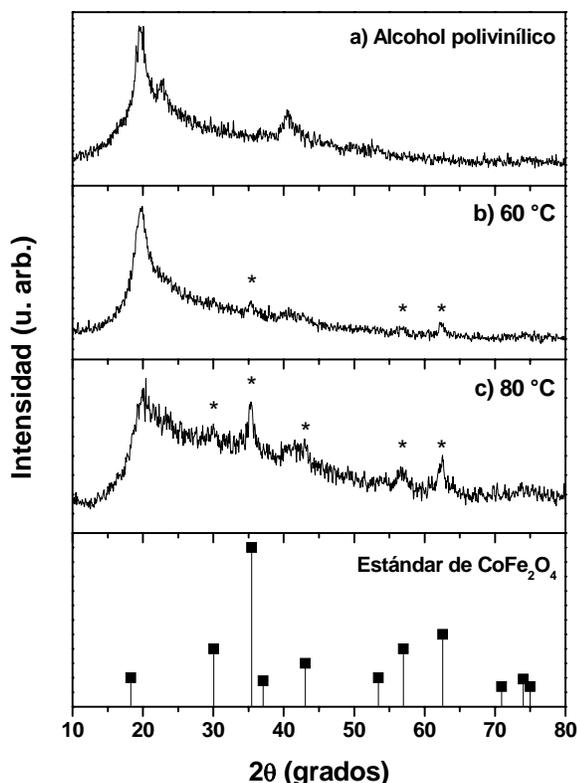
En este trabajo se reportan los resultados de la preparación y caracterización de un nanocompósito magnético de matriz polimérica. Se utilizó alcohol polivinílico hidrolizado como matriz y partículas ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) como carga magnética. La formación de las partículas magnéticas se llevó a cabo *in-situ* dentro del polímero. El material obtenido fue caracterizado por análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos-X (XRD), y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

### 2. Desarrollo experimental

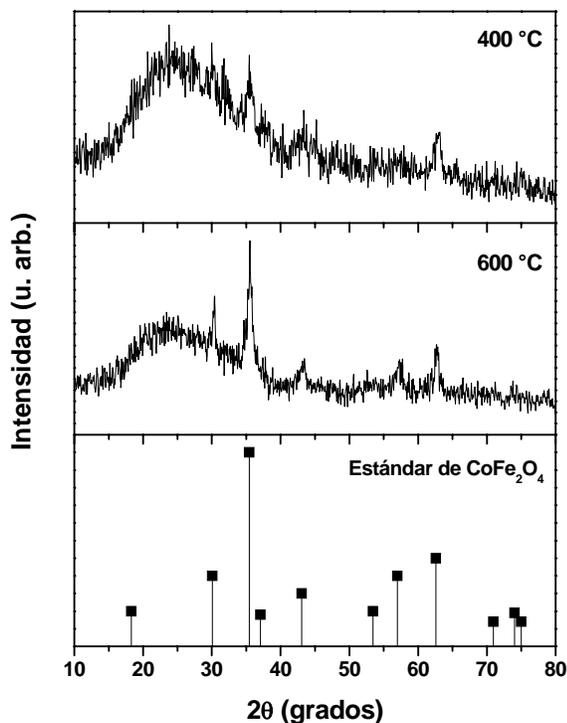
#### 2.1 Preparación de los materiales

Se preparó una solución acuosa de PVA en agua destilada a una temperatura de 70 °C para una rápida disolución. Paralelamente se preparó una solución acuosa de nitratos

\*lagarcia@ciqa.mx



**Figura 1.** Espectro de difracción de rayos X del alcohol polivinílico (a), muestra obtenida a 60 °C (b), muestra obtenida a 80 °C (c) y para un estándar de ferrita de cobalto (barras).



**Figura 2.** Espectro de difracción de rayos X del material compuesto obtenido a 400 °C (a) y a 600 °C (b) y para un estándar de ferrita de cobalto (barras).

de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), en una relación molar de Fe:Co de 2:1. Ambas soluciones se mezclaron hasta homogenizar los componentes. Finalmente la solución se vertió en moldes recubiertos con teflón para formar una película mediante moldeo estático.

## 2.2 Formación in situ de las partículas magnéticas

La película obtenida fue expuesta a una solución de NaOH al 3M durante 2 h para precipitar los hidróxidos metálicos, después se agregó gota a gota una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% en peso) para formar la fase deseada. Durante este proceso de oxidación se recolectaron muestras a diferentes tiempos. Se utilizaron temperaturas de 60 y 80 °C de la solución de NaOH para la obtención del material. Las muestras recolectadas se lavaron con metanol y se dejaron secar a temperatura ambiente.

## 2.3 Caracterización

La estabilidad térmica del material obtenido fue estudiada mediante análisis termogravimétrico en un analizador térmico TA Instruments Q500 a una velocidad de calentamiento de 10°/min. La estructura de las nanopartículas magnéticas fue identificada por medio de difracción de rayos X en un difractor Siemens D-5000 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  (25 mA, 35 kV), en un intervalo de medición de 10-80° en la escala de 2θ, con una velocidad de barrido de 0.02°/s. Las propiedades magnéticas fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7300 aplicando un campo máximo de 12 KOe, con el que se obtuvieron los ciclos de histéresis.

## 3. Resultados y discusión

Mediante difracción de rayos X, se estudiaron las posibles fases cristalinas que se formaron dentro de la matriz polimérica. En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción del alcohol polivinílico (a), el compuesto obtenido a 60 °C (b) y a 80 °C (c). El alcohol polivinílico es un polímero parcialmente cristalino, que presenta tres picos de difracción característicos localizados a 19.8, 22.9 y 40.6° [16], la semicristalinidad es 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 [17]. Para la muestra obtenida a 60 °C, se observa que el pico más intenso proviene del PVA y empiezan a aparecer nuevos picos los cuales están marcados con asterisco (\*) en la Figura 1(b), sin embargo su intensidad aún es muy baja. Como se observa en la Figura 1(c), a la temperatura de 80°C los picos de difracción provenientes de la fase magnética se definen mejor. El pico correspondiente al PVA aún domina el espectro, aunque su intensidad es menor. Esta disminución se debe a que la presencia de las partículas magnéticas entre las cadenas del PVA debilita la interacción intramolecular entre estas y por consiguiente se

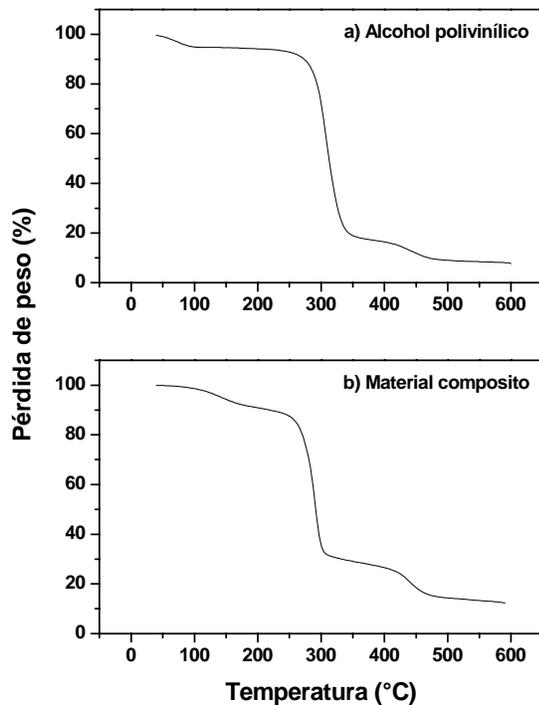


Figura 3. Curvas de TGA del alcohol polivinílico hidrolizado (a) y para el material compuesto (b).

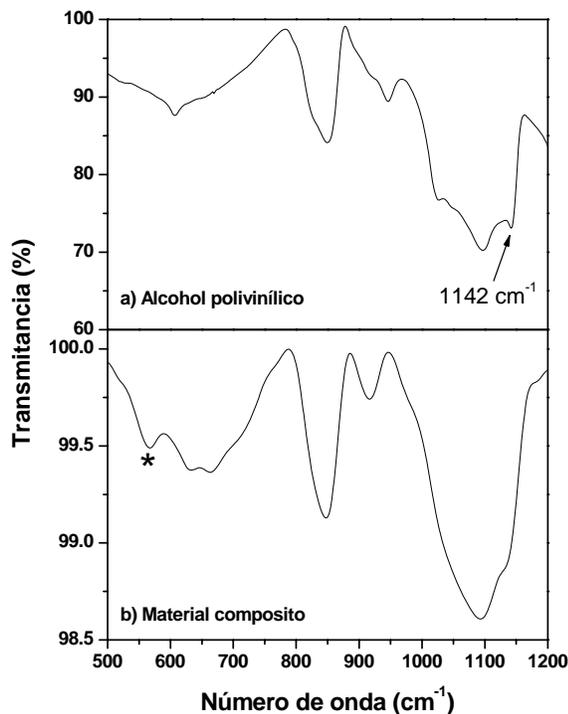


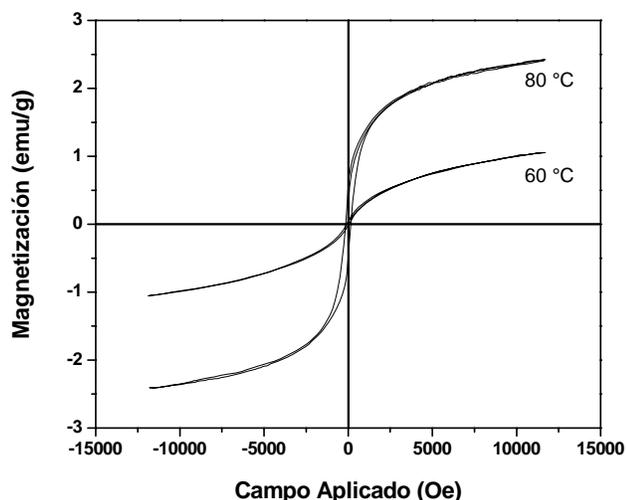
Figura 4. Espectro de FTIR en la región de 500 a 1200 cm⁻¹ para una película de PVA (a) y del material compuesto (b).

provoca una disminución en el grado de cristalinidad del PVA [18]. Esto confirma que el crecimiento de las partículas magnéticas dentro de la matriz polimérica y la cantidad de partículas se incrementa con el aumento de la temperatura de obtención. Aún así es posible determinar que la fase que empieza aparecer puede asociarse a la ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ya que los nuevos picos de difracción concuerdan con las barras mostradas en la figura que provienen de un estándar [19].

Como ya se ha observado, debido a la alta fracción en peso del polímero en el material compuesto obtenido, la contribución de esta fase domina el espectro de difracción por lo cual no es posible determinar claramente la presencia de la fase magnética o de alguna otra en el material. Con el fin de degradar el polímero, el material se calcinó a 400 y 600 °C en atmósfera de nitrógeno por 4 h. Estas temperaturas son lo suficientemente altas para degradar el polímero pero suficientemente bajas para que no ocurran reacciones al estado sólido del compuesto magnético. Ya que el tratamiento térmico del material a temperatura se llevo a cabo en una atmósfera libre de oxígeno, el estado de oxidación de los metales no cambió. La Figura 2 presenta los patrones de difracción de las muestras tratadas a 400 °C y 600 °C. Se observa como el pico correspondiente al alcohol polivinílico ha desaparecido y solamente se presentan los picos correspondientes a la fase magnética de la ferrita de cobalto (mostrada como barras en la Figura). La definición de los picos es mucho mejor en el patrón de difracción de la muestra que se trató a 600 °C, en la cual no se observó la formación de ninguna fase adicional. Mediante la ecuación de Scherrer [20] se determinó el tamaño de partícula promedio, cuyos valores fueron de 12.4 y 13.1 nm para las muestras calcinadas a 400 y 600 °C, respectivamente.

Se corrieron pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) para obtener información en la estabilidad del polímero y el efecto de la ferrita de cobalto en esta propiedad. En la Figura 3 se muestran las curvas de TGA del PVA (a) y del material compuesto preparado (b). El polímero puro se descompone a 310 °C, mientras que el material compuesto es estable únicamente arriba de 290 °C. La razón de esto se debe a que el material magnético introduce efectos en la red tridimensional del polímero. Esta perturbación debilita las interacciones de tipo Van der Waals entre las cadenas del polímero afectando la estabilización del polímero, lo cual se refleja en disminución de la temperatura de descomposición del polímero [21].

La Figura 4 presenta el espectro de IR en la región de 500 a 1200 cm⁻¹ del PVA (a) y del material compuesto obtenido (b). Aunque no se observan cambios remarcables, el cambio en la intensidad de la banda a 1142 cm⁻¹ se observa muy claramente. La intensidad de esta banda esta asociada al grado de cristalinidad del PVA, presumiblemente a un estiramiento del enlace C-C en la región cristalina [22]. Este resultado esta claramente soportado porque la introducción de partículas magnéticas provoca una disminución en el grado de cristalinidad del PVA y este es



**Figura 5.** Curvas de magnetización para las muestras obtenidas a 60 °C y a 80 °C.

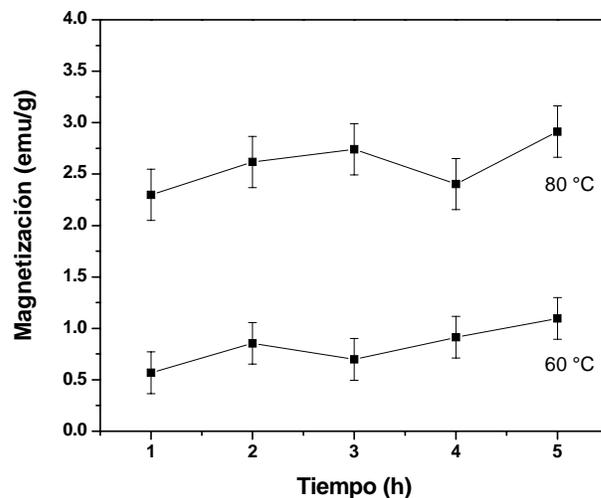
consistente con los resultados de difracción de rayos X mostrados anteriormente. También se puede observar para el caso del material compuesto la formación de una nueva banda a aproximadamente  $570 \text{ cm}^{-1}$ , identificada con asterisco (\*), asociada a la presencia de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [9].

Las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos se obtuvieron a partir de las mediciones de VSM. En la

Figura 5 se presentan las curvas de magnetización para la muestra obtenida a 60 y 80 °C a un tiempo 3 h. Ambas muestras presentan un comportamiento ferrimagnético (con poca coercitividad y magnetización remanente). Sin embargo los valores de magnetización son diferentes, para la muestra a 60 °C se alcanzó un máximo de 0.7 emu/g y para la muestra a 80 °C fue de 2.8 emu/g. El valor de la magnetización depende de la cristalinidad de la fase magnética y de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X discutidos anteriormente, el material magnético obtenido a 80 °C es más cristalino que el de 60 °C. En la Figura 6 se presentan los valores de magnetización en función del tiempo del tratamiento para las muestras obtenidas a 60 y 80 °C. Para la primera el valor de magnetización va de 0.568 emu/g y este se incrementa hasta 1.0962 emu/g para la muestra obtenida a 5 h. En la de 80 °C, los valores de magnetización aumentaron en relación a los obtenidos a 60 °C, así se tiene que a 1 h, el valor fue de 2.2973 emu/g y luego se incrementa hasta 2.9126 emu/g para un tiempo de 5 h. Los valores de la magnetización obtenidos son muy similares a otros que se reportan en la literatura para sistemas que involucran la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) pero obtenida en copolímeros en bloque [23].

#### 4. Conclusiones

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



**Figura 6.** Valores de la magnetización para las muestras obtenidas a 60 y a 80 °C a diferentes tiempos.

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, así como una magnetización máxima de 2.9126 emu/g. Este valor es muy similar a los obtenidos para este tipo de materiales pero en una matriz de copolímeros en bloque. Entre las posibles aplicaciones de estos materiales está su uso en sistemas de liberación de medicamentos y biosensores.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyo económico otorgado mediante el proyecto SEP-2004-CO1-46302 y la beca 192694 para M.U. Escareño-Castro.

#### Referencias

- [1] L.E. Brus et al., *J. Mater. Res.*, **4**, 704 (1989).
- [2] V.V. Kresin, *Phys. Rep.*, **220**, 1 (1992).
- [3] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**, 965 (1946).
- [4] C.P. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30**, 120 (1959).
- [5] R.G. L. Audran, A.P. Huguenard, *U. S. Patent* **4**, 302, 523 (1981).
- [6] L. Nixon, C.A. Koval, R.D. Noble, G.S. Slaff, *Chem. Mater.*, **4**, 117 (1992).
- [7] S.P. Bhathnagar, R.E. Rosenwelg, *J. Magn. Magn. Mater.*, **149**, 198 (1995).
- [8] I. Anton et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 219 (1990).
- [9] L.A. García-Cerda, Sagrario M. Montemayor, *J. Magn. Magn. Mater.* **294**, 2, e43-e46 (2005).
- [10] A. Gavrin, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **67**, 938 (1990).
- [11] N.F. Borelli, D.L. Morse, J.W.H. Schreurs, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3344 (1983).
- [12] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell, D.R. Huffman, *Science*, **257**, 219 (1992).
- [13] L.L. Beecroft, C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997).

- [14] S.R. Ahmed, S. B. Ogale, G.C. Papaefthymiou, R. Armes, P. Kofinas, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 9, 1616 (2002).
- [15] Hai Lin, Yoshimi Watanabe, Mutsumi Kimura, Kenji Hanabusa, Hirofusa Shirai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1239 (2003).
- [16] Xiao-Dong Ma, Xue-Feng Qian, Jie Yin and Zi-Kang Zhu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 663 (2002).
- [17] P.D. Hong, J.H. Chen, H.L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **69**, 2477 (1998).
- [18] X.F. Qian, J. Yin, Y.F. Yang, Q.H. Lu, Z.K. Zhu, J. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2744 (2001).
- [19] JCPDS, Card No. 22-1086, International Centre for Diffraction Data, Swathmore, PA, (1989).
- [20] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [21] R. Vijaya Kumar, Yu. Koltypin, Y. S. Cohen, Yair Cohen, D. Aurbach, O. Palchik, I. Felner and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1125 (2000).
- [22] S. Krimm, C. Y. Liang and G. B. B. M. Sutherland, *J. Polym. Sci.*, **XXII**, 227 (1956).
- [23] S.R. Ahmed, S. B. Ogale, G.C. Papaefthymiou, R. Armes, P. Kofinas, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1616 (2002).