

Caracterización estructural y magnética del compuesto multiferroico SrM/PLA

Structural and magnetic characterization of SrM/PLA multiferroic composite

Arlés Vega-García^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-0147-2910>

Pedro Antonio Mariño-Castellanos¹ <https://orcid.org/0000-0003-1199-0567>

Julio Velázquez-Infante² <https://orcid.org/0000-0003-2226-9134>

¹Departamento de Física, Facultad de Ciencias Naturales y Agropecuarias, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba

²Unidad de Extensión, Investigación y Capacitación Agropecuaria, División Velasco, Holguín, Cuba

*Autor para la correspondencia: correo electrónico: avega@uho.edu.cu

RESUMEN

En este trabajo se reporta la caracterización estructural y magnética de un sistema potencialmente multiferroico formado a base de ferrita de estroncio (SrM) y poliácido láctico (PLA). Partículas de SrM, obtenidas por el método cerámico tradicional, fueron embebidas en una matriz polimérica termoplástica ferroeléctrica de PLA. El estudio estructural y magnético fue realizado usando las técnicas experimentales de difracción de rayos X y magnetometría vibracional, respectivamente. Para la determinación de las fases presentes en cada muestra se utilizó el método de Hanawalt a través del programa Match-3, "Phase Identification from Powder

Diffraction". Los resultados sugieren la coexistencia de ambas fases de forma independiente. Para el sistema cerámico los parámetros de la red varían muy poco de la fase individual al compuesto. Las propiedades magnéticas del sistema están moduladas en función de las concentraciones de las fases constituyentes y por la naturaleza de las interacciones magnéticas entre las mismas.

Palabras clave: compuestos multiferroicos; hexaferrita de estroncio-M; ácido poliláctico (PLA); caracterización estructural y magnética.

ABSTRACT

In this work, the structural and magnetic characterization of a potentially multiferroic system based on strontium ferrite (SrM) and poly lactic acid (PLA) is reported. SrM particles, obtained by the traditional ceramic method, were embedded in a PLA ferroelectric thermoplastic polymeric matrix. The structural and magnetic study was carried out using the experimental techniques of X-ray diffraction and vibrational magnetometry, respectively. To determine the phases present in each sample, the Hanawalt method was used through the Match-3! program "Phase Identification from Powder Diffraction". The results suggest the coexistence of both phases independently. For the ceramic system the parameters of the crystal lattice vary very little from the individual phase to the composite. The magnetic properties of the system are modulated as a function of the concentrations of the constituent phases and by the nature of the energetic and magnetic interactions between them.

Keywords: multiferroic composites; strontium ferrite; polylactic acid; structural and magnetic characterization.

Recibido: 4/3/2021

Aprobado: 10/3/2021

Introducción

El estudio de los materiales multiferroicos tipo compósitos se ha incrementado en los últimos años debido al obvio potencial de correlación entre las propiedades magnéticas y eléctricas que muestran los mismos, desde el punto de vista científico y para aplicaciones técnicas. Estas aplicaciones se extienden sobre todo hacia la electrónica en sensores, actuadores, transductores, dispositivos de almacenamiento, microelectrónica, espintrónica ⁽¹⁻⁵⁾ y más recientemente hacia la industria biomédica y farmacéutica.^(6,7)

Una parte considerable de estos materiales está formada por dos fases; una llamada matriz, que es continua y rodea a la otra, denominada fase dispersa. Generalmente una de ellas es ferromagnética y la otra ferroeléctrica. De sus propiedades, sus proporciones relativas y su distribución geométrica dependen las propiedades del material compuesto.

Estudios recientes ^(6,8-12) han referido la existencia de materiales tipo compósitos, con una fase magnética (ferrita) dispersa en una matriz polimérica ferroeléctrica en los que la elasticidad y flexibilidad son importantes parámetros adicionales, lo cual brinda la posibilidad incluso de moldear los compuestos a complejas formas. Las propiedades físicas y químicas del compuesto pueden ser influenciadas por los polvos de ferritas inmersos en el polímero, debido a las interacciones que tienen lugar en la interfase ferrita- polímero.⁽⁶⁾

Masoud y colaboradores ⁽¹³⁾ encontraron que, para las ferritas de níquel y manganeso dispersas en una matriz de polianilina, la magnetización de saturación aumenta casi linealmente con la concentración de las ferritas. Un comportamiento similar obtuvo Sedigheh Rashidi y colaboradores ⁽⁶⁾ para la ferrita de cobalto (FC) dispersa en matrices de polietilenglicol y alcohol polivinilo (PVA) y plantea que la magnetización de la muestra de PVA/FC fue aproximadamente proporcional al porcentaje en peso de ferrita de cobalto, de acuerdo con la ecuación (1):

$$M_s = \Phi \cdot m_s \quad (1)$$

donde

Φ es la fracción en peso de las partículas de ferrita magnética y m_s es la magnetización de saturación de partículas individuales.

Como fase ferrimagnética, las ferritas tipo M, como la SrM, les confieren a estos sistemas propiedades muy interesantes, dado sobre todo por sus altos valores de temperatura de Curie, magnetización de saturación, coercitividad y anisotropía magnética, además de la excelente estabilidad química y bajo costo de obtención que exhibe esta cerámica.^(8,9,11,12)

Por otra parte, el ácido poliláctico (PLA), como potencial fase orgánica, es un poliéster alifático (lineal) que consta de monómeros de ácido láctico polimerizados unidos por enlaces éster. La subunidad monomérica del PLA contiene cadenas $[C_3H_4O_2]_n$ y puede ser amorfo o semicristalino, dependiendo de la composición de los enantiómeros y el historial térmico.⁽¹⁴⁾

Este polímero biodegradable, renovable y biocompatible, ha ganado la atención de la comunidad científica internacional en los últimos años ⁽¹⁵⁻¹⁹⁾, no solo por ser ambientalmente sostenible, sino también por sus excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas, que dependen de su composición, peso molecular y cristalinidad, la cual puede ajustarse desde 0 hasta un 40 %, confiriéndole una adecuada variación a sus propiedades eléctricas.^(20,21)

Numerosos trabajos se han referido a compósitos en los que el PLA constituye uno de sus componentes: tanto en los netamente orgánicos, como en compuestos orgánicos con una fase inorgánica que se combina, por ejemplo, con fibras de carbono, magnetita, ferritas tipo espinelas, etcétera ^(15,17-20). Sin embargo, no se han encontrado reportes que refieran la combinación de PLA y ferritas tipo M, compósito viable como material multiferroico y multifuncional, de potenciales e importantes aplicaciones.

En este trabajo se reporta la caracterización micro-estructural, estructural y magnética de un sistema compuesto, con propiedades multifuncionales, formado a base de ferrita de estroncio (SrM) embebida en una matriz de ácido poliláctico (PLA), manteniendo una relación $(SrM)_Y/(PLA)_{1-Y}$, para una $Y = 0,00, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40; 0,60$ y $1,00$.

Materiales y métodos

Obtención de las muestras

La síntesis de la ferrita de SrM se realizó por el método cerámico tradicional.⁽²²⁾ Los materiales de partida utilizados fueron SrCO₃ (Merck) y Fe₂O₃ (Merck) con una pureza química superior al 98 %. Estos polvos fueron mezclados a partir de su razón estequiométrica, según la fórmula química SrFeO₁₉. La molienda de los compuestos de partida se hizo en un molino de bolas (Fritsch Pulverisette-7), en un medio húmedo de etanol durante 8 h. Los valores de temperatura y tiempo de calcinación fueron de 1000 °C y 8 h, respectivamente; y la velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El material calcinado fue molido en un medio húmedo de etanol durante 4 h en un molino de bolas, secado durante 24 h y tamizado a 80 mesh.

Para la obtención de los compuestos cerámico/polímero ⁽²³⁾, la SrM en polvo se suspendió en una disolución de PLA comercial (Unic Technology Ltd, China) en 50 cm³ de cloroformo (Analar, 98 % de pureza) previamente preparada, manteniendo una relación (SrM)_Y/(PLA)_{1-Y}, para una Y= 0; 0.4; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9 y 1.0. Seguidamente, se realizó la precipitación instantánea de la suspensión de la SrM añadiendo etanol. Con el precipitado, después de ser separado por filtración y secado en estufa (JP Selecta 2000250, Alemania) a 80°C durante 24 h, se conformaron láminas en una prensa térmica de platos calientes (IQAP-LAP, España), mediante un proceso de compresión en fundido. Finalmente, las muestras se obtuvieron por troquelado de las láminas en forma de pastillas de 7 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

Caracterización de las muestras obtenidas

La caracterización estructural se realizó a partir de los patrones de DRX obtenidos en un difractómetro del tipo XPERT-PRO 2011 acoplado a un sistema de medición Panalytical para el control de todos los parámetros de medición y la realización automática de estas. Para la determinación de las fases presentes en cada muestra se utilizó el método de Hanawalt a través del programa Match, (Phase Identification from Powder Diffraction-version). Con este software se realizó un análisis de perfiles basado en el método de Rietveld, que además de obtener un análisis de fases “semi-cuantitativo” de la muestra caracterizada, permite obtener los patrones modelos que sirven de base al programa fullprof FP_Suite_TB.

Las medidas magnéticas fueron realizadas en un Magnetómetro de la Muestra Vibrante (VSM) del tipo Versalab-Quantum Design, modelo MPMS-5 con un sistema de instrumentación de alta tecnología y sensor SQUID. Fueron medidas las curvas de magnetización inicial desde 0 hasta 25 KOe y los lazos de histéresis de -25 hasta 25 KOe.

Resultados y discusión

Caracterización estructural

En la figura 1 se muestran los patrones de DRX estudiados por el método de Rietveld para cada muestra en estudio. Se observan las reflexiones de difracción principales correspondientes a los índices de Miller de los planos (1 1 0), (1 0 7), (1 1 4), (2 0 3), (2 0 5), (2 0 6), (2 1 7), (3 0 4) y (2 2 0) de la SrM, proporcionando una clara evidencia de la presencia de esta fase cristalina con estructura hexagonal, de acuerdo con la base de datos.⁽²⁴⁾ Además, se muestran las posiciones de Bragg para la SrM y para el Fe₂O₃ correspondientes a los patrones 96-100-8857 y 96-101-1268, respectivamente. También se observa una componente amorfa para valores de dos theta menores de 30 grados, relacionada con la presencia del PLA, corroborándose así la existencia de ambas fases de forma independiente y una buena compatibilidad química entre ambas sustancias. En la sustancia orgánica son observadas algunas reflexiones que revelan el grado de cristalinidad de la misma.

En el patrón de DRX de la SrM se observan algunas reflexiones que corresponden a una fase de Fe₂O₃, debido a que si bien el proceso de calcinación estaba muy avanzado no había concluido. En las restantes muestras no aparece la fase mencionada con anterioridad debido a su baja concentración y la amorfización de la SrM como consecuencia de la molienda, para el logro de un compuesto más homogéneo.

En la tabla 1 se reportan los parámetros resultantes de la caracterización estructural y micro estructural (fórmula química, fracción en por ciento, factor de mérito, grupo espacial, sistema cristalino, parámetros de la red, volumen de la red, densidad teórica, por ciento de cristalinidad, por ciento de fase amorfa, chi cuadrado y tamaño promedio de las cristalitas) de las fases presentes en cada compuesto caracterizado por DRX, obtenido a través de la determinación de las

fases principales de cada muestra bajo estudio, para las mayores concentraciones de PLA. Se observa que el PLA está compuesto por 3 fases básicas que varían de una muestra a otra. Esta variación puede ser el resultado de la degradación del polímero con el tiempo y al proceso de interacción que ha ocurrido entre el polímero y la fase ferrimagnética, con las variaciones de sus concentraciones relativas en el interior de la matriz desde 0 % al 30 % respecto a la concentración de la cerámica SrM, que es la fase mayoritaria de la sustancia inorgánica. Se reportan los volúmenes de la celda unidad de cada fase dentro de cada sustancia y su densidad teórica, teniendo pequeñas variaciones respecto a lo reportado en los patrones de la base de datos consultada. ⁽²⁴⁾ Estas variaciones han sido vinculadas con el tamaño de las cristalitas constituyentes en cada caso, que en estas muestras son del orden de las decenas de nanómetros. La cristalinidad de cada muestra es próxima al 50 % debido a la presencia de la matriz polimérica de PLA y al tamaño nanométrico de las cristalitas del compuesto cerámico.

En la tabla 2 se reportan los resultados principales de la caracterización estructural y microestructural (fórmula química, fracción en por ciento, factor de mérito, grupo espacial, sistema cristalino, parámetros de la red, y volumen de la red, densidad teórica, por ciento de cristalinidad, por ciento de fase amorfa, χ^2 y tamaño promedio de las cristalitas) de los compuestos caracterizados por DRX, obtenidos a través de la determinación de las fases principales de cada muestra bajo estudio, para las menores concentraciones de PLA. Se observa que el PLA está compuesto por 2 fases básicas (en proporciones menores que los compuestos agrupados en la tabla 1) que varían de una muestra a otra. Esto puede estar relacionado con la degradación del polímero en el tiempo y el proceso de interacción que ha ocurrido entre el polímero y la cerámica, con las variaciones de sus concentraciones relativas en el interior de la matriz, desde 40 al 100%, con respecto a la concentración de la cerámica SrM, que constituye la fase mayoritaria del sistema inorgánico, el cual comparte con un 6% de Fe_2O_3 . Análogamente los volúmenes de la celda unidad de cada fase dentro de cada sustancia y su densidad teórica, teniendo pequeñas variaciones respecto a lo reportado en cada patrón de la base de datos consultada. ⁽²⁴⁾

Estas variaciones han sido vinculadas con el tamaño de las cristalitas constituyentes en cada caso, que en estas muestras están en el orden de los cien nanómetros. La cristalinidad de cada muestra es cercana al 50 % debido a la matriz polimérica de PLA y al tamaño nanométrico de las cristalitas del compuesto cerámico. El aumento del tamaño de las cristalitas para estos tres

últimos compuestos demuestra la presencia de interacciones moleculares entre la cerámica y la matriz polimérica.

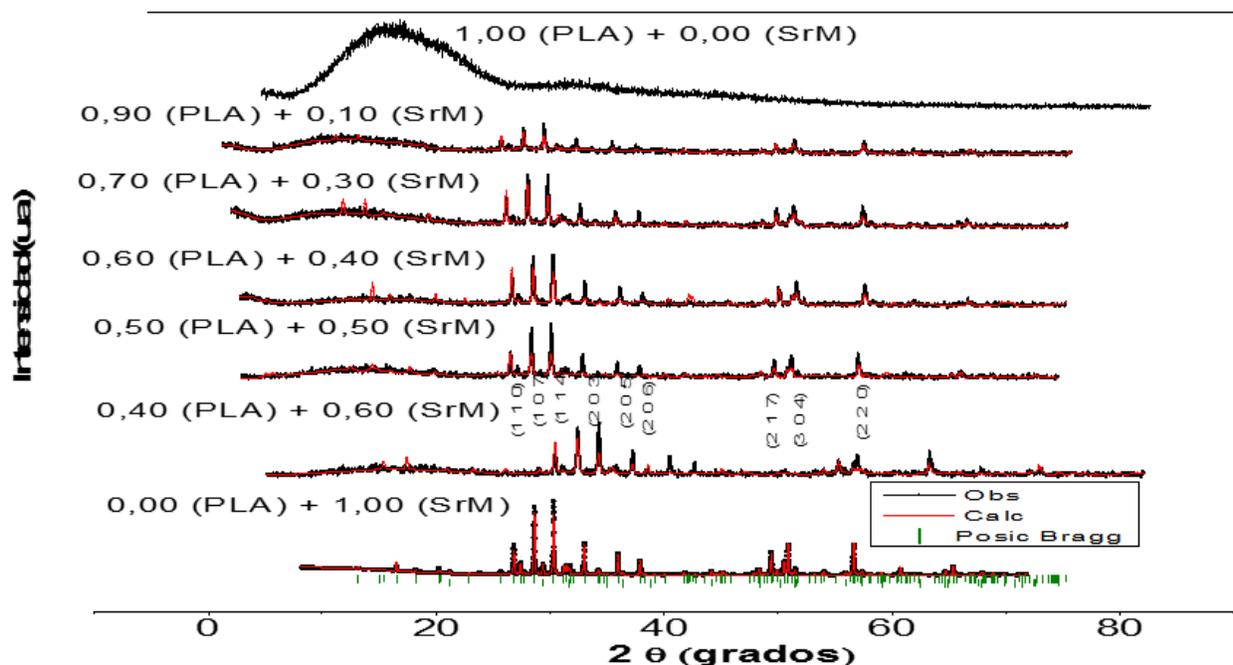


Fig. 1- Patrón de difracción de rayos x usando la concentración de la fase cerámica como parámetro. Las posiciones de Bragg y los índices de Miller son incluidos.

Tabla 1- Resultados principales de la caracterización estructural y micro estructural de los compuestos bajo estudio con valores de magnetización menores.

Compuestos	1,0 PLA+0,0SrM			0,9PLA-0,1SrM			0,8PLA-0,2SrM			0,7PLA+0,3SrM		
	Fase 1	Fase 2	Fase3	Fase1	Fase2	Fase3	Fase1	Fase2	Fase3	Fase1	Fase2	Fase3
Fases	C15 H16 O4	C24 H30 O8	C21 H28 O ³	Fe12 O19 Sr	C21 H28 O3	C24 H30 O8	Fe12 O19 Sr	C15 H16 O4	C24 H30 O8	Fe12 O19 Sr	C27 H40 O7	C21 H26 O3
Fracción [%]	41,5	39,7	18,9	10,6	57,8	31,6	18,2	37,3	44,5	38,9	44,9	16,2
Patrón_#	96-200- 1985	96-200- 0398	96-411- 8183	96-100- 8857	96-411- 8183	96-200- 0398	96-100- 8857	96-200- 1985	96-200- 0398	96-100-8857	96-200-1985	96-200-0398
Factor de Merito (FOM)	0,77	0,78	0,78	0,74	0,76	0,77	0,75	0,77	0,79	0,86	0,82	0,75
Factor escala	0,15	0,11	0,03	0,2	0,02	0,01	0,21	0,11	0,01	0,98	0,28	0,03

Grupo espacial	P 21 21	P 21 21	P 21 21	P 63/m m c	P 21 21 21	P 21 21	P 63/m m c	P 21 21	P 21 21	P 63/m m c	P 1 21 1	P 1 21 1
Sistema cristalino	ortorrómbico	ortorrómbico	ortorrómbico	hexagonal	ortorrómbico	ortorrómbico	hexagonal	ortorrómbico	ortorrómbico	hexagonal	Monoclí-nico	monoclínico
Parámetro "a" [Å]	13,633	5,533 3	5,449 6	5,882 1	5,493 29	5,533 3	5,877 58	13,628 76	5,533 3	5,882 1	17,44	10,186
Parámetro "b" [Å]	9,102	12,552	13,711 6	5,882 1	13,663 49	12,552	5,877 58	9,101 63	12,552	5,882 1	13,267	5,546
Parámetro "c" [Å]	10,153	31,723	25,4795	23,023	25,46536	31,723	23,04014	10,101 16	31,723	23,023	12,168	33,232
Volumen [Å ³]	1259,9	2203,3	1903,89	689,9	1 911,4	2 203,3	689,3	1253	2 116,7	689,3	2 625,3	1 971,5
Densidad Teórica [g/cm ³]	1,287g/c m ³	1,255 g/cm ³	1,047 g/cm ³	5,112 g/cm ³	1,047 g/cm ³	1,255 g/cm ³	5,112 g/cm ³	1,287 g/cm ³	1,255 g/cm ³	5,112 g/cm ³	1,099 g/cm ³	1,074 g/cm ³
Cristalinidad [%]	47	47	47	46	46	46	50	50	50	54	54	54
Amorfo [%]	53	53	53	54	54	54	50	50	50	46	46	46
Chi2	21	21	21	2,97	2,97	2,97	3,93	3,93	3,93	3,42	3,42	3,42
Tamaño cristallita [nm]	54,1	87,1	2,92	10,1	44,3	55,0	39,9	87,3	88,4	95,0	69,9	85,0

Tabla 2- Resultados principales de la caracterización estructural y micro estructural de los compuestos bajo estudio con valores de magnetización mayores

Compuestos	0,6PLA+0,4SrM			0,5PLA+0,5SrM			0,4PLA+0,6SrM			0,0PLA+1,0SrM		
Parámetro	Fase 1	Fase 2	Fase3	Fase1	Fase2	Fase3	Fase1	Fase2	Fase3	Fase1	Fase2	Fase3
Fases	Fe12 O19 Sr	C21 H34 O5	C24 H28 O10	Fe12 O19 Sr	C15 H16 O4	C21 H26 O3	Fe12 O19 Sr	C21 H34 O5	C24 H30 O8	Fe12 O19 Sr	Fe ₂ O ₃	-
Fracción [%]	47,8	20,8	31,4	54,6	30,2	15,2	64,2	15,7	20,1	94	6	-
Patrón_#	96-100-6001	96-500-0083	96-200-0397	96-100-6001	96-200-1985	96-200-0924	96-100-8857	96-500-0083	96-200-0398	96-100-8857	96-101-1268	-
Factor de Mérito (FOM)	0,87	0,72	0,72	0,86	0,7	0,71	0,83	0,72	0,64	0,9	0,7	-
Factor escala	0,8	0,08	0,03	1,16	0,2	0,02	0,95	0,19	0,02	0,75	0,09	-
Grupo espacial	P 63/m m c	P 21 21	P 21 21	P 63/m m c	P 21 21	P 1 21/n 1	P 63/m m c	P 21 21	P 21 21	P 63/m m c	R -3 c	-
Sistema cristalino	hexagonal	ortorrómbico	ortorrómbico	hexagonal	ortorrómbico	monoclínico	hexagonal	ortorrómbico	ortorrómbico	hexagonal	romboédrico	-

Parámetro "a" [Å]	5,884 4	7,696	7,23	5,884 4	13,633	10,186	5,882 1	7,696	5,533 3	5,883 3	5,427 7	-
Parámetro "b" [Å]	5,884, 4	10,227	7,702	5,8844	9,102	5,546	5,882 1	10,227	12,552	5,883 3	5,427 7	-
Parámetro "c" [Å]	23,05	23,688	42,42	23,05	10,153	33,232	23,023	23,688	31,723	23,0576	5,427 7	-
Volumen [Å ³]	687,6	1 830,8	2 299,1	691,2	1 259,9	1 856,8	689,4	1 872,5	2143,96	691,2	100,7	-
Densidad Teórica [g/cm ³]	4,968 g/cm ³	1,184 g/cm ³	1,260 g/cm ³	4,968 g/cm ³	1,287 g/cm ³	1,074 g/cm ³	5,112 g/cm ³	1,184 g/cm ³	1,255 g/cm ³	5,102 g/cm ³	5,267 g/cm ³	-
Cristalinidad [%]	47	47	47	45	45	45	48	48	48	44	44	-
Amorfo [%]	53	53	53	55	55	55	52	52	52	56	56	-
Chi ²	3,59	3,59	3,59	3,22	3,22	3,22	3,86	3,86	3,86	3,04	3,04	-
Tamaño cristalita [nm]	133,6	205,7	125,3	279,2	152,4	182,8	134,7	155,1	211,2	73,4	106,5	-

En figura 2 se reportan la dependencia de fracción de las fases de PLA y de SrM, teórica y experimental (a); parámetros de la red (“a”, “b” y “c/a”) para la SrM (b) y por último el tamaño promedio de las cristalitas de los compuestos y de la cerámica (c) en función del rango de concentración de la misma.

En la figura 2a se nota que la fracción de las fases de PLA y de SrM preparadas para el estudio se ha mantenido en los compuestos obtenidos, con ligeras variaciones que pudieran estar provocadas por inhomogeneidades en la distribución de la fase dispersa (SrM).

Para el sistema cerámico los parámetros de la red muestran muy poca variación con el aumento de la concentración de la SrM (figura 2b), tanto para el parámetro “a” como para el “c”, y por consiguiente la relación “c/a” es poca la dispersión en todo el rango estudiado, mostrándose la tendencia a permanecer constante, lo cual puede estar relacionado con la mínima variación de las posiciones de las reflexiones vista en los patrones de DRX.

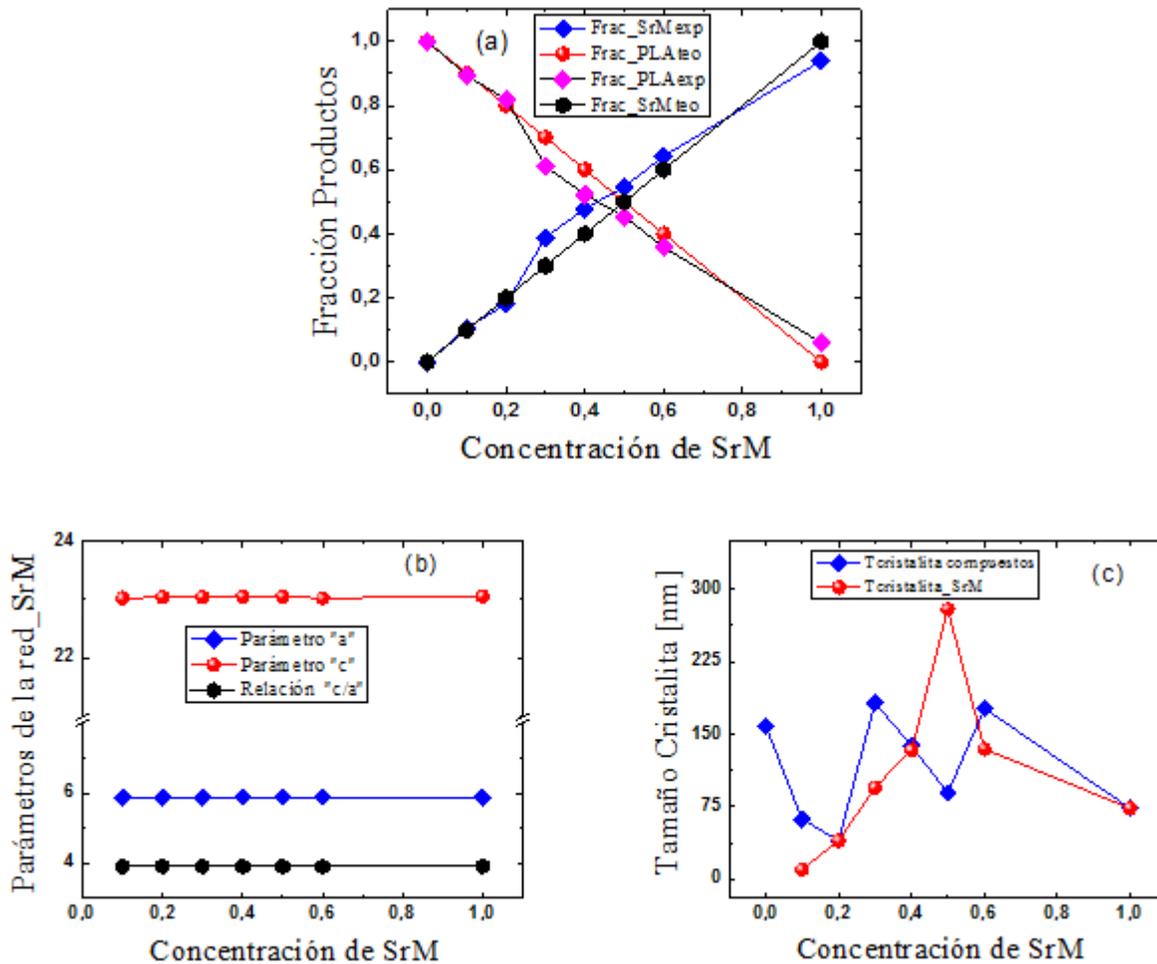


Fig. 2- Fracción de las fases de PLA y de SrM presentes en el compuesto (a); parámetros de la red ("a", "c" y "c/a") para la SrM (b) y tamaño promedio de las cristalitas en el compuesto y en el sistema cerámico en función del rango de concentración estudiado (c)

Se puede observar en la figura 2 (c) el tamaño promedio de las cristalitas en los compuestos y en la fase ferrimagnética, en función del rango de concentración estudiado. Se aprecia que el comportamiento para el compuesto como un todo no sigue ninguna regularidad, lo cual puede deberse a que esta es la promediación del tamaño de las cristalitas, de al menos cuatro fases diferentes en cada compuesto. En el caso de la distribución de tamaño de cristalitas con la concentración para la SrM sigue una distribución aproximadamente gaussiana lo cual es lógico teniendo en cuenta el comportamiento correspondiente a los tamaños de cristalitas de esta fase en cada muestra.

Caracterización magnética

En la figura 3 se muestran las curvas de magnetización inicial y el lazo de histéresis como una función de la intensidad del campo magnético aplicado para las muestras con fracciones de SrM del 10 %.

En la curva de magnetización inicial (figura 3a.) se observa que el compuesto para bajas intensidades de campo magnético (menores de 3.0 KOe) tienen una pendiente diferente que puede deberse a la pequeña fracción de SrM en la matriz (comportamiento ferrimagnético) y a partir de ahí tiene un comportamiento paramagnético relacionado con el PLA, lo cual se verifica en la figura 3b por su tendencia a hacer un lazo de histéresis apreciable. Ambos comportamientos confirman lo visto en el análisis estructural y micro estructural que mostró que ambas fases coexisten en el compuesto de forma independiente y funcional, desde el punto de vista de sus propiedades físico-químicas.

En la figura 4 se muestran las curvas de magnetización inicial y el lazo de histéresis como una función de la intensidad del campo magnético aplicado para las muestras con fracciones de SrM del 20 %.

En la curva de magnetización inicial (figura 4a) se observa ya el comportamiento típico de la SrM pero con valores de magnetización de saturación muy pequeños y campos de saturación muy altos respecto a los típicos de esta hexaferrita, lo que pudiera ser explicado por el hecho de que la fase polimérica modula las propiedades magnéticas del compuesto en una proporción dada por los tipos de interacciones electromagnéticas que tienen lugar entre la fase cerámica y la matriz polimérica.

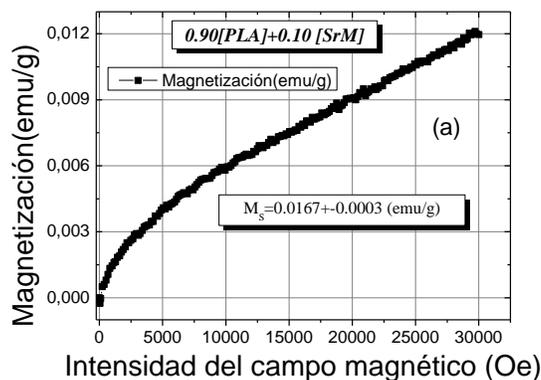


Fig. 3a- Curva de magnetización inicial para el compuesto multifuncional 0,90[PLA]+0,10[SrM]

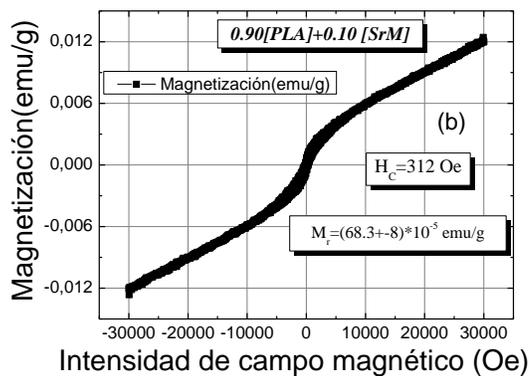


Fig. 3b- Lazo de histéresis para el compuesto multifuncional 0,90[PLA]+0,10[SrM]

En el rango de valores de campo magnéticos 2500 Oe y 9000 Oe se observa la existencia de al menos dos fases magnéticas más que pueden deberse a la pequeña proporción de Fe_2O_3 y otra debida a los cristales del polímero interactuando con los átomos de hierro de la SrM. Todo lo anterior se corrobora con el lazo de histéresis de la figura 4b que es típico de la SrM, pero con un campo coercitivo mucho mayor (mayor dureza magnética), aunque con magnetización remanente en la proporción adecuada respecto a la magnetización de saturación de este compuesto multifuncional.

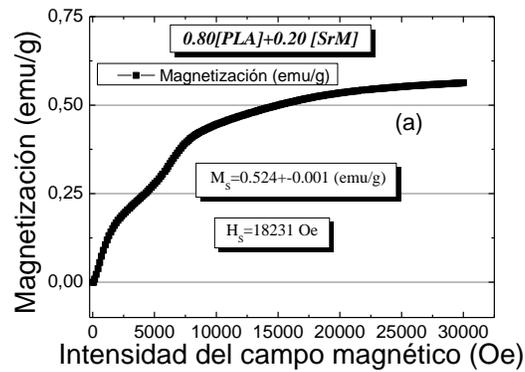


Fig. 4a- Curva de magnetización inicial para el compuesto multifuncional 0.80[PLA]+0.20[SrM]

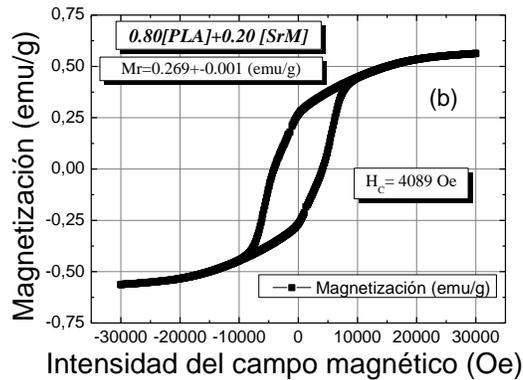


Fig. 4b- Lazo de histéresis para el compuesto multifuncional 0.80[PLA]+0.20[SrM]

En la figura 5 se muestran las curvas de magnetización inicial y el lazo de histéresis como una función de la intensidad del campo magnético aplicado para las muestras con fracciones de SrM del 50 %.

En la curva de magnetización inicial (figura 5a) se observa un comportamiento análogo a la figura anterior pero con características magnéticas cualitativamente diferentes. Por un lado la tendencia se asemeja más a la de la curva de primera imanación de un magneto duro pero con el aporte de hasta tres fases magnéticas diferentes que pueden explicarse a través de las interacciones debidas a dipolos eléctricos inmersos en un campo magnético, lo cual permite las notables propiedades multifuncionales de este tipo de sistema en el rango de concentraciones de

la SrM estudiado. Igualmente el lazo de histéresis de la figura 5b, que es característico de la SrM corrobora lo dicho anteriormente, aunque mantiene prácticamente igual campo coercitivo con una magnetización remanente mayor que la mitad respecto a la magnetización de saturación de este compuesto multifuncional.

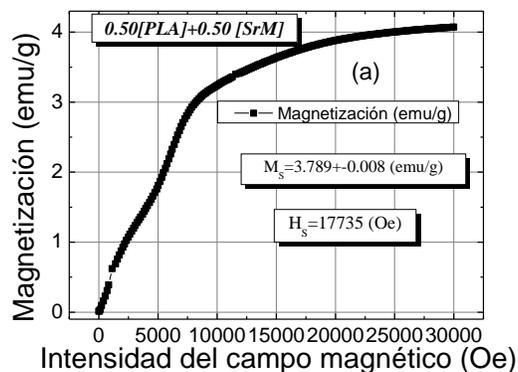


Fig. 5a- Curva de magnetización inicial para el compuesto multifuncional 0,50[PLA]+0,50[SrM]

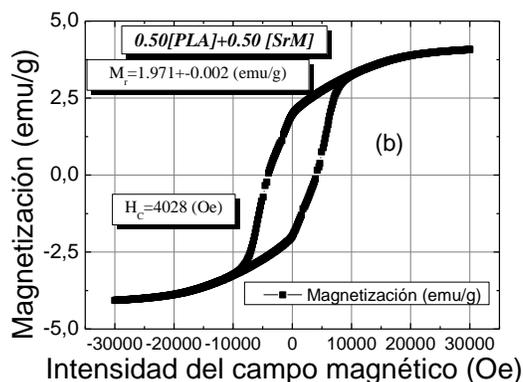


Fig. 5b- Lazo de histéresis para el compuesto multifuncional 0,50[PLA]+0,50[SrM]

En la figura 6 se muestran las curvas de magnetización inicial y el lazo de histéresis como una función del campo magnético aplicado para las muestras con fracciones de SrM “pura”. En la curva de magnetización inicial (figura 6a) se aprecia el comportamiento característico de la SrM y han desaparecido de esta curva la contribuciones aparecidas en las restantes muestras debido a

la presencia del polímero, lo cual confirma cómo la presencia del polímero y sus interacciones con la SrM hacen de este compuesto un material multifuncional. En el lazo de histéresis de esta muestra (figura 6b.) se reporta tanto la dependencia típica de la magnetización con el campo aplicado como sus valores de magnetización remanente y campo coercitivo, característica de esta hexaferrita tipo-M. Todo ello confirma los aportes e interacciones electromagnéticas consecuencia de la mezcla de estas fases orgánicas e inorgánicas.

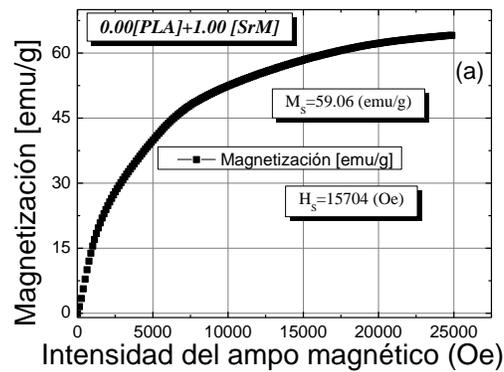


Fig. 6a- Curva de magnetización inicial para el compuesto multifuncional 0.0[PLA]+1.0[SrM]

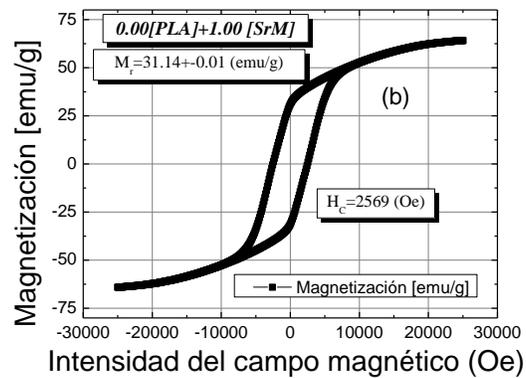


Fig. 6b- Lazo de histéresis para el compuesto multifuncional 0.0[PLA]+1.0[SrM]

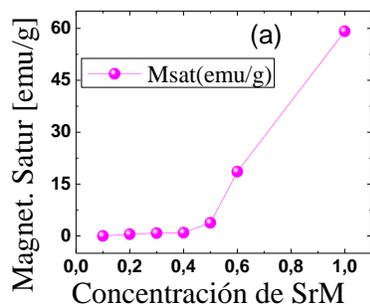


Fig. 7a- Dependencia de la magnetización de saturación en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio.

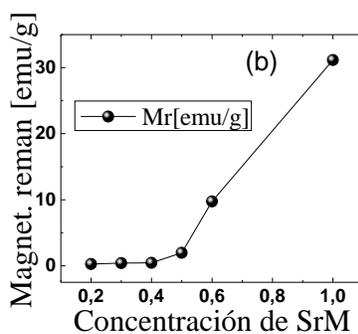


Fig. 7b- Dependencia de la magnetización remanente en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio.

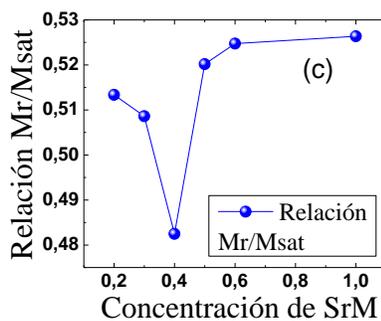


Fig. 7c- Dependencia de la relación entre la magnetización remanente y la de saturación en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio.

En la figura 7a se reporta la dependencia de la magnetización de saturación en función de la concentración de SrM para cada muestra del compuesto bajo estudio. Se observa que el comportamiento es diferente a lo reportado en ⁽⁶⁾, en ⁽¹³⁾, para la ferrita de níquel y manganeso dispersas en una matriz de polianilina y lo reportado en ⁽¹²⁾ para compuestos híbridos de $X(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}) + (1-X)(\text{BiFeO}_3)$, pues la curva muestra un cambio sustancial a partir de valores de concentración de SrM superiores al 50 %. Lo anterior demuestra que para bajos valores de concentración de la fase ferrimagnética son decisivos en las propiedades intrínsecas del compuesto (como la magnetización de saturación) el tamaño nano métrico de las partículas y las interacciones electromagnéticas entre las dos sustancias constituyentes a nivel de sus fronteras de granos.

En la figura 7b se observa la dependencia de la magnetización remanente en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio. Se nota un comportamiento similar al de la magnetización de saturación, el cual está modulado no sólo por las concentraciones de las fases constituyentes sino, como se discutió antes, por las interacciones que tienen lugar en la interfase ferrimagnético-PLA. Esto puede ser explicado por el hecho de que la matriz del material polimérico no-ferrimagnético actúa como una capa aislante de los granos de ferrita, limitando las interacciones de acoplamiento e intercambio energético y magnético entre los mismo. Esta limitación es menos importante a medida que disminuye la concentración de la fase orgánica, lo cual explica que para $x > 50\%$ la curva muestre un aumento brusco de la magnetización remanente.

En la figura 7c se observa la dependencia de la razón entre la magnetización remanente y la de saturación con la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio. La magnetización remanente es una magnitud intrínseca que depende básicamente de la forma y tamaño de las partículas magnéticas; es por ello que el comportamiento de esta relación es prácticamente inverso a la dependencia del tamaño de las cristalitas de la fase ferrimagnética (figura 2c) condicionada por los efectos nano métricos presentes en la magnetización de saturación.

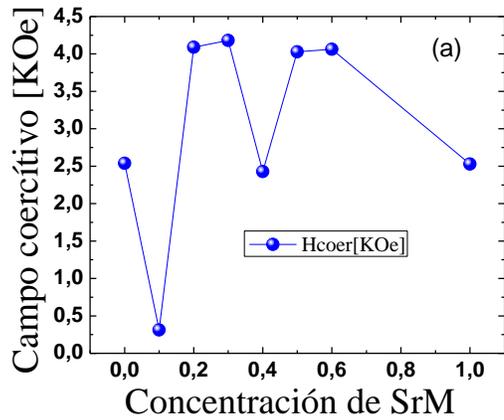


Fig. 8a- Dependencia de la intensidad del campo coercitivo en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio

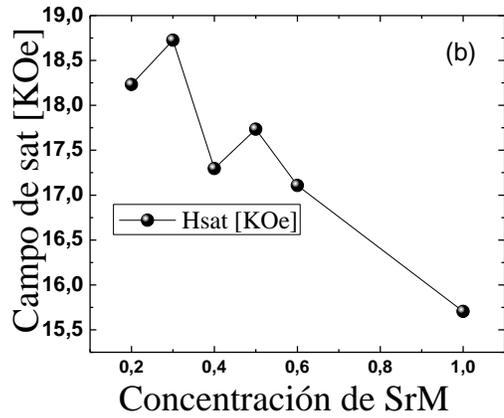


Fig. 8b- Dependencia de la intensidad del campo saturación en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio

La dependencia de la intensidad del campo coercitivo en función de la concentración de SrM en cada muestra del compuesto bajo estudio se reporta en la figura 8a. La coercitividad del polímero PLA muestra la interacción de iones paramagnéticos a escalas manométricas, sobre todo a bajos campos. El mínimo para $Y=0,1$ (ver figura 3.b) en esta curva demuestra que cuando la concentración de SrM es tan pequeña el compuesto se comporta como un ferrimagnético blando. Para valores de $Y \geq 0,2$ se comporta como un magneto duro característico.

El rango de valores de coercitividad y campo de saturación (figura 8.b), así como sus amplios valores de magnetización remanente (figura 7.b) es lo que determina su multifuncionalidad por la amplia gama de potenciales aplicaciones del mismo.

Conclusiones

Los resultados revelan la coexistencia de ambas sustancias de forma independiente, una fase cristalina de estructura hexagonal para la SrM y una sustancia amorfa correspondiente al PLA con varias fases características de este polímero, indicando una buena compatibilidad química entre ambas sustancias. La dependencia de los principales parámetros estructurales y micro estructurales permiten predecir el rango de variaciones e interacciones que se producen en este compuesto magnético. El estudio de las propiedades magnéticas sugiere que estas son fácilmente manipulables, en función de sus potenciales aplicaciones, variando las concentraciones de las sustancias constituyentes. Estas propiedades son función, de la naturaleza de las interacciones de intercambio y magnéticas que tienen lugar en la interfase ferrita-polímero y entre los cristales de la cerámica.

Referencias bibliográficas

1. Shu-Hong, X.; Yun-Ya, L.; Jiang-Yu, L. “Synthesis, microstructures, and magnetoelectric couplings of electrospun multiferroic nanofibers”. *Front. Phys.* 2012, **7** (4), 399–407. ISSN: 2095-0470.
2. Corral-Flores V, y otros. “Enhanced magnetoelectric effect in core-shell particulate composites”. *Journal of Applied Physics*. 2006, **99**, (8), 1-4, ISSN: 0021-8979.
3. Bhushana, B. “Sr induced modification of structural, optical and magnetic properties in $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) multiferroic nanoparticles”. *Solid State Sciences*. 2010, **12**, 1063-1069, ISSN: 1293-2558.

4. Scott, J. F. “Applications of magnetoelectrics”. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, **22**, 4567–4574, ISSN: 0959-9428.
5. Wen Nan, C. y otros. “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions”. *Journal of Applied Physics*. 2008, (103), 1-35, ISSN: 0021-8979.
6. Sedigheh, R, Abolghasem, A. “A comparison study of polymer/cobalt ferrite nano-composites synthesized by mechanical alloying route”. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*. 2015, **48**(2), 59-67, ISSN: 2423-6845.
7. Moustafa, M.; Essraa, A.; Ahmed, A. “Recent Overviews in Functional Polymer Composites for Biomedical Applications”. *Polymers*, 2018, **10**(739), 1-21, ISSN: 2073-4360.
8. Kruzela k, J. y otros. “Barium and strontium ferrite-filled composites based on NBR and SBR”. *Journal of Elastomers and Plastics*. 2018, **51**(5), 421-440, ISSN: 0095-2443.
9. Kruzela k, J. “Investigation of strontium ferrite activity in different rubber matrices”. *Journal of Elastomers and Plastics*. 2015, **47**(3), 277-290, ISSN: 0095-2443.
10. Nagarajan, B.; Kamkar, M.; Schoen, M. “Development and Characterization of Stable Polymer Formulations for Manufacturing Magnetic Composites”. *J. Manuf. Mater. Process*. 2020, **4**(4), 1-18, ISSN: 2504-4494.
11. Bagheri, A y otros. “Strontium Hexa-ferrites and Polyaniline Nanocomposite: Studies of Magnetization, Coercivity, Morphology and Microwave Absorption”. *J Nanostruct*, 2019, **9**(4), 630-638, ISSN: 2251-7871.
12. Mariño-Castellanos, P. y otros. “Study of Structural and Magnetic Properties for Hybrid Compounds of X(SrFe₁₂O₁₉) + (1-X) (BiFeO₃)”. *Engineering Science*. 2020, **5**(1), 5-9, ISSN: 2578-9260.
13. Masoud, E. y otros. “Polymer– spinel ferrite composite containing nickel, magnesium, and nickel– magnesium ions: Structural, magnetic, electrical, and thermal stability properties”. *Adv Polym Technol*. 2018, **37**, 3711–3722, ISSN: 0730-6679.
14. Karamanlioglu, M., Preziosi, R., Robson, GD. “Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review”. *Polymer Degradation and Stability*. 2017, **137**, (2), 122-130, ISSN 0141-3910.

15. Guo, R. y otros, “Electrical and Thermal Conductivity of Polylactic Acid (PLA)-Based Biocomposites by Incorporation of Nano-Graphite Fabricated with Fused Deposition Modeling”. *Polymers*. 2019, **11**(549), 1-19, ISSN: 2073-4360.
16. Jacobi, C.; Friedrich, T.; Lüdtkke-Buzug, K. “Synthesis and Characterisation of Superparamagnetic Polylactic acid based Polymers”. *International Journal on Magnetic Particle Imagen*. 2017, **3**(2), 1-6, ISSN: 2365-9033.
17. Mohammad Abdalhadi, D; Abbas, Z.; Fahad, A. “Controlling the Properties of OPEFB/PLA Polymer Composite by Using Fe₂O₃ for Microwave Applications”. *Fibers and Polymers*. 2019, **19** (7), 1513-1521, ISSN: 1229-9197.
18. Shinyama, K. “Mechanical and Electrical Properties of Polylactic Acid with Aliphatic-Aromatic Polyester”. *Journal of Engineering*. 2018, **2018**, 1-7, ISSN: 2314-8063.
19. Hui, S. y otros. “Preparation and Characterization of magnetic PLA/Fe₃O₄-g-PLLA composite melt blown nonwoven fabric for air filtration”. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2020, **15**(1), 1-13, ISSN: 1558-9250.
20. Ceregatti, T.; Pecharki, P.; Pachekoski, W. “Electrical and thermal properties of PLA/CNT composite films”. *Revista Materia*. 2017, **22**(3), ISSN 1517-7076.
21. Garlotta, D. A. “Literature Review of Poly(Lactic Acid)”. *Journal of Polymers and the Environment*. 2001, **9**(2), 63-84, ISSN: 1566-2543.
22. Mariño-Castellanos, P. y otros. “Correlación entre la microestructura de ferritas de bario tipo-M dopadas con Al³⁺ y Co³⁺ y sus propiedades estructurales y magnéticas”. *Revista Cubana de Química*. 2016, **28**(1), 325-349, ISSN 2224-5421.
23. Van Son, N. “Dispersion of nanoparticles: From organic solvents to polymer solutions”. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014, **21**(1), 149-153, ISSN: 1350-4177.
24. Base de datos 20200729 de la “Crystallography Open Database” <http://www.crystallography.net/cod/>. Fecha de revisión: 5 de julio de 2020.

Conflicto de interés

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Contribución de los autores

Arles Vega García (Autor principal) y Pedro Mariño Castellano: concepción de la investigación, diseño metodológico, realización de la experimentación, participación activa en la discusión de los resultados y revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Julio Velázquez Infante: síntesis de las muestras. Participación en la discusión de los resultados.