

Materiales híbridos magnéticos

Martín Edgar Reyes Melo^{A,B}, Virgilio Ángel González González^{A,B},
Juan Francisco Luna Martínez^A

^A Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL

^B CIIDIT, FIME-UANL

mreyes@gama.fime.uanl.mx

RESUMEN

En este artículo, se reportan la síntesis y caracterización de materiales híbridos magnéticos constituidos de nanopartículas de Ni o Co elementales dispersas de manera homogénea en una matriz polimérica de Na-CMC. Los resultados experimentales obtenidos mediante TEM, DRX y FTIR corroboran esta dispersión homogénea. Estos dos materiales híbridos (Co-CMC y Ni-CMC) fueron evaluados en cuanto a sus propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante. En ambos casos los resultados obtenidos muestran que las nanopartículas embebidas en la CMC tienen un comportamiento superparamagnético.

PALABRAS CLAVE

Materiales híbridos, superparamagnético, CMC.

ABSTRACT

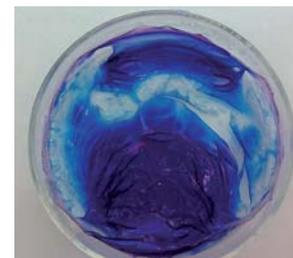
The synthesis and characterization of hybrid magnetic materials composed of Ni or Co nanoparticles embedded in a polymeric matrix of Na-CMC are reported in this paper. Experimental results obtained by TEM, DRX and FTIR, results corroborate an homogeneous dispersion of iron oxide nanoparticles into CMC matrix. For two hybrid materials: Co-CMC and Ni-CMC, the magnetic behavior was determined by a vibrating sample magnetometer and the results obtained shown a super-paramagnetic behavior.

KEYWORDS

Hybrid materials, super-paramagnetic behavior, CMC.

INTRODUCCIÓN

El carácter polifuncional de los materiales híbridos hace de ellos una alternativa importante en el desarrollo de novedosos dispositivos en diversas áreas de la ingeniería.¹⁻⁸ Desde el punto de vista de su estructura y morfología, un material híbrido es una fase o varias fases dispersas en una matriz, que por lo general es de tipo orgánico (polimérica). Hoy en día, la síntesis de nuevos materiales híbridos ha cobrado demasiada importancia debido al desarrollo de técnicas experimentales mediante las cuales dos componentes inherentemente incompatibles (por ejemplo, polímeros orgánicos y óxidos inorgánicos) se hacen compatibles por pre-mezcla de ambos a escala molecular antes de su conversión en



Artículo basado en el proyecto "Uso de carboximetilcelulosa como matriz polimérica en la síntesis de nuevos materiales híbridos", el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2011, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 8 de septiembre de 2011.

un nuevo material híbrido.⁹⁻¹⁵ Esto permite el diseño y la síntesis de materiales híbridos avanzados con propiedades fisicoquímicas muy específicas. Bajo este contexto, además de sus aplicaciones en el área de la electrónica orgánica, la síntesis de materiales híbridos con matrices poliméricas compatibles o afines a sistemas biológicos (como es el caso de la carboximetilcelulosa), es un área que ha despertado el interés de muchos grupos de investigadores en el mundo, debido a las aplicaciones de tipo biológico o quirúrgico que pueden llegar a tener este tipo de materiales.¹⁶⁻¹⁹ Aunado a esto, el desarrollo de nanopartículas metálicas como por ejemplo de Fe_2O_3 , Co o Ni, requieren para su estabilización, de un material que evite que éstas se reagrupen formando aglomerados, siendo las matrices poliméricas materiales candidatos idóneos para llevar a cabo estas funciones de estabilización. Razón por la cual, el desarrollo de materiales híbridos magnéticos utilizando como matriz polimérica biocompatible a la Na-CMC, resulta de gran interés tanto científico como tecnológico.

El objetivo de este trabajo de investigación es la síntesis de materiales híbridos magnéticos a base de una matriz polimérica de carboximetilcelulosa (Na-CMC) con fases dispersas de óxido de hierro, o bien con cobalto o níquel elemental. Es importante remarcar que estas fases dispersas deberán ser obtenidas por un método *in-situ* en la matriz de la Na-CMC. Las muestras obtenidas en cada proceso de síntesis serán caracterizadas mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría de muestra vibrante.

Por motivos de espacio, solamente se presentarán y discutirán en este artículo los resultados concernientes a la síntesis de nanopartículas de Co y Ni embebidas en la matriz polimérica de Na-CMC.

ASPECTOS GENERALES DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

Una de las principales metas que tiene la ciencia en lo referente al desarrollo de nuevos materiales, es la síntesis de materiales polifuncionales. Lo anterior como consecuencia de que los materiales convencionales (metales, cerámicos y polímeros) no pueden cumplir con las exigencias que demanda el

desarrollo de nuevas tecnologías, las cuales buscan resolver una gran diversidad de problemáticas.

La búsqueda de nuevos materiales polifuncionales ha llevado al perfeccionamiento de los procesos de síntesis para la obtención de nuevos materiales híbridos. Estos procesos de síntesis se fundamentan en combinar dos o más sustancias con la finalidad de obtener nuevas propiedades. Entre los ejemplos más comunes tenemos a los materiales poliméricos que han sido reforzados con fibras inorgánicas, esto con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas. Este tipo de materiales tienen una gran aplicación hoy en día principalmente en la construcción de vehículos ligeros y utensilios para deportes.^{10,11} Para estos polímeros reforzados, por lo general las fibras inorgánicas son de un tamaño promedio que puede llegar a ser del orden de los micrómetros, por lo que en la mayoría de los casos el material resultante se observa a la resolución del ojo humano como un material heterogéneo. La disminución del tamaño característico de las fibras inorgánicas dispersas en el material polimérico, se traduce en un mejor reforzamiento de sus propiedades mecánicas, esto se refleja a nivel macroscópico en la obtención de un material más homogéneo, aspecto importante en el proceso de síntesis de materiales híbridos. Aunado al reforzamiento de propiedades mecánicas, las propiedades eléctricas y/o magnéticas que presentan los materiales híbridos también pueden llegar a ser importantes, y por lo tanto tomarlas en cuenta como aplicaciones adicionales al reforzamiento mecánico de la matriz polimérica, en nuestro caso de la Na-CMC.

LA Na-CMC

La Na-CMC es un material polimérico semisintético que se produce por modificación química de la celulosa (un polímero natural). En el proceso de síntesis, se busca introducir en las unidades repetitivas de la celulosa, grupos químicos de “carboximetil de sodio” (CH_2COONa), los cuales le darán al producto obtenido cierto grado de solubilidad en agua, propiedad que no presenta la celulosa.²⁰⁻²⁸

Un aspecto muy importante, que define a las propiedades funcionales de la Na-CMC, es el Grado de Sustitución o DS. La magnitud del DS es

función del número promedio de grupos hidróxilo sustituidos por grupos de CH_2COONa en una unidad de anhidroglucosa (ver figura 1). Cada unidad de anhidroglucosa en la celulosa tiene 3 grupos hidróxilos disponibles para un DS máximo de 3. Por ejemplo, en una Na-CMC con un DS de 1.5, significa que en promedio el 50% de los grupos hidróxilos son esterificados con el CH_2COONa , y el 50% promedio restante de cada unidad anhidroglucosa, quedan libres. La figura 1 muestra un esquema de la estructura de la Na-CMC.

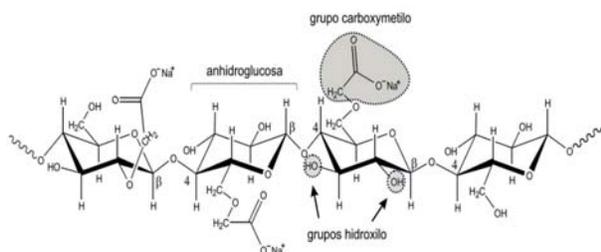


Fig. 1. Estructura química de un segmento de una macromolécula de Na-CMC.

MATERIALES Y MÉTODOS

La matriz polimérica Na-CMC utilizada en este trabajo fue proporcionada por Aldrich y tiene un $\text{DS}=0.7$. Por otra parte, se utilizó una sal precursora para el Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) y otra sal precursora para el Co (CoCl_2), como materiales de base para la síntesis de las nanopartículas magnéticas que deberán estar dispersas de manera homogénea en la Na-CMC.

Para la obtención de estos materiales híbridos magnéticos: Co-CMC y Ni-CMC, el proceso de síntesis se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, el objetivo principal es que las sales precursoras ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y CoCl_2) por separado se mezclen o se combinen de manera íntima con la Na-CMC, esto con la finalidad de obtener 2 materiales precursores. En la segunda etapa, los materiales precursores (en forma de película delgada) se someten a un tratamiento químico con un agente reductor (hidracina) para la obtención de Co-CMC y Ni-CMC, los cuales tienen propiedades magnéticas. Muestras tanto para la primera, como para la segunda etapa del proceso de síntesis, fueron caracterizadas mediante TEM, DRX, FT-IR y magnetometría de muestra vibrante. A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la síntesis de los materiales híbridos precursores se mezclaron soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y de Na-CMC; y por otra parte se mezclan soluciones acuosas de CoCl_2 y de Na-CMC. Una vez obtenidas estas dos soluciones acuosas, la eliminación del solvente mediante evaporación nos permitió obtener películas delgadas, en la que presumiblemente los iones de Ni^{+2} y por otro lado los iones de Co^{+2} se encuentran unidos a los grupos carboximetil de la CMC. Estas películas delgadas son nuestros materiales precursores. La figura 2a muestra el material híbrido precursor para el Ni-CMC, y la 2b corresponde al material precursor para el Co-CMC.

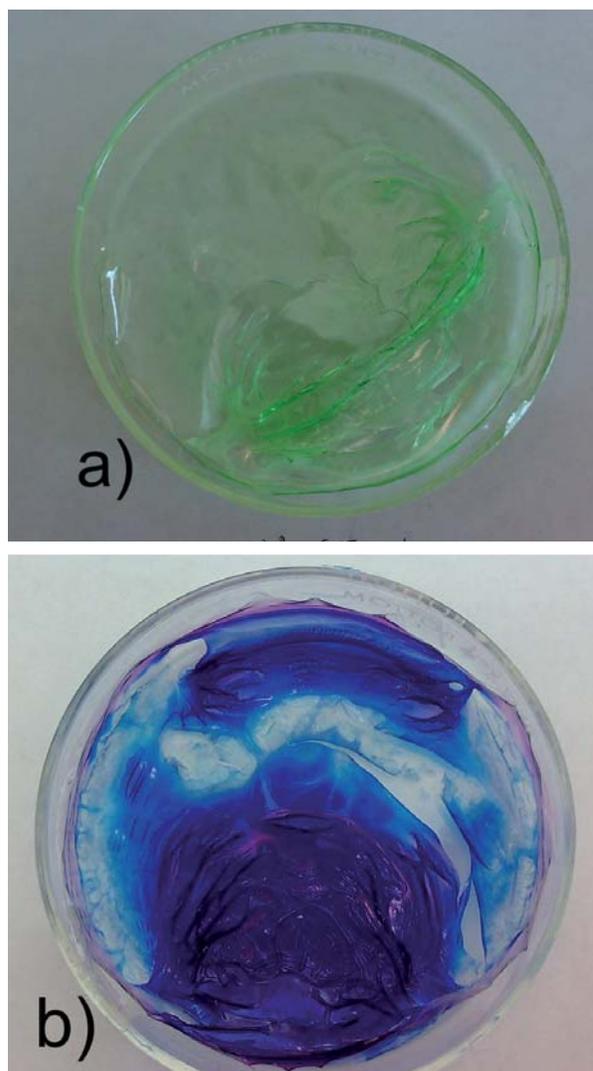


Fig. 2. Materiales precursores a) para el Ni-CMC y b) para el Co-CMC.

La figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras de Na-CMC (figura 3a), para el material precursor del Co-CMC (figura 3b), y para la sal precursora CoCl_2 (figura 3c).

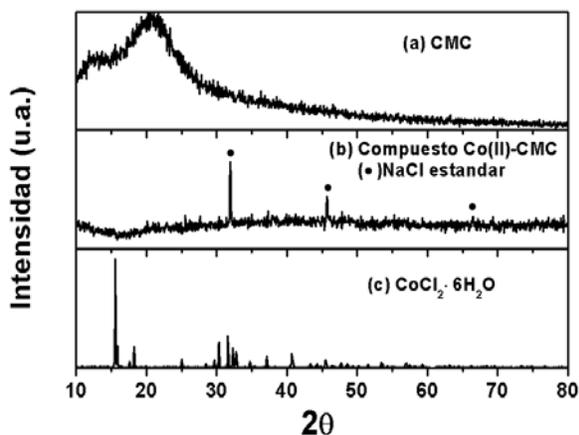


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa o Na-CMC, (b) material precursor mostrado en la figura 2a, (c) la sal precursora CoCl_2 .

Los resultados sugieren que la sal precursora (CoCl_2) se disolvió completamente en el material precursor. Por otra parte en la figura 4 se muestran los correspondientes patrones de difracción obtenidos para el material precursor del Ni-CMC. Al igual que para el material precursor anterior, los resultados sugieren en este caso que la sal precursora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ se disolvió por completo en la matriz polimérica de CMC.

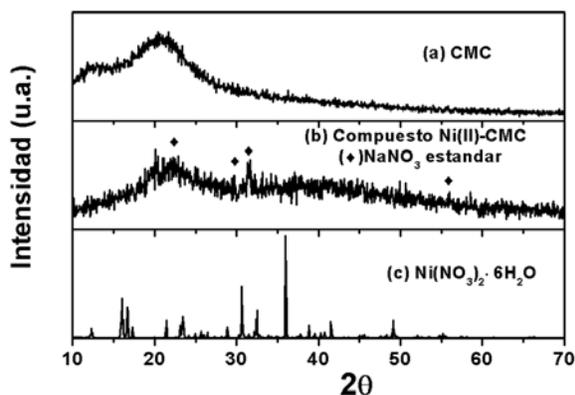


Fig. 4. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa o Na-CMC, (b) material precursor de la figura 2b, (c) la sal precursora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Con la finalidad de corroborar cómo interaccionan los iones de Ni^{+2} con la CMC en el material precursor mostrado en la figura 2a; y la manera en como interaccionan los iones Co^{+2} con la CMC en el

material precursor mostrado en la figura 2b, se determinaron para cada muestra los diferentes modos de vibración que tienen los grupos funcionales tanto para las muestras del material precursor, como para muestras de Na-CMC, utilizando para tal efecto la técnica de espectroscopía de infrarrojo. La comparación de los espectros IR obtenidos para ambas muestras se presentan en la figuras 5 y 6.

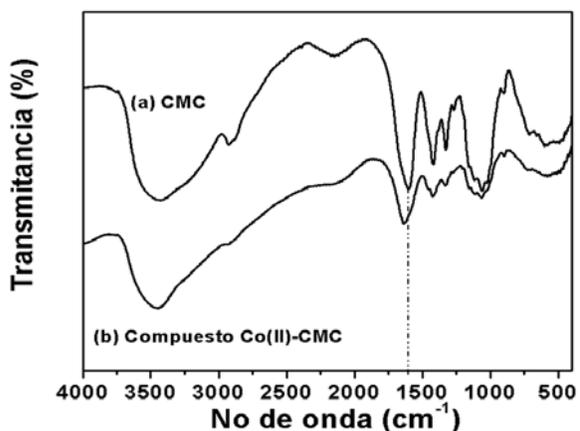


Fig. 5. Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) Na-CMC y del (b) material precursor del material híbrido Co-CMC.

En la figura 5a se muestra el espectro IR para la Na-CMC, en el cual se pueden apreciar la banda característica del grupo $-\text{OH}$ a 3500cm^{-1} , además los estiramientos de las bandas C-H a 2925cm^{-1} así como también el estiramiento de la banda asimétrica del grupo éter a 1058cm^{-1} y de las bandas asociadas a los grupos carboximetil a 1600 y 1417cm^{-1} . La figura 5b corresponde al espectro IR del material precursor Co-CMC, en este caso la banda asociada al grupo carboximetil tiene un corrimiento hacia altos números de onda, alrededor de 1637cm^{-1} . Este corrimiento está relacionado con las interacciones que se presentan entre el ion de Co^{+2} y el grupo funcional carboximetil de la CMC.

Por otra parte las figuras 6a y 6b corresponden a los espectros IR para la CMC y para el material precursor del Ni-CMC respectivamente. La figura 6b muestra un ligero corrimiento de la banda asociada a los grupos carboximetil a la región de altos números de onda, alrededor de 1610cm^{-1} y que está relacionado con las interacciones entre el ion de Ni^{+2} y la del grupo funcional carboximetil de la CMC, es importante mencionar la aparición de una nueva banda en el espectro del material compuesto

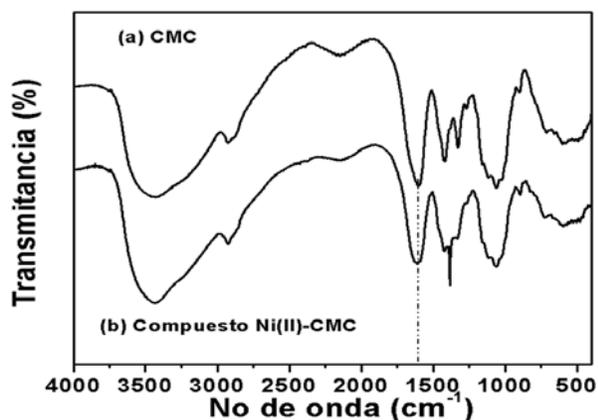


Fig. 6. Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) Na-CMC y del (b) material precursor del material híbrido Ni-CMC.

que corresponde a la banda de estiramiento N-O, las cuales coinciden con el modo de vibración de flexión para el carboximetil de la CMC aproximadamente a 1384 cm^{-1} .

Posterior a esto, los materiales precursores fueron sometidos a un tratamiento químico con un agente reductor (hidracina), con la finalidad de obtener en cada caso nanopartículas elementales de Co y de Ni dispersas en la matriz polimérica de CMC.

La figura 7 muestra una imagen obtenida mediante TEM de las nanopartículas de Ni producidas en la matriz de CMC después del tratamiento químico con hidracina.

Mediante magnetometría de muestra vibrante se analizó el material híbrido mostrado en la figura 7, la figura 8 muestra los resultados obtenidos.

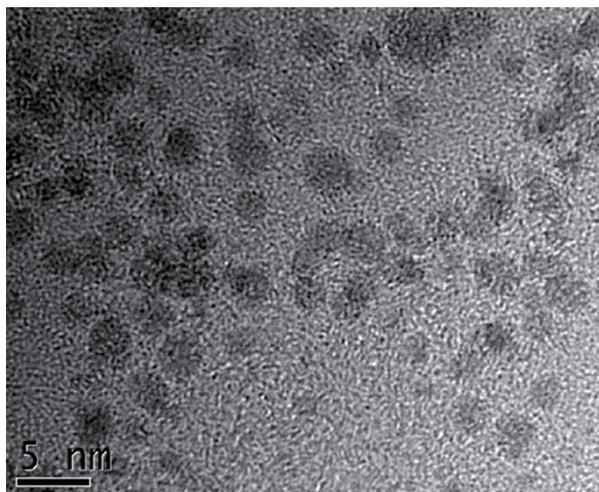


Fig. 7. Imagen obtenida mediante TEM del material híbrido Ni-CMC.

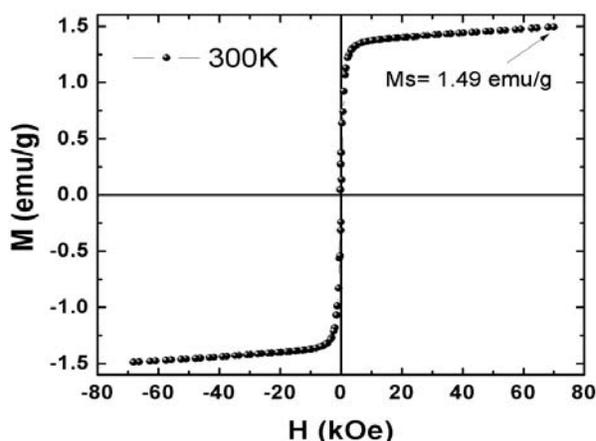


Fig. 8. Curva de magnetización contra campo aplicado del material híbrido Ni-CMC.

En la figura 8 se muestra una curva de magnetización contra campo aplicado, realizado a temperatura ambiente (300K), donde se puede observar la magnetización de saturación (M_s) con un valor de 1.49 emu/g , también se observa que la curva carece de una magnetización remanente (M_r) y de un campo coercitivo (H_c), esto es característico de un material magnético con un comportamiento superparamagnético. Este comportamiento se debe a que las nanopartículas de Ni dispersas en la matriz polimérica son del tamaño de 2.6 nm , este tamaño es mucho menor al diámetro crítico reportado para las nanopartículas de níquel de un solo dominio, de esta manera las nanopartículas de níquel que están dispersas dentro de la matriz polimérica de la CMC son susceptibles a fluctuaciones del tipo térmico.

Por otra parte, los resultados obtenidos para el material híbrido magnético Co-CMC, se muestran en las figuras 9 y 10.

La figura 9 muestra una imagen obtenida mediante TEM del material híbrido Co-CMC.

En la figura 10 se muestran los resultados obtenidos a partir de magnetometría de muestra vibrante para el Co-CMC.

La figura 10 muestra la curva de magnetización contra campo aplicado, realizada a temperatura ambiente (300K), donde se muestra la magnetización de saturación (M_s) de 3.73 emu/g , también se puede observar la ausencia de la magnetización remanente (M_r) y de un campo coercitivo (H_c), al igual que en el caso anterior (para el Ni-CMC) este hecho, es característico de un material magnético con un

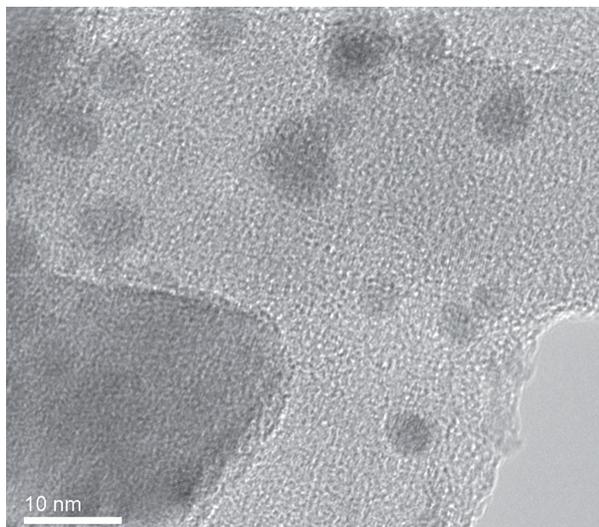


Fig. 9. Imagen obtenida mediante TEM del material híbrido Co-CMC.

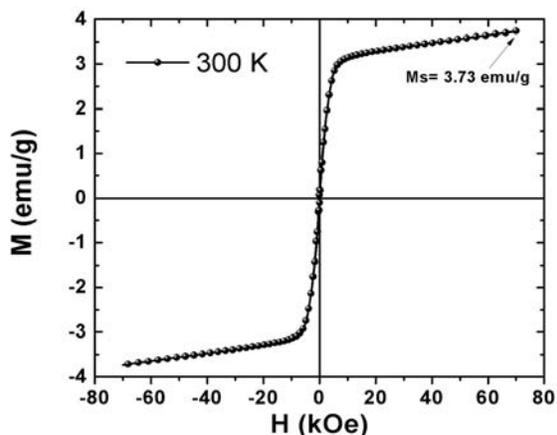


Fig. 10. Curva de magnetización para la muestra de Co-CMC.

comportamiento superparamagnético asociado a las partículas de Co dispersas en la matriz polimérica, las cuales son de un tamaño promedio de 7 nm.

CONCLUSIÓN

El estudio realizado de los materiales precursores mediante DRX y FTIR permite concluir, que en la obtención de los materiales precursores, la sal precursora correspondiente no formó cristales, lo cual se considera un indicador de la dispersión homogénea de los iones de cada sal en la CMC.

El tratamiento químico utilizado produjo en ambos casos nanopartículas con propiedades magnéticas, dispersas de manera homogénea en la matriz polimérica de Na-CMC.

La síntesis de materiales híbridos nanoestructurados, utilizando como matriz polimérica a la Na-CMC es una alternativa importante ya que es posible obtener una dispersión homogénea de la parte inorgánica en la matriz orgánica. En ambos casos obteniendo primero un material precursor que posteriormente da origen al material híbrido magnético. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación deben ser considerados de mucho valor en lo referente a la producción de nuevos materiales híbridos polifuncionales con gran potencial en aplicaciones tecnológicas y médicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Calvert, P.D., *Polymers for new materials*. Polymer, 1994. 35(21): p. 4484-4488.
2. Charles P. Poole, J. and F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. first ed. 2003, New Jersey. U.S.A: John Wiley & Sons.
3. Ziolo, R.F., *et al.*, Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A New Optically Transparent Magnetic Material. *Science*, 1992. 257(5067): p. 219-223.
4. Knobel, M., L.M. Socolovsky, and J.M. Vargas, Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física E*, 2004. 50(1): p. 8-28.
5. Hasegawa, M., *et al.*, Electrical and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ epitaxial films. *J Magn Mater*, 2007. 310(2): p. 2283-2285.
6. Millan, A., *et al.*, Maghemite polymer nanocomposites with modulated magnetic properties. *Acta Mater*, 2007. 55(6): p. 2201-2209.
7. Hong, R.Y., *et al.*, Facile route to γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite used as a precursor of magnetic fluid. *Mater Chem Phys*, 2008. 108(1): p. 132-141.
8. Lu, Q.H., *et al.*, Synthesis and characterization of composite nanoparticles comprised of gold shell and magnetic core/cores. *J Magn Mater*, 2006. 301(1): p. 44-49.
9. Abraham, G.A., M.F. González, and T.R. Cuadrado, *Hacia nuevos biomateriales: Aportes desde el campo de la química macromolecular*.

- Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2001(2): p. 22-23.
10. Klee, D. and H. Höcker, Advances in polymer science, Polymers for Biomedical Applications: Improvement of the Interface Compatibility Vol. 149. 1999, Berlin: Springer Berlin / Heidelberg.
 11. Echevarría, A., Una perspectiva de los biomateriales en vista desde un diseño específico: La prótesis total de cadera Revista Facultad de Ingeniería 2003(30): p. 95-108.
 12. Hoogendam, C.W., *et al.*, Adsorption Mechanisms of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces. Langmuir, 1998. 14(14): p. 3825-3839.
 13. Luna-Martínez, J.F., *et al.*, Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II) - chitosan polymer film. Material Science Forum 2010. 644: p. 51-55.
 14. Gilbert, R.D., Cellulosic Polymers, blends and composites. first ed. 1994, Cincinnati Ohio, USA: Hanser.
 15. Hegedušić, V., Z. Herceg, and S. Rimac, Rheological Properties of Carboxymethylcellulose and Whey Model Solutions before and after Freezing. Food technol. biotechnol., 2000. 38(1): p. 19-26.
 16. Cao, G., Nanostructures and nanomaterials; synthesis, properties and applications. First ed. 2004, London: Imperial College Press.
 17. Roco, M.C., International strategy for nanotechnology research and development. Journal of Nanoparticle Research, 2001. 3(5-6): p. 353-360.
 18. Gubin, S.P., *et al.*, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. Russ. Chem. Rev., 2005. 74(6): p. 489-520.
 19. Lee, S.-J., *et al.*, Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. J Magn Magn Mater, 2004. 282: p. 147-150.
 20. Claudia Barba Pacheco, Tesis de Doctorado, Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales; Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, España, 24 de abril de 2002.
 21. Techawipharat, J., M. Suphantharika, and J.N. BeMiller, Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches. Carbohydrate Polymers, 2008. 73(3): p. 417-426.
 22. Choi, J.-I., *et al.*, Controlling the radiation degradation of carboxymethylcellulose solution. Polym Degrad Stab, 2008. 93(1): p. 310-315.
 23. Cancela, M.A., E. Álvarez, and R. Maceiras, Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology. J Food Eng, 2005. 71(4): p. 419-424.
 24. Ma, J., *et al.*, Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose/poly(N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels. European Polymer Journal, 2007. 43(6): p. 2221-2228.
 25. Avilés, G.R., Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, 2006. 2(4): p. 5-28.
 26. Cohena, A., *et al.*, Liquid chromatography-mass spectrometry analysis of enzyme-hydrolysed carboxymethylcellulose for investigation of enzyme selectivity and substituent pattern. Journal of Chromatography A, 2004. 1029(1-2): p. 87-95.
 27. Franco, A.P. and A.L.R. Mercê, Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu²⁺, VO₂⁺ and Mo₆⁺. React Funct Polym, 2006. 66(6): p. 667-681.
 28. Franco, A.P., *et al.*, Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co²⁺ and Al³⁺ remediation studies of wastewaters with Co²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, VO₂⁺ and Mo₆⁺. Hydrometallurgy, 2007. 87(3-4): p. 178-189.