

# Desarrollo de un nanocompósito magnético con matriz de poliamida

Sugeheydy Carranza, Moisés Hinojosa, Virgilio González

Facultad de ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, San Nicolás de los Garza, N.L., México.  
sugeheydy.carranzabr@uanl.edu.mx

Recibido 21 de Febrero de 2012, aceptado 16 de Marzo de 2012

## Resumen

La presente investigación reporta la síntesis de óxidos de hierro mediante coprecipitación química, dispersos en una matriz de nylon. Se obtuvieron cuatro nanocompuestos con contenidos de óxido de hierro de 6, 12, 17 y 23 % peso. Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo (FTIR), espectroscopía UV-Vis, análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X. El análisis espectroscópico demostró una interacción entre el grupo amida del nylon y el material cerámico. Esta interacción llega a ser más evidente conforme se incrementa la concentración de óxidos de hierro. Las nanopartículas obtenidas fueron de ferrihidrita con un tamaño de partícula entre 5 y 9 nm y una estrecha distribución en el tamaño.

## 1. Introducción

Los materiales nanocompuestos han sido estudiados extensivamente, principalmente para mejorar sus propiedades físicas. Nanocompuesto se refiere a los materiales que consisten de al menos una fase dispersa en otra llamada matriz formando así una red tridimensional, donde las materiales nanométricos son generalmente la fase policristalina del material. Una reducción del tamaño de partícula puede definitivamente promover la densificación de materiales compósitos y policristalinos.

Para obtener como producto final una partícula con tamaño reducido, es necesaria la estabilización del tamaño deseado, debido a ello, se han utilizado diversos disolventes orgánicos, así como matrices poliméricas para inhibir el crecimiento de la partícula, lo cual le confiere propiedades únicas (eléctricas, ópticas, magnéticas, catalíticas, mecánicas), y son por lo tanto de extenso interés científico y tecnológico.[1-4] Algunos ejemplos son carbonato de calcio en matriz de alcohol polivinílico [5], nanopartículas de  $Fe_3O_4$  en matriz de copolímero de estireno – divinilbenceno [6], nanopartículas de Fe y aleación Fe – Co en polietileno [7], entre otras.

Recientemente se ha manifestado gran interés en las nanopartículas de óxido de hierro, no sólo por sus propiedades fundamentales causadas por sus multivalentes estados de oxidación, abundante polimorfismo y cambios polimorfos en nanofase, sino también por sus aplicaciones tecnológicas [8]. La ventaja de utilizar nanopartículas de óxido de hierro radica en su estabilidad química, en contraste con las nanopartículas de hierro puro, comúnmente utilizadas.

Debido a la importancia que tienen los materiales compósitos magnéticos, especialmente superparamagnéticos, ya sea desde aplicaciones médicas, pasando por tratamiento de tierras y aguas contaminadas hasta dispositivos electromagnéticos y teniendo como experiencia en nuestros laboratorios la preparación de nanocompuestos de magnetita quitosán

y sabiendo de la capacidad de las poliamidas para formar puentes hidrógeno, se planteó el desarrollo de un nuevo material nanocompuesto de óxido de hierro en matriz de poliamida 6.

## 2. Experimentación

Se prepararon disoluciones de: cloruros de hierro II en ácido fórmico, cloruro de hierro III en agua destilada de acuerdo a composiciones estequiométricas (ec.1) y nylon 6 en ácido fórmico en composiciones de nylon 6 a óxido de hierro deseada (Ny94%-FO6%, Ny88%-FO12%, Ny83%-FO17%, Ny77%-FO23%), las cuales se mezclaron, obteniendo así una sola disolución de cloruros de hierro y nylon 6 en ácido fórmico – agua destilada.



Las disoluciones se dejaron secar a temperatura ambiente hasta obtener una película rígida, la cual fue lavada con agua destilada. Finalmente se añadió una disolución de NaOH 5M a las películas secas. Se dejó reaccionar por 2 h y la película final obtenida se lavó con agua destilada y secó a 60 °C hasta peso constante. Las películas obtenidas se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante.

## 3. Resultados y Discusión

Con la finalidad de conocer la estabilidad térmica y el contenido de sólidos relativos al polímero y material orgánico, se realizó un análisis termogravimétrico. En la figura 1 se muestran los termogramas correspondientes a cada una de las muestras con diferentes contenidos de FO, incluyendo al correspondiente al nylon puro. Las muestras en forma de polvo se calentaron en atmósfera de aire con una rapidez de flujo de 50.0 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10.0°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000.0°C, manteniendo esta última por un tiempo de 10.0 min.

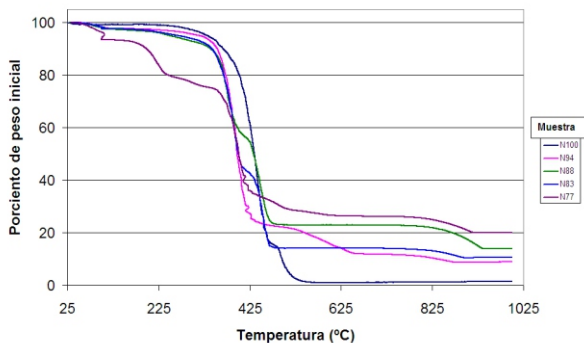


Figura 1. Termogramas obtenidos en un intervalo de 25° a 1000°C bajo una atmósfera de aire.

En primer término observamos que a excepción de la muestra con mayor contenido de FO (23%), todas las curvas son parecidas, además, no se aprecian diferencias considerables en la temperatura inicial de degradación (aproximadamente 290°C), lo cual indica que el óxido de hierro formado no cataliza la degradación.

Se realizó un análisis por espectroscopía de infrarrojo para identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales de cada uno de los constituyentes del material, así como los corrimientos de banda debido a las interacciones entre ellos. En la figuras 2 y 3 se muestran los espectros de infrarrojo de las diferentes mezclas de nylon y material magnético, para poder apreciar los corrimientos de las bandas se amplificaron los espectros en las regiones: a) entre 3150 y 3450  $\text{cm}^{-1}$  para analizar la banda de estiramiento N-H (fig.2) y entre 1400 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  para el análisis de la banda amida I (fig.3).

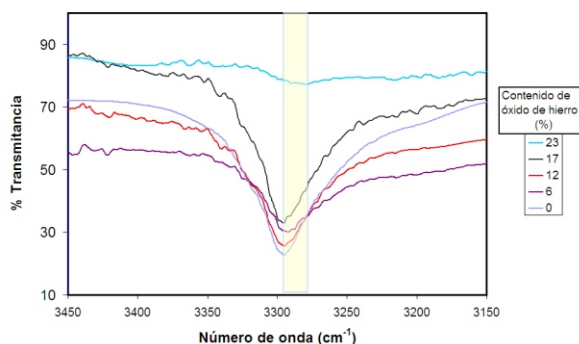


Figura 2. Espectro de infrarrojo de muestras nylon6/FO en el intervalo de número de onda correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo N-H.

En la figura 2 se observa un corrimiento de la banda N-H de aproximadamente 17  $\text{cm}^{-1}$  hacia menores números de onda, lo cual significa menor energía de vibración, posiblemente debilitados al interactuar con los grupos funcionales de la superficie de las partículas de óxido de hierro.

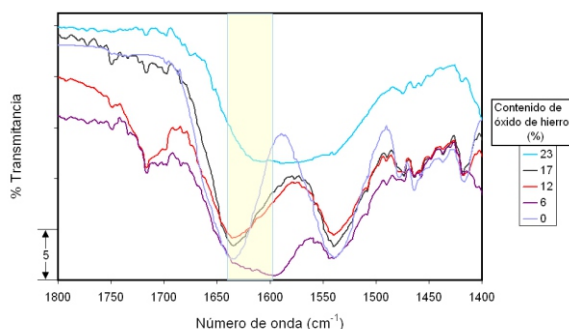


Figura 3. Espectros de infrarrojo de muestras nylon/FO en el intervalo de número de onda correspondiente a la banda amida I

En la figura 3 se muestra el intervalo de los espectros en FTIR en el que se observan las bandas amida I y II. El corrimiento a menores frecuencias de las bandas de los grupos carbonilo (amida I), también muestran, (aún mas claramente que la banda de estiramiento N-H), un corrimiento a menores energías, confirmando los cambios de interacciones de los puentes de hidrógeno, posiblemente al interactuar con la superficie de las partículas de óxido de hierro.

La figura 4 muestra los patrones de difracción obtenidos a partir de las muestras sintetizadas. Las reflexiones tienen posiciones equiparables a las reportadas en la literatura para la ferrihidrita, identificando principalmente los planos [110], [112], [113], [114] y [300] como se muestra en la figura 5. Estos resultados nos permiten concluir que el óxido de hierro formado en la reacción es ferrihidrita.

Utilizando la ecuación de Scherrer es posible determinar el tamaño medio de los dominios cristalinos (ecuación 1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ecuación 1}$$

Donde D es el tamaño medio del dominio cristalino, K se conoce como el factor de Scherrer ( $K=0.89$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  se refiere al ancho medio del pico ( respecto al máximo), y  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente al pico, en nuestro caso correspondiente a la reflexión [110]. En la tabla 1 se muestra el cálculo del tamaño de dominio cristalino para cada muestra.

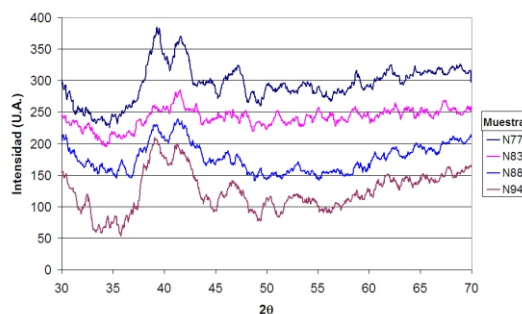


Figura 4. Difractogramas de rayos – X de los compósitos con diferentes concentraciones de óxidos de hierro.

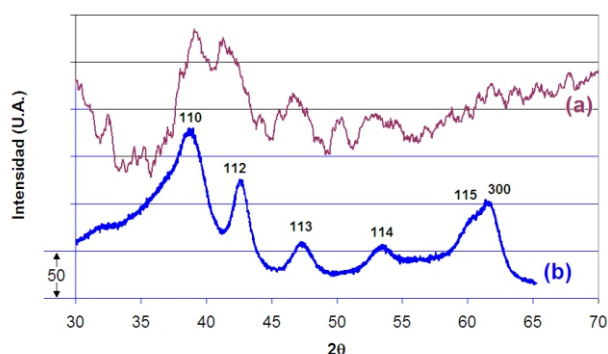


Figura 5. Difractograma de rayos-X de la ferrihidrita a) experimental de la muestra N94 y b) reportado en la literatura [60].

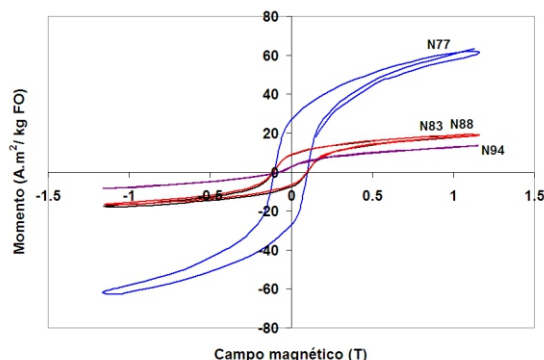


Figura 6. Curvas de histéresis obtenidas a partir de las muestras de diferentes concentraciones

Tabla 1. Tamaños de los dominios cristalinos calculados utilizando la ecuación de Scherrer.

Muestra	D (nm)
N77	7.7
N83	6.6
N88	6.5
N94	8.4

Cuando una partícula de múltiples dominios se magnetiza hasta la saturación aplicando un campo magnético externo, la energía de interacción magnetostática entre los momentos magnéticos de los cristales es tan intensa que una vez eliminado dicho campo, estos tienden a girar y desorientarse, esta orientación resultante es llamada remanencia.

La figura 6 muestra las curvas de histéresis obtenidas, en las cuales se observa que para la muestra con un 94% de nylon y 6% de óxidos de hierro, no hay remanencia ni coercitividad, lo cual indica que se ha obtenido un material con un solo dominio magnético. En las muestras con concentraciones de óxido de hierro de 23%, 17% y 12% respectivamente es posible observar remanencia y coercitividad por lo que suponemos que se obtuvieron partículas con más de un dominio magnético.

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron cuatro nanocompósitos estables, con contenidos de óxido de hierro de 23, 17, 12 y 6% en peso; estos contenidos fueron ratificados mediante TGA.

La espectroscopia de infrarrojo demostró que en los nanocompósitos, hay una interacción entre la el grupo amida del nylon 6 y el material cerámico. Esta interacción se hace más evidente al incrementar el contenido de óxidos de hierro.

Las nanopartículas formadas fueron de ferrihidrita con tamaños mayores que 5 nm y menores que 9 nm, con una distribución de partículas estrecha.

Los materiales desarrollados tienen un comportamiento ferrimagnético con una dureza magnética que disminuye conforme disminuye el contenido de ferrihidrita.

En general se puede concluir que es posible obtener nanocompósitos de hasta 23 % de ferrihidrita en nylon 6, donde gracias a las interacciones químicas entre los componentes, se obtiene un material ferrimagnético con tamaños de partícula inferiores a 9 nm, pudiendo controlar el carácter magnético mediante la composición de los mismos.

#### 5. Referencias

- Rabelo, D.; Lima, E. C. D.; Reis, A. C.; *Nano Letters* 2001, Vol. 1, No. 2; 105-108.
- Woo, K.; Hong, J.; Choi, S.; Lee, H.; *American Chemical Society*, 2004.
- Sherman, R.; Ford, W.; *Langmuir* 2005, 21, 5218-5222
- Kyung, D.; Mikhaylova, M.; *Chem. Mater.* 2003, 15, 4343-4351
- Ajikumar, P.; Lankshinarayanan, R.; Valiyaveetil, S.; *Crystal Growth & Design* 2004, vol 4, No 2, 331-335.
- Skaff, H.; Sill, K.; Emrick, T.; *J. AM. CHEM. SOC.* 2004, 126, 11322-11325
- White, M. A.; *Properties of materials*; Oxford University Press, 1999.
- Sousa, M.; Tourinho, F.; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 1168-1175