



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO.  
CAMPUS GUANAJUATO.  
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y  
EXACTAS.**

**Tesis para obtener el grado de:**

**Maestro en Ingeniería Química (Integración de Procesos)**

**“Aplicación de ferritas tipo espinela para el desarrollo de  
un composito de matriz de poliuretano”**

**Presenta:**

**I.Q. Miguel Ángel Martínez Moreno.**

**Directores de Tesis:**

**Dra. Rosalba Fuentes Ramírez. Dra. María del Rosario Galindo González.**

**Dr. David Contreras López.**

**Comité de Sinodales:**

**Dr. Zeferino Gamiño Arroyo**

**Dra. Adriana Medina Ramírez.**

**Dr. Raúl Carrera Cerritos**

**Dr. Merced Martínez.**

**Abril 2021.**

***El conocimiento hace sufrir y aquel que hace crecer su conocimiento hace  
crecer también su sufrimiento.***

-Umberto Eco.

# Agradecimientos

---

Primero, a Dios. Por todas las bondades y bendiciones que no merezco y que me ha otorgado, por el don de la vida y el permitirme cumplir todos mis objetivos. A mi Señor Jesucristo, por ser el motor que me impulsa día a día a seguir adelante, por haberme llamado un día a seguirlo, pues sin Él nada de esto sería posible.

A mis padres, Efrén Martínez y Ma. Luiza Moreno, por su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida, hasta el día de hoy. A mis hermanos Daniel y Daira Laura, por su fraternidad y cariño en este camino llamado vida. Al amor que me ha acompañado todos mis años de estudio, Andrea Carolina, gracias por siempre estar a mi lado, en las alegrías y las penas.

A mi Alma Mater, la Universidad de Guanajuato, por todo ser parte de mi formación académica, por hacerme crecer humanamente y darme la oportunidad de acercarme a la investigación.

A la Dra. Rosalba Fuentes, pues sin conocerme del todo, me aceptó como su estudiante para realizar esta investigación, gracias por haber confiado en mí, por el conocimiento brindado, por las dudas aclaradas, la orientación y apoyo que siempre me brindó.

Al Dr. David Contreras, quien fue el que me mostró el camino y gusto por la investigación, quien acrecentó mi interés por los polímeros, gracias porque fue quien me otorgó la primera oportunidad de colaborar en la investigación; por compartir siempre su valioso conocimiento y amistad, por motivarme a realizar los estudios de maestría.

A la Dra. Rosario Galindo, de quien tengo tanta admiración por su trabajo, gracias por ilustrarme con el amplio conocimiento que posee, por resolver siempre mis dudas, pero sobre todo gracias por enseñarme que los ingenieros químicos también podemos realizar investigación en los laboratorios.

Gracias a los tres, pues el aporte de cada uno fue muy valioso y se complementó para que todo esto fuera posible.

A todos mis amigos. A mis amigos y compañeros de licenciatura y maestría, gracias por el apoyo y las aventuras vividas. Pero en especial a Omar Sotelo y David Ponce, con quienes he formado una amistad inquebrantable desde hace años, gracias por estar siempre. A Omar por haber participado en este proyecto proporcionando el microscopio para el análisis de las espumas y las fotografías de las mismas.

Gracias al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada durante todo el periodo de Maestría.

# Dedicatorias.

---

Todo este trabajo al igual que todas las cosas buenas que realizo, las dedico a Dios.

A mi familia, como agradecimiento de todo lo que me han otorgado. Sin ellos todo esto no sería posible.

A mis abuela Romana López (QDP) y Julia Valderrama (QDP), a quienes extraño mucho y recordaré todos los días de mi vida. Un abrazo hasta el cielo.

# **INDICE.**

# Acrónimos.

---

ADN -- Ácido desoxirribonucleico.  
CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O -- Cloruro de cobalto (II) hexahidratado  
CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -- Ferrita de cobalto  
CTAB -- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio  
EDS -- Espectrometría de dispersión de energía de rayos X  
EM -- Ondas Electromagnéticas  
F<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -- Magnetita  
Fe(OH)<sub>3</sub> -- Hidróxido de hierro (III)  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- Óxido de hierro (III)  
FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O -- Cloruro de hierro (II) tetrahidratado  
FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O -- Cloruro de hierro (III) hexahidratado  
FeO -- Óxido de hierro (II)  
Me(OH)<sub>2</sub> -- Hidróxido de metal divalente.  
Me<sub>8</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>32</sub> -- Estructura espinela desarrollada.  
MeB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -- Estructura de espinela.  
MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -- Espinela  
NaOH -- Hidróxido de sodio  
NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O -- Cloruro de níquel (II) hexahidratado  
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -- Ferrita de níquel  
PEG -- Óxido de etileno o polietilenglicol  
pH -- Potencial de hidrógeno  
PMDI -- Polietilen difenil  
PPG -- Óxido de propileno o propilenglicol  
PU -- Poliuretano  
PUF -- Espuma de poliuretano  
RIM -- Inyección reactiva  
SEM -- Microscopía Electrónica de Barrido  
TDI -- Tolueno diisocianato  
TEM -- Microscopía Electrónica de Transmisión.  
TPU -- Poliuretano termoplástico  
WPU -- Poliuretano base acuosa  
XRD -- Difracción de Rayos X  
α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- Hematita

# Lista de Figuras.

---

<b>Figura 1.1. Celda unitaria en la ferrita espinela</b>	04
<b>Figura 1.2. Iones ocupados en la celda unitaria</b>	04
<b>Figura 1.3. Cati3n ocupando un sitio tetra3drico</b>	05
<b>Figura 1.4. Cati3n ocupando un sitio octa3drico</b>	05
<b>Figura 1.5. Estructura espinela c3bica normal (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).</b>	05
<b>Figura 1.6. Sitios tetra3dricos de la espinela c3bica normal.</b>	05
<b>Figura 1.7. Sitios octa3dricos de la espinela c3bica normal.</b>	06
<b>Figura 1.8. Espinela c3bica inversa (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).</b>	06
<b>Figura 1.9. Espinela c3bica inversa, cationes divalentes ocupando la mitad de los sitios octa3dricos.</b>	06
<b>Figura 1.10. Espinela c3bica inversa, cationes trivalentes en los sitios tetra3dricos.</b>	06
<b>Figura 1.11. Orientaci3n de los momentos magn3ticos en la espinela normal (derecha) y la espinela inversa (izquierda).</b>	08
<b>Figura 1.12. Estructura de la magnetita.</b>	10
<b>Figura 1.13. Estructura de la ferrita de cobalto.</b>	10
<b>Figura 1.14. S3ntesis de ferritas (magnetita) por coprecipitaci3n.</b>	17
<b>Figura 1.15. Estructura del grupo uretano.</b>	21
<b>Figura 1.16. Estructura resonante del grupo isocianato.</b>	22
<b>Figura 1.17. Estructura de polioles. En orden descendente: poli3ter, poli3ster, policarbonato y poliol de polibutadieno.</b>	25
<b>Figura 1.18. Diisocianatos m3s comunes.</b>	26
<b>Figura 1.19. S3ntesis de elast3meros de poliuretano por el m3todo One Shot.</b>	30
<b>Figura 1.20. Morfolog3a de la separaci3n de fases.</b>	32
<b>Figura 1.21. Mercado global del poliuretano.</b>	36
<b>Figura 1.22. Consumo global de poliuretano en 2016.</b>	36
<b>Figura 3.1. S3ntesis de ferritas.</b>	46
<b>Figura 3.2. Nanopart3culas obtenidas.</b>	46
<b>Figura 3.3. Diagrama del proceso para la s3ntesis de ferritas por coprecipitaci3n.</b>	47
<b>Figura 3.4. Esquema del equipo SEM.</b>	49
<b>Figura 3.5. Medici3n de masa de las nanopart3culas.</b>	51
<b>Figura 3.6. Medici3n de masa del poliol.</b>	51
<b>Figura 3.7. Adici3n de las nanopart3culas.</b>	51
<b>Figura 3.8. Mezcla poliol-nanopart3culas.</b>	52
<b>Figura 3.9. Adici3n del isocianato.</b>	52
<b>Figura 3.10. Proceso de mezclado.</b>	52
<b>Figura 3.11. Adici3n en el molde.</b>	52
<b>Figura 3.12. Remoci3n del composito.</b>	52
<b>Figura 3.13. Medici3n de la masa del composito.</b>	52
<b>Figura 3.14. Muestra a presi3n atmosf3rica.</b>	53
<b>Figura 3.15. Muestra bajo presi3n.</b>	53
<b>Figura 3.16. Espumas en prueba de absorci3n de agua.</b>	54
<b>Figura 3.17. Muestra para an3lisis de la espuma.</b>	55
<b>Figura 3.18. M3quina universal para pruebas de tensi3n.</b>	56
<b>Figura 3.19. Prueba de tensi3n.</b>	56
<b>Figura 3.20. Dur3metro digital port3til.</b>	57
<b>Figura 3.21. Adici3n de composito en l3minas.</b>	58
<b>Figura 3.22. Sistema trabajado para pruebas de conductividad.</b>	58

<b>Figura 4.1. Nanopartículas obtenidas.</b>	60
<b>Figura 4.2. DRX de la magnetita.</b>	61
<b>Figura 4.3. DRX de la ferrita de cobalto.</b>	61
<b>Figura 4.4. DRX de la ferrita de níquel.</b>	61
<b>Figura 4.5. Micrografía de la magnetita.</b>	63
<b>Figura 4.6. Micrografía de la ferrita de cobalto.</b>	63
<b>Figura 4.7. Micrografía de la ferrita de níquel.</b>	63
<b>Figura 4.8. Espectro EDS de la magnetita.</b>	64
<b>Figura 4.9. Espectro EDS de la ferrita de cobalto.</b>	64
<b>Figura 4.10. Espectro EDS de la ferrita de níquel.</b>	64
<b>Figura 4.11. Poliuretano con 0% de NPS.</b>	65
<b>Figura 4.12. Compositos de magnetita. Arriba izquierda al 0.1%, arriba derecha al 0.3%, abajo izquierda al 0.5%, abajo derecha al 1.00%.</b>	66
<b>Figura 4.13. Compositos de ferrita de cobalto. Arriba izquierda al 0.1%, arriba derecha al 0.3%, abajo izquierda al 0.5%, abajo derecha al 1.00%.</b>	67
<b>Figura 4.14. Compositos de ferrita de níquel. Arriba izquierda al 0.5%, arriba derecha al 0.1%, abajo izquierda al 1.0%, abajo derecha al 0.3%.</b>	68
<b>Figura 4.15. Espumas después de la exposición en agua.</b>	73
<b>Figura 4.16. Espumas después del secado a 80°C.</b>	73
<b>Figura 4.17. Interior de la PUF a presión atmosférica.</b>	73
<b>Figura 4.18. Interior de la PUF bajo presión.</b>	73
<b>Figura 4.19. Interior de PUF-magnetita a 0.1%</b>	74
<b>Figura 4.20. Interior de PUF-magnetita a 0.3%.</b>	74
<b>Figura 4.21. Interior de PUF-magnetita a 0.5%.</b>	74
<b>Figura 4.22. Interior de PUF-magnetita a 1.0%.</b>	74
<b>Figura 4.23. Interior de PUF-ferrita de cobalto al 0.1%.</b>	75
<b>Figura 4.24. Interior de PUF-ferrita de cobalto al 0.3%.</b>	75
<b>Figura 4.25. Interior de PUF-ferrita de cobalto al 0.5%.</b>	76
<b>Figura 4.26. Interior de PUF-ferrita de cobalto al 1.0%.</b>	76
<b>Figura 4.27. Exterior de PUF-ferrita de cobalto al 0.3%.</b>	77
<b>Figura 4.28. Exterior de PUF-ferrita de cobalto al 0.5%.</b>	77
<b>Figura 4.29. Exterior de PUF-ferrita de cobalto al 1.0%.</b>	77
<b>Figura 4.30. Ensayo de tensión de la magnetita.</b>	78
<b>Figura 4.31. Ensayo de tensión de la ferrita de cobalto.</b>	78
<b>Figura 4.32. Ensayo de tensión de la ferrita de níquel.</b>	78
<b>Figura 4.33. Ensayo de tensión de PUF-nanopartículas al 0.1%.</b>	79
<b>Figura 4.34. Ensayo de tensión de PUF-nanopartículas al 0.3%.</b>	79
<b>Figura 4.35. Ensayo de tensión de PUF-nanopartículas al 0.5%.</b>	79
<b>Figura 4.36. Ensayo de tensión de PUF-nanopartículas al 1.0%.</b>	79
<b>Figura 4.37. Láminas recubiertas de magnetita (izquierda), ferrita de cobalto (centro) y ferrita de níquel (derecha).</b>	84
<b>Figura 4.38. EIS de lámina y lámina recubierta de PU.</b>	86
<b>Figura 4.39. EIS PU-magnetita.</b>	86
<b>Figura 4.40. EIS PU-ferrita de cobalto.</b>	86
<b>Figura 4.41. EIS PU-ferrita de níquel.</b>	86
<b>Figura 4.42. EIS PU-NP's al 0.1%.</b>	88
<b>Figura 4.43. EIS PU-NP's al 0.3%.</b>	88
<b>Figura 4.44. EIS PU-NP's al 0.5%.</b>	88
<b>Figura 4.45. EIS PU-NP's al 1.0%.</b>	88

<b>Figura 4.46. EIS de lámina y lámina recubierta de PU después de la exposición al medio salino.</b>	91
<b>Figura 4.47. EIS de PU-magnetita después de la exposición al medio salino.</b>	91
<b>Figura 4.48. EIS de PU-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> después de la exposición al medio salino.</b>	91
<b>Figura 4.49. EIS de PU-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> después de la exposición al medio salino.</b>	91
<b>Figura 4.50. EIS de PU-NP's al 0.1% después de la exposición al medio salino.</b>	94
<b>Figura 4.51. EIS de PU-NP's al 0.3% después de la exposición al medio salino.</b>	94
<b>Figura 4.52. EIS de PU-NP's al 0.5% después de la exposición al medio salino.</b>	94
<b>Figura 4.53. EIS de PU-NP's al 1.0% después de la exposición al medio salino.</b>	94
<b>Figura 6.1. Constancia de participación en congreso.</b>	100
<b>Figura 6.2. Artículo publicado.</b>	101

## Lista de Reacciones y Ecuaciones.

---

<i>Reacción 1.1. Reacción general de formación de ferritas por coprecipitación.</i>	17
<i>Reacción 1.2. Síntesis de poliuretano.</i>	22
<i>Reacción 3.1. Reacción de formación de magnetita.</i>	43
<i>Reacción 3.2. Reacción de formación de ferrita de Cobalto.</i>	43
<i>Reacción 3.3. Reacción de formación de ferrita de Níquel.</i>	44
<i>Ecuación 3.1. Modelo de Bragg.</i>	48
<i>Ecuación 3.2. Ecuación de Scherrer.</i>	48
<i>Ecuación 3.3. Cálculo de la densidad del material.</i>	53
<i>Ecuación 3.4. Cálculo del porcentaje de absorción de agua.</i>	54
<i>Ecuación 4.1. Porcentaje de masa perdido.</i>	71

## Lista de Tablas.

---

<b>Tabla 3.1. Cantidades de reactivos a utilizar durante la síntesis.</b>	45
<b>Tabla 3.2. Cantidades de reactivos utilizadas por compuesto.</b>	51
<b>Tabla 4.1. Tamaño medio del cristal.</b>	61
<b>Tabla 4.2. Compositos PUF con magnetita.</b>	65
<b>Tabla 4.3. Compositos PUF con ferrita de cobalto.</b>	66
<b>Tabla 4.4. Compositos PUF con ferrita de níquel.</b>	67
<b>Tabla 4.5. Densidad del poliuretano.</b>	68
<b>Tabla 4.6. Resultados de densidad para PUF-magnetita.</b>	69
<b>Tabla 4.7. Resultados de densidad para PUF-ferrita de cobalto.</b>	69
<b>Tabla 4.8. Resultados de absorción de agua para PUF.</b>	70
<b>Tabla 4.9. Resultados de absorción de agua para PUF-magnetita.</b>	70
<b>Tabla 4.10. Resultados de absorción de agua para PUF-ferrita de cobalto.</b>	70
<b>Tabla 4.11. Resultados de pérdida de masa para PUF.</b>	71
<b>Tabla 4.12. Resultados de pérdida de masa para PUF-magnetita.</b>	71
<b>Tabla 4.13. Resultados de pérdida de masa para PUF-ferrita de cobalto.</b>	72
<b>Tabla 4.14. Dureza medida para PUF-magnetita.</b>	82
<b>Tabla 4.15. Dureza medida para PUF-ferrita de cobalto.</b>	83
<b>Tabla 4.16. Dureza medida para PUF-ferrita de níquel.</b>	83
<b>Tabla 4.17. Masas de recubrimiento del PUF-magnetita.</b>	84
<b>Tabla 4.18. Masas de recubrimiento del PUF-ferrita de cobalto.</b>	85
<b>Tabla 4.19. Masas de recubrimiento del PUF-ferrita de níquel.</b>	85

# Resumen.

---

En el presente trabajo se sintetizaron tres tipos de nanopartículas de ferrita por el método de coprecipitación; magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel, utilizando cloruros como precursores de los compuestos. Éstas se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). Las caracterizaciones se llevaron a cabo para determinar el tamaño de las nanopartículas y la composición de las muestras sintetizadas.

Las ferritas se utilizaron para la elaboración de compositos, en los que la matriz utilizada fue poliuretano tipo piel. El poliuretano se fabricó a partir del isocianato y polioliol sin adición de catalizador, bajo mezclado mecánico a temperatura ambiente.

Se prepararon probetas utilizando las tres ferritas sintetizadas en distintos porcentajes en masa (0.1%, 0.3%, 0.5% y 1.0%) y se determinó la densidad, porcentaje de absorción de agua, estabilidad a temperatura elevada y se analizó si existían pérdidas del material después de la exposición al agua y las altas temperaturas. Con ayuda de un microscopio Amszoom se observó el interior de los compositos para analizar la distribución de cada nanopartícula a los distintos porcentajes.

Para las pruebas mecánicas se fabricaron probetas planas con las dimensiones según la norma ASTM E 8-79, en los porcentajes en masa ya mencionados, y con ayuda de una máquina universal Autograph Shimadzu se realizaron ensayos de tensión donde el material se somete a una carga axial, los datos se obtuvieron en el software Trapezium y con ayuda de Jupyter Notebook se graficaron los datos para su interpretación. La dureza de los compositos se determinó con ayuda de un probador de dureza digital portátil marca phase II Model PHT-2500.

Para las pruebas de conductividad y corrosión se aplicaron recubrimientos en láminas de acero inoxidable con dimensiones de 3 cm x 1 cm y con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) realizada con un potencióstato galvanostato Biologic SP 150, con el software EC-Lab se obtuvieron los datos que se graficaron en Jupyter Notebook para su interpretación. En las pruebas de corrosión hubo una exposición de las muestras a una solución al 5% de NaCl durante 100 h antes de realizar la técnica. Se encontró que todos los compositos adquirieron mejoras en alguna de sus características al agregar cualquiera de las ferritas en comparación con el poliuretano sin nanopartículas.

Acrónimos	I
Lista de Figuras	II
Lista de Reacciones y Ecuaciones	V
Lista de Tablas	VI
Resumen	VII
1. Conceptos y Antecedentes	01
1.1. Antecedentes	02
1.2. Ferritas espinela	03
1.2.1. Estructura de espinela	04
1.2.2. Propiedades (Nanoferritas)	07
1.2.3. Usos y aplicaciones	09
1.2.4. Métodos de síntesis	11
a. Métodos secos	11
b. Métodos húmedos	13
Coprecipitación	17
1.3. Poliuretano	20
1.3.1. Historia	20
1.3.2. Componentes	21
1.3.3. Síntesis	29
a. Síntesis one shot	30
b. Método del prepolímero	30
1.3.4. Estructura segmentada	31
1.3.5. Tipos de poliuretano	33
1.3.6. Usos y aplicaciones	35
1.3.7. Materiales con absorción de microondas	37
2. Enfoque General	39
2.1. Planteamiento del problema	40
2.2. Justificación	40
2.3. Objetivos	41
2.3.1. Objetivo General	41
2.3.2. Objetivos Específicos	41
2.4. Hipótesis	41
3. Metodología	42
3.1. Síntesis de nanopartículas magnéticas	43
3.2. Técnicas de caracterización	47
3.2.1. Difracción de Rayos X (XDR)	47
3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	48
3.2.3. Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en Energía (EDS)	50
3.3. Síntesis de poliuretano tipo piel	50
3.3.1. Cálculos previos	50
3.3.2. Elaboración de compositos	51
3.4. Determinación de propiedades físicas	53
3.4.1. Determinación de la densidad	53
3.4.2. Absorción de agua	54
3.4.3. Análisis de la espuma	54
3.5. Determinación de propiedades mecánicas	55
3.5.1. Prueba de tensión	55
3.5.2. Prueba de dureza	56
3.6. Conductividad y corrosión.	57
4. Análisis de los resultados	59
4.1. Nanopartículas obtenidas	60

4.2.	Técnicas de caracterización	60
4.2.1.	Difracción de Rayos X (XRD)	60
4.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	62
4.2.3.	Espectroscopía de rayos X por Dispersión en Energía (EDS)	64
4.3.	Poliuretano obtenido	65
4.4.	Compositos obtenidos	65
4.5.	Determinación de propiedades físicas	68
4.5.1.	Determinación de la densidad	68
4.5.2.	Absorción de agua	70
4.5.3.	Análisis de la distribución de las nanopartículas en la espuma	73
4.6.	Determinación de propiedades mecánicas	78
4.6.1.	Prueba de tensión	78
4.6.2.	Prueba de dureza	82
4.7.	Conductividad y corrosión	84
5.	Conclusiones y trabajo a futuro	96
5.1.	Conclusiones	97
5.2.	Trabajo a Futuro	98
6.	Trabajo generado	99
6.1.	Presentación Congreso CONIMI 2020	100
6.2.	Artículo	101
7.	Bibliografía	102



# **CAPÍTULO 1: CONCEPTOS Y ANTECEDENTES.**

## **1.1. ANTECEDENTES.**

Como antecedentes al trabajo realizado, se pueden referir algunos trabajos donde se han elaborado distintas ferritas para la elaboración de composites, utilizando una matriz polimérica como lo es el poliuretano u otros polímeros, pues gracias a las propiedades magnéticas que presentan las nanopartículas de ferrita, además de la excelente estabilidad química, estabilidad térmica y dureza mecánica, se han utilizado estas ferritas en matrices poliméricas tanto en el desarrollo de composites magnéticos como en recubrimientos [1-5]. Por otra parte, se han utilizado como pigmentos debido a su resistencia en altas temperaturas [6]. Así mismo en el área de las telecomunicaciones y en recubrimientos para aviones y misiles debido a la absorción de la radiación electromagnética en el rango de las microondas [7-9]. Otros composites magnéticos que se han fabricado a base de poliuretano con nanopartículas magnéticas se han utilizado para estudios de conductividad térmica y eléctrica y en materiales con recuperación de la memoria de forma [1, 10, 11].

En las investigaciones sobre los materiales adecuados para los recubrimientos se ha informado que los poliuretanos tienen potencial para elaboración de pinturas y materiales de revestimiento de superficies. En algunos casos se ha utilizado nitrógeno, halógenos o fósforo para revestimientos retardante de llama. Incluso se han elaborado pinturas con absorción de microondas utilizando poliuretano [12, 13].

Los WPU se han incorporado también en textiles pues favorecen el uso como agentes de acabado, incluyen permeabilidad, resistencia a la abrasión y suavidad, además de que las dispersiones de WPU sirven como agentes de acabado de tinte. Las dispersiones de poliuretano también son adecuadas en el uso como resinas para recubrimientos plásticos que deben satisfacer ciertos requisitos como la estabilidad climática, resistencia química y a los solventes en combinación con buenas propiedades mecánicas que no afecten el desempeño de los materiales [12, 14].

Las espinelas y hexaferritas se han usado para amortiguar la energía de microondas, en especial las hexaferritas de bario que han sido ampliamente estudiadas por su estabilidad química, magnetización y bajo costo, también se sabe de algunos estudios sobre ferrita de cobalto para estos fines [7, 9, 13, 15]. Dichos materiales absorbentes de Radar han sido utilizados en pinturas para aviones de la fuerza aérea como el F-117 y B-2 que son imperceptibles para los radares, la pintura de estos tiene la capacidad de absorber la energía emitida por el radar, y la transforma en energía térmica que es disipada con facilidad impidiendo que las señales se reflejen, también existen aplicaciones civiles como

para el aislamiento de cables eléctricos y cabinas de comando para evitar interferencias, en las antenas de transmisión y recepción de telefonía, revestimientos de hornos de microondas para impedir la pérdida de radiación, usos médicos como en los marcapasos y en edificios con material sensible a las interferencias.

## 1.2. FERRITAS ESPINELA.

En los últimos años han sido de gran interés científico y tecnológico con las ferritas tipo espinela por sus diversas aplicaciones en distintas áreas y aunque su auge e interés comenzó en la década de los 1950, el término data de la antigüedad, originalmente la espinela se refería a gemas rojas usadas en la joyería (espinela  $MgAl_2O_4$ ). El término parte de dos posibles orígenes, del griego “*spinós*” significa “chispa”, haciendo alusión al color brillante rojo, también puede derivar del latín “*spina*” que significa “pequeña lanza”, por la forma de los cristales que presenta. En el siglo XVI ya existen escritos acerca de la espinela. Marco Polo hace referencia en su libro de viajes a un mineral precioso rojo “rubí de balas” que es la espinela [16].

Si bien, el mineral  $MgAl_2O_4$  es quien da nombre a una familia de compuestos, la primera ferrita conocida en la antigüedad de acuerdo con datos de la Antigua Grecia es la magnetita ( $F_3O_4$ ), que tenía la posibilidad de presentarse magnetizada de modo natural, por eso entre los siglos XII-XV era conocida como “*Iodysshestone*” piedra guía, la cual era empleada por los marinos para magnetizar los instrumentos de navegación [16, 17].

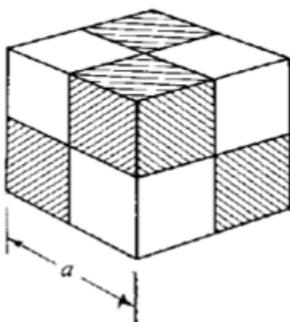
El primer estudio de estos materiales fue hecho por primera vez gracias a Hilpert en 1909 quien preparó ferritas espinela de manganeso, cobre, cobalto, magnesio y zinc, además de intentar con la de bario, calcio y plomo [18]. Aproximadamente 20 años más tarde Forestier comenzó un estudio químico de preparación de varias ferritas y sobre su magnetización [18]. Luego en 1947 Verwey y Heilemann introducen los términos “espinela normal” y “espinela inversa” al observar diferentes configuraciones en el acomodo de los cationes.

A la par del desarrollo científico y tecnológico de estos materiales, en 1959 Feynman anima a los físicos y científicos de distintas disciplinas a investigar los sistemas de dimensiones nanométricas con el fin de obtener propiedades únicas a los materiales que se presentan en esta escala. En particular por su interés e importancia son, las ferritas nanométricas [17].

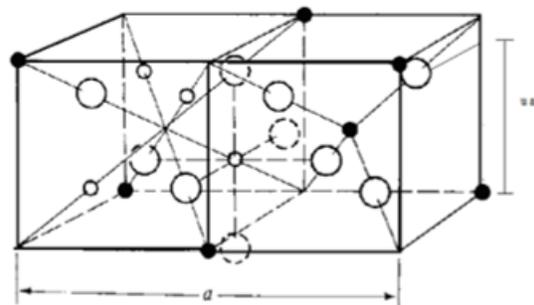
### 1.2.1. ESTRUCTURA DE ESPINELA.

Los compuestos tipo espinela son aquellos que cristalizan en una estructura cúbica con fórmula química  $MeB_2O_4$  donde los iones Me generalmente son cationes divalentes (Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Co) que se encuentran en los sitios tetraédricos y los iones B son cationes trivalentes (Fe, Al, Cr) que se encuentran en los sitios octaédricos. Se trata de una red cúbica de oxígenos centrada en las caras (f.c.c.) y pertenece al grupo espacial  $Fd3m$ . [16, 19, 20] El compuesto que da nombre a los óxidos es la espinela tipo  $MgAl_2O_4$ . Y las ferritas con este tipo de estructura tienen la fórmula  $MeFe_2O_4$ , donde el metal trivalente es sustituido por el átomo de  $Fe^{3+}$ . Cabe señalar que este tipo de estructura fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915, donde la celda unidad contiene 8 moléculas por lo que las ferritas espinela se pueden escribir como  $Me_8Fe_{16}O_{32}$ . Los aniones de oxígeno son los más grandes y forman una red compacta donde aparecen dos tipos de posiciones intersticiales que son ocupadas por los cationes [20].

En cada celda unitaria habrá 96 sitios intersticiales, existen el mismo número de sitios octaédricos como de oxígenos, 32, y dos veces la cantidad de sitios tetraédricos, 64. Pero no todos los sitios pueden ser ocupados, por las repulsiones que existen entre los átomos. Por lo que los cationes  $Me^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  se insertan en un arreglo permitido, llenándose la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y una octava parte de las posiciones tetraédricas restantes, es decir hay 16 sitios octaédricos ocupados y 8 sitios tetraédricos ocupados por celda unitaria [19, 20]. La **Figura 1.1** muestra la celda unidad de la estructura de espinela, mientras que en la **Figura 1.2**, se muestran los iones ocupados en la celda unitaria ( $\bullet$  representa el ion metálico en el sitio tetraédrico,  $\circ$  representa el ion metálico en un sitio octaédrico y  $\bigcirc$  representa el ion de oxígeno).

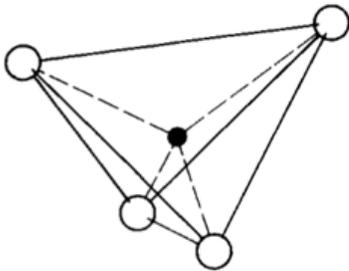


**Figura 1.1. Celda unitaria en la ferrita espinela. [20]**

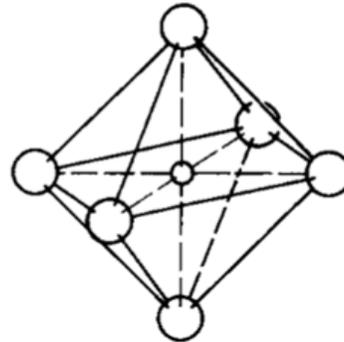


**Figura 1.2. Iones ocupados en la celda unitaria. [20]**

Por lo tanto, cada átomo catión de una conformación tetraédrica tiene 4 iones de oxígenos vecinos tal y como se puede apreciar en la **Figura 1.3**, los cuales estarán posicionados en los vértices del tetraedro, y en el caso donde un catión este en un sitio octaédrico existen 6 iones de oxígenos vecinos (ver **Figura 1.4**), ubicados en la forma de un octaedro regular.



**Figura 1.3. Catión ocupando un sitio tetraédrico. [20]**

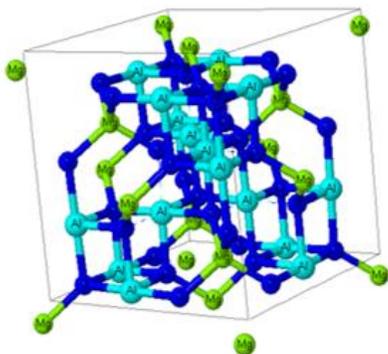


**Figura 1.4. Catión ocupando un sitio octaédrico. [20]**

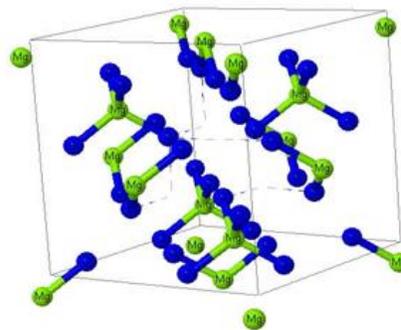
Se asumía que, en las espinelas, el catión divalente  $Me^{2+}$  ocupaba las posiciones de coordinación tetraédricas y que el catión  $B^{3+}$ , los sitios de coordinación octaédricos, lo que dio lugar a lo que se conoció como espinela normal  $(Me)[B_2]O_4$  en donde ( ) indican los sitios tetraédricos y [ ] indica lo sitios octaédricos. En 1947 se introduce el término de espinela inversa  $(B)[MeB]O_4$  la cual es una distribución catiónica alternativa a la normal, que conserva la simetría cúbica [17].

**a. Espinela normal.**

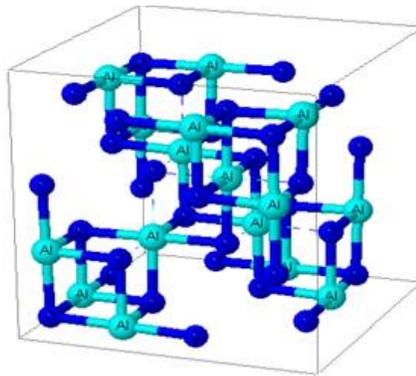
En la espinela normal  $(Me)[B_2]O_4$  (**Figura 1.5**) se caracteriza por tener los 8 cationes divalentes ( $Me^{2+}$ ) en los sitios tetraédricos permitidos (**Figura 1.6**) y los 16 cationes trivalentes ( $B^{3+}=Fe^{3+}$ ) están en los sitios octaédricos permitidos (**Figura 1.7**). [19]



**Figura 1.5. Estructura espinela cúbica normal ( $MgAl_2O_4$ ). [19]**



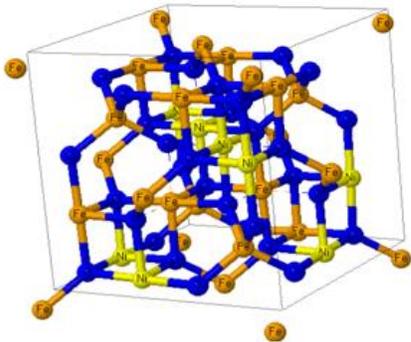
**Figura 1.6. Sitios tetraédricos de la espinela cúbica normal. [19]**



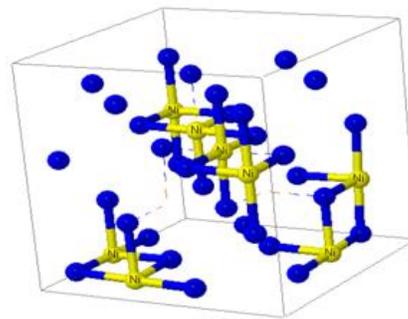
**Figura 1.7. Sitios octaédricos de la espinela cúbica normal. [19]**

**b. Espinela inversa.**

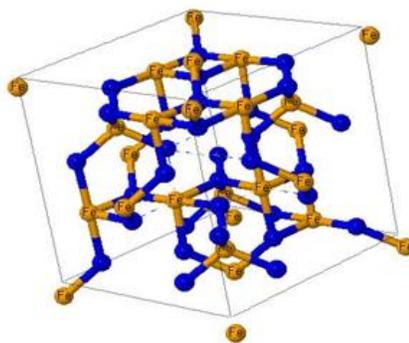
La espinela inversa  $(B)[MeB]O_4$  (**Figura 1.8**) posee los 8 cationes divalentes ( $Me^{2+}$ ) situados en la mitad de los sitios octaédricos permitidos (**Figura 1.9**) mientras que la otra mitad está ocupada por 8 cationes trivalentes ( $B^{3+}=Fe^{3+}$ ) y los otros 8 cationes ocupan los sitios tetraédricos (**Figura 1.10**) [19].



**Figura 1.8. Espinela cúbica inversa ( $NiFe_2O_4$ ) [19]**



**Figura 1.9. Espinela cúbica inversa, cationes divalentes ocupando la mitad de los sitios octaédricos. [19]**



**Figura 1.10. Espinela cúbica inversa, cationes trivalentes en los sitios tetraédricos. [19]**

### c. Espinela mixta.

Existen sistemas particulares en los que, debido a altas temperaturas, los cationes se distribuyen de forma aleatoria ocupando los sitios tetraédricos y octaédricos de forma desordenada. Para cuantificar la situación se utiliza el parámetro  $\lambda$ , llamado factor de inversión, que indica la fracción de sitios tetraédricos ocupados por los cationes  $B^{3+}=Fe^{3+}$ . Si  $\lambda=0$  espinelas normales, si  $\lambda=1$ , espinelas inversas, y si  $0 < \lambda < 1$  se habla de espinelas mixtas. Como ya se mencionó, la distribución de los cationes dependerá de parámetros como la temperatura y el factor de ocupación de los cationes  $Fe^{3+}$  [18, 19].

Otros factores que influyen en el acomodo de los cationes en los sitios A (tetraédricos) y B (octaédricos) son: a) radio iónico: como el sitio tetraédrico es el más pequeño, se espera que los iones más pequeños ocupen dichos sitios. Los iones trivalentes por lo general son más pequeños y por eso se favorece la estructura inversa. b) la configuración electrónica: ciertos iones tienen preferencia especial por cierto entorno. Los iones de  $Zn^{2+}$  prefieren ocupar los sitios tetraédricos donde los orbitales 4s y 5s pueden formar un enlace divalente con los seis electrones del oxígeno.

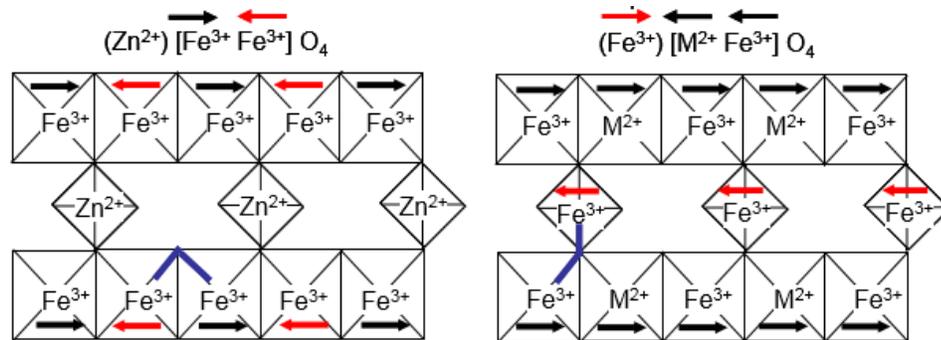
## 1.2.2. PROPIEDADES (NANO-FERRITAS).

En los materiales metálicos y en semiconductores, trabajar en dimensiones nanométricas trae propiedades diferentes a las del material microscópico o macroscópico y a medida que se reducen los tamaños de partícula las propiedades son más notables, entre esos efectos está el confinamiento de electrones, hay manifestación de efectos cuánticos que son notorios en las propiedades magnéticas de estos materiales [21].

El orden magnético que presentan las ferritas en espinela es de origen atómico y obedece a la interacción de canje, propuesta por Heisenberg y Dirac (1926) y ligada al principio de exclusión de Pauli (1925) y las reglas de Hund (1925). Las ferritas que cristalizan como espinela pueden tener la configuración de espinela normal o inversa. Las normales pueden ser antiferromagnéticas si Me es un  $d^{10}$  donde el momento magnético de espín de los cationes en los sitios octaédricos se anulan, pero también pueden ser paramagnéticas. En las ferritas antiferromagnéticas  $(Me^{2+})[Fe_2^{3+}\uparrow\downarrow]O_4$ , donde no hay interacciones entre Me y Fe, la interacción entre los iones Fe es la importante, donde los momentos magnéticos del ion  $Fe^{3+}$  son antiparalelos y no hay un momento magnético neto, aunque el antiferromagnetismo se presenta por debajo de los 9 K (temperatura de Néel), por encima de esa temperatura son paramagnéticas. Las espinelas inversas son

ferrimagnéticas, donde los momentos magnéticos de espín en los sitios tetraédricos están alineados de forma antiparalela a los momentos magnéticos de espín en los sitios octaédricos.

La magnetización total de las ferritas inversas se da por la diferencia de magnetización de los cationes en ambos sitios, donde el momento de  $\text{Fe}^{3+}$  se anula entre sí y no contribuye en la magnetización. Los cationes  $\text{Me}^{2+}$  tienen sus momentos magnéticos alineados en una sola dirección y su momento total es el responsable de la magnetización neta ( $\text{Fe}^{3+}\downarrow$ ) [ $\text{Me}^{2+}\uparrow\text{Fe}^{3+}\downarrow$ ] $\text{O}_4$ . La magnetización de saturación de un material ferrimagnético se calcula a partir de la suma de momentos magnéticos de espín de cada catión  $\text{Me}^{2+}$ . La estructura magnética de las espinelas normal e inversa se pueden observar en la **Figura 1.11** donde se observa la alineación de los momentos magnéticos de cada ion en subredes debido al supercanje. En las ferritas la interacción entre espines no sucede de modo directo, debido a la distancia. La interacción ocurre mediante un mecanismo de canje indirecto propuesto por Zenner (1951) y desarrollado por Anderson y Hasewaga (1955), conocido como interacción de superintercambio o supercanje entre los cationes metálicos vía un ion diamagnético [17, 19, 21].



**Figura 1.11. Orientación de los momentos magnéticos en la espinela normal (derecha) y la espinela inversa (izquierda). [17]**

Las ferritas no tienen las mismas propiedades ni el mismo comportamiento magnético en *bulk* como en nanopartícula, por ejemplo, la ferrita de zinc es antiferromagnética en *bulk* y en nanopartícula es una espinela parcial inversa donde algunos iones de hierro (III) pasan a sitios tetraédricos y se produce una magnetización neta. Debido a esto, es que en los últimos años ha crecido el interés por el estudio de las propiedades físicas (en especial las magnéticas) de las ferritas en forma nanométrica; así como, a ciertos factores como el grado de inversión y los parámetros de red, existen

diferencias entre las ferritas espinela en cuanto a sus comportamientos y propiedades, y estas diferencias se presentan en las propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, dependiendo de la naturaleza del catión Me creando una amplia gama de aplicaciones [16, 19, 21].

### 1.2.3. USOS Y APLICACIONES.

A continuación, se mencionan algunas generalidades sobre cada una de las ferritas utilizadas en este trabajo, si bien son materiales muy similares, poseen ciertas características que las diferencian y les confieren propiedades distintas:

#### a. Magnetita o ferrita de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La magnetita es un óxido mixto con estructura de espinela inversa (*Figura 1.12*). Existen diversos estudios sobre las propiedades eléctricas, magnéticas, composición y estructura de este material. Tiene la ventaja que al ser partículas magnéticas son manipulables mediante campos magnéticos a cierta distancia, aunque la partícula esté cubierta, enlazada o inmersa en otra sustancia, sin llegar a no perder sus propiedades magnéticas [22-24]. Cabe señalar que la magnetita debe tener un tamaño menor a 30 nm para que posea propiedades superparamagnéticas y sea propensa a los campos magnéticos [25].

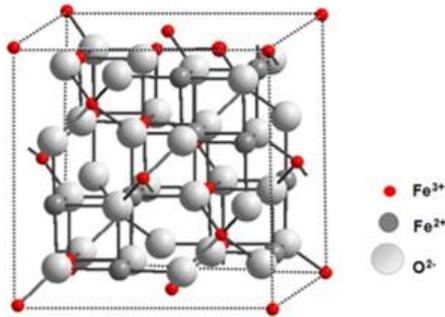
#### b. Ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

Sobre este material existen algunos estudios, aunque no tantos en comparación con la magnetita. Su estructura es de espinela inversa donde los iones  $\text{Co}^{2+}$  se localizan en los sitios octaédricos y los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se localizan en los sitios tetraédricos y octaédricos (*Figura 1.13*). Posee una constante de anisotropía mayor que la magnetita con alta coercitividad, magnetización saturada moderada y con una gran estabilidad química [26].

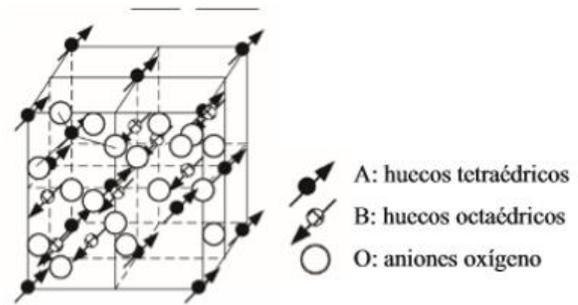
#### c. Ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

Presenta una estructura tipo espinela inversa (*Figura 1.8*). La ubicación de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  está relacionada con las propiedades magnéticas del material. Este tipo de ferrita podrá presentar ferrimagnetismo, superparamagnetismo o paramagnetismo [27].

Como ya se ha mencionado, la magnetita fue utilizada por los marineros como piedra guía por sus propiedades magnéticas y usado en joyería. Entre las primeras aplicaciones de las ferritas también se encuentra su uso como material refractario debido a su estructura y altos puntos de fusión, en hornos industriales [16].



**Figura 1.12. Estructura de la Magnetita. [24]**



**Figura 1.13. Estructura de la Ferrita de Cobalto [27]**

Después de la Segunda Guerra Mundial, aparecieron las primeras aplicaciones modernas en el campo de la electrónica, debido a las pérdidas de corriente en los transformadores y bobinas magnéticas de equipos de telecomunicación en donde se emplean grandes frecuencias requiriendo materiales ferromagnéticos y aislantes. Se usaron materiales de alta resistividad como las ferritas, hubo también buenos resultados en el uso de las ferritas en componentes de radio y televisión, y en fabricación de cintas de registro magnéticas [16, 19]. Estos materiales han sido estudiados por presentar un bajo costo de fabricación y una fácil forma de sintetizar, existen diversos estudios sobre la síntesis y caracterización de estas ferritas, así como de sus propiedades [4, 7, 25, 27-31], sobre la influencia de la temperatura en la síntesis [32] y los distintos tipos de síntesis [18, 33-37].

También se han utilizado en la preparación de electrodos resistentes a la corrosión, y como material de electrodo [6, 27] en la preparación de polvos de *toners* magnéticos para fotocopiadoras. Sobre todo, en lo relacionado con la tecnología de microondas, en el diseño de materiales generadores de microondas (ajuste de frecuencias). Además de los importantes usos en la tecnología de microondas, se han utilizado las ferritas como resonadores magnetomecánicos, y todas las aplicaciones relacionadas a las propiedades magnéticas. Se han utilizado también en la fabricación de memorias para computadoras y en el campo de la óptica en el uso de láser y lámparas de máquinas fotocopiadoras [16, 19].

Otras aplicaciones interesantes de estos materiales son las biomédicas, pues debido a su baja toxicidad se pueden introducir en el organismo [38] donde se han utilizado las nanopartículas de ferritas para transportar y conducir fármacos controlados para evitar reacciones en sitios no indicados, además de conducir fármacos, conducen radioisótopos,

se han utilizado también en el catabolismo de tumores, como separadores magnéticos de células marcadas y como agentes de contraste en resonancia magnética e hipertermia magnética [26, 39-43]. Se han utilizado también en aplicaciones ambientales como la contaminación de suelos y agua, para eliminación de metales, iones y colorantes y en procesos de catálisis [32, 44-48].

#### **1.2.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS.**

Debido a las interesantes propiedades que presentan las ferritas en tamaño nanométrico, durante los últimos años se ha abordado con gran interés el estudio sobre la síntesis de estos materiales, pues algunas de las propiedades dependerán del método de síntesis. El método es determinante en las propiedades como el cambio de morfología, tamaño de grano, tamaño de cristal y de la partícula [22, 27, 49].

Los métodos de síntesis de las nanopartículas de óxidos se pueden clasificar en dos: métodos húmedos y métodos secos.

##### **a. Métodos secos.**

Entre estos métodos se pueden mencionar, el método de estado sólido, molienda mecánica (aleación mecánica y mecano-síntesis) y aerosoles entre otros [21].

##### **1. Método de estado sólido.**

Este método parte de la reacción de óxidos e involucra la molienda fina de éstos, seguida de un conformado y sinterización a altas temperaturas (entre 1000 y 1400°C), con tiempos de reacción de no menos de 12 h y atmósferas controladas de oxígeno o nitrógeno puros de acuerdo con la composición deseada [50]. Con este método se han elaborado ferritas encontrando cambios estructurales significativos como la cristalización, además de que se tienen presencias indeseables de un estado amorfo, teniendo tamaño de partícula en el orden de las micras [51]. Las ferritas de litio se han elaborado eficientemente con este método sin observar impurezas, con tamaño micrométrico, aunque con diferencias en el tamaño de los granos [52]. Incluso se han elaborado hexaferritas de bario utilizando el método, aunque con diferencias significativas en la estequiometría de los compuestos debido a las temperaturas [13]. Un estudio muy significativo dentro de este método lo realizó Díaz para espinelas de aluminio [16]. Debido a las desventajas que presenta como las altas temperaturas y tiempos prolongados, además de no ser ideal para todos los casos, las ferritas no tienen las características deseadas como el tamaño de partícula, alta pureza,

composición homogénea y estequiometría [50] además es un método lento y costoso [34] y por estas razones se descarta como un adecuado método para la síntesis de este tipo de materiales.

## **2. Aleación mecánica.**

Es una técnica de procesado de polvos en estado sólido, de repetidas soldaduras, fracturas y resoldaduras entre las partículas de polvo en molinos de alta energía para la producción de polvos metálicos y cerámicos con microestructura fina y controlada. En el proceso se deforma rápidamente, fractura y suelda en frío las partículas de polvo que quedan entre las bolas y el molino. Esta técnica tiene la característica frente a otros métodos de obtención de polvo, de realizarse en estado sólido, eliminando limitaciones, permite la síntesis de nuevos materiales con componentes dispersados muy lejos de su estado de equilibrio térmico [18, 53]. Se han formado la ferrita de manganeso y magnesio durante la aleación mecánica [54, 55].

## **3. Mecanosíntesis.**

Los procesos por molienda o mecano-síntesis están basados en utilizar la energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, reacciones que normalmente requieren altas temperaturas. Mediante el método se obtienen polvos ultrafinos que poseen distribuciones grandes de tamaños de partícula, desde la escala micro hasta la nanométrica [18]. Durante el proceso son importantes factores como la selección de polvos de partida, el tiempo de molienda y los materiales de los recipientes y el tipo de bolas a utilizar [34]. Los cristales que forman los sólidos se van fragmentando continuamente y aumentan así las superficies de contacto, dando inicio las reacciones derivadas de los contactos. De acuerdo con las condiciones de la molienda, puede haber dos posibles cinéticas de reacción: **1.** La reacción se puede extender a un pequeño volumen durante cada colisión, con lo que se produce una gradual transformación. **2.** Si la reacción tiene una entalpía lo suficientemente grande, una reacción de autocombustión puede iniciarse [18, 36]. Rabanal Jiménez ha sintetizado ferritas de magnesio y níquel por el método de mecano-síntesis, en su trabajo explica más extensamente las etapas del proceso desde la preparación de los polvos, así como los equipos requeridos para llevarse a cabo como los molinos y las condiciones [18]. Se han demostrado contaminaciones de hierro metálico en los productos con tiempos prolongados de molienda, cuando se utilizó un recipiente de acero inoxidable endurecido, la contaminación con hierro se origina por el deterioro de las bolas [56] y ha sido utilizada para formar polvos precursores del método de

estado sólido, siendo por lo tanto la molienda mecánica una parte de la técnica de estado sólido [34].

#### **4. Spray pirólisis.**

La técnica conocida como spray pirólisis o aerosol, se basa en la descomposición de gotas pequeñas de un aerosol, generados por dispositivos de ultrasonidos para obtener nanopartículas en un solo paso. Las gotas se convierten en nanopartículas a temperaturas entre 200-1000°C, en el método se deben tener en cuenta variables como la concentración y naturaleza de la solución precursora, pH, densidad y viscosidad, gas portador, temperatura del reactor. El método permite la obtención de diferentes morfologías, que pueden ser partículas huecas o densas (para aislamiento térmico o como catalizador), otorga una distribución altamente homogénea con un amplio rango de tamaño de partícula (50 nm - 500 µm). Se han obtenido ferritas esféricas de manganeso y zinc, y estudiado su estructura y propiedades magnéticas, por este método con tamaños de granos de 4-12nm con propiedades superparamagnéticas [57]. La formación de ferrita de cobalto también ha resultado con dicho método como lo muestra un estudio de la estructura y propiedades de este material obtenido por dicho método [58]. Entre las desventajas del método se han mencionado la variación de la morfología (no siempre esférica) y los tamaños de partícula [22].

Es importante mencionar que estos métodos presentan diversas desventajas, en comparación con los métodos húmedos y por tal razón, son menos estudiados y utilizados.

#### **b. Métodos húmedos.**

Se puede mencionar una lista más amplia de métodos húmedos, en comparación con los secos, pero por cuestiones de detallar algunos por conveniencia del tema de investigación desarrollado, sólo se mencionarán los siguientes por ser los más referenciados en la literatura especializada: la coprecipitación, método sol-gel, síntesis hidrotérmica, microemulsión, hidrogel, condensación, reacción de fase vapor, inducción láser, micelas inversas, síntesis multietapas. Posteriormente, se abordará con más detalle el método que se utilizó en el presente trabajo de investigación, la coprecipitación [21].

#### **1. Método sol-gel.**

Es una técnica para la elaboración de materiales cerámicos y vítreos, usado principalmente en la elaboración de nanomateriales (normalmente óxidos metálicos), llevada a cabo por una condensación de precursores de síntesis (llamado sol) para después tratarlo térmicamente a más de 400 °C para formar las nanopartículas [25, 49].

Las cinco etapas del método (preparación del sol, gelificación, envejecimiento, secado y tratamiento térmico) están bien descritos en el trabajo de Quintero V. sobre la síntesis de ferritas mixtas de cobalto y zinc para el uso en catalizadores [19]. La magnetita también ha sido elaborada por dicho método para su estudio de composición química y estructura, obteniendo granos entre 2 y 3 nm [23]. Mientras que las ferritas de cobalto sintetizadas por este método tuvieron un tamaño de partícula de 4 nm usando ácido oleico como surfactante, el cual permaneció adherido a la nanopartícula aún después del lavado. La ferrita de cobalto dopada con manganeso se ha sintetizado mediante este método, en el uso de degradación de tintes, recociendo las nanopartículas a 400 °C, obteniendo morfologías similares a esferas y cambios en las nanopartículas al agregar el manganeso, con tamaños desde 35 hasta 13 nm según la cantidad de manganeso, después del tratamiento térmico [59]. Otro estudio ha elaborado ferritas de níquel mediante el proceso, mostrando partículas aglomeradas con huecos y poros debido a los gases durante el calentamiento, y tamaño de partícula de 50-54 nm [60].

Una ventaja es la simplicidad, aunque entre sus desventajas se encuentra la obtención de materiales amorfos que requieren una etapa adicional de tratamiento a temperaturas altas para permitir la cristalización [22].

## **2. Síntesis solvotermal.**

Este método permite la preparación de sólidos (semiconductores, cerámicos, polímeros, metales) en los que por otros métodos se requieren altas temperaturas y tiempos prolongados. En condiciones solvotermales la reactividad se favorece, ya que la solubilidad de muchos sólidos aumenta en consideración a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente (si el disolvente es agua, entonces método se llama hidrotérmico) y presiones superiores a 1 atmósfera. Cuando el método es hidrotérmico para la formación de ferritas, una disolución acuosa de sales de hierro se lleva hasta una presión de 14 atm y 200 °C.

La mezcla de reacción se calienta en una autoclave a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente lo que genera el aumento de presión [17, 49]. Gutiérrez en su trabajo presenta las condiciones (temperatura y presión) para sintetizar nanopartículas de ferrita de zinc, ferrita de cobalto y ferrita de níquel para diferentes solventes (agua, etanol, glicerol, etilenglicol), asimismo presenta la concentración de las sales y del medio básico, obteniendo diversos tamaños de partícula de acuerdo con el solvente utilizado [17]. Se han hecho estudios sobre la formación de ferritas de manganeso con el método hidrotérmico, sintetizadas a un pH de 11 y 200 °C por 12 h, obteniendo

partículas con tamaño promedio de 50 nm, las cuales se recubrieron con PEG para su uso como contraste en resonancia magnética [31]. También se han sintetizado ferritas de Ni-Zn utilizando este método y se caracterizaron por XRD y SEM, se investigó la temperatura y tiempo de reacción sobre las propiedades magnéticas. Demostrando que al aumentar el tiempo se obtienen ferritas más grandes y homogéneas, la temperatura de formación fue de 180 °C [61].

La síntesis solvotermal presenta ventajas como obtener partículas uniformes, con estabilidad en medio orgánico y tamaño entre los 4 y 30 nm. Entre sus desventajas están el uso de altas cantidades de disolventes orgánicos, así como bajos rendimientos del producto, nanopartículas protegidas con una capa de polímero que puede no ser compatible con la matriz de polímero en el que se desee incorporar. Además, en la síntesis hidrotérmica, para la formación de magnetita, las altas presiones y temperaturas pueden producir la oxidación de una fracción de magnetita y dar como producto una mezcla de magnetita y hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [17, 49].

### **3. Proceso electroquímico.**

Consiste en la elaboración de nanopartículas magnéticas, donde la fuente de éstas es un metal que se encuentra en forma sólida, en la lámina de metal ocurre una electrooxidación en medio acuoso debido a la aplicación de una corriente o potencial eléctrico. Las láminas son del metal del cual se requieren generar los iones metálicos. Cuando se oxidan los metales, éstos precipitan en forma de hidróxidos debido a las altas concentraciones de iones hidroxilo en la disolución debido a la reducción del agua. El método es análogo a la coprecipitación (citada más adelante), pero el proceso de nucleación y crecimiento es más preciso ya que los iones se producen conforme sucede la reacción electroquímica [25, 27, 62]. Entre los trabajos que han utilizado el método para la síntesis de nanopartículas se pueden mencionar los trabajos de: Galindo González, que utiliza entre otras técnicas, la técnica electroquímica para la elaboración de ferritas de níquel para su aplicación como electrodo, encontrando que mediante el método se cumple casi la relación estequiométrica de Fe/Ni, esto quiere decir que mediante el método casi no se encuentran impurezas en el producto final, gracias al análisis SEM se pudieron observar nanopartículas de 40 nm utilizando dicho método de síntesis [27]. Por su parte, Mazarío Masip utilizó el método para la elaboración de ferrita de cobalto para aplicaciones biomédicas como resonancia magnética de imagen e hipertermia magnética, y gracias al método también logró sintetizar las nanopartículas sin impurezas y sin alterar la relación de los iones Fe/Co de 2.0 (al igual que Galindo González) [62]. Rodríguez López sintetizó y

caracterizó nanopartículas de magnetita, logrando sintetizar partículas cuasi esféricas con tamaños promedio de 27.1-28.5 nm [63].

El proceso electroquímico posee ventajas frente a otros, como la precipitación al poder reproducir la estequiometría de los compuestos, frente a otros métodos se obtienen las nanopartículas en medio acuoso (necesario en aplicaciones biomédicas), es un método sencillo, poco costoso, aunque presenta también algunas desventajas como la cantidad de variables a controlar y los tamaños grandes de partícula de hasta 200 nm. En la preparación de magnetita se ha tenido el problema del control adecuado de la cantidad de hierro (II) que pasa a hierro (III) por lo que se pueden formar diferentes compuestos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  [22, 25, 62].

#### **4. Método de microemulsiones.**

Consiste en generar pequeñas gotas de fase acuosa atrapadas por moléculas de surfactante dispersas en una fase orgánica. Las gotas actúan como microreactores donde tienen lugar las reacciones para la síntesis de las nanopartículas. En microemulsiones de agua en aceite, la fase acuosa es dispersada en microgotas (entre 1 a 50 nm de diámetro) rodeadas por la capa de surfactante. El tamaño de micela se determina por la termodinámica y la relación molar agua con surfactante.

El tamaño de las micelas permite la síntesis de nanopartículas con una distribución de tamaños estrecha, y el tamaño se puede controlar cambiando la composición de la microemulsión, así como controlar la cinética de formación. Mediante el método de microemulsión inversa se han preparados nanopartículas de ferrita de magnesio, cobalto y cobalto dopadas con cromo [22, 25, 62, 63]. Se han sintetizado nanopartículas mediante el método inverso con proporciones de agua/hexano/CTAB de 22/45/33, partiendo de sales metálicas en medio acuoso a 50 °C obteniendo partículas de 10 a 13 nm [62]. Puca et al. usando el mismo método con temperatura a 70 °C obtuvieron nanopartículas de diámetro 9 nm, mientras que Esquivel et al a 80 °C obtuvieron tamaños promedio de 8 nm [25].

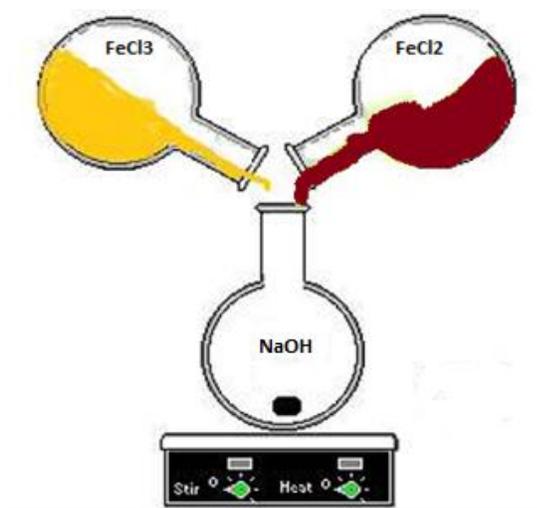
Kelly Pemartin et al. mediante el método de microemulsión de aceite en agua prepararon ferritas de Mn-Zn, con relación de la microemulsión 25/75, usando NaOH como precipitante obtuvieron nanopartículas con tamaño promedio de 5.2 nm, al incrementar el contenido de aceite obtuvieron nanopartículas de 9.4 nm [64].

A pesar de que este método ha sido exitoso para la formación de nanopartículas magnéticas, existen ciertas desventajas con respecto a otros métodos, como la poca uniformidad del tamaño y morfología, así como la baja productividad, ya que se necesita una gran cantidad de solvente para sintetizar una cantidad apreciable de material, por lo

que el método es muy difícil de escalar, haciéndolo poco eficiente frente a otros métodos de síntesis [22, 25, 63].

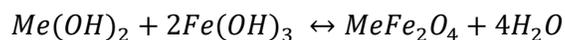
### 5. Coprecipitación.

Éste es el método de síntesis más estudiado y probablemente el método más sencillo y eficiente [62] para la formación de ferritas (siendo el que se utilizó en el presente trabajo de investigación), el cual está basado en la adición de la mezcla estequiométrica de las sales de hierro (III) y otra sal del metal divalente (II) sobre una matriz básica, la cual casi siempre es NaOH, de preferencia en una atmósfera inerte y temperatura elevada, (**Figura 1.14**). Con el método es posible obtener partículas con tamaños en el orden de los micrómetros y los nanómetros, dependiendo de las sales utilizadas, también utilizando el método es posible obtener una gran cantidad de producto. La técnica se puede resumir en la oxidación en medio básico de las sales de hierro  $Fe^{3+}$  y la sal con el metal divalente  $Me^{2+}$  en una relación molar de 2 a 1 [26, 27, 49, 62, 63].



**Figura 1.14. Síntesis de ferritas (magnetita) por coprecipitación [27].**

Durante el proceso de síntesis, primero se forman los hidróxidos de las correspondientes sales de  $Fe(OH)_3$  y  $Me(OH)_2$ , luego estos reaccionan para la formación de las ferritas de acuerdo con lo mostrado por la **Reacción 1.1** [27].



**Reacción 1.1. Reacción general de formación de ferritas por coprecipitación [27].**

El proceso ocurre en dos etapas, primero una rápida nucleación hasta que la concentración se sobresatura y luego los núcleos que se formaron, crecen mediante

difusión de las especies hacia la superficie hasta alcanzar el tamaño final. Para la obtención de nanopartículas monodispersas se deben separar las dos etapas, y, por lo tanto, la nucleación se debe evitar durante el crecimiento. Es difícil mantener un nivel de sobresaturación homogéneo a lo largo de toda la reacción. La forma y el tamaño se pueden modificar al ajustar las variables como el pH, la fuerza iónica, temperatura, naturaleza de los reactivos, concentración de las sales, velocidad de adición y la proporción de las sales [49, 62].

Picasso et al. prepararon nanopartículas de magnetita para el estudio de la composición y estructura, partiendo de sales de sulfato con hidróxido de amonio como agente precipitante a una temperatura de 90 °C con agitación durante 2 h obteniendo nanopartículas de 10 a 20 nm [23]. Klencsár et al. utilizaron las mismas sales, pero con NaOH como agente precipitante, y prepararon polvos con tamaños de 10 a 50 nm y estudiaron los niveles de oxidación de la magnetita sintetizada [65].

Por su parte, Lara et al. partieron de cloruro férrico y ferroso con NaOH como agente precipitante, posteriormente se expuso a ultrasonido, centrifugado, lavado y secado para obtener polvos finos de magnetita de aproximadamente 5 nm [2]. Shahid et al. elaboraron magnetita mediante coprecipitación inversa, el cual implica la adición de una solución de sal de hierro en un medio alcalino, los iones ferrosos usados oxidan a hierro férrico en presencia de oxígeno y da como ventaja crecimiento y nucleación rápidos y estructura cristalina estable, el análisis SEM mostró partículas cúbicas y compactas con tamaños de 11.64 nm, posteriormente se utilizaron para la adsorción de fosfato en columnas y reactores [66].

También las nanoferritas de cobalto son sintetizadas por el método de coprecipitación química, Saso et al. estudiaron la influencia del método en la estructura y las propiedades magnéticas en la ferrita de cobalto por tres diferentes métodos, obtuvieron que las partículas más pequeñas se dan por coprecipitación, con tamaños entre 8.2 y 13 nm [28]. En su trabajo López et al. sintetizaron las nanopartículas de ferrita de cobalto y zinc utilizando el método partiendo de cloruro férrico y cobaltoso y NaOH como precipitante con ácido oleico como surfactante obteniendo tamaños promedio de 84 nm para la ferrita de cobalto y 59 nm para la ferrita de cobalto-zinc [67]. Das et al. sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto con sales de cloruros e hidróxido de potasio y se utilizaron en andamios de ADN, el tamaño promedio de las nanopartículas se observa mediante análisis TEM y SEM, encontrando tamaños de 13 nm aproximadamente [68]. Para aplicaciones biomédicas Arshad sintetizó nanopartículas de cobalto para utilizarlas como agente de contraste en

resonancia magnética obteniendo nanopartículas de aproximadamente 11.13 a 16.85 nm [40].

Galindo González sintetizó nanopartículas de ferrita de níquel utilizando también la técnica de coprecipitación, para aplicarlo como electrodo, obteniendo un tamaño de partículas pequeñas y aglomeradas, por lo que se presentan dificultades para determinar el diámetro de éstas. Observando que las ferritas de níquel presentan grandes cantidades de impurezas en comparación con otros métodos [27]. Flores et al. sintetizaron tres tipos de ferritas, magnetita, ferrita de cobalto y de níquel, obteniendo tamaños de 10.39, 7.27 y 3.86 nm, respectivamente. Mediante un estudio EDS, permitió observar un decremento en la intensidad de energía del hierro, debido a la sustitución de los iones níquel, lo que demuestra la formación de la ferrita. Estos materiales se sintetizaron con fines biomédicos en aplicaciones de hipertermia magnética [69].

Hosni et al. sintetizaron nanopartículas de ferrita de níquel por coprecipitación. Después del método se dio un tratamiento de recocido durante 6 h a 823, 1023 y 1223 K para obtener la fase pura de espinela. Se confirmó la presencia de la ferrita de níquel y de fases secundarias como el óxido de níquel. Luego del recocido se obtuvieron las partículas en forma de nanoláminas (2D) de formas regulares e irregulares con diámetros de capas entre 7 y 13 nm y tamaño del cristalito de 47 nm. Se reportó la síntesis por coprecipitación como de bajo costo [37].

La principal ventaja del método de coprecipitación es la cantidad de nanopartículas obtenidas y la sencillez, además a diferencia de otros métodos, éste es fácilmente escalable y por ello es que se utiliza en la industria para la elaboración de nanopartículas de óxidos de hierro, sumado a esto, presenta un bajo costo. Como todo método de síntesis, también existen desventajas como la distribución de los tamaños, el método es difícil de reproducir por las variables a controlar (anteriormente mencionadas) aunque se puede añadir un estabilizante como el citrato de sodio, polietilenglicol, etc. para mejorar la estabilidad de las nanopartículas. En particular, la ferrita de níquel presenta una desventaja ya que la formación de ésta es más lenta en comparación con las ferritas de hierro, cobalto y manganeso [22, 25, 27, 49]. Carrasco Sánchez estudió el control de las nanopartículas de magnetita, utilizando etilenglicol y polietilenglicol, encontrando que uno reduce el tamaño de cristal mientras que el otro lo incrementa, respectivamente [22]. También Briceño et al. fabricaron nanopartículas de ferrita de cobalto con nitratos en hidróxido de amonio y utilizaron PEG 6000 ya que es de bajo costo y fácil de manejar para disminuir la tasa de crecimiento de las partículas, pues éste modifica la cinética del crecimiento, también da

ventajas como el recubrimiento de las nanopartículas por una capa delgada que previene la formación de óxido de hierro, eleva la cristalinidad y cambia la morfología favoreciendo las propiedades magnéticas, en el trabajo se utilizó una temperatura de 180 °C por 6 h obteniendo nanopartículas de 9 nm y variando el tamaño después del tratamiento térmico [70].

## **1.3. POLIURETANO.**

### **1.3.1. HISTORIA.**

Podemos remontar la historia del poliuretano hasta 1849 cuando por primera vez Wurtz y Hoffmann reportaron la reacción entre un isocianato y un compuesto con el grupo hidroxilo. Se introdujeron al mercado a partir de 1940, como elastómeros y espumas. El primer PU comercial fue el Perlon U, a partir del 1,6-diisocianato de hexano con el 1,4-butanodiol en 1947 por Bayer [71-74]. En 1952 comienza la comercialización de los poliisocianatos a partir de la producción a grande escala del PU partiendo de diisocianato de tolueno (TDI) y polioles de poliéster [72]. Para 1952 se instala la primera fábrica de espuma en Alemania con gran éxito comercial en aplicaciones de PU lo que despierta el interés en los Estados Unidos [71].

En 1954, Bayer y Monsanto forman Mobay Chemical Corporation con el fin de expandir el mercado, a partir del desarrollo de resinas de poliéteres derivados del óxido de propileno se generalizó más la comercialización, pues hasta entonces los precios eran elevados [73]. Hasta 1960 se utilizó la técnica del prepolímero. Para 1967 aparecen las espumas rígidas de PU (espumas de poliisocianurato), con la disponibilidad de nuevos materiales como agentes de soplado, polioles de poliéter e isocianatos como el diisocianato de polietilen difenil (PMDI) [72]. Los grandes avances y las industrias de gran escala como la automotriz hacen que se requieran equipos y tecnologías nuevas y en 1969 se introduce la tecnología de moldeo por inyección reactiva (RIM), que puede ser iniciada por mezclado o calentamiento. Gracias a esta tecnología se tuvieron avances produciendo materiales de PU con los que se logró producir el primer automóvil con componentes plásticos en 1983 [72, 73].

Al mismo tiempo, se desarrollan los primeros recubrimientos de poliuretano. Se logró elaborar pinturas de secado sin necesidad de hornos, lo que a su vez permitió su uso en piezas de enorme tamaño como aviones o trenes, donde era imposible utilizar pintura de

secado al horno. Desde 1980 comenzó la preocupación por el medio ambiente, en particular el reciclado de los productos de PU y la destrucción de la capa de ozono por los clorofluorocarbonos, lo que marcaría el inicio de nuevos productos en la industria del poliuretano [71].

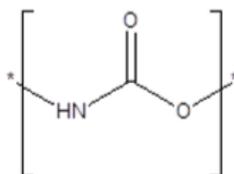
Por eso en 1990 por los peligros a partir del uso de los cloroalcanos como agentes de expansión, se produjeron otros agentes como el dióxido de carbono, pentano, 1,1,1,2-tetrafluoretano, etc. Posteriormente surgió la estrategia de utilizar polioles a base de aceites vegetales para desarrollar PU [72].

Aún hay mucho por desarrollar en cuanto a las resinas para el uso de poliuretano en base acuosa en pinturas o productos curados por radiación. Tecnologías que comenzaron a tener impacto a inicios del año 2000, siendo un tema de investigación muy amplio que actualmente sigue manteniéndose en constante crecimiento, de ahí su interés tanto comercial como académico [73].

### 1.3.2. COMPONENTES.

Los poliuretanos se obtienen a partir de la reacción de moléculas con grupos funcionales hidroxilo, como los polioles, poliéter o poliéster, aunque pueden producirse también reacciones con aminas o grupos carboxílicos e isocianatos. Por lo general en la mayoría de los casos la reacción se da entre un isocianato y un polirol en presencia de un catalizador o luz ultravioleta. El isocianato y el polirol deben contener necesariamente dos o más grupos isocianato y grupos hidroxilo, respectivamente [12, 71, 73-76].

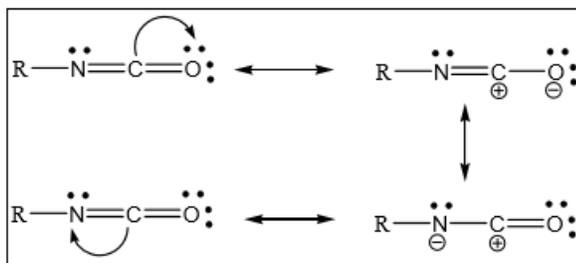
El PU presenta como grupo principal el uretano en la cadena polimérica (**Figura 1.15**), se podría decir que los poliuretanos son un grupo de polímeros que tienen en común el isocianato.



**Figura 1.15. Estructura del grupo uretano [77].**

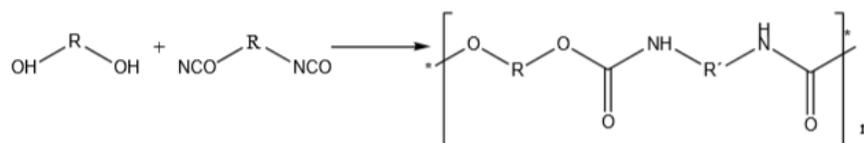
Esto se debe a la reactividad del grupo que está determinada por el átomo positivo de carbono, que está unido con dobles enlaces a un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno.

En la **Figura 1.16** se puede apreciar la localización de la carga positiva en la estructura resonante.



**Figura 1.16. Estructura resonante del grupo isocianato [72].**

Los isocianatos tendrán reacciones a través de la unión C=N, pero hay una amplia gama de compuestos con los que este grupo puede reaccionar. La reacción de interés es la ocurrida entre un isocianato y un polioli, la cual es se ve a continuación en la **Reacción 1.2** y es el método más importante para la síntesis de poliuretanos.



**Reacción 1.2. Síntesis genérica del Poliuretano [77].**

Los poliuretanos son muy versátiles y su presentación física puede ser líquida, sólida o como espuma, lo que a su vez cambia sus propiedades y aplicaciones. Existen poliuretanos termoplásticos (TPU), que se forman por cadenas lineales debido al uso de 1 o 2 grupos funcionales, mientras que los poliuretanos termofijos (reticulados), como la espuma de poliuretano (PUF) se usan polioles con funcionalidad mayor a 3 e isocianatos con 2 o más grupos funcionales [78].

Las propiedades dependerán de los tipos de polioles e isocianatos utilizados para la elaboración, existiendo una gran variedad de polioles a utilizar, con diferente funcionalidad, reactividad y el largo de la cadena, esto también se aplica a los grupos isocianatos, pues habrá diferencias en función con la estructura química [75]. Aunque la formación de los poliuretanos no sólo implica la mezcla de los polioles e isocianatos, hay otras variables a controlar para la obtención apropiada del producto requerido, se pueden incorporar diferentes aditivos además de los ya antes mencionados, como el catalizador, tensoactivos,

espumantes, retardantes a la llama, extendedores, etc., además de que también se pueden modificar las condiciones del proceso para obtener otras características que los hagan adecuados para las aplicaciones requeridas [12, 71, 75, 77]. La selección de las materias primas debe ser la correcta para lograr el producto final de interés y con las propiedades deseadas, por ejemplo: en la elaboración de poliuretanos de base acuosa (WPU), los cuales deben ser capaces de dispersarse en agua, característica que los poliuretanos convencionales no tienen, en dicho caso habría que incorporar a la molécula un reactivo que proporcione centros ionizables que faciliten la dispersión de la cadena en agua [73].

A continuación, se mencionan los principales componentes para la síntesis de poliuretanos, así como algunos aditivos.

#### **a. Polioles.**

Los polioles también llamados macroglicoles son compuestos que contienen dos o más grupos hidroxilo, son alcoholes polifuncionales, de tamaño grande relativamente, pues poseen pesos moleculares entre los 400 y 6000 o hasta los 8000 g/mol, para poliuretanos lineales se utilizan pesos comprendidos entre 1000 y 2000 g/mol normalmente. El polioli constituye entre el 50% a 80% de la masa total del producto final, y además tiene una gran influencia en las propiedades de éste. Lo polioles más utilizados en la industria son los poliéteres y los poliésteres, aunque los primeros dominan, ya que la producción de éstos es de 10:1 frente a los poliésteres, representando más del 90% del consumo de la industria [12, 71, 73, 74, 76, 77].

El polioli de acuerdo con su funcionalidad (número de grupos reactivos) determinará el grado de reticulación o ramificación del compuesto, por lo ya mencionado. La funcionalidad de dos dará poliuretanos lineales y para la formación de espumas es recomendable una funcionalidad de 3 o más [77, 78].

- 1. Poliésteres.** Son polioles formados a partir de la policondensación de ésteres, que a su vez se obtienen de la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol y como subproducto agua, conocida como reacción de esterificación. Si un ácido dicarboxílico reacciona con un glicol con dos grupos terminales se obtiene un poliéster de peso molecular próximo a 3000 Da. Éstos se sintetizan a partir de ácido adípico y un exceso de glicol como pueden ser etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o neopentilglicol o mezclas de éstas [73, 76]. Otro método para sintetizar poliésteres es mediante la apertura de anillo a partir de policaprolactonas, éstas a su vez se sintetizan por reacción de adición entre una  $\epsilon$ -policaprolactona en

presencia de un iniciador. Las reacciones son rápidas y tienen la ventaja de no tener como subproducto agua [76, 77].

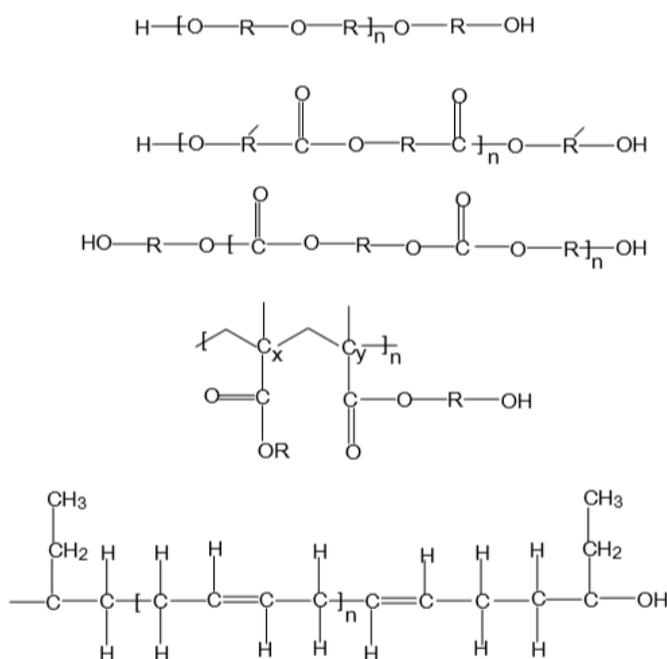
Las propiedades de éstos se determinan debido a los hidroxilos al final de la cadena, al tipo y funcionalidad del poliol, el grado de policondensación alcanzado y la densidad de los entrecruzamientos definen el estado físico y viscosidad del poliol [76]. Como dato importante a mencionar los poliuretanos formados a partir de poliésteres tendrán excelentes propiedades adhesivas y cohesivas, presentarán una mayor resistencia a la tracción y resistencia térmica en comparación con los que se forman a partir de poliéteres [73]. Por su parte los polioles provenientes de policaprolactona, así como los de policarbonato se usan en elastómeros de poliuretano. La policaprolactona es un polímero alifático, biodegradable, dúctil y compatible con un gran número de polímeros [77]. También existen los polioles de poliéster de origen natural como lo es el aceite de ricino y otros aceites vegetales que por reacciones químicas forman polioles, como el aceite de soja, pongamia, glabara, neem, semilla de algodón [12, 72].

- 2. Poliéteres.** Estos polímeros tienen el grupo funcional éter. Éstos a su vez son óxidos de radicales alquílicos. Identificando el grupo funcional como R-O-R y son obtenidos mediante la condensación de dos alcoholes y agua como subproducto [76].

Los poliéteres o también conocidos como resinas epoxi se pueden preparar a partir de un dialcohol y un epóxido u oxirano, que son éteres cíclicos con anillos de tres miembros [74]. Éstos se obtienen a partir de la copolimerización de epóxidos como todos los óxidos de alquenos, como el óxido de propileno y óxido de etileno con un precursor de poliol que sea compatible [12, 74]. Para que se lleve a cabo la reacción debe haber presencia de una base fuerte, entre los alcoholes iniciadores se podría mencionar el etilenglicol o glicerol y como catalizador el hidróxido de potasio [73].

Principalmente los poliéteres son de óxido de propileno (PPG), pero debido a la reactividad de los alcoholes primarios, los PPG terminan con unidades de óxido de etileno. Los poliéteres de óxido de etileno (PEG) tienen pocas aplicaciones en la elaboración de poliuretanos por su elevada hidrofilia [77]. Los poliuretanos que se obtienen a partir de poliéteres presentan buena resistencia química y a la hidrólisis, y poseen buen comportamiento a bajas temperaturas, pero son menos reactivos con los isocianatos que los poliésteres, por lo que para la reacción con un isocianato se exigirá el uso de un catalizador [76].

Los polioles se utilizan en ocasiones como mezclas de moléculas de naturaleza similar, pero pesos moleculares distintos y con diferentes grupos hidroxilo, por eso es necesario establecer la funcionalidad promedio de los polioles. Los polioles de grado industrial poseen composiciones controladas para que las propiedades al sintetizar un poliuretano sean las especificadas o requeridas. Como anteriormente se ha mencionado los polioles de bajo peso molecular forman PU rígidos, por su parte los polioles de alto peso molecular darán PU flexibles. En la **Figura 1.17** se observan algunas estructuras de distintos polioles [12].



**Figura 1.17. Estructuras de polioles. En orden descendente: poliéter, poliéster, policarbonato y poliol de polibutadieno [12].**

#### b. Isocianatos.

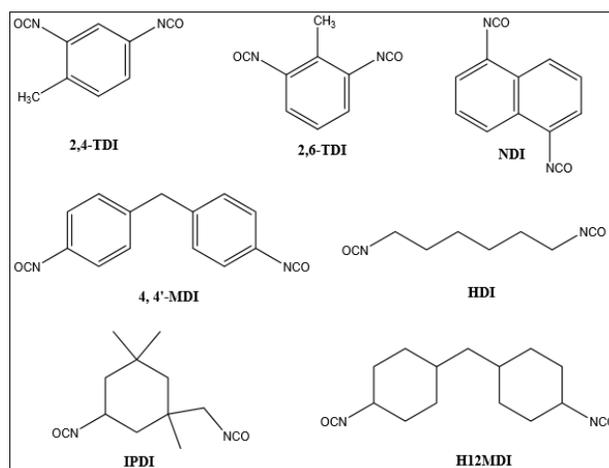
Como anteriormente se ha mencionado, el grupo isocianato tiende a ser un grupo muy reactivo que da la formación de muchos productos distintos, debido al carácter positivos del átomo de carbono unido a los átomos de nitrógeno y oxígeno [73, 77].

Las reacciones del isocianato se dan con compuestos que tengan un hidrógeno reactivo para dar lugar a un producto de adición y de homopolimerización de isocianato. La última se favorece por calentamiento o catalizadores. Los derivados de los isocianatos aromáticos dan dímeros y los de derivados alifáticos dan trímeros. Se pueden polimerizar por el carbono ya mencionado [73].

Para la elaboración del poliuretano se utilizan isocianatos que pueden ser di- o polifuncionales, que pueden ser alifáticos o aromáticos, de los cuales los más utilizados son los aromáticos por su reactividad y costo, por lo que representan más del 90% de los poliuretanos, pero los poliuretanos a base de diisocianatos alifáticos resultan mejores en cuanto estabilidad frente a la radiación ultravioleta.

Por lo tanto, solo se utilizan cuando se requieren productos con propiedades como estabilidad frente a la luz [72, 73, 76, 77]. Por su parte, los diisocianatos aromáticos sufren oxidación en el enlace  $\pi$  del anillo y con el paso del tiempo sufren cambios de color por efecto de degradación del material. Al ser más reactivos, las síntesis de éstos son poco controlables y pueden presentar reacciones secundarias no deseadas, como reacciones con el agua [73].

Industrialmente, los isocianatos más usados son el diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato 4,4'-ciclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) y diisocianato de isofoforona (IPDI). También están el diisocianato de xileno hidrogenado (HXDI), naftaleno 1,5-diisocianato (NDI), fenilo diisocianato (PPDI), 3,3'-dimetilfenil-4,4'-diisocianato (DDDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), diisocianato de 4,4'-dibencilo (DBDI), entre otros. La **Figura 1.18** ilustra algunos de los diisocianatos mencionados [72, 73].



**Figura 1.18. Diisocianatos más comunes [72].**

Los anillos aromáticos aumentan la rigidez de la cadena polimérica, dando una temperatura de transición vítrea elevada, mayor dureza y disminución de la elasticidad. Mientras que los alifáticos pueden tener una mejor estabilidad a la luz y comportamiento en la separación de fases [77]. Para las propiedades requeridas en el producto final se pueden

hacer modificaciones y cambios en las materias primas, en este caso en los diisocianatos y en las rutas de síntesis de poliuretano [12].

El TDI fue el utilizado por Otto Bayern en la primera síntesis de PU, actualmente es uno de los diisocianatos aromáticos de mayor producción, utilizado para la elaboración de espumas flexibles, es un líquido incoloro que generalmente está compuesto de los isómeros 2, 4 y 2, 6 en porcentajes 80 a 20 respectivamente, ya que de esta forma la producción es más barata, aunque también se encuentra en porcentajes de 65 a 35% en el mercado [71, 74, 76].

### **c. Extensores de cadena y entrecruzantes.**

En la morfología de los poliuretanos también son muy importantes estos compuestos, que ayudan a extender la cadena (si tienen funcionalidad de 2) o a formar entrecruzamientos (si tienen funcionalidad mayor a 2) y generalmente se trata de compuestos que terminan en amina e hidroxilo, de bajo peso molecular. Los extensores facilitan el alargamiento de las unidades durante la síntesis de los poliuretanos. Si se utiliza un glicol la reacción con el isocianato dará grupos uretanos, si se utiliza una diamina entonces se formarán poli(uretano-urea)s [12, 73, 77].

Los extensores se utilizan generalmente en suficiente cantidad para permitir el aumento de segmentos duros, que incrementa el módulo y temperatura de transición vítrea del segmento duro. Las características de los compuestos se obtendrán de los segmentos blandos y duros del polímero [12, 77, 78]. Entre los extensores de cadena más utilizados se encuentran el 1,4-butanodiol (BDO), ciclohexano dimetanol, etilenglicol, hidroquinona bis (2-hidroxietil) éter (HQEE), 1,6-hexanodiol, etilendiamina, hidracina, dimetilhidracina o resorcisol (HER) que introduce anillos aromáticos para mejorar la dureza y resistencia al desgarre manteniendo las propiedades mecánicas y temperatura elevada [12, 73, 77]. En las síntesis en fase acuosa se suelen utilizar extensores con aminas por la velocidad de reacción mayor en comparación con la del isocianato, lo que permite que el prepolímero producido en la primera parte de la síntesis se pueda dispersar antes de la extensión. Si se usa un diol como extensor, la extensión se debe hacer antes de la dispersión, para evitar que exista competencia entre los grupos hidroxilo y el agua en la reacción con los isocianatos libres del prepolímero [73]. La elección del extensor es importante para obtener las propiedades deseadas, los extensores son útiles para mejorar la morfología de los adhesivos de PU, elastómeros y fibras y en algunas espumas. Además de que una adecuada elección también podría influir en la resistencia química, al calor y las propiedades de flexión [12].

#### **d. Catalizadores.**

Los catalizadores que se utilizan en las síntesis de PU se dividen en complejos metálicos (Sn, Bi, Hg, Zn, Fe y Co) y compuestos de amina (trietilamina (TEA), trietilendiamina (TEDA), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), 1,4-diazabicyclo [2, 2, 2] octano (DABCO)) [12, 73, 76].

La actividad catalítica se da por la combinación de efectos electrónicos y estéricos. El efecto electrónico aumenta la capacidad del catalizador de donar o aceptar electrones. Así en las aminas terciarias, mientras más fuerte es su comportamiento como base de Lewis será mayor su actividad catalítica. Igualmente, los metales de transición con orbitales electrónicos vacíos (ácidos de Lewis) son buenos catalizadores, pues permiten que los reactivos se coordinen con el centro metálico, lo que activa enlaces y aproxima a los reactivos [73, 76]. Los catalizadores de aminas terciarias están basados en su capacidad para conducir las reacciones de trimerización de urea, uretano o isocianato. Mientras que los complejos metálicos ya mencionados también se usan como catalizadores para uretanos [12].

#### **e. Surfactantes.**

Éstos se utilizan para mejorar las propiedades de las espumas y de los PU sin espuma. Su función consiste en reducir la tensión superficial de la mezcla y mejorar el mezclado de los ingredientes. Se parecen a los polímeros en bloque de polidimetilsiloxano-polióxialquileno, etoxilatos de nonilfenol, aceites de silicona entre otros. En las espumas de PU se utilizan para estabilizar la estructura de la celda durante la reacción de espumado, reducen la tensión superficial, promueven la nucleación de burbujas y estabilizan el levantamiento de la espuma, evitan el colapso y la formación de huecos en la superficie inferior de la espuma. En todas las formulaciones de espuma se requiere un mínimo de agente surfactante para producir una espuma aceptable, de lo contrario esta presentará fisuras o colapsará [12, 71, 74, 78].

#### **f. Agente dispersante.**

Se necesitan estos agentes en la síntesis para incorporar grupos hidrofílicos y que el prepolímero sea soluble en agua. La concentración del agente influirá en la solubilidad del polímero en agua. En grandes cantidades permite que el polímero sea soluble, mientras que en bajas puede ser dispersable en agua. Los hay de tipo no iónico y iónico (aniónicos y catiónicos). Los aniónicos agregarán un grupo carboxilato o sulfonato al prepolímero, esto se da sustituyendo una fracción de polioliol por un monómero que contenga un grupo carboxílico o sulfónico. Al usar grupos como los carboxílicos, se debe usar una base

adecuada para neutralizar e impedir que ocurra una reacción con el extensor de cadena. Entre los agentes neutralizantes se pueden usar aminas como la trietilenamina. Comúnmente los monómeros con grupos hidrofílicos más utilizados son: el ácido dimetilolpropiónico (DMPA), y la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico para dispersiones de poliuretanos aniónicos [73].

#### **g. Otros aditivos.**

Además de los ya mencionados agentes neutralizantes existen otros compuestos que se utilizan en la elaboración del poliuretano. A continuación, se describen brevemente algunos de ellos:

**Agua.** Utilizada para la producción de espumas, es un reactivo principal para la formación de dióxido de carbono. Será el mayor generador de grupos hidroxilos en la reacción, su reacción con TDI favorece la formación de compuestos aminas y ureas [78].

**Agentes de espumado.** Para aumentar el espumado y reducir la densidad además de la ya citada agua, se utilizan estos agentes, por lo general son líquidos orgánicos de bajo punto de ebullición como el cloruro de metilo y pentano. Además, ayuda a absorber el calor de reacción y al vaporizarse forma burbujas [78].

**Colorantes y pigmentos.** Se pueden utilizar orgánicos e inorgánicos, los que son insolubles en agua se dispersan en un polioliol y los solubles se suministran como soluciones acuosas [71, 74].

**Retardantes de llama.** Entre los muchos que existen no todos son igual de efectivos, además de que algunos son cancerígenos, por lo que no es recomendable su uso. Sirven para retardar o prevenir el desarrollo del encendido por una variedad de métodos físicos y químicos. Una cantidad pequeña no afecta las propiedades de los poliuretanos [71, 74].

### **1.3.3. SÍNTESIS.**

Los poliuretanos se pueden producir a través de distintas rutas. La más importante y utilizada ruta de síntesis es la reacción entre un polioliol (ya sea poliéter o poliéster) y un diisocianato. Además de los otros aditivos ya mencionados que también se pueden utilizar en la síntesis [12, 79].

La preparación del PU permite modificar las propiedades del material como la flexibilidad de las cadenas, fuerzas intermoleculares y grado de entrecruzamiento. Los

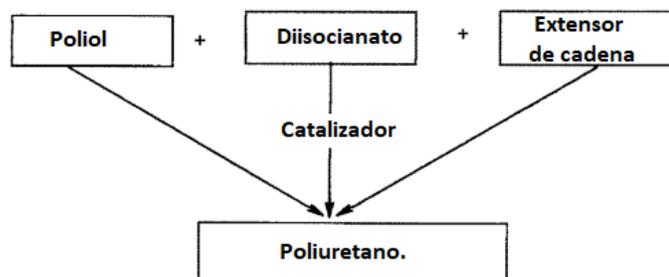
métodos de preparación varían y se diferencian sobre el medio de preparación (sin disolventes, en solución o en agua), orden de adición y el tipo de curado [76, 79].

Los métodos más utilizados para la síntesis de poliuretanos termoplásticos son el método *one Shot* y el método del prepolímero.

#### a. Método *one shot*.

En este método no se utilizan solventes y por lo general es muy rápido ya que se utilizan catalizadores. Se trata de reacciones exotérmicas donde la velocidad dependerá del catalizador. Las reactividades de los reactivos deben ser similares a las condiciones de reacción, en especial cuando se utilizan di- o poliaminas como catalizadores, ya que como se mencionó anteriormente, pueden dar estructuras indeseables que afectarán las propiedades mecánicas del PU.

Por este método la polimerización, se logra llevar a cabo al mezclar simultáneamente el polioliol, diisocianato y el extensor de cadena, además del uso del ya mencionado catalizador, éstos se pueden agregar en conjunto o por separado al reactor, la **Figura 1.19** ilustra el proceso [76, 79].



**Figura 1.19. Síntesis de elastómeros de Poliuretano por el método One Shot.**

#### b. Método del prepolímero.

En este método, el diisocianato y el polioliol reaccionan, formando una especie intermediaria llamada prepolímero. Muchos poliuretanos se preparan bajo esta vía, el método permite la reacción completa de los diferentes componentes del PU sin la necesidad de añadir catalizadores, y forma estructuras segmentadas adecuadas. Se deben tener algunas consideraciones al utilizar dicho método de síntesis: trabajar en vacío a temperatura bien controlada, por ejemplo (aproximadamente 65 °C). Para obtener cadenas lineales, el prepolímero se debe mantener a temperaturas moderadas y se evita la presencia de agua, la viscosidad del prepolímero se puede modificar usando poliéster y el

prepolímero debe estar bien homogeneizado en la mezcla. Se recomienda utilizar el método ya que la reacción se desarrolla más controlada [76, 79, 80]. Las etapas del método se describen a continuación:

#### **1. Preparación del prepolímero.**

Reacciona el diisocianato con el polioliol, obteniéndose un prepolímero lineal con exceso de isocianato en estado líquido y viscoso. Los grupos isocianato libres dependen de la relación en peso del poliéster e isocianato. Se puede controlar el largo de los segmentos flexibles y rígidos con la relación estequiométrica de diisocianato/polioliol/extensor [76, 79, 80].

#### **2. Alargamiento de cadenas (polímero-glicol).**

En esta etapa se lleva a cabo la formación del polímero mediante grupos uretano a partir el prepolímero. La reacción se lleva a cabo entre el prepolímero y el extensor, al alargarse la cadena aparecen nuevos grupos uretano. Además, los grupos isocianato que quedan reaccionan con el extensor [76, 79, 80].

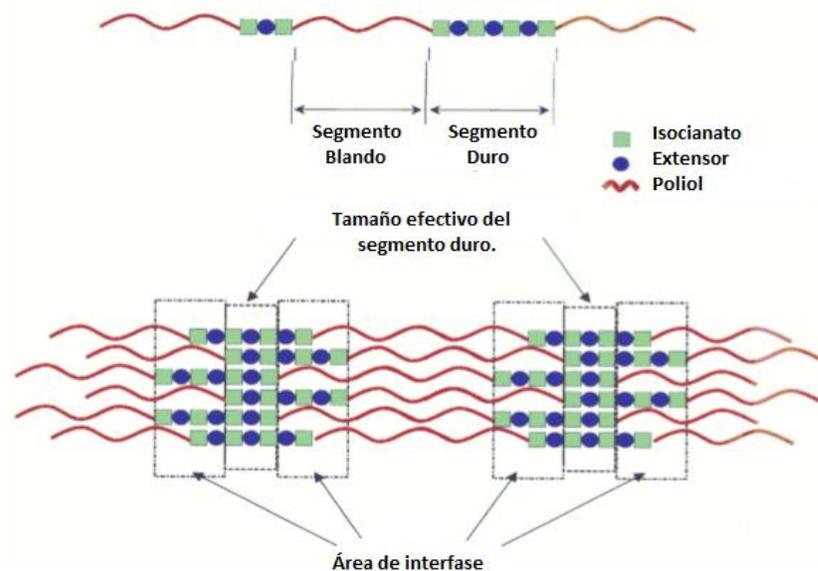
### **1.3.4. ESTRUCTURA SEGMENTADA.**

---

Los poliuretanos tipo termoplástico son materiales que presentan una estructura segmentada de copolímeros en bloque  $(AB)_n$  formada por segmentos duros y blandos. Los segmentos blandos están formados por las cadenas de polioliol y se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea y dan flexibilidad al material, los segmentos duros por su parte están formados por el isocianato y el extensor de cadena (generalmente un diol) y se encuentran por debajo de su temperatura de transición vítrea y actúan como puntos de entrecruzamiento y como carga reforzante, son estructuras rígidas constituidas por el grupo uretano, en general por uretanos aromáticos. Estos grupos son los que unen ambos segmentos, formando cadenas alternantes, mientras que diferentes cadenas se unen por puentes de hidrógeno. Hay incompatibilidad entre los segmentos, ya que unos son polares y de punto de fusión alto (segmento duro) y el otro apolar y debajo punto de fusión (segmento blando) que origina separación de fases en la estructura, generando los dominios duros y blandos. Si se calienta el material por encima de la temperatura de transición de los segmentos duros, el material será fluido y procesable, al enfriarse vuelven a generarse los entrecruzamientos. La separación dependerá de los reactivos, de la relación entre ellos, las condiciones de reacción y el proceso. Ésta ocurre debido a la

incompatibilidad termodinámica de los segmentos blandos y duros. La composición será determinada por la formulación y controlará la estructura y sus propiedades. La **Figura 1.20** muestra la morfología de separación de fases en el poliuretano [76, 77, 79, 80].

Se ha mencionado que, de acuerdo con la estructura, los PU tienen ciertas propiedades, pues de según la composición, longitud de los segmentos, la naturaleza química de las unidades, el entrecruzamiento entre cadenas, peso molecular y morfología en estado sólido, se determinarán las propiedades [77]. Cuando se utilizan isocianatos aromáticos, aumenta la rigidez de las cadenas, debido a que los grupos uretano están cercanos a los anillos aromáticos, lo que impide cambios en las configuraciones, cuando se usan isocianatos alifáticos, serán los extensores de cadena quien tendrán un papel fundamental en la separación de fases [80]. Se ha estudiado la relación entre la estructura y las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de los PU considerando de importancia lo siguiente:



**Figura 1.20. Morfología de la separación de fases [77].**

**Segmentos blandos:** Los polioles son los responsables de las propiedades elásticas, la cual depende de la naturaleza y longitud del segmento, para tener propiedades elásticas deben ser amorfos y tener baja temperatura de transición vítrea, además de que se recomiendan pesos moleculares entre 1000 a 4000, si el peso molecular aumenta, la resistencia a la tensión y elongación serán mejores, aunque el módulo de elasticidad disminuye por la cristalización de las cadenas. Si existen muchos segmentos duros, la movilidad de los blandos se reducirá. Así también, las propiedades de adhesión de los PU están influidas por el peso molecular, longitud y proporción de los segmentos blandos. Si

existen demasiados segmentos blandos se tendrá una estructura altamente ordenada, con interacciones entre las cadenas y mientras más interacciones existan, serán mejores las propiedades térmicas (fusión y cristalización), la cristalinidad, propiedades superficiales y viscoelásticas. También, habrá diferentes propiedades si el polioliol es poliéster o poliéter, los primeros son más fuertes, otorgando mejores propiedades físicas al producto [76].

**Segmentos duros:** son de peso molecular bajo y determinan la interacción entre cadenas. Cuando se aplica un esfuerzo mecánico y aumento de temperatura hay cambios en la movilidad de las cadenas dentro de los segmentos duros. La temperatura en donde comienza la fusión de los segmentos determinará la estabilidad térmica y dimensional del PU y por encima de esa temperatura se tendrán comportamientos termoplásticos. Si aumentan la longitud de los segmentos, aumenta la temperatura de fusión. El extensor de cadena también influye en las propiedades físicas, al usar diaminas se tienen mejores propiedades físicas que con los dioles, pues facilitan la interacción de cadenas por puentes de hidrógeno. Asimismo, el isocianato también es importante en las propiedades de los PU, pues determina la cantidad de interacciones de cadena, la cristalinidad, propiedades viscoelásticas y adhesivas del PU. Si el isocianato es grande, se tendrá mayor módulo de elasticidad, resistencia al desgarro y a la tracción. Los isocianatos alifáticos otorgan mejores propiedades mecánicas y separación de fases, además de que presentan resistencia a la degradación por luz UV. La cantidad de segmentos duros determinará la separación de fases y estructura del PU, además de que produce disminución de su peso molecular y de la cristalinidad. Si existen poca separación de fases habrá deterioro de las propiedades reológicas y mecánicas [76].

### **1.3.5. TIPOS DE POLIURETANO.**

No hay otro plástico que presente una versatilidad como la presenta el poliuretano, pues su presentación puede variar como ya se ha mencionado, y se encuentra como líquido, sólido, en espuma, recubrimiento, etc., al cual se le pueden cambiar las propiedades físicas y mecánicas de acuerdo con la aplicación.

Se podría decir que existen dos tipos de poliuretano, los termoplásticos (TPU), que se forman por polioles lineales y los termofijos (polímeros reticulados), donde el producto es una espuma (PUF), donde los polioles presentan funcionalidad de 3 a 8, así como isocianatos con funcionalidad mayor a 2. Aunque podríamos hacer una clasificación más extensa [78].

#### **a. Espumas rígidas.**

La formación se da a la reacción exotérmica entre un polioliol y un isocianato, consiguiendo una estructura sólida, uniforme y resistente. Cuando el calor se usa para evaporar un agente, se obtiene un producto rígido, con estructura celular, volumen superior al de los reactivos, dando la espuma rígida, teniendo como resultado un material duro, altamente reticulado y no fusible. La espuma contiene solo una pequeña parte del volumen de materia sólida (aproximadamente 3%) [81].

Estas espumas se utilizan como aislantes que permiten el ahorro de energía. Reducen los costos de energía y hacen que los electrodomésticos comerciales y residenciales sean cómodos y eficientes. El departamento de Energía de los Estados Unidos ha mostrado que la calefacción y refrigeración son los principales consumidores de energía en los hogares, responsables del 48% del total de consumo en un hogar. Por lo que se suele recurrir a las espumas rígidas de PU, ya que son efectivas como aislantes de ventanas, paredes, techos, y selladores de barrera [12].

#### **b. Espumas flexibles.**

Se trata de copolímeros de bloque, que poseen flexibilidad basada en la separación de los segmentos blandos y duros. Pueden modificarse las espumas con las proporciones y composición de ambos segmentos. Las propiedades físicas como la densidad, durabilidad, firmeza, resistencia al desgaste, combustibilidad, elasticidad garantizan una buena espuma flexible. Se pueden aplicar para la amortiguación en muchos productos comerciales, como alfombras, muebles, ropa de cama, piezas de autos, envases y nanocompuestos y biomedicina [12, 82]. Las espumas flexibles se producen en dos pasos que son el soplado y gelificante. En el primer paso se produce dióxido de carbono y urea que es expandida y quedan atrapados por la mezcla, los enlaces de uretano se forman por reacciones del isocianato y polioliol. La estructura y forma serán definidas por algunos parámetros, como el grado de reticulación después de la reacción, el movimiento del grupo urea, naturaleza de la interacción entre el polioliol y la urea.

La mejora en la flexibilidad se puede dar bajando la relación NCO/OH, además se puede utilizar un extensor de cadena que permita bajar la temperatura de transición vítrea para obtener una espuma latamente flexible. Estas espumas son resistentes por el grado de reticulación y cristalinidad, aunque son débiles en cuanto a la tracción y desgarró. Se han preparado espumas que superan dichos problemas mencionados [12].

### **c. Termoplásticos (TPU).**

Presentan diversas propiedades físicas y aplicaciones. Son flexibles y elásticos con buena resistencia al impacto, abrasión y la intemperie. La incorporación de estos materiales genera mejoras en la durabilidad de los productos, además son procesables por fusión como otros elastómeros termoplásticos. Pueden aplicarse en la industria automotriz, calzado y construcción [12]. Estos polímeros contienen un número significativo de grupos uretano y se obtienen de la reacción de isocianatos con polioles, aminas o grupos carboxílicos. Puede contener grupos alifáticos o aromáticos, así como amidas, ureas [76]. Se ha abordado más ampliamente las propiedades de estos materiales en la sección anterior sobre la estructura segmentada de los PU.

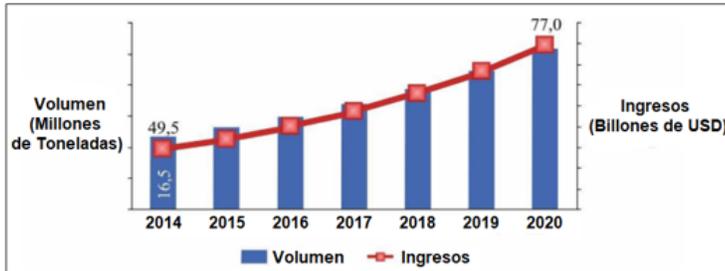
### **d. Recubrimientos y adhesivos.**

Tienen una amplia gama de aplicaciones y mercado para los recubrimientos, adhesivos, selladores o elastómeros de PU con excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas. Los adhesivos pueden dar buenas propiedades de unión y los selladores dan buenas propiedades de sellado. Para estas aplicaciones los recubrimientos de PU deben tener buenas propiedades adhesivas, resistividad química alta, excelente secado, flexibilidad a baja temperatura y resistencia al rayado, también se pueden dar propiedades anticorrosivas en el material, con nanopartículas de óxido de titanio, dióxido de silicio, ferritas. Se le deben dar ciertas propiedades en cuanto a la resistencia al impacto y susceptibilidad a la luz UV cuando se usan al aire libre para alargar su uso [12].

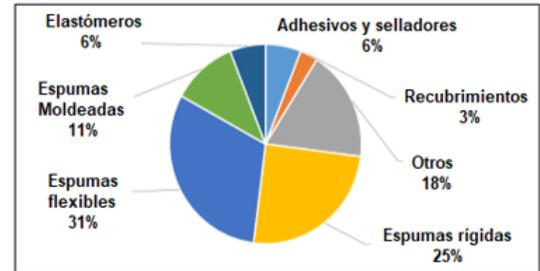
## **1.3.6. USOS Y APLICACIONES.**

A forma de resumen, se abordarán algunas aplicaciones en general sobre los poliuretanos con el fin de resaltar la importancia que tiene este tipo de materiales con la vida diaria que tenemos actualmente. La **Figura 1.21** muestra el mercado global del PU del 2014 hasta hoy [80]. Para el 2016 los PU representaron el 9% del consumo mundial de plásticos, y va en aumento.

Además, el principal producto consumido son las espumas de flexibles y las espumas rígidas como lo muestra la **Figura 1.22** donde, se puede observar el porcentaje de poliuretano destinado para recubrimientos [83].



**Figura 1.21. Mercado global del Poliuretano. [78]**



**Figura 1.22. Consumo global de poliuretano en 2016. [81]**

Entre las aplicaciones del PU se encuentra su uso en construcciones, pues es un material fuerte, duradero y versátil, además de permitir la conservación de recursos naturales a través del consumo reducido de energía. Entre las propiedades que permiten su uso en las edificaciones se encuentra su capacidad de aislamiento térmico, relación resistencia/peso deseable, versatilidad y durabilidad. El bajo costo y comodidad hacen que el material sea parte de los hogares, pues se pueden usar en diversas partes de una casa, como los pisos, techos, puertas, que ayudan a mantener la casa fresca y reducir el consumo de energía.

Otra área importante, donde el uso de espumas es común, es en la industria automotriz para la comodidad de los vehículos, siendo los asientos el sitio más utilizado, aunque también se utilizan en la carrocería, parachoques, ventanas, puertas y techo. Ayudando a reducir el kilometraje del automóvil a través del peso reducido reflejado en la economía del combustible, además de un buen aislamiento con absorción acústica adecuada. Su uso también se encuentra en autos deportivos de gama alta, barcos, aviones y autos de carreras, proporcionando protección al calor, rigidez estructural y gestión de la energía de choque. Otra necesidad principal de los automóviles son los recubrimientos, donde también se han usado estos materiales basados en PU. Su uso en las embarcaciones ayuda a proteger los cascos de los barcos del clima, la corrosión, el agua y otras sustancias que podrían reducir la vida de los materiales.

Las espumas de PU están casi en todos los aparatos que se usan hoy en día, pues se usan como aislantes térmicos en refrigeradores y congeladores, proporcionan ventajas que ayudan a prevenir la transferencia de calor. Su uso se ha extendido al envasado de artículos que exigen protección, como equipos médicos y electrónicos, piezas de máquinas y artículos de vidrio.

### **1.3.7. MATERIALES CON ABSORCIÓN DE MICROONDAS.**

En las últimas décadas ha aparecido un nuevo tipo de recubrimiento debido a la gran interferencia que provocan las ondas electromagnéticas (EM) pues ha habido un gran crecimiento en el número de sistemas que trabajan en el rango de microondas, por lo tanto la radiación electromagnética ha ido en aumento debido al uso de equipos y dispositivos electrónicos como los sistemas de comunicación inalámbrica, teléfonos móviles, redes de área local y sistemas de radar [13], lo que ha creado un nuevo tipo de contaminación, la interferencia electromagnética, por lo que se deben proteger de esta interferencia y además reducir y minimizar los efectos nocivos en los tejidos biológicos, pues se sabe que causan cierto daño a éstos y pueden provocar cáncer [7]. Por lo tanto, una forma de absorber las microondas es con materiales absorbentes (prácticos y rentables) que entre sus propiedades tienen la capacidad de absorber las microondas y energía electromagnética, estos materiales deben tener un alto rendimiento con un espesor delgado, peso ligero y una fuerte absorción [9]. Además el desarrollo de tecnologías avanzadas, como son los radares y armas de precisión, el radar sigiloso ha sido valorado por algunos académicos en todos los ámbitos y la tecnología de sigilo tiene especial atención en estos materiales [7], los cuales para que absorban deben cumplir dos condiciones, que la onda penetre con facilidad el material y que el material tenga rellenos con pérdidas que conviertan la energía absorbida en calor a través de varios mecanismos, los mecanismos se pueden dividir en cuatro clases: pérdida magnética, pérdida dieléctrica, pérdida de conductividad y reflexiones múltiples [13, 15].

El material debe tener la capacidad de absorber de forma eficaz las ondas incidentes y convertir la energía electromagnética en calor o alguna otra forma sin reflexión. Los parámetros más importantes del material para hacer una evaluación de la absorción son la resistividad, permeabilidad compleja, permisividad compleja y dieléctrica, tangente de pérdida magnética [7].

Entre los materiales que se sabe tienen la capacidad de absorber las microondas se encuentran los magnéticos cerámicos, los cuales son mejores que otros materiales debido a la presencia simultánea de los mecanismos de pérdida que se han mencionado. Entre los trabajos que se pueden mencionar se encuentra el realizado por Wu et al. donde se preparó un composito con óxido de cerio y utilizando óxido de grafeno para absorción de microondas, Sun et al. han utilizado las ferritas de cobre-cobalto-níquel junto al óxido de

grafeno para realizar una tela de algodón con polianilina como agente absorbente de microondas [7]. Shu et al. sintetizaron compuestos de óxido de grafeno con ferrita de níquel-zinc dopados con nitrógeno para absorber microondas en el rango de banda X [9]. También se ha utilizado poliuretano como material absorbente de microondas, como el trabajo de Gultom et al. que prepararon zeolita Sarulla y nanocompuestos de PU con óxido férrico como relleno [84]. Se han utilizado ferritas como las de bario en materiales de poliuretano para la elaboración de una pintura con absorción de microondas como el trabajo ya mencionado de Asadinia et al. [13]. Açıklan et al. prepararon compuestos de poliuretano-urea base agua con ferritas de níquel-zinc e investigaron sus propiedades en la absorción de microondas [85].

# **CAPÍTULO 2: ENFOQUE GENERAL.**

## **2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

La ingeniería de materiales siempre ha buscado un mejoramiento en las propiedades y características de éstos. Dentro de industrias como la automotriz y/o recubrimientos es importante trabajar con materiales que presenten excelentes propiedades mecánicas y resistencia química. Con el fin de obtener un mejoramiento en los materiales utilizados en dicho campo se ha pensado en la combinación de materiales de matriz polimérica con nanopartículas magnéticas como refuerzo, buscando una sinergia entre ambas familias de materiales que otorguen mejores propiedades mecánicas, resistencia química y una posible protección a la corrosión, para su aplicación en el interior de vehículos y como recubrimientos.

## **2.2. JUSTIFICACIÓN.**

Uno de los objetivos en la elaboración de composites es conferir cierta propiedad presente en la carga a la matriz o mejorar las propiedades mecánicas de la matriz por medio de la incorporación de una carga. Entre los polímeros, es el poliuretano uno de los que tienen mayor aplicación por su versatilidad, además que es un material económico, ligero, con excelentes propiedades de aislamiento térmico y acústico, además de amortiguar impactos y absorber vibraciones. Al formar un composite usando este polímero como matriz, se presenta un problema al incorporar cargas, ya que puede ocurrir pérdida de la estabilidad en la espuma durante su formación. Por lo anterior, es necesario encontrar la mejor forma de mezclado, donde el tamaño del refuerzo de las partículas magnéticas también es importante. Dentro de los refuerzos a utilizar el tamaño nanométrico otorga ciertas propiedades magnéticas, eléctricas, químicas y ópticas, y en combinación con la matriz receptora, da efectos sinérgicos si se logra una adecuada dispersión y distribución de éstas en la matriz.

Las ferritas tipo espinela (en especial la magnetita) se han combinado con matrices poliméricas en diversas aplicaciones, combinando así las propiedades de ambos materiales. Se han utilizado para la elaboración de materiales y recubrimientos absorbentes de ondas electromagnéticas por sus propiedades magnéticas y dieléctricas. El polímero más utilizado y estudiado para la elaboración de composites magnéticos es el poliuretano, el cual se ha utilizado para la elaboración de pinturas para aviones, y en los llamados SMP

(polímeros con memoria de forma) para el uso de telas inteligentes, aplicaciones aeroespaciales y biomédicas, entre otras diversas aplicaciones de gran importancia.

## **2.3. OBJETIVOS.**

### **2.3.1. OBJETIVO GENERAL**

Elaborar compositos magnéticos a base de poliuretano reforzado con distintas nanopartículas (ferritas) y comparar mediante el análisis del comportamiento de los compositos el efecto que aportan las nanopartículas utilizadas, para lograr una sinergia en sus propiedades.

### **2.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Sintetizar nanopartículas de ferritas con distintos metales de transición (Fe, Co, y Ni) por el método de coprecipitación.
- Caracterizar las nanopartículas por difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de energía dispersa.
- Elaborar compositos de matriz de poliuretano, de diferentes ferritas con distintos porcentajes en masa y analizar sus propiedades.
- Mediante el análisis de las propiedades, comparar los distintos nanocompositos, de acuerdo con las nanopartículas utilizadas y el porcentaje en masa utilizado.
- Buscar su aplicación como posible recubrimiento.
- Buscar una posible aplicación como electrodos.

## **2.4. HIPÓTESIS.**

Mediante la incorporación de nanopartículas magnéticas (ferritas) en una matriz de poliuretano en porcentajes ya establecidos, se obtendrá un composito con excelentes propiedades mecánicas y mejoras en las propiedades de conducción térmica y eléctrica. Así también, poseerá una mejor resistencia a los medios agresivos, como los ácidos y álcalis, en comparación con los poliuretanos convencionales usados.

# **CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.**

## 3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

Todos los cálculos presentados a continuación serán efectuados para la obtención de 0.5 moles de ferrita. Con la relación estequiométrica se calcularán las cantidades necesarias para llevar a cabo la reacción de formación de ferritas por coprecipitación.

### 3.1.1. SÍNTESIS DE MAGNETITA (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

La **Reacción 3.1** muestra la formación de magnetita a partir de las sales de cloruro de hierro (II) y (III) con hidróxido de sodio como agente precipitante.



#### **Reacción 3.1. Reacción de formación de magnetita.**

A continuación, se presentan los cálculos para la obtención de las cantidades de reactivos necesarias para la producción de 0.01 mol de magnetita, 2.3153 gramos.

$$0.01 \text{ mol } Fe_3O_4 \left( \frac{1 \text{ mol } FeCl_2 * 4H_2O}{1 \text{ mol } Fe_3O_4} \right) \left( \frac{198.81 \text{ g}}{1 \text{ mol } FeCl_2 * 4H_2O} \right) = 1.9881 \text{ g de } FeCl_2 * 4H_2O$$

$$0.01 \text{ mol } Fe_3O_4 \left( \frac{2 \text{ mol } FeCl_3 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Fe_3O_4} \right) \left( \frac{270.33 \text{ g}}{1 \text{ mol } FeCl_3 * 6H_2O} \right) = 5.4066 \text{ g de } FeCl_3 * 6H_2O$$

### 3.1.2. SÍNTESIS DE FERRITA DE COBALTO (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

La **Reacción 3.2** muestra la formación de ferrita de cobalto a partir de las sales de cloruro de hierro (III) y cloruro de cobalto (II) con hidróxido de sodio como agente precipitante.



#### **Reacción 3.2. Reacción de formación de ferrita de cobalto.**

A continuación, se presentan los cálculos para la obtención de las cantidades de reactivos necesarias para la producción de 0.01 mol de ferrita de cobalto, 2.3462 gramos.

$$0.01 \text{ mol } CoFe_2O_4 \left( \frac{1 \text{ mol } CoCl_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } CoFe_2O_4} \right) \left( \frac{237.90 \text{ g}}{1 \text{ mol } CoCl_2 * 6H_2O} \right) = 2.379 \text{ g de } CoCl_2 * 6H_2O$$

$$0.01 \text{ mol } CoFe_2O_4 \left( \frac{2 \text{ mol } FeCl_3 * 6H_2O}{1 \text{ mol } CoFe_2O_4} \right) \left( \frac{270.33 \text{ g}}{1 \text{ mol } FeCl_3 * 6H_2O} \right) = 5.4066 \text{ g de } FeCl_3 * 6H_2O$$

### 3.1.3. SÍNTESIS DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

La **Reacción 3.3** muestra la formación de ferrita de níquel a partir de las sales de cloruro de hierro (III) y níquel (II) con hidróxido de sodio como agente precipitante.



#### **Reacción 3.3. Reacción de formación de ferrita de níquel.**

A continuación, se presentan los cálculos para la obtención de las cantidades de reactivos necesarias para la producción de 0.01 mol de ferrita de níquel, 2.3438 gramos.

$$0.01 \text{ mol NiFe}_2\text{O}_4 \left( \frac{1 \text{ mol NiCl}_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol NiFe}_2\text{O}_4} \right) \left( \frac{237.69 \text{ g}}{1 \text{ mol NiCl}_2 \cdot 6H_2O} \right) = 2.3769 \text{ g de NiCl}_2 \cdot 6H_2O$$

$$0.01 \text{ mol NiFe}_2\text{O}_4 \left( \frac{2 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol NiFe}_2\text{O}_4} \right) \left( \frac{270.33 \text{ g}}{1 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6H_2O} \right) = 2.7033 \text{ g de FeCl}_3 \cdot 6H_2O$$

---

Se procede al cálculo del volumen, teniendo en cuenta que la relación molar es 2:1. Se utilizará una concentración de 0.5 M para la sal del metal (II) y de 1 M para la sal de hierro (III), mientras que para el NaOH se debe tener una concentración 2 M y el volumen de la solución debe ser el doble del volumen de los cloruros.

- Cloruro del metal (II) concentración 0.5 M.

$$V = \frac{0.01 \text{ mol}}{0.5 \frac{\text{mol}}{L}} = 0.02 \text{ L}$$

- Cloruro de hierro (III) concentración 1 M.

$$V = \frac{0.02 \text{ mol}}{1 \frac{\text{mol}}{L}} = 0.02 \text{ L}$$

- Hidróxido de sodio concentración 2 M en un volumen al doble del de los cloruros.

$$V = 0.08 \text{ L}$$

$$M = 2 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$n = \left( 2 \frac{\text{mol}}{L} \right) (4 \text{ L}) = 0.16 \text{ moles}$$

$$m = 0.16 \text{ mol} \left( 39.997 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 6.3995 \text{ g}$$

De esta manera se cumple la estequiometría, con las relaciones molares 2:1 (1 M : 0.5 M) de los cloruros de hierro (III) y del metal (II) respectivamente, y una solución de NaOH 2 M.

La **Tabla 3.1.** muestra las cantidades utilizadas de cada uno de los reactivos para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas magnéticas, en dicha tabla también se añade la cantidad a utilizar del surfactante, se utilizará polietilenglicol en cantidad de 1% con respecto al volumen total de la reacción.

**Tabla 3.1. Cantidades de reactivos a utilizar durante la síntesis.**

Sustancia	Moles	Masa (g)	Concentración (M)
<b>FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>	0.06	16.2198	1
<b>FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b>	0.01	1.9881	0.5
<b>CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>	0.01	2.3790	0.5
<b>NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>	0.01	2.3766	0.5
<b>NaOH</b>	0.64	25.5980	2
<b>Agua desionizada</b>	X	480	X
<b>PEG</b>	X	1.340	X

En el capítulo anterior se habló a detalle sobre la técnica de coprecipitación para la síntesis de nanopartículas magnéticas, por lo que en esta sección nos limitaremos a hablar de la técnica de forma experimental, detallando los pasos que se llevaron a cabo para la formación de las ferritas tipo espinela.

Se prepararon las soluciones anteriormente calculadas. Se pesaron las cantidades necesarias y se prepararon las soluciones: 20 mL de cloruro del metal (II) 0.5 M y 20 mL de cloruro de hierro (III) 1 M, se preparó también una solución de 80 mL de NaOH 2 M. Para la preparación de todas las soluciones se utilizó agua desionizada. Posteriormente se mezclaron las soluciones de cloruro de hierro (III) y del metal (II) y se calentaron hasta una temperatura de 80 °C, se añadieron 1.2 mL de surfactante, en este caso se utilizó polietilenglicol (PEG). La solución de NaOH se llevó también a la temperatura de reacción 80 °C y se mantuvo en agitación magnética constante durante toda la síntesis. Una vez que se tuvo la temperatura de reacción, para desestabilizar la solución y formar el precipitado

se comenzó a añadir gota a gota la mezcla de sales de cloruros a la solución de NaOH, permaneciendo la temperatura de 80 °C, agitación magnética constante y una atmósfera de nitrógeno. El proceso desarrollado se puede ver en la **Figura 3.1**.

Una vez terminado el goteo se mantuvieron las condiciones de agitación y temperatura durante 30 minutos. Pasados los 30 minutos, se dejó precipitar el producto durante 60 minutos y posteriormente el producto obtenido se lavó en repetidas ocasiones con agua destilada y al final se realizó un lavado utilizando etanol. El producto obtenido se dejó secar y posteriormente se llevó a una estufa durante 24 h a 70 °C, los polvos obtenidos se pueden observar en la **Figura 3.2** posteriormente fueron caracterizados para después ser utilizados.

Los pasos se repitieron en las tres síntesis cambiando solamente la solución del cloruro de metal (II), donde el metal corresponde a Fe, Co y Ni para la formación de sus respectivas ferritas.

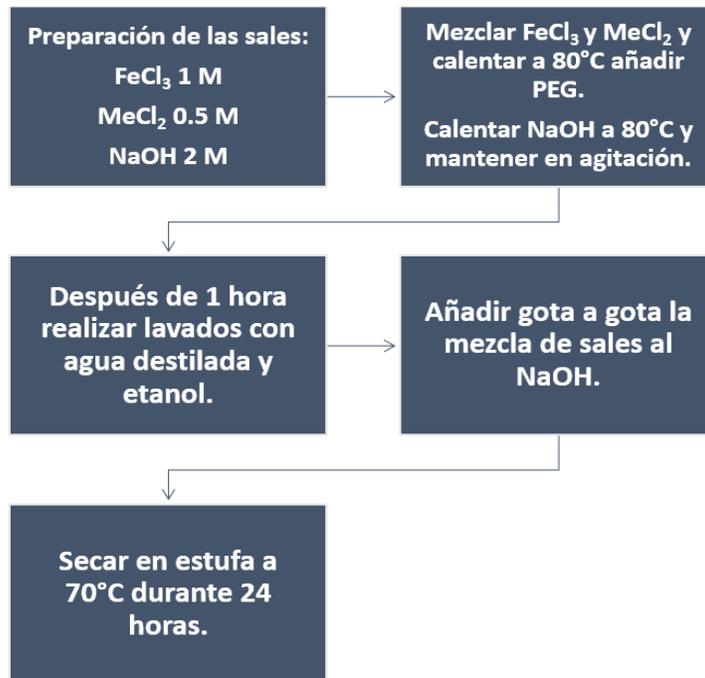


**Figura 3.1. Síntesis de ferritas.**



**Figura 3.2. Nanopartículas obtenidas.**

La **Figura 3.3** ofrece un diagrama de bloques que ilustra los pasos seguidos en las tres síntesis realizadas.



**Figura 3.3. Diagrama del proceso para la síntesis de Ferritas por coprecipitación.**

## 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

### 3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X se basa en la dispersión de los rayos, que es una repetición periódica de los átomos dentro de la celda unitaria del material cristalino. Los rayos son radiación electromagnética con longitud de onda entre los 10 y 0.01 nm. Se producen al interaccionar un haz de rayos x de determinada longitud de onda, con una estructura cristalina. La técnica se realiza con un difractómetro de rayos X que da un perfil de línea de difracción, lo que deja una huella del material en estudio, se extrae la posición del pico  $2\theta$ , intensidad máxima, ancho del pico, área integra. Con toda esta información es posible encontrar la estructura cristalina de los materiales, el tamaño de la celda unitaria y las características microestructurales [22, 27].

La interacción de los rayos X con la materia ocurre en dos procesos: primero algunos fotones del haz incidente se desvían sin pérdida de energía, son la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente (origina la difracción). Otros fotones se dispersan con pérdidas de energía. Los fotones sufren una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y la energía incrementa la temperatura de la muestra. La energía de un fotón de rayos puede arrancar un electrón de capas del átomo en la muestra. El

átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón de rayos X con una longitud característica del elemento [22].

El modelo que explica la difracción de rayos X lo estableció Bragg, como se observa en la **Ecuación 3.1** [27].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}2\theta \quad (3.1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo que forma el haz incidente y los planos del cristal,  $n$  un número entero y  $d$  la distancia entre los planos cristalinos. El tamaño cristalino se puede calcular con la **Ecuación 3.2** o ecuación de Scherrer [27].

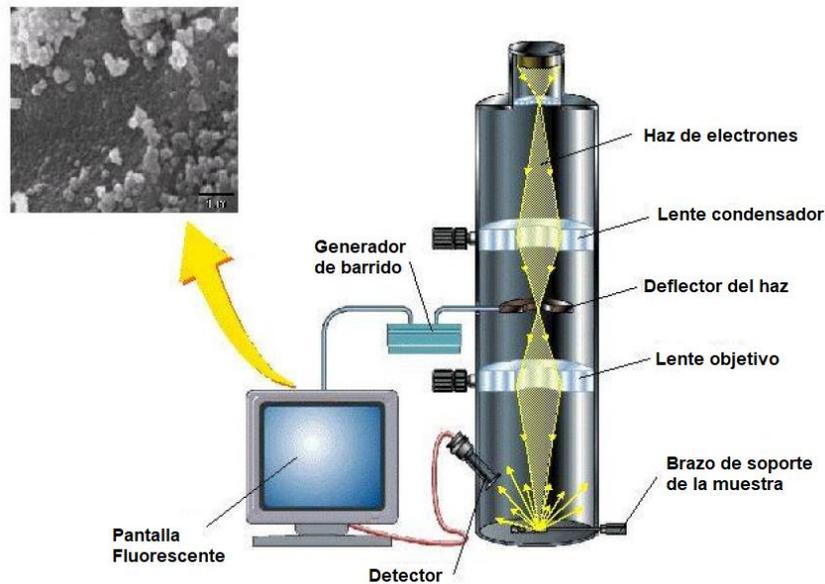
$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.2)$$

Donde  $d$  corresponde al tamaño medio del cristal,  $K$  es un factor de forma del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\beta$  es la anchura de pico a la altura media y  $\Theta$  es el ángulo del pico [27].

Para la realización de la técnica se utilizaron cerca de 20 mg de muestra sólida y seca en forma de polvo. El estudio se realizó con un difractómetro de rayos X, marca SIEMENS modelo D-500 con tubo de cobre usando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  con  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ .

### **3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).**

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se fundamenta en la recepción de electrones rebotados en la superficie de la muestra por parte de unos detectores dispersos en el microscopio, es de gran profundidad y permite el enfoque de una gran parte de la muestra, además de que reproduce imágenes de alta resolución, lo que permite analizar características cercanas de la muestra. El microscopio electrónico de barrido fue construido por Von Ardenne en 1938 y se puede observar en la **Figura 3.4**. La técnica consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra, emitiendo una señal que se registra en una pantalla por medio de un tubo de rayos catódicos. Entre sus componentes principales se encuentran la fuente de energía, el porta muestra y sistema de amplificación. Mediante la técnica se puede encontrar información como el tamaño y morfología de la muestra [16, 21, 22].



**Figura 3.4. Esquema del Equipo SEM. [21]**

En el equipo un haz concentrado de electrones recorre la muestra, éstos pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de otros electrones, estos últimos se recogen y son contados por un detector electrónico. Mientras mayor sea el número de electrones que cuente el dispositivo, mayor será el pixel de la pantalla. Conforme el haz de electrones barre la muestra se presenta la imagen tridimensional en la pantalla. La superficie de la muestra afecta el patrón con que se dispersan los electrones, pues puede haber huecos o fisuras que aparecen oscuros y protuberancias y crestas que son claras. La resolución de los equipos SEM es aproximadamente de 10 nm aumentando imágenes de hasta 200000 veces. El poder de resolución dependerá de la dimensión del haz de electrones, la difusión del haz en la muestra antes de los electrones secundarios y la corriente estabilizada en la lente.

Al chocar los electrones en la muestra ocurren interacciones con los átomos de la muestra, de ahí surgen los ya mencionados electrones secundarios y además electrones retrodifundidos, rayos X, electrones Auger y catodoluminiscencia. Las señales son producidas simultáneamente, pero se captan mediante diferentes detectores. Además del detector de electrones secundarios para imágenes de alta resolución, los equipos SEM pueden tener detectores de energía dispersa para coleccionar rayos X generados por la muestra para realizar diversos análisis, con los rayos emitidos se puede hacer una evaluación cuantitativa de la composición química de la muestra. La microscopía electrónica de barrido ofrece una menor capacidad de aumento que la microscopía

electrónica de transmisión, pero permite apreciar con facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que se hayan pulverizado antes de la observación [21, 22].

Para la realización de la técnica se utilizó un equipo JEOL SU 3500 SEM Hitachi del Centro de Investigaciones en Óptica CIO en León. Se colocaron cada una de las nanopartículas en cinta de grafito, posteriormente se colocó la cinta en el portamuestras y se realizó el acercamiento necesario para poder observarlas.

### **3.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN EN ENERGÍA (EDS).**

La espectroscopía de rayos X por dispersión en energía (EDS) se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Los electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^3$ . Las transiciones que involucran los niveles los niveles atómicos más internos producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, permiten identificarlos inequívocamente.

Para la realización de la técnica se utilizó el mismo equipo que en el análisis SEM.

## **3.3. SÍNTESIS DE POLIURETANO TIPO PIEL**

### **3.3.1. CÁLCULOS PREVIOS.**

Se estableció una relación de 74% en masa de polioliol y 26% de isocianato. Para los compositos se utilizaron moldes de caucho de silicona. Para determinar las cantidades necesarias para la elaboración de los compositos se realizó prueba y error y así se determinó la cantidad necesaria para obtener el composito del tamaño del molde utilizado. Para todos los moldes se utilizaron aproximadamente 15 g de material en las relaciones ya establecidas. Además, los resultados de la prueba y error ayudaron a determinar la masa necesaria para aplicar sobre los moldes y que éste no espumase en exceso fuera del molde.

Se añadieron las nanopartículas magnéticas en los porcentajes 0.3%, 0.5%, 0.75% y 1% en peso. La **Tabla 3.2.** muestra las cantidades de polioliol, isocianato y nanopartículas utilizadas para la elaboración de cada composito.

**Tabla 3.2. Cantidades de reactivos utilizadas por composito.**

<b>Composición del composito (w/w)</b>	<b>Poliol (g)</b>	<b>Isocianato (g)</b>	<b>Nanopartículas (g)</b>
0.0%	11.100	3.900	0.000
0.1%	11.093	3.892	0.015
0.3%	11.078	3.877	0.045
0.5%	11.063	3.862	0.075
1.0%	11.025	3.825	0.150

### 3.3.2. ELABORACIÓN DE COMPOSITOS.

#### a) Blanco de PU.

Todas las muestras se elaboraron entre 20-25 °C que es el tiempo adecuado de reacción (en los resultados aparecen las temperaturas a las que se llevó a cabo cada material). Para el blanco (PU a 0% de nanopartículas) el procedimiento es el mismo que el que se describe a continuación para los compositos a excepción de la adición de las nanopartículas magnéticas.

#### b) Compositos.

Para los compositos, se midieron las cantidades de masa mostradas en la **Tabla 3.2**. Se midió la masa necesaria de nanopartículas en un vidrio de reloj (ver **Figura 3.5**). Se colocó la cantidad necesaria de polioliol en un vaso de polipropileno (ver **Figura 3.6**), al polioliol se le añadieron las nanopartículas (ver **Figura 3.7**), una vez añadidas, se agitó de manera mecánica la mezcla polioliol-nanopartículas, durante 5 minutos para homogeneizar todas las nanopartículas en el monómero (ver **Figura 3.8**)



**Figura 3.5. Medición de masa de las nanopartículas.**



**Figura 3.6. Medición de masa del polioliol.**



**Figura 3.7. Adición de las nanopartículas.**

Posteriormente se añadió la cantidad de isocianato indicada (ver **Figura 3.9**) y se mezcló vigorosamente durante 15 s (ver **Figura 3.10**), la mezcla se fue vertiendo en los moldes de caucho de silicona (ver **Figura 3.11**). Se colocó una cubierta de poliestireno sobre el molde con el PU y sobre la cubierta una masa para ejercer presión y darle una conformación más homogénea a la espuma, de esta manera se tiene una porosidad homogénea en el compuesto. Se llevan a cabo los procesos de cremado y espumado por un minuto, y transcurridos 8 minutos se retira la masa y cubierta de poliestireno, de esta manera el compuesto sale del molde y por último se retira el material de la cubierta de poliestireno (ver **Figura 3.12**), y se mide su masa (ver **Figura 3.13**).



**Figura 3.8 Mezcla poliol nanopartículas.**



**Figura 3.9 Adición del isocianato.**



**Figura 3.10 Proceso de mezclado.**



**Figura 3.11 Adición de la PUF en el molde.**



**Figura 3.12 Remoción del compuesto.**



**Figura 3.13. Medición de la masa del compuesto.**

### 3.4. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS.

#### 3.4.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

Elaborados los compositos, se llevó a cabo la determinación de la densidad, de acuerdo con el siguiente procedimiento: Para la elaboración de las piezas utilizadas en estas pruebas, se utilizaron vasos de polipropileno, los cuales con ayuda de una probeta se midió el volumen de éstos, determinando un volumen de 29 mL. Se prepararon 10 g de material a los porcentajes en peso ya referidos para todas las muestras. La primer muestra se dejó espumar, para obtener la densidad a presión atmosférica (**Figura 3.14**). Con ayuda de una navaja se cortó el excedente de espuma y se midió la masa del material. Con el volumen del vaso y la masa del objeto se determinó la densidad del material. También se midió la densidad del material comprimido, se realizaron los pasos anteriormente descrito, con el mismo volumen y utilizando la misma masa para las muestras y en lugar de dejar espumar fuera del vaso se aplicó presión (**Figura 3.15**). Se midió la masa del material obtenido utilizando una balanza analítica marca Radwag y se calculó la densidad del material. Todas las muestras se realizaron por triplicado.



**Figura 3.14. Muestra a presión atmosférica.**



**Figura 3.15. Muestra bajo presión.**

Con la **ecuación 3.3** se determinó la densidad de cada muestra analizada.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

### 3.4.2. ABSORCIÓN DE AGUA.

Se midió la masa de los materiales elaborados para la determinación de la densidad, éstos se dejaron secar durante 72 h debido a que presentaban cierta adhesividad, la cual no se fue del todo, luego fueron inmersos en 2 L de agua durante 24 h (**Figura 3.16**), se retiraron del agua y se midió la masa, para el cálculo del agua absorbida. Posteriormente se dejaron secar durante 72 h a 80 °C en un horno eléctrico y finalmente se volvió a medir la masa de los materiales. Con ayuda de la **ecuación 3.4** se calculó el porcentaje de absorción de agua

$$\%W = \frac{W - W_0}{W_0} * 100\% \quad (3.4)$$

Donde  $W_0$  es la masa inicial de los composites y  $W$  es la masa después de la inmersión del material en agua. Todas las muestras y cálculos se trabajaron por triplicado.



**Figura 3.16. Espumas en prueba de absorción de agua.**

### 3.4.3. ANÁLISIS DE LA ESPUMA.

Las muestras fabricadas para la medición de la densidad se cortaron con ayuda de una navaja (**Figura 3.17**) y se observó el interior de la espuma con un microscopio Amszoom, para observar de manera cualitativa que tan homogéneamente se distribuyeron las nanopartículas en los composites elaborados.



*Figura 3.17. Muestras para análisis de la espuma.*

## **3.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS**

### **3.5.1. PRUEBA DE TENSIÓN.**

Una prueba de tensión es aquella que permite conocer las características de un material cuando es sometido a esfuerzos de tracción. Por lo cual, es una prueba destructiva, en la que los materiales analizados son sometidos a esfuerzos mediante la aplicación de una fuerza extrema hasta su deformación y/o ruptura. Por lo tanto, dicho comportamiento mecánico refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta que posee el material (su deformación).

Esta prueba permite determinar varias propiedades del material importantes para el diseño. Normalmente se deforman las probetas hasta la rotura, con una carga de tracción que se aumenta gradualmente y que se aplica uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta.

Para la realización de la prueba, se utiliza una máquina universal Shimatzu Autograph 10 kN (**Figura 3.18**). Las probetas son colocadas entre las mordazas de la máquina y se aplica una fuerza hasta que esta se logra separar fracturándose (**Figura 3.19**). Para la obtención de los datos se utiliza el software Trapezium, posteriormente se graficaron los datos en Jupyter Notebook para su interpretación.



**Figura 3.18. Máquina universal para pruebas de tensión.**



**Figura 3.19. Prueba de tensión**

### **3.5.2. PRUEBA DE DUREZA.**

La dureza se define como la resistencia que opone un material a dejarse penetrar. En este caso se determinó la dureza mediante un durómetro, gracias a este equipo la prueba puede realizarse de forma no destructiva de la pieza y puede realizar en el lugar.

Además de que el equipo permite obtener los resultados en distintas escalas, aunque la más conocida y utilizada es la de Brinell (HB).

El durómetro phase II model 2500 (**Figura 3.20**) deja una huella menor a todos los demás ya que su funcionamiento se caracteriza por leer la pérdida de energía en un impacto definido luego de golpear la muestra. Lo que significa que este dispositivo genera un impacto inicial y al golpear el material se pierde energía de impacto y esta pérdida se mide para posteriormente convertirla en dureza.



**Figura 3.20. Durómetro digital portátil.**

El principio de medición del durómetro resulta de impulsar un cuerpo de impacto con una punta de prueba de metal duro con fuerza de resorte contra la superficie a probar. Ocurre una deformación de superficie cuando el cuerpo de impacto golpea la superficie de prueba, lo cual resulta en pérdida de energía cinética. Esta pérdida de energía se calcula con mediciones de velocidad cuando el cuerpo de impacto está a una distancia precisa de la superficie para el impacto y la fase de rebote de la prueba. Un imán permanente en el cuerpo de impacto genera un voltaje de inducción en la bobina simple del dispositivo de impacto. Este voltaje de la señal es proporcional a la velocidad del cuerpo de impacto, y el procesamiento de la señal con sistema electrónico suministra la lectura de la dureza para visualizarla y almacenarla. Así pues, los materiales más duros producen más velocidad de rebote que aquellos con menor dureza.

### **3.6. CONDUCTIVIDAD Y CORROSIÓN.**

Se cortaron láminas de acero inoxidable de 3 cm x 1 cm y con ayuda de una lija de agua se lijaron para quitar cualquier rastro de impureza, posteriormente se limpiaron con etanol para eliminar rastros de grasa en las láminas. Después se midió la masa de cada lámina y durante el desarrollo de la sección 3.4.3 se sumergieron en la mezcla antes de espumar (**Figura 3.21**). Una vez seco el material se volvió a medir la masa, para determinar la cantidad de material adherido. Los porcentajes en masa de nanopartículas fueron de 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0% w/w. Todas las muestras se realizaron por duplicado.



**Figura 3.21. Adición de compuesto en láminas.**

Las mediciones de conductividad se realizaron empleando un potenciostato galvanostato Biologic SP 150, con el software EC-Lab, la técnica utilizada fue la espectroscopia de impedancia electroquímica, usando una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia usado Ag/AgCl 3.5 M, contraelectrodo alambre de platino y el electrodo de trabajo fueron las láminas de acero recubiertas, la **Figura 3.22** ilustra el sistema utilizado. Como condiciones de trabajo se manejó una intensidad de 20  $\mu\text{A}$  en un rango de -10 V:10 V.



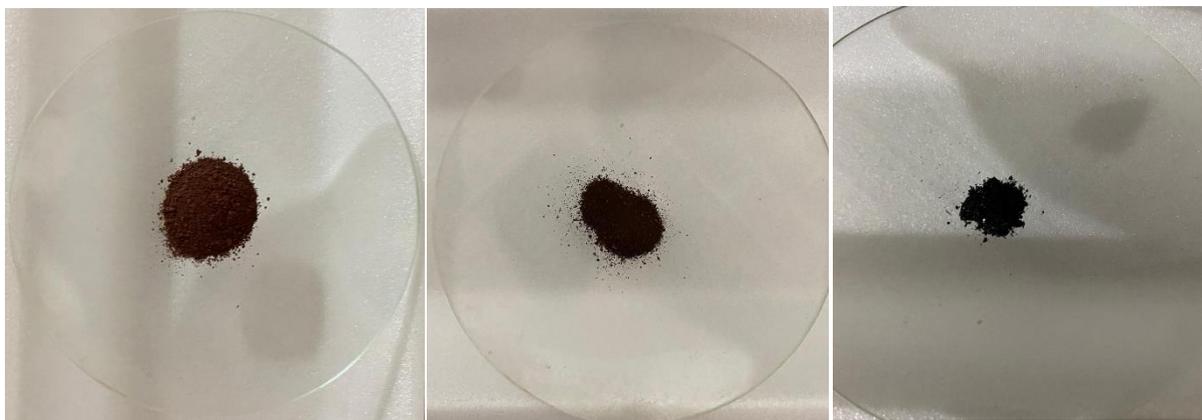
**Figura 3.22. Sistema trabajado para pruebas de conductividad.**

Para las pruebas de corrosión, las láminas fueron sumergidas durante 100 h en una solución de NaCl al 5% en peso, para el análisis se utilizó la misma técnica, equipo y condiciones anteriormente mencionadas.

# **CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.**

## 4.1. NANOPARTÍCULAS OBTENIDAS.

Las nanopartículas obtenidas se pueden observar en la **Figura 4.1**, donde se observan la magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel de izquierda a derecha respectivamente. De las cantidades obtenidas durante las reacciones, se tomaron muestras para realizar la caracterización de éstas.



**Figura 4.1. Nanopartículas obtenidas.**

## 4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

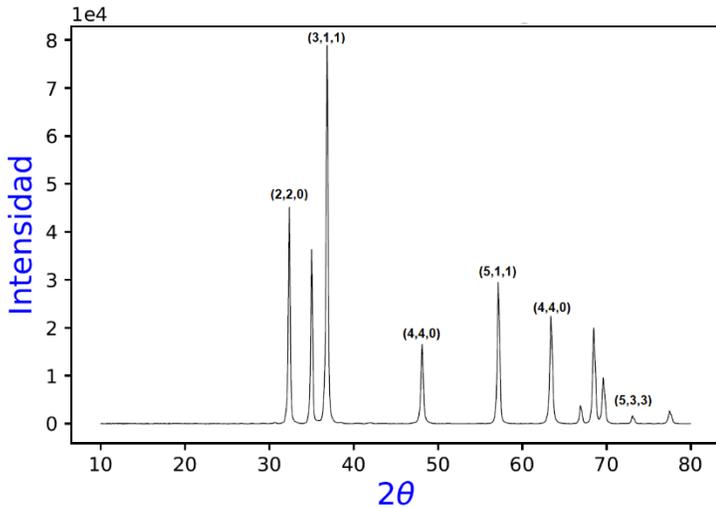
Las caracterizaciones se realizaron mediante los métodos de difracción de rayos X para verificar la síntesis de las nanopartículas, además con la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalito de las ferritas, la microscopía electrónica de barrido sirvió para determinar la forma y el tamaño de las nanopartículas y mediante la espectroscopía de rayos X por dispersión en energía se determinaron los átomos presentes en las muestras analizadas.

### 4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

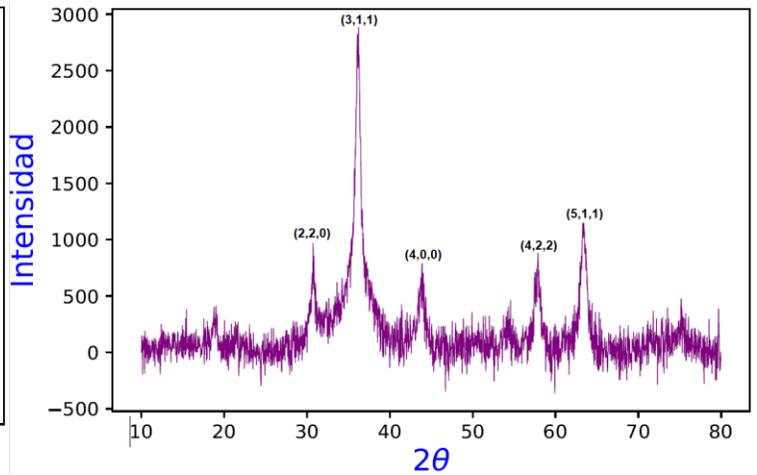
Los difractogramas se realizaron utilizando el programa Jupyter Notebook. La **Figura 4.2** muestra el difractograma de la magnetita, en el cual podemos observar los picos característicos del material, se encontró que el pico más alto en el difractograma se encuentra en:  $2\theta=36.82^\circ$ , se comparan los resultados con la ficha cristalográfica núm. 190629. En **Figura 4.3** se puede observar el difractograma de la ferrita de cobalto, el cual también muestra los picos característicos de ésta corresponden a la ferrita de cobalto, ficha JPDS No. 22-1086, y el pico más alto en el difractograma se encuentra en:  $2\theta=36.20^\circ$ . Y por último en la **Figura 4.4** se puede observar el difractograma de la ferrita de níquel, donde

de igual manera se observan los picos característicos del material que corresponden a dicha ferrita según la ficha JCPDS-01-087-2335) y un pico máximo en:  $2\theta=35.60^\circ$ .

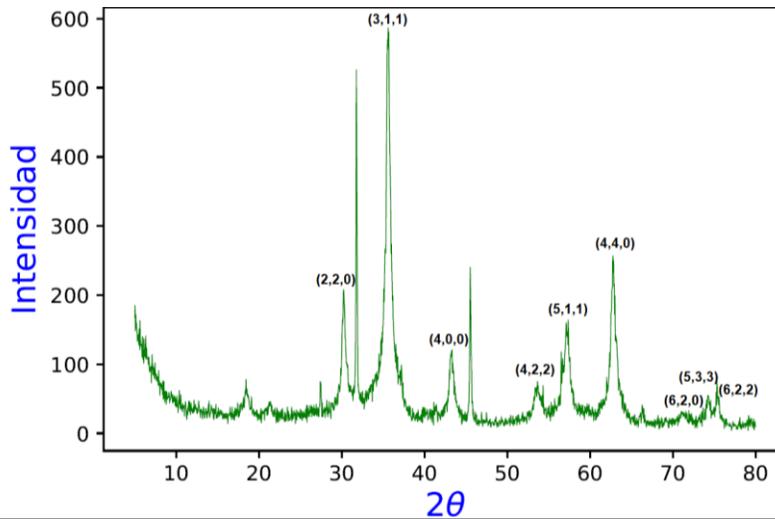
El ángulo de los picos máximos servirá para calcular el tamaño medio del cristal con ayuda de la **Ecuación 3.2**, y en la **Tabla 4.1** se reportan los resultados del tamaño de cristal de cada una de las ferritas.



**Figura 4.2. DRX de la Magnetita.**



**Figura 4.3. DRX de la Ferrita de Cobalto.**



**Figura 4.4. DRX de la Ferrita de Níquel.**

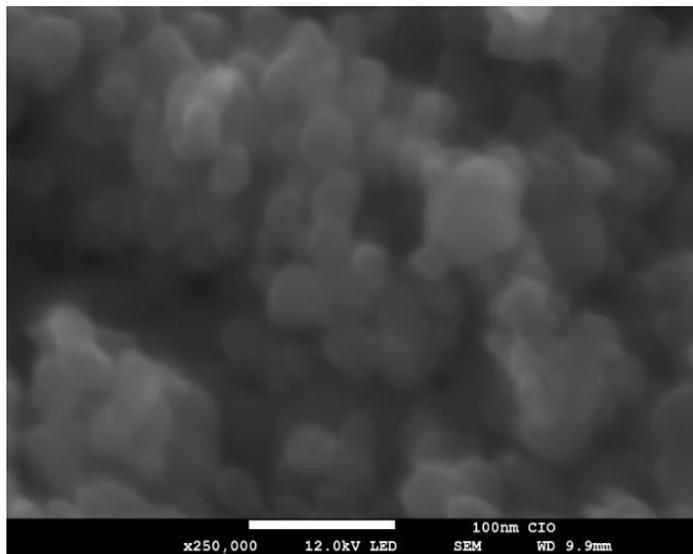
**Tabla 4.1. Tamaño medio del cristal.**

Nanopartícula	Tamaño medio del cristal (nm)
Magnetita	23.01
Ferrita de Cobalto	22.97
Ferrita de Níquel	28.57

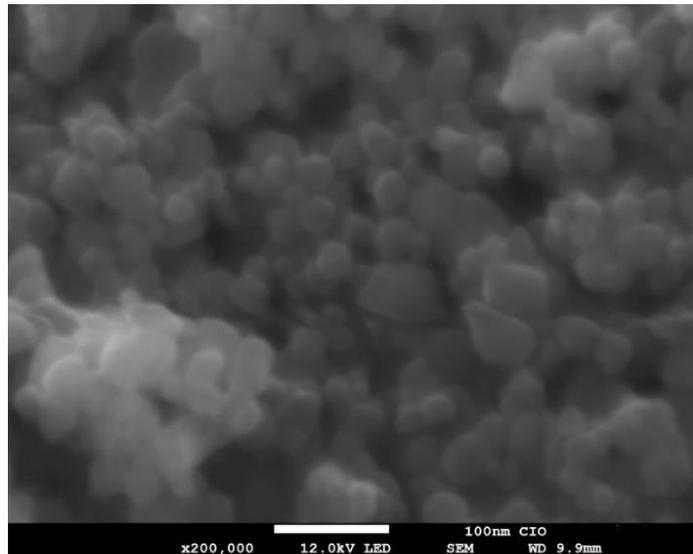
## 4.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La **Figura 4.5** muestra la micrografía de la magnetita sintetizada, donde se pueden observar tamaños de partícula de 30 nm en promedio, de forma esférica, se pueden observar además una leve aglomeración de las nanopartículas por la atracción de los átomos de hierro. Se encuentra cierta similitud con los trabajos realizados por Picasso et al que utilizaron el mismo método obteniendo tamaños de grano entre 10 y 20 nm [23]. Por su parte Klencsár et al. mediante la coprecipitación obtuvo tamaños similares entre 10 y 20 nm con excepciones, hubo tamaños aproximadamente de 50 nm, el análisis TEM realizado por los autores, permite observar una similitud en la forma del grano con este trabajo, incluyen además imágenes de los aglomerados de aproximadamente 200-500 nm [65]. La **Figura 4.6** muestra la micrografía de la ferrita de cobalto, se observan tamaños de partícula de aproximadamente 20 nm en promedio y no todas de forma esférica, además se aprecia aglomeración entre las partículas. Saso et al. sintetizaron ferrita de cobalto por coprecipitación obteniendo nanopartículas menores a las aquí obtenidas, pues encontraron granos entre 8 y 13 nm, aunque al igual que aquí, la mayoría de las nanopartículas tenían forma globular, excepto unas de forma alargada [28]. Por su parte Briceño et al. mediante la coprecipitación obtuvieron tamaños muy diferentes a los aquí reportados, el tamaño de grano reportado está entre 9 y 102 nm, en dicho trabajo se utilizaron diferentes precursores, pero el mismo surfactante [70]. En ambos casos hubo aglomeración de las nanopartículas. Y la **Figura 4.7** muestra la micrografía de la ferrita de níquel sintetizada, donde se pueden observar diversos tamaños de partícula entre 30-50 nm, siendo más apreciable los tamaños cercanos a 30 nm, en su mayoría se aprecian partículas de forma esférica y que presentan aglomeración. Galindo-González sintetizó ferrita de níquel mediante distintos métodos, entre ellos coprecipitación, obtuvo tamaño muy pequeños en comparación con los aquí presentados, no es posible apreciar la forma de las nanopartículas porque en dicho trabajo se utilizó análisis TEM, aunque se alcanzan a observar los aglomerados de las nanopartículas [27]. El análisis TEM del trabajo realizado por Sunny et al. mostró tamaños de nanopartículas similares a las elaboradas en este trabajo, mediante coprecipitación química, utilizando nitratos como precursores obtuvieron tamaños aproximados a los 32

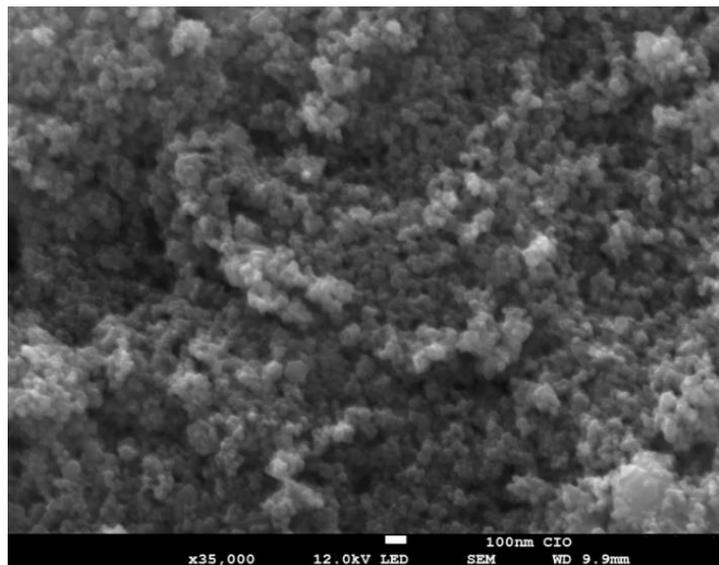
nm, la forma de las nanopartículas es muy similar y en ambos casos se observan aglomerados [86]



**Figura 4.5. Micrografía de la magnetita.**



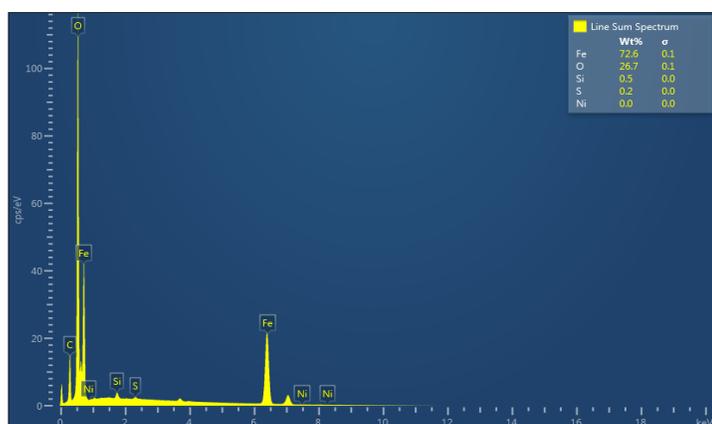
**Figura 4.6. Micrografía de la ferrita cobalto.**



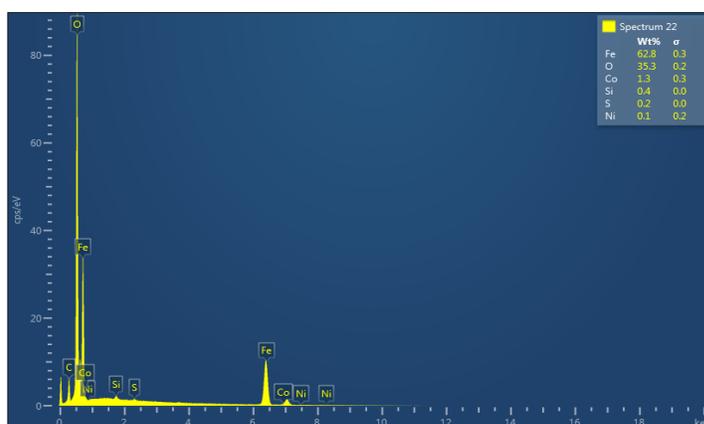
**Figura 4.7. Micrografía de la ferrita de níquel.**

### 4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN EN ENERGÍA (EDS).

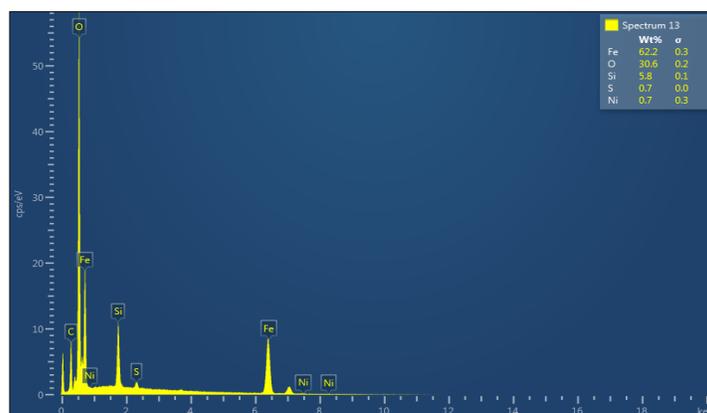
La **Figura 4.8** muestra el espectro de la magnetita donde se alcanzan a observar las señales más intensas del compuesto, observando que el hierro presenta el mayor porcentaje en la muestra, y detectando las dos señales del hierro (II) y (III), así como la del oxígeno. En la **Figura 4.9** se aprecia el espectro de la ferrita de cobalto, donde se ven tres señales presentes en la muestra, las cuales corresponden al hierro, cobalto y oxígeno. La **Figura 4.10** muestra el espectro de la ferrita de níquel donde se pueden localizar las tres señales presentes en la ferrita, hierro, níquel y oxígeno.



**Figura 4.8. Espectro EDS de la magnetita.**



**Figura 4.9. Espectro EDS de la ferrita de cobalto.**



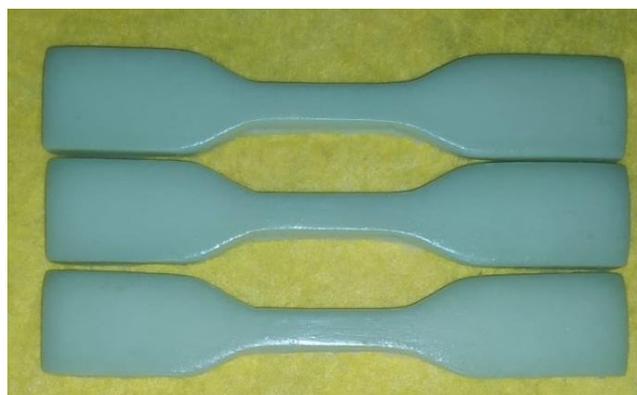
**Figura 4.10. Espectro EDS de la ferrita de níquel.**

Si bien aparecen las señales correspondientes a los átomos que conforman las ferritas, el porcentaje que aparece en el espectro no es el real, debido a que la técnica sólo da un estimado de los posibles átomos presentes en la muestra, y por lo tanto no es precisa, debido a que es un análisis semicuantitativo. Sin embargo, permite evidenciar que

efectivamente, mediante la técnica de coprecipitación se obtuvieron los óxidos mixtos deseados en cada caso. En los tres espectros mostrados, se observa la presencia de átomos de S y Si lo que puede deberse a una contaminación de las ferritas al momento de realizar la técnica o a algún compuesto cercano que los contenga, ya que en este tipo de análisis al realizarlo se introduce de 6 a 8 muestras en el equipo.

### 4.3. POLIURETANO OBTENIDO.

Los poliuretanos que sirven como blanco de comparación con los compositos obtenidos, se realizaron por triplicado, todos a una temperatura de 25 °C. Éstos se pueden observar en la **Figura 4.11**. De acuerdo con la medición de la masa del composito obtenido se determinó que existe una pérdida de material de aproximadamente 20.9%.



**Figura 4.11. Poliuretano con 0% de NPS.**

### 4.4. COMPOSITOS OBTENIDOS.

1. **Compositos con magnetita.** Todos los compositos con diferentes porcentaje de nanopartículas se realizaron por triplicado, los materiales se pueden observar en la **Figura 4.12**. La **Tabla 4.2** muestra la masa promedio de los compositos a diferentes porcentajes, y el porcentaje de material desperdiciado durante la reacción.

**Tabla 4.2. Compositos PUF con magnetita.**

Porcentaje en masa (w/w)	Temperatura (°C)	Masa promedio (g)	Material desperdiciado (%)	$\sigma$
0.1%	23	11.331	24.45	0.877
0.3%	23	11.008	26.61	2.831
0.5%	22	10.536	29.76	1.557
1.0%	22	10.375	30.83	1.990



**Figura 4.12. Compositos de magnetita. Arriba izquierda al 0.1%, arriba derecha al 0.3%, abajo izquierda al 0.5%, abajo derecha al 1.0%.**

Con respecto a la síntesis de estos compositos, se pudo apreciar que hasta 0.5% de magnetita hay una buena distribución de las nanopartículas en las probetas, en las muestras realizadas para 1%, desde el mezclado del polioli y las nanopartículas, se podía observar que éstas comenzaban a aglomerarse y una parte de ellas se sedimentaban en el fondo del recipiente, al ponerlas en el molde de silicona seguramente sucedió lo mismo, pues se pueden observar en las probetas a 1% nanopartículas en la base de éstas.

- 2. Compositos con ferrita de cobalto.** Todos los compositos con diferentes porcentaje de nanopartículas se realizaron por triplicado, los materiales se pueden observar en la **Figura 4.13**. La **Tabla 4.3** muestra la masa promedio de los compositos a diferentes porcentajes, y el porcentaje de material desperdiciado durante la reacción.

**Tabla 4.3. Compositos PUF con ferrita de cobalto.**

Porcentaje en masa (w/w)	Temperatura (°C)	Masa promedio (g)	Material desperdiciado (%)	$\sigma$
0.1%	24	11.456	23.62	2.461
0.3%	25	11.823	21.18	0.767
0.5%	24	11.404	23.97	2.832
1.0%	22	11.293	24.71	1.751



**Figura 4.13. Compositos de ferrita de cobalto. Arriba izquierda al 0.1%, arriba derecha al 0.3%, abajo izquierda al 0.5%, abajo derecha al 1.00%.**

A diferencia de los materiales elaborados con magnetita, los elaborados con ferrita de cobalto, desde el 0.1% se observó aglomeración de las nanopartículas y sedimentación de unas cuantas, en el fondo del vaso, en la imagen se puede observar que en la base de las probetas entre más nanopartículas se añadían más se sedimentaban.

- 3. Compositos con ferrita de níquel.** Todos los compositos con diferentes porcentaje de nanopartículas se realizaron por triplicado, los materiales reforzados con nanopartículas de níquel se pueden observar en la **Figura 4.14**. La **Tabla 4.4** muestra la masa promedio de los compositos a diferentes porcentajes, y el porcentaje de material desperdiciado, el cual se quedó en el recipiente durante la reacción.

**Tabla 4.4. Compositos PUF con ferrita de níquel.**

Porcentaje en masa (w/w)	Temperatura (°C)	Masa promedio (g)	Material desperdiciado (%)	$\sigma$
0.1%	24	10.821	27.86	2.191
0.3%	22	10.302	31.31	1.316
0.5%	22	11.154	25.64	0.619
1.0%	22	10.368	30.87	1.673



**Figura 4.14. Compositos de Ferrita de níquel. Arriba izquierda al 0.5%, arriba derecha al 0.1%, abajo izquierda al 1.0%, abajo derecha al 0.3%.**

Se puede observar que los compositos a los porcentajes más bajos no presentan sedimentación de las nanopartículas, pero a los dos porcentajes siguientes se observa una ligera aglomeración de las nanopartículas sedimentadas en la base de la probeta, aunque no es tan evidente como en las muestras anteriores, incluso cuando estos materiales se veían más propensos al magnetismo, al hacer pruebas con un imán. Esto podría deberse al tamaño que presentan las nanopartículas de ferrita de níquel, pues de las tres ferritas se trata de las de mayor tamaño.

## **4.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS.**

### **4.5.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.**

Con ayuda de la **Ecuación 3.3** se determinaron las densidades de cada material. La **Tabla 4.5** muestra la densidad del poliuretano sin adición de nanopartículas, sin aplicar presión a la espuma y aplicando presión. Mientras que las **Tablas 4.6 y 4.7** muestran la densidad de los materiales con cada una de las nanopartículas a diferentes porcentajes en peso.

**Tabla 4.5. Densidad del poliuretano.**

<b>Material</b>	<b>Masa promedio (g)</b>	<b>Volumen (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Poliuretano sin presión.</b>	5.976	29	205.862
<b>Poliuretano a presión.</b>	9.315	29	321.224

Lógicamente al aplicar presión a la espuma, la densidad del material incrementó considerablemente. Hay aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup> de diferencia entre la PUF a presión

atmosférica y bajo presión. La información obtenida concuerda con la información que se tiene del material, pues se reporta la densidad nominal de la espuma entre 85-95 kg/m<sup>3</sup> y una densidad empacada de 200-300 kg/m<sup>3</sup>. Por el efecto de contención de las paredes del molde existe presión en el material que se considera a presión atmosférica, por lo que se puede considerar también como material empacado, aunque se haya permitido espumar libremente. Para encontrar la presión nominal, se pudo haber dejado espumar material fuera de cualquier recipiente para encontrar la densidad nominal.

**Tabla 4.6. Resultados de densidad para PUF-magnetita.**

Porcentaje (w/w)	Masa promedio (g)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
0.1	8.874	29	306.000
0.3	9.000	29	310.425
0.5	8.761	29	302.103
1.0	9.038	29	311.672

Al introducir las nanopartículas de magnetita en el poliuretano se puede observar una disminución en la densidad (**Tabla 4.6**) con respecto a la PUF sin nanopartículas, esto se podría deber a que al utilizar menor cantidad de polioli e isocianato y la incorporación de la magnetita, existen menos entrecruzamientos y las nanopartículas ocupan un espacio en la estructura de la espuma. Aunque siguiendo dicha lógica, al incrementar la magnetita debería ir disminuyendo la densidad de la espuma, y en este caso, a 1% se tiene la mayor densidad de todas, se podría explicar una menor densidad en las otras muestras debido a pérdidas de material que se tienen, en estos casos las pérdidas fueron mayores, podría deberse también al error humano cometido. Aun así, en todos los casos las densidades son muy similares pues la variación a diferente porcentaje de nanopartículas no es muy notoria, se tiene un intervalo en los valores de las densidades entre 302.103-311.672 kg/m<sup>3</sup>.

**Tabla 4.7. Resultados de densidad para PUF-ferrita de cobalto.**

Porcentaje (w/w)	Masa promedio (g)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
0.1	9.091	29	313.482
0.3	8.992	29	310.068
0.5	8.967	29	309.206
1.0	8.942	29	308.344

Siguiendo la misma lógica planteada anteriormente, al agregar las nanopartículas de ferrita de cobalto, éstas ocupan un lugar en la estructura de la espuma evitando entrecruzamientos y disminuyendo la densidad, en este caso se puede observar una

disminución de la densidad cada vez que se va incrementando la cantidad de nanopartículas. Al agregar las nanopartículas magnéticas en la espuma, ésta se vuelve más ligera según el porcentaje de nanopartículas añadido. Al igual que los compositos con magnetita, la diferencia entre las densidades a diferentes porcentajes de ferrita de cobalto, no son muy notorios, se tienen densidades similares, en un rango de 308.344-313.482 kg/m<sup>3</sup> (**Tabla 4.7**). Debido a que no se contaba con más nanopartículas de ferrita de níquel, no fue posible realizar compositos PUF-Ferrita de níquel para las pruebas de densidad, pero se podría inferir que, al poseer un tamaño y naturaleza similar a la magnetita y ferrita de cobalto, la densidad del material también disminuiría en comparación con la PUF e incluso concluir que al añadir más ferrita de níquel se tendrían menores densidades en las espumas.

#### 4.5.2. ABSORCIÓN DE AGUA.

En las **Tablas 4.8, 4.9 y 4.10** se reporta el porcentaje de agua absorbido de la PUF, PUF-Magnetita y PUF-Ferrita de cobalto, respectivamente, después de retirar las muestras expuestas en agua.

**Tabla 4.8. Resultados de absorción de agua para PUF.**

Material	Masa inicial promedio (g)	Masa final promedio (g)	Absorción de agua (%)
PU sin presión a 0% w/w	5.976	8.245	37.9685
PU con presión a 0% w/w	9.315	10.962	17.6811

**Tabla 4.9. Resultados de absorción de agua para PUF-Magnetita.**

Material	Masa inicial promedio (g)	Masa final promedio (g)	Absorción de agua (%)
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.1%	8.874	11.275	27.0565
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.3%	9.000	11.989	33.2111
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	8.761	10.674	21.8354
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1.0%	9.038	11.658	28.9888

**Tabla 4.10. Resultados de absorción de agua para PUF-Ferrita de Cobalto.**

Material	Masa inicial promedio (g)	Masa final promedio (g)	Absorción de agua (%)
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.1%	9.091	10.855	19.4038
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.3%	8.992	11.889	32.2175
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	8.967	11.008	22.7612
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1.0%	8.942	11.596	29.6801

Se observa en la (**Tabla 4.8**) que la espuma que absorbe más agua, alrededor de un 38%, es la que no contiene nanopartículas y no se le aplicó presión. En comparación, la espuma sin nanopartículas con presión absorbió menos de la mitad de cantidad de agua (17.7%) por tener una porosidad menor como se observó en el microscopio. También se nota que, tanto la magnetita como la ferrita de cobalto tiene una absorción muy similar de acuerdo con el porcentaje en masa de nanopartículas. Donde se observa una mayor diferencia entre la cantidad de agua absorbida es a 0.1%. Parecería lógico que conforme aumenta la cantidad de las nanopartículas aumenta el porcentaje de absorción debido a que cuando a la espuma se le añaden nanopartículas, éstas impiden el entrecruzamiento de las cadenas lo que deja más huecos dentro del material donde el agua puede residir. Aunque es interesante que en ambos casos a 0.5% disminuye el porcentaje de absorción y el 1.0% no corresponde a la mayor cantidad de agua absorbida.

Fue realizada una prueba de exposición a calor con el fin de medir si existía en el material alguna cantidad de agua atrapada o absorbida, se esperaba que después de la exposición a temperatura elevada durante 72 h se eliminaría la masa de agua absorbida, pero no fue así, además de perder la masa de agua absorbida, se perdió masa del material inicial, por lo que después del secado, la masa final fue menor que la inicial, por lo que se calcula el porcentaje de masa perdido con la **Ecuación 4.1** y se reportan los resultados en las **Tablas 4.11, 4.12 y 4.13**.

$$\%W_{perdido} = \frac{W_0 - W}{W_0} * 100\% \quad (4.1)$$

**Tabla 4.11. Resultados de pérdida de masa para PUF.**

Material	Masa inicial promedio (g)	Masa final promedio (g)	Porcentaje de masa perdida (%)
PU sin presión a 0% w/w	5.976	5.875	1.6900
PU con presión a 0% w/w	9.315	9.175	1.5029

**Tabla 4.12. Resultados de pérdida de masa para PUF-Magnetita.**

Material	Masa inicial promedio (g)	Masa final promedio (g)	Porcentaje de masa perdida (%)
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.1%	8.874	8.815	0.6648
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.3%	9.000	8.915	0.9444
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	8.761	8.693	0.7761
PU-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1.0%	9.038	8.973	0.7191

**Tabla 4.13. Resultados de pérdida de masa para PUF-Ferrita de cobalto.**

Material	Masa inicial promedio (g)	Masa final promedio (g)	Porcentaje de masa perdida (%)
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.1%	9.091	9.004	0.9569
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.3%	8.992	8.935	0.6338
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	8.967	8.895	0.8029
PU-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1.0%	8.942	8.860	0.9170

Se observa que la pérdida de masa realmente es insignificante, pues ninguna supera siquiera el 2% de pérdida de material. Esas pequeñas pérdidas se pueden atribuir a polioliol remanente que no reaccionó con el isocianato ya que se adhiere a las paredes del polipropileno, se mencionó que las muestras se dejaron secar por 72 h a temperatura ambiente, después de la reacción, y antes de ser inmersas en agua, por cierta adhesividad que no se perdió hasta que se expusieron las muestras a altas temperaturas.

El polioliol a temperatura ambiente no era eliminado del material, podría ser que debido a la afinidad que existe entre el polioliol y el agua, y la temperatura alta, ambos fueron evaporados durante el calentamiento de 72 h a 80 °C, pues las muestras después de dicho procedimiento ya no presentan la capa viscosa y adhesiva, tampoco se observa ningún rastro de agua al ejercer presión sobre las mismas.

Se puede concluir que, si bien las espumas presentan una absorción considerable de agua, no existe ninguna retención, la estructura interna de la espuma no permite que el agua se aloje en el interior, por lo que es eliminada con facilidad.

También se puede observar por las **Figuras 4.15** y **4.16**, que la exposición al agua y a las altas temperaturas no afectan en nada la estructura de la espuma, pues después de la exposición y secado las espumas tenían la misma consistencia y acabado. Las imágenes fueron tomadas desde el mismo ángulo y el tono del color se debe al uso de flash en la segunda imagen.

Para esta prueba tampoco fue posible realizar muestras de PUF-Ferrita de níquel, pero de igual manera se puede inferir un comportamiento similar, debido a que no se observa ninguna diferencia entre los materiales con nanopartículas y sin éstas, tampoco hay diferencia entre los porcentajes usados, ni entre el uso de magnetita y ferrita de cobalto. Si bien la técnica realizada pide exponer las espumas a 80 °C durante 72 h, como dato adicional, se dejaron algunas espumas a temperatura ambiente (aproximadamente 11 °C) y pasada 1h se medía su masa, transcurridas las 6 h, se había eliminado casi por completo la cantidad de agua absorbida, por tanto para la eliminación de agua del material no son

necesarias las temperaturas altas. Aunque se podrían considerar utilizar temperaturas altas, para dar un mejor acabado al material.



**Figura 4.15.** Espumas después de la exposición en agua.



**Figura 4.16.** Espumas después del secado a 80°C.

### 4.5.3. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA ESPUMA.

Las imágenes de las **Figuras 4.17** y **4.18** muestran las espumas de PUF sin nanopartículas, sin aplicar presión y con ella, respectivamente.



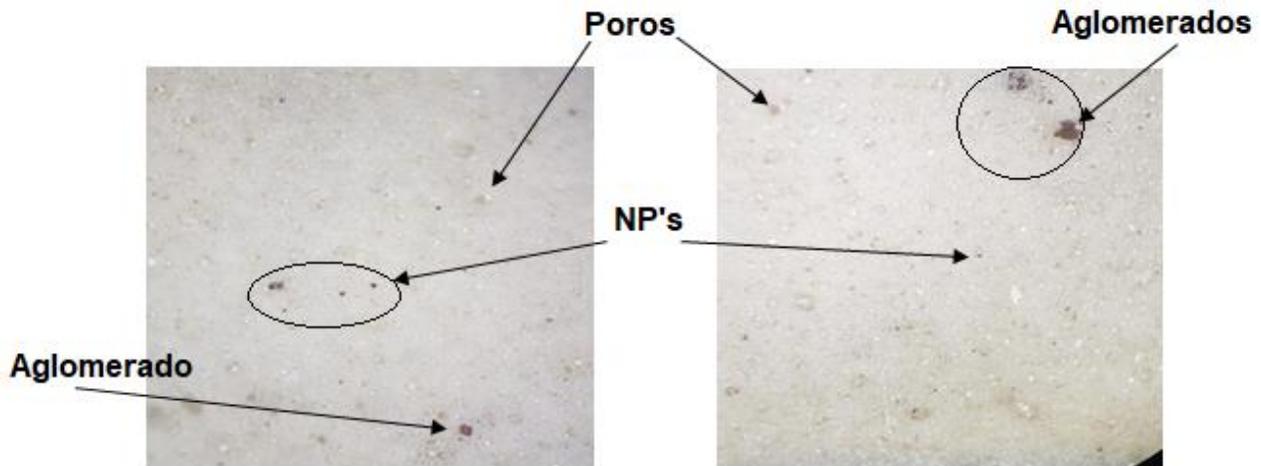
**Figura 4.17.** Interior de la PUF a presión atmosférica.



**Figura 4.18.** Interior de la PUF bajo presión.

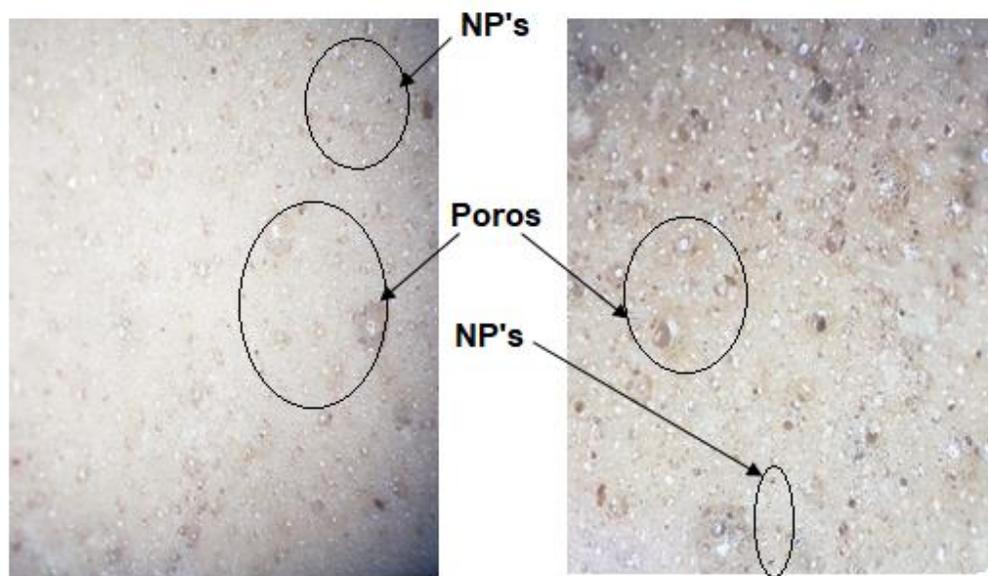
Claramente se puede apreciar que cuando no se aplica presión a la espuma, se tiene una porosidad considerablemente grande, a cuando si se aplica presión, esto se debe a la libertad que existe del CO<sub>2</sub> durante el proceso de espumado, cuando no se aplica

ninguna presión, pues la espuma se expande libremente mostrando grandes tamaños de poros.



**Figura 4.19.** Interior de PUF-Magnetita a 0.1%.

**Figura 4.20.** Interior de PUF-Magnetita a 0.3%.

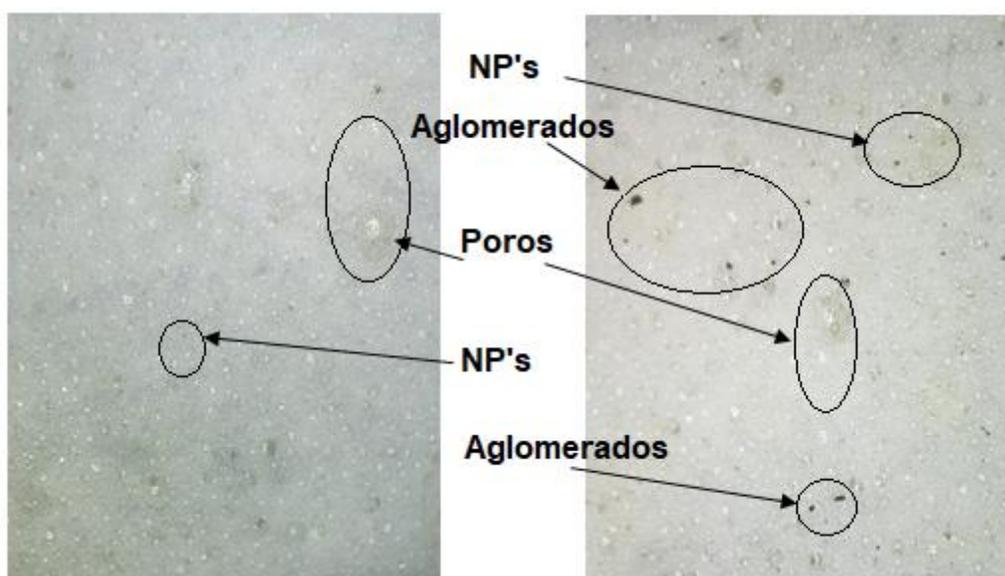


**Figura 4.21.** Interior de PUF-Magnetita al 0.5%.

**Figura 4.22.** Interior de PUF-Magnetita al 1.0%.

Para el compuesto de PUF-Magnetita (0.1%) **Figura 4.19** se puede observar que la porosidad de la espuma es muy similar que cuando no se agregaron nanopartículas, si bien, se aprecia una espuma de color marrón por la presencia de las nanopartículas, también en algunas regiones de la espuma se pueden observar aglomerados del material. La PUF-Magnetita (0.3%) **Figura 4.20** parece tener una mejor distribución de las nanopartículas, pero de igual manera se pueden apreciar algunos aglomerados de éstas.

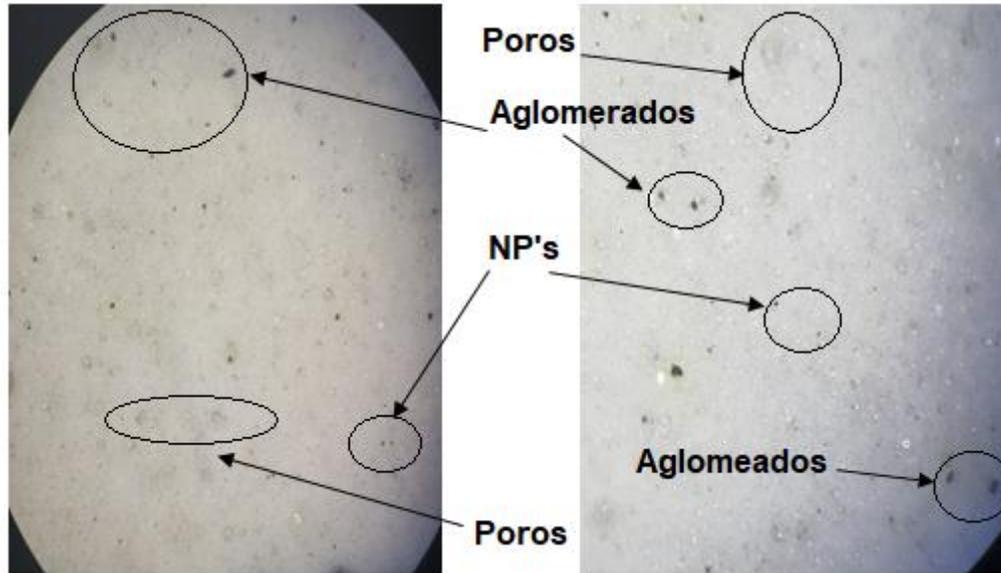
En la **Figura 4.21** se observa PUF-Magnetita (0.5%) donde se presenta al parecer también una buena distribución de las nanopartículas, aunque es muy notable la diferencia de la espuma con respecto a 0.1% y 0.3%, pues aquí se puede observar una porosidad mayor que en esos casos, y todavía dicho fenómeno es más notorio para la PUF-Magnetita (1.0%) en la **Figura 4.22** pues al incorporar el dicha cantidad es mucho mayor la porosidad que a 0.5%, además de que son más apreciables la cantidad de nanopartículas utilizadas. Esto ocurre, como ya se explicó, porque al agregar las nanopartículas, estas impiden que existan más entrecruzamientos entre las cadenas del polímero, y es por ello que al haber menos entrecruzamientos existe más porosidad. Incluso la porosidad de éstas dos últimas muestras parece ser más grande que la de la muestra sin nanopartículas.



**Figura 4.23.** Interior de PUF Ferrita de cobalto al 0.1%.

**Figura 4.24.** Interior de PUF-Ferrita de cobalto al 0.3%.

Para la espuma con nanopartículas de ferrita de cobalto, se puede apreciar un fenómeno muy similar al ocurrido con la magnetita, desde la PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0.1%) **Figura 4.23** se aprecia que existe ya una porosidad en la espuma, aunque también se aprecia una buena distribución de las nanopartículas, a diferencia de la PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0.3%) observada en la **Figura 4.24** donde al incrementar la cantidad de nanopartículas se comienzan a presentar ya cúmulos de éstas, sumado al aumento de la porosidad de la espuma.



**Figura 4.25. Interior de PUF Ferrita de cobalto al 0.5%.**

**Figura 4.26. Interior de PUF-Ferrita de cobalto al 1.0%.**

El fenómeno va incrementando conforme aumenta el porcentaje de nanopartículas en la muestra, pues en la PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0.5%) **Figura 4.25** se aprecian una gran cantidad de nanopartículas presentes, o de aglomerados por el tamaño de los puntos, esto se aprecia más cuando en la PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (1.0%) observada en la **Figura 4.26** pues se aprecian también una gran cantidad de nanopartículas, y en algunos puntos se pueden observar cúmulos de éstas presentes, las espumas presentaban una coloración oscura, que no se puede apreciar en las imágenes por la luz del microscopio, también como ya se mencionó al ir agregando nanopartículas al material, éste presenta una mayor porosidad conforme se aumentan las nanopartículas, aunque a diferencia de los mismos porcentajes utilizados en la magnetita, en el caso de la ferrita de cobalto se observa una menor porosidad, debido a la mala distribución de las nanopartículas, pues en las paredes del material se aglomeraban una gran cantidad de nanopartículas como se puede observar a continuación.



**Figura 4.27. Exterior de PUF Ferrita de cobalto al 0.3%.**



**Figura 4.28. Exterior de PUF Ferrita de cobalto al 0.5%.**



**Figura 4.29. Exterior de PUF Ferrita de cobalto al 1.0%.**

Para el exterior de PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0.3%) visto en la **Figura 4.27** se aprecia una aglomeración muy significativa en la pared del material, por lo tanto, a dichos porcentajes es menos apreciable la cantidad de nanopartículas en el interior de la espuma, ya que una gran cantidad de ellas permanecieron en la superficie del material, la PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0.5%) en la **Figura 4.28** muestra que conforme se van incrementando la cantidad de nanopartículas éstas se aglomeran más en las paredes, y por último el compuesto PUF- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (1.0%) en la **Figura 4.29** muestra la misma aglomeración en las paredes, por lo que se pierde presencia en el interior de las espumas. Este fenómeno no sucedió en las muestras con magnetita, si bien había presencia en las paredes de las muestras, no había aglomeraciones tan significativas como en estos casos.

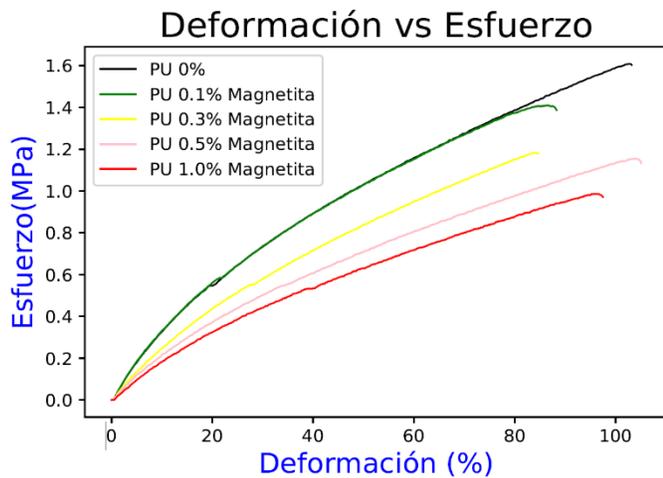
El que la ferrita de cobalto haya permanecido en la superficie del material podría deberse a una mala homogeneización de las nanopartículas con el polioliol, pues fue en éste donde se hacía el mezclado de las nanopartículas, y en el que ya se comentó, al final quedaba un remanente en las paredes sin reaccionar, por eso la apariencia viscosa y adhesiva de las muestras después de la reacción.

La presencia de las nanopartículas incrementa la porosidad de las muestras, al no permitir el incremento de entrecruzamientos, eso se refleja en la disminución de la densidad y además se afectan las propiedades mecánicas como a continuación se describirá.

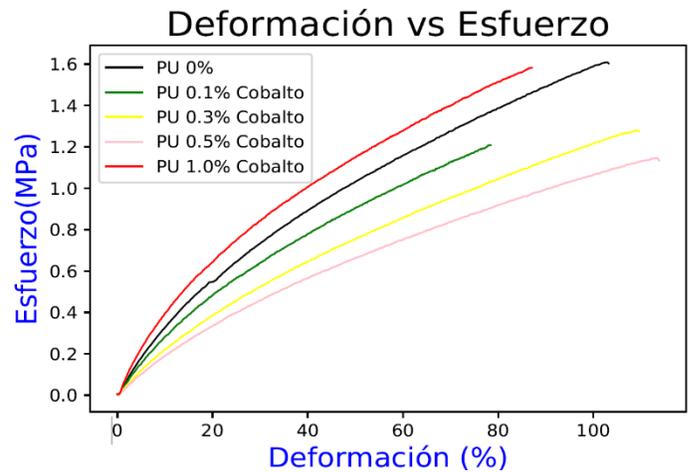
## 4.6. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS.

### 4.6.1. PRUEBA DE TENSIÓN.

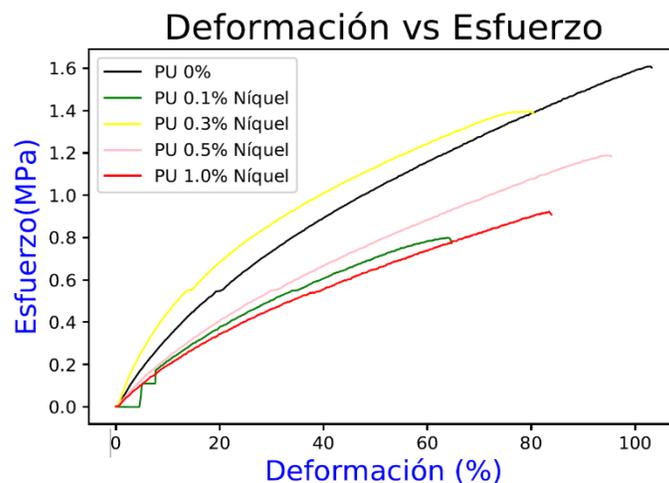
Se graficaron los datos obtenidos del software Trapezium, obteniendo de éste, la carga (kN) y la longitud de elongación de las muestras, con estos datos se obtuvo el esfuerzo (MPa) y la deformación (%); y mediante el software Jupyter Notebook se realizaron los gráficos que se presentan en las **Figuras 4.30 4.31** y **4.32**, correspondientes a la magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel, respectivamente.



**Figura 4.30. Ensayo de tensión de la magnetita.**

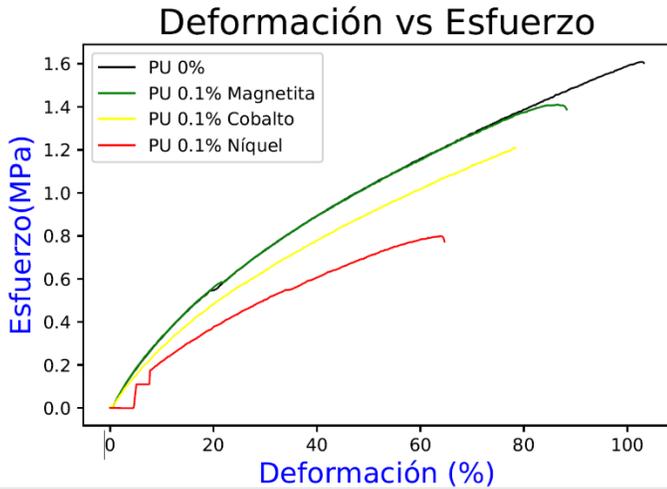


**Figura 4.31. Ensayo de tensión de la ferrita de cobalto.**

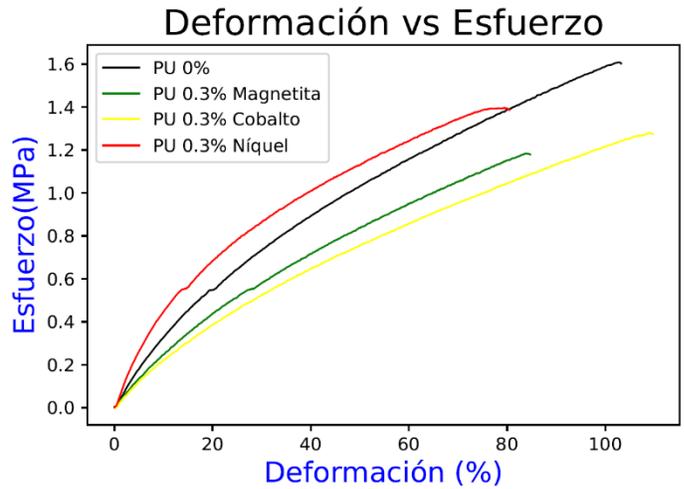


**Figura 4.32. Ensayo de tensión de la ferrita de níquel.**

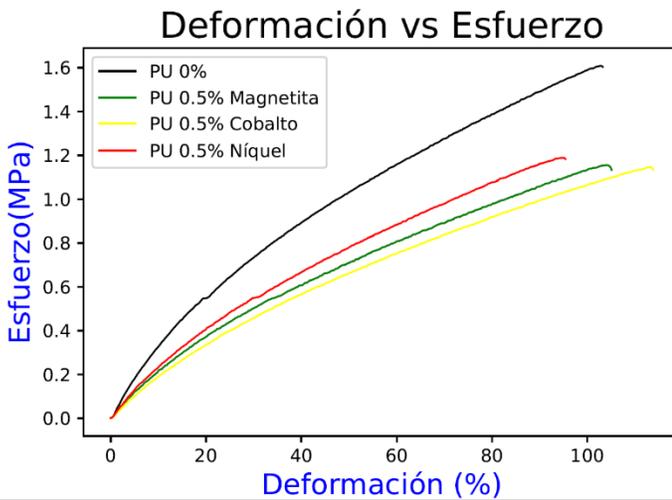
En las **Figuras 4.33, 4.34, 4.35 y 4.36** se presentan las gráficas para realizar una comparación entre los compositos por el análisis de tensión, de acuerdo con la cantidad de nanopartículas utilizadas. Es decir, se realiza el análisis de PUF-nanopartículas al 0.1%, 0.3%, 0.5% y 1.0% respectivamente.



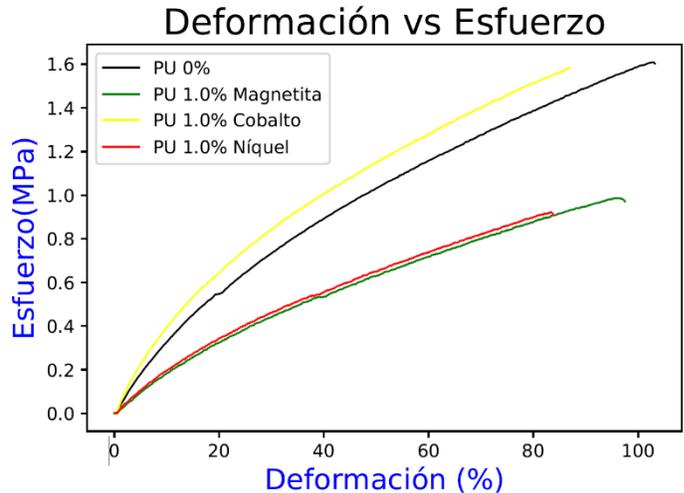
**Figura 4.33. Ensayo de tensión de PUF-Nanopartículas al 0.1%.**



**Figura 4.34. Ensayo de tensión de PUF-Nanopartículas al 0.3%.**



**Figura 4.35. Ensayo de tensión de PUF-Nanopartículas al 0.5%.**



**Figura 4.36. Ensayo de tensión PUF-Nanopartículas al 1.0%.**

En la **Figura 4.30** se observa que el que presenta mayor resistencia a la tensión es la espuma sin nanopartículas, aunque la espuma con 0.1% sigue un comportamiento muy similar, ésta no soporta la misma carga y se rompe antes de alcanzar el mismo esfuerzo y deformación. Asimismo, la espuma es la que presenta mayor resistencia. El material que

presentó mayor ductilidad fue PUF-0.5%, pues es el que presenta mayor deformación antes de la fractura. La espuma sin nanopartículas presentó mejores características que con las nanopartículas, debido a que conforme se van agregando nanopartículas, hay menos entrecruzamientos entre las cadenas del polímero, como se ha visto en los resultados anteriores, el añadir nanopartículas crea espumas más ligeras y con mayor porosidad, lo que las vuelve más débiles, por lo que la tensión se va viendo disminuida, es por eso que la curva roja (1.0% de magnetita), que contiene mayor cantidad de magnetita, presenta el menor esfuerzo y sin nanopartículas se tiene el mayor esfuerzo y una deformación considerable.

En la **Figura 4.31** tampoco se ven mejoras al agregar la ferrita de cobalto, pues conforme se van agregando nanopartículas en las cantidades de 0.1%, 0.3% y 0.5%, la resistencia a la tensión se ve disminuida, aunque va aumentando la ductilidad de los materiales, tanto así, que a 0.5% en ferrita de cobalto se tiene la mayor ductilidad, pues es el material con mayor deformación hasta antes de la fractura. Mientras que a 1.0% en ferrita de cobalto, la resistencia a la tensión crece incluso un poco más arriba de la PUF sin nanopartículas, aunque la ductilidad a esta cantidad de ferrita disminuye, aunque el material que presentó menor deformación fue a 0.1%, pero también se alcanza a apreciar, que, a esta cantidad de nanopartículas, el material presenta una ligera zona de rigidez, antes de entrar a la zona de deformación. La disminución en el esfuerzo se explica al igual que en el caso de la magnetita, que, al incorporar las nanopartículas, la presencia de éstas en la matriz hace que existan menos entrecruzamientos del poliuretano, lo que se ve reflejado en la disminución de la resistencia a la tensión, aunque la lógica dictaría que al agregar 1.0% disminuiría aún más el esfuerzo, no fue así, sino que a dicha cantidad se obtuvo el esfuerzo máximo. Posiblemente al ir saturando la matriz de nanopartículas, llega un momento en que la resistencia ya no depende del material polimérico y de las cadenas de éste, sino del material cerámico y sus propiedades, por lo que quizá en este material se ha llegado a ese punto y el ir incrementando la cantidad podría ir aumentando la resistencia, aunque no aumenta el porcentaje de deformación.

Por su parte, la **Figura 4.32** se aprecia que al agregar la ferrita de níquel cae considerablemente la resistencia a la tensión, nótese que con 0.1% se tiene la menor resistencia, se puede entender desde la perspectiva ya analizada anteriormente. Aunque al agregar 0.3% de ferrita hace que el esfuerzo aumente considerablemente, incluso la deformación, por la presencia de la ferrita, también se observa que el material presenta una zona de rigidez, lo que explica también el aumento en la resistencia. Se esperaría que

disminuyera la resistencia a la tensión, pero no fue así, podría atribuirse a un mejor mezclado de las nanopartículas, lo cual no se puede comprobar debido a que no se realizó análisis de esta espuma bajo el microscopio, pues no se contaba con más nanopartículas para elaborar dichos compositos. Al agregar 0.5% y 1.0% de esta ferrita, la resistencia vuelve a disminuir conforme se incrementa la cantidad de nanopartículas. El material que presenta mejor ductilidad es la PUF-0.5%, aunque no presenta mejor ductilidad que la PUF sin nanopartículas, que además presentó también la mayor resistencia a la tensión, como ya se ha mencionado, el que la muestra sin nanopartículas posea las mejores características, se debe a que existen más entrecruzamientos y por lo tanto la muestra es más resistente, la presencia de la ferrita corta los entrecruzamientos, sumado a una mala distribución de las nanopartículas ocasiona que la presencia de éstas disminuyan la resistencia a la tensión.

Analizando la resistencia a la tensión, no por la cantidad de material presente, sino por el diferente material utilizado, puede observarse como en la **Figura 4.33** una representación de la PUF-0.1% en nanopartículas, de todas las especies nótese que la que presenta peores características es la ferrita de níquel. El composito con la magnetita muestra el mayor esfuerzo y ductilidad de las tres ferritas analizadas, aunque como ya se ha mencionado, los resultados no son mejores que la espuma sin nanopartículas, debido a que la incorporación de nanopartículas corta los entrecruzamientos de las cadenas poliméricas. La **Figura 4.34** PUF-0.3% muestra que el mejor material a ese porcentaje de nanopartículas es con ferrita de níquel, pues presenta una zona de rigidez, que a su vez le da el mayor esfuerzo, aunque no la mayor deformación, mientras que con magnetita y ferrita de cobalto el esfuerzo disminuye, aunque la ductilidad crece un poco para la magnetita y considerablemente para la ferrita de cobalto, éstas dos últimas muestras presentan un comportamiento similar, pues de acuerdo con las pruebas de densidad y porosidad, son muy similares. En la **Figura 4.35** PUF-0.5% no se logra apreciar alguna mejora con alguna de las nanopartículas utilizadas, ya que en los tres casos se aprecian esfuerzos muy similares al igual la ductilidad, y no se aprecia rigidez en ninguna de las muestras. Anteriormente se ha observado que tanto la magnetita y la ferrita de cobalto a este porcentaje también presentan características similares en cuanto a la densidad y porosidad, la disminución del esfuerzo se debe a las malas distribuciones de las nanopartículas observadas, lo mismo podría aplicar para la ferrita de níquel. Y la **Figura 4.36** PUF-1.0%, muestra al igual que a 0.5%, que no existe una diferencia significativa entre la magnetita y la ferrita de níquel, de hecho, las curvas son muy similares, a diferencia de que con

magnetita se tiene mayor ductilidad, aunque los esfuerzos son casi los mismos. Pero resulta diferente con la ferrita de cobalto, que sería la que tendría mejores propiedades de resistencia a la tensión, pues como ya se había comentado la resistencia a la tensión es mayor que la que presenta la PUF sin nanopartículas, e incluso presenta una mayor rigidez que ésta. Por lo que se podría determinar que el material que presenta mejor resistencia a la tensión es PUF-1.0% en ferrita de cobalto. Lo que podría deberse al tamaño de nanopartícula, pues la ferrita de cobalto es la que presenta menor tamaño de las tres, el poseer menor tamaño, podría ayudar a tener una mejor distribución en comparación con las muestras donde se utilizó magnetita y ferrita de níquel a 1.0%.

Se podrían tener resultados más precisos si se obtuvieran muestras con mejor distribución de las nanopartículas en el poliuretano, de esta manera la comparación sería más válida, pues en este caso no se realizó ningún método para homogeneizar de mejor forma las partículas, pues la agitación mecánica no es la mejor opción cuando se trabaja con nanopartículas.

#### 4.6.2. PRUEBA DE DUREZA.

En las **Tablas 4.14, 4.15 y 4.16** se reporta el resultado de la dureza para cada uno de los compositos analizados.

**Tabla 4.14. Dureza medida para PUF-Magnetita.**

Porcentaje en masa	Dureza promedio (HB)
0%	182
0.1%	200
0.3%	197
0.5%	207
1.0%	217

La presencia de las nanopartículas utilizadas como refuerzo proveen al composito un incremento de la dureza con respecto al polímero, pues la menor dureza se presenta cuando la espuma no posee nanopartículas y conforme se va añadiendo magnetita la dureza va incrementando. En la **Tabla 4.14** se observa que se tiene la mayor dureza promedio en la muestra PUF-magnetita 1.0%. Se observa que a 0.3% la dureza disminuye, con respecto al 0.1%, esto podría deberse a que se registraban diferentes valores a lo largo de las muestras, lo cual podría deberse a la mayor o menor presencia de nanopartículas en el lugar exacto de la medición.

**Tabla 4.15. Dureza medida para PUF-Ferrita de cobalto.**

Porcentaje en masa	Dureza promedio (HB)
0%	182
0.1%	202
0.3%	210
0.5%	210
1.0%	193

En cuanto a la adición de ferrita de cobalto **Tabla 4.15**, se observa también una mejora considerable en el incremento de la dureza al aumentar la cantidad de nanopartículas, aunque a partir de 0.5% ya no se observa ninguna mejora, pues se obtienen los mismos resultados que con 0.3% e incluso a 1.0% se tiene una disminución de la dureza, lo que podría deberse a la mala distribución de las nanopartículas en la muestra y el aumento en la porosidad del material.

**Tabla 4.16. Dureza medida para PUF-Ferrita de níquel.**

Porcentaje en masa	Dureza promedio (HB)
0%	182
0.1%	199
0.3%	210
0.5%	215
1.0%	195

Y con la adición de ferrita de níquel, de igual manera se aprecia que la dureza incrementa a medida que se agregan las nanopartículas, en la **Tabla 4. 16** se observa que el valor más alto de dureza se da 0.5%, al duplicar el valor, la dureza disminuye considerablemente, lo cual podría explicarse como ya se dijo, debido al incremento de la porosidad en la espuma y hasta cierto punto una distribución desordenada de las nanopartículas, pues en algunas partes de las muestras se tendían a aglomerar. Además, como ya se mencionó, los valores de dureza se midieron puntualmente en un lugar de la muestra, lo que arrojaba una variación en los valores. Aun así, con cualquiera de las ferritas y a cualquier porcentaje en masa se tiene mejor dureza que con la espuma sin nanopartículas.

## 4.7. CONDUCTIVIDAD Y CORROSIÓN.

La **Figura 4.37** muestra todas las láminas después de la inmersión en las espumas para la formación de recubrimientos y la elaboración de las pruebas de conductividad y corrosión.



**Figura 4.37. Láminas recubiertas de magnetita (izquierda), ferrita de cobalto (centro) y ferrita de níquel (derecha).**

Las **Tablas 4.17, 4.18 y 4.19** muestran las masas de recubrimiento de cada una de las láminas utilizadas para las pruebas, además muestran la masa de recubrimiento después de ser expuestas las láminas en el medio salino por 100 h.

**Tabla 4.17. Masas de recubrimiento del PUF-Magnetita.**

Porcentaje	Masa del recubrimiento (g)	Masa del recubrimiento después de la exposición al medio salino (g)
0.0	0.163	0.162
	0.183	0.181
0.1	0.122	0.122
	0.073	0.073
0.3	0.079	0.079
	0.138	0.138
0.5	0.160	0.160
	0.100	0.100
1.0	0.113	0.113
	0.125	0.125

**Tabla 4.18. Masas de recubrimiento del PUF-Ferrita de cobalto.**

Porcentaje	Masa del recubrimiento (g)	Masa del recubrimiento después de la exposición al medio salino (g)
0.1	0.117	0.117
	0.107	0.107
0.3	0.131	0.130
	0.084	0.084
0.5	0.090	0.090
	0.071	0.071
1.0	0.121	0.121
	0.101	0.101

**Tabla 4.19. Masas de recubrimiento del PUF-Ferrita de níquel.**

Porcentaje	Masa del recubrimiento (g)	Masa del recubrimiento después de la exposición al medio salino (g)
0.1	0.194	0.194
	0.196	0.196
0.3	0.102	0.102
	0.192	0.192
0.5	0.119	0.075
	0.231	0.231
1.0	0.261	0.261
	0.196	0.196

Se puede observar que no existe una pérdida de significativa del material en ninguno de los casos, por lo que se puede concluir parcialmente que los compositos formados funcionan como buenos recubrimientos, para la protección de metales. Para corroborarlo fue que se realizaron las pruebas de EIS.

Los datos obtenidos de la técnica EIS fueron exportados al software Jupyter Notebook para la elaboración de los gráficos correspondientes a los espectros EIS, mostrados a continuación:

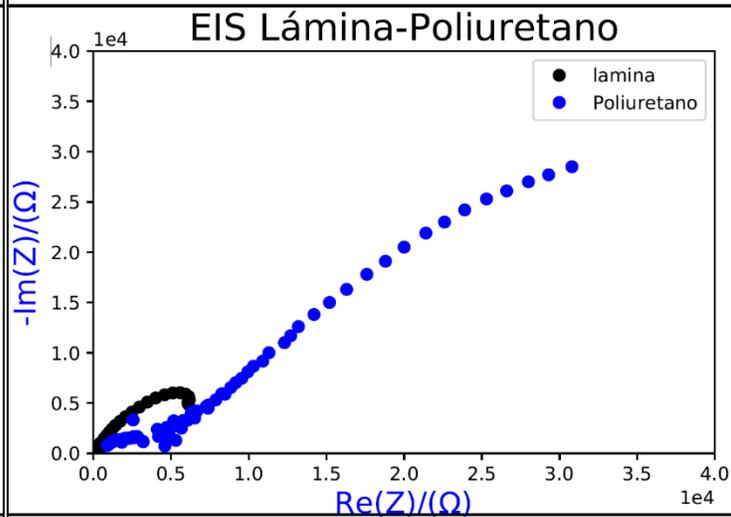


Figura 4.38. EIS de Lámina y Lámina recubierta de PU.

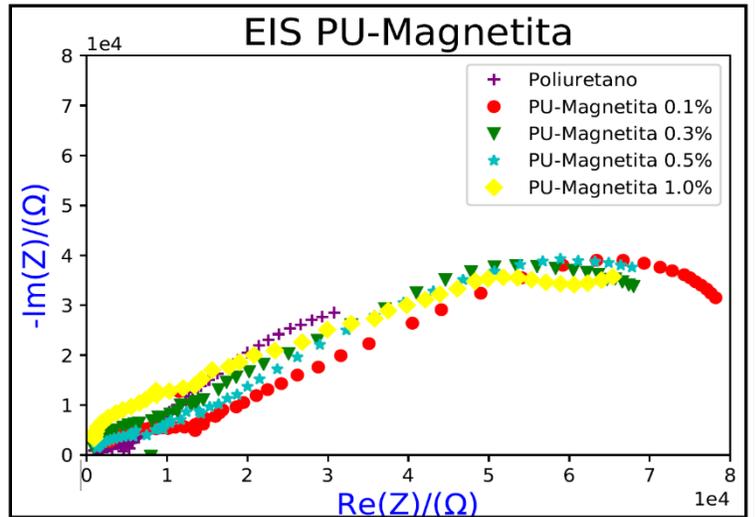


Figura 4.39. EIS PU-Magnetita.

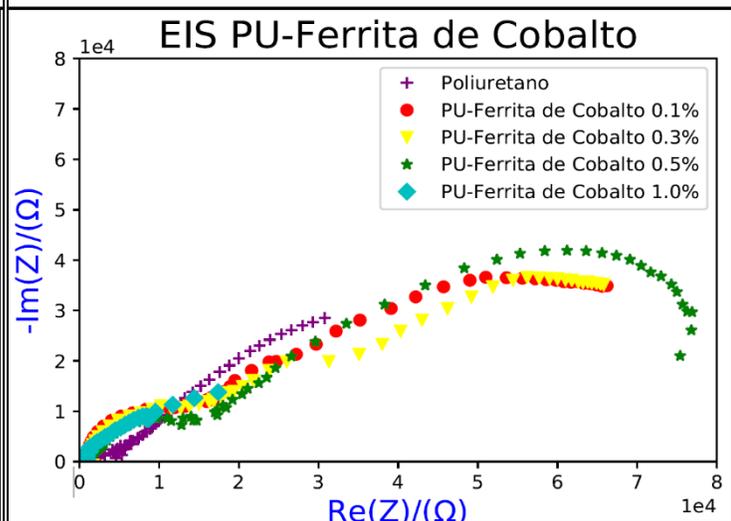


Figura 4.40. EIS PU-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

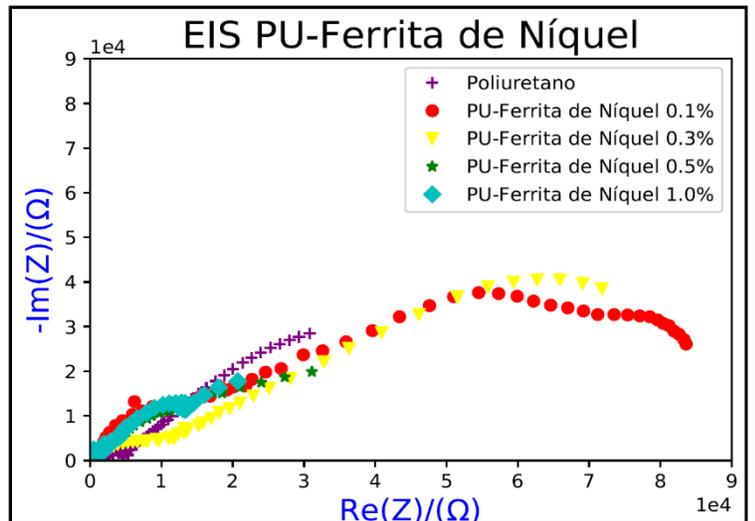


Figura 4.41. EIS PU-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Como es bien sabido diversos materiales orgánicos se han utilizado debido a sus propiedades de barrera, sirviendo éstos para proteger metales de la corrosión y de los medios agresivos del ambiente. En la **Figura 4.38** se puede observar el espectro correspondiente a la lámina de acero inoxidable y el espectro de la lámina recubierta con PU y es evidente que la lámina recubierta de PU presenta mayor resistividad, pues el diámetro del semicírculo aumenta considerablemente. El metal muestra su carácter conductor, lo que indica que la interacción del medio con la superficie es máxima, por lo que es susceptible al ataque del medio, el cambio en el espectro al tener recubrimiento

impide que el medio interactúe directamente con la superficie del metal, lo cual es indicio de su utilidad como recubrimiento.

La **Figura 4.39** compara la muestra de poliuretano con los compositos poliuretano-magnetita a los distintos porcentajes en masa, se puede observar que todas las curvas siguen el mismo comportamiento que el poliuretano, aunque el valor de la resistencia es mucho mayor para todos los compositos, lo que pareciera indicar que el uso de nanopartículas en la matriz polimérica ayuda a crear un material más resistivo. El material más resistivo es el que contiene 0.1% y conforme se va añadiendo más magnetita la conductividad aumenta, teniendo que el material menos resistivo es el que posee 1.0%. Es lógico que conforme se van agregando nanopartículas de magnetita, la conductividad del composito mejore, pues al existir mayor cantidad de éstas, es más fácil para los electrones irse moviendo. Lo más lógico sería que al agregar las nanopartículas la resistividad disminuyera incluso por debajo de la curva de poliuretano sin nanopartículas, pero esto no ocurre, sino lo contrario, esto se explicará posterior al análisis de todos los espectros, debido a que en todos ocurre lo mismo. En la **Figura 4.40** se realiza la comparación anterior, ahora con los compositos poliuretano-ferrita de cobalto, aquí se puede observar que cuando se agregan cantidades de 0.1% y 0.3% en ferrita de cobalto, no hay un cambio significativo en la conductividad, pues ambos materiales presentan la misma resistividad, a diferencia de cuando se añade a 0.5%, que por lógica debería de disminuir la resistividad, en este caso aumenta, presentando la mayor resistividad en estos compositos, esto podría suceder por una mala distribución de las nanopartículas en la película que causan mayor resistencia al paso de los electrones. Al aumentar hasta 1.0% se cumple la lógica esperada, ya que la conductividad aumenta, estando por encima del poliuretano sin nanopartículas, que como ya se mencionó, se debe a que al existir mayor cantidad de nanopartículas facilitan el paso de los electrones. En la **Figura 4.41** se observa el EIS para el composito PU-Ferrita de níquel, en este caso, se sigue un comportamiento muy similar al composito PU-Magnetita, pues el composito que presenta mayor resistividad es el que está formado con 0.1% de nanopartículas, mientras se incrementan la cantidad de nanopartículas, la resistividad va disminuyendo, como ya se dijo, por la presencia de las nanopartículas, que permiten el paso de la intensidad de corriente, conforme existen más de éstas en los compositos, la resistencia disminuye, en este caso, disminuye tanto que a 0.5% y 1.0% la resistividad es tan baja, incluso más baja que el material sin nanopartículas, lo que es correcto desde la lógica ya planteada, al tener mayor presencia de nanopartículas, es mejor la conducción.

La presencia de los dos semicírculos más definidos en las muestras con nanopartículas está relacionada con la porosidad del material, por lo que se comprueba que las nanopartículas en todos los casos incrementan la porosidad del material.

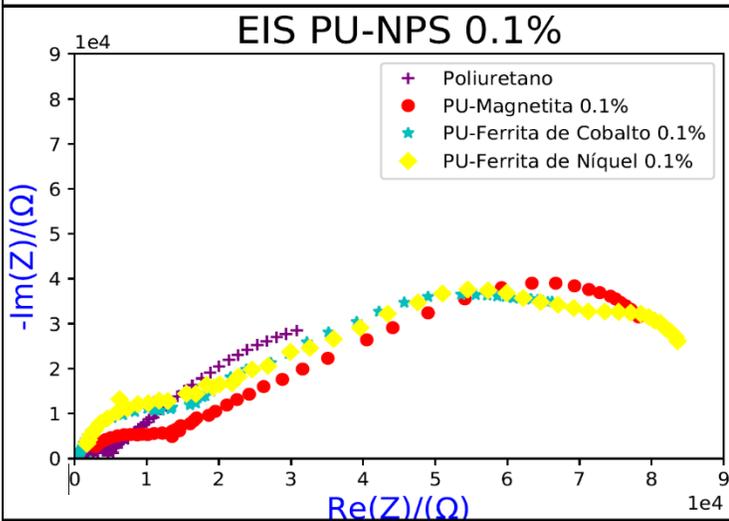


Figura 4.42. EIS PU-NP's al 0.1%.

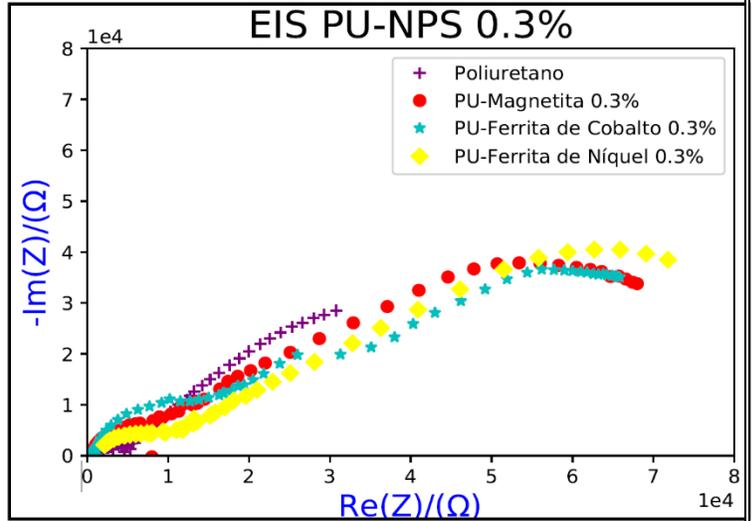


Figura 4.43. EIS PU-NP's al 0.3%.

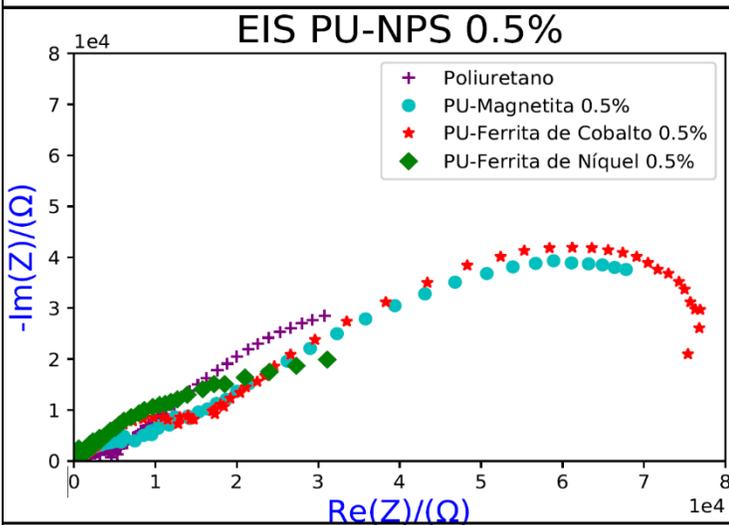


Figura 4.44. EIS PU-NP's al 0.5%.

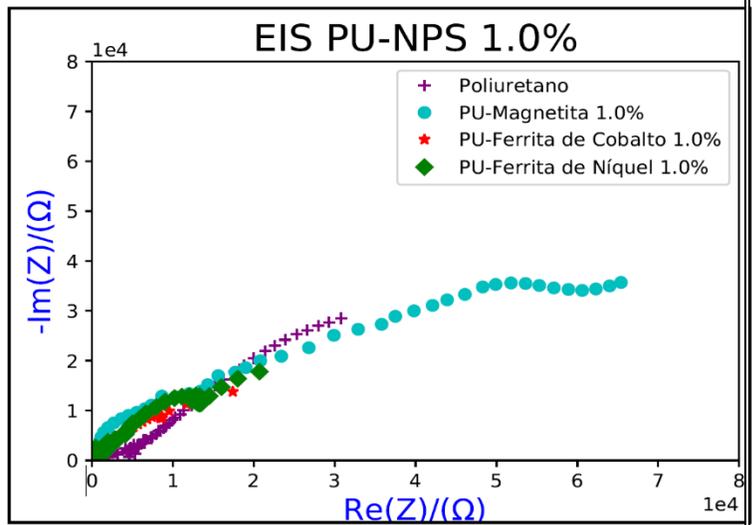


Figura 4.45. EIS PU-NP's al 1.0%.

En la **Figura 4.42** se analizan las tres nanopartículas utilizadas en los compositos a 0.1%, en este caso se puede observar que a esta cantidad, los tres compositos presentan mayor resistividad que el PU, e incluso se ve que los valores de resistividad son muy similares entre los tres materiales, disminuyendo solamente el valor de la ferrita de cobalto,

aunque no muy considerablemente, esto podría indicar que la conductividad de los tres materiales a este porcentaje de nanopartículas es muy similar.

La **Figura 4.43** cuando se analizan los compositos con las tres nanopartículas a 0.3% en porcentaje en masa, muestran un comportamiento muy similar al ya mencionado. En los tres casos se tienen una resistividad por encima de la muestra blanco, y el valor de la resistividad es casi similar para las tres nanopartículas, estando sólo un poco por encima el valor del composito con ferrita de níquel. Indicando pues, que los tres compositos a dicho porcentaje en masa, presentan una conductividad muy similar, aunque la conductividad de los tres debería estar por encima de la muestra sin nanopartículas.

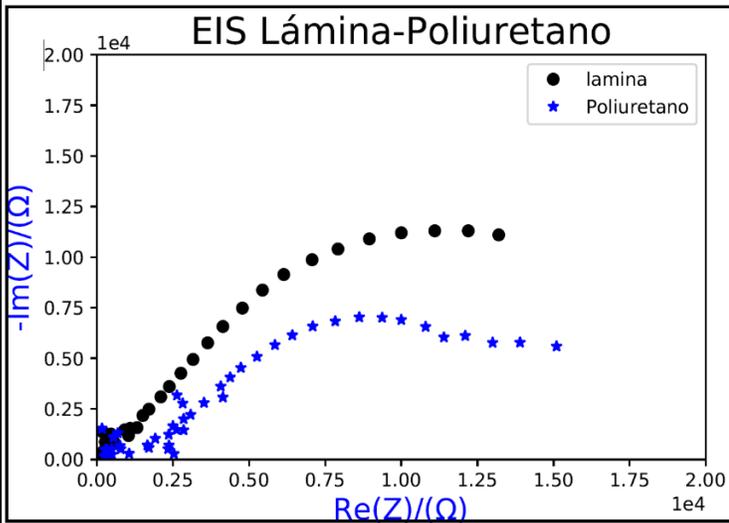
En la **Figura 4.44** se observa el mismo análisis comparativo para los compositos a 0.5%. En este caso no se sigue el mismo comportamiento que en los casos anteriores, pues aquí a pesar de que el composito con magnetita y ferrita de cobalto tiene valores similares, éste último es más resistivo. Por su parte el composito con ferrita de níquel presenta una disminución en la resistividad muy considerable, por lo que se puede concluir que, a este porcentaje en masa, el material que presenta mejor conductividad es el composito con ferrita de níquel, podría deberse a que posiblemente tenga una mejor distribución de nanopartículas que la magnetita y ferrita de cobalto a dicho porcentaje. Por último, en la **Figura 4.45** se realiza el análisis comparativo de los compositos con 1.0% en masa de nanopartículas, en este caso se puede observar que el material más resistivo es el composito con nanopartículas de magnetita, y que los compositos con las otras dos ferritas, presentan una resistividad muy similar, por tanto, se podría determinar que estos materiales poseen una mejor conductividad que la magnetita. Parece ser que, en la mayoría de los casos, se tienen conductividades muy similares, como ya se ha indicado, la conductividad es muy similar si se compara cada nanopartícula a distinto porcentaje en masa y si se comparan entre si cada nanoferritas al mismo porcentaje en masa.

De acuerdo con la lógica que se ha seguido y con referencia a otros estudios sobre el uso de magnetita en matrices de poliuretano [10], la mayor resistividad se debería haber tenido cuando se tiene la muestra sin nanopartículas, la resistividad debería ir disminuyendo y por lo tanto, la conductividad aumentando cuando se van incrementando la cantidad de nanopartículas, y aunque esto último si parece ocurrir en la mayoría de las muestras, a excepción de PUF-Ferrita de cobalto a 0.5%, que como ya se mencionó podría deberse a una mala distribución de las nanopartículas, la mayoría de las muestras con presencia de nanopartículas tienen una resistividad mayor que la de la espuma sin nanopartículas (a excepción de la ferrita de cobalto 1.0% y ferrita de níquel 0.5% y 1.0%), como ya se ha

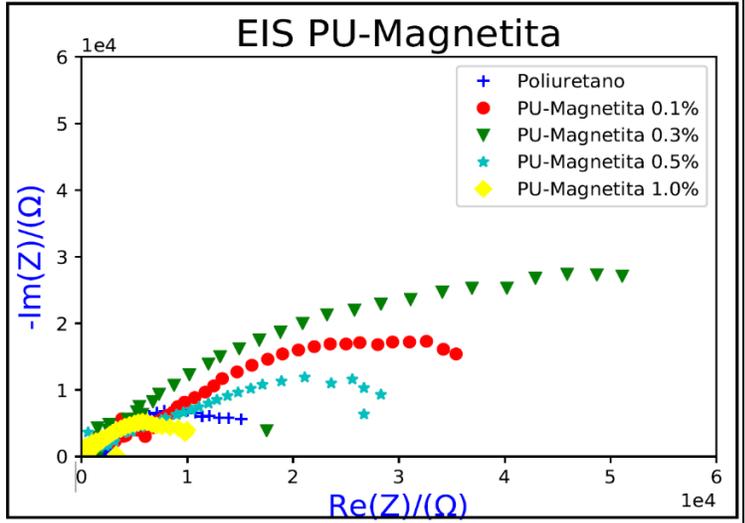
dicho, esto no debería de ser así. Posiblemente se haya cometido un error en las aplicaciones de los recubrimientos, al no aplicarlos uniformemente, lo que haya permitido tener lecturas de mejor conductividad que cuando se tiene la presencia de las nanopartículas magnéticas. Lo más ideal sería realizar el mismo estudio depositando en todas las muestras la misma masa y creando películas uniformes con el mismo grosor de capa, pues como se puede observar en la **Figura 4.37** se tienen películas no uniformes, algunas son más gruesas que otras, y si a eso se le suma que probablemente existen malas distribuciones de las nanopartículas, se puede ver afectado el paso de la corriente eléctrica. Pues la resistividad del poliuretano debería ser más alta, debido a la fase polimérica aislante. De esta manera al ir agregando nanopartículas magnéticas, los portadores de carga irán de una nanoferrita a otra por salto. La probabilidad de los saltos de un electrón es función exponencial inversa del ancho del espacio entre las nanopartículas, a medida que se aumenta la concentración de nanoferrita, el espacio entre éstas se reduce y la resistencia disminuye, por lo cual también es importante la distribución de las nanopartículas, ese debería ser el comportamiento ideal obtenido.

Cabe resaltar que la inserción de las nanopartículas ocurre de forma superficial, si entraran directamente a la estructura del material, entonces ahí se observa que se mejora la conductividad en comparación con el poliuretano.

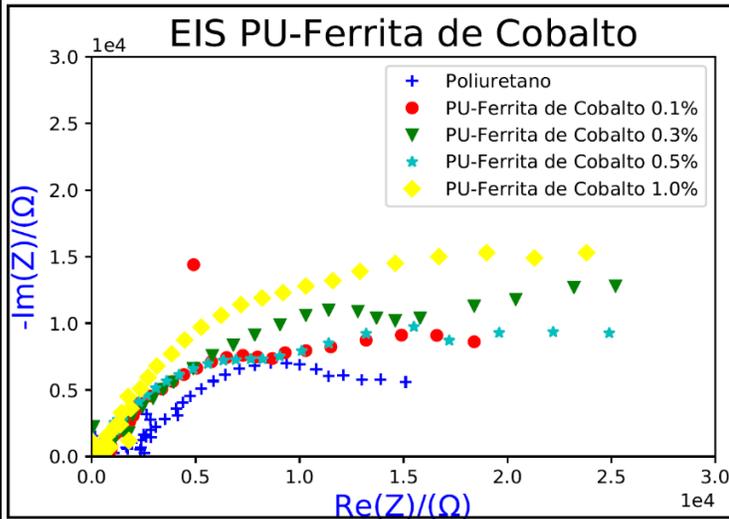
Posterior a la exposición por 100 h en la solución de NaCl 5% en peso, se obtuvieron en el potenciostato los resultados para observar la resistencia a la corrosión de todos los composites elaborados, dichos resultados se exportaron a Jupyter Notebook, para la elaboración de los gráficos presentados a continuación, con la posibilidad de realizar las comparaciones entre los porcentajes utilizados y las ferritas.



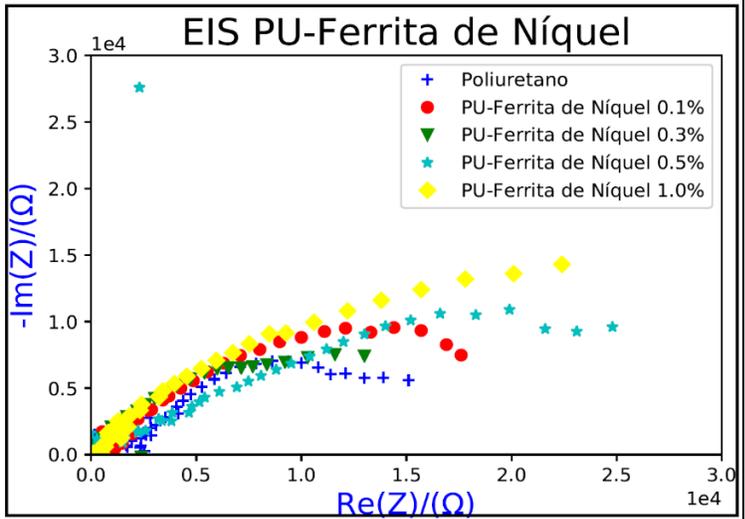
**Figura 4.46. EIS de Lámina y Lámina recubierta de PU después de la exposición al medio salino.**



**Figura 4.47. EIS de PU-Magnetita después de la exposición al medio salino.**



**Figura 4.48. EIS de PU-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> después de la exposición al medio salino.**



**Figura 4.49. EIS de PU-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> después de la exposición al medio salino.**

La **Figura 4.46** presenta los resultados correspondientes a las pruebas de corrosión para la lámina de acero inoxidable y la lámina recubierta con poliuretano. En este caso gracias a los semicírculos presentados, se puede observar que la lámina con el recubrimiento es más resistente a la corrosión que la lámina sin recubrir, pues el semicírculo es más grande sobre el eje x, lo que indica que la capa de material polimérico hace frente a la interacción del medio corrosivo con la lámina de metal, no permitiendo el paso de las especies que provocan la corrosión.

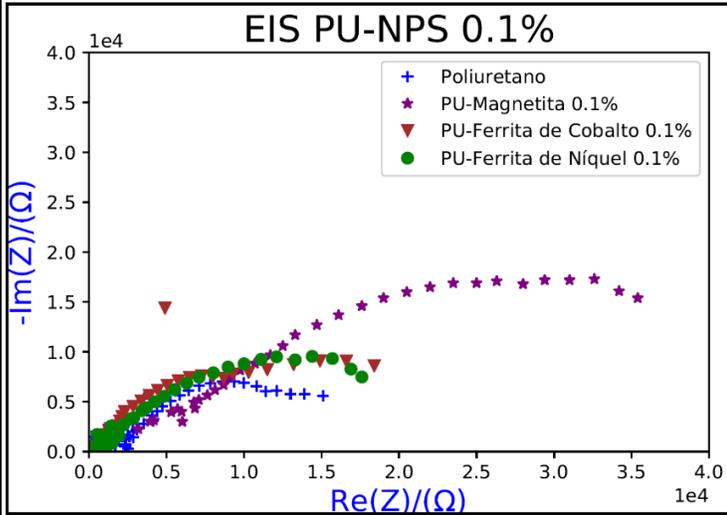
En la **Figura 4.47** se observan los resultados a la corrosión del recubrimiento PUF-Magnetita sobre la lámina con el recubrimiento de PU, se puede observar que al añadir las nanopartículas se tienen mejores resultados que cuando se aplica solamente el poliuretano, ya que cuando se tienen 0.1% de nanopartículas, la protección a la corrosión aumenta considerablemente en comparación con el anterior caso, y existe todavía una mejor protección cuando se agregan las nanopartículas de magnetita en 0.3%, pues el semicírculo es mucho mayor. Es posible asegurar que en cuanto más nanopartículas se agregan al composito, la protección debería ser mayor, pues al existir más nanopartículas estas funcionan como barrera, oxidándose y evitando la oxidación del metal recubierto, pero en este caso se observa que al incrementar la cantidad de nanopartículas al 0.5% la protección disminuyó incluso por debajo del material que contenía 0.1%, y cuando se duplica la cantidad a 1.0% la protección disminuye, incluso el poliuretano sin nanopartículas crea una mejor protección en comparación de este composito. Este fenómeno podría deberse a que cuando la cantidad de nanopartículas incrementa a 0.5% existen malas distribuciones en el composito, ocurriendo aglomeraciones que impiden una buena protección, lo mismo ocurre cuando se incrementa a 1.0% pues las aglomeraciones son aún más evidentes en este caso. Aunque la principal razón se debe a que sabemos que el Fe es el elemento más susceptible a la corrosión, al encontrarse en porcentajes mayores, se acelera el proceso, lo cual se evidencia porque la solución se pintó de color marrón, lo que indica que el hierro presente actúa como agente de sacrificio, se recomienda que, en el caso particular de la magnetita, que está compuesta por átomos de hierro, la mejor protección ocurre con porcentajes inferior al 0.3%.

Por el contrario, en la **Figura 4.48** donde se muestran los resultados de corrosión del composito PUF-Ferrita de cobalto, se sigue la lógica expuesta anteriormente (excepto en un caso) pues al ir incrementando la cantidad de nanopartículas la protección a la corrosión va mejorando, desde la adición de 0.1% se obtienen ya mejoras en la protección a comparación del poliuretano sin nanopartículas, y cuando incrementa a 0.3% la protección

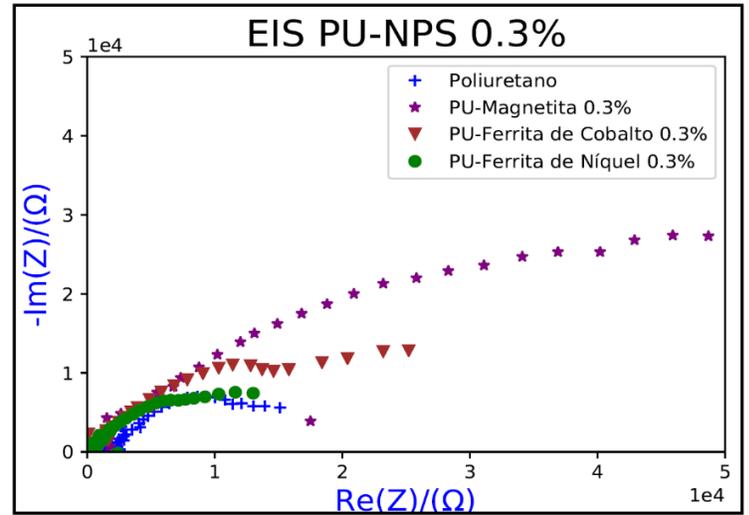
es aún mucho mejor, al aumentar a 0.5% se obtienen prácticamente los mismos resultados que a 0.3%, ya que el semicírculo permanece en el mismo valor sobre el eje x, y al agregar las nanopartículas a 1.0% tampoco se observa una mejoría en los resultados, ya que se tiene un valor muy similar al obtenido a 0.3% y 0.5%. Las discrepancias en los resultados podrían deberse como ya se mencionó a la distribución de las nanopartículas, de ahí que no se observen mejoras al ir incrementando la cantidad de éstas.

En la **Figura 4.49** se pueden observar los resultados para la corrosión del composito PUF-Ferrita de níquel, en estos casos se puede observar que, al añadir la ferrita de níquel al poliuretano, se ayuda a proteger contra la corrosión, cuando se agrega las nanopartículas en 0.1% la protección aumenta un poco en comparación con el poliuretano sin nanopartículas, pero ya existe una mejora en la capacidad de protección, cuando se añaden las nanopartículas en 0.3% disminuye la capacidad protectora del material, incluso por debajo del poliuretano sin nanopartículas. Mientras que cuando se incrementan las nanopartículas al 0.5% se obtiene una mejora considerable en la protección, pues el material opone más resistencia al fenómeno de la corrosión, y cuando se duplica a 1.0% no se ve una mejora en comparación con el composito a 0.5%, pues se tienen valores de resistencia muy similares en ambos casos. Por lo que se podría considerar que el mejor material protector es el composito a 0.5, como ya se ha mencionado la presencia de las nanopartículas ayuda a que no ocurra la oxidación en el metal, pues actúan como una barrera, oxidándose, impidiendo la oxidación del metal y sumado a eso, se tiene el efecto de barrera del material polimérico presente en el composito. La unión de ambos otorga mejores compuestos protectores, que impiden la pronta corrosión en los metales.

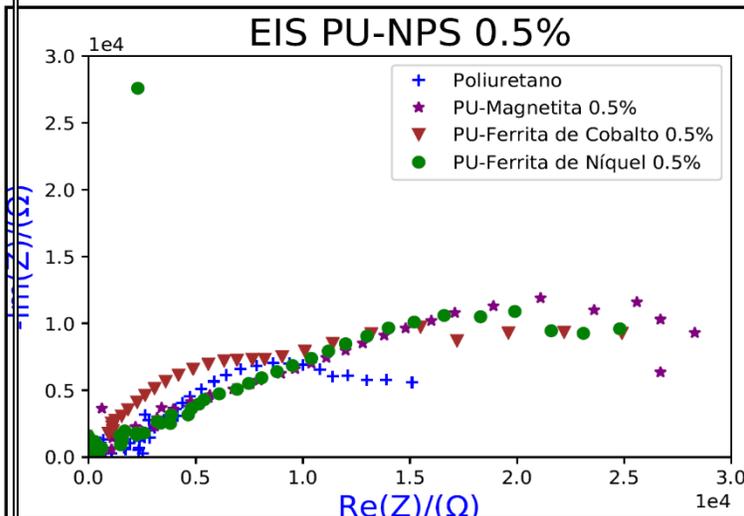
En las siguientes figuras se realiza la comparación de la protección a la corrosión, pero ahora analizando el porcentaje utilizado en cada de cada una de las nanopartículas utilizadas para la elaboración de los composites.



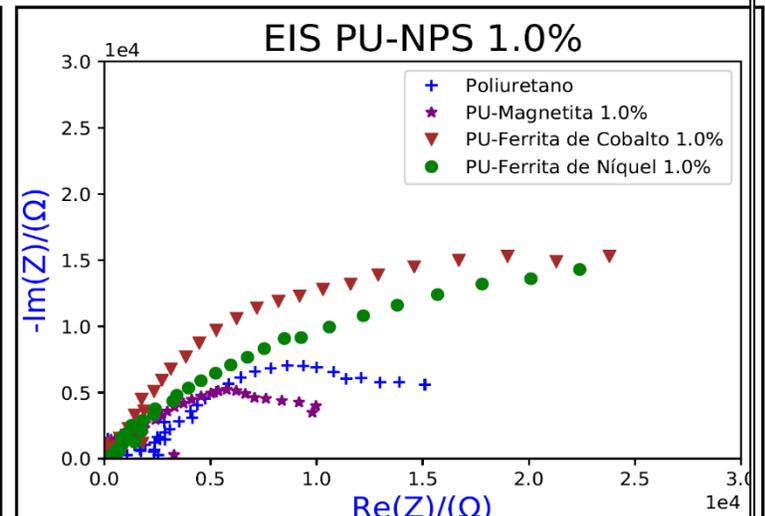
**Figura 4.50. EIS PU-NP's al 0.1% después de la exposición al medio salino.**



**Figura 4.51. EIS PU-NP's al 0.3% después de la exposición al medio salino.**



**Figura 4.52. EIS PU-NP's al 0.5% después de la exposición al medio salino.**



**Figura 4.53. EIS PU-NP's al 1.0% después de la exposición al medio salino.**

En la **Figura 4.50** se aprecian los resultados para la protección a la corrosión de las tres nanopartículas utilizadas al 0.1% en masa, en este caso se puede observar que con cualquiera de las nanopartículas se tiene una mejora en la protección en comparación al recubrimiento de poliuretano, la ferrita de cobalto y níquel protegen de forma muy similar a dicho porcentaje en masa, mientras que la magnetita posee una protección mucho mayor

en comparación con éstas, en este caso se podría concluir que la magnetita presenta mejores propiedades anticorrosivas. En la **Figura 4.51** se aprecian los resultados, pero para un porcentaje de 0.3% utilizado. En este caso la ferrita de níquel presenta una protección muy baja, muy similar a la del recubrimiento de poliuretano, la ferrita de cobalto tiene mejor protección, pero de nuevo la magnetita posee una protección mucho mayor que las otras nanopartículas, a este porcentaje es donde se tiene la mejor protección de todos los compositos. En la **Figura 4.52** se tienen los tres compositos a 0.5% y se observa que en todos los casos el comportamiento es muy similar, por lo que se podría definir que cualquier nanopartícula a este porcentaje serviría para brindar protección, solamente se ve una leve mejora en la protección del recubrimiento PUF-Magnetita, aunque sigue siendo muy similar a los otros dos compositos. Por último, la **Figura 4.53** muestra los compositos a 1.0%, como ya se mencionó al analizar la magnetita, en este caso se obtienen los recubrimientos menos eficientes, ya que la protección no mejora, incluso está por debajo del recubrimiento de poliuretano, mientras que la ferrita de níquel y cobalto muestran una protección muy similar, aunque ésta última tiene una leve mejora en cuanto a su capacidad protectora.

Como se ha analizado, después de las 100 h de inmersión en la solución salina, el recubrimiento sin nanopartículas se vuelve más permeable permitiendo que las especies causantes de la corrosión y el agua atraviesen la película con poca dificultad hasta llegar al sustrato. Cuando se añaden las nanopartículas se mejoran los recubrimientos y las rutas del transporte del medio corrosivo hacia el sustrato se ven afectadas, por lo que es más complicado que las especies causantes de la corrosión lleguen a la superficie del metal y por lo tanto se ven afectadas las reacciones de corrosión. En conclusión, las nanopartículas de ferritas ayudan a proteger de la corrosión cuando se utilizan como cargas o pigmentos en la elaboración de recubrimientos.

Se puede determinar que la magnetita es quien presenta mejores resultados frente a la corrosión, pero se observan discrepancias en los resultados cuando se agregan más nanopartículas, a diferencia de las otras ferritas, que presentaron mejor protección a los porcentajes mayores. Como ya se ha mencionado esto podría deberse a diversos factores, como la distribución de las nanopartículas en el composito, las aglomeraciones presentes, la masa de recubrimiento utilizada y el espesor de recubrimiento, pues mientras mayor sea el espesor la barrera es más difícil de cruzar por las especies iónicas causantes de la corrosión. Lo ideal sería aplicar la misma masa de recubrimiento y el mismo espesor en todas las películas para su posterior análisis y de esa manera obtener resultados más precisos y confiables.

# **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.**

## 5.1. CONCLUSIONES

A continuación, se mencionan las conclusiones a las que se llegó después de haber realizado el trabajo presentado:

- Mediante la técnica de coprecipitación fue posible obtener nanopartículas magnéticas en cantidad considerable y de forma sencilla, de forma que el método se puede escalar.
- El poliuretano seleccionado fue una buena opción para la elaboración de los compositos, ya que se sintetiza de forma sencilla, sin complicación en las condiciones de reacción, además de ser amigable con el ambiente.
- La adición de las nanopartículas disminuye la densidad, pues aumenta la porosidad del material, por lo que los compositos son más ligeros que la PUF.
- Los compositos elaborados presentaron una mala distribución de nanopartículas ya que éstas se aglomeraron.
- Los compositos no sufren ningún cambio después de exponerse a tiempos prolongados bajo el agua. Aunque hay indicios que llevan a pensar que las nanopartículas incrementan la porosidad, el material no se vuelve absorbente, y parece tener propiedades hidrófobas.
- La exposición a temperaturas elevadas no afecta de ninguna manera los compositos, por lo que se determina que existe buena estabilidad térmica.
- Debido a la existencia de las nanopartículas existen menos entrecruzamientos entre las cadenas de poliuretano, por lo que se forman espumas más porosas y la resistencia a la tensión se ve disminuida.
- Por la presencia de las ferritas se observa un aumento considerable en la dureza de los materiales, de esta manera éstos tienen más resistencia al impacto que la PUF.
- La espuma de poliuretano presenta la mejor conductividad, lo que no parece lógico, pues la presencia de las ferritas debería ayudar a tener mejor conductividad, esto se puede deber a diversos factores como la masa y grosor del recubrimiento y los aglomerados de las nanopartículas.
- La resistencia a la corrosión se ve mejorada cuando se van añadiendo e incrementando la cantidad de nanopartículas.
- Existen buenos resultados con tres compositos PUF-Magnetita, a 0.3% el más resistente a la corrosión, a 0.5% que es el más ligero y a 1.0% que presenta la mayor dureza.

- También hay buenos resultados con dos compositos PUF-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a 0.1% es el que presenta mayor resistencia al agua y a 1.0% se tiene el de mayor resistencia a la tensión.
- El composito que se puede considerar como el mejor conductor es el de PUF-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 1.0%.
- Aun así, podemos concluir que todos los compositos adquirieron una mejora en sus propiedades al añadir cualquiera de las nanopartículas en cualquiera de los porcentajes establecidos en comparación con la PUF.

## 5.2. TRABAJO A FUTURO.

Derivado de este trabajo, en los siguientes puntos se enumera el trabajo a futuro que se podría realizar para mejorar dicho trabajo y se proponen modificaciones para estos trabajos:

- Podrían probarse mayores porcentajes de ferritas, como en otros trabajos propuestos, para observar si existen mejoras en las propiedades cuando se trabaja por encima del 1% en peso.
- Para evitar las aglomeraciones se podría realizar un baño ultrasónico para distribuir las nanopartículas de una mejor manera en el polioli.
- Realizar recubrimientos y mejoras en la aplicación, para obtener grosores de recubrimiento que permitan obtener mejores resultados en cuanto a conductividad y corrosión, además de probar en otras superficies y realizar pruebas de adhesividad.
- Probar la eficiencia de los compositos en la absorción de las microondas.
- Buscar la forma de optimizar el proceso de la síntesis de ferritas y elaboración de los compositos.
- Buscar el uso de las ferritas en una matriz de poliuretano base agua, por ejemplo: un poliuretano segmentado.
- Utilizando como resina el poliuretano base agua, elaborar pinturas utilizando las ferritas como pigmentos y otros aditivos, con el fin de obtener un recubrimiento con la propiedad de absorción de microondas y la recuperación de la memoria de forma.

# **CAPÍTULO 6: TRABAJO GENERADO.**

## 6.1. PRESENTACIÓN EN CONGRESO CONIMI 2020.

La **Figura 6.1** muestra la constancia sobre la presentación del trabajo realizado.



**Figura 6.1. Constancia de Participación en Congreso.**

## 6.2. ARTÍCULO.

La **Figura 6.2.** muestra el artículo publicado bajo el nombre: “*Study of the anticorrosive properties of magnetic composites*”

13

Article Journal of Technology and Innovation  
June 2020 Vol.7 No.20 13-18

### Study of the anticorrosive properties of magnetic composites

#### Estudio de las propiedades anticorrosivas de compositos magnéticos

MARTINEZ-MORENO, Miguel†, GÁMEZ-DUEÑAS, Claudia L., FUENTES-RAMÍREZ, Rosalba and CONTRERAS-LOPEZ, David\*

*Universidad de Guanajuato, Division of Natural and Exact Sciences, Department of Chemical Engineering, Noria Alta S/N, Noria Alta, 36050, Guanajuato, Guanajuato, Mexico.*

ID 1<sup>st</sup> Author: Miguel, Martínez-Moreno / ORC ID: 0000-0002-0992-8505, CVU CONACYT ID: 958747

ID 1<sup>st</sup> Coauthor: Claudia L., Gámez-Dueñas / ORC ID: 0000-0002-8126-6518

ID 2<sup>nd</sup> Coauthor: Rosalba, Fuentes-Ramírez / ORC ID: 0000-0003-0520-3387, CVU CONACYT ID: 202669

ID 3<sup>rd</sup> Coauthor: David, Contreras-Lopez / ORC ID: 0000-0003-1384-4766, CVU CONACYT ID: 38297

DOI: 10.35429/JTI.2020.20.7.13.18

Received January 20, 2020; Accepted June 30, 2020

#### Abstract

Metal corrosion affects various sectors: construction, ships, pipes in the chemical industry, etc. Organic materials have been used as coatings to counteract it; recently improvements have been observed when magnetic polymers are used. These are materials formed by a polymeric matrix and a metal with magnetic properties, such as magnetic nanoparticles. The metal is sacrificed, preventing contact with the surface. Here we show the results of composites formed by magnetic nanoparticles of cobalt ferrite and magnetite obtained by coprecipitation, immersed in polystyrene, butyl polyacrylate and styrene-butyl acrylate copolymer matrices. The nanoparticles were incorporated by ultrasonic bath using different weights of nanoparticles (0.05%, 0.25%, 0.5% and 1%) using toluene as solvent. There is an acceptable dispersion of the nanoparticles in the polyacrylate and copolymer after 4 hours of cavitation, the styrene had acceptable dispersion after 5 hours. The composites were tested on a 316 Cal. 14 stainless steel film of 6 cm<sup>2</sup> area, the specimens were dipped in acid to evaluate the corrosion protection with electrochemical techniques, having good results in the ferrite and magnetite composites where the protection capacity was better in the styrene-butyl acrylate copolymer.

**Magnetic nanoparticles, Magnetic polymers, Corrosion inhibitors**

#### Resumen

La corrosión de metales afecta diversos sectores: construcciones, embarcaciones, tuberías en la industria química, etc. Los materiales orgánicos han sido empleados como recubrimientos para contrarrestarla; últimamente se han observado mejoras cuando se usan polímeros magnéticos. Estos son materiales formados por una matriz polimérica y un metal con propiedades magnéticas, como las nanopartículas magnéticas. El metal se sacrifica, impidiendo el contacto con la superficie. Aquí se muestran los resultados de compositos formados por nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto y magnetita obtenidas por coprecipitación, inmersas en matrices de poliestireno, poliacrilato de butilo y copolímero estireno-acrilato de butilo. Las nanopartículas se incorporaron mediante baño ultrasónico usando diferentes pesos de nanopartícula (0.05%, 0.25%, 0.5% y 1%) usando tolueno como disolvente. Hay una dispersión aceptable de las nanopartículas en el poliacrilato y copolímero después de 4 horas de cavitación, el estireno tuvo dispersión aceptable después de 5 horas. Se probaron los compositos en una película de acero inoxidable 316 Cal. 14 de área 6 cm<sup>2</sup>, las probetas se sumergieron en ácido para evaluar la protección ante la corrosión con técnicas electroquímicas, teniendo buenos resultados en los compositos de ferrita y magnetita donde la capacidad de protección mejor fue en el copolímero estireno-acrilato de butilo.

**Nanopartículas magnéticas, Polímeros magnéticos, Inhibidores de corrosión**

**Citation:** MARTINEZ-MORENO, Miguel, GÁMEZ-DUEÑAS, Claudia L., FUENTES-RAMÍREZ, Rosalba and CONTRERAS-LOPEZ, David. Study of the anticorrosive properties of magnetic composites. Journal of Technology and Innovation. 2020. 7-20:13-18.

\* Correspondence to Author (E-Mail: david.contreras@ugto.mx)

† Researcher contributing as first author.

### **Figura 6.2. Artículo publicado.**

# **CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA.**

1. Soto, G.D., et al., *Magnetic nanocomposites based on shape memory polyurethanes*. European Polymer Journal, 2018. **109**: p. 8-15.
2. Rodríguez, L., *Síntesis y caracterización de nanocompositos magnéticos*. Ingenierías 2005. **VIII**: p. 47-51.
3. García-Cerda, E.-C., *Preparación de compósitos magnéticos mediante la síntesis in situ de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz polimérica*. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales 2006. **19**: p. 20-24.
4. Muntean, E., M. Stoia, and C. Păcurariu, *Facile synthesis, characterization and magnetic properties of manganese ferrite/carbon composites*. Thermochemica Acta, 2018. **667**: p. 122-131.
5. Prokopenko, S.L., et al., *Electrophysical properties of polymeric nanocomposites based on cobalt and nickel ferrites modified with copper iodide*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020. **494**: p. 165824.
6. Gao, L., et al., *Synthesis and magnetism property of manganese ferrite MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by selective reduction and oxidization roasting process*. Applied Surface Science, 2020. **508**: p. 145292.
7. Sun, J., et al., *Preparation of copper-cobalt-nickel ferrite/graphene oxide/polyaniline composite and its applications in microwave absorption coating*. Progress in Organic Coatings, 2020. **141**: p. 105552.
8. Yuan, Y., et al., *Effects of polyvinylpyrrolidone content on structure and microwave absorption properties of cobalt ferrite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020. **506**: p. 166791.
9. Shu, R., et al., *Facile synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide/nickel-zinc ferrite composites as high-performance microwave absorbers in the X-band*. Chemical Engineering Journal, 2020. **384**: p. 123266.
10. Razzaq, M.Y., et al., *Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **444**(1): p. 227-235.
11. Soto, G.D., et al., *Nanocomposites with shape memory behavior based on a segmented polyurethane and magnetic nanostructures*. Polymer Testing, 2018. **65**: p. 360-368.
12. Akindoyo, J., *Polyurethane Types, synthesis and Applications -a Review*. Royal Society of Chemistry 2016: p. 100.
13. Asadina, E., M. Pakshir, and S.E. Hosseini, *Synthesis of (Ba<sub>4</sub>Zn<sub>2-x</sub>MnxFe<sub>36</sub>O<sub>60</sub>) U-type hexaferrite pigments and studying their influence on the protective performance, mechanical behavior and microwave absorption properties of polyurethane paint coatings*. Progress in Organic Coatings, 2020. **139**: p. 105435.
14. Noble, K.-L., *Waterborne polyurethanes*. Progress in Organic Coatings, 1997. **32**(1): p. 131-136.
15. Sözeri, H., et al., *Microwave properties of BaFe<sub>11</sub>Mg<sub>2+0.25</sub>X<sub>2+0.25</sub>Ti<sub>4+0.25</sub>O<sub>19</sub> (X<sub>2+</sub>=Cu, Mn, Zn, Ni and Co) nanoparticles in 0–26.5GHz range*. Ceramics International, 2016. **42**(2, Part A): p. 2611-2625.
16. Díaz, I.N., *Estudio y Caracterización de Compuestos Tipo Espinela Mediante Rutas de Síntesis no Convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica.*, in *Ciencia Experimentales*. 2001, Universitat Jaume I: España. p. 160.
17. Gutiérrez, V.B., *Propiedades Magnéticas de nanopartículas de ferritas MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Elemento de Transición)*, in *Química Inorgánica*. 2011, Universidad Complutense de Madrid: Madrid, España. p. 211.

18. Jiménez, M.E.R., *Efecto de la Molienda Mecánica en la Síntesis y en las Propiedades Magnéticas de Ferritas MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Mg y Ni)*, in *Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2002, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés, España. p. 323.
19. Quintero, B.M.C., *Síntesis y caracterización de Ferritas mixtas de cobalto y zinc, del tipo Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y su estudio en la utilización como catalizadores*, in *Química*. 2008, Universidad de los Andes: Colombia p. 67.
20. Arana, M., *Preparación y caracterización de ferritas de Mn-Zn para diferentes aplicaciones*, in *Ciencia de los Materiales 2011: Argentina*. p. 72.
21. Márquez, G.J., *CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE NANOPARTICULAS DE FERRITA Ni<sub>1-x</sub>CoxFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.0 x 0.5) PREPARADAS POR EL METODO DE COPRECIPITACION* in *Física*. 2007, Universidad de los Andes: Merida, Venezuela. p. 95.
22. Sánchez, D.C., *Control del tamaño de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnéticas por el método de Co-precipitación*, in *Química Inorgánica*. 2016, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Puebla, México p. 85.
23. Gino Picasso, J.V., Rosario Uzuriaga, Gean Pieer Ruiz, *Synthesis of nanoparticles of magnetite by sol-gel and precipitation methods: study of chemical composition and structure*. Soc. Quím Perú., 2012. **78**: p. 170-182.
24. Noval V., O.C., Carriazo J., *Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis*. Rev. Colombiana Quím., 2017. **46**.
25. Facundo Arzola, T.M., *Magnetita nanoparticulada y los métodos más utilizados de obtención*. Coordinación General de Estudios de Posgrado e Investigación, 2017. **52**(1-12).
26. Medina, J.A.L., *Síntesis y caracterización de nanofluidos de Ferritas de Co(1-x)Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0<x<0.75)*, in *Física*. 2010, Universidad del Valle Santiago de Cali, Colombia p. 127.
27. González, M.d.R.G., *Síntesis y caracterización de ferrita de níquel y su aplicación como material de electrodo*, in *Departamento de Química Física Aplicada*. 2013, Universidad de Guanajuato/Universidad Autónoma de Madrid: Guanajuato, México p. 236.
28. Saso Gyergyek, D.M., Alojz Kodre, Iztok Arcon, *Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles*. Nanopart Res 2009. **12**: p. 1263-1273.
29. Jaimes, C.S., Elvia; Sagredo, Vicente; Márquez Gerson, *Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles* Revista de Ciencia e Ingeniería 2019. **40**: p. 165-170.
30. Bellusci M., C.S., Ennas G., La Barrera A., Padella F., Santini A., Scano A., Seralessandri L., Varsano F., *Phase Evolution in Synthesis of Manganese Ferrite Nanoparticles*. The American Ceramic Society, 2007. **90**: p. 3977-3983.
31. Faraji, S., G. Dini, and M. Zahraei, *Polyethylene glycol-coated manganese-ferrite nanoparticles as contrast agents for magnetic resonance imaging*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019. **475**: p. 137-145.
32. Rojas Flores, S.D.I.C.N., Magaly; Rodríguez Yupanqui, M.; Fernando Ugaz, O.; Mendoza Villanueva, K., *Influence of temperature on the structure and magnetic properties of cobalt ferrite thin films*. Cientifi-k 2018. **6**: p. 126-131.
33. Montes de Oca J., C.L., Alarcón H., *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel*. Rev. Soc Quím Perú, 2010. **76**: p. 400-406.
34. Vera-Serna Pedro, B.-M.A.M., Sánchez-De Jesús Félix *Mecanosíntesis y caracterización de ferrita de manganeso*. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2011. **24**: p. 34-38.
35. Eliazar Aquino, F.P., Carlos A. Galán, César A. González, Enrique Barrado, Jesús Medina *Síntesis y caracterización de ferritas de Cd, Pb y Mn Vía hidroquímica*. Avances en Ciencias e Ingeniería, 2010. **1**: p. 1-13.

36. Prieto F., G.A., Rivera E., Méndez M., *Síntesis y Evaluación de Ferrita de Níquel Obtenida por Mecanosíntesis y su Comparación con Ferrita de Manganeso*. Dyna 2008. **76**: p. 55-68.
37. Hosni, N., et al., *Synthesis of (2D) MNPs nanosheets of nickel ferrite using a low-cost coprecipitation process*. Materials Science and Engineering: B, 2018. **232-235**: p. 48-54.
38. Ortega, G. and E. Reguera, *Chapter 13 - Biomedical applications of magnetite nanoparticles*, in *Materials for Biomedical Engineering*, A.-M. Holban and A.M. Grumezescu, Editors. 2019, Elsevier. p. 397-434.
39. Yew, Y.P., et al., *Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review*. Arabian Journal of Chemistry, 2020. **13**(1): p. 2287-2308.
40. Muhamad Arshad, J., et al., *Synthesis and characterization of cobalt ferrites as MRI contrast agent*. Materials Today: Proceedings, 2020.
41. Doaga, A., et al., *Synthesis and characterizations of manganese ferrites for hyperthermia applications*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **143**(1): p. 305-310.
42. Sahoo, B., et al., *Biocompatible mesoporous silica-coated superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for targeted drug delivery and MR imaging applications*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. **431**: p. 31-41.
43. Ruthradevi, T., et al., *Investigations on nickel ferrite embedded calcium phosphate nanoparticles for biomedical applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **695**: p. 3211-3219.
44. Londoño-Calderón, M.-N., Pampillo, Martínez-García, *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas en una pantilla de alúmina porosa bajo condiciones de confinamiento*. Avances en Ciencias e Ingeniería 2016. **7**: p. 31-43.
45. García G., P.F., Rodríguez J., González M, *Formación de Ferritas Magnéticas Mediante Coprecipitación para eliminar Metales de Sistemas Acuáticos*. Avances en Ciencias e Ingeniería, 2010. **1**: p. 33-40.
46. Singh, N.H., et al., *Mixed Phase Crystalline Hausmannite and Manganese Ferrite Nanoparticles with Magnetic Properties for Environmental Application*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(1, Part 2): p. 2300-2305.
47. Martínez-Vargas, S., et al., *As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1154**: p. 524-534.
48. Yue, Q., et al., *Defect engineering of mesoporous nickel ferrite and its application for highly enhanced water oxidation catalysis*. Journal of Catalysis, 2018. **358**: p. 1-7.
49. Minuesa, E.S., *Síntesis de Nanopartículas de Ferritas Tipo MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Co, Cu) para su aplicación en superconductores*.  
, in *Química*. 2010, Universitat Autònoma de Barcelona: Barcelona, España. p. 79.
50. Prieto-García, R.-Á., Castañeda-Ovando, Barrado-Esteban, *Síntesis Hidrotermal de Ferritas de Plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera*.  
. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2002. **22**: p. 12.
51. Teixeira, S.S., et al., *Comparison of lithium ferrite powders prepared by sol-gel and solid state reaction methods*. Materials Science and Engineering: B, 2020. **255**: p. 114529.
52. Gajula, G.R., et al., *Dielectric, magnetic and magnetoelectric studies of lithium ferrite synthesized by solid state technique for wave propagation applications*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2018. **3**(2): p. 230-235.
53. Ruíz-Navas, E.-d.C., Velasco-López, Torralba-Castelló *Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos*. Revista de metalurgia. , 2000. **36**: p. 8.

54. Ding, J., P.G. McCormick, and R. Street, *Formation of spinel Mn-ferrite during mechanical alloying*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997. **171**(3): p. 309-314.
55. Moustafa, S.F. and M.B. Morsi, *The formation of Mg ferrite by mechanical alloying and sintering*. Materials Letters, 1998. **34**(3): p. 241-247.
56. Prieto-García, S.d.J., Méndez-Marzo, García-Barrera, Gordillo-Martínez, *Obtención y caracterización de ferritas ternarias de manganeso por mecanosíntesis*. Sociedad Geológica Mexicana, 2007. **LIX**: p. 125-132.
57. Kotsikau, D., et al., *Structure and magnetic properties of manganese–zinc-ferrites prepared by spray pyrolysis method*. Solid State Sciences, 2015. **39**: p. 69-73.
58. Phua, L.X., et al., *Structure and magnetic characterizations of cobalt ferrite films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 2009. **517**(20): p. 5858-5861.
59. Dou, R., et al., *Manganese doped magnetic cobalt ferrite nanoparticles for dye degradation via a novel heterogeneous chemical catalysis*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **240**: p. 122181.
60. Nihore, A., et al., *Synthesis and Characterization of Copper doped Nickel ferrite Prepared by Sol-gel Method*. Materials Today: Proceedings, 2019. **18**: p. 3651-3656.
61. Ni, D., et al., *Preparation and Characterization of Nickel-Zinc Ferrites by a Solvothermal Method*. Rare Metal Materials and Engineering, 2015. **44**(9): p. 2126-2131.
62. Mazarío-Masip, *Síntesis Electroquímica de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto, Caracterización y Aplicaciones Biomédicas*. , in *Ciencias*. 2015, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid, España. p. 220.
63. López, A.R., *Estudio de la Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita por Método Electroquímicos*. 2012, Centro de Investigaciones y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. : Querétaro, México. p. 166.
64. Pemartin, K., et al., *Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **451**: p. 161-171.
65. Klencsár, Z., et al., *The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation*. Materials Chemistry and Physics, 2019. **223**: p. 122-132.
66. Shahid, M.K., Y. Kim, and Y.-G. Choi, *Magnetite synthesis using iron oxide waste and its application for phosphate adsorption with column and batch reactors*. Chemical Engineering Research and Design, 2019. **148**: p. 169-179.
67. López, E.-B., Zambrano, Gómez, Prieto, *Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CoZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparadas por el método de coprecipitación química*. Revista Mexicana de Física 2012. **58**: p. 293-300.
68. Das, A., et al., *DNA engineered magnetically tuned cobalt ferrite for hyperthermia application*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019. **475**: p. 787-793.
69. Flores-Urquizo, G.-C., Chapa-González *Desarrollo de nanopartículas magnéticas Fe+32X+2O4 (X=Fe, Co y Ni) recubiertas con amino silano*. Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica, 2017. **38**: p. 402-411.
70. Briceño S., B.-E., Silva P., Delgado G., Díaz Y., Plaza E., Cañizales E., *Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usando PEG como surfactante* Rev. LatinAm. Metal. Mat., 2013. **33**: p. 156-162.
71. Paredes, E.C.H., *Formulación y Proceso Productivo de Espumas de Poliuretano en la Empresa Corporación Surymar.*, in *Ingeniería Química y Metalurgia 2018*, Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga.: Ayacucho, Perú. p. 174.
72. Sharmin, F.Z.a.E., *POLYURETHANE*. Vol. 1. 2012, Rijeka, Croacia.: IntechOpen. 447.

73. Ferril, R.C.A.A., *Procesos para la síntesis de poliuretanos en base acuosa: Modelado, validación y simulación.*, in *Ingeniería Química 2016*, Universidad Nacional del Sur: Bahía Blanca, Argentina. p. 220.
74. Esparza, D.F.P., *Estudio de Factibilidad para la Producción y comercialización de espumas flexibles de poliuretano en la ciudad de Ambato.*, in *Facultad de Mecánica. 2015*, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.: Riobamba, Ecuador. p. 134.
75. Arrones, L.J.V., *Factibilidad técnica para la producción de espuma rígida de poliuretano utilizando cascarilla de arroz como refuerzo.* , in *Facultad de Ingeniería 2010*, Universidad de Costa Rica San José, Costa Rica. . p. 401.
76. Aís, F.A., *Síntesis y caracterización de Poliuretanos Termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos.* , in *Química Inorgánica 2000*, Universidad de Alicante Alicante p. 289.
77. Rivero, R.S., *Recubrimientos de Poliuretano Fotosensibles y Autorreparables basados en Cumarina.* , in *Ciencia y Tecnología de los Materiales 2016*, Universidad del País Vasco Leioa. p. 259.
78. Salazar, H.E.d.A., *Efecto de Amilosa, Amilpectina y sus Derivados Oxidados sobre la Biodegradabilidad y Propiedades en Espumas de Poliuretano.*, in *Polímeros 1999*, CIQA: Saltillo, Coahuila. . p. 187.
79. Sánchez-Adsuar, *Síntesis y Caracterización de Poliuretanos Termoplásticos. Aplicación a la Formulación de Adhesivos.* , in *Química Inorgánica 1996*, Universidad de Alicante: Alicante p. 255.
80. Polo, M.L., *Poliuretanos Termoplásticos Segmentados Lineales: Síntesis, Caracterización y Modelado Matemático.*, in *Ingeniería Química. 2018*, Universidad Nacional del Litoral: Argentina. p. 207.
81. Atepa., *Libro Blanco del Poliuretano Proyectado*, ed. Atepa. Vol. 2. 2009, Madrid, España. 96.
82. Hodlur, R.M. and M.K. Rabinal, *Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite.* *Composites Science and Technology*, 2014. **90**: p. 160-165.
83. Gama N., F.A.a.B.-T., *Polyurethane Foams: Past, Present, and Future.* *Materials* 2018. **11**: p. 35.
84. Gultom, G., et al., *Preparation and Characterization of Microwave-absorption of Sarulla North Sumatra Zeolite and Ferric Oxide-filled Polyurethane Nanocomposites.* *Procedia Chemistry*, 2016. **19**: p. 441-446.
85. Açıkalın, E., et al., *Preparation of dendritic waterborne polyurethane-urea/Ni–Zn ferrite composite coatings and investigation of their microwave absorption properties.* *Progress in Organic Coatings*, 2013. **76**(6): p. 972-978.
86. Sunny, V., et al., *A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite.* *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **489**(1): p. 297-303.