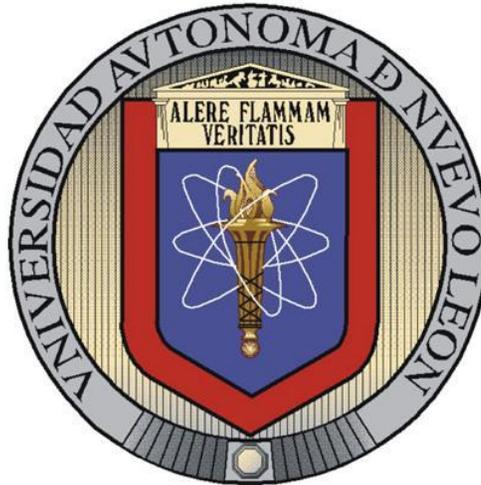


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



Síntesis y caracterización de materiales
nanoestructurados a base de una matriz polimérica
de carboximetilcelulosa.

P R E S E N T A:

M.C. JUAN FRANCISCO LUNA MARTÍNEZ

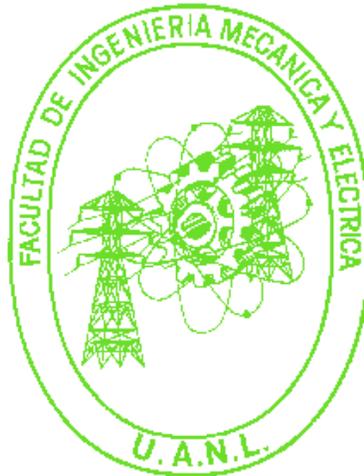
T E S I S

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Síntesis y caracterización de materiales
nanoestructurados a base de una matriz polimérica
de carboximetilcelulosa.**

P R E S E N T A:

M.C. JUAN FRANCISCO LUNA MARTÍNEZ

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

JULIO 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados a base de una matriz polimérica de carboximetilcelulosa**, realizada por el alumno **Juan Francisco Luna Martínez**, con número de matrícula **0837409**, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de los Materiales.

El comité de tesis

Dr. Martín Edgar Reyes Melo
Asesor

Dr. Virgilio A. González González
Revisor

Dr. Carlos A. Guerrero Salazar
Revisor

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

Dr. Darío Bueno Baqués
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Julio del 2011

Dedicatorias

Gracias a dios por haberme dado salud, fortaleza, y permitirme cumplir una meta más en mi vida y por bendecir siempre mis decisiones y por superarme día a día.

A mis padres Roberto Luna Torres y Juana Martínez Alejandro por todo el amor que me tienen y por ser mi motivación para ser mejor. A ellos, mi más profundo amor y respeto.

A mi esposa Luz María Soledad por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas, por todo el cariño, comprensión y paciencia. También por esa luz que ha llegado a mi vida, mi hija Lucía Valeria.

A mis hermanos Roberto, Fernando y Elisa por el apoyo que me han dado en todo momento, porque de cada uno de ellos he aprendió cosas importantes para la vida. Gracias.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de postgrado y por el apoyo económico brindado para realizar la presente tesis.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por todo el apoyo y facilidades otorgadas por realizar mis estudios de postgrado.

Mis más profundos agradecimientos a mis asesores el Dr. Martín Edgar Reyes Melo y al Dr. Virgilio González González sin cuya valiosa y paciente asesoría no hubiera sido posible la culminación de esta tesis.

A mis profesores la Dra. Selene Sepúlveda, Dra. Sofía, Dr. Alejandro Torres, Dr. Carlos Guerrero, Dr. Ubaldo Ortiz, Dr. Azel Martínez, Dr. Enrique López, por sus valiosos comentarios y apoyo en la elaboración de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros del DIMAT por su amistad y sugerencias en la realización de esta tesis. A todas aquellas personas que colaboraron de manera directa e indirecta en durante el desarrollo de este trabajo.

Al cuerpo académico de “Síntesis y Caracterización de Materiales” de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Y muy especialmente a Dios.

Índice

	Página
Índice	1
Resumen	4
1. Introducción.....	7
1.1 Justificación.	7
1.2 Hipótesis	10
1.3 Objetivo.....	10
2. Antecedentes y fundamentos.....	11
2.1 Aspectos generales de los polímeros.....	11
2.2 Biomateriales poliméricos.....	18
2.3 Polisacáridos (carbohidratos).....	24
2.3.1 Celulosa.....	26
2.3.1.1 Derivados de la celulosa.....	28
2.3.1.2 Carboxymetilcelulosa, (CMC).	30
2.4 Nanotecnología.	33
2.4.1 Introducción a la nanotecnología.....	33
2.5 Materiales nanoestructurados (nanocompósitos).	35
2.5.1 Nanocompósitos poliméricos magnéticos.....	37
2.5.1.1 Introducción al magnetismo y comportamientos magnéticos.....	41
a) Campo magnético externo H.....	51
b) Lazo de histéresis.....	54
2.5.1.2 Ferritas.....	55
2.5.2 Procesos de síntesis de nanopartículas magnéticas.....	57
2.5.2.1 Métodos químicos.....	58
2.5.2.1.1 Síntesis por co-precipitación.....	58
2.5.2.1.2 Síntesis hidrotermal.....	59
2.5.2.1.3 Reacciones Sol-Gel.....	60
2.5.2.1.4 Método del poliol.	61
2.5.2.1.5 Métodos de: termólisis, sonolisis.	61
2.5.2.1.6 Síntesis de nanopartículas metálicas.	62
2.5.2.2 Métodos físicos.....	65
2.5.2.2.1 Proceso de “sputtering”.	65
2.5.2.2.2 Molienda mecánica.....	65
2.5.3 Propiedades magnéticas de los materiales nanoestructurados....	66
2.5.4 Aplicaciones de los nanomateriales magnéticos.	69
2.5.4.1 Ferrofluidos.....	70

2.5.4.2 Medios magnéticos de grabación.	71
2.5.4.3 Liberación de fármacos.....	72
2.5.4.4 Soportes o acarreadores de medicamento.	73
2.5.4.5 Hipertermia.	74
2.5.5 Síntesis de nanopartículas semiconductoras.	75
3. Materiales y metodología experimental.....	77
3.1 Reactivos utilizados en la elaboración de muestras.....	77
3.2 Metodología utilizada.....	78
3.2.1 Síntesis del material nanoestructurado: γ - Fe ₂ O ₃ - CMC.	79
3.2.2 Síntesis del material nanoestructurado: Co-CMC.....	82
3.2.3 Síntesis del material nanoestructurado: Ni-CMC.	83
3.2.4 Síntesis del material nanoestructurado: ZnS-CMC.....	85
3.3 Técnicas de caracterización.....	88
3.3.1 Espectroscopia infrarrojo (FT-IR).....	88
3.3.2 Difracción de rayos X.....	88
3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	88
3.3.4 Magnetometría.	89
3.3.5 Espectroscopia de Uv-vis.	89
3.3.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	90
4. Resultados y discusión.	91
4.1 Introducción	91
4.2 Resultados relacionados con la síntesis de los materiales híbridos precursores	93
4.2.1 Material híbrido precursor para la síntesis del γ -Fe ₂ O ₃ -CMC.....	94
4.2.2 Material híbrido precursor para la síntesis del Co-CMC	98
4.2.3 Material híbrido precursor para la síntesis del Ni-CMC	102
4.2.4 Aspectos generales de los materiales híbridos precursores.....	106
4.3 Resultados de los materiales nanoestructurados.	107
4.3.1 Material nanoestructurado: γ - Fe ₂ O ₃ -CMC.....	108
4.3.1.1 Análisis de la estructura y morfología del γ -Fe ₂ O ₃ -CMC	109
4.3.1.2 Análisis de las propiedades magnéticas de la γ - Fe ₂ O ₃ - CMC.	116
4.3.2 Material nanoestructurado: Co-CMC	120
4.3.1.1 Análisis de la estructura y morfología del Co-CMC.....	120
4.3.2.2 Análisis de las propiedades magnéticas del Co-CMC. ..	127
4.3.3 Material nanoestructurado: Ni-CMC	131
4.3.3.1 Análisis de la estructura y morfología del Ni-CMC.....	132
4.3.3.2 Análisis de las propiedades magnéticas del Ni-CMC.....	138
4.3.4 Material nanoestructurado: ZnS-CMC	143

5. Conclusiones y trabajo a futuro.....	151
5.1 Conclusiones.....	151
5.2 Trabajo futuro.....	153
Referencias	154
Lista de figuras.....	166
Lista de tablas	172
Producción científica.	173
Ponencias en congresos.	173

Resumen

En este trabajo se resalta el uso de la carboximetilcelulosa CMC, como matriz polimérica, en la síntesis de materiales nanoestructurados mediante la precipitación *in-situ* de partículas de óxido de hierro, cobalto y níquel, partiendo de un material híbrido precursor sal-CMC. Además de estos materiales ya mencionados, también se presenta la síntesis de un material nanoestructurado de partículas de sulfuro de cinc embebidas en la misma matriz polimérica. La CMC es un derivado de la celulosa (polímero natural más abundante en la naturaleza), lo que le confiere diversas aplicaciones tecnológicas en las áreas de alimentos, papel, cosméticos, farmacéuticos, y la industria del petróleo entre otros. Aunado a esto, la CMC es biodegradable y biocompatible, cualidad importante para los ecosistemas del medio ambiente y para el ser humano.

En este trabajo de investigación se sintetizaron cuatro materiales nanocompuestos, de los cuales tres de ellos (γ -Fe₂O₃-CMC, Co-CMC, Ni-CMC) presentan propiedades superparamagnéticas y el cuarto (ZnS-CMC), presenta luminiscencia.

Para el caso de los nanocompuestos magnéticos, el proceso de síntesis utilizado se llevó a cabo en dos etapas. Ya que para cada tipo de nanocompuesto, en una primera etapa fue necesario sintetizar un compuesto precursor (al cual llamaremos material híbrido precursor), para que posteriormente en una segunda etapa, a partir de este híbrido precursor se sintetice el nanocompuesto magnético mediante la utilización de un determinado tratamiento químico y térmico. Tanto los materiales híbridos precursores como los nanocompuestos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X (DRX). Adicionalmente a esto, los nanocompuestos fueron estudiados principalmente mediante microscopía electrónica (ME) y magnetometría.

En lo referente a las síntesis de materiales híbridos precursores (Fe(II)-CMC, Co(II)-CMC, Ni(II)-CMC), se buscó que los iones de Fe, Co y Ni se dispersarán lo más homogéneamente posible en la CMC, esto fue corroborado con los resultados obtenidos mediante DRX y FT-IR. Una vez obtenidos los nanocompuestos magnéticos (γ -Fe₂O₃-CMC, Co-CMC, Ni-CMC) su estructura, su morfología y sus propiedades magnéticas fueron evaluadas mediante DRX, FT-IR, ME y magnetometría. Los resultados obtenidos en esta etapa nos indican que la parte inorgánica de los nanocompuestos se distribuyó a través de la CMC en forma de nanopartículas con morfologías cuasi-esféricas, de dimensiones de ~ 4nm, ~ 7nm y ~ 3nm para el óxido de hierro, cobalto y níquel respectivamente. Los resultados obtenidos a partir de FT-IR nos indican que la interacción entre nanopartículas y CMC es de tipo estérico. Por otra parte, mediante magnetometría se identificó que los nanocompuestos tienen un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente (300K), y un comportamiento ferromagnético a muy bajas temperaturas (del orden de 1.8K). Este comportamiento hace que estos nanocompuestos puedan ser considerados como importantes candidatos en aplicaciones eléctricas, electrónicas y clínicas.

En lo referente al nanocompuesto ZnS-CMC, tanto su estructura, su morfología y sus propiedades ópticas fueron evaluadas mediante DRX, FT-IR, ME, espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-Vis) y espectroscopía de fotoluminiscencia. Los resultados obtenidos mediante DRX y ME nos indican que la fase inorgánica dispersa se encuentra distribuida homogéneamente en la CMC en forma de nanopartículas con un tamaño promedio de 3 nm. Estas nanopartículas tienen una morfología cuasi-esférica y con una estructura de tipo blanda de cinc. En lo referente a los resultados obtenidos mediante FT-IR, estos nos permiten concluir que las interacciones entre la fase dispersa y la matriz son de tipo estérico. La caracterización óptica mediante espectroscopia Uv-vis, nos muestra que este nanocompuesto absorbe luz ultravioleta, de esta manera y partiendo de estos resultados se estimó el “band gap” del nanocompuesto de ZnS, obteniendo un valor de $E_g=3.67\text{eV}$

similar a lo reportado en literatura para la blenda de cinc. Finalmente, los resultados obtenidos mediante espectroscopía de fotoluminiscencia muestran que el ZnS-CMC es luminiscente en una longitud de onda de 445nm en la región del espectro visible, cuando dicho nanocompósito es excitado a una longitud de onda de 320nm (dentro del rango del espectro uv). Estos últimos resultados nos permiten establecer que el ZnS-CMC es un fuerte candidato para aplicaciones, como la producción de “papel seguridad”, sin olvidar que la CMC es biocompatible, por lo que también puede considerarse como un marcador biológico.

En base a lo anteriormente expuesto se concluye que la CMC además de sus características de biodegradabilidad, biocompatibilidad y de sus grandes aplicaciones tecnológicas es un polímero que estabiliza y dispersa homogéneamente nanopartículas magnéticas así como también a nanopartículas luminiscentes.

1. Introducción.

1.1 Justificación.

Una de las principales metas de la nanociencia, es la síntesis de nuevos materiales nanoestructurados polifuncionales. Esto se debe a que los materiales convencionales como los metales, los cerámicos y los plásticos, no pueden ofrecer las exigencias de las nuevas tecnologías que buscan resolver las problemáticas de hoy en día, principalmente en materia de energía y conservación de medio ambiente.

La búsqueda de la polifuncionalidad tiene como alternativa la combinación de dos o más materiales, obteniéndose lo que se conoce con el nombre de compuesto. En estos materiales, a resolución del ojo humano se observa una estructura heterogénea, lo que trae como consecuencia propiedades mecánicas pobres. Sin embargo, cuando la fase dispersa (la cual normalmente se dispersa en una matriz polimérica) disminuye en tamaño al orden de algunas decenas de nanómetros, se obtiene lo que se conoce como un material compuesto nanoestructurado o nanocompuesto, cuya homogeneidad incrementa principalmente sus propiedades mecánicas, además de obtenerse la polifuncionalidad[1].

Por lo anterior los nanocompuestos son diseñados hoy en día para producir propiedades físicas, químicas y biológicas en un mismo material, además de ser novedosos[2].

A manera de ejemplo, mencionaremos a los “nanocompuestos magnéticos”, este tipo de materiales están constituidos por partículas magnéticas de tamaño nanométrico (1 a 10nm), generalmente óxidos de hierro, inmersas en una matriz que comúnmente es de tipo polimérico, los cuales permiten mantener y a veces eficientizar sus propiedades magnéticas. Los efectos del

tamaño de partícula contribuyen a generar propiedades únicas, como: eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas[3]. Se puede destacar además de la utilización de nanopartículas para la producción de microsensors magnéticos[4] y una infinidad de otras aplicaciones en áreas como el almacenamiento de datos[5], catálisis[6], ferrofluidos[7], diagnóstico médico[8], liberación controlada de fármacos[9].

En la preparación de materiales magnéticos nanoestructurados, un punto crucial es prevenir que las nanopartículas formen aglomerados[3]. La formación puede ser altamente regulada y controlada por una matriz polimérica, la cual actúa como un limitante espacial[10, 11]. Básicamente hay dos metodologías para la obtención de nanocompuestos poliméricos. La más simple es incorporando al polímero nanopartículas inorgánicas mediante mezclado[12]. Otro método alternativo es la síntesis *in-situ* de nanopartículas en la matriz polimérica[3, 13]. Se ha demostrado que mediante el primer método, las nanopartículas no se distribuyen homogéneamente en la matriz polimérica, por lo que se presentan aglomeraciones. Por otra parte en el segundo método es factible controlar el tamaño de partícula y evitar la formación de aglomerados.

Por lo anterior resulta más que evidente que la síntesis de partículas en dimensiones nanométricas es un factor importante para la preparación de los nanocompuestos, los cuales son el principal objetivo de este trabajo de tesis. Sin embargo, la interacción de dichas nanopartículas con la matriz, que en este caso, de tipo polimérico (CMC) también debe ser tomado en cuenta; lo que a continuación se describen los aspectos más importantes que caracterizan a la matriz polimérica seleccionada (CMC) para la síntesis de nuestros nanocompuestos magnéticos.

Se seleccionó para este trabajo de tesis la CMC debido a que es un material biocompatible y es un derivado de uno de los polímeros más abundantes de la naturaleza (la celulosa). En general los derivados de la celulosa han llamado mucho la atención en la comunidad científica debido al gran número

de aplicaciones tecnológicas que pueden llegar a tener. En el caso particular de la carboximetilcelulosa (CMC), esta posee en su estructura grupos carboximetilo de sodio enlazados a grupos hidroxilos de la unida β -anhidroglucosa, y además de que sus grupos funcionales pueden formar enlaces de coordinación con iones divalentes. Por lo anterior la CMC ofrece importantes propiedades al sector industrial, tales como: habilidad de procesado, solubilidad tanto en agua fría como en agua caliente, su grado adhesivo, características de suspensión y retención de agua, que lo hacen adecuado para su uso en diferentes aplicaciones dentro de la industria alimenticia, además también es resistente a los aceites, grasa y a solventes orgánicos que también tiene aplicación en la industria del petróleo como lubricante en la perforación y en la industria cosmética como un estabilizador, debido a su no toxicidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad también ha sido usado como un portador de injerto óseo en animales [14, 15].

Considerando todo lo anterior, en el presente trabajo de tesis se desarrollaron nanocompósitos magnéticos utilizando como matriz polimérica la CMC, donde la formación de las nanopartículas de óxido de hierro, cobalto y el níquel se obtienen en *in-situ* a partir de un material híbrido precursor formado por sales precursoras de cloruro de hierro (II), cloruro de cobalto y nitrato de níquel, demás también se presenta la síntesis *in-situ* en medio acuoso de nanopartículas de sulfuro de cinc partiendo de disoluciones de sales precursoras de nitrato de cinc y sulfuro de sodio en la matriz de CMC.

1.2 Hipótesis

La carboximetilcelulosa es un material polimérico en el que es posible sintetizar, estabilizar y dispersar de una manera homogénea nanopartículas inorgánicas con propiedades magnéticas o con propiedades luminiscentes, con lo cual es posible obtener un nanocompósito cuyas propiedades le den a estos materiales nanoestructurados la posibilidad de ser utilizados en una gran gama de aplicaciones tecnológicas y de tipo médico.

1.3 Objetivo

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar nanocompósitos de óxido de hierro, cobalto elemental, níquel elemental y sulfuro de cinc en matriz de carboximetilcelulosa y caracterizarlos estructural y morfológicamente mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y microscopia electrónica, así como las propiedades magnéticas (primero tres nanocompósitos) o las optoelectrónicas (ZnS).

2. Antecedentes y fundamentos.

2.1 Aspectos generales de los polímeros.

Los polímeros son macromoléculas en forma de cadenas cuyas unidades repetitivas se encuentran unidas por enlaces covalentes. Las cadenas poliméricas pueden disponerse de diversas maneras en el espacio, dando origen a un gran número de estados conformacionales, lo que hace que la entropía del sistema se incremente [16], figura 2.1.



Figura 2.1. Representación esquemática de un polímero semicristalino.

Un polímero de estructura simple es aquel cuyas cadenas poliméricas no presentan ramificaciones, sin embargo debido al proceso de polimerización (sintético), por lo general las cadenas poliméricas tienen cierto grado de ramificación. Estas ramificaciones pueden ser largas o cortas. Las interacciones entre dichas cadenas, figura 2.2, pueden ser de dos tipos, si es a través de enlaces de baja energía como fuerzas de dipolo-dipolo o puentes de hidrogeno, entonces se forma lo que se conoce como un

entrecruzamiento físico. Si las interacciones entre las cadenas poliméricas son de alta energía, por ejemplo: enlaces covalentes, entonces forman lo que se conoce como entrecruzamiento químico, y los polímeros se les conocen como reticulados.

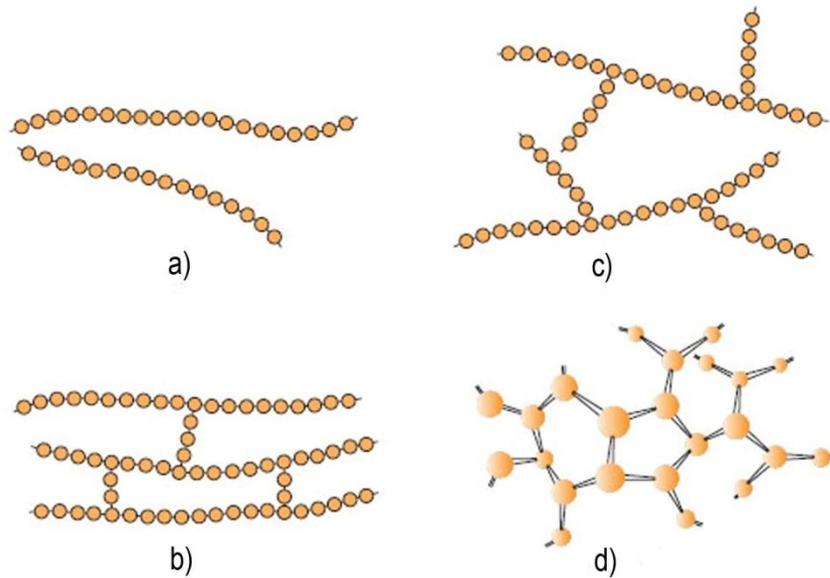


Figura 2.2. Representación esquemática de un polímero: a) lineal, b) entrecruzado, c) ramificado, y d) reticulado (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

Por otra parte la composición química o secuencia de unidades estructurales a lo largo de las cadenas poliméricas sirve como criterio para clasificar a los polímeros como homopolímeros o copolímeros. Los homopolímeros contienen un solo tipo de unidad estructural, y los copolímeros pueden contener dos o más tipos de estas unidades.

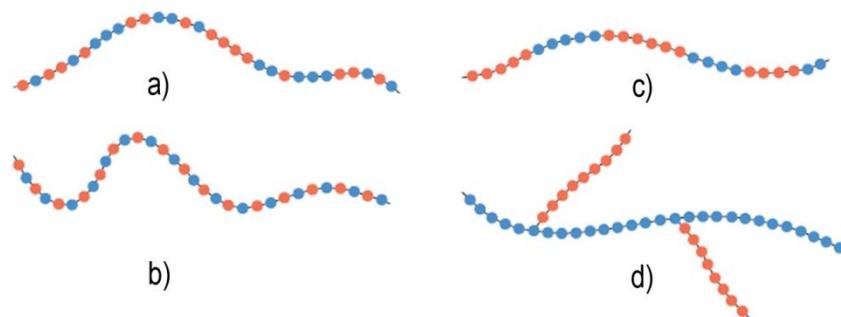


Figura 2.3. Representación esquemática de copolímeros: a) al azar; b) alternados, c) en bloque y d) de injerto. Las dos unidades monoméricas diferentes se designan por círculos azules y naranja.

En general, las propiedades de los polímeros son función de todos los aspectos estructurales antes mencionados[17]. Por lo que la estructura y morfología deben ser estudiadas y evaluadas a detalle, bajo este contexto es importante remarcar que los polímeros muestran muy poca tendencia a cristalizar o alinear sus cadenas de una forma ordenada, por lo que su estructura, comúnmente es de tipo amorfo, y en algunos casos cuando la estructura de las unidades repetitivas del polímero y de la cinética de enfriamiento o calentamiento lo permitan, se pueden llegar a obtener estructuras cristalinas embebidas en material amorfo, siendo muy difícil que un polímero cristalice al 100%, por lo que a este tipo de estructura se le conoce como semicristalina, ver figura 2.1. Los polímeros tienen mayor tendencia a formar cristales cuando sus moléculas tienen una estructura regular.

La estructura amorfa o semicristalina de los polímeros les confiere cierta flexibilidad, la cual disminuye cuando su temperatura disminuye. En general cuando a un polímero se le disminuye su temperatura desde el estado fundido (estado amorfo con movilidad molecular de largo alcance) su volumen específico disminuye tal y como se muestra en la figura 2.4. A determinado valor en la temperatura la variación del volumen específico cambia, esto está asociado a un cambio en los grados de libertad de movimientos moleculares, a esta temperatura se le conoce como temperatura de transición vítrea, T_g . A temperaturas por debajo de la T_g , no hay movimientos moleculares de largo alcance (considérese de largo alcance a distancias mayores al tamaño de la unidad repetitiva).

Por otra parte, cuando el polímero es semicristalino, además de la T_g , también existe una temperatura en la cual los cristales se funden, es decir existe un punto de fusión, T_m , que corresponde a una transición termodinámica verdadera (en comparación con la T_g que no lo es) de primer orden. Son muchos los reportes experimentales que sugieren una relación entre T_g y T_m cuando esta última existe, por lo general se cumple la regla

empírica que $T_m \approx 1.3T_g$. Los valores de T_g pudiesen estimarse a partir de una gráfica del cambio de volumen específico contra la temperatura, y dado que el cambio de la pendiente no siempre es claro, es mejor extrapolar las líneas de tendencia y determinar la T_g mediante su intersección como se muestra en la figura 2.4.

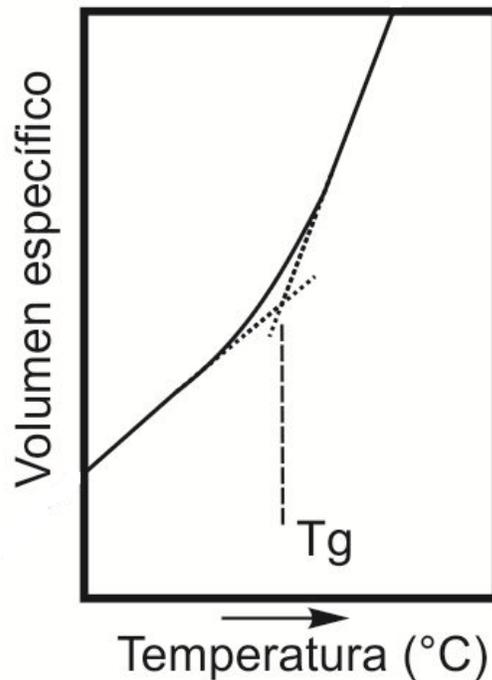


Figura 2.4. Determinación de la T_g mediante el cambio brusco del volumen específico.

La estimación de la T_g comúnmente se lleva a cabo mediante un DTA o DSC, los diagramas obtenidos mediante esta técnica son como el que se muestra en la figura 2.5, tanto los valores de T_g como de T_m se detectan como transiciones endotérmicas en medidas calorimétricas, tales como el análisis térmico diferencial (DTA) o la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Es importante resaltar que debido a que la T_g no es una transición termodinámica verdadera los valores determinados de T_g dependen del método de ensayo y del tiempo y por tanto los valores obtenidos mediante métodos distintos pueden diferir en pocos grados[18].

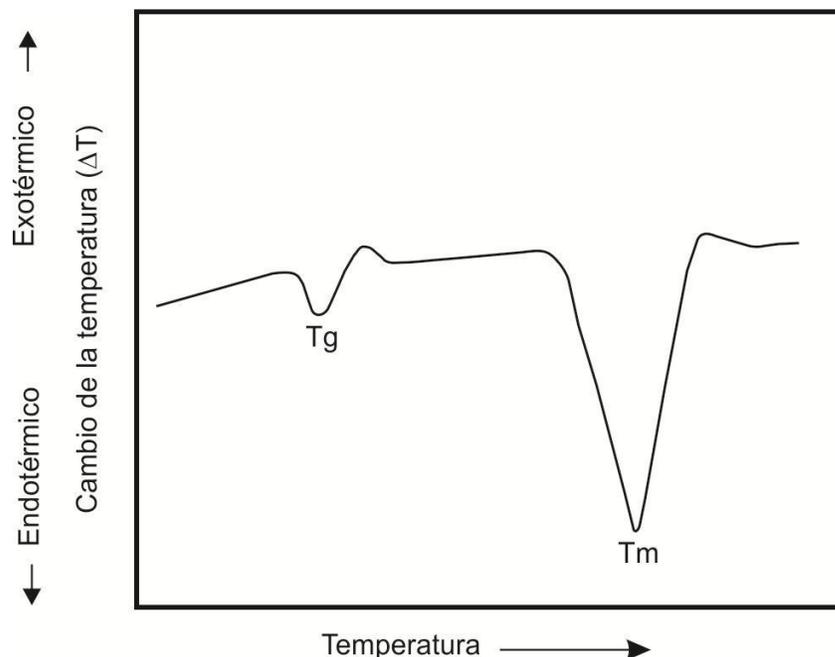


Figura 2.5. Termograma DTA típico de un polímero

Otro aspecto importante que define los aspectos estructurales de los polímeros es su origen. Se denominan polímeros sintéticos a los obtenidos en el laboratorio o en plantas industriales, y biopolímeros a los que se producen biológicamente en la naturaleza. Al contrario de lo que ocurre en la naturaleza, la formación de los polímeros sintéticos está regida por las leyes del azar. Como resultado, las cadenas que se obtienen son de longitudes variables y, por ello, los materiales poliméricos sintéticos están formados por una mezcla de moléculas homólogas de distintos peso molecular, es decir, presenta una distribución de pesos moleculares, son polidispersos y no se pueden caracterizar por un solo valor del peso molecular, sino que deben ser representado por un promedio estadístico, una medida de tendencia central y una medida de dispersión. Este promedio puede ser expresado en diferentes formas. El promedio en número es la suma de todos los pesos moleculares de las moléculas presentes en una muestra, dividida por el número total de moléculas. Cada molécula contribuye a la medida de misma forma. Si N_i es el número de moléculas con peso molecular M_i , el número total de moléculas

es $\sum N_i$, el peso total de la muestra es $\sum N_i M_i$ y el peso molecular promedio en número es, Ec. 1

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

Otra forma de expresar el peso molecular promedio es como un promedio en peso, donde cada molécula contribuye según la relación entre su peso particular y el peso total, Ec. 2:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

\overline{M}_w es más sensible a las especies de alto peso molecular que \overline{M}_n . Por consiguiente, en un polímero polidisperso, \overline{M}_w es siempre mayor que \overline{M}_n , y, por tanto, la razón $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ es siempre mayor que la unidad, y se le denomina índice de la heterogeneidad o de polidispersidad, Su valor se utiliza frecuentemente como una medida de la anchura de la curva de distribución de peso moleculares; porque cuando más ancha es la distribución de tamaños moleculares, mayor es la disparidad entre los dos promedios. Un polímero perfectamente monodisperso tendría $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.0$. Para muchos polímeros polidispersos, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ se encuentra en un intervalo 1.5-2.0. En general, las propiedades fisicoquímicas de polímeros dependen de los tamaños y formas de las moléculas. Influyen en ellas la naturaleza de las fuerzas intra e intermoleculares, el grado de simetría y la uniformidad en las estructuras moleculares, así como la ordenación de moléculas grandes entre regiones amorfas o cristalinas [19]. Todos estos factores afectan a propiedades como la temperatura de fusión o de transición vítrea, la resistencia a tracción, la flexibilidad, la viscosidades en estado fundido o en disolución, la miscibilidad con otros polímeros (mezclas) y la solubilidad en, o la sorción de disolventes de bajo peso molecular. En la tabla 2.1 se muestran algunos polímeros de uso común y sus unidades repetitivas [20].

Tabla 2.1 Propiedades de algunos polímeros comunes.

Nombre, unidad repetitiva	Estado	T _g (°C)	T _m (°C)
Polietileno (PE) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$	Alta densidad, 70-80% cristalino. Baja densidad, 40-50% cristalino.	-90	110- 137
Polipropileno (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]$	50-60% cristalino	-20	168- 175
Poliestireno (PS) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$	Amorfo	74-105	-----
Poli(metacrilato de metilo), (PMMA) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right]$	Amorfo	85-105	-----
Poli(tereftalato de etilen glicol), (PET) $\left[-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}- \right]$	0-30% cristalino	73-80	265

2.2 Biomateriales poliméricos.

En la actualidad, se sintetizan materiales con el objetivo de fabricar dispositivos cuya objetivo es el de remplazar una parte o efectuar una función del cuerpo, de manera segura, fiable y fisiológicamente aceptable, por lo que una gran variedad de dispositivos como las agujas, suturas, catéteres, empastes dentales, etc. son utilizados en la actualidad en el tratamiento de lesiones en seres vivos, debido a esto, este tipo de materiales con el paso del tiempo se les ha llamado biomateriales y diversas definiciones han sido publicadas como se describe a continuación.

- Los biomateriales son materiales de origen sintético así como también de origen natural que están en contacto con el tejido, sangre, y fluidos biológicos destinados a ser utilizados para aplicaciones de prótesis, de diagnóstico, terapéuticos y de almacenamiento sin afectar negativamente a los organismos vivos y sus componentes.
- Los biomateriales, son aquellos materiales utilizados en la fabricación de dispositivos que interaccionan con los sistemas biológicos, y que se aplican en diversas especialidades de la medicina, otra definición pudiese ser la siguiente: es un material no vivo usado en un dispositivo médico, destinado a interaccionar con el sistema biológico[21], esta definición incluye diversos tipos muy diferentes de materiales: metales, cerámicos y poliméricos tanto naturales como sintéticos, comúnmente usados para el diseño de materiales compuestos, con el fin de lograr formulaciones que reúnan las propiedades requeridas para una aplicación determinada [22].

Pero más sin embargo estas definiciones hacen única y exclusivamente alusión a materiales que puede ser del tipo polimérico, metálico o cerámico, y que además poseen propiedades de compatibilidad al interaccionar con un ser vivo, es interesante que estos materiales no provienen de síntesis a través de rutas metabólicas, sino que pueden provenir de síntesis químicas para en

el caso de los polímeros, de un proceso de metalurgia para en el caso de los metales y de un proceso de sinterizado para en el caso de los cerámicos, esto hace que estos materiales no sean considerados como Biomateriales sino como simplemente materiales con propiedades de compatibilidad. Bajo este contexto y haciendo uso del prefijo *Bio*, que en griego significa *vida*, es entonces que podemos proponer un significado a la palabra Biomaterial, que son aquellos materiales cuyo proceso de síntesis es través y exclusivamente por rutas metabólicas y que además, estos materiales son compatibles en el interaccionar con los sistemas que conforman a los seres vivo, como los sistemas digestivo, circulatorio, óseo y otros.

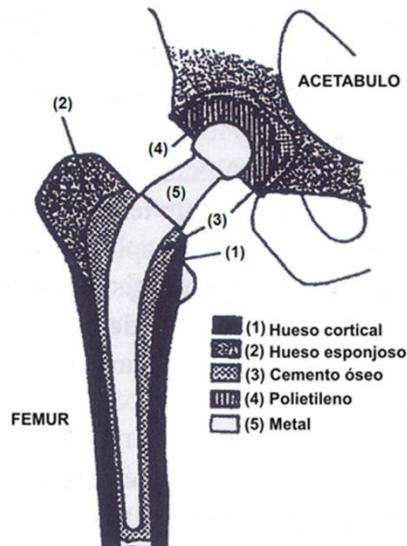


Figura 2.6. Diagrama esquemático de una prótesis de cadera implantada.

El uso de los materiales poliméricos con propiedades de compatibilidad en organismos vivos se remota a mediados del siglo XX con la incorporación del poli (metacrilato de metilo), PMMA, en formulaciones dentales en el año de 1937. En 1960 se propone al polietileno, PE, de alto peso molecular y el PMMA junto con acero inoxidable, para su aplicación como materiales prostéticos en la substitución total de cadera, figura 2.6, técnica que está aceptada y que continúa aplicándose en la actualidad[23]. En 1975 se proponen la utilización de poli(tereftalato de etilen glicol) PET, para la

fabricación de vasos sanguíneos artificiales y es en esta época surge lo que se puede llamar la primera generación de materiales con propiedades físicas similares a las de los tejidos a reparar o sustituir, llamados como materiales **bioestables** [20]. Por otro lado, el poli(dimetilsiloxano), PDMS, es un polímero altamente versátil que tiene aplicación en catéteres, tubos de drenaje y como componentes en algunos sistemas de injertos vasculares, debido a su alta flexibilidad y estabilidad se aplica en tejidos blandos en una gran variedad de prótesis como articulaciones de dedos, vasos sanguíneos, válvulas cardiacas, implantes de mamas, así como en implantes de nariz y de barbilla[24]. El poli (cloruro de vinilo), PVC, es amorfo y se le incorpora plastificantes de baja toxicidad que le confieren suavidad y flexibilidad, sus principales aplicaciones en este campo se dirigen hacia su utilización en tubos o bolsas en transfusiones de sangre, suero o en procesos de diálisis [21, 25].

La década de los 80 se caracterizó principalmente por producir materiales con propiedades que al ser implantados provocan en su entorno acciones y reacciones controladas participando en procesos y mecanismos de uniones de tejidos vivos, a estos materiales se les llamo materiales **bioactivos** y por lo general son polímeros con propiedades de biodegradabilidad, como por ejemplo los polímeros poli(ácido láctico) y poli (ácido glicólico) que pertenecen a la familia de los poli (ésteres alifáticos) que tiene aplicación como hilo de sutura, tornillos y clavos utilizados en reparación ortopédica y quirúrgica de naturaleza ósea[26], a estos materiales se les llamo materiales de segunda generación. El término “polímero biodegradable” resulta bastante común pero en realidad posee varios significados, por un lado, en el área biomédica, la biodegradación se refiere a las reacciones de hidrólisis y oxidación, que son los procesos primarios de degradación, por otro lado, para materiales expuestos al medio ambiente natural, este término significa fragmentación, pérdida de propiedades mecánicas o modificaciones químicas debidas a la acción de microorganismo[27]. Varios modos de degradación, ya sea abióticos (degradación debida a agentes tales como oxígeno, agua, o luz

solar) o bióticos (degradación debida a microorganismos), pueden combinarse sinérgicamente en las condiciones naturales para degradar a una cadena polimérica, conduciendo a diferentes grados de degradabilidad, resultando difícil aislar cada acción específica, entonces el termino degradación puede definirse como: un cambio en la estructura química de un polímero que involucra un cambio crucial en las propiedades tales como peso molecular, estructura o resistencia mecánica. Los polímeros pueden degradarse por medio de cinco mecanismos interactuantes:

- Foto degradación por la luz natural
- Oxidación por aditivos químicos (por ejemplo: catalizadores)
- Degradación térmica por calor
- Degradación mecánica
- Biodegradación por microorganismos

Algunos ejemplos de polímeros que pertenecen a esta familia de segunda generación pudiese ser: El colágeno es un material polimérico de origen natural (Catgut), componente básico de suturas reabsorbibles. Se obtiene del tejido fibroso de la submucosa intestinal de la oveja o del tejido conjuntivo del intestino del ganado vacuno. En su aplicación como sutura, y con el fin de aumentar su resistencia al ataque enzimático se entrecruza con formaldehído, glutaraldehído o con óxido de cromo obteniéndose así una mayor resistencia a la hidrólisis y una menor inflamación en el tejido aplicado[25]. La quitina y el quitosán son también polímeros de origen natural en donde la quitina está presente en moluscos, cutículas de insectos y en muchos tipos de hongos, se extrae del caparazón de los crustáceos mientras que el quitosán se obtiene mediante la desacetilación de la quitina. El quitosán, debido a su excelente biocompatibilidad y baja toxicidad tiene un gran número de aplicaciones en biomedicina tales como: hilo de sutura, esponja y vendas biodegradables, matrices (en forma de membranas, microesferas, microcápsulas) para la liberación controlada de fármacos, en

materiales ortopédicos, en aplicaciones dentales o como adhesivos biológicos[28].

Ya en la década de los 90 surge la tercera generación de materiales poliméricos que combinan las propiedades bioactivas y de biodegradabilidad de los materiales de la segunda generación, estos materiales de la tercera generación tienen como objetivo que consiste en que una vez implantados, ayuden a la generación del tejido u órgano a reparar o sustituir de esta manera surge la *ingeniería de tejidos*, que constituye una disciplina relativamente nueva y un campo de investigación y desarrollo interdisciplinario que aplica los conocimientos de la bioingeniería, ciencias de la vida, química, física y biología para resolver problemas clínicos y quirúrgicos asociados, se basa en la preparación de tejidos u órganos vivos en procesos de reparación y reemplazo usando células que se multiplican en matrices extracelulares de naturaleza polimérica de origen natural o sintético. Las especies implicadas en el desarrollo de dispositivos que permitan y estimulen o favorezcan la reparación o restauración de un órgano o tejido, mediante estrategias que emplean como medio algún sistemas poliméricos ya sea de origen natural o sintético, los requisitos de los polímeros biodegradables en ingeniería de tejidos, además de ser específicos para cada tipo de aplicación, debe de ser: factible para su fabricación o manufacturación en término de cantidad y precio; capaces de ser transformados en el soporte polimérico diseñado; las propiedades mecánicas que en general son a corto plazo, no han de interferir con la función a largo plazo, los productos de degradación no han de ser tóxicos tanto a nivel local como sistémico, y por último , los polímeros han de ser compatibles con la liberación controlada de compuestos bioactivos como fármacos o factores de crecimiento[29]. Los polímeros biodegradables más usados actualmente en ingeniería de tejidos son algunos expuestos anteriormente en la segunda generación de materiales. A continuación se exponen algunos sistemas poliméricos que hasta el momento son los más destacados en este campo:

Colágeno: Hay que destacar la obtención y comercialización de pieles artificiales a base de colágeno entrecruzado con glutaraldehído, y sembrado “in vitro” con fibroblastos y queratinocitos de células de un paciente la que posteriormente se le implantará una forma de membrana. En pocas semanas, tres o cuatro, es posible disponer de una superficie de este sistema con multiplicación celular suficiente para conseguir una buena regeneración epidérmica. El resultado de todo el proceso es una piel semisintética, con los ingredientes celulares adecuados a cada paciente para conseguir una regeneración del tejido sin recurrir a injertos. Este producto existe comercialmente con el nombre de Apligraf[25].

Proteínas: Mediante la utilización de técnicas de ingeniería genética y de fermentación, este tipo de material se puede utilizar en forma de fibra, como recubrimientos o coextruidos con otro polímero para conseguir sistemas de malla tejida o trenzada que puedan ser utilizadas como soportes de regeneración tisular, con excelentes propiedades mecánicas y durante tiempos bastantes largos[25].

Polisacáridos: Los polisacáridos de carácter básicos proporcionan sistemas muy utilizados por el organismo humano para diferentes funciones y pueden ser susceptibles de modificaciones muy interesantes. Los glicosaminoglicanos, en virtud de su elevada capacidad de hidratación y naturaleza ramificada, constituyen uno de los elementos tisulares principales para disipar cargas y proporcionar resistencia a la fricción. Por su gran importancia en los procesos biodinámicos, el propio ácido hialurónico, el sulfato de condroitina, la quitina y el quitosan se modifican químicamente para conseguir propiedades mecánicas aceptables y controlar su velocidad de degradación. Polisacáridos de carácter ácidos tales como la carboximetilcelulosa, carboximetilquitina y carboximetilalmidón, han sido modificados por diferentes técnicas para aprovechar su carácter

biodegradable y su excelente biocompatibilidad, y poder ser utilizados con eficiencia como soportes de elementos biológicamente activos[25].

2.3 Polisacáridos (carbohidratos).

Los polisacáridos o también conocidos como carbohidratos son polímeros cuyas unidades repetitivas son azúcares. Los carbohidratos son compuestos formados por carbono, hidrógeno y oxígeno, estos dos últimos en la misma proporción que en el agua, es decir, dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Su fórmula empírica es $(CH_2O)_n$ y son las fuentes más importantes de energía en los organismos. Tal vez el carbohidrato más conocido sea la sacarosa, con fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$, pues es el azúcar que utilizamos comúnmente en las comidas y es un disacárido que está formada por dos moléculas, la glucosa y la fructosa, que se unen por condensación, con la eliminación de una molécula de agua, ver figura 2.7.

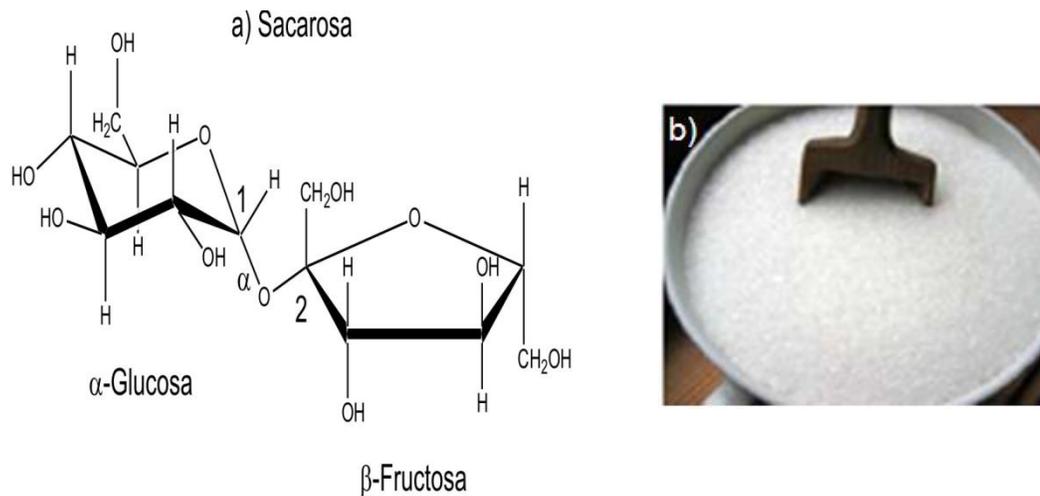


Figura 2.7. Azúcar de mesa. a) Fórmula de este compuesto. La sacarosa, que químicamente es un disacárido consta de dos anillos: el de seis carbonos se conoce como glucosa y el de cinco como fructosa, b) Cristales.

Otros disacárido ampliamente conocido es la lactosa, que se encuentra en la leche, y la maltosa, producto de la cebada. Por otra parte, la celulosa y el almidón son polisacáridos de la glucosa, donde el prefijo *poli-* sí representa a una multitud de moléculas de glucosa que se unen por condensación. La

masa molecular de la celulosa es de cerca de 400 000 uma, mientras que el almidón puede alcanzar varios millones[30].

La celulosa es la sustancia orgánica más abundante en la tierra, y únicamente algunas bacterias pueden digerirlas, como las que se encuentran en el sistema digestivo de las termitas. Por otro lado, una gran cantidad de seres vivos digieren el almidón, que es abundante en cereales y tubérculos, como el maíz y las papas. Se le utiliza ampliamente como relleno en medicinas en formas de pastillas y también como cápsulas. La mayor diferencia estructural entre la celulosa y el almidón es la manera como se unen las moléculas de glucosa a través de uno de sus grupos $-OH$, ver figura 2.8.

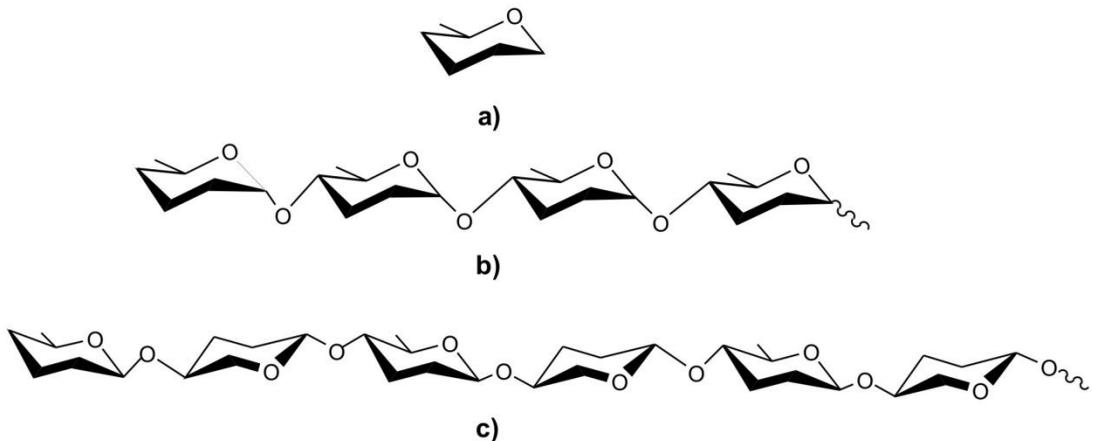


Figura 2.8. a) Se muestra la molécula de la glucosa, en b) se muestra la molécula del almidón y finalmente c) la de la celulosa.

Esta diferencia puede parecer mínima, pero el resultado es significativo.

- En la celulosa, las moléculas de la glucosa están colocadas en la línea recta y los enlaces por puentes de hidrogeno entre cadenas vecinas dando lugar a estructuras relativamente rígidas, en las que hay poca posibilidad de que penetren moléculas de agua. Al ser un polímero lineal, resulta óptimo para construir microfibrillas, a partir de las cuales se forman todas las estructuras vegetales (tallos, hojas y raíz).

- Por el contrario, en el almidón las cadenas adquieren una configuración espiral, que hace al polisacárido menos rígido. Existe un menor número de enlaces por puentes de hidrógeno, así que el agua puede penetrar más fácilmente entre las cadenas [25].

2.3.1 Celulosa.

La celulosa es el polisacárido estructural de todo el reino vegetal por ser considerado el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y constituir una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de forma continua mediante la fotosíntesis, esta se encuentra en las frutas, las hortalizas y los cereales, madera y algodón etc., y además de ser un polímero renovable tiene propiedades de ser biodegradable y biocompatible[31]. La celulosa es un homopolisacárido (compuesto por un solo tipo de monosacárido, los monosacárido son azúcares simples) lineal que está formada por unidades de D-glucopiranososa (llamadas unidades de anhidroglucosa) que están unidas entre sí por enlaces glicosídicos $\beta(1\rightarrow4)$, pero desde punto de vista estereoquímico, es la celobiosa la unidad que se repite (ver figura 2.9) [32].

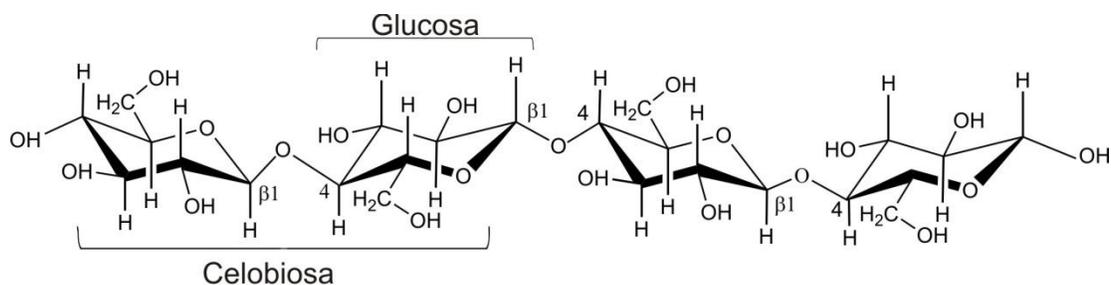


Figura 2.9. Estructura molecular de la celulosa.

Los tres grupos hidroxilos presentes en su estructura, uno primario en posición C6 y dos secundarios en las posiciones C2 y C3, dan lugar a una red estable de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares que determinan el comportamiento físico y químico del polímero [25].

Estudios de IR y de difracción de rayos X han revelado que la celulosa está organizada principalmente en cristalitas o micelas cristalinas junto con

regiones amorfas de bajo grado de orden. El análisis de rayos X muestra que la celulosa nativa I presenta una unidad celular monoclinica que se destruye por hinchamiento en bases fuertes. El grado de cristalinidad, que está inversamente relacionado con la accesibilidad química, se ha estimado en un 70% para la celulosa nativa, en un 50% para la celulosa mercerizada y en un 40% para la celulosa regenerada. Debido al alto grado de organización de enlaces de hidrógeno en las regiones cristalinas, el agua no puede penetrar o romper estas regiones. Sin embargo, las bases fuertes y otras sustancias químicas pueden hinchar el polímero y en algunas ocasiones romper completamente la estructura micelar de la celulosa natural. El estudio de los complejos resultantes de la interacción de la celulosa con hidróxido de sodio ha demostrado que este álcali-celulosa no retorna a la estructura de la celulosa nativa I después del lavado y secado, sino que se convierten en una celulosa termodinámicamente más estable, denominada celulosa II. Otras modificaciones cristalinas de la celulosa, incluye la celulosa III, que se obtiene por tratamiento de las formas I o II con amoniaco o aminas orgánicas y la celulosa IV, derivada de las formas I y II por tratamiento con calor.

El hinchamiento de la celulosa en agua y otros líquidos reduce la cristalinidad e incrementa su accesibilidad. El ataque de la celulosa por los agentes de hinchamiento se puede dividir en dos categorías: a) hinchamiento intercristalino provocado por la penetración de las regiones amorfas situadas entre las micelas cristalinas e b) hinchamiento intracristalino causado por la penetración y ruptura de la región microcristalina de la celulosa. La capacidad de hinchamiento aumenta en el orden: disolventes orgánicos < agua < sales < ácidos < bases.

La solubilidad de la celulosa ha sido históricamente un serio problema debido a su carácter polar y cristalino. Afortunadamente, en la actualidad se dispone de nuevos sistemas disolventes adecuados. Estos sistemas, en principio, se pueden clasificar en función de las interacciones que tienen lugar entre las moléculas del disolvente y los grupos hidroxilo de la celulosa. De acuerdo

con ello, se distinguen sistemas disolventes con y sin derivación. Los disolventes con derivación actúan químicamente, de forma que el proceso de disolución del polímero viene acompañado de la formación de enlaces covalentes débiles entre el disolvente y la celulosa dando lugar a un derivado intermedio de celulosa (éteres o ésteres de celulosa)[25].

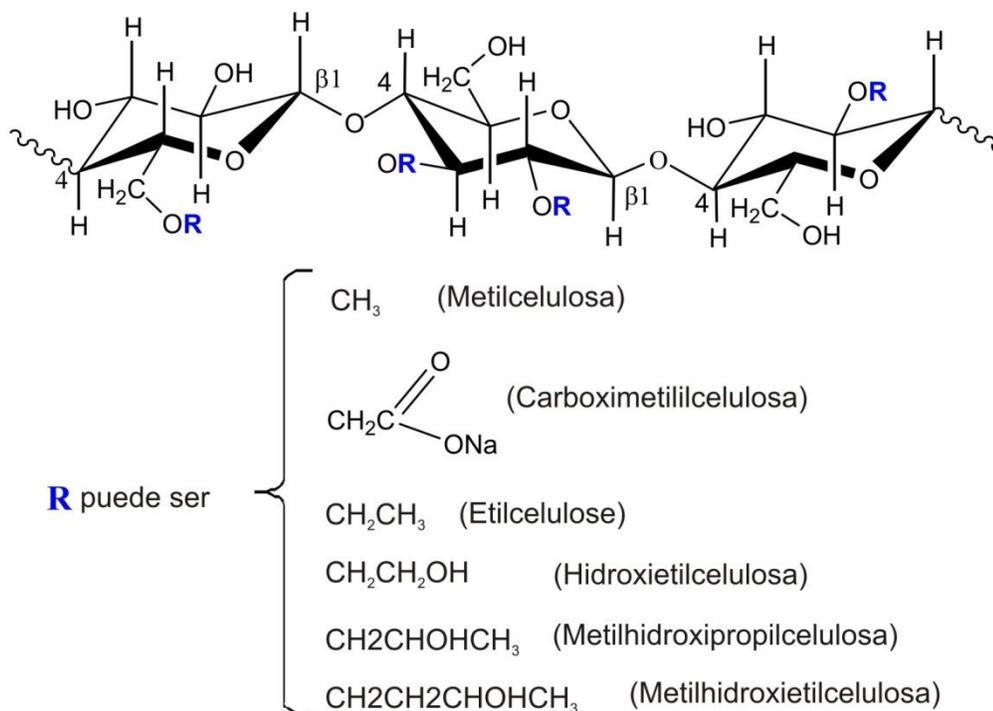
2.3.1.1 Derivados de la celulosa.

Los derivados de celulosa constituyen los polímeros más utilizados en la industria cosmética, alimenticia, farmacéutica, textiles, materiales de la construcción, papel y la agricultura, debido a la funcionalidad de estos polímeros como lo es el control reológico, es decir, modulación del comportamiento del flujo, retención de agua, comportamiento como suspensión coloidal, formación de película, lubricación y gelificación. De los ésteres orgánicos de celulosa, los acetatos son desde un punto de vista industrial los más interesantes debido a amplia aplicación como fibras, plásticos, láminas, filmes y lacas. Mas sin embargo su utilidad está condicionada por su sensibilidad a la humedad, compatibilidad limitada con otras resinas y temperaturas relativamente altas de procesado. Ésteres de celulosa conteniendo acetato y propionato o butirato se producen en cantidades importantes a escala industrial, encontrando aplicación en láminas, plásticos moldeados y filmes.

El nitrato de celulosa es el éster inorgánico más importante a escala industrial. Se trata del derivado más antiguo de la celulosa, preparándose por primera vez en 1833 con aplicación como explosivo militar. Actualmente su principal uso se dirige a lacas protectoras y decorativas en las industrias del automóvil y del mueble. Los derivados sulfato y fosfato presentan propiedades de retardación a la llama y de intercambio iónico.

Por otro lado, los éteres de celulosa constituyen un tipo de derivados solubles en agua con aplicación como espesantes, agentes de control de flujo, auxiliares de suspensión, coloides protectores, formadores de filmes,

etc., en una diversidad de industrias como las de la cosmética, pinturas, alimentación, papel, textil, farmacéutica, etc. Aunque se ha sintetizado una amplia diversidad de éteres de celulosa, solo algunos de ellos han alcanzado importancia comercial. De los derivados solubles en agua se pueden destacar la carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietil celulosa (HEC), y metilcelulosa (MC), y de los derivados totalmente solubles en disolventes orgánicos la etil celulosa y la etilhidroxietil celulosa, que se producen en cantidades relativamente pequeñas en comparación con los derivados solubles en agua [33]. De los derivados de la celulosa es la carboximetilcelulosa la más importante en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica, y papelera[34], se trata de un polielectrólito aniónico preparado mediante reacciones de álcali celulosa con cloroacetato sódico, existiendo comercialmente una diversidad de tipos que varían en el grado de sustitución, viscosidad y tamaño de película y encuentran aplicación en detergente, textiles, papel, farmacia y pinturas [35].



como sustituyente solo o en combinaciones

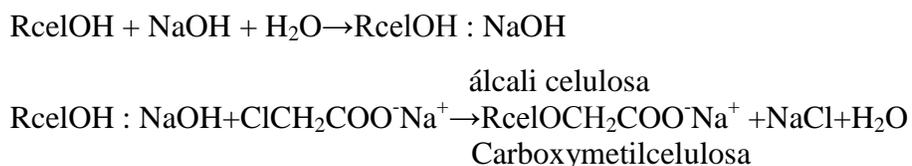
Figura 2.10. Estructura idealizada de un éter de celulosa.

En la figura 2.10 se muestra una estructura idealizada de un éter de celulosa, donde los grupos R pueden ser presentados individualmente o combinaciones de grupos sustituyentes. Cada anillo de β -anhidroglucosa lleva tres grupos OH en las posiciones C2, C3 y C6, que son químicamente activas. La distribución de los sustitutos introducidos sobre la cadena del polímero es determinada en gran parte por la reactividad relativa de estos tres grupos de OH. De la naturaleza química, la cantidad y la distribución de los grupos sustituyentes dependen propiedades como la solubilidad, características de la superficie y biodegradabilidad [36].

Un importante parámetro es el grado de sustitución (DS), que se define por el número promedio de grupos hidroxilos sustituidos por una unidad de anhidroglucosa, y como se mencionó anteriormente cada unidad de anhidroglucosa dispone de tres grupos hidroxilo, el valor máximo del grado de sustitución es igual a tres, los valores de DS son valores medios, sin poner importancia en la distribución formal de los sustituyentes en o entre las cadenas del polímero, además otro factor importante es que estos materiales no presentan factores adversos toxicológicos en el medio ambiente[35].

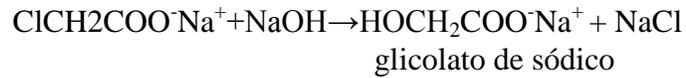
2.3.1.2 Carboximetilcelulosa, (CMC).

La CMC es conocida también como goma de celulosa o éter de celulosa aniónica[37] y se sintetiza partir de la reacción de cloro acetato de sodio con álcali celulosa



En la reacción de álcali celulosa con clorato de sodio se consume sosa para formar cloruro de sodio[15]. Por esta razón es necesario adicionar inicialmente un exceso de álcali o bien reposarlo en etapas posteriores de

reacción. Además existe una reacción secundaria en la que se forma glicolato de sodio como subproducto.



La CMC es un derivado de la celulosa con grupos carboximetilo de sodio enlazados a grupos hidroxilos de la unida β -anhidroglicosa, ver figura 2.11.

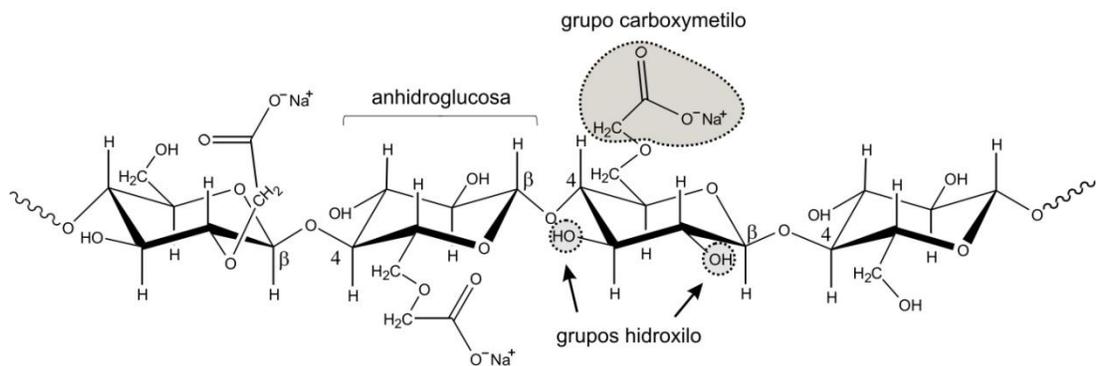


Figura 2.11. Un segmento representativo de la cadena polimérica de la carboximetilcelulosa, (CMC).

Debido a su estructura química, la CMC puede formar enlaces de coordinación con iones divalentes sin que pierda su habilidad de procesamiento [38, 39]. Para varias aplicaciones tecnológicas el grado de sustitución, DS de la CMC debe ser menor de 3, porque en estos casos la CMC tiene una buena solubilidad en agua fría como en agua caliente, gran retención de agua, gran resistencia química a los aceites, grasas y solventes orgánicos y un cierto grado adhesivo y capacidad de formar películas, ver tabla 2.2 [15].

Tabla 2.2. Principales aplicaciones tecnológicas de la CMC de acuerdo a sus propiedades.

Aplicaciones	Dispersante	Coloide protector	Retenedor de agua	Espesante	Formador de películas
Pinturas basadas en agua.	+	+	+	+	+
Productos para la construcción.	+		+	+	
Adhesivos para papel tapiz.				+	+
Recubrimientos de papeles.	+	+		+	+
Detergentes.		+		+	
Emulsiones.		+		+	
Cerámica.	+	+	+	+	+
Tabaco.					+
Cosméticos y farmacéuticos.	+	+	+	+	
Productos alimenticios.		+	+	+	+
Productos químicos en campos petroleros.		+	+	+	

Estas características y su no toxicidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad dependiendo el grado de pureza de la misma[14], ver tabla 2.3[40], han hecho que la CMC se produzca en grandes cantidades a nivel mundial para su aplicación en detergentes, en la industria petrolera, papelera y además es utilizado como aditivo alimenticio[41].

Tabla 2.3. Aplicaciones de la CMC de acuerdo al grado de pureza.

Grados	Pureza	DS	Viscosidad mPa-s 2% sol	Aplicaciones
Cruda	60 – 80 %	0.4 – 0.9	10 – 250	Detergentes, papel y en pozos petroleros.
Refinada	97% mínimo	0.6 – 0.8	10 – 10000	Papel, pinturas, adhesivos, cerámicas y textiles.
Pura	99.5% mínimo	0.6 – 1.2	90 – 10000	Alimentos, bebidas, helados, Farmacéutica, Cosméticos, Artículos de higiene.

2.4 Nanotecnología.

2.4.1 Introducción a la nanotecnología.

En las últimas décadas, nuevos términos con el prefijo “nano” se ha difundido de manera acelerada dentro del vocabulario del mundo científico, como por ejemplo se podría mencionar algunos términos: nanopartícula[12], nanoestructura[42], nanotecnología[43], “nanocluster”[44] y así sucesivamente, aunque también se podría incluir los fulerenos nanotubos y el grafeno[45], puntos cuánticos[46], materiales donde al menos, una de sus dimensiones es del orden de los nanómetros. El interés en estos materiales es debido a que estos presentan propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas que no están presentes en su contraparte macroscópica, esto debido a que se encuentra a una escala nanométrica alcanzando así un tamaño crítico, donde ocurre el llamado “confinamiento”. Por ejemplo en caso de los semiconductores, el confinamiento es el resultado del movimiento electrónico a una longitud de escala, que es comparable, o menor que la longitud de escala que caracteriza al movimiento electrónico en el material semiconductor a granel “bulk” (llamado el radio de Bohr del electrón, que es generalmente algunos nanómetros). O también en el caso donde el tamaño del sistema es comparable a la longitud de onda del electrón de-Broglie[47].

De esta manera el prefijo nano en la palabra nanotecnología y en otras significa una milmillonésima (1×10^{-9}). La nanotecnología trata de las diferentes estructuras de la materia con dimensiones del orden de una milmillonésima parte del metro y se basa en reconocer que las partículas con tamaños inferiores a 100 nanómetros confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las estructuras que con ellas se construyan[48]. Así, por ejemplo, se ha observado que las estructuras electrónicas, la conductividad, la temperatura de fusión y las propiedades mecánicas varían cuando las partículas alcanzan tamaños inferiores a cierto valor crítico. El estudio de estos materiales nanométricos ofrecen enormes potenciales que

contribuirán a avances significativos en amplias y variadas áreas tecnológicas, que van desde producir materiales más resistentes, ligeros hasta la reducción del tiempo de transporte de un fármaco nanoestructurado en el sistema circulatorio del cuerpo humano, desde el incremento de la capacidad de almacenamiento de las cintas magnéticas hasta suministrar procesadores más veloces en respuesta, para las computadoras. Pero realmente la nanotecnología se remonta desde el siglo IV (a.C), los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían metales nanométricos. En el Museo Británico de Londres se puede ver un utensilio de ese período, llamado *la copa de Licurgo*, ver figura 2.12.



Figura 2.12. Color cambiante de la copa de Licurgo.

La copa, que representa la muerte del rey Licurgo, está hecha de vidrio de sosa y cal que contiene nanopartículas de oro y plata. El color de la copa varía de verde a rojo intenso cuando se le introduce una fuente luminosa en el interior, también la gran variedad de bellos colores de las vidrieras de las catedrales medievales se debe a la presencia de nanopartículas metálicas en el vidrio. Sin embargo no es hasta 1960, cuando Richard Feynman presentó una conferencia visionaria en una reunión de la Sociedad Americana de Física donde especuló sobre las posibilidades y potencialidades de los materiales nanométricos[2]. Entre los materiales nanométricos que se han obtenido durante los últimos años se encuentran partículas, fibras, tubos y películas. Las nanofibras de polímero pueden ser utilizadas como matrices

para el desarrollo de órganos o tejidos artificiales también tiene aplicación en filtros para quitar agentes contaminantes del aire o líquido y como sensores, etc. [49]. El gran número de aplicaciones de los nanotubos de carbón así como del grafeno[50] se debe a sus notables propiedades tales como: su conductividad térmica y eléctrica, su resistencia mecánica etc., teniendo así aplicación en sensores, transistores y actuadores[51]. Además, las partículas inorgánicas semiconductoras como el ZnO, ZnS y CdSe de tamaño nanométrico se han utilizado en la optoelectrónica en la fabricación de láseres, leds, etc., así como también teniendo aplicación en la fotocatalisis[52, 53]. También, se han sintetizado partículas de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, las cuales presentan propiedades magnéticas muy interesantes y se han utilizado en ferrofluidos para aplicaciones médicas, o para la grabación magnética de alta densidad[54]. Quedando claro que el uso de nanomateriales aumenta el tiempo de respuesta, la eficiencia y sensibilidad en los dispositivos o aplicaciones en donde sean utilizados. Además de los materiales mencionados, también se encuentran aquellos que son reforzados con una segunda fase para dar lugar a la formación de Materiales Nanoestructurados o Nanocompuestos [55], esto se discutirá en la siguiente sección.

2.5 Materiales nanoestructurados (nanocompuestos).

Una de las principales metas que tiene la nanociencia (estudio de los sistemas cuyo tamaño es de una magnitud del orden de algunas decenas de nanómetros) es la síntesis de materiales nanoestructurados polifuncionales. Lo anterior como una consecuencia de que los materiales convencionales (metales, cerámicos y plásticos), no pueden cumplir con las exigencias de las nuevas tecnologías que buscan resolver una gran diversidad de problemáticas, principalmente en materia de energía que aquejan o deterioran de manera progresiva nuestro medio ambiente[56]. La búsqueda de materiales polifuncionales por parte de la comunidad científica, ha llevado al perfeccionamiento del proceso de combinar dos o más materiales 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 [57]. Para estos polímeros reforzados, por lo general las fibras inorgánicas son de un tamaño que pueden 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[57]. La disminución del tamaño de las fibras inorgánicas dispersas en el material polimérico, se traduce en un mejor reforzamiento de las propiedades mecánicas, esto se refleja a nivel macroscópico en la obtención de un material más homogéneo. Hoy en día es posible combinar materiales en donde la fase dispersa tenga un tamaño promedio del orden de los nanómetros, generándose con esto una gran familia de materiales compuestos nanoestructurados. Cuando los materiales a combinar, al menos uno de ellos es orgánico y el resto inorgánico o viceversa, a este nuevo material se le identifica como material híbrido. Por lo general, es la matriz la que es de tipo orgánico y la fase dispersa es la parte inorgánica[48]. Esta fase dispersa puede tener forma de partícula, barba “whisker”, fibras, laminillas, etc.

A modo de ejemplo de estos materiales híbridos podemos mencionar las fibras de polímero con nanopartículas inorgánicas sintetizadas por medio de electrohilado [49], o el reforzamiento de un polímero con nanopartículas, fibras o arcillas, también podríamos mencionar nanopartículas inmersas en una matriz de silica mediante el proceso sol-gel[58].

Los materiales híbridos se pueden dividir en dos categorías dependiendo de las posibles interacciones que existan entre el material orgánico y el inorgánico. Los materiales híbridos de clase I son aquellos que muestran interacciones del tipo de Fuerzas de van der Waals, puentes de hidrogeno e

interacciones electrostáticas, mientras que los materiales híbridos de la clase II son aquellos en los cuales además de presentarse las fuerzas de interacción que caracterizan a los de clase I también se presentan interacciones de tipo covalente entre ambos materiales[59].

2.5.1 Nanocompuestos poliméricos magnéticos.

En los últimos años, los trabajos de investigación en el área de polímeros no solamente se han abocado a mejorar la propiedades que por naturaleza tienen estos materiales (propiedades mecánicas y como aislante eléctrico), sino también se busca que tengan otras propiedades adicionales a estas, es decir que sean polifuncionales, un ejemplo es el caso de polímeros que respondan a la aplicación de un campo magnético[1], o bien que también puedan conducir la electricidad, sin perder sus propiedades de aislante térmico. Para lograr tales objetivos, una alternativa importante es el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados. Bajo este contexto podemos decir que debido a sus propiedades, su bajo costo, y a sus grupos funcionales, las matrices poliméricas han sido utilizadas como estabilizadores de nanopartículas. Esto ha dado origen a la síntesis de nanopartículas magnéticas que pueden ser dispersadas y estabilizadas en una matriz polimérica, obteniéndose como resultado lo que se conoce como nanocompuestos poliméricos magnéticos. Bajo estas condiciones un material polimérico desarrolla las siguientes funciones:

- Una plantilla para controlar el tamaño, forma y obtener una buena dispersión de las nanopartículas, esto debido a los grupos funcionales que poseen los polímeros.
- Una capa protectora del medio ambiente que actúa como un aislador.
- Un componente funcional, dotando a la fase dispersa de propiedades, ópticas, magnéticas, químicas y de procesabilidad, dando como resultado un material con nuevas propiedades debido a la interacción de ambas fases.

Entonces, debido a esto, se han desarrollado una gran variedad de métodos de síntesis basados en el mecanismo de precipitación y en alternativas propuestas para controlar el tamaño de partícula. Estos métodos o síntesis se pueden clasificar en in-situ y ex-situ[12].

En los métodos conocidos como in-situ, la ruta de síntesis se realizan de una manera tal que se puedan controlar los tamaños de las partículas sintetizadas y evitar su aglomeración. Esto último es importante para obtener una distribución homogénea de la fase dispersa en la matriz polimérica. Para esto es necesario primeramente mezclar los precursores inorgánicos en la matriz, pudiéndose llevar a cabo esta etapa de varias maneras, entre las cuales tenemos:

- Absorción de iones metálicos en una resina de intercambio iónico o en geles poliméricos.
- Disolución de los precursores en una solución polimérica.
- Deposición de los precursores en un polímero poroso, por métodos químicos, electroquímicos o de vapor.

Para el caso particular, de la síntesis de nanocompuestos poliméricos magnéticos, uno de los métodos más comunes de preparación in-situ, es aquel en el que se obtienen nanopartículas de óxido de hierro en una matriz polimérica. Para esto es necesario que la matriz posea grupos funcionales capaces de formar enlaces de coordinación con los iones metálicos de las sales precursoras, una vez que los iones metálicos interaccionan con la matriz polimérica, se lleva a cabo la oxidación de los mismos para formar las nanopartículas. Se han reportado la síntesis de nanocompuestos de óxido de hierro por hidrólisis de sales de hierro en resinas de poliestireno sulfonado[3], desde entonces, este método ha sido ampliamente utilizado, no solo por las características de los materiales finales sino también por la sencillez del procedimiento. También se ha sintetizado nanopartículas metálicas de Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, a partir de soluciones de precursores metálicos en polímeros como polietileno,

polipropileno, poliamidas, policarbonatos, poli éter, siloxano, también hay mucho ejemplos de precipitación *in-situ* de óxidos de hierro en soluciones acuosas de polímeros, como por ejemplo Dextran, poli(acetato de vinilo) PVA [60], poli etilen glicol, alginatos[13], quitosan[61, 62] una particularidad de estos últimos materiales poliméricos es que son biocompatibles.

Por otra parte en los métodos catalogados como *ex situ*, se le incorpora al polímero partículas inorgánicas previamente formadas, moliéndolas y mezclándolas con el polímero [60], una característica en común de este método es que las nanopartículas no se distribuyen homogéneamente dentro de la matriz por lo que trae como consecuencia la formaciones de aglomerados, por lo que la distribución de tamaños no puede ser controlada, también cabe mencionar que se han utilizado otras matrices para estabilizar nanopartículas, como por ejemplo matrices inorgánicas que podrían ser: Zeolitas, estos materiales son silicatos cristalinos con poros intrínsecos con formas bien definidas, estos poros son lo suficientemente grandes como para albergar nanopartículas por medio de interacciones débiles del tipo van der Waal con la zeolita, en la figura 2.13, se muestra un esquema de una estructura de zeolita, como se mencionó estos materiales se pueden utilizar como matrices para el confinamiento de nanopartículas de carácter magnético o de otro tipo [2].

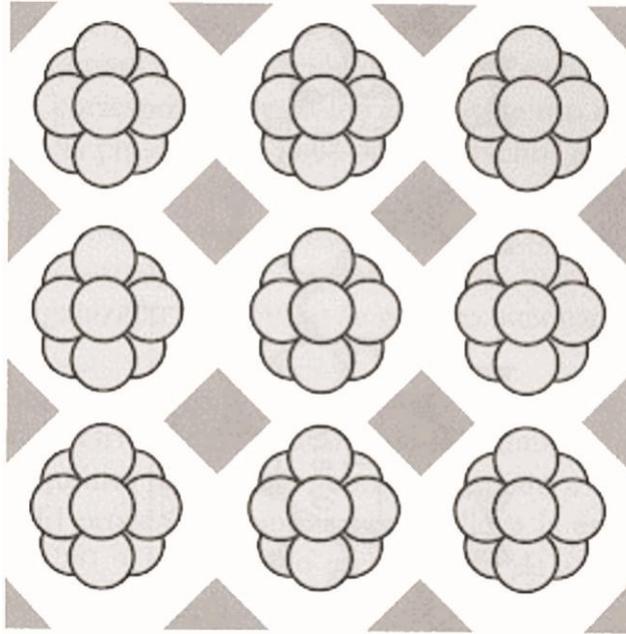


Figura 2.13. Representación esquemática de un ensamblaje de nanopartículas en poros de zeolita.

Con frecuencia se utiliza como matriz la faujasita $(\text{Na,Ca})(\text{Al}_2\text{Si})\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, es un tipo de zeolita con cavidades de un diámetro de 1.3 nm y conectados por canales con un diámetro de 0.8 nm, [47], aparte de las zeolitas se encuentran otros materiales porosos como los aluminosilicatos que se ha utilizado para estabilizar nanopartículas de maghemita de 6nm, también se ha utilizado la sílice meso porosa para sintetizar nano partículas magnéticas[63]. Finalmente podríamos decir que un nanocompósito polimérico magnético puede ser definido como un material compuesto de una fase magnética inorgánica en forma de partícula, con al menos una dimensión en el rango de los nanómetros (1- 100 nm) que además esta embebida en una matriz polimérica. Para poder describir algunas generalidades de los nanocompósitos magnéticos, primero se presentará una introducción al magnetismo y el comportamiento magnético, posteriormente los métodos de síntesis y aplicaciones de estos materiales.

2.5.1.1 Introducción al magnetismo y comportamientos magnéticos.

El magnetismo se manifiesta comúnmente como una serie de fenómenos de atracción o repulsión entre aquellos cuerpos que se caracterizan por presentar un momento dipolar magnético. La naturaleza de esta fuerza magnética es diferente a la fuerza de tipo gravitacional la cual es función de las masas de los cuerpos en cuestión y a la fuerza de tipo eléctrico que caracteriza a las cargas eléctricas en “reposo”. La manifestación macroscópica más común del fenómeno del magnetismo, son los materiales conocidos como imanes. Un imán consta de dos polos, denominados polo norte y polo sur. Es importante mencionar, que los polos no son algún tipo de material, sino más bien un concepto utilizado para describir a los imanes. Los polos iguales se repelen y los polos distintos se atraen. Aunque algunas teorías científicas prevén la existencia de un monopolo magnético, hasta la fecha no existe evidencia experimental de la existencia de polos aislados, y por lo tanto, si un imán se rompe en dos partes, se forman dos nuevos imanes, cada uno con su polo norte y su polo sur, aunque la fuerza de atracción del imán disminuye. Entre ambos polos se crean líneas de fuerza, siendo estas líneas cerradas, por lo que en el interior del imán estas líneas también deben de ir de un polo al otro, ver figura 2.14.

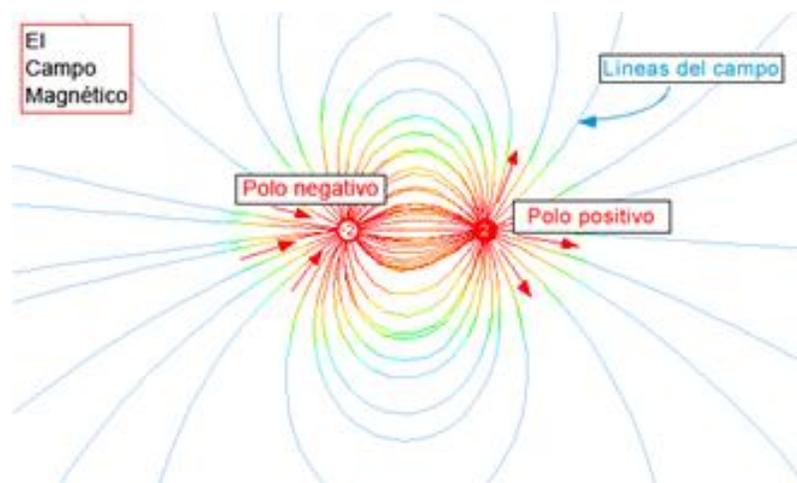


Figura 2.14. Líneas de fuerza entre los polos de un imán

La cantidad que caracteriza a un dipolo magnético es su momento dipolar magnético, \vec{m} , ya que es esta “cantidad vectorial” la que define al campo magnético, \vec{B} , que produce un imán. Entonces si conocemos el campo magnético de un dipolo, conocemos también su momento magnético. En el modelo de Gilbert, ver figura 2.15, cada dipolo magnético está formado por un polo norte (manantial de campo magnético) y un polo sur (sumidero), tal y como se representa en la figura 2.15. Entonces, de acuerdo con el modelo de Gilbert \vec{m} se representa con una flecha que va de sur a norte (en el interior del imán), la dirección de esta flecha es la dirección del vector \vec{m} .

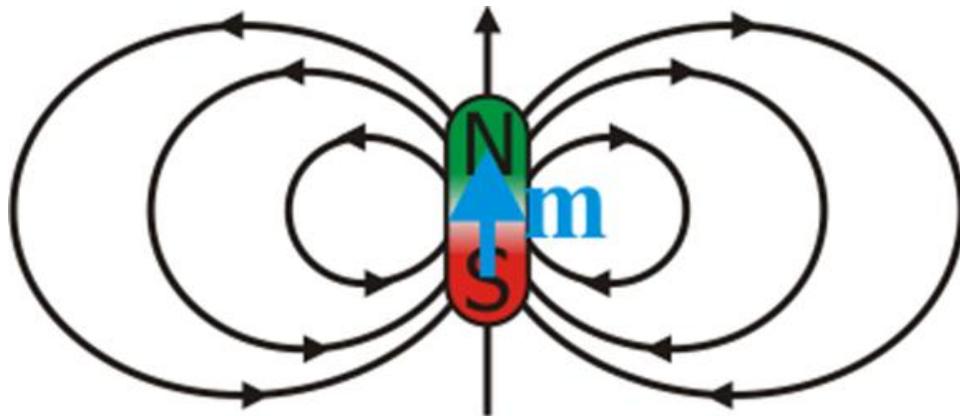


Figura 2.15. Modelo de Gilbert que representa a un dipolo magnético (imán), \vec{m} es un vector que representa el momento magnético del imán.

Cuando un dipolo magnético como el de la figura 2.15, cuyo momento magnético es, \vec{m} , se encuentra bajo la influencia de un campo magnético externo, \vec{H}_{ext} , se ejerce una fuerza definida por la siguiente expresión matemática.

$$\vec{F} = \nabla(\vec{m} \cdot \vec{H}_{ext}) \quad (3)$$

Cuando \vec{H}_{ext} es uniforme, de acuerdo con la ecuación anterior, la fuerza resultante que ejerce sobre el dipolo magnético es nula. Sin embargo, hay un momento de giro o torque, el cual está definido por la siguiente ecuación.

$$\vec{\tau} = -\vec{m} \times \vec{H}_{ext} \quad (4)$$

Este torque tiende a orientar el dipolo o imán en la dirección que tiene el \vec{H}_{ext} . Una vez orientado el imán este se encuentra en equilibrio con \vec{H}_{ext} ahora si desplazamos el dipolo un ángulo θ respecto de la posición de equilibrio, éste oscilará en torno a dicha posición debido al momento restaurador de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$|\vec{\tau}| = -|\vec{m}| |\vec{H}_{ext}| \text{sen}\theta \quad (5)$$

De hecho la definición más común de \vec{m} , que encontramos en la literatura es en base a la relación matemática que existe entre el torque, $\vec{\tau}$, y \vec{H}_{ext} .

Es importante resaltar, que el dipolo magnético por sí mismo también genera un campo magnético \vec{B} que como se mencionó anteriormente es función de \vec{m} . Para un dipolo de momento magnético, \vec{m} , situado en el origen de las coordenadas, el campo magnético, \vec{B} , que genera está definido mediante la siguiente expresión matemática.

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{m}}{r^5} \quad (6)$$

En donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, conocida también como constante magnética, y su magnitud es de $4\pi \times 10^{-7} \text{NA}^{-2}$.

De lo anterior podemos establecer que la propiedad que caracteriza a un dipolo magnético es su momento, \vec{m} , por lo tanto es importante remarcar que \vec{m} no solamente es una propiedad intrínseca de los imanes, sino que también puede provenir de una corriente eléctrica localizada, o bien estar asociada al espín de los electrones. Bajo este contexto, el modelo del dipolo de Ampere, considera que todos los dipolos magnéticos son pequeñas espiras de

corriente, la espira define una cara norte (de la que salen las líneas de campo magnético) y una cara sur (por la que entran), ver figura 2.16.

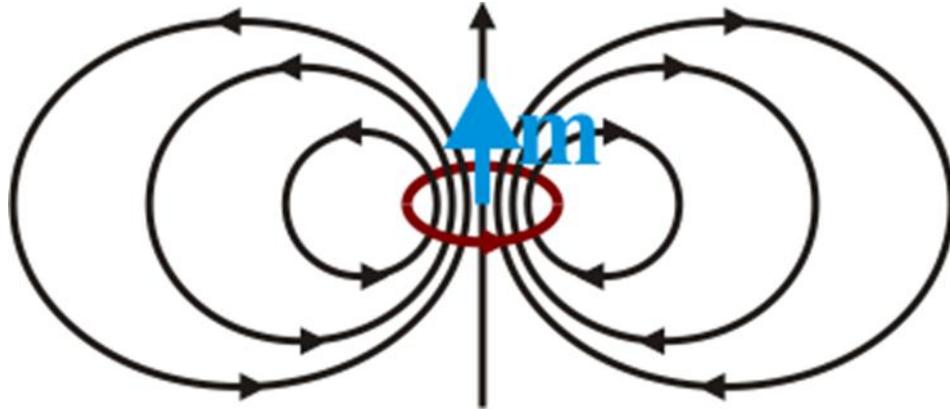


Figura 2.16. Modelo del dipolo de Ampere.

Aunque lo habitual es definir el dipolo magnético como una pequeña espira o distribución de corriente eléctrica, realmente lo que lo define es $\vec{B} = f(\vec{m})$. Para una espira como la de la figura 2.16, por la cual circula una corriente eléctrica I , el momento magnético se define mediante la siguiente expresión matemática.

$$\vec{m} = IS\vec{n} \quad (7)$$

Por otra parte, una partícula elemental, como el electrón, también produce un momento magnético y por lo tanto se debe considerar como un dipolo magnético aunque no sea una corriente eléctrica. Para este caso en particular el momento magnético es proporcional al espín, de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\vec{m} = g \frac{q}{2m} \vec{S} \quad (8)$$

Esta ecuación es exactamente la misma que la que se obtiene para el cálculo del momento magnético de una esfera en rotación, la única diferencia es la obtención de una constante de proporcionalidad llamada factor-g (que para un electrón vale aproximadamente 2). Esto hace que, aunque un electrón no

es una esfera rotante, se pueda hablar de su momento magnético como debido a su giro.

En base a que un electrón tiene un momento magnético, entonces cuando una carga eléctrica en movimiento, se desplaza en una zona donde existe un, \vec{H}_{ext} , además de los efectos regidos por la ley de Coulomb, se ve sometida a la acción de una fuerza de tipo magnético. Supongamos que una carga q_0 , que se desplaza a una velocidad \vec{v} , en el interior de un campo magnético \vec{H}_{ext} , este campo producirá una fuerza \vec{F} , que actúa sobre q_0 , de manera que podemos evaluar dicha fuerza mediante la expresión.

$$\vec{F} = q_0(\vec{v} \times \vec{H}_{ext}) \quad (9)$$

La fuerza definida por la ecuación anterior se conoce con el nombre de fuerza de Lorentz. Como esta fuerza es el resultado de un producto vectorial, será perpendicular al plano que generan los vectores \vec{v} y \vec{H}_{ext} . Al ser \vec{F} perpendicular a la velocidad de la carga, también lo es a su trayectoria, por lo cual dicha fuerza no realiza trabajo sobre la carga, en consecuencia no hay cambio de energía cinética, o lo que es lo mismo, no cambia el módulo de \vec{v} . La única acción que se origina, cuando la partícula entra en el campo magnético, es una variación de \vec{v} , manteniéndose constante su módulo. La figura 2.17, muestra la geometría que sigue el movimiento q_0 cuando está bajo la acción de \vec{H} . Tal y como se puede observar en la figura 2.17, el signo de la carga define la dirección de la fuerza producida (centrípeta); lo que a su vez define la dirección del movimiento que sigue q_0 y que tiene forma de circunferencia.

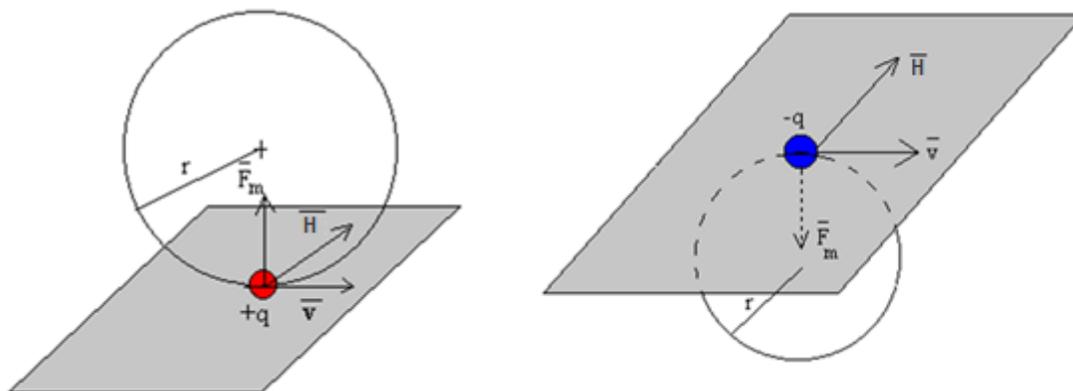


Figura 2.17. Esquema que muestra la dirección de la fuerza resultante cuando un electrón se mueve en una región del espacio influenciada por un campo magnético H .

En base a lo anteriormente expuesto podemos establecer que las fuerzas magnéticas son producidas por el movimiento de partículas cargadas eléctricamente, como por ejemplo electrones, lo que indica la estrecha relación entre la electricidad y el magnetismo. Bajo este contexto cada electrón (considerando que siempre está en movimiento) es por su naturaleza un pequeño imán.

Sin consideramos que los materiales están constituidos por átomos y estos a su vez están formados por partículas elementales, entre los cuales se tienen a los electrones, y que cada tipo de átomo está caracterizado por una estructura electrónica; entonces podemos establecer que la causa física del magnetismo en los cuerpos está asociada a los dipolos atómicos magnéticos. Los dipolos magnéticos en escala atómica, resultan de dos tipos diferentes del movimiento de electrones. El primero es el movimiento orbital del electrón sobre su núcleo atómico; este movimiento puede ser considerado como una corriente eléctrica de bucles, resultando en el momento dipolar magnético del orbital. La segunda, más fuerte, fuente de momento electrónico magnético, es debido a las propiedades cuánticas llamadas momento de spin del dipolo magnético (aunque la teoría mecánica cuántica actual dice que los electrones no giran físicamente, ni orbitan el núcleo). Entonces, el momento magnético de un átomo es la suma neta de todos los momentos magnéticos de los

electrones individuales, sin embargo por la tendencia de los dipolos magnéticos a oponerse entre ellos se reduce la energía neta. En un átomo los momentos magnéticos opuestos de algunos pares de electrones se cancelan entre ellos, ambos en un movimiento orbital y en momentos magnéticos de espín. Así, en el caso de un átomo con orbitales electrónicos o suborbitales electrónicos completamente llenos, el momento magnético normalmente se cancela completamente y solo los átomos con orbitales electrónicos semillenos tienen un momento magnético. En base a lo anterior se puede establecer que el momento magnético de un átomo y por ende su campo magnético dependerá del número de electrones impares (desapareados) que presente su estructura electrónica. Por lo tanto, la diferencia en la configuración de los electrones en varios elementos determina la naturaleza y magnitud de los momentos atómicos magnéticos, lo que a su vez determina la diferencia entre las propiedades magnéticas de varios materiales. Ordinariamente, innumerables electrones de un material están orientados (la orientación depende principalmente del spin) aleatoriamente en diferentes direcciones, esta aleatoriedad se refleja macroscópicamente en que la suma de los campos magnéticos asociados a cada electrón es nula. Sin embargo, en un imán casi todos los electrones tienden a orientarse en la misma dirección, por lo que la suma de los campos magnéticos no es nula, observándose una fuerza magnética grande o pequeña dependiendo del número de electrones que estén orientados. Entonces el comportamiento magnético para un material, no es más que la suma de los efectos magnéticos individuales de los electrones que constituyen a dicho material. En general el movimiento de los electrones no da lugar a un campo magnético en el material, pero en ciertas condiciones los movimientos pueden alinearse y producir un campo magnético total medible. Entonces podemos establecer, que el comportamiento magnético de un material depende de la estructura del material y particularmente de su configuración electrónica.

Debido a que en un material, es posible que la configuración electrónica de sus átomos pueda cambiar, sin necesidad de llevarse a cabo cambios estructurales en las redes cristalinas, o bien cambios conformacionales en las estructuras amorfas, entonces bajo la acción de un campo magnético externo se pueden presentar los siguientes fenómenos dependiendo de la naturaleza y estructura de los materiales en cuestión:

- La distribución de los electrones en cada átomo es tal, que se produce una anulación global de los momentos magnéticos. Sin embargo, si el material se introduce en un campo magnético externo, la sustancia adquiere una imantación débil (el momento magnético global deja de ser nulo) y en el sentido opuesto al campo externo. **Este fenómeno se conoce como diamagnetismo** y los materiales que lo presentan se denominan diamagnéticos. El fenómeno del diamagnetismo fue descubierto y nominado por primera vez en septiembre de 1845 por Michael Faraday cuando vio un trozo de bismuto que era repelido por un polo cualquiera de un imán; lo que indica que el campo externo del imán induce un dipolo magnético en el bismuto de sentido opuesto. Otros ejemplos de materiales diamagnéticos son la plata (Ag), el plomo (Pb), y el agua (H₂O) entre otros.
- La estructura electrónica de cada átomo es tal que no se presenta la anulación global de los momentos magnéticos atómicos, por lo que cada átomo actúa como un dipolo magnético con un momento permanente, y además cada dipolo es independiente de sus vecinos. Sin embargo, la orientación de dichos dipolos es, en general al azar, y el efecto global se anula, **este fenómeno se denomina paramagnetismo**, y los materiales que lo presentan se hacen llamar paramagnéticos. Si el material paramagnético se somete a la acción de un campo magnético externo, los campos magnéticos atómicos se alinean en el sentido del campo magnético externo, apareciendo en la sustancia un campo magnético global (que llamaremos campo

magnético inducido). Esto hace que una barra de material paramagnético suspendida libremente en el seno de un campo magnético externo se alinee con este. Los materiales paramagnéticos sufren el mismo tipo de atracción y repulsión que los imanes normales, cuando están sujetos a un campo magnético externo. Sin embargo, al retirar el campo magnético, la entropía destruye el alineamiento magnético inducido, que tampoco está favorecido energéticamente. Es decir, los materiales paramagnéticos son materiales atraídos por imanes, pero no se convierten en materiales permanentemente magnetizados. Ejemplo: aire, aluminio (Al), paladio (Pd), magnesio (Mg), Titanio, y (W) Wolframio entre otros.

- Cuando la estructura electrónica en cada átomo no produce la anulación del momento magnético atómico, y además la suma de los momentos magnéticos atómico tampoco se anula, por lo que en estos materiales presentan un momento magnético aunque no exista un campo magnético externo. El conjunto de dipolos magnéticos atómicos que presentan la misma alineación y que contribuyen al momento magnético global se denominan “dominios magnéticos”, y cuando se aplica un campo magnético externo, el tamaño de estos dominios aumenta hasta llegar a orientarse el total de dipolos magnéticos atómicos del material. Una vez que el campo magnético externo aplicado se elimina, los dominios magnéticos persisten, a los materiales que presentan este comportamiento se les conoce como **Ferromagnéticos**, ver figura 2.18. Es importante mencionar que este fenómeno se presenta por debajo de una determinada temperatura, denominada temperatura de Curie a temperaturas superiores a la temperatura de Curie, la agitación térmica destruye la alineación de los dipolos y los materiales Ferromagnéticos se transforman en Paramagnéticos. Ejemplos de materiales Ferromagnéticos: hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), acero suave.

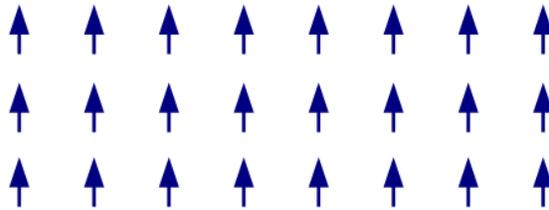


Figura 2.18. Ordenamiento ferromagnético.

Pero también existe el caso cuando los momentos atómicos están ordenados antiparalelamente con un momento magnético neto igual a cero por debajo de la temperatura de Néel (la temperatura de Néel es la temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales, pasando estos a comportarse como materiales paramagnéticos). Tales materiales son llamados antiferromagnéticos. El antiferromagnetismo es una propiedad de compuestos tales como: MnO, FeO, NiO, FeCl₂, MnSe y muchos otros compuestos.

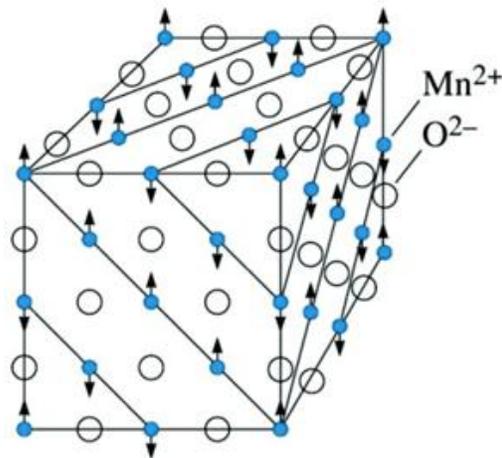


Figura 2.19. Esquema de la estructura cristalina del MnO formada por iones de oxígeno y de manganeso. Los momentos magnéticos de los iones manganeso están alineados opuestamente (antiparalelamente). En consecuencia, el MnO es un antiferromagnético.

- Cuando en un material la estructura electrónica de cada átomo produce un momento magnético atómico no nulo, y además la estructura atómica no es homogénea (presencia de varios tipos de átomos), entonces hay la posibilidad de que existan momentos magnéticos atómicos vecinos que no tienen la misma magnitud de

momento magnético. Esto sin duda produce un momento magnético global en el material que es no nulo en ausencia de un campo magnético externo. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, no todos los dipolos magnéticos se alinean en la dirección del campo magnético externo, algunos de ellos están opuestos y tienden a anular el momento magnético de los dipolos alineados con el campo externo. Estos momentos magnéticos que se anulan están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización espontánea. Este fenómeno se conoce como Ferrimagnetismo, y los materiales que lo presentan se conocen como Ferrimagnéticos los que presentan un menor grado de magnetización que los Ferromagnéticos. Al Ferrimagnetismo también se le conoce como un arreglo parcialmente antiparalelo de momentos magnéticos, figura 2.20. La ferrita de hierro es el ejemplo más común de material ferrimagnético.

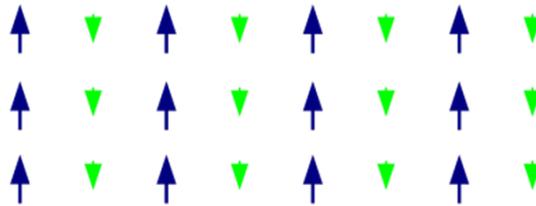


Figura 2.20. Ordenamiento ferrimagnético

a) Campo magnético externo H .

La intensidad del campo magnético externamente aplicado H , es generalmente generado por medio de una bobina cilíndrica (solenoides) formada por N espiras una junta a otra con una longitud total l y transportando una corriente de magnitud I , Ec 10.

$$H = \frac{NI}{l} \quad (10)$$

La Intensidad del campo magnético H tiene unidades en el sistema internacional de unidades (SI) de amperio por metro (A/m) y unidades de

CGS de oersted (Oe). La relación de conversión entre las unidades de SI y CGS para \mathbf{H} es de $1 \text{ A/m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}$.

Un esquema de esta configuración se muestra en la Figura 2.21a. el campo magnético generado por la corriente que circula por la espira y el generado por el imán en forma de barra de la Figura 2.21 son campos \mathbf{H} .

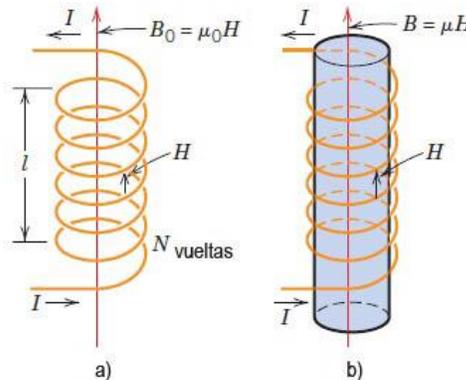


Figura 2.21. a) El campo magnético \mathbf{H} generado por una bobina depende de la corriente \mathbf{I} , del número de vueltas \mathbf{N} y de la longitud de la bobina, según la ecuación 10. La densidad de flujo magnético \mathbf{B}_0 en presencia del vacío es igual a $\mu_0 \mathbf{H}$, donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$. b) La inducción magnética dentro de un material sólido es igual a $\mu \mathbf{H}$, donde μ es la permeabilidad del material sólido.

La **inducción magnética**, o densidad de flujo magnético, indicada por \mathbf{B} , cuando un campo magnético, \mathbf{H} , es aplicado a un material, la respuesta del material se denomina inducción magnética, \mathbf{B} . Las unidades de \mathbf{B} son Teslas o bien weber por metro cuadrado Wb/m^2 . Tanto \mathbf{B} como \mathbf{H} son campos de vectores, y están caracterizados no solamente por la magnitud, sino también por la dirección en el espacio.

La razón entre \mathbf{B} y \mathbf{H} es llamada **permeabilidad (μ)**, ecuación 11, y es una propiedad específica del medio a través del cual pasa el campo \mathbf{H} y en el cual \mathbf{B} es el medio, tal como se muestra en la figura 2.21b. La permeabilidad tiene dimensiones de weber por amperio-metro (Wb/A-m) o bien henrio por metro (H/m).

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} \tag{11}$$

Si se aplica el campo magnético en el vacío, ecuación 12,

$$\mu_0 = \frac{B_0}{H} \quad (12)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, que es una constante universal cuyo valor es $4\pi \times 10^{-7} (1.257 \times 10^{-6})$ H/m. Se puede utilizar varios parámetros para describir las propiedades magnéticas de los sólidos, uno de ellos es el cociente entre la permeabilidad en un material y la permeabilidad en el vacío, quedando como sigue, ecuación 13, donde μ_r se denomina permeabilidad relativa, y no tiene unidades. La permeabilidad relativa de un material es una medida del grado con que un material puede ser magnetizado, o bien, la facilidad con que se puede inducir un campo **B** en presencia de un campo externamente aplicado **H**.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (13)$$

Otra magnitud vectorial, **M**, denominada magnetización, se define mediante la siguiente ecuación (14), donde se relacionan **B** y **H** en el sistema de unidades CGS.

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (14)$$

La magnetización se define como el momento magnético por unidad de volumen, como se muestra en la ecuación 15,

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \quad (15)$$

M es una propiedad del material, y depende de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas y en cómo estos momentos dipolares actúan entre ellos. Las unidades de la magnetización en el sistema CGS son emu/cm³, y de la inducción magnética es el gauss.

En unidades del sistema internacional SI, la relación entre **B**, **H** y **M** es como se muestra en la ecuación 16,

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (16)$$

Donde μ_0 es permeabilidad del vacío. Las unidades de \mathbf{M} son obviamente las mismas que las de \mathbf{H} (A/m), y los de μ_0 son weber/A m, también conocido como henry/m. Mientras que las unidades de \mathbf{B} son weber/m², o tesla (T); 1gauss=10⁻⁴ tesla.

En presencia de un campo \mathbf{H} , los momentos magnéticos dentro del material tienden alinearse con el campo y a reforzarlo en virtud de sus momentos magnéticos; el término $\mu_0\mathbf{M}$ de la ecuación 16 es una medida de esta contribución. La magnitud de \mathbf{M} es proporcional al campo aplicado de manera que,

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (17)$$

donde χ_m es la **susceptibilidad magnética**, la cual indica cómo responde un material a un campo magnético aplicado y no tiene unidades. La susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa están relacionadas de la siguiente manera:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (18)$$

b) Lazo de histéresis.

La aplicación de un campo magnético externo, H , suficientemente grande causa que todos los momentos magnéticos del material tenga una alineación hacia el campo magnético, al máximo valor de magnetización alcanzado en el material se llama magnetización de saturación, M_s . A medida que la magnitud del campo magnético decrece, los momentos magnéticos dejan de estar alineados con el campo y la magnetización total decrece.

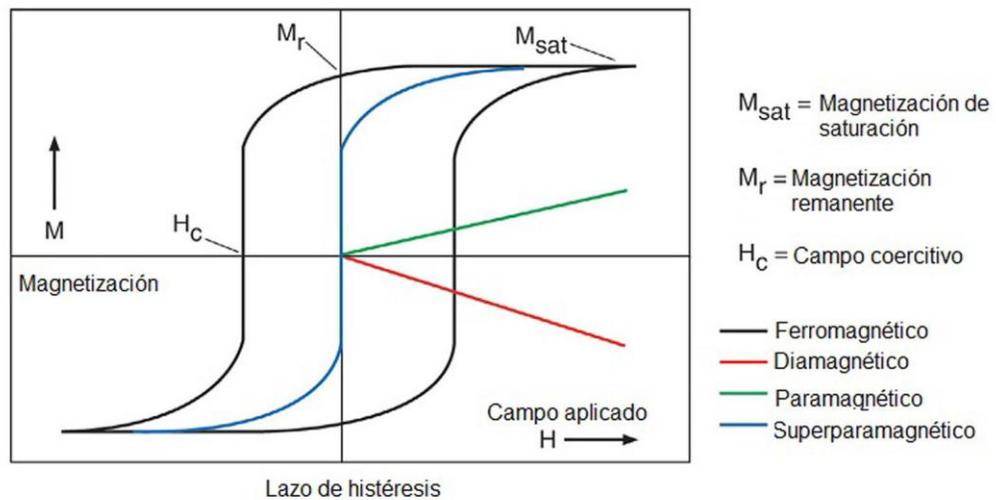


Figura 2.22. Lazo de histéresis (magnetización contra campo aplicado) característico de un material ferromagnético y superparamagnético. Para comparación, la figura también muestra el lazo característico de un material diamagnético.

En los materiales ferromagnéticos, el momento magnético residual, (que queda a $H=0$), es llamado magnetización remanente, M_r . La relación entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación, M_r/M_s , se llama relación remanente y varía de 0 a 1. El campo coercitivo, H_c , es la magnitud del campo que debe ser aplicado en la dirección negativa para traer la magnetización de la muestra otra vez a cero. En la figura 2.22 se muestra una curva típica del lazo de histéresis, indicando los parámetros magnéticos más importantes.

2.5.1.2 Ferritas

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos cuya fórmula general es $MO \cdot Fe_2O_3$, donde M es un catión divalente de un metal de transición tal como Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} y Mg^{+2} . El compuesto más representativo es probablemente la magnetita, la cual la podemos encontrar en su estado natural con una composición química de un 24.1% de Fe^{+2} , 48.3% de Fe^{+3} , y un 27.6% de O^{-2} y una estructura cubica del tipo espinela inversa, Figura 2.23[64], la magnetita difiere de otros óxidos de hierro debido a que contiene iones hierro divalentes (Fe^{+2}) y trivalentes (Fe^{+3}), su fórmula es escrita como $Y[XY]O_4$

donde $X = \text{Fe}^{2+}$, $Y = \text{Fe}^{3+}$ y donde los corchetes representan sitios octaédricos, por lo que los iones Fe^{3+} se encuentran tanto en sitios octaédricos y tetraédricos, mientras que los iones Fe^{2+} nada más se encuentran en sitios octaédricos[65].

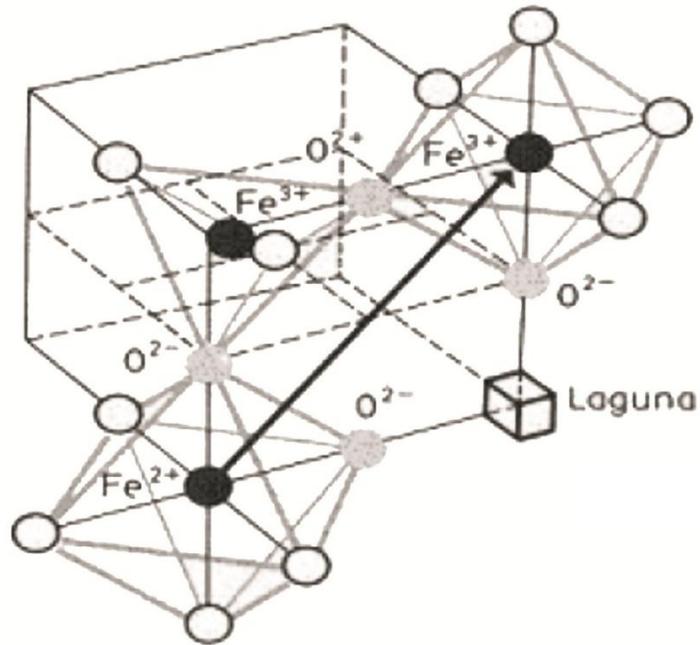


Figura 2.23. Esquema de la estructura cristalina de la magnetita.

Tanto como la magnetita Fe_3O_4 como la maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentan propiedades magnéticas, tienen un comportamiento ferrimagnético a temperatura ambiente, estos materiales a escala en bulto tiene una gran aplicación tecnológica en almacenamiento de datos en discos duros[66], mas sin embargo cuando estos materiales son llevados a escala nanométrica presentan el efecto de confinamiento, y sus propiedades magnéticas cambian a un material superparamagnético, bajo estas circunstancias pueden tener aplicaciones muy interesantes en el área médica, biológica y electrónica, como por ejemplo marcadores para resonancia magnética nuclear, tratamiento de aguas contaminadas, entrega de medicamentos, etc[67]. La goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) es un oxihidróxido de hierro con una estructura ortorrómbica, donde los átomos de oxígeno y el hidroxilo tienen un acomodo hexagonal y la mitad de los sitio octaédricos están ocupados por los iones férricos, Fe^{3+} [68]. La lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y la akaganeita

(β -FeOOH) son polimorfos de la (α -FeOOH). La γ -FeOOH también tiene una estructura ortorrómbica y tiene un empaquetamiento cubico dentro de cada capa octaédrica mientras que la β -FeOOH tiene una estructura tetragonal, a temperatura ambiente estos materiales tienen un comportamiento antiferromagnético por lo que no tienen aplicación en el área magnética, sin embargo, debido a su facilidad de interaccionar con metales pesados como lo son Zn, Cu, etc. [68]. Estos materiales al acercarse al tamaño del diámetro crítico presentan el efecto de confinamiento, comportándose como un material superparamagnético un ejemplo de esto son las nanopartículas de goethita, incrementado así sus aplicaciones tecnológicas y biológicas[69]. En la tabla 2.4 se reportan algunas generalidades de los principales óxidos de hierro

Tabla 2.4. Características y estructuras de los óxidos de hierro más comunes.

Nombre	Fórmula	Estructura	Sistema	Características
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Espinel inversa	Cúbico	Color negro, ferrimagnético
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	Defecto espinela	Cúbico	Color café intenso, ferrimagnético
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Corundum	Hexagonal	Color rojo intenso, aplicación como pigmento
Goethita	α -FeOOH	-----	Ortorrómbico	Color café, aplicación como pigmento
Lepidocrecita	γ -FeOOH		Ortorrómbico	Color rojo, café rojizo
Akaganeita	β -FeOOH	Hollandita	Monoclínico	Color café

2.5.2 Procesos de síntesis de nanopartículas magnéticas.

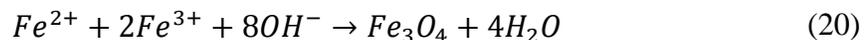
Las nanopartículas magnéticas pueden ser preparadas mediante una gran variedad de técnicas y obtener una amplia variedad de formas, como por ejemplo: agregados policristalinos, películas delgadas, monocristales, etc. Los métodos de obtención de estas nanopartículas pueden dividirse en dos: métodos químicos y métodos físicos, a continuación se presentan una breve descripción de estos métodos[47].

2.5.2.1 Métodos químicos

Numerosos métodos químicos pueden ser usados para sintetizar nanopartículas magnéticas como por ejemplo: microemulsión, síntesis sol-gel, reacción de sonoquímica, reacción hidrotermal, hidrólisis, termólisis de precursores, síntesis de inyección de flujo y síntesis de electrospray. La síntesis de nanopartículas superparamagnéticas es un proceso complicado debido a que el primer desafío químico es definir las condiciones experimentales, que conlleven a obtener partículas magnéticas homogéneas en su tamaño, el segundo punto de importancia es la selección de un proceso que sea reproducible y además, que este proceso pueda ser realizado a nivel industrial, excluyendo procesos complejos de purificación, ultra centrifugación, cromatografía de exclusión por tamaño y filtración magnética. Estos métodos se han utilizado para obtener partículas con una composición homogénea y una distribución estrecha en el tamaño. Sin embargo, el método más comúnmente utilizado en la producción de nanopartículas de óxido de hierro es la técnica de co-precipitación química de sales de hierro[70].

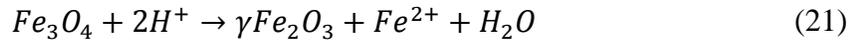
2.5.2.1.1 Síntesis por co-precipitación.

La técnica de co-precipitación es probablemente la ruta química más sencilla y eficaz para obtener partículas magnéticas. Los óxidos de hierro como la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita (γFe_2O_3) son usualmente preparados por una solución acuosa de sales ferrosas y férricas más la adición de una base. La reacción química de la precipitación de la magnetita se escribe como la ecuación 20.



De acuerdo a la termodinámica de esta reacción, debería esperarse una precipitación completa de magnetita entre valores de pH de 8 y 14, con una relación molar de 2:1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) y bajo un medio libre de oxígeno. Sin

embargo, la magnetita no es muy estable y es sensible a la oxidación. La magnetita se transforma en maghemita en presencia de oxígeno[71].



La principal ventaja que presenta la síntesis de co-precipitación es la gran cantidad en peso de nanopartículas que pueden ser sintetizadas, el control en la distribución de tamaños de partículas es lograda con el uso de agentes quelantes[72] como los aniones orgánicos (carboxílicos o iones carboxilato, glucónicos, o ácido oleico) o polímeros que posean grupos funcionales acomplejantes como por ejemplo: dextrano, carboxidextrano, o el poli alcohol vinílico, por mencionar algunos ejemplos[73].

2.5.2.1.2 Síntesis hidrotermal.

Para la obtención de partículas magnéticas las reacciones se llevan a cabo en medios acuosos en reactores donde la presión puede ser superior a 2000 psi y la temperatura puede estar por encima de los 200°C. Hay dos rutas para la formación de ferritas a través de la síntesis hidrotermal: la hidrólisis y oxidación o neutralización de hidróxidos metálicos mixtos.

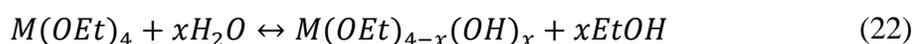
En este método de síntesis, las condiciones de la reacción, como el solvente, la temperatura y el tiempo, usualmente tienen efectos importantes en los productos finales. Se ha observado que el tamaño de partículas de Fe_3O_4 incrementa si el tiempo de reacción es prolongado en un exceso de agua.

También se han sintetizado partículas monodispersas con tamaño controlado a partir de la descomposición a altas temperaturas de precursores orgánicos de hierro en presencia de surfactantes orgánicos, como el Cupferrón de hierro $Fe(Cup)_3$, pentacarbonilo de hierro ($Fe(CO)_5$), o tris(acetilacetato) hierro ($Fe(acac)_3$), usando disolventes orgánicos y surfactantes [70, 74], este proceso de dos pasos permitió la producción de tamaño de partículas de 4 a 16 nm[75].

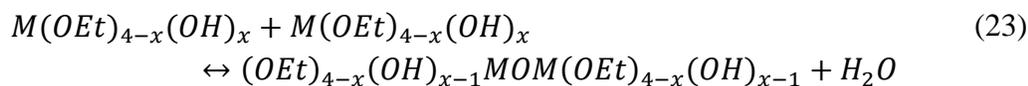
2.5.2.1.3 Reacciones Sol-Gel.

El proceso sol-gel es una ruta de síntesis húmeda, adecuada para la obtención de nanoestructuras de óxidos metálicos, materiales híbridos orgánicos – inorgánicos, pudiendo obtenerse colides, polvos, fibras, películas delgadas y monolitos. Este tipo de síntesis se puede llevar a cabo a bajas temperaturas y obtener homogeneidad a nivel molecular. La síntesis típica de sol-gel consiste en la hidrólisis y la condensación de los precursores. Estos precursores pueden ser alcóxidos metálicos y sales orgánicas. Soluciones acuosas pueden ser utilizadas para disolver precursores, y catalizadores son agregados para promover las reacciones de hidrólisis y condensación, como se muestra en las ecuaciones 22 y 23:

Hidrólisis:



Condensación:



La hidrólisis y las reacciones de condensación son procesos de varios pasos, que ocurren en secuencia o en paralelo. Cada reacción secuencial puede ser reversible. La condensación resulta en la formación de hidróxidos o óxidos metálicos, frecuentemente con grupos orgánicos adheridos, debido a una hidrólisis incompleta[48]. Algunos métodos son más versátiles que otros e involucra la disolución de compuestos organometálicos en determinados disolventes, seguida por una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización para producir un gel formado por una red inorgánica continua. El paso más importante en esta ruta es la formación de un polímero inorgánico mediante reacciones de hidrólisis. La Hidrólisis de una solución de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en un disolvente como el etanol permite la formación de silanoles, los cuales forman un sol mediante la polimerización por condensación para después obtener un gel[76]. De la

síntesis de sol-gel, nanopartículas de maghemita pueden ser embebidas en una matriz inorgánica de sílica que posee transparencia, que es inerte y además que es resistente a las temperaturas, obteniendo nanocompuesto de óxido de hierro- SiO_2 [70].

2.5.2.1.4 Método del polioliol.

El método del polioliol, en el cual el polioliol actúa como solvente (por ejemplo, poli etilenglicol), agente reductor y surfactante, siendo un método adecuado para la obtención de nanopartículas metálicas, con formas bien definidas y un buen control en el tamaño. Por este método, compuestos precursores como nitratos, acetatos, son disueltos en un diol tales como, etilen glicol o dietilen glicol. La mezcla de la reacción de la mezcla es calentada en reflujo entre 180 y 199°C. Durante la reacción, el metal precursor al ser solubilizado en el diol, forma un intermediario y luego se reduce para formar núcleos de metal que posteriormente se transformaran partículas metálicas como por ejemplo: Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Sn, etc, del orden de los nanómetros, también se han sintetizado nanopartículas bimetálicas de (Co, Ni), (Fe, Co), etc. Por otro lado si el método de los polioliol es modificado adicionándole agua actúa más como una reacción sol-gel, y óxidos puede ser preparados, como por ejemplo nanopartículas esféricas de 6 nm de ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , estas nanopartículas fueron obtenidas al reaccionar cloruro férrico y acetato de cobalto en 1,2 propanodiol con agua y acetato de sodio, por este mismo método también se ha sintetizado maghemita, nada más agregándole n-octylamine a la solución[72].

2.5.2.1.5 Métodos de: termólisis, sonolisis.

Uno de los métodos más simples para preparar las nanopartículas es la descomposición de los precursores organometálicos. Esta descomposición puede ser impulsada por el calor (termólisis) o sonido(sonolisis). La relativa baja temperatura de descomposición de los compuestos organometálicos es una gran ventaja sobre las otras técnicas de síntesis. La temperatura de

descomposición controla el crecimiento de las nanopartículas. Dado que el tamaño y morfología tiene un efecto sobre las propiedades de las nanopartículas, siendo este un punto importante en la síntesis, en muchos casos, los polímeros, agentes orgánicos son utilizados para limitar el tamaño de partícula. Nanopartículas de cobalto fueron sintetizadas reduciendo compuestos organometálicos de π -cyclo-octenyl- π -cyclo-octa-1,5-diene cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ en hidrogeno y en presencia de poli(vinil pirrolidona), PVP. Óxidos de hierro pueden ser preparados por descomposición (termólisis o sonolisis) de precursores organometálicos, a temperaturas muy altas y con uso de polímeros para limitar el crecimiento de la partícula se genera una zona activa en donde un rápido colapso de cavidades sónicamente generadas permite la conversión de las sale de hierro en nanopartículas magnéticas. La sonolisis de una solución acuosa de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de dodecil sulfato de sodio produce nanopartícula de magnetita[72].

2.5.2.1.6 Síntesis de nanopartículas metálicas.

Reducción de sales metálicas con borohidruro de sodio pueden formar nano partículas esféricas muy estables. Este tipo de síntesis puede ser compleja, las reducciones del hierro[77], cobalto[78, 79] y níquel[80] se han llevado a cabo por Glavee y colaboradores, la formación de bromuros de metal en este tipo de reacción es estable , con un control cuidadoso en la atmosfera y en el contenido de agua en la reacción, los bromuros metálicos se pueden eliminar llevando a cabo las reacciones en medios no acuosos usando dimetilglioxima y tetrahidrofurano para obtener una fase pura.

Murray y colaboradores sintetizaron nanopartículas de cobalto de la fase- ϵ ($\epsilon\text{-Co}$, estructura cubica de la fase beta del manganeso elemental), con tamaño de partícula de alrededor de de 2-6 nm, la síntesis se llevó a cabo a altas temperaturas 200°C reduciendo cloruro de cobalto, utilizando como agente reductor el litio trietil-borohidruro de litio (LiBEt_3H) o superhidruro, este se inyecta a una disolución de dioctil éter y la sal de cobalto en presencia de

ácido oleico y trialquil-fosfina, induciendo a la formación de las nanopartículas de ϵ -Co, al elevar la temperatura a 300°C se obtienen nanopartículas de cobalto con estructura *hcp*. Estas últimas también han sido sintetizadas por el método de los poliol, a temperaturas entre 100°C y 300°C en presencia de estabilizadores obteniendo partículas de 2-20 nm[81, 82].

Yanlong Hou y colaboradores sintetizaron nanopartículas de níquel de aproximadamente de 3.7 nm, con una estructura cubica, utilizando como reductor el Borohidruro de sodio en una disolución de acetilacetato de Níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$), y hexadecylamina que actúa como solvente y estabilizador, la síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 100°C a 160 °C en una atmosfera de argón[83].

Dong-Hwang Chen y colaboradores reporto la síntesis de nanopartículas de níquel por reducción de cloruros de níquel con hidracina en un medio acuoso de surfactantes catiónicos (Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB y Bromuro de tetra dodecil amonio, TC_{12}AB) y trazas de acetona a una temperatura de 60°C, su obtuvieron nanopartículas de níquel con una estructura cubica centrada en las caras y con un tamaño de 10-36 nm [84].

En la tabla 2.5 se muestra los precursores y agentes reductores así como polímeros estabilizadores utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas, Oro coloidal se ha estudiado extensamente desde 1857, cuando Faraday publicó un estudio de su preparación y propiedades, desde entonces una gran variedad de síntesis se han desarrollado para la obtención de nanopartículas de oro, entre ellos, la reducción con citrato de sodio y ácido cloro áurico a 100°C fue desarrollada hace más de 50 años y actualmente sigue siendo el método más comúnmente utilizado, obteniendo tamaños de partículas de alrededor de 20 nm.

Tabla 2.5. Precursores, agentes reductores y polímeros estabilizadores comúnmente utilizados para la obtención de nanopartículas metálicas.

Precursores	Fórmula
Cloruro de paladio	PdCl ₂
Ácido hexacloroplatínico	H ₂ PtCl ₆
Potasio hexacloroplatínico	K ₂ PtCl ₆
Nitrato de plata	AgNO ₃
Ácido tetracloroáurico	HAuCl ₄
Cloruro de rodio	RhCl ₃
Agentes reductores	
Hidrogeno	H ₂
Citrato de sodio	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇
Monóxido de carbón	CO
Metanol	CH ₃ OH
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃
Hidróxido de sodio	NaOH
Boro hidruro de sodio	NaBH ₄
Polímeros estabilizadores	
Poli vinil pirrolidona, PVP	
Poli alcohol vinílico, PVA	
Poli fosfato de sodio	
Poli acrilato de sodio	

También se ha sintetizado dispersiones coloidales de Rodio por reflujo de una solución de cloruro de rodio y PVA en una mezcla de metanol y agua a 79 °C [48]. La relación de volumen de metanol agua fue 1:1. El reflujo se llevó a cabo en argón o aire durante 0.2 a 16 horas. En este proceso el metanol fue el agente reductor y la reacción de reducción fue directa:



El PVA fue utilizado como agente estabilizante y barrera de difusión obteniendo tamaños de partículas muy variados desde 0.8 nm 4 nm [48]. Es importante hacer mención que el tamaño de partícula y la distribución de los tamaños de partícula varía significativamente con los tipos de agentes reductores usados en la síntesis, un reductor fuerte promueve una velocidad de reacción muy rápida que por ende favorece la formación de pequeñas

nanopartículas, un reductor débil induce una velocidad de reducción más lenta y favorece a la formación de partículas de mayor tamaño, y obtener una distribución de tamaño respectivamente [48].

2.5.2.2 Métodos físicos.

2.5.2.2.1 Proceso de “sputtering”.

Uno de los métodos físicos de obtención de nanopartículas se puede describir mediante el proceso de “sputtering” en donde un material llamémosle blanco es bombardeado por un plasma obtenido de una mezcla de gases inertes (Ar o Kr) con hidrógeno u oxígeno. Átomos son desprendidos del blanco y depositados en sustratos seleccionados dentro de una cámara a alto vacío para evitar impurezas y que los sustratos no sean contaminados, una de las desventajas de esta técnica es la formación de aglomerados “clusters” en el sustrato [85].

2.5.2.2.2 Molienda mecánica.

Otro de los métodos son: la molienda mecánica de alta energía, molienda a través de la deformación mecánica, por trituración o por golpes, este último método suele utilizarse para preparar aleaciones nanocristalinas, partiendo de un material en polvo del orden de los micrones es introducido al molino de bolas sometiendo a las partículas a impactos constantes obteniendo el materiales del orden de los nanómetros, las dimensiones y la estructura del material final depende de parámetros tales como: la velocidad de la molienda, del tipo, tamaño y distribución de bolas, de la temperatura y la atmosfera a la que se llevó a cabo la molienda o trituración, una de las desventajas de esta técnica es la posible contaminación del material final debido a la molienda sin embargo, actualmente es uno de los procesos de producción comercial a mayor escala [85, 86], ver Figura 2.24.

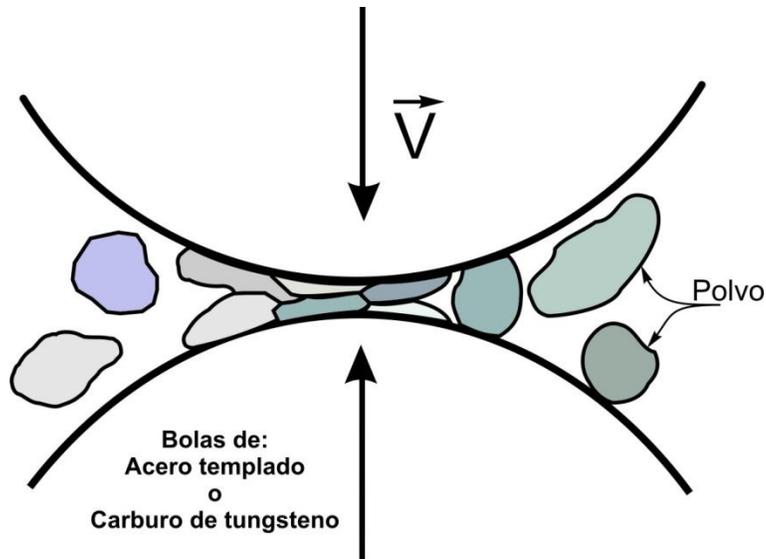


Figura 2.24. Esquema del proceso de molienda mecánica de un polvo metálico.

2.5.3 Propiedades magnéticas de los materiales nanoestructurados.

Como se mencionó anteriormente en la sección 2.5.1, el término nanoestructura describe a materiales con estructuras del orden de longitud de 1 a 100nm, estos materiales nanoestructurados presentan propiedades magnéticas, eléctricas, químicas, e inclusive biológicas únicas, que los hace aplicables en una gran diversidad tecnológica en equipos de: almacenaje de dato, refrigeración magnética, ferrofluidos, y también encuentran aplicación medica como: sistemas de entrega localizada de medicamento, agentes de contraste para imagen por resonancia magnética, por mencionar algunos, algunos de estos sistemas o materiales mencionados presentan un comportamiento del tipo superparamagnético, este se manifiesta cuando el tamaño de partícula de un material ferromagnético o ferrimagnético se reduce a un cierto tamaño crítico generalmente del orden de los nanómetros resultando el efecto de confinamiento, este efecto ocurre cuando existe un cambio en la estructura del material, de multidominios a monodominio, los dominios en un material en bulto están formados por pequeñas regiones en los cuales los momentos magnéticos están todos alineados en la misma dirección, de manera cooperativa, ver figura 2.25, y cada uno de estos dominios esta magnetizado hasta la saturación, los dominios adyacentes

están separados por límites de dominio o paredes, a través de la cual la dirección de la magnetización cambia gradualmente, los movimientos de las paredes de los dominios es el medio primordial de invertir la magnetización.



Figura 2.25 Dominios magnéticos en un material ferromagnético.

Normalmente, los dominios son de tamaño microscópico y en el caso de un material policristalino, cada grano puede contener más de un dominio. Por consiguiente, en una pieza macroscópica de material, habrá un gran número de dominios esta estructura es denominada multidominios. En este mismo sentido, la coercitividad es una propiedad magnética que depende del tamaño de la partícula, a medida que el tamaño de partícula decrece hacia algún diámetro crítico de la partícula, D_c , del orden de los nanómetros, la formación de las paredes del dominio se vuelve energéticamente desfavorable y las partículas son llamadas monodominios. En este punto, cambios en la magnetización ya no puede ocurrir a través de los movimientos de las paredes de dominio y en cambio se requiere de rotaciones coherentes de los momentos magnéticos teniendo como resultado coercitividades nulas, ver figura 2.26.

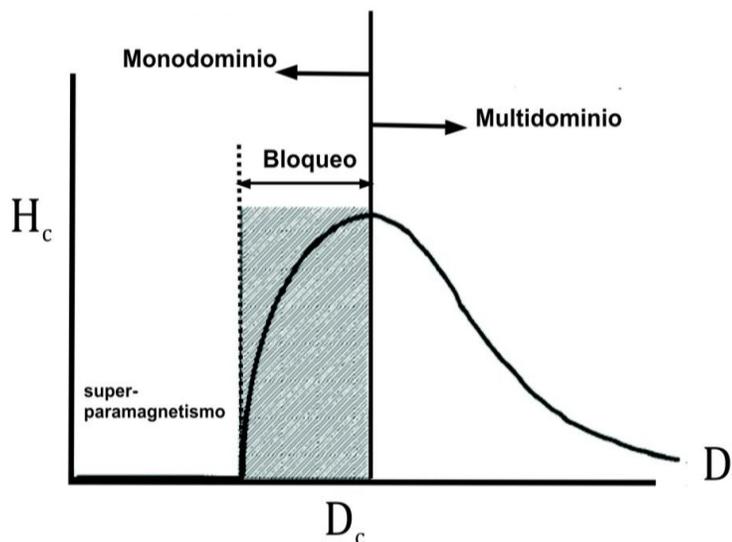


Figura 2.26. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad con respecto al tamaño de partícula.

A medida que el tamaño de la partícula continúe decreciendo por debajo del valor del monodominio, los momentos magnéticos son cada vez más afectados por las fluctuaciones térmicas y el sistema se vuelve superparamagnético [87], en la tabla 2.6 se muestran algunas estimaciones de diámetros críticos para diferentes materiales[47],

Tabla 2.6. Tamaños críticos estimados de partículas esféricas de un solo dominio

Material	D_c (nm)
Co	70
Fe	14
Ni	55
Fe_3O_4	128
$\gamma-Fe_2O_3$	166

Los materiales nanoestructurados por lo general presentan un comportamiento superparamagnético, en la figura 2.27 se muestra una curva de magnetización contra campo aplicado a temperatura ambiente de un nanocompósito de quitosán con nanopartículas de maghemita de 5nm [62], en ella se puede observar el comportamiento típico del superparamagnetismo ya que no presenta histéresis, dicho de otra forma carece tanto de coercitividad como de remanencia, en ocasiones la

morfología de la partícula ejerce influencia en estas propiedades [88], en partículas del orden de los nanómetros pero con morfologías del tipo alargadas o aciculares generalmente si presenta histéresis.

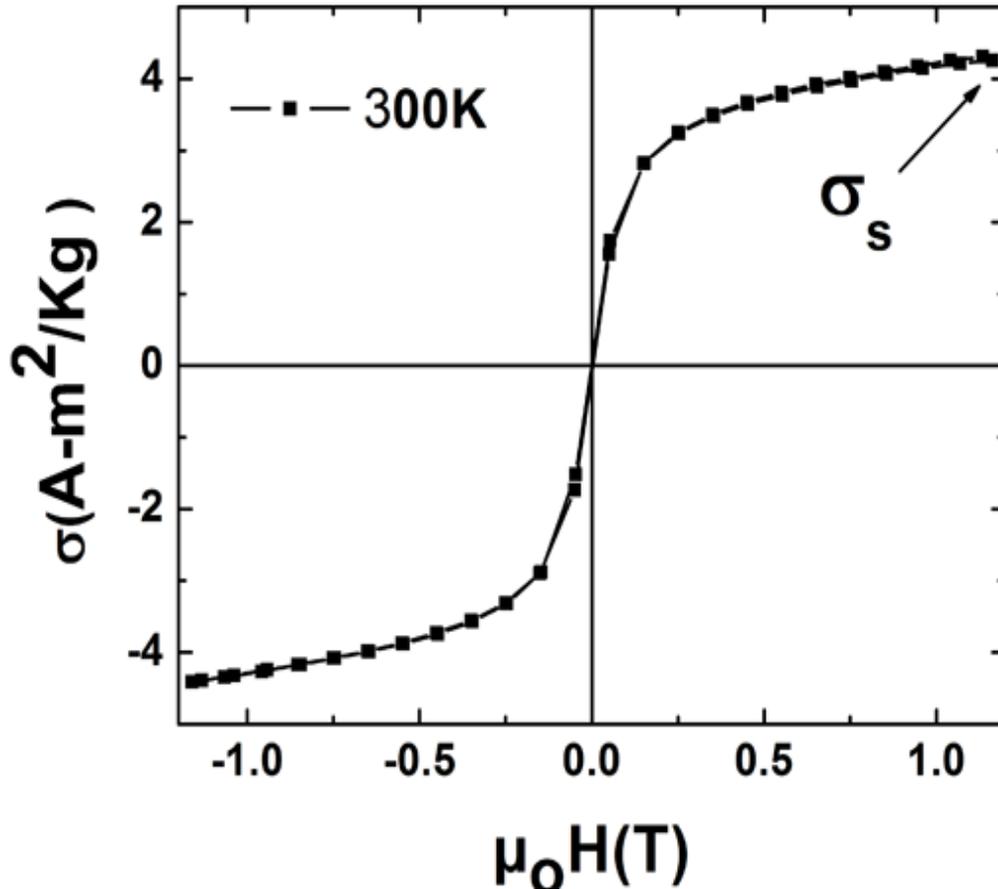


Figura 2.27. Curva de magnetización de un nanocompuesto de óxido de hierro embebidas en una película de quitosan.

2.5.4 Aplicaciones de los nanomateriales magnéticos.

Los nanomateriales magnéticos en suspensiones coloidales (ferrofluidos) tienen una gran diversidad de aplicaciones como por ejemplo en la medicina son utilizados como biosensores, como medio de contrastes para obtener imágenes mediante resonancia magnética nuclear y además son utilizados para la liberación localizada de medicamentos, también se han encontrado aplicación en dispositivos electrónicos de los altavoces, de esta manera, si

los materiales nano estructurados presentan propiedades ferrimagnéticas pueden ser utilizados en el almacenamiento de datos, también tienen aplicación en tratamientos de aguas residuales para eliminar metales pesados, a continuación se describirán algunos aspectos importantes de los de los nanomateriales magnéticos.

2.5.4.1 Ferrofluidos.

Los ferrofluidos, son coloides formados por partículas magnéticas de un solo dominio, con dimensiones alrededor de 10 nm que tienen un comportamiento superparamagnético, recubiertas con un surfactante para prevenir la agregación y suspendidas en un líquido como puede ser el aceite o queroseno, ácido láurico, ácido oleico, etc., [89]. Un ferrofluido típico tiene generalmente solo el 5%v/v de partículas magnéticas, 10% de surfactante y el saldo de líquido portador, la función del surfactante es dispersar las nanopartículas y evitar las aglomeraciones venciendo los campos magnéticos locales y las fuerzas de van der Waals, que existen entre las partículas, ver figura 2.28. Cuando el ferrofluido no está en presencia de un campo magnético externo no presenta una magnetización neta, sin embargo cuando se le aplica un campo magnético externo las nanopartículas de forma espontánea se orientan en dirección al campo, y cuando el campo se quita, las partículas se re dispersan al azar estableciendo un comportamiento de ausencia de magnetización neta, este comportamiento hace que los ferrofluidos sean aplicados en amortiguadores, altavoces y sensores, etc. [72].

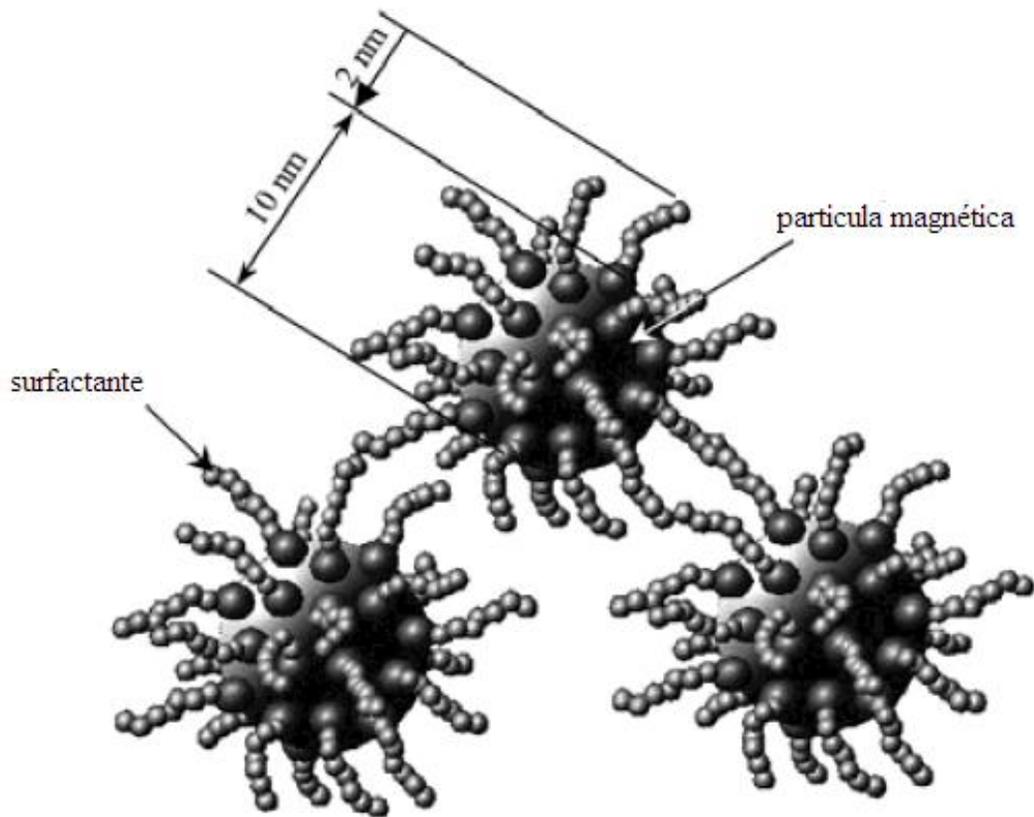


Figura 2.28. Esquema de partículas magnéticas en un ferrofluido.

2.5.4.2 Medios magnéticos de grabación.

Recientemente se ha demostrado que las nanopartículas magnéticas recubiertas por surfactante pueden auto-ensamblarse en arreglos periódicos, y el espaciado de las partículas les da un gran potencial para la próxima generación de almacenamiento magnético como bits direccionables, un ejemplo de este nuevo material es el material creado por investigadores de IBM de nanopartículas de FePt, este material monodisperso fue sintetizado por reducción de acetilacetonato de platino y la descomposición de pentacarbonilo de hierro en presencia de ácido oleico y estabilizadores de amina-oleico, las partículas se auto-ensamblan en una mono capa hexagonal, tienen una anisotropía magnetocristalina alta y las interacciones de las partículas son muy pequeña. IBM está considerando que este material

podrá almacenar hasta 100 veces más datos que los dispositivos que se usan actualmente [72].

2.5.4.3 Liberación de fármacos.

La principal desventaja de la mayoría de las quimioterapias es que no son específicas, el tratamiento es administrado por vía intravenosa y se distribuye por todo el sistema, resultando efectos secundarios nocivos, esto debido a que el medicamento ataca tanto a células normales como a células enfermas, por lo que lo idóneo sería que los tratamientos fueran localizados solamente en el lugar afectado para evitar así los efectos secundarios.

De esta manera, a finales de 1970, los investigadores propusieron usar portadores magnéticos a las zonas específicas (por lo general en tumores cancerígenos) en el cuerpo, ver figura 2.29. Con el uso de estos portadores se dirigía y se reducía la cantidad de medicamento cito toxico al tumor, logrando reducir así los efectos secundarios, En este procedimiento, el medicamento se adhiere a una nanopartícula magnética biocompatible que pudiese ser maghemita o magnetita que sirve como portador.

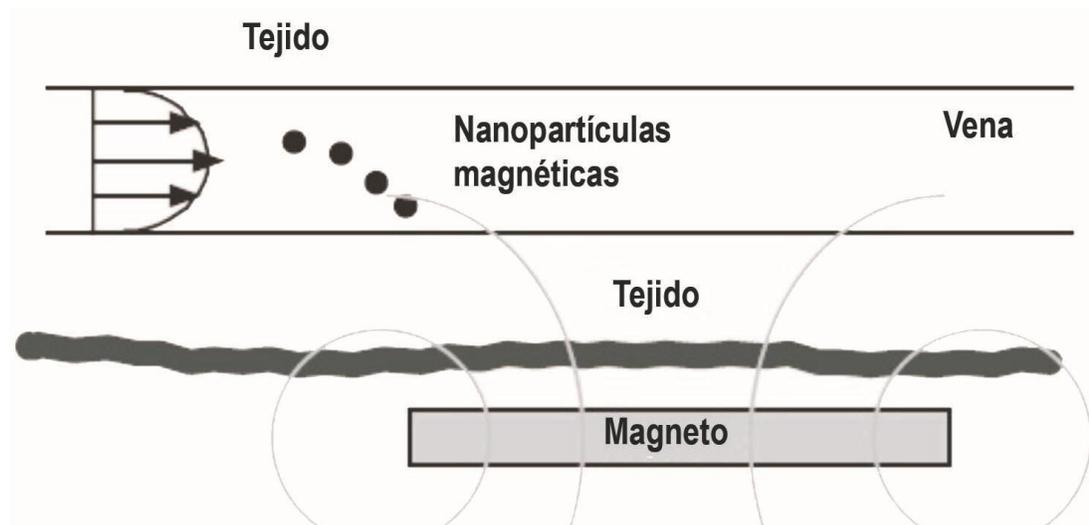


Figura 2.29. Sistema hipotético de entrega de medicamento.

El complejo formado por el medicamento y el portador por lo general en forma de un ferrofluido biocompatible se inyecta al paciente a través del

sistema circulatorio, una vez introducidas las nanopartículas al torrente sanguíneo, un campo magnético exterior es utilizado para dirigir y controlar el el complejo formado por el medicamento y el portador a una zona específica del cuerpo, una vez que el medicamento y portador se concentra en la zona, y el medicamento es liberado ya sea por actividad enzimática o cambios en las condiciones fisiológicas tales como el pH.

2.5.4.4 Soportes o acarreadores de medicamento.

Desde 1970 una gran variedad de nanopartículas magnéticas y macropartículas acarreadoras han sido desarrolladas para liberar medicamento a una zona específica en vivo, generalmente el componente magnético de la partícula está recubierta por un polímero biocompatible como PVA, o un revestimiento inorgánico como el sílice. El recubrimiento actúa para proteger a la partícula magnética del medio ambiente circundante y también puede ser funcionalizado uniendo grupos carboxilos, biotina, avidina, etc. Como se muestra en la figura 2.30, estas moléculas sí bien actúan como puntos de unión para el acoplamiento del medicamento citotóxico. Los acarreadores o transportadores se componen de dos estructuras, de un núcleo magnético (una nanopartícula magnética, ya sea maghemita o magnetita), recubierta de un material biocompatible que puede ser polimérico o un material biocompatible poroso, en el cual las nanopartículas magnéticas son precipitadas dentro de los poroso. En últimas investigaciones los recubrimientos también pueden ser de un material inorgánico o de metales nobles como el oro, también se está investigando si las nanopartículas pudiesen ser de cobalto o níquel recubiertos con materiales inorgánicos [90].

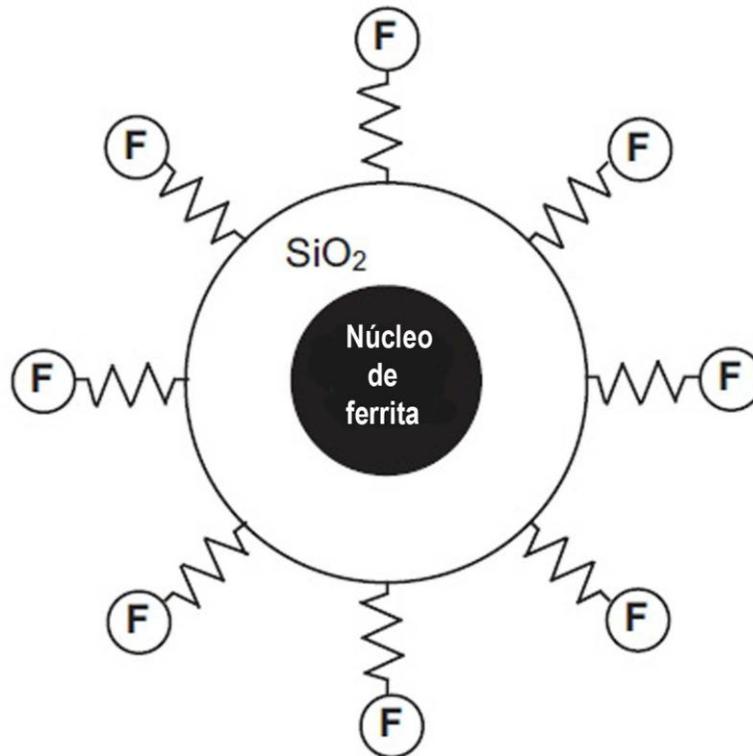


Figura 2.30. Diagrama esquemático de una nanopartícula magnética funcionalizada que muestra una estructura núcleo/coraza, en donde la coraza es de sílice y grupos funcionales están unidos a la misma.

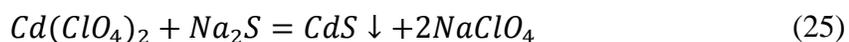
2.5.4.5 Hipertermia.

Los ferrofluidos no solo son un material con gran aplicación en el diagnóstico por resonancia magnética, sino también tiene aplicación para el tratamiento por hipertermia, en 1993 Jordan y colaboradores hicieron estudios experimentales de suspensiones de partículas superparamagnéticas mostrando la alta eficiencia en absorber energía al ser sometidos a un campo magnético oscilante y convertirla en calor, esta virtud puede ser utilizada in vivo para aumentar la temperatura del tejido cancerígeno a 42°C por 30 minutos y destruir las células malas por hipertermia, esto se logra al someter al paciente en una onda electromagnética de unos 100MHz. La termoablación de un tumor se puede lograr por una onda electromagnética de radio frecuencia emitida por un electrodo implantado en la zona patológica [90].

2.5.5 Síntesis de nanopartículas semiconductoras.

La síntesis química de nanopartículas semiconductoras de 1 a 10 nm de diámetro comúnmente llamados puntos cuánticos, o partículas Q, ha llamado la atención en los últimos años debido a que sus propiedades ópticas cambian de su contraparte en bulto, debido a sus efectos de tamaño, estos materiales se caracterizan por altas energías de las interacciones intermoleculares de cristales, dando como resultado la formación par electrón-hueco, por lo que si la disminución en el tamaño de un cristal semiconductor a un tamaño comparable con el área de la deslocalización del par electrón-hueco afecta sus propiedades electrónicas. Estas propiedades optoelectrónicas y fisicoquímicas se debe a tres razones principalmente, en *primer lugar*, en que el tamaño de las nanopartículas son comparables al radio de Bohr de los excitones en un semiconductor, determinado así las propiedades ópticas, luminiscentes de las nanopartículas, en segundo lugar, debido también a que los átomos de la superficie constituyen una fracción muy considerable del número total de los átomos que conforman la nanopartícula [91], por ejemplo una nanopartícula de 5 nm de CdS tiene alrededor del 15% de los átomos en la superficie, y contribuye en gran parte a las propiedades termodinámicas de los sólidos y de modo considerable la temperatura de fusión y ha transiciones estructurales[52], tercero, el tamaño de las nanopartículas es comparable con el tamaño de las moléculas determinando así las peculiaridades de la cinética de los procesos químicos en la superficie de las nanopartículas. La mayoría de los estudios de las nanopartículas semiconductoras son de carácter interdisciplinario y se dedican a la investigación de las soluciones coloidales, hasta la fecha las nanopartículas de ZnO, Fe₂O₃, SiO₂, MoS₂, CdS, HgS, GaP [92], y un numero de otros semiconductores han sido sintetizado y se ha enfocados en la investigación de las estructuras de bandas electrónicas, las características electroquímicas, propiedades ópticas , térmicas y mecánicas, también se han investigado las moléculas adsorbidas en la superficie. El método de síntesis comúnmente utilizado es la síntesis de nanopartículas semiconductoras a

partir de disoluciones de sales precursoras o por hidrólisis, como por ejemplo para obtener sulfuros metálicos estos son sintetizados a partir de una sal metálica soluble en agua y del sulfuro de sodio, Na_2S en presencia de un estabilizador como lo puede ser meta-fosfato de sodio, las nanopartículas de CdS se obtienen a partir de las disoluciones de los precursores de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ y Na_2S , como se presenta en la siguiente reacción.



El crecimiento de las nanopartículas de CdS se da en el transcurso de la reacción conforme aumenta el pH de la solución [93]. Para obtener pequeñas partículas monodispersas por lo general los precursores son sintetizados dentro de una matriz inorgánica que puede ser la zeolita [94], silica o una matriz polimérica, por mencionar un ejemplo.

3. Materiales y metodología experimental.

3.1 Reactivos utilizados en la elaboración de muestras.

En este trabajo de tesis, el principal objetivo es la síntesis de materiales nanoestructurados, utilizando como matriz polimérica a la carboximetilcelulosa, CMC. Este material polimérico fue adquirido por Aldrich, se trata de una carboximetilcelulosa sódica o Na-CMC, la cual presenta un DS=0.7.

Por otra parte los materiales que fueron utilizados como sales precursoras y que dan origen a cada una de las fases dispersas en los materiales nanoestructurados son las que se muestran en la tabla 3.1. En esta tabla se especifican también el aspecto morfológico más importante que caracteriza a cada uno de los materiales sintetizados

Tabla 3.1. Materiales de base utilizados como fase dispersa y matriz polimérica para la síntesis de cada uno de los materiales nanoestructurado.

Matriz polimérica	CMC				
Fase dispersa (sal-precursora)	FeCl ₂ ·4H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ S ₉ H ₂ O
Material nanoestructurado	γ-Fe ₂ O ₃ -CMC	Co-CMC	Ni-CMC	ZnS-CMC	
Propiedades	Nano partículas dispersas en CMC / Propiedades Magnéticas	Nano partículas dispersas en CMC / Propiedades Magnéticas	Nano partículas dispersas en CMC / Propiedades Magnéticas	Nano partículas dispersas en CMC / Semiconductor-Luminiscencia (puntos cuánticos)	

Para las síntesis de los materiales mencionados en la tabla 3.1, se utilizaron también algunos otros reactivos. En la tabla 3.2 se enlistan todos los reactivos utilizados y sus proveedores respectivos.

Cabe señalar que tanto la matriz polimérica como los reactivos y la sales precursora fueron utilizadas tal y como se recibieron, sin ningún tratamiento previo.

Tabla 3.2. Reactivos y sales precursoras utilizadas.

Material	Formula	Proveedor	P.M. (g/mol)
Cloruro de cobalto (II)	CoCl ₂ •6H ₂ O	J.T. Baker	237.93
Cloruro ferroso	FeCl ₂ •4H ₂ O	Fermont	198.81
Nitrato de níquel (II)	Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Sigma-Aldrich	290.81
Nitrato de cinc	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Fermont	297.49
Sulfuro de sodio	Na ₂ S•9H ₂ O	Fermont	240.18
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont	40.00
Peróxido de hidrogeno	H ₂ O ₂	Zuum R.G.	34
Hidracina monohidratada	N ₂ H ₄ •6H ₂ O	Alfa aesar	50.06
Membrana de celulosa	-----	Aldrich	-----

En la siguiente sección se describe a detalle cada una de las etapas que conforman el proceso global para la síntesis de cada uno de los nuevos materiales producidos en este trabajo de tesis. Es importante mencionar, que aunque en este capítulo el objetivo es describir los materiales utilizados y la parte experimental del trabajo de tesis, con la finalidad de facilitar la comprensión de cada una de las etapas que conforman los procesos de síntesis de los materiales nanoestructurados, la descripción de cada una de las etapas antes mencionadas se apoya en los resultados de tipo cualitativo (cambio de coloración de la mezcla de reacción) que se van presentando. La presentación a detalle de los resultados obtenidos se llevará a cabo en el capítulo 4.

3.2 Metodología utilizada.

Considerando que son 4 los materiales sintetizados y caracterizados en este trabajo de tesis, y con la finalidad de describir de manera clara y detallada cada una de las etapas que constituyen el proceso de síntesis de estos materiales, en esta sección se describen por separado las metodologías correspondientes.

3.2.1 Síntesis del material nanoestructurado: γ -Fe₂O₃ - CMC.

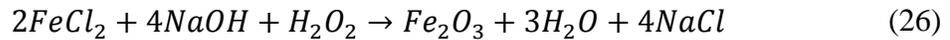
Para la síntesis de este nuevo material, γ -Fe₂O₃ - CMC, el proceso se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, el objetivo principal es que la sal precursora y la CMC se mezclen de manera íntima con la finalidad de obtener un material híbrido precursor. En la segunda etapa, el material híbrido precursor se somete a un determinado tratamiento químico para la obtención del γ -Fe₂O₃-CMC. A continuación se describe de manera detallada como se llevó a cabo cada una de estas etapas.

Primera etapa (obtención del material híbrido precursor): En esta etapa la sal precursora (FeCl₂•4H₂O) y la CMC fueron mezcladas siguiendo el protocolo que se muestra en el esquema de la figura 3.1. Tal y como se observa en este esquema, primeramente se disuelven por separado cantidades previamente medidas de CMC y de la sal precursora (FeCl₂•4H₂O) en agua destilada, ver tabla 3.3. Ambas soluciones se someten a un proceso de agitación por 5 horas, para posteriormente mezclar ambas soluciones; el producto obtenido se somete a otro proceso de agitación durante 4 horas. Posteriormente la solución se vierte en una caja de Petri y se somete a un proceso de secado en una plancha de calentamiento a una temperatura de 40°C durante 24 horas. El producto resultante es lo que denominamos “material híbrido precursor”. Este material se guarda en un desecador de donde se toman muestras para su análisis.

Tabla 3.3. Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de los materiales híbridos que sirvieron como precursor.

Muestra	Sal	Cantidad utilizada de:		Composición esperada (%) Base húmeda (Base seca)	
		Sal (g)	CMC (g)	Sal	CMC
Fe(II)-CMC	FeCl ₂ •4H ₂ O	1	1	50.2(39.9)	49.8(60.1)
Co(II)-CMC	CoCl ₂ •6H ₂ O	0.38	1.129	25.1(16.9)	74.9(83.1)
Ni(II)-CMC	Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	0.38	1.129	25.1(17.5)	74.9(82.5)

Segunda etapa (obtención del material nanoestructurado γ -Fe₂O₃-CMC): Partiendo del material híbrido precursor, este fue sometido a un tratamiento con una disolución de NaOH 6.7 M a una temperatura de 40°C (ver Ec, 26).



Como resultado de esto, el material híbrido precursor sufre un cambio de coloración, de café oscuro a negro. Posterior a esto, al material “negro” inmerso en la solución alcalina se le adicionaron 30 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), esto produjo un nuevo cambio de coloración en el material híbrido precursor, de negro a café rojizo. Después de 15 minutos el material de coloración “café rojizo” fue removido de la solución alcalina y fue sometido a un proceso de lavado con agua destilada y alcohol etílico, con la finalidad de eliminar sustancias residuales. Este nuevo material, es el producto final que presumiblemente es un material nanoestructurado, conformado de nanopartículas de óxido de fierro dispersas en una matriz polimérica de CMC.

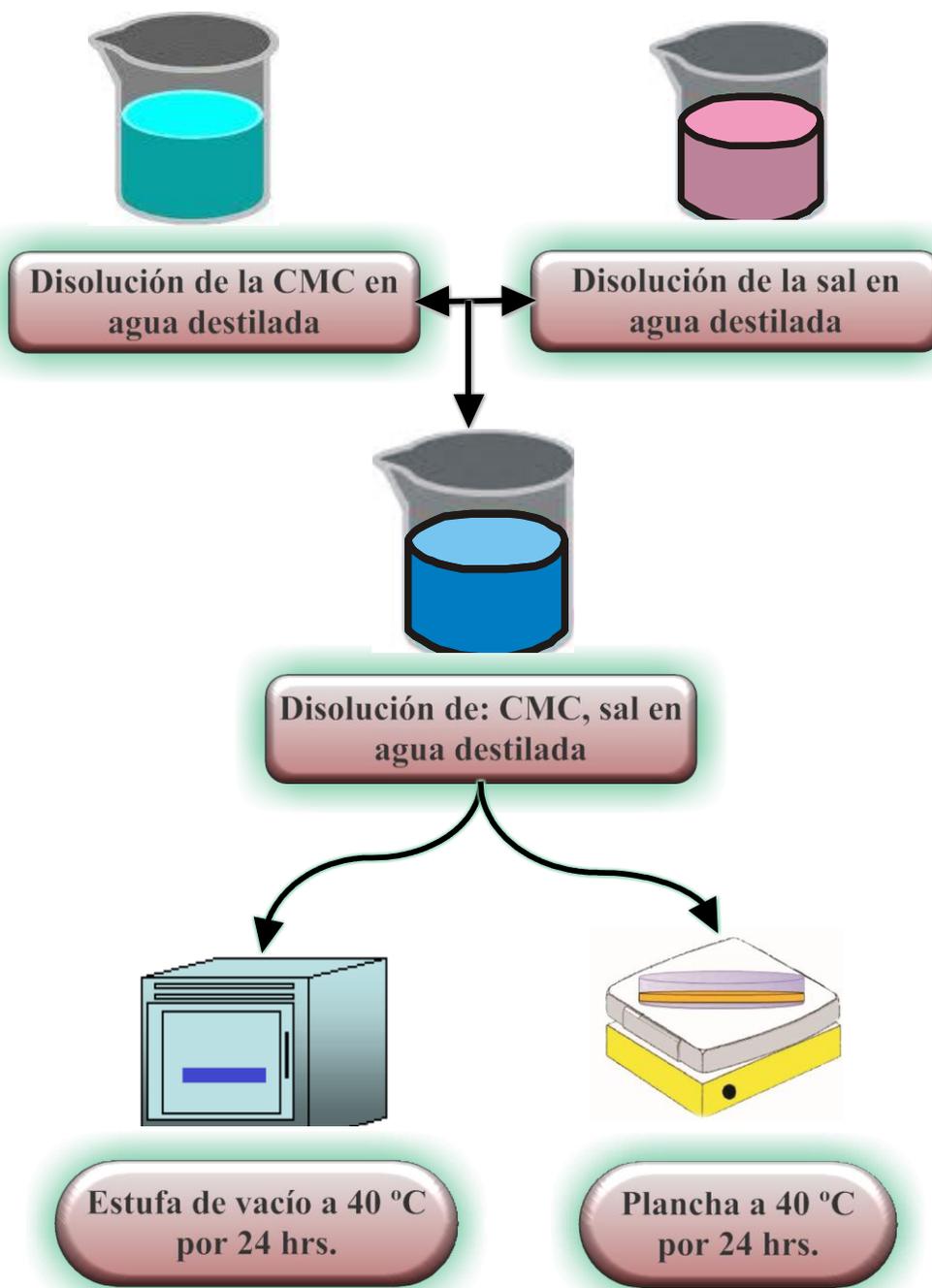


Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para obtener el material híbrido precursor.

3.2.2 Síntesis del material nanoestructurado: Co-CMC.

Igual que en el caso anterior, para la síntesis de este material nanoestructurado, el proceso se llevó a cabo en 2 etapas. En una primera etapa se desarrolla un material híbrido precursor, y en la segunda etapa el precursor se somete a un determinado tratamiento químico para la obtención del Co-CMC. A continuación se describen a detalle ambas etapas.

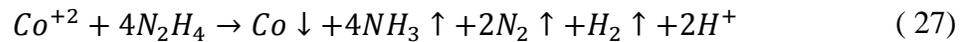
Primera etapa (obtención del material híbrido precursor, Co(II)-CMC): En esta etapa, para este caso, la sal precursora es $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la cual fue mezclada con CMC, de una manera similar al proceso anteriormente descrito, tal y como se muestra en el esquema de la figura 3.1.

En esta primera etapa se disuelven por separado cantidades previamente medidas de CMC y de la sal precursora ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, ver tabla 3.3. En ambos casos las dos mezclas se someten a un proceso de agitación por 5 horas, con la finalidad de obtener una completa disolución tanto de la sal precursora como la CMC; seguido a esto, ambas soluciones se combinan en un vaso de precipitado. La mezcla obtenida se somete a otro proceso de agitación durante 4 horas. Posterior a esto la solución ($\text{CoCl}_2/\text{CMC}/\text{H}_2\text{O}$) se vierte a una caja Petri y se somete a un proceso de secado en una estufa de vacío (48KPa) a 40°C por 24 hrs. El producto resultante es lo que denominamos “material híbrido precursor” de Co(II)-CMC, el cual presentó una coloración “azul”. Este material se guarda en un desecador de donde se toman muestras para su análisis.

Segunda etapa (obtención del material nanoestructurado Co-CMC):

Para este caso, el “material híbrido precursor, Co(II)-CMC” obtenido en la etapa anterior, fue colocado en un matraz de tres bocas en condiciones de reflujo, posterior a esto se le agregó por goteo 2ml de hidracina monohidratada, notando rápidamente un cambio de coloración en el “híbrido precursor”, de azul a rosado, posteriormente la temperatura se incrementó

hasta alcanzar un valor de 140°C, manteniendo estas condiciones durante 4 días (ver Ec, 27).



Durante este tiempo, se observó un proceso paulatino en el cambio de coloración, de rosado a negro. Este cambio de coloración se considera un indicador de la síntesis de nanopartículas de cobalto en estado elemental en la matriz polimérica de CMC. Finalmente el nanocompósito obtenido es lavado con alcohol etílico en repetidas ocasiones con la finalidad de eliminar residuos. Finalmente el material nanoestructurado obtenido es sometido a un proceso de secado.

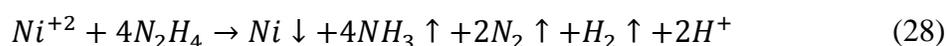
3.2.3 Síntesis del material nanoestructurado: Ni-CMC.

Para la síntesis de Ni-CMC, la metodología utilizada es muy similar a la utilizada para la síntesis de Co-CMC. Este proceso de síntesis también consta de dos etapas. En la primera se obtiene un material híbrido precursor y en la segunda etapa “el híbrido precursor” se somete a un tratamiento químico con hidracina para la obtención del Ni-CMC. En los párrafos siguientes se describen a detalle cada una de estas etapas las cuales pueden observarse en el esquema de la figura 3.1.

Primera etapa (obtención del material híbrido precursor, Ni(II)-CMC): Para este caso, la sal precursora es $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Al igual que en el caso anterior esta sal precursora debe mezclarse de manera íntima con la CMC. Para tal efecto, se disuelven por separado cantidades previamente medidas de CMC y de la sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en ambos casos en agua destilada, ver tabla 3.3. Para obtener la completa disolución tanto de la CMC como de la $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue necesario en ambos casos recurrir a un proceso de agitación por 5 horas. Posteriormente, las soluciones obtenidas (CMC/ H_2O y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$) fueron mezcladas, el producto obtenido se somete a

otro proceso de agitación durante 4 horas. Terminado este proceso de agitación, la solución obtenida se vierte en una caja de Petri y se somete a un proceso de secado en una estufa de vacío (48kPa) a 40°C por 24 horas. El producto resultante es lo que denominamos “material híbrido precursor” de Ni(II)-CMC, el cual presentó una coloración de tonalidad verde. Este material se guarda en un desecador de donde se toman muestras para su análisis.

Segunda etapa (Tratamiento químico del material híbrido precursor, Ni(II)-CMC): El nanocompósito de Ni-CMC, es sintetizado a partir del “material híbrido precursor” obtenido en la etapa anterior. Este material precursor fue colocado en un matraz de tres bocas en condiciones de reflujo, se le agrego por goteo 3mL de hidracina monohidratada. De manera casi inmediata a la adición de la hidracina se observó un cambio en la coloración del híbrido precursor, de verde a azul. Una vez terminada la adición de los 3mL de hidracina, el material con un tono de coloración azul se sometió a un proceso de calentamiento, incrementando la temperatura hasta alcanzar un valor de 140°C. Una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo como tal por un intervalo de tiempo de 16 horas (ver Ec, 28).

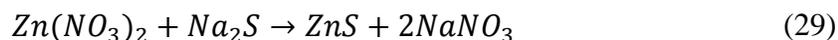


Durante este tiempo, se observó un proceso paulatino en el cambio de coloración, de azul a gris oscuro. Este cambio de coloración, es utilizado como un indicador de la presencia de nanopartículas de Ni en estado elemental en la matriz polimérica de CMC. Finalmente el nanocompósito obtenido es lavado con alcohol etílico en repetidas ocasiones y posteriormente secado con la finalidad de eliminar residuos de etanol.

3.2.4 Síntesis del material nanoestructurado: ZnS-CMC.

El procedimiento que se llevó a cabo para síntesis *in-situ* de las nanopartículas de sulfuro de cinc, se resume en el esquema de la figura 3.2, lo cual se describe de la siguiente manera:

Se prepararon tres disoluciones en agua destilada, una con 0.44g de la sal de Cinc en 5ml (3 Molaridad), otra de 0.36g del sulfuro de sodio en 5 ml (3 Molaridad) y una más de 0.2g de CMC en 30ml de agua destilada, posteriormente, a la disolución de CMC se le añadió la disolución de nitrato de cinc, obteniendo así, una nueva disolución formada por CMC y $Zn(NO_3)_2$, a esta nueva disolución se le añadió la disolución de Na_2S , obteniendo una nueva y última disolución de color blanco, este color nos indica la formación de sulfuro de cinc (ZnS) en la matriz polimérica de la CMC, (ver Ec, 29).



Posteriormente a este nuevo compuesto se vació a una membrana de celulosa y fue sumergida en agua destilada en agitación lenta por un lapso de 7 días, esto con el fin de eliminar el exceso de aniones provenientes de las disoluciones de las sales precursoras así como de la CMC. Finalmente el compuesto de ZnS-CMC fue vaciado a un Petri y puesto en una estufa de vacío a 60°C por 24 horas, obteniendo una película delgada translúcida.

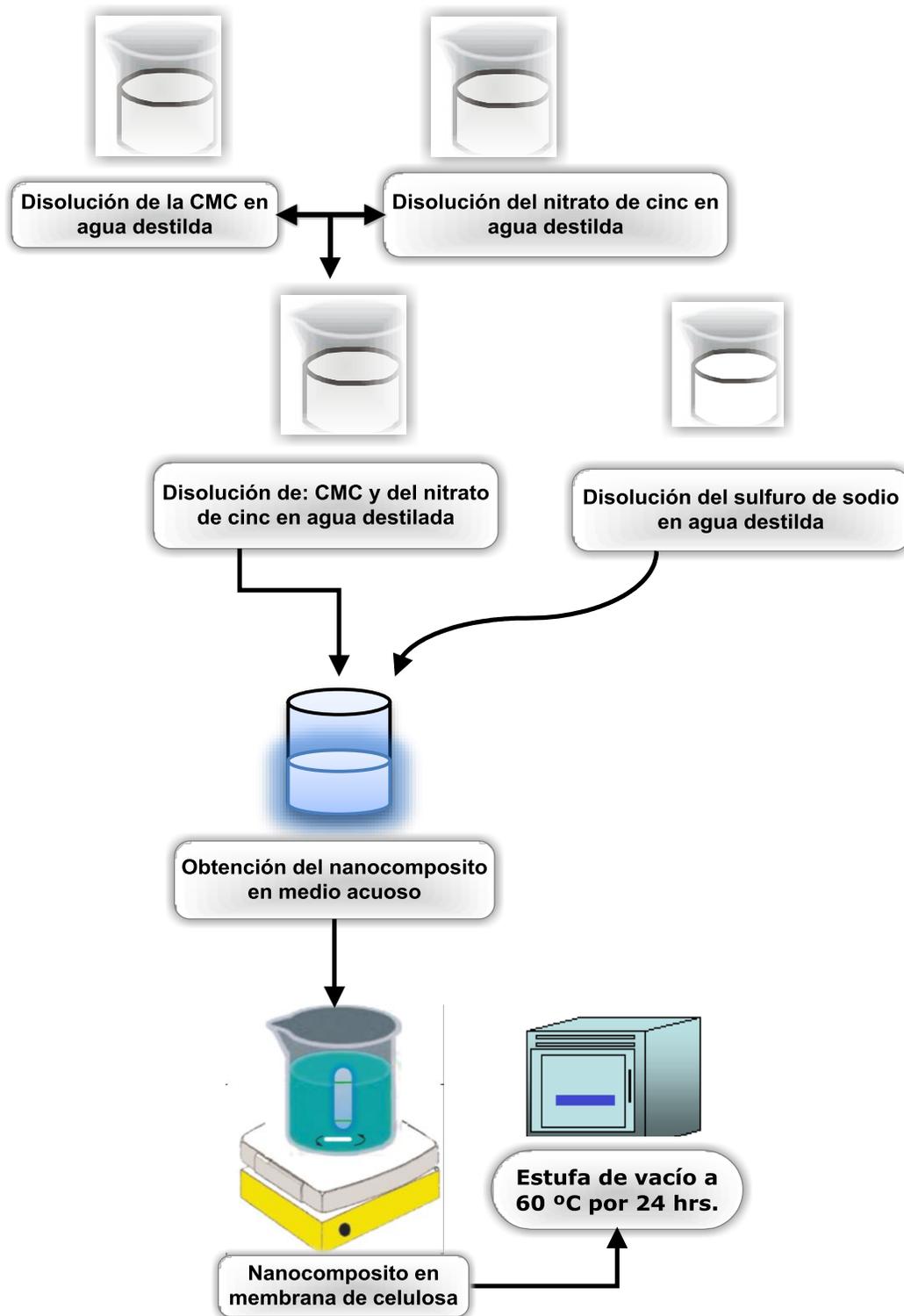


Figura 3.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para obtener el compuesto de ZnS-CMC.

A manera de resumen en la figura 3.3 se presenta un esquema en el que se identifica de manera muy clara el desarrollo de este trabajo de tesis, tomando como base este esquema, en el siguiente capítulo son presentados y discutidos todos los resultados obtenidos.

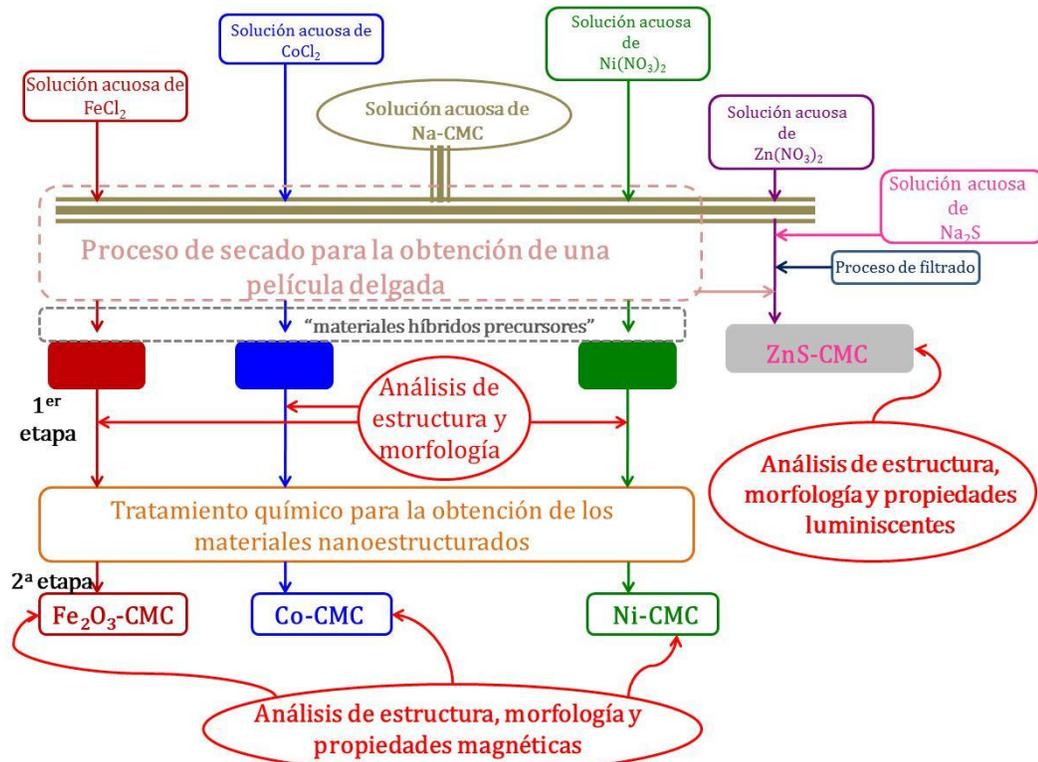


Figura 3.3 Esquema que muestra en forma resumida las etapas que constituyen el trabajo de investigación desarrollado en esta tesis.

3.3 Técnicas de caracterización.

3.3.1 Espectroscopia infrarrojo (FT-IR).

Tanto el polímero como los materiales híbridos precursores, así como los materiales nanoestructurados fueron analizados mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo, esta técnica nos ayudó a determinar las interacciones entre las moléculas del polímero y las sales precursoras o las nanopartículas formadas. El equipo que se utilizó fue un espectrómetro Nicolet FTIR Spectrometre 6700, en la modalidad de transmitancia en pastillas de KBr.

3.3.2 Difracción de rayos X.

Esta técnica fue utilizada para determinar y corroborar en primera instancia la completa disolución de la sal precursora en la matriz polimérica de los compuestos híbridos precursores de Fe(II)-CMC, Co(II)-CMC y Ni(II)-CMC, identificar la fase dispersa de los materiales nanoestructurados magnéticos y semiconductores (ZnS-CMC), así como también para determinar el tamaño de partícula de dichas fases. El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker Advanced solutions D8 equipment, con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (25 mA de intensidad, 35 kV de voltaje de aceleración), operando en modo de 2θ .

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión con la finalidad de complementar el estudio de la estructura y morfología de los materiales nanoestructurados. Para tal efecto se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con un voltaje de aceleración 200kV. Para su análisis las muestras fueron preparadas en forma de polvo y posteriormente dispersadas en acetona, utilizando para tal efecto un sonificador (ultrasonido), posterior a esto se toma una alícuota y se deposita sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de carbón.

3.3.4 Magnetometría.

El estudio de las propiedades magnéticas de los materiales híbridos nanoestructurado se llevó a cabo mediante un magnetómetro Quantum Design MPMS del tipo SQUID-VSM. Las mediciones experimentales llevadas a cabo con este equipo permiten obtener gráficos de la magnetización contra campo magnético aplicado, (M vs H). A partir de estos diagramas experimentales, se obtienen parámetros como la magnetización de saturación (M_S), la magnetización remanente (M_r) y el campo coercitivo (H_c). También se llevaron a cabo mediciones experimentales mediante las cuales se obtienen los gráficos conocidos como “mediciones de enfriado a campo cero” (zero field cooling – ZFC), en este caso en particular las mediciones experimentales de la magnetización se llevan a cabo bajo condiciones en las que la muestra sin campo magnético aplicado es enfriada hasta muy bajas temperaturas (cerca del cero absoluto) congelando la muestra, posteriormente se le aplica un campo magnético y se incrementa la temperatura hasta 300K obteniendo los datos de la magnetización. Posteriormente, y aún bajo condiciones del campo magnético aplicado a la muestra que está todavía a 300K, se comienza un proceso de enfriamiento, descendiendo la temperatura nuevamente hasta valores muy cercanos al cero absoluto, conforme desciende la temperatura se registran los datos de la magnetización conforme, a este proceso se le conoce como “enfriado con campo aplicado” (Field Cooling - FC).

3.3.5 Espectroscopia de Uv-vis.

Esta técnica fue utilizada para determinar las propiedades ópticas del material híbrido nanoestructurado ZnS-CMC. Con esta técnica se obtienen espectros de absorbancia en un intervalo de longitud de onda que va desde 200 a 800 nm usando esfera de integración en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 35 Uv/vis system.

3.3.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia.

Esta técnica fue utilizada para evaluar las propiedades luminiscentes del material nanoestructurados ZnS-CMC. Para tal efecto se utilizó un equipo Perkin Elmer L55 Fluorescence Spectrometer con una lámpara de 7.3W de Xe.

4. Resultados y discusión.

4.1 Introducción

El principal objetivo de este capítulo es presentar y discutir los resultados obtenidos en cada una de las etapas que constituyen a este trabajo de tesis. Tal y como se mostró en la figura 3.3 del capítulo anterior, se obtuvieron 4 materiales nanoestructurados, tres de los cuales son sensibles a la aplicación de un campo magnético externo (γ -Fe₂O₃-CMC, Co-CMC, y Ni-CMC) y uno presenta propiedades de luminiscencia (ZnS-CMC). En la figura 4.1 se muestran fotografías de cada uno de los materiales sintetizados que responden a la aplicación de un campo magnético. Aunque estos materiales fueron obtenidos en forma de película delgada, éstas fueron pulverizadas, con esta presentación el efecto que tiene un campo magnético externo (imán colocado cerca del contenedor de vidrio que tiene cada una de las muestras) sobre dichos materiales resulta más que evidente, ver figuras 4.1a, 4.1b, y 4.1c.

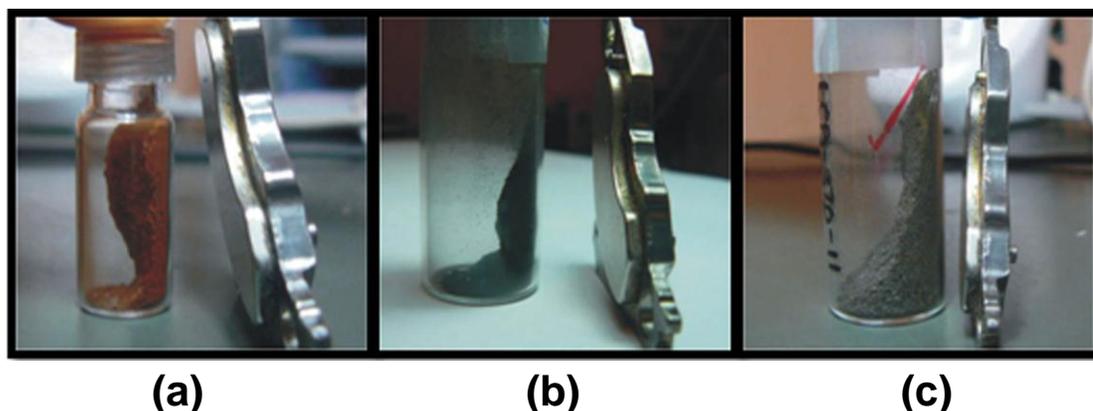


Figura 4.1. Materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas, (a) γ -Fe₂O₃-CMC, (b) Co-CMC, (c) Ni-CMC.

Por otra parte, en la figura 4.2 se muestra el material nanoestructurado ZnS-CMC, la presentación que tiene este material en la fotografía es en forma de película delgada la cual es transparente. La figura 4.2a es una película delgada de CMC, mientras que la figura 4b es el material híbrido obtenido, ZnS-CMC.



(a)

(b)

Figura 4.2 a)Película de CMC, b)Película del material nanoestructurado ZnS-CMC

Tal y como se describirá más a detalle más adelante en este mismo capítulo, el ZnS-CMC, es un material híbrido que tiene nanopartículas que se comporta como punto cuántico dispersas de una manera homogénea en una matriz polimérica de CMC. El tamaño nanométrico (del orden de los 3 nm) de los cristales de ZnS, los hace imperceptibles a la resolución del ojo humano, razón por la cual la película tiene una apariencia transparente, típica de una película de CMC. Sin embargo, cuando dicha película de ZnS-CMC se aproxima a una fuente de luz UV, los puntos cuánticos (cristales de ZnS) dispersos en la CMC emiten luz a una determinada longitud de onda, tal y como se observa en las fotografías de la figura 4.3. La figura 4.3a corresponde a la película de CMC bajo el efecto de la luz de una lámpara UV, mientras que en la figura 4.3b se observa la manera en que emiten luz los puntos cuánticos de ZnS que se encuentran dispersos en la CMC.

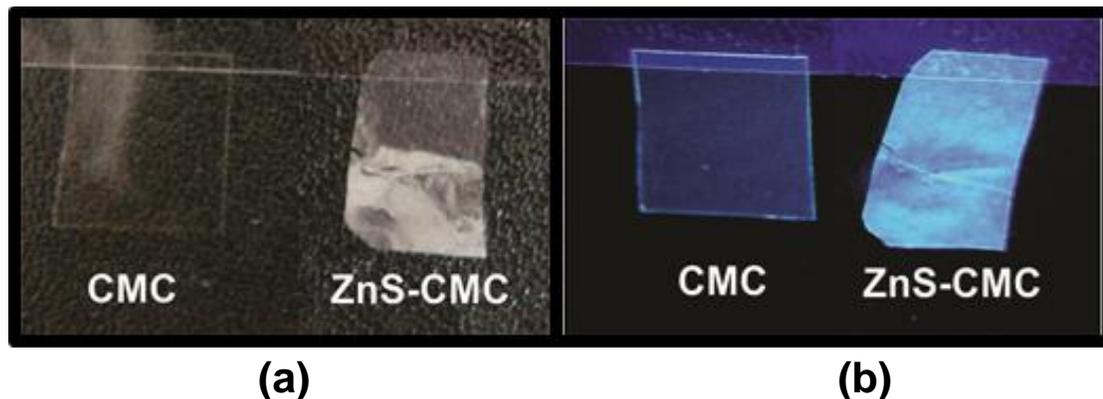


Figura 4.3 a) Películas de CMC y ZnS-CMC, b) Efecto que tiene la radiación UV sobre la película de CMC y ZnS-CMC.

En las siguientes secciones de este mismo capítulo, se describen a detalle todas las mediciones experimentales que se llevaron a cabo para la obtención de cada uno de estos materiales nanoestructurados. Primeramente serán presentados aquellos resultados experimentales relacionados con la obtención de los materiales híbridos precursores, cabe hacer mención que solamente fue necesario desarrollar materiales precursores (en forma de película) para el caso de los materiales nanoestructurados: γ -Fe₂O₃-CMC, Co-CMC, y Ni-CMC. Finalmente serán presentados los resultados experimentales relacionados con los productos finales obtenidos en este trabajo de tesis: γ -Fe₂O₃-CMC, Co-CMC, Ni-CMC y ZnS-CMC.

4.2 Resultados relacionados con la síntesis de los materiales híbridos precursores

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis de la estructura y morfología para cada uno de los materiales híbridos precursores. El análisis se fundamentó principalmente en un estudio de difracción de rayos X y de espectroscopia de infrarrojo. Tal y como se puede observar en la figura 3.3, estos resultados forman parte de la primera etapa de este trabajo de tesis. En esta etapa el objetivo principal fue la de obtener un material híbrido en el que las denominadas sales precursoras se

disolvieran lo más homogéneamente posible en una matriz polimérica de CMC. Los materiales híbridos precursores que se obtuvieron fueron utilizados en la segunda etapa para la síntesis de los materiales nanoestructurados: γ -Fe₂O₃-CMC, Co-CMC, y Ni-CMC.

4.2.1 Material híbrido precursor para la síntesis del γ -Fe₂O₃-CMC

En el material híbrido precursor de γ -Fe₂O₃ – CMC, la sal de hierro debe estar disuelta en la CMC, lo que se respalda, primero por la apariencia (trasparencia) de la película obtenida y luego por la corroboración de amorficidad mediante difracción de rayos X y por ultimo al detectar posibles interacciones entre la CMC y los iones de hierro II mediante FTIR. La figura 4.4 muestra dos fotografías, una de la película delgada de CMC (figura 4.4a) y la otra de un material híbrido precursor obtenido para este caso (figura 4.4b).

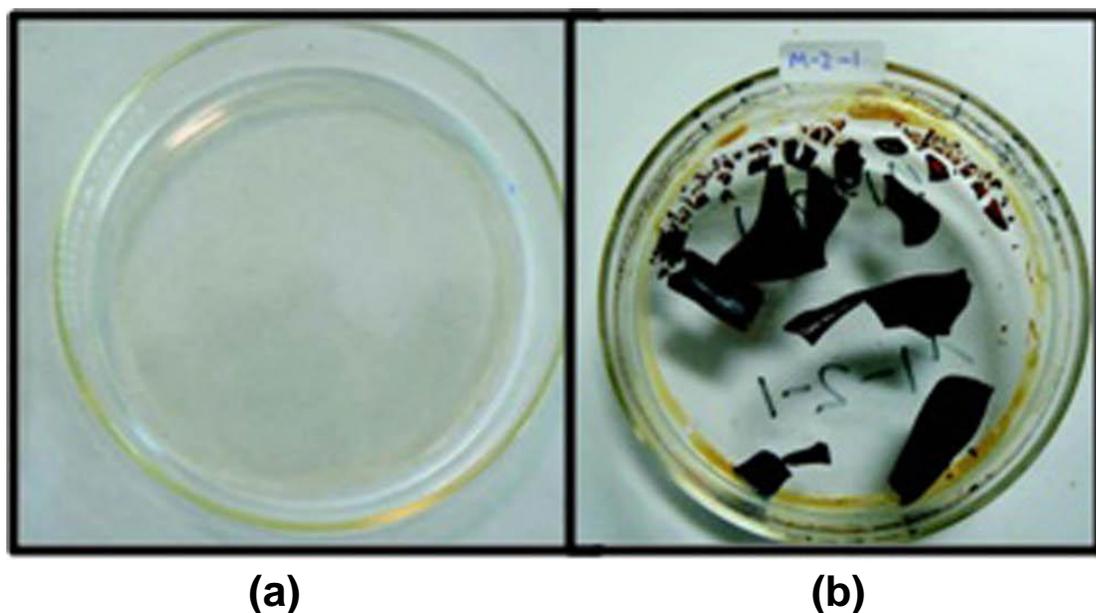


Figura 4.4. (a) Película delgada de la CMC y del (b) material híbrido precursor Fe(II)-CMC.

Es importante el recordar que las concentraciones aproximadas utilizadas en este caso en particular de la sal precursora de hierro y de la matriz polimérica es de 50/50 % w/w, como se mencionó en la tabla 3.3.

Así, con la finalidad de corroborar que los iones de Fe^{+2} se encuentran disueltos e interaccionando por los grupos carboxílicos (COO^-) de la CMC, el material fue analizado mediante difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. La figura 4.5 muestra los patrones de difracción de rayos X del material híbrido precursor y como blancos la sal de hierro y la CMC.

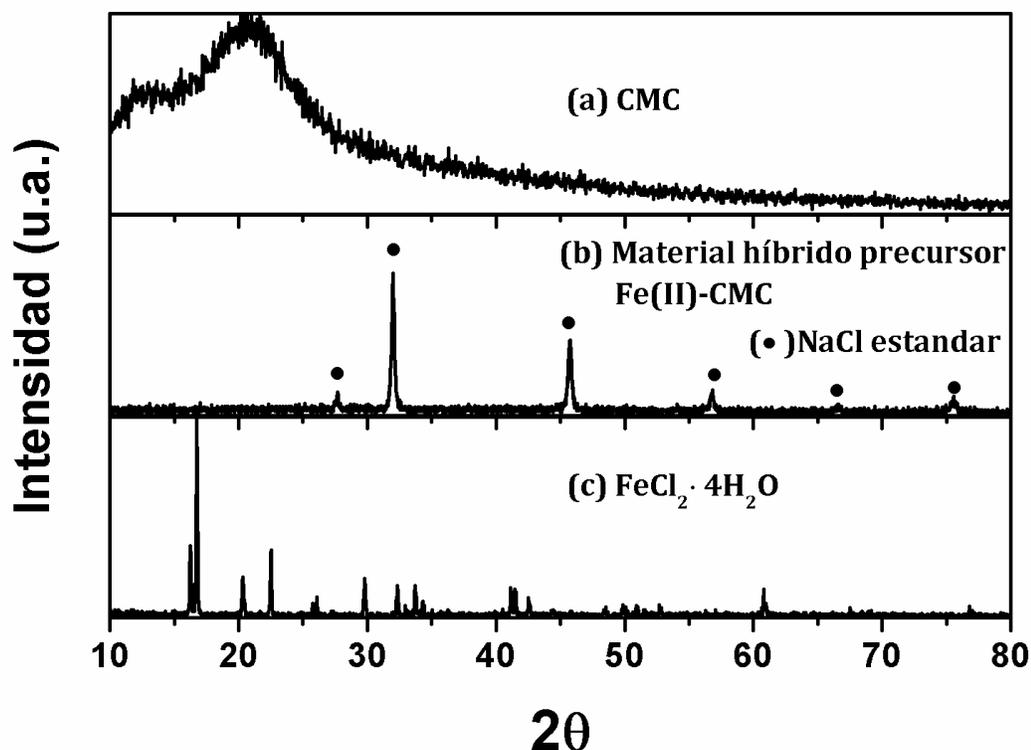
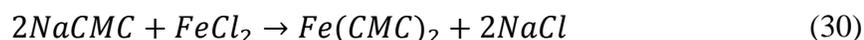


Figura 4.5 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa (CMC), (b) material híbrido precursor, (c) la sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En el difractograma obtenido para la CMC (figura 4.5a) se puede identificar a ángulo pequeños ($15^\circ < 2\theta < 25^\circ$), lo que se conoce como un halo amorfo, mientras que en la figura 4.5b se muestra el patrón de difracción del material híbrido precursor, siendo evidente que los picos de difracción que muestra este patrón difracción no son las que corresponden a la sal precursora de hierro utilizada en esta experimentación, ver figura 4.5c, sino que son asociadas a los picos de difracción de los cristales de NaCl [95] embebidas en la CMC. Estos resultados nos llevan a pensar que la sal precursora

utilizada ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fue completamente disuelta en la matriz polimérica de la CMC, muy probablemente formando enlaces entre los iones de hierro y los grupos funcionales (grupos carboxilos) de la CMC[96]. Por otra parte, la presencia de los cristales de NaCl en la CMC se puede explicar si consideramos el hecho de que se dan las condiciones necesarias para que se lleve a cabo la reacción siguiente:



Con la finalidad de determinar cómo los iones de Fe^{+2} interactúan con la CMC, se determinaron los diferentes modos de vibración que tienen grupos funcionales de la CMC, tanto las muestras del material híbrido precursor, como para las muestras de CMC, utilizando para tal efecto la técnica de espectroscopia de infrarrojo. La comparación de los espectros IR obtenidos para estas muestras (ver figura 4.6) nos permitió dilucidar la manera en que los iones Fe^{+2} interactúan con la CMC, para la formación del material híbrido precursor.

En la figura 4.6a se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para la CMC, en él 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 carboxilato a 1600 y 1417cm^{-1} . Por otra parte, en la figura 4.6b se muestra la banda del espectro de infrarrojo del material híbrido precursor, en la cual se puede identificar que la banda asociada al grupo carboxilato tiene un corrimiento hacia altos valores del número de onda (mayores energías de enlace), alrededor de 1633cm^{-1} . Este corrimiento se puede relacionar con las interacciones que suscitan entre los iones de Fe^{+2} y los grupos funcionales carboxilato de la CMC.

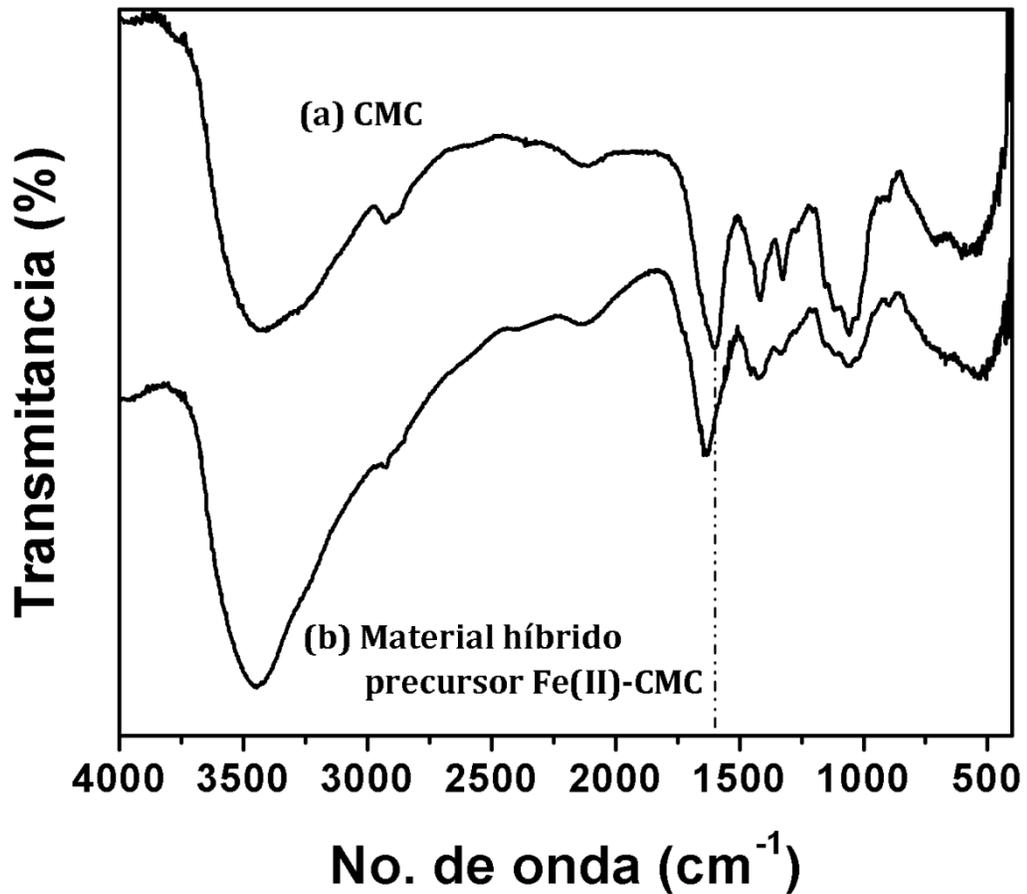


Figura 4.6 Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Fe(II)-CMC.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y espectroscopia IR, nos han permitido asegurar la obtención de un material híbrido en el que iones de Fe^{+2} se encuentran distribuidos de manera homogénea en la CMC; condición imprescindible para que dicho material híbrido precursor sea utilizado como materia prima de base para la síntesis de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ homogéneamente dispersas en la CMC.

4.2.2 Material híbrido precursor para la síntesis del Co-CMC

En este caso, el material híbrido precursor en cuestión se obtiene de mezclar dos soluciones acuosas, una de CoCl_2 y otra de CMC, ver figura 3.3, esto con la finalidad de obtener una solución en la que deben estar completamente disueltos tanto el CoCl_2 como la CMC. Una vez obtenida esta solución, la eliminación del solvente mediante evaporación nos permitió obtener una película delgada en la que presumiblemente los iones de Co^{+2} se encuentran coordinados o enlazados a los grupos carboxílicos (COO^-) de la CMC. La figura 4.7 muestra dos fotografías, una de la película delgada de CMC (figura 4.7a) y la otra de un material híbrido precursor obtenido para este caso (figura 4.7b).

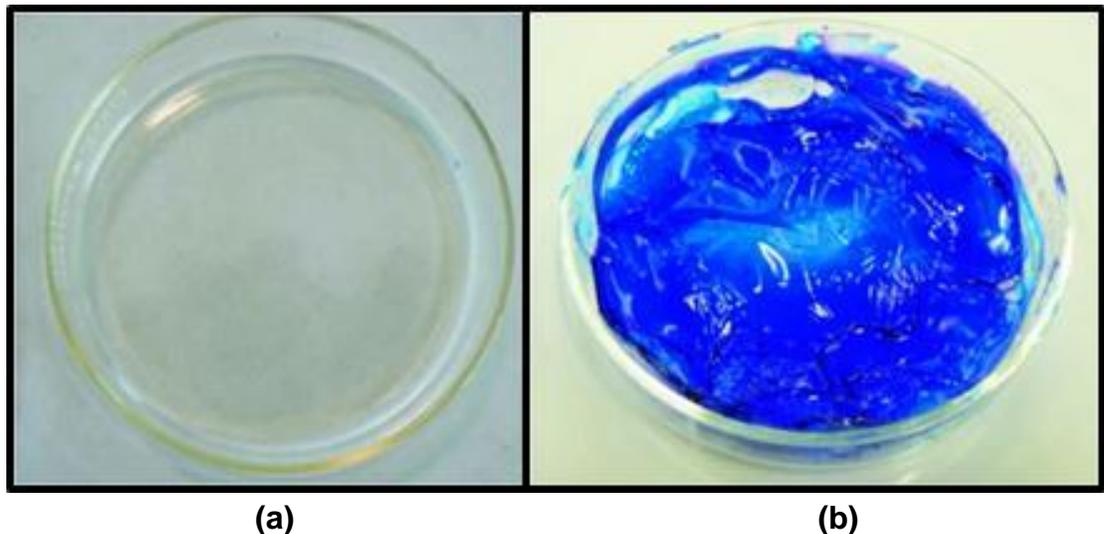


Figura 4.7. (a) Película delgada de CMC y del (b) material híbrido precursor Co(II)-CMC para la síntesis del nanocompósito de Co-CMC

Es importante el recordar que las concentraciones aproximadas utilizadas en este caso en particular de la sal precursora de cobalto y de la matriz polimérica es de 25/75 en porcentaje en peso respectivamente, ver tabla 3.3.

Con la finalidad de corroborar que los iones de Co^{+2} se encuentran disueltos en la CMC, el material híbrido precursor mostrado en la figura 4.7b fue

analizado mediante difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

La figura 4.8 muestra los difractogramas obtenidos para la muestra de CMC (Fig. 4.8a), la del material híbrido precursor en cuestión (Fig. 4.8b) y el de la sal precursora de CoCl_2 (Fig. 4.8c). Tal y como se mencionó anteriormente, la CMC presenta un halo amorfo en el patrón de difracción obtenido (Fig. 4.8a).

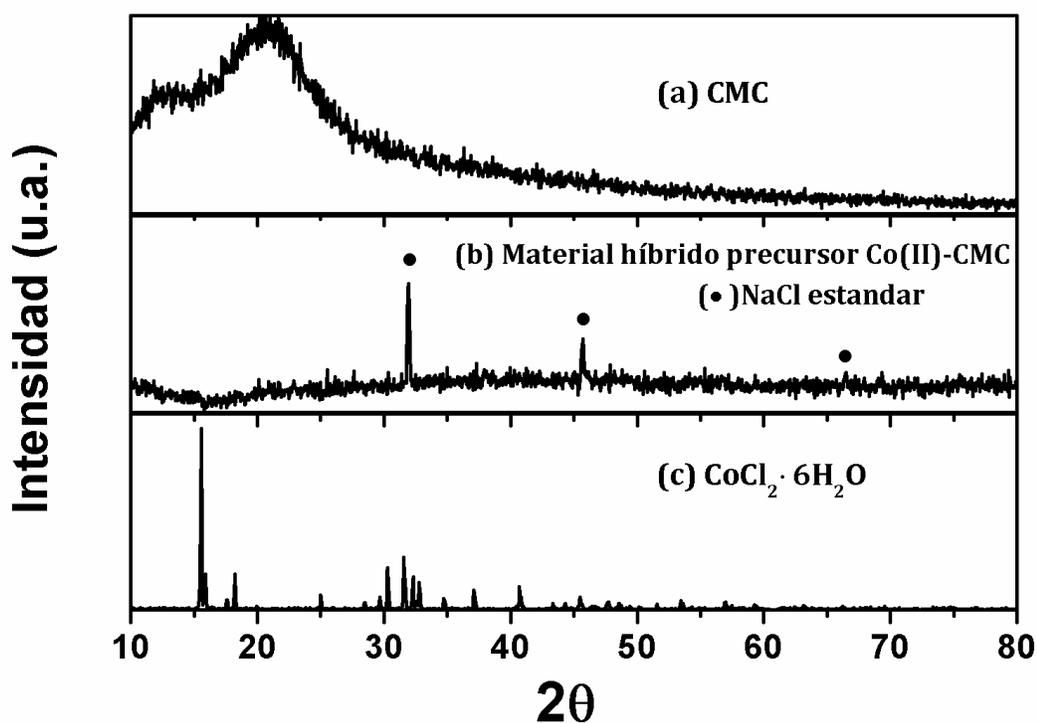
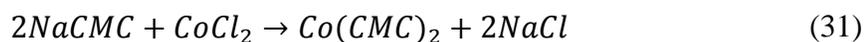


Figura 4.8 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa, (b) material híbrido precursor Co(II)-CMC y de la (c) sal precursora de cobalto.

Con respecto al material híbrido precursor en cuestión (Fig. 4.8b), en el difractograma correspondiente se identifican picos que no corresponden a los patrones de difracción estándar de la sal precursora de cobalto, ver figura 4.8c. Sin embargo lo que sí es notable, es que los picos de difracción observados pertenecen al patrón de difracción estándar de cristales de cloruro de sodio, NaCl [95]. Estas observaciones nos llevan a sugerir que la sal precursora utilizada ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fue completamente disuelta en la

matriz de CMC [96]. La presencia de los cristales de cloruro de sodio en la CMC se debe probablemente a la formación de carboximetilcelulosa de cobalto mediante la siguiente reacción:



Este mismo resultado se obtuvo ya en la obtención del material híbrido precursor obtenido a partir de la solución acuosa de $FeCl_2$ y de CMC.

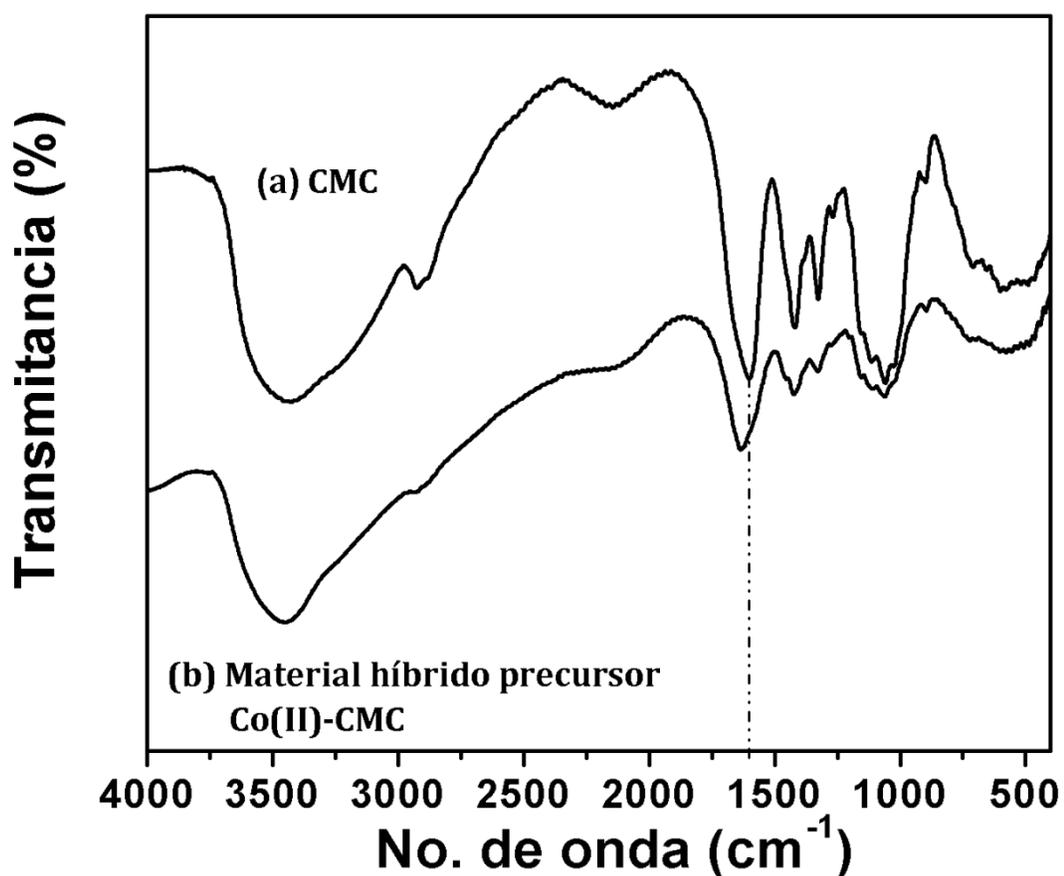


Figura 4.9 Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Co(II)-CMC.

En la figura 4.9(a) se muestra el espectro de infrarrojo de la CMC, en el cual se pueden apreciar la banda característica del grupo $-OH$ 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 carboxilato a 1600 y 1417 cm^{-1} . En la figura 4.9(b) se muestra el espectro infrarrojo del material híbrido precursor Co(II)-CMC, en la cual se puede observar la banda asociada al grupo carboxilato teniendo un corrimiento hacia altos número de onda (mayores energías de enlace), alrededor de 1637 cm^{-1} . Este corrimiento puede estar relacionado con las interacciones de entre ion de Co^{+2} y la del grupo funcional carboxilato de la CMC.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y espectroscopia IR, nos han permitido asegurar la obtención de un material híbrido en el que iones de Co^{+2} se encuentran distribuidos de manera homogénea en la CMC; condición necesaria e imprescindible para que dicho material híbrido precursor sea utilizado como materia prima de base para la síntesis de nanopartículas de cobalto en estado elemental. En una sección más adelante de este mismo capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del análisis de la estructura, morfología y de propiedades magnéticas del material híbrido nanoestructurado que se obtiene a partir de este material híbrido precursor, Co-CMC.

4.2.3 Material híbrido precursor para la síntesis del Ni-CMC

Para la síntesis del material híbrido nanoestructurado Ni-CMC, el material híbrido precursor se obtuvo a partir de la mezcla de dos soluciones acuosas, una de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y otra de CMC, ver figura 3.3, esto con la finalidad de obtener una solución en la que deben estar completamente disueltos tanto el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ como la CMC. Una vez obtenida esta solución, la eliminación del solvente mediante evaporación nos permitió obtener una película delgada en la que presumiblemente los iones de Ni^{+2} se encuentran interaccionando en los grupos carboxílicos (COO^-) de la CMC. La figura 4.10 muestra dos fotografías, una de la película delgada de CMC (figura 4.10a) y la otra, de un material híbrido precursor de Ni(II)-CMC (figura 4.10b).

Es importante remarcar que las concentraciones aproximadas utilizadas en este caso en particular de la sal precursora de níquel y de la matriz polimérica es de 25/75 en porcentaje en peso (ver tabla 3.3).

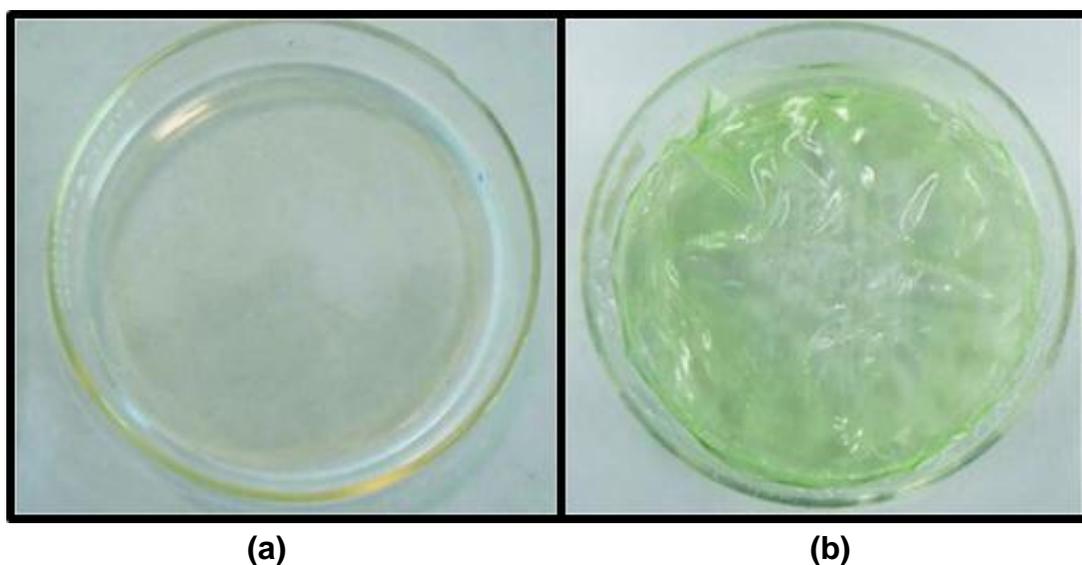
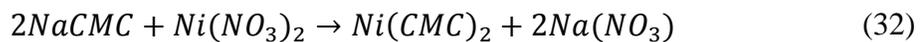


Figura 4.10. (a) Película delgada de CMC y del (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC para la síntesis del nanocompuesto de Ni-CMC.

De la misma manera que en los casos anteriores, con la finalidad de corroborar que los iones de Ni^{+2} se encuentran interaccionando por los grupos carboxílicos (COO^-) de la CMC, el material híbrido precursor

mostrado en la figura 4.10b fue analizado mediante difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

En la figura 4.11 se reportan los difractogramas de las muestras, de la matriz polimérica de la CMC, figura 4.11(a), del material híbrido precursor de Ni(II)-CMC, figura 4.11 (b), y de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como se puede apreciar la CMC, (Fig. 4.11a) presenta un patrón típico de un material amorfo con un halo con máximos a bajos ángulos (2θ : 15° - 25°), mientras que en la figura 4.11 (b) muestra un patrón de difracción con picos de difracción típicas de un material cristalino, sin embargo es evidente que los picos de difracción que muestra este patrón no son las correspondientes a la sal precursora de níquel utilizadas en esta experimentación Fig. 4.11c, pero si se pueden asociar a las reflexiones reportadas del nitrato de níquel hexahidratado [97]. Estos resultados no llevan a concluir que la sal precursora utilizada ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fue completamente disuelta en la matriz polimérica de la CMC, [96] por lo que presencia de los cristales de nitrato de sodio en la CMC se debe probablemente a la formación de carboximetilcelulosa de níquel mediante la siguiente reacción.



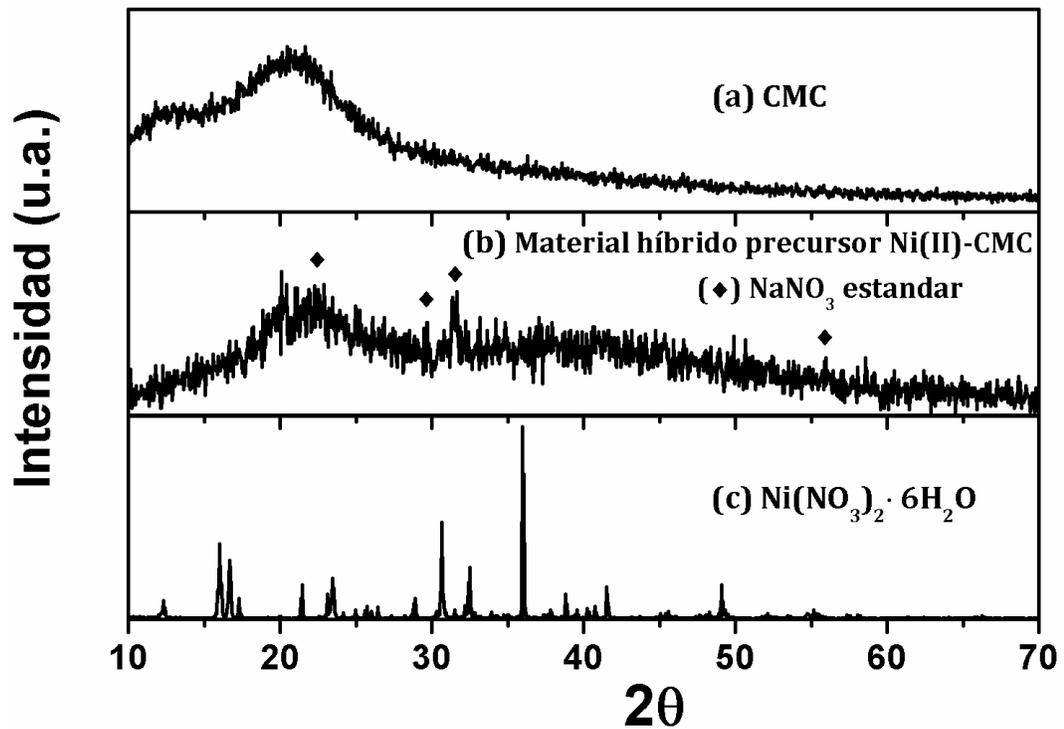


Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa, (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC y de la (c) sal precursora de níquel.

Por otro lado, en la figura 4.12(a) se muestra el espectro de infrarrojo de la CMC, en el cual se pueden apreciar la banda característica del grupo -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 carboxilato a 1600 y 1417cm^{-1} . En este mismo sentido en la figura 4.12(b) se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto Ni(II)-CMC, y esperando el mismo comportamiento como en los demás materiales híbridos analizado anteriormente donde se espera un corrimiento de banda del grupo carboxilato, en este caso no es posible con esta figura determinar si hay un corrimiento de banda, por lo que en la figura 4.13(b) se muestra una amplificación en la banda carboxilato del material híbrido precursor de Ni(II)-CMC, y comparándola con el espectro de infrarrojo de la CMC, figura 4.13(a), donde se aprecia claramente un ligero corrimiento (10cm^{-1}), hacia la región de altos números de onda, alrededor de 1610cm^{-1} .

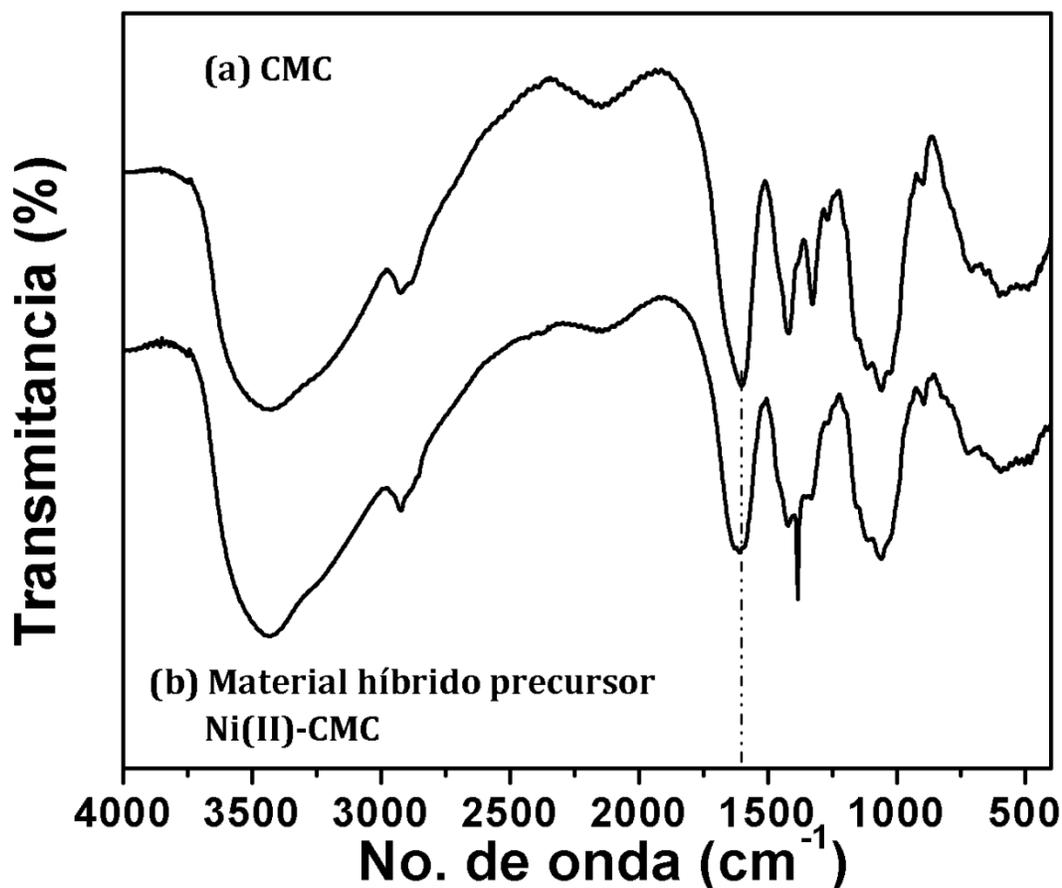


Figura 4.12. Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC.

Este corrimiento como se mencionó en los materiales híbridos anteriores puede estar relacionado con las interacciones entre el ion de Ni^{+2} y la del grupo funcional carboxilato de la CMC, es importante mencionar la aparición de una nueva banda en el espectro del material compuesto que corresponde a la banda de estiramiento N-O, las cuales se sobrelapan con las del carboxilato de flexión de la CMC aproximadamente 1384cm^{-1} .

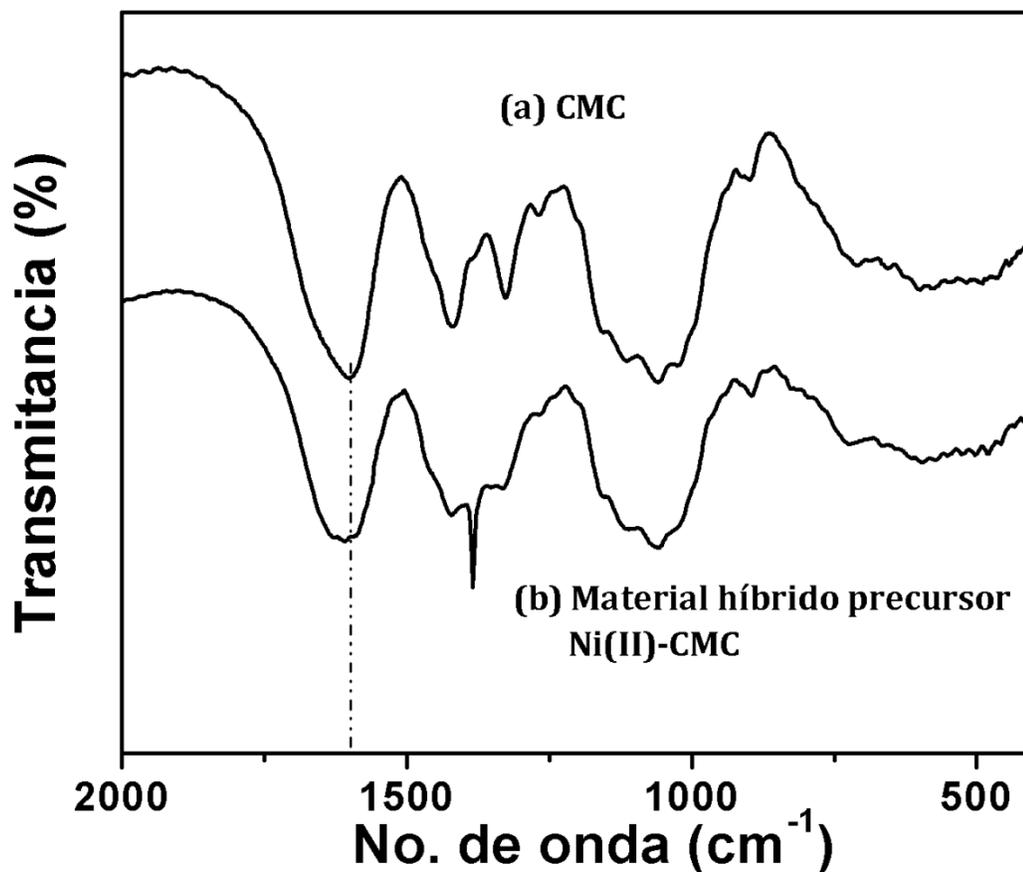


Figura 4.13. Ampliación de los espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC.

4.2.4 Aspectos generales de los materiales híbridos precursores.

De manera de resumen, se observó, que en los espectros de difracción de rayos X estudiados anteriormente de los materiales híbridos precursores, en todos casos se observaron picos de difracción típicos de materiales cristalinos, donde estos picos de difracción no son correspondientes a las sales precursora de origen, este comportamiento es muy importante, ya que nos indica que la sal precursora está completamente disuelta en la matriz polimérica. Y aunado a la transparencia de las muestras coloreadas al color de la sal precursora utilizada y a las interacciones sal-CMC observadas mediante FTIR indican claramente que el ion metálico (Fe^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2}) de las sales precursoras desplazan al ion Na^+ del grupo carboxilato de la CMC

debido a que estos son más electronegativos que el sodio, lo doble para ser exacto, En la figura 4.14 se muestra un esquema donde se muestra el producto de reacción entre la sal precursora y la CMC.

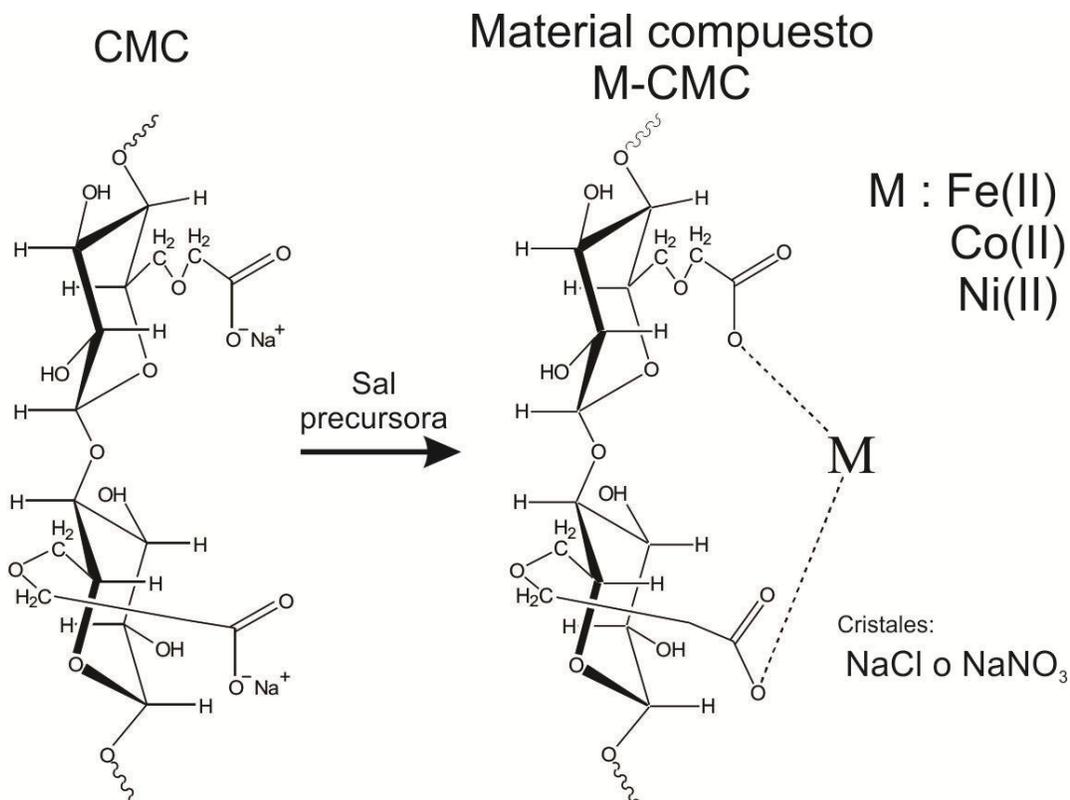


Figura 4.14. Representación esquemática del material híbrido precursor formado por la sal precursora y la CMC, M-CMC.

4.3 Resultados de los materiales nanoestructurados.

En esta sección se presentan los resultados de los materiales nanoestructurados sintetizados a partir de los materiales híbridos precursores descritos en las secciones anteriores. También se presentan en esta sección los resultados relacionados con la síntesis del material nanoestructurado ZnS-CMC.

4.3.1 Material nanoestructurado: γ -Fe₂O₃-CMC

El γ -Fe₂O₃-CMC se sintetizó cuando el material híbrido precursor se sometió a un tratamiento químico en una solución alcalina y con agua oxigenada. En esta etapa se presentó un cambio de coloración, que fue de un color negro cuando el material híbrido precursor se puso en contacto con la solución alcalina, a un color café rojizo cuando se le fue adicionando gradualmente el agua oxigenada. Este cambio de coloración se puede considerar como una evidencia macroscópica de la formación de nanopartículas de óxido de hierro (*in-situ*) en la matriz polimérica, obteniéndose con esto un material nanoestructurado, γ -Fe₂O₃-CMC.

Con la finalidad de corroborar que el producto obtenido presenta nanopartículas de γ -Fe₂O₃, la muestra fue pulverizada y analizada mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica y espectroscopia de infrarrojo. Finalmente, se llevó a cabo la caracterización magnética del producto final.

Con la finalidad de facilitar la lectura, los resultados experimentales obtenidos en esta sección son reagrupados en dos partes, en la primera se presentan los resultados concernientes a la estructura y morfología del material nanoestructurado γ -Fe₂O₃-CMC. En la segunda parte se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de sus propiedades magnéticas.

4.3.1.1 Análisis de la estructura y morfología del γ - Fe_2O_3 -CMC

La figura 4.15 (a) muestra el patrón de difracción que se obtuvo para este material. Se puede observar los picos de difracción los cuales están marcados con asterisco (*) en 18.35° , 30.25° , 33.65° , 42.25° , 53.7° y en 62.95° , estos picos corresponden a los planos cristalográficos (111), (220), (311), (400), (422) y (440) respectivamente, y son consistentes con las barras mostradas en la figura 4.15 (b) que provienen de un patrón de difracción estándar de la fase maghemita [98] y de la figura 4.15 (c) que provienen del patrón de difracción estándar de la magnetita [99]. Sin embargo picos de difracción también son observados a 15° , 23.8° y 26.1° correspondientes a los planos cristalográficos (110), (210) y (211) que nada más son pertenecientes a la estructura cristalina de la maghemita [98]. Estos resultados son importantes ya que nos corroboran la existencia de una fase de óxido de hierro dispersa en la matriz de la CMC.

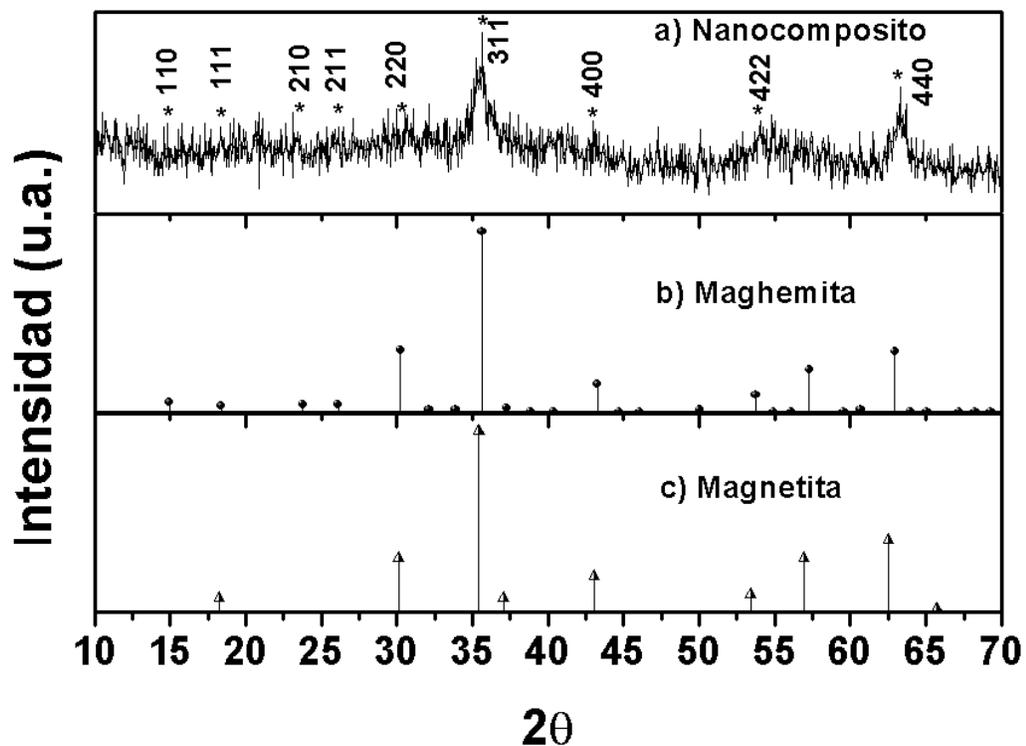


Figura 4.15. Patrón de difracción del: (a) nanocompuesto de óxido de hierro, (b) estándar de la maghemita, (c) estándar de la magnetita.

Utilizando la ley de Bragg para cada pico de difracción de la figura 4.15(a), la distancia interplanar $\langle d \rangle$ fue calculada y comparada con los valores teóricos, en la tabla 4.1 se muestra los valores calculados y los valores teóricos de la fase maghemita y magnetita, donde es evidente que estos valores calculados de las distancias interplanares son consistentes a los reportados en la literatura para la estructura cristalina de la maghemita[98].

Tabla 4.1. Distancias interplanares experimentales para el nanocompósito sintetizado y los estándares reportados para la maghemita y la magnetita.

Plano [hkl]	Distancia interplanar "d", (nm)		
	Maghemita [98]	Magnetita [99]	Experimental
110	0.5918	-----	0.5921
111	0.4822	0.4852	0.4830
210	0.374	-----	0.3743
211	0.3411	-----	0.3411
220	0.2953	0.2967	0.2952
311	0.2517	0.2532	0.2516
400	0.2088	0.2099	0.2090
422	0.1704	0.1714	0.1705
440	0.1475	0.1484	0.1450

Tomando en cuenta lo discutido anteriormente y observando las anchuras de los picos de difracción del material nanoestructurado del óxido de hierro es viable la obtención del diámetro promedio del tamaño de las nanopartículas de óxido de hierro dispersas en la CMC, utilizando para ello la ecuación de Scherrer [100], Ec. 33, resultando en tamaños de 5.6nm.

$$\langle L \rangle = \frac{0.89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (33)$$

Donde $\langle L \rangle$, es el tamaño promedio de la nanopartícula de óxido de hierro, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, θ es el ángulo en el cual se encuentra el máximo pico de difracción y β es el ancho medio del pico máximo en radianes.

Con el afán de obtener información adicional sobre la estructura química del nanocompósito formado por la fase dispersa de óxido de hierro en la CMC se prosiguió un análisis de espectroscopia de infrarrojo como se ilustra en la figura 4.16(b). El espectro del nanocompósito de óxido de hierro muestra las bandas características de la CMC a 3500cm^{-1} , 2925cm^{-1} y 1058cm^{-1} ya discutidas con anterioridad, encontrando que la banda del carboxilato que se había corrido hacia mayores frecuencias respecto entre la CMC y el material híbrido precursor (Fe(II)-CMC), regresa a casi su posición original al formarse el nanocompósito.

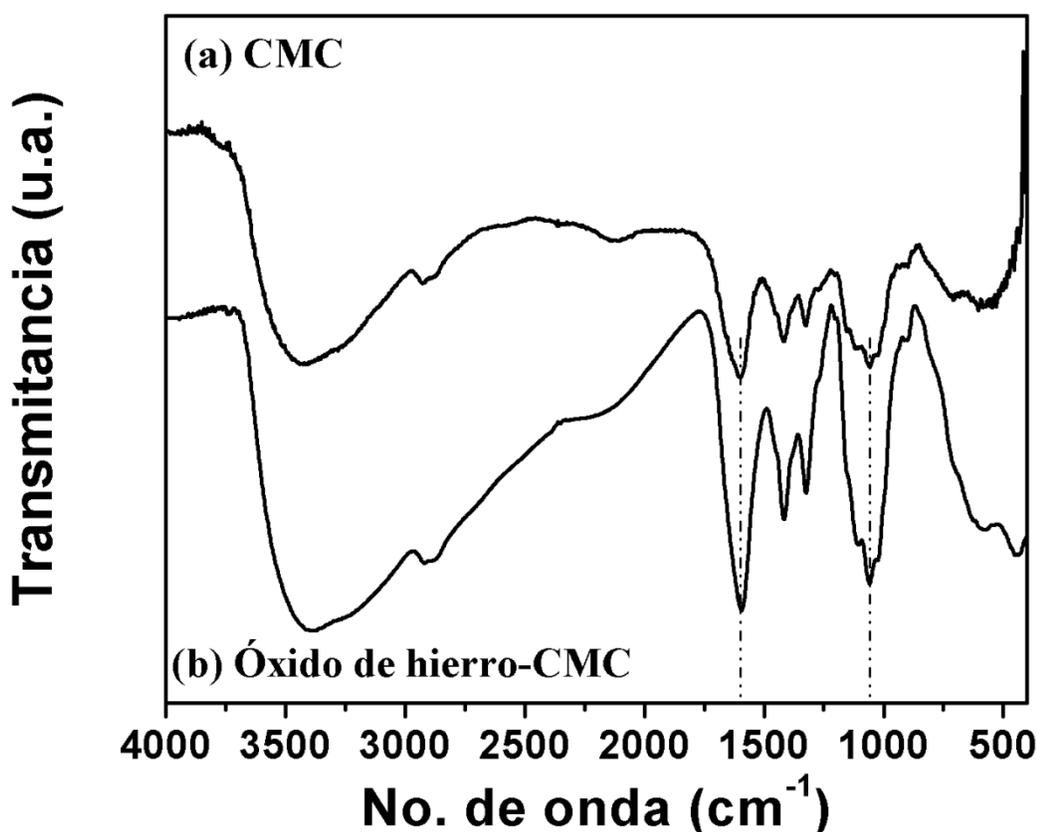


Figura 4.16. Espectros de infrarrojo de: (a) CMC y (b) del nanocompósito de óxido de hierro en CMC.

Este comportamiento puede ser interpretado como una inexistencia de interacción, o interacción muy débil entre el las nanopartículas de hierro y la matriz. Sin embargo, la banda a 1600cm^{-1} nos ayuda a determinar también, que durante el proceso de precipitación de las nanopartículas de óxido de hierro, los grupos carboxilato de sodio son nuevamente formados al

reaccionar los grupos carboxílicos (COO^-) de la CMC con los iones de Na^+ de la solución alcalina con la cual fue sometida el compuesto de Fe(II)-CMC para obtener las nanopartículas de óxido de hierro, como se ilustra en el esquema de la figura 4.17.

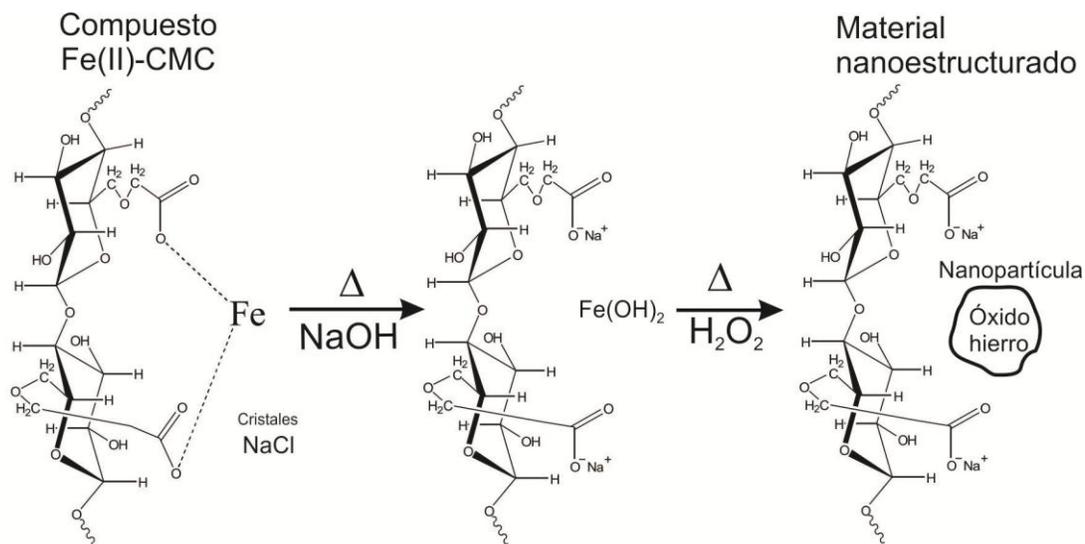


Figura 4.17. Representación esquemática del proceso de síntesis empleado en la preparación del material nanoestructurado de óxido de hierro.

La presencia de las nanopartículas de óxido de hierro embebidas en la CMC son claramente soportadas por dos nuevas bandas localizadas a 570 cm^{-1} y 437 cm^{-1} , estas bandas son asociadas a las vibraciones de flexión de Fe-O de la fase maghemita [101, 102]. De esta manera, estos resultados nos ayudan a corroborar con los resultados obtenidos por el análisis de difracción de rayos X discutidos anteriormente, que los óxidos de hierro dispersos en la matriz polimérica de la CMC son de la fase maghemita.

La morfología de las nanopartículas de óxido de hierro de fase maghemita es mostrada en la imagen de campo claro de SEM, figura 4.18, en esta figura es notable la presencia de un gran número de nanopartículas con morfología cuasi-esférica dispersas en la matriz polimérica de la CMC, el tamaño de partícula fue medida a partir de la imagen 4.18 con un analizador de imágenes, de esta manera el inserto que se muestra en la figura 4.18

corresponde a un histograma de frecuencia en la que muestra una distribución del tamaño de partícula de 4 nm, este resultado es consistente y muy similar al calculado por la ecuación de Scherrer.

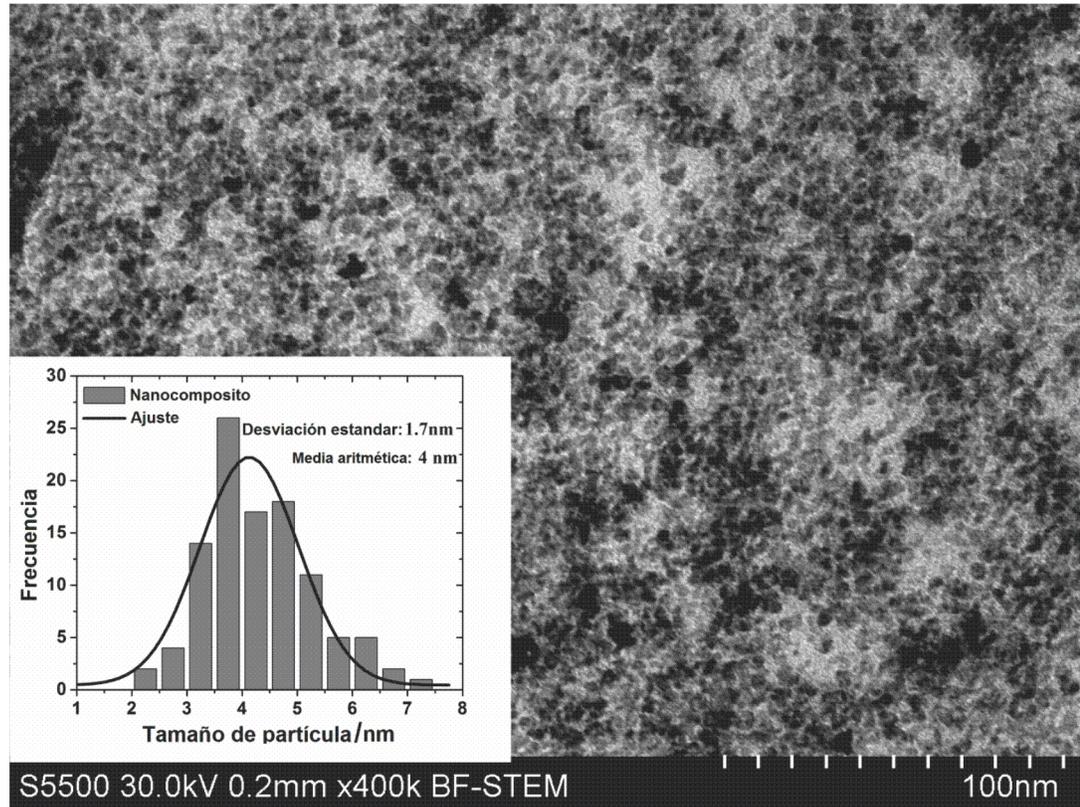


Figura 4.18. Imagen de campo claro de SEM del nanocompósito de óxido de hierro.

Por su parte, en la figura 4.19(a) y 4.19(b) se muestran las imágenes de microscopía electrónica de trasmisión de alta resolución (HTEM), en modo de campo claro de las nanopartículas de óxido de hierro, en ellas se muestra una buena cristalización de las nanopartículas, siendo evidentes las distancias interplanares. Las distancias interplanares fueron medidas teniendo una longitud aproximada de 0.477 nm, 0.332 nm, 0.297 nm y 0.249 nm, Las cuales pueden ser asociadas a los planos de la maghemita(1 1 1), (2 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) respectivamente, este hecho es importante ya que es consistente con los resultados obtenidos en los análisis de difracción de rayos X, además estas distancias son muy cercanas a los valores calculados que se muestran en la tabla 4.1.

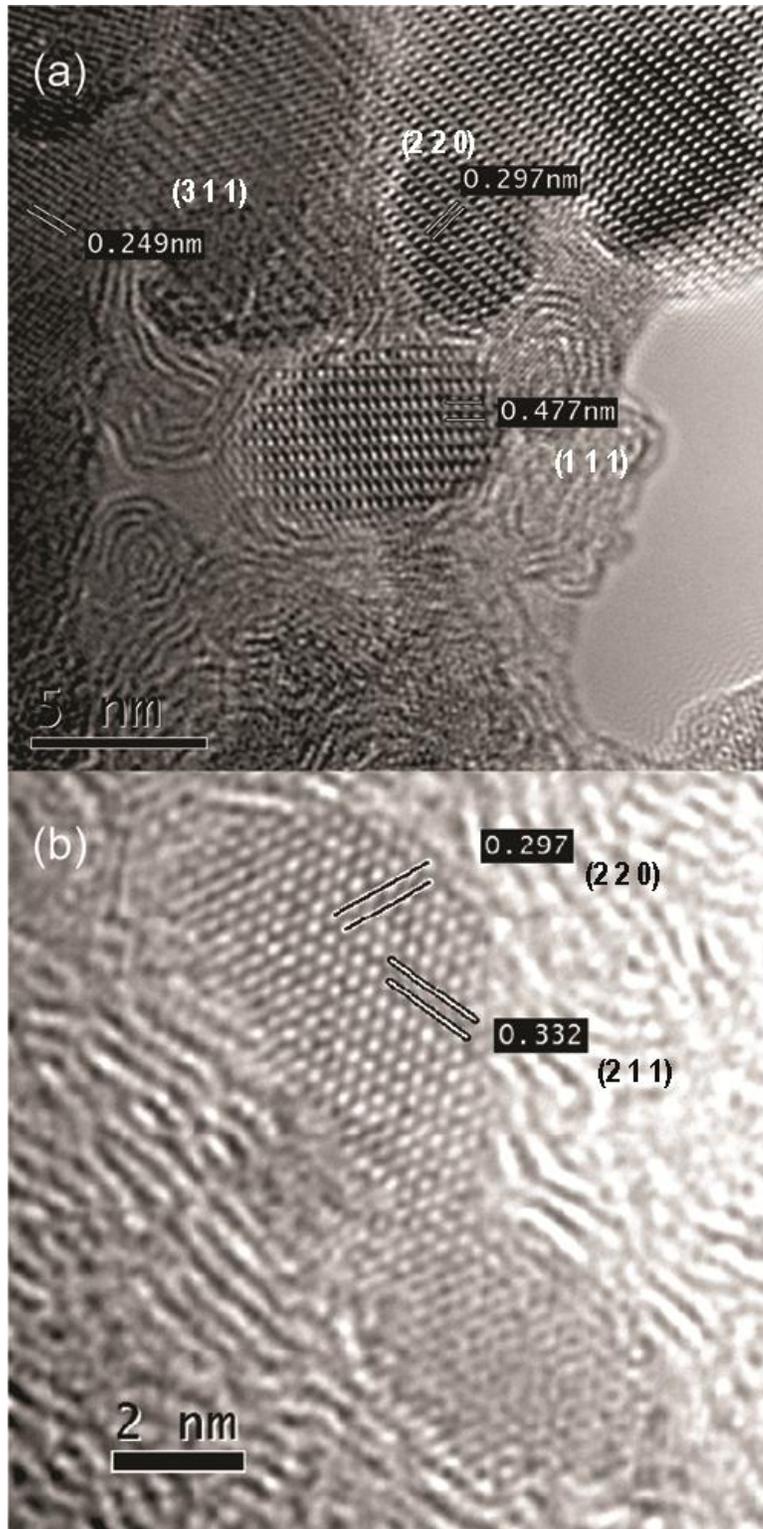


Figura 4.19. Imagen de campo claro de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de óxido de hierro.

De esta manera en forma de conclusión preliminar en esta sección en donde la difracción de rayos X, nos revela que la fase de óxido de hierro presente en la matriz de la CMC es la fase de la maghemita, además de ser consistente con la técnica de espectroscopia de infrarrojo al mostrar bandas de vibración Fe-O características de la fase maghemita y que la interacción que hay con los grupos funcionales de la CMC, es débil. También se evidenció que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros con una morfología cuasi-esférica de alrededor de los 4 nm según nos revela las técnicas de SEM siendo este resultado consistente con el valor calculado a partir de la ecuación de Scherrer y por el MET además de que de esta última técnica nos muestra las distancias interplanares siendo estas muy cercanas a los valores calculados a las distancias interplanares del estándar de la maghemita, como se muestran en la tabla 4.1.

4.3.1.2 Análisis de las propiedades magnéticas de la γ -Fe₂O₃-CMC.

El comportamiento magnético del nanocomposito de óxido de hierro fue determinado mediante las mediciones magnéticas.

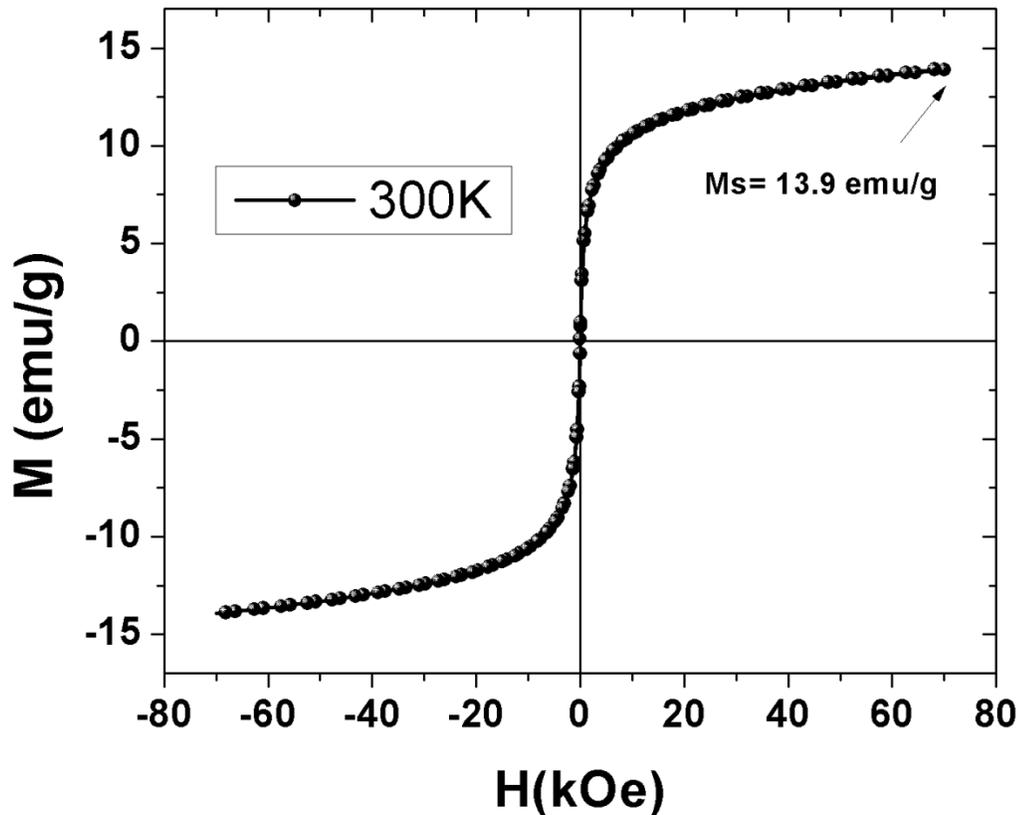


Figura 4.20. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de óxido de hierro a 300K.

En la figura 4.20 se muestra una curva de magnetización realizada a temperatura ambiente (300K), donde se muestra la magnetización de saturación (Ms) de 13.9 emu/g, de esta manera, también se puede observar en esta misma curva, la ausencia de magnetización remanente (Mr) y de un campo coercitivo (Hc), este hecho, es característico de un nanocompósito magnético que tiene un comportamiento superparamagnético [13, 103, 104], este comportamiento es debido a que las partículas dispersa en la matriz polimérica son del orden de los nanómetros, 4 nm, menores al diámetro crítico para los óxido de hierro, ver sección 2.5.3, tabla 2.6, son partículas de

un solo dominio por lo que se hace más susceptible a fluctuaciones del tipo térmico [87, 104].

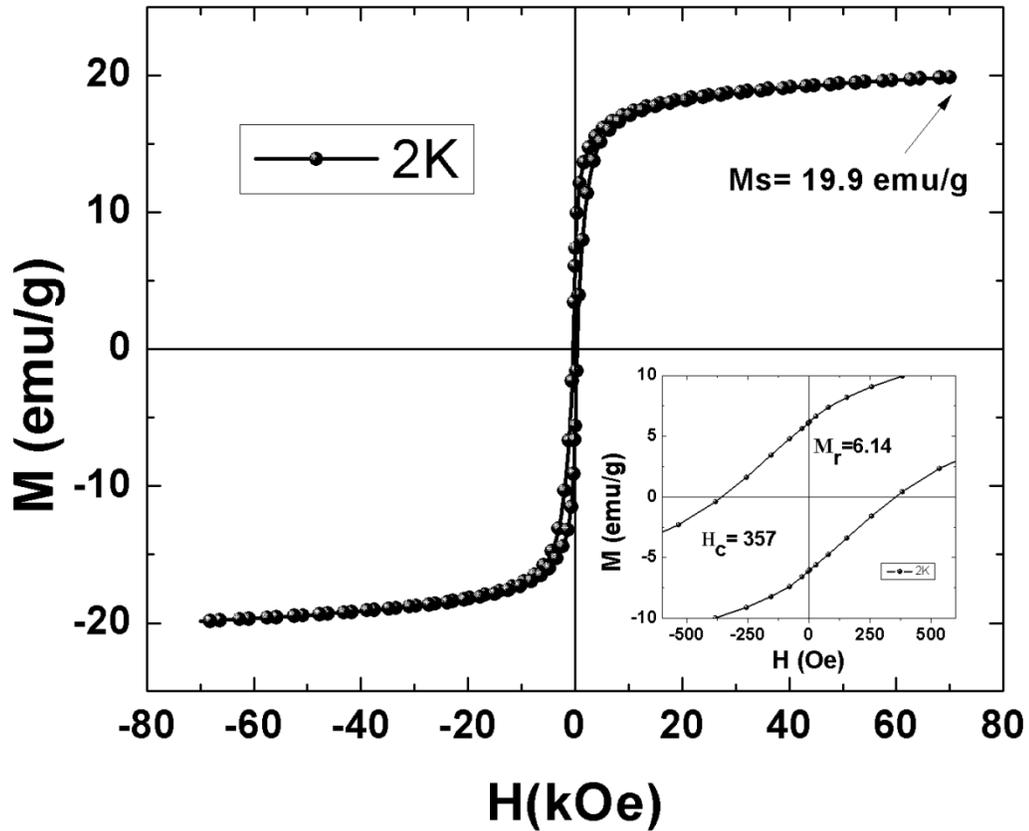


Figura 4.21. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompuesto de óxido de hierro a 2K.

En la figura 4.21 se muestra una curva de magnetización a 2K, en estas condiciones es evidente que la curva presenta una magnetización de saturación (M_s), de 19.9 emu/g, en la misma figura en el inserto se muestran los valores de la magnetización remanente (M_r) de 357 Oe y de campo coercitivo (H_c) de 6.14 emu/g, estos valores de remanencia y coercitividad sugieren que a bajas temperaturas el material se comporta como un material ferromagnético[105].

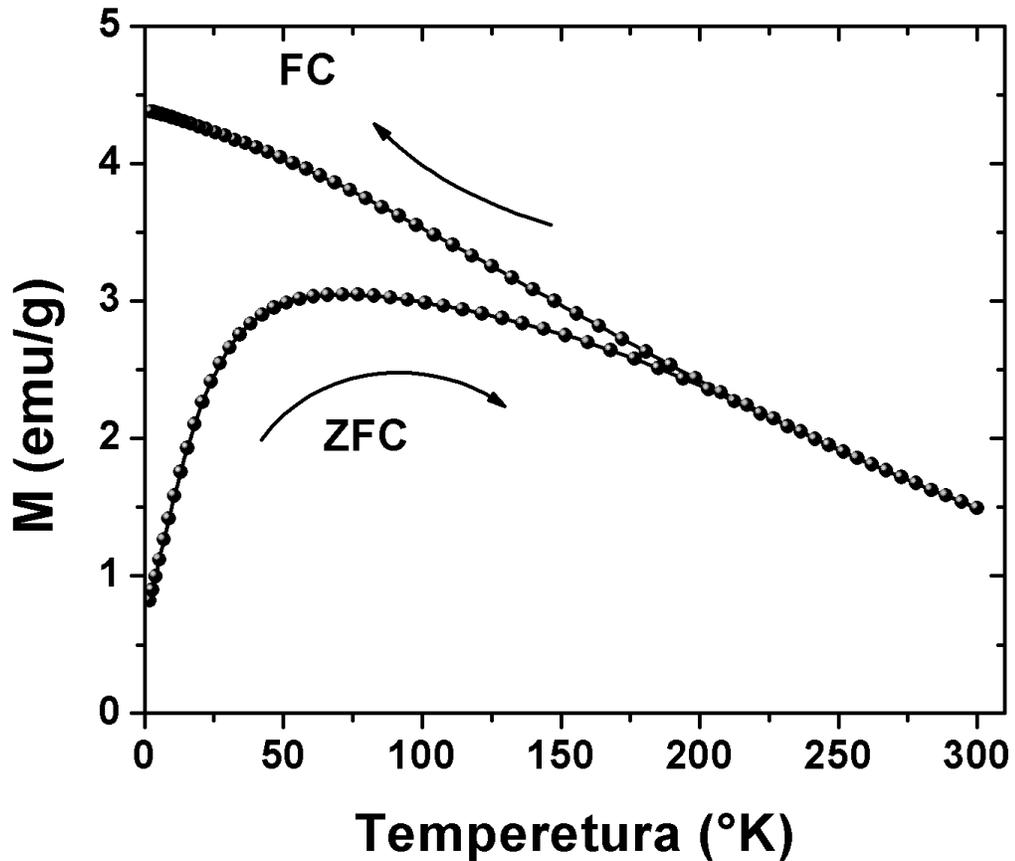


Figura 4.22. Curvas de magnetización de: Enfriado a campo cero (ZFC) y Enfriado con campo (FC) a 100Oe.

En este mismo contexto, el comportamiento ferromagnético del nanocompuesto se manifiesta cuando el análisis es llevado por debajo de la temperatura de bloqueo (T_B), $T < T_B$ [105, 106]. De esta manera la temperatura de bloqueo del nanocompuesto fue determinada a partir de una gráfica de magnetización contra temperatura, con campo aplicado de 100Oe en un rango de temperatura de 2K a 300K, usando el procedimiento del ZFC y FC, como se muestra en la figura 4.22, en el proceso de ZFC, donde el nanocompuesto es enfriado con un campo magnético de magnitud cero, la magnetización será cero, ya que los momentos magnéticos de las nanopartículas individuales están orientados al azar. Cuando el campo magnético externo es aplicado y la temperatura empieza aumentar los momentos magnéticos de las nano partículas de óxido de hierro se orientaran en dirección al campo magnético aplicado, hasta alcanzar una

magnetización total, a un máximo de 71K, el cual es la temperatura de bloqueo, En este punto de máxima magnetización, a esta temperatura, la energía térmica es equiparable a la energía lograda o ganada, por la alineación de los momentos magnéticos de las nanopartículas, y es en este punto, donde se observa la transición de un comportamiento ferromagnético a uno superparamagnético[107]. Cuando todas las nanopartículas está en un estado de superparamagnetismo por encima de la T_B , su magnetización sigue la ley de Curie[108], disminuyendo conforme aumenta la temperatura, debido a que estas nanopartícula empiezan a fluctuar debido a anergia térmica, impidiendo que los momentos magnéticos se orienten completamente a la dirección del campo aplicado provocando una disminución en su magnetización[87]. Para en el caso de FC, con un campo magnético externo aplicado de 100Oe, la magnetización aumenta monótonamente a medida que la temperatura disminuye, esto comportamiento es debido a que las nanopartículas son enfriadas desde temperatura ambiente (300K), hasta muy bajas temperaturas (2K), provocando que las nanopartículas sean congelada con una magnetización neta en dirección a la dirección del campo magnético aplicado, debido a que las fluctuaciones de los momentos magnéticos de las nanopartículas no son tan significativas alcanzando así su máxima magnetización a una temperatura de 2K en el proceso de FC.

De esta manera las gráficas de M vs. H nos revelo que la fase magnética dispersan en la CMC a temperatura ambiente presentan un comportamiento superparamagnético, y que a muy abajas temperaturas a los 2 K, la fase magnética dispersa en la CMC tiene un comportamiento ferromagnético, estos resultados o comportamientos de la fase magnética son consistentes a los mostrados en la figura de M vs T (figura 4.22)

4.3.2 Material nanoestructurado: Co-CMC

El Co-CMC se sintetizó cuando el material híbrido precursor Co(II)-CMC se sometió a un tratamiento químico con hidracina. En esta etapa se presentó un cambio de coloración, que fue de un color rosa cuando el material híbrido precursor se puso en contacto con la hidracina, a un color negro, posteriormente al incrementar la temperatura por encima de los 100°C. Este cambio de coloración se puede considerar como una evidencia macroscópica de la formación de nanopartículas de cobalto por (*in-situ*) en la matriz polimérica, obteniéndose con esto un material nanoestructurado, Co-CMC.

Con la finalidad de corroborar que el producto obtenido presenta nanopartículas de Co, la muestra fue pulverizada y analizada mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia de infrarrojo. Finalmente, se llevaron a cabo mediciones experimentales de la magnetización con la finalidad de caracterizar las propiedades magnéticas de dicho material nanoestructurado.

Con la finalidad de facilitar la lectura, los resultados experimentales obtenidos en esta sección son reagrupados en dos partes, en la primera se presentan los resultados concernientes a la estructura y morfología del material nanoestructurado Co-CMC. En la segunda parte se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de sus propiedades magnéticas.

4.3.1.1 Análisis de la estructura y morfología del Co-CMC

La figura 4.23 muestra el patrón de difracción que se obtuvo para este material. Se pueden observar varios picos de difracción característicos del cobalto elemental con estructura hexagonal marcados con un rombo (♦) en 44.68°, 47.04°, 75.85° y 84.2° lo cual corresponden a los planos cristalográficos (0 0 2), (1 0 1), (1 1 0) y (1 0 3) respectivamente y son consistentes con el estándar de cobalto elemental[109],

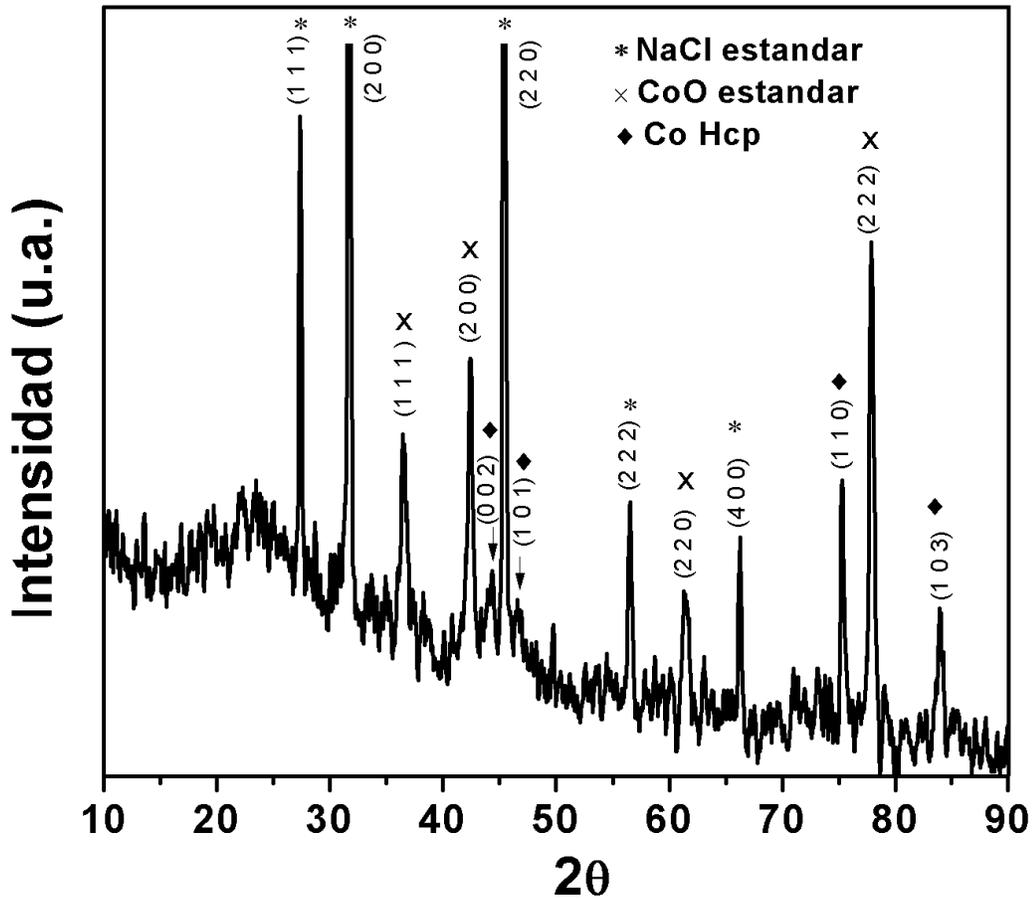


Figura 4.23. Patrón de difracción del nanocompuesto de cobalto, (*) estándar del cloruro de sodio, (x) estándar del óxido de cobalto, (♦) estándar del cobalto elemental.

Mas sin embargo también es evidente picos de difracción que pudiesen ser atribuidos a la fase de óxido de cobalto marcados con una cruz (x) en 36.59°, 42.42°, 61.6° y 77.76° lo cual corresponden a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (2 2 2) respectivamente y que además son consistentes con el estándar del óxido de cobalto[110], en este mismo sentido también se muestra los picos de difracción correspondientes a cristales de cloruros de sodios, marcados con un asterisco (*), mas sin embargo como ya se discutió anteriormente en la sección 4.2.2 esta fase es productos de la reacción química entre ion Cl^{-1} de la sal precursora y el ion Na^{+1} de la CMC, quedando atrapadas o embebidas en la misma matriz polimérica, al finalizar la síntesis de las nanopartículas de cobalto, estas no fueron lavadas con agua destilada para evitar y promover la oxidación sino

que fueron lavadas con alcohol etílico, por otro lado, la presencia de la fase óxido de cobalto pudiese ser atribuida a que probablemente las nanopartícula está envejeciendo con lo que conlleva a cambios de fase paulatinamente debido a que estos materiales durante su síntesis como en su almacenamiento no se utilizó ningún tipo de atmósfera inerte quedando expuestas a humedad y al aire del ambiente, este hecho, ya ha sido reportado en otros trabajos de investigación donde la superficie de las nanopartículas cambia de fase elemental a óxido[111, 112]. En este mismo sentido, el tamaño promedio de la partícula de cobalto dispersa en la matriz polimérica de CMC fue calculado a partir de la ecuación (33), la ecuación de Scherrer, cuyo tamaño de partícula es de alrededor de 7.3nm.

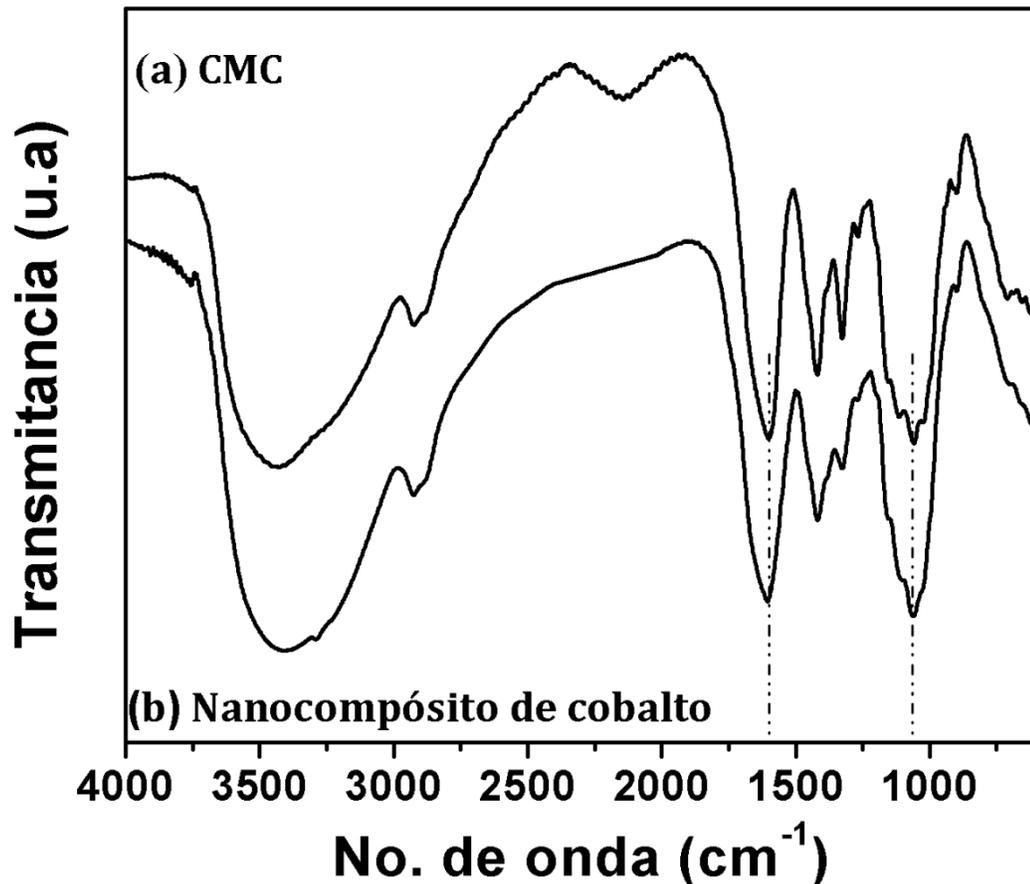


Figura 4.24. Espectros de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) del nanocompósito de Co- CMC.

Por otro lado, con el objetivo de obtener información adicional sobre la estructura química del nanocompósito formado por la fase dispersa de

cobalto elemental en la matriz polimérica de la CMC se prosiguió a un análisis de FTIR como se ilustra en la figura 4.24 (b) en donde se puede observar el espectro del nanocompósito de cobalto mostrando las bandas características de la matriz polimérica de la CMC a 3500cm^{-1} , 2925cm^{-1} y 1058cm^{-1} , ya discutidas con anterioridad, mas sin embargo, una observación importante que muestra este espectro que a diferencia de los espectros de infrarrojo del material híbrido precursor de Co(II)-CMC mostrados en la figura 4.9 son las bandas asociadas al grupo carboxilato a 1600cm^{-1} y 1417cm^{-1} donde no muestra ningún corrimiento de dichas bandas figura 4.21(b). Este comportamiento puede ser interpretado como una interacción débil presente entre las nanopartículas de cobalto y el grupo funcional carboxilato de la CMC, de esta manera , la banda a 1600cm^{-1} nos ayuda a concluir que durante el proceso de precipitación de las nanopartículas de cobalto, en la presencia de hidracina, los grupos carboxilato de sodio son nueva mente formados,

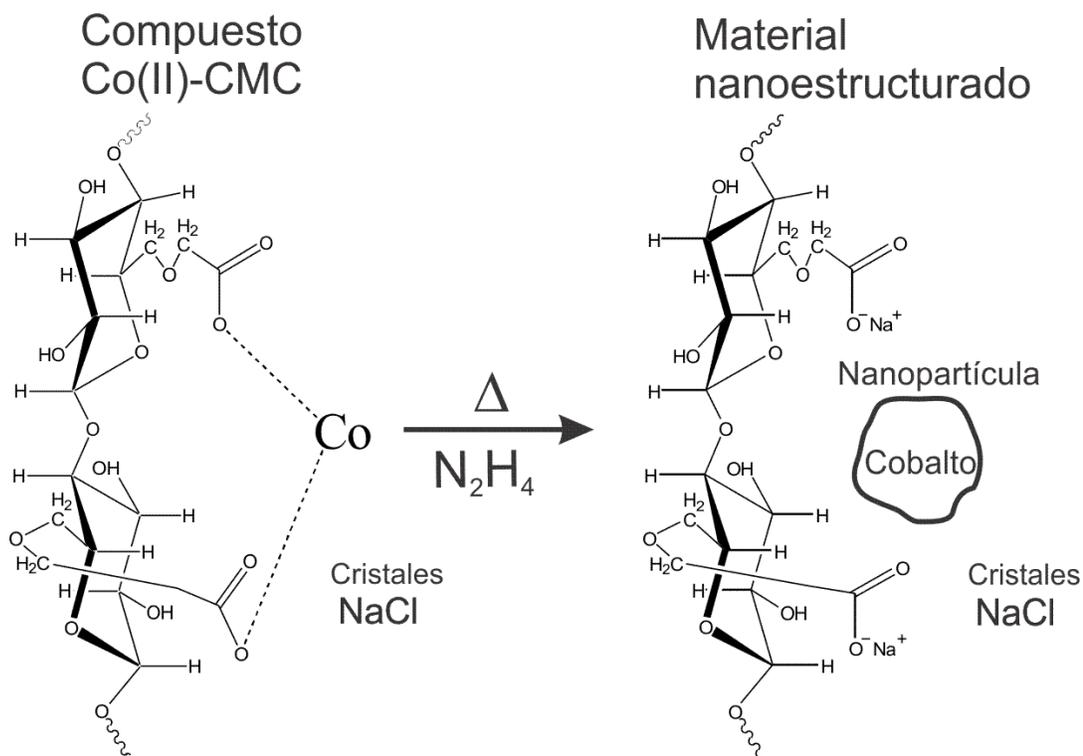


Figura 4.25. Representación esquemática del proceso empleado en la síntesis del material nanoestructurado de cobalto.

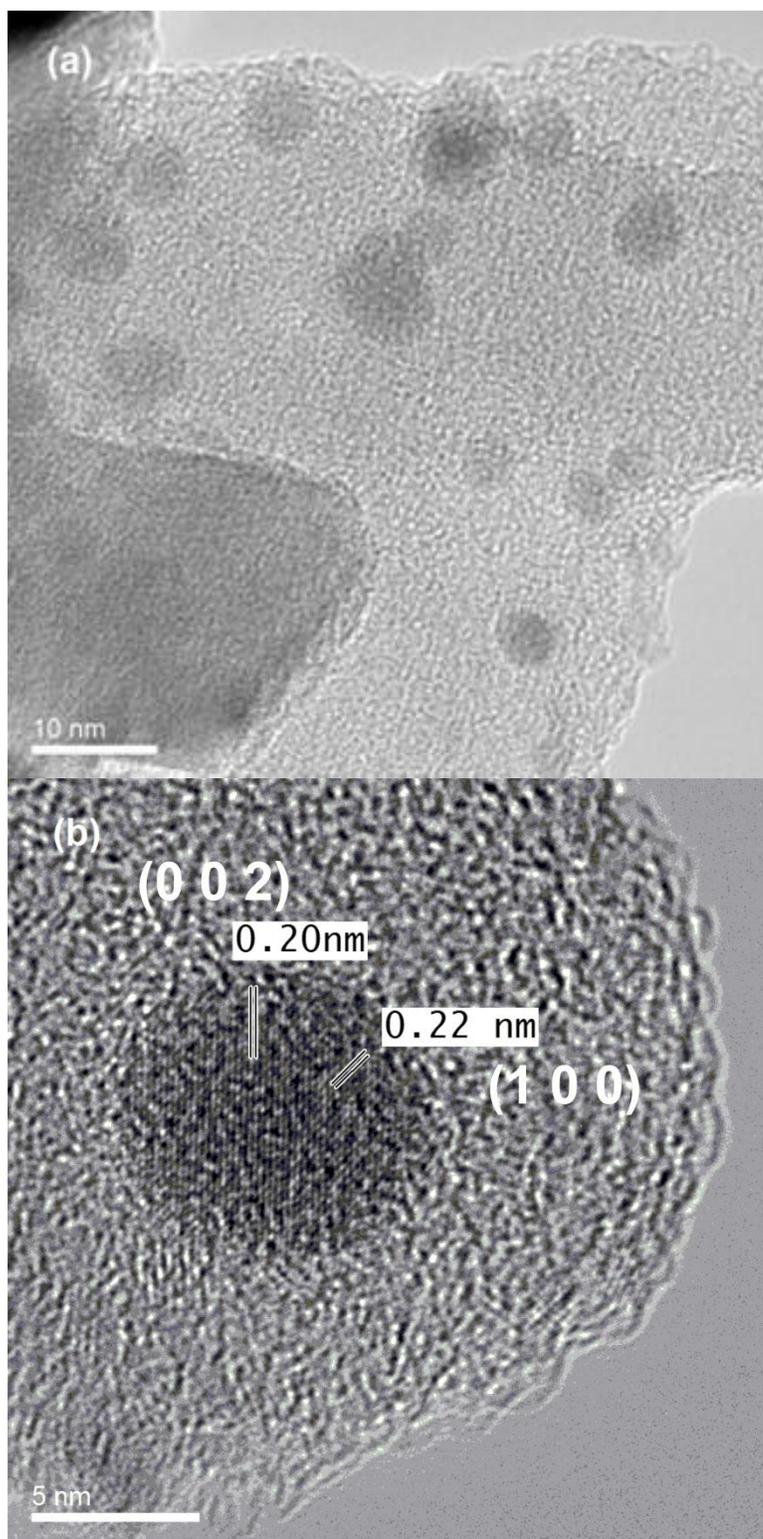


Figura 4.26. Micrografía que muestra las nanopartículas de cobalto estabilizadas en CMC.

al interaccionar los grupos carboxilos de la CMC con algunos de los iones de sodio, de los cristales de cloruro de sodio que estaban embebidas en el material híbrido precursor de Co(II)-CMC, esto se puede apreciar mejor con el esquema que se muestra en la figura 4.25.

Por otro lado, en la figura 4.26 se muestra la morfología cuasi-esférica de las nanopartículas de cobalto, Además, también se puede observar que estas partículas son de alrededor de 6 nm para en el caso de la figura 4.26(a), mientras que en la figura 4.26(b) se muestra una micrografía a alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de una nanopartícula de alrededor de 8 nm, estabilizadas en la CMC. De esta manera las distancias interplanares fueron medidas teniendo una longitud aproximada de 0.22nm y 0.20nm los cuales son consistentes a los planos (1 0 0) y (0 0 2) respectivamente, de la estructura cristalina del cobalto elemental. Estos resultados son importantes ya que tanto el tamaño de las nanopartículas medidas en estas micrografías son consistentes con el tamaño de partícula calculado a partir de la ecuación de Scherrer, Ecuación (26), cuyo valor fue de 7.3nm, en este sentido, las distancias interplanares medidas en dicha micrografía, figura 4.26 (b) son equiparables a las distancias interplanares reportadas en la literatura[109].

De esta manera en forma de conclusión preliminar en esta sección en donde la difracción de rayos X, nos revelo que las fases presentes en la matriz de la CMC es la fase de cobalto elemental con estructura hexagonal, más sin embargo también se encuentran presentes la fase de óxido de cobalto y además de los cristales de cloruro de sodio ya presentes en el material híbrido precursor de Co(II)-CMC, además de que las interacciones que hay entre la fases de cobalto y los grupos funcionales de la CMC, es débil. También se evidenció que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros con una morfología cuasi-esférica de alrededor de los 6 y 8 nm según nos revela las micrografías del MET siendo este resultado consistente

con el valor calculado a partir de la ecuación de Scherrer y por último, remarcar que en las mismas micrografías del MET nos muestra las distancias interplanares siendo estas muy cercanas a los valores de las distancias interplanares del estándar del cobalto elemental con estructura hexagonal.

4.3.2.2 Análisis de las propiedades magnéticas del Co-CMC.

El comportamiento magnético del nanocompósito de cobalto, fue determinado a partir de las mediciones magnéticas.

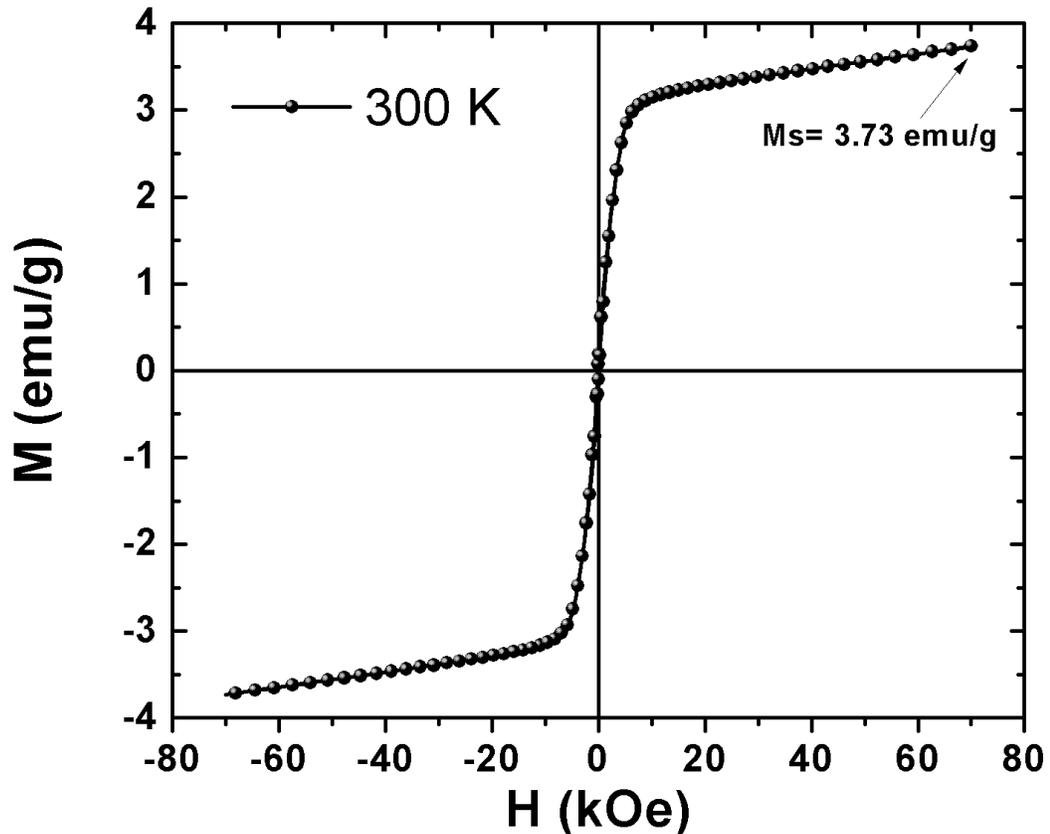


Figura 4.27. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de cobalto a 300K.

En la figura 4.27 se muestra una curva de magnetización contra campo aplicado, realizada a temperatura ambiente (300K), donde se muestra la magnetización de saturación (M_s) de 3.73emu/g, también se puede observar la ausencia de la magnetización remanente (M_r) y de un campo coercitivo (H_c), este hecho, es característico de un nanocompósito magnético que tiene un comportamiento superparamagnético[112, 113] este comportamiento es debido, a que las partículas dispersas en la matriz polimérica son de un tamaño que oscila alrededor de los 7nm, este tamaño es mucho menor al diámetro crítico de las nanopartículas de cobalto de un solo dominio[87, 111, 112], ver sección 2.5.3, tabla 2.6, de esta manera, las

nanopartículas de cobalto que están dispersas en la matriz de la CMC son más susceptibles a fluctuaciones del tipo térmico[82]

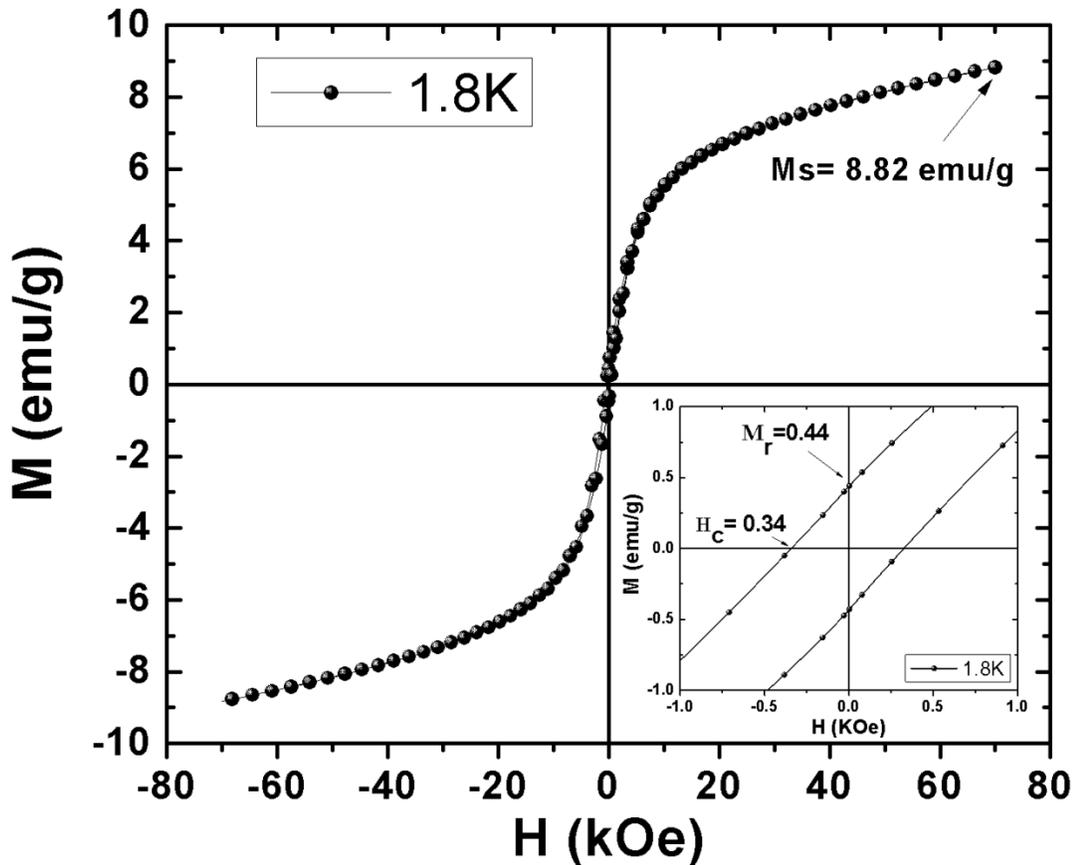


Figura 4.28. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de cobalto a 1.8K

Por otro lado en la figura 4.28, se muestra una curva de magnetización contra campo aplicado a muy bajas temperatura, a 1.8K, donde es evidente observar que la curva presenta una magnetización de saturación (M_s), de 8.82 emu/g, bajo en este contexto en el inserto de la figura se muestran valores de la magnetización remanente (M_r) de 440 Oe y de campo coercitivo (H_c) de 340 emu/g, estos valores de remanencia y coercitividad sugieren que a bajas temperaturas el material se comporta como un material ferromagnético.[114-116]. Este comportamiento ferromagnético del nanocompósito aparece cuando el análisis magnético es llevado por debajo de la temperatura de bloqueo (T_B), $T < T_B$ [117, 118], de esta manera la temperatura de bloqueo del nanocompósito de cobalto fue determinada a

partir de una gráfica de magnetización contra temperatura, con un campo aplicado de 100Oe en un rango de temperatura de 1.8K hasta 300K, usando el procedimiento de ZFC y FC.

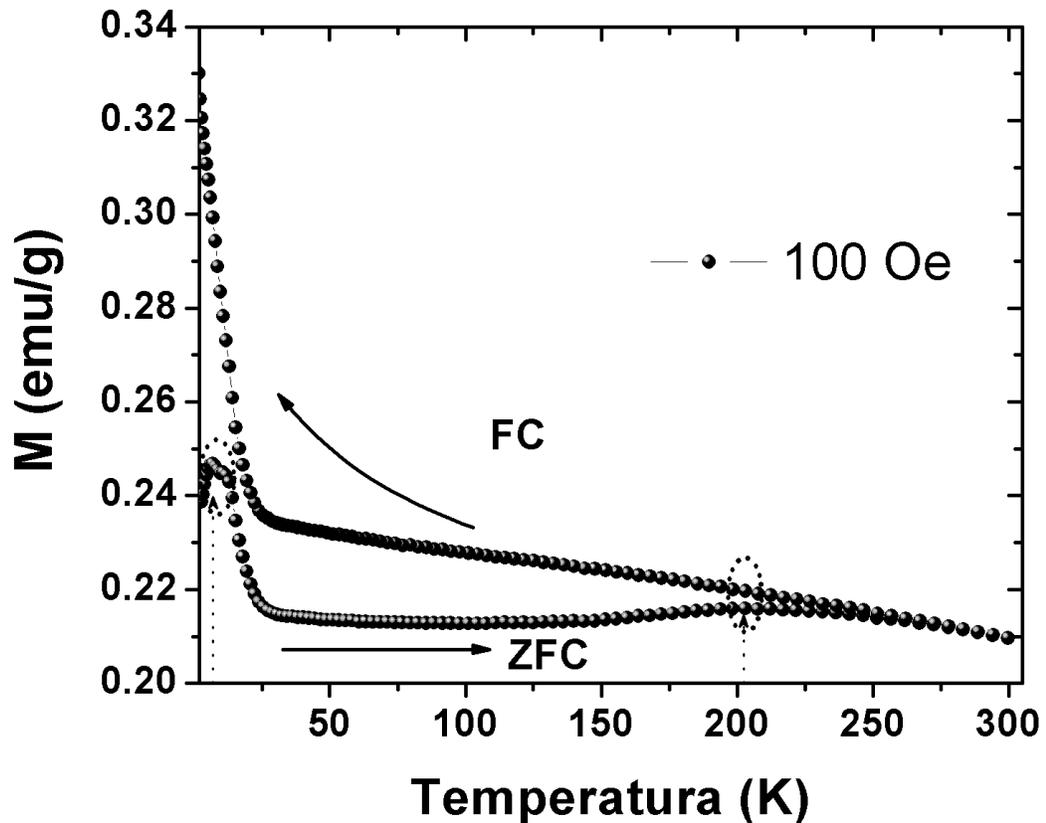


Figura 4.29. Curva de magnetización de: enfriado a campo cero (ZFC) y Enfriado con campo (FC) a 100Oe.

Como se muestra en la figura 4.29, en el proceso del ZFC, donde se observa un incremento en la magnetización cuando el campo magnético externo es aplicado y la temperatura empieza a aumentar los momentos magnéticos de las nanopartículas de cobalto se orientan en dirección al campo hasta alcanzar una máxima magnetización de 0.246 emu/g a una temperatura de 6.9K, posteriormente se presenta un decaimiento o un decline de la magnetización de 0.246 emu/g hasta 0.212 emu/g a una temperatura de 85.5K, este comportamiento puede ser atribuido, a que los momentos magnéticos de la fase antiferromagnética de óxido de cobalto y además de la contribución fase diamagnética del cloruro de sodio, presentes en el

nanocompósito (ver sección 4.3.1.1, figura 4.20) , se contraponen en la dirección del campo magnético provocando un abatimiento en la magnetización. Posteriormente conforme sigue aumentando la temperatura, la magnetización se empieza a recuperar debido a que los momentos magnéticos de las nanopartículas de cobalto presentes en la CMC se empiezan a orientar en dirección al campo magnético, hasta alcanzar una magnetización de 0.215emu/g a una temperatura de 212K, y decae hasta 0.209emu/g a una temperatura de 300K, este último valor de magnetización sigue la ley de Curie (la magnetización disminuye conforme aumenta la temperatura) [108], y además siendo consistente a un comportamiento superparamagnético como se había predicho anteriormente en la figura 4.24, por lo que podemos decir que la temperatura de bloqueo es a 212K y concluir que a bajas temperaturas a 1.8K el material presenta un comportamiento ferromagnético, siendo consistente con lo mostrado en la figura 4.27. Mientras que en la curva de FC, muestra, que a bajas temperaturas, se observa un incremento drástico de la magnetización esto es atribuido a una fase ferromagnética[119, 120] o a momentos magnéticos congelados en dirección al campo magnético[115]. Por otro lado, se ha reportado en la literatura que la disminución de la magnetización puede ser atribuida a factores como: a la existencia de impurezas[121], a una superficie antiferromagnética[122], espines desordenados en la superficie[123, 124], humedad en la muestra[125], y además contribuciones diamagnéticas como lo son: substratos de sílice[120] , corazas poliméricas[121, 125, 126] .

Por último de manera de conclusión las curvas de M vs. H nos revelo que la fase magnética dispersa en la CMC a temperatura ambiente presentan un comportamiento superparamagnético, y que a muy abajas temperaturas a los 1.8K, la fase magnética dispersa en la CMC tiene un comportamiento ferromagnético, estos resultados o comportamientos de la fase magnética son consistentes a los mostrados en la curva de M vs T (figura 4.29).

4.3.3 Material nanoestructurado: Ni-CMC

El Ni-CMC se sintetizó cuando el material híbrido precursor Ni(II)-CMC se sometió a un tratamiento químico con hidracina. En esta etapa se presentó un cambio de coloración, que fue de un color azul cuando el material híbrido precursor se puso en contacto con la hidracina, a un color gris oscuro, posteriormente al incrementar la temperatura por encima de los 100°C, este cambio de coloración se considera como una evidencia macroscópica de la formación de nanopartículas de níquel por (in-situ) en la matriz polimérica de la CMC, obteniéndose con esto un material nanoestructurado de Ni-CMC.

Con la finalidad de corroborar que el producto obtenido presenta nanopartículas de Ni, la muestra fue pulverizada y analizada mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia de infrarrojo. Finalmente, se llevaron a cabo mediciones experimentales de la magnetización con la finalidad de caracterizar las propiedades magnéticas de dicho material nanoestructurado.

Con la finalidad de facilitar la lectura, los resultados experimentales obtenidos en esta sección son reagrupados en dos partes, en la primera se presentan los resultados concernientes a la estructura y morfología del material nanoestructurado Ni-CMC. En la segunda parte se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de las propiedades magnéticas del Ni-CMC.

4.3.3.1 Análisis de la estructura y morfología del Ni-CMC

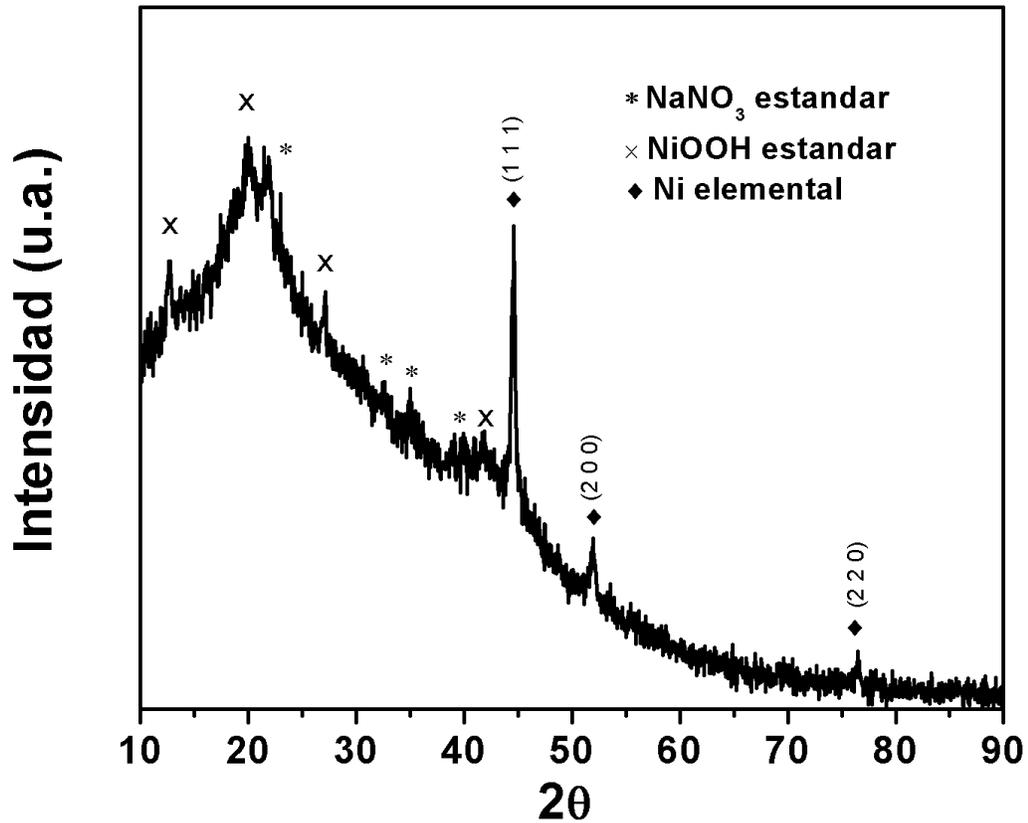


Figura 4.30. Patrón de difracción del nancompósito de níquel, (♦) estándar del níquel elemental, (*) estándar del nitrato de sodio, (×) estándar oxihidróxido de níquel.

En la figura 4.30 se muestra el patrón de difracción de este material, donde es evidente los picos de difracción característicos del níquel elemental con estructura cúbica marcada con un rombo (♦) en 44.5° , 51.88° y 76.5° los cuales corresponden a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, siendo consistentes con el estándar del níquel elemental[127], mas sin embargo en el mismo patrón de difracción del material se muestran otras fases que pudiesen ser atribuidas a la fase de oxihidróxido de níquel[128] marcados con una cruz (×), ubicado a bajos ángulos (2θ : 10° - 20°), en este mismo contexto, se muestran los picos de difracción de los nitratos de sodio, marcados con un asterisco (*), mas sin embargo como ya se discutió anteriormente en la sección 4.2.3 esta fase es

producto de la reacción química entre los iones de nitrato de la sal precursora y el ion de sodio de la CMC formando así cristales atrapados en la matriz polimérica en el momento de llevarse a cabo la síntesis de las nanopartículas, probablemente debido a que el material final no fue lavado con agua destilada sino que con alcohol etílico para evita oxidación en las nanopartículas obtenidas. Por otro lado la presencia de la fase de oxihidróxido de níquel pudiese ser atribuida a factores de síntesis e impurezas de hidróxidos presentes en la reacción llevada a cabo para la obtención del nanocomposito de níquel, aunado a esto, se tiene reportado que esta fase se presenta a partir de la hidrólisis de sales de $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en combinación de disoluciones de hidróxido a temperaturas cercanas a los 100°C , obteniendo así precipitados de color negros, donde son secados a temperatura ambiente[129, 130], o en disoluciones de acetato de níquel en poli etilenglicol en condiciones de reflujo a 80°C agregándole amoniaco en agua, obteniendo fases de oxihidróxidos de níquel como por ejemplo $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$, $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiOOH}$, $\text{Ni}_{1.945}\text{O}_3\text{H}_{0.815}$, NiO y $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})$ [131]. Por otro lado el tamaño promedio de la partícula de níquel dispersa en la matriz polimérica de la CMC, fue determinado a partir de la ecuación de Scherrer, Ec. (26), cuyo tamaño de partícula es de alrededor de 3.4nm.

Por otro lado, con el objetivo de obtener información adicional sobre la estructura química del nanocomposito formado por la fase dispersa de níquel elemental en la matriz polimérica de la CMC se prosiguió a un análisis de infrarrojo como se puede ver en la figura 4.31 (b) donde se puede observar el espectro del nanocomposito de níquel mostrando las bandas características de la matriz polimérica de la CMC a 3500cm^{-1} , 2925cm^{-1} y 1058cm^{-1} , ya discutidas con anterioridad, mas sin embargo, una observación importante que muestra este espectro que a diferencia de los espectros infrarrojos ya discutidos del material híbrido precursor de Ni(II)-CMC mostrados en la figura 4.12., son las bandas asociadas al grupo carboxilato a 1600cm^{-1} y 1417cm^{-1} donde no se observa ningún corrimiento de las bandas figura 4.31(b),

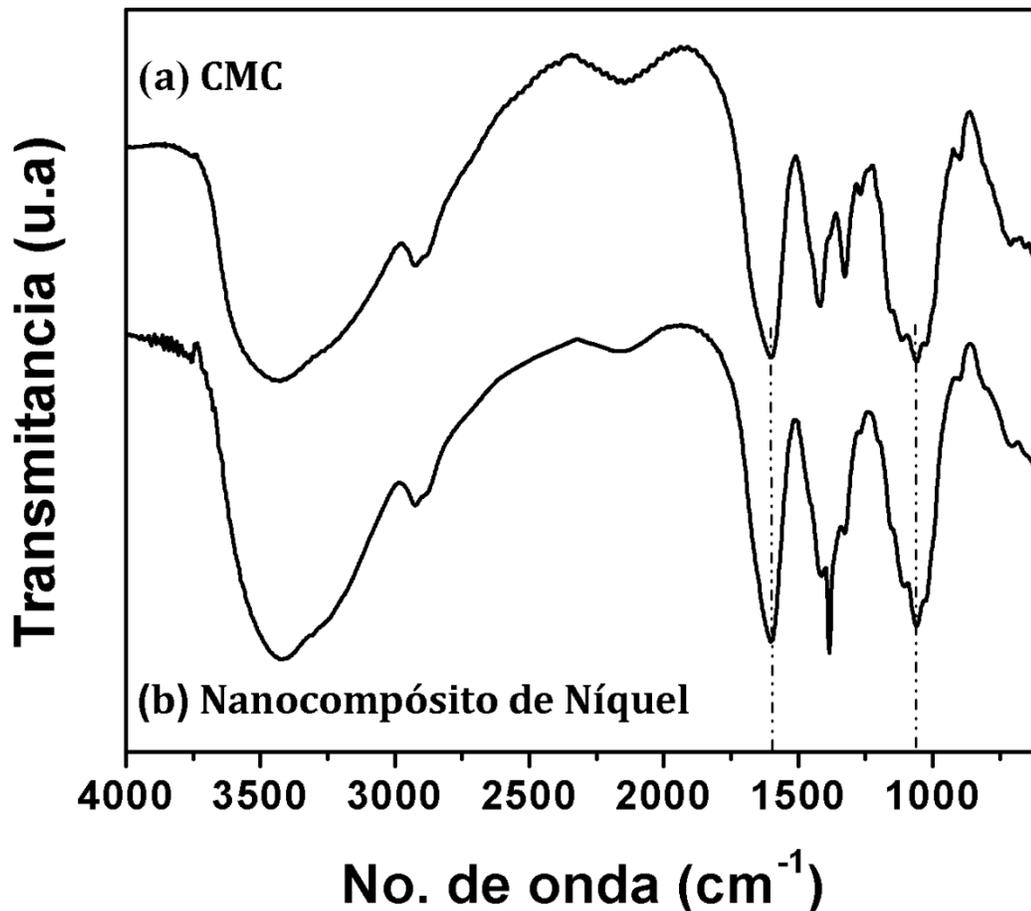


Figura 4.31. Espectro de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) del nanocompósito de níquel en CMC.

Este comportamiento puede ser interpretado como una interacción débil entre las nanopartículas de níquel y el grupo funcional carboxilato de la CMC, de esta manera, la ausencia de corrimiento de la banda de estiramiento del grupo carboxilato a 1600cm^{-1} , nos revela que muy probablemente durante el proceso de la precipitación de las nanopartículas de níquel en la presencia de la hidracina los grupos carboxilatos de sodio de la CMC son nuevamente formados al interaccionar estos grupos con algunos de los cationes de sodio proveniente de los cristales de nitrato de sodio ya presentes en el material híbrido precursor de Ni(II)-CMC, esto se puede apreciar mejor con el esquema que se muestra en la figura 4.32.

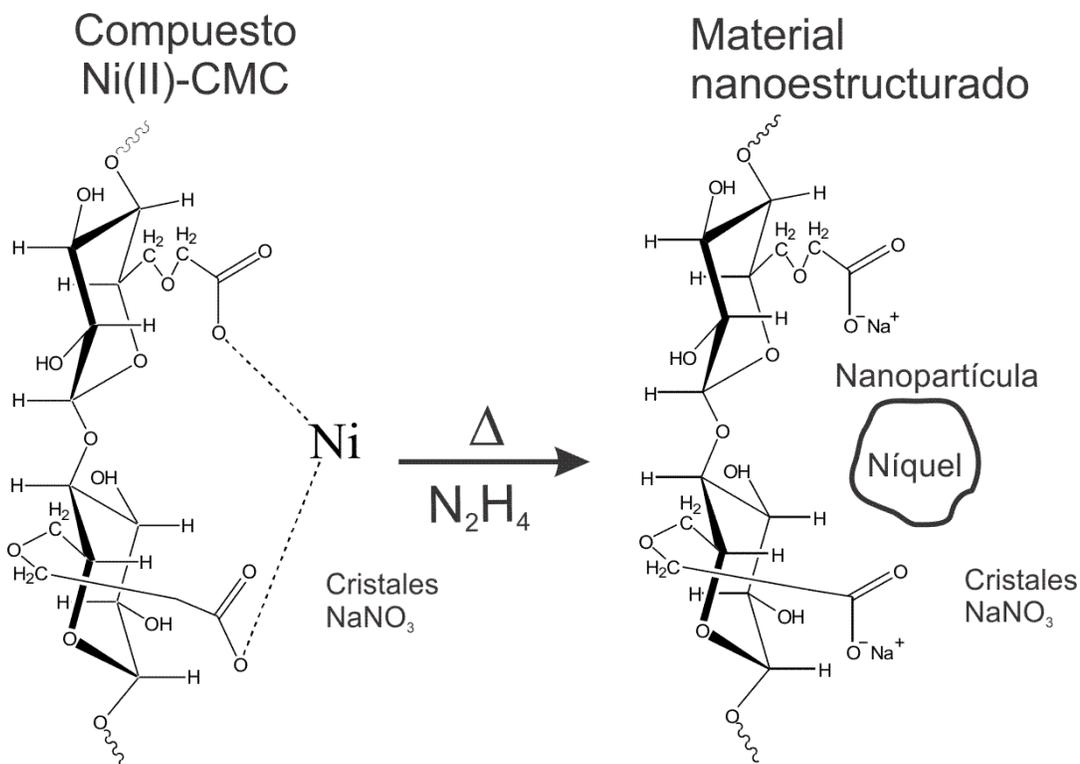


Figura 4.32. Representación esquemática del proceso empleado en la síntesis del material nanoestructurado de níquel.

De esta manera, y ya por ultimo cabe hacer mención que en la figura 4.31 (b) se aprecia una nueva banda en el espectro del nanocompósito de níquel que corresponde a la banda de estiramiento N-O, las cuales se sobrelapan con las del carboxilato de flexión de la CMC aproximadamente en 1384cm^{-1} .

Por otro lado, la morfología de las nanopartículas de níquel es mostrada en las micrografías de la figura 4.33. En la figura 4.33 (a) se muestran las nanopartículas de níquel embebidas y mostrando además una buena dispersión en la matriz polimérica de la CMC, también cabe ser mención, que la morfología que poseen estas nanopartículas son del tipo cuasi-esférica, en este mismo sentido se muestra que el tamaño promedio de esta nanopartículas son de alrededor de 2.6 nm como se muestra en el histograma de frecuencia de la figura 4.33(c) siendo consistente con lo calculado a partir de la ecuación 26 (ec, Scherrer) que fue de 3.4 nm, mientras que en la figura 4.33(b) se muestra una micrografía a alta resolución

de microscopia electrónica de trasmisión de una nanopartícula estabilizada en la CMC, mostrándonos la distancia interplanar de 0.224 nm lo cual es consistente al plano (1 1 1) de la estructura cristalina cubica de níquel elemental[127].

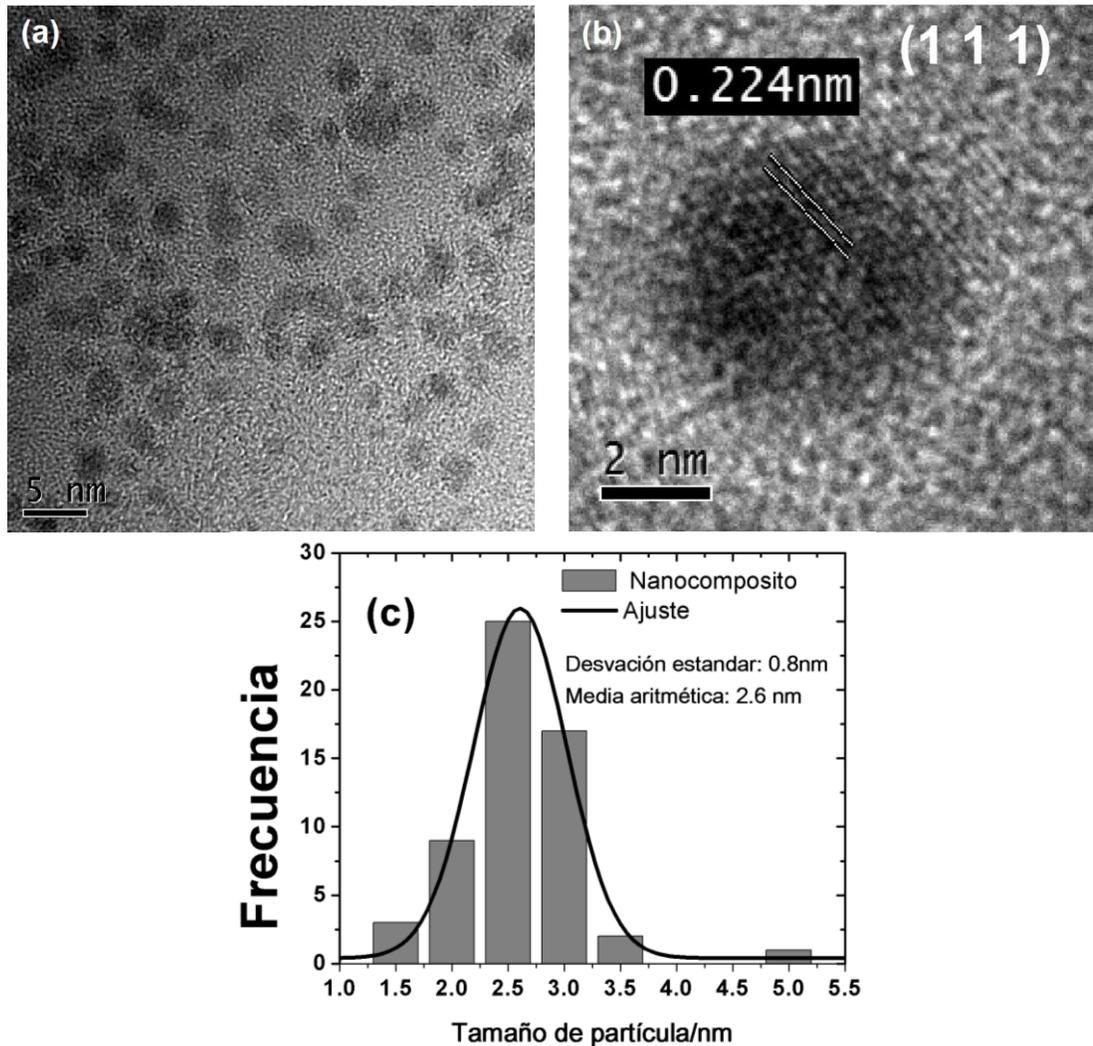


Figura 4.33. (a) Micrografía de nanopartículas de níquel estabilizadas en CMC, (micrografía de alta resolución de una nanopartícula de níquel, (c) histograma de frecuencia de un conteo de nanopartículas de níquel.

De esta manera en forma de conclusión preliminar en esta sección en donde la difracción de rayos X, nos revelo que las fases presentes en la matriz de la CMC es la fase de níquel elemental con estructura cúbica, más sin embargo también se encuentran presentes la fase de oxihidróxido de níquel y además de los cristales de nitrato de sodio , estas últimas embebidas a partir del

material híbrido precursor de Ni(II)-CMC, además de que las interacciones que hay entre la fases de níquel y los grupos funcionales de la CMC, es débil, según los mostrado en la figura de espectroscopia de infrarrojo. También se evidenció que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros con una morfología cuasi-esférica de alrededor de 2.6 nm según nos revela las micrografías del MET siendo este resultado consistente con el valor calculado a partir de la ecuación de Scherrer y por último, remarcar que en las mismas micrografías del MET nos muestra la distancia interplanar de una nanopartícula de níquel siendo estas muy cercanas a los valores de las distancias interplanares del estándar del níquel elemental con estructura cúbica.

4.3.3.2 Análisis de las propiedades magnéticas del Ni-CMC.

El comportamiento magnético del nanocompuesto de níquel, fue determinado a partir del análisis de las mediciones magnéticas de curvas de magnetización contra campo aplicado a temperatura ambiente, 300K (figura 4.34), también a bajas temperaturas 1.8 K (figura 4.35) y finalmente la curva de magnetización contra temperatura (figura 4.36).

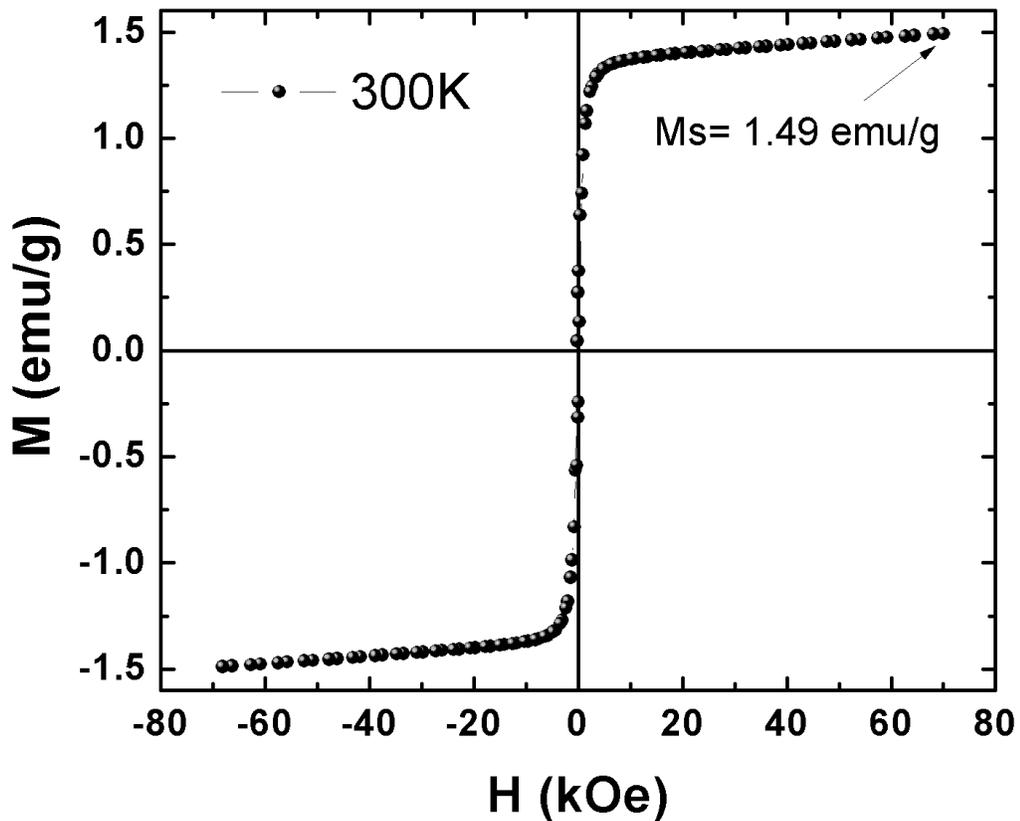


Figura 4.34. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompuesto de níquel a 300K.

En la figura 4.34 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 puede visualizar que esta curva carece de una magnetización remanente (M_r) y de un campo coercitivo (H_c), esto es característico de un nanocompuesto magnético que tiene un comportamiento

superparamagnético[84, 132], este comportamiento es debido a que las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica son del tamaño de 2.6nm, ver Figura 4.33c, este tamaño es mucho menor al diámetro crítico reportado para las nanopartículas de níquel de un solo dominio [87, 132], ver sección 2.5.3, tabla 2.6, 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[82].

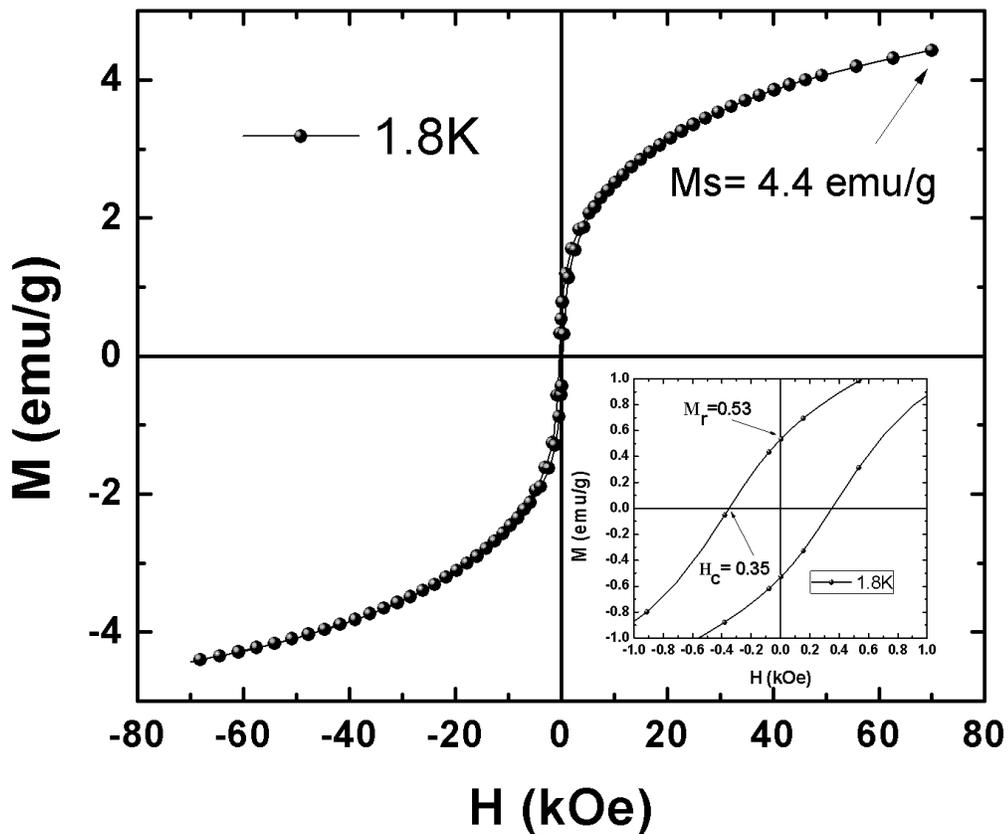


Figura 4.35 Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompuesto de níquel a 1.8K.

De esta manera en la figura 4.35, se muestra una curva de magnetización contra campo aplicado a muy bajas temperaturas a 1.8K, donde es evidente observar una magnetización de saturación de (M_s) de 4.4emu/g, mas sin embargo en el inserto de la figura 4.35 se muestran los valores de remanencia y coercitividad de 530emu/g y 350Oe respectivamente, sugiriendo que este material tiene un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas[105].

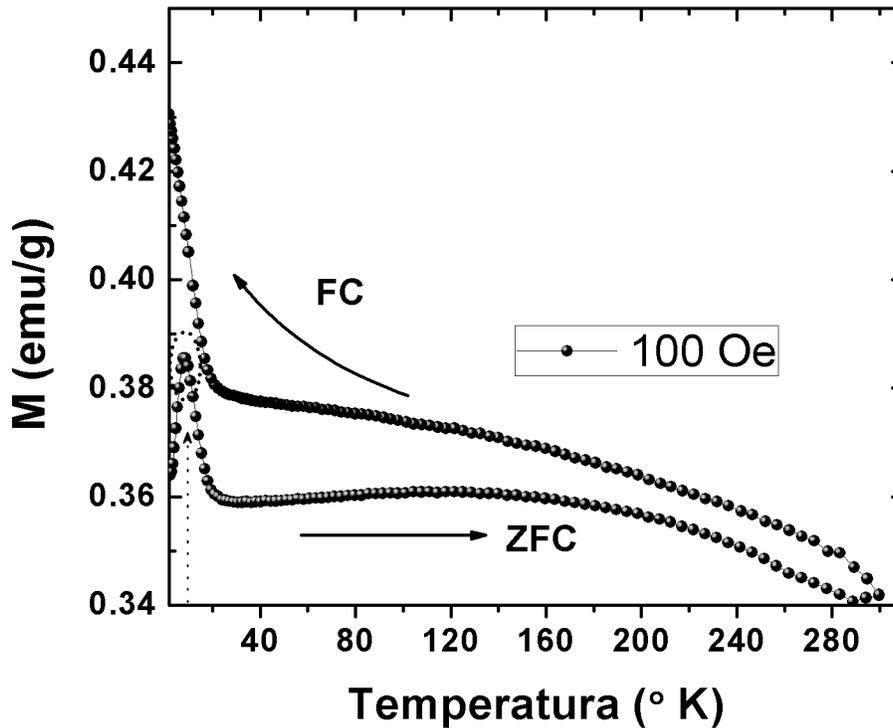


Figura 4.36. Curva de magnetización de: enfriado a campo cero (ZFC) y enfriado con campo (FC) a 100Oe.

Este comportamiento ferromagnético del nanocompuesto aparece cuando el análisis magnético es llevado por debajo de la temperatura de bloqueo (T_B), $T < T_B$ [117, 118], de esta manera la temperatura de bloqueo del nanocompuesto de níquel fue determinado a partir de una gráfica de magnetización contra temperatura, con un campo aplicado de 100Oe en un rango de temperatura de 1.8K hasta 300K, usando a el procedimiento de ZFC y FC. De esta manera en la figura 4.36, en el proceso del ZFC se muestra una gráfica que podría decirse que presenta un comportamiento muy similar a la que mostro el nanocompuesto de cobalto de la figura 4.29., de esta forma analizando la figura 4.36 se observa un incremento en la magnetización cuando el campo magnético externo es aplicado y la temperatura empieza a aumentar, es entonces cuando los momentos magnéticos de las nanopartículas de níquel se alinean en dirección al campo magnético aplicado hasta alcanzar un máximo en magnetización de 0.385

emu/g a una temperatura de 7.8 K , posteriormente se presenta un decaimiento de magnetización de 0.385 emu/g hasta 0.358 a 30K, este comportamiento puede ser atribuido a que los momentos magnéticos de la fase antiferromagnética de los oxihidróxido de níquel y además a la contribución de la fase diamagnética de nitrato de sodio que están presente en el nanocompósito de níquel ya discutido en la sección 4.3.3.1 de la figura 4.30, se contraponen a la dirección al campo magnético aplicado provocando así un abatimiento en la magnetización, en este sentido también se puede observar que la magnetización se empieza a recuperar conforme aumenta la temperatura debido a los momentos magnéticos de las nanopartículas de níquel llegando a un máximo a la temperatura de 147K con una magnetización de 0.360 emu/g, pudiese decirse que este máximo es una transición de algún comportamiento magnético, mas sin embargo la magnetización empieza a disminuir hasta 300K donde el comportamiento del nanocompósito es de tipo superparamagnético, como se mencionó anteriormente en el análisis de la figura 4.34, de esta manera podría decirse que es a esta temperatura donde se presenta el bloqueo de las nanopartículas de níquel dispersas en la CMC[133]. En este mismo sentido en la curva de FC, se observa que a abajas temperaturas hay un incremento drástico de la magnetización atribuido a una fase ferromagnética [119, 120]. En general, se ha reportado en la literatura que la disminución de la magnetización puede ser atribuida a factores como: a la existencia de impurezas[121], a una superficie antiferromagnética debido a que las nanopartículas metálicas son fácilmente oxidadas en presencia del aire [83, 122], también a espines desordenados en la superficie[123, 124], humedad en la muestra[125], y además contribuciones diamagnéticas como lo son: substratos de sílice[120] y corazas poliméricas [121, 125, 126].

Por ultimo de manera de conclusión las curvas de M vs. H nos revelo que la fase magnética dispersan en la CMC a temperatura ambiente presentan un comportamiento superparamagnético, y que a muy abajas temperaturas a los

1.8K, la fase magnética dispersa en la CMC tiene un comportamiento ferromagnético, estos resultados o comportamientos de la fase magnética son consistentes a los mostrados en la curva de M vs T (figura 4.36)

4.3.4 Material nanoestructurado: ZnS-CMC

En esta última sección se discutirán los resultados de espectroscopia de FTIR, los resultados de difracción de rayos X, de microscopia electrónica de transmisión, espectroscopia Uv-vis y espectroscopia de fluorescencia del material nanoestructurado de ZnS y de la matriz polimérica de la CMC.

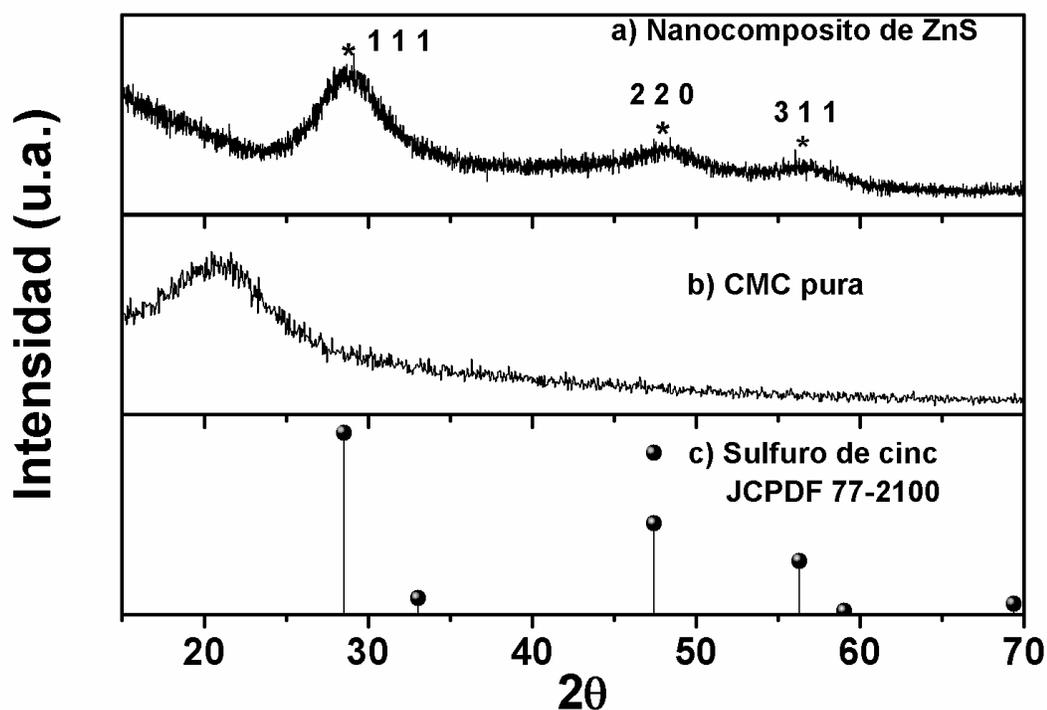


Figura 4.37. Patrón de difracción del: (a) nanocompósito de sulfuro de cinc, (b) de la CMC y (c) estándar del sulfuro de cinc.

Después de ser tratada con la disolución acuosa de sulfuro de sodio (Na_2S), la disolución formada entre la CMC y la sal de nitrato de cinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se tornó de un color traslucido a un color blanco, este cambio de color evidencia la formación de las partículas de ZnS dentro de la matriz polimérica, de esta manera para confirmar si esta fase estaba presente en la CMC, se procedió a realizar una difracción de rayos X. Por lo que en la Figura 4.37(a) se muestran los espectros de difracción para este material, donde se puede observar tres picos de difracción, los cuales están marcados con asterisco (*) en 28.53° , 47.54° y 56.30° los cuales corresponden a los

planos cristalográficos (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) respectivamente y son consistentes con las barras mostradas en la figura 4.37 (c) que provienen del estándar del sulfuro de cinc, con una estructura cristalina cubica [134], también es importante mencionar que en la difracción de la figura 4.37 (b) no presenta picos de difracción de fase procedente de reacciones secundarias entre los materiales precursores utilizados en esta síntesis. En la figura 4.37 (b) se muestra la difracción de la CMC, donde presenta un halo característico de un material amorfo entre los ángulos, 2θ : 15° - 25° . En este mismo sentido, el tamaño promedio de la partícula de ZnS dispersa en la matriz polimérica de CMC fue calculado a partir de la ecuación (26), la ecuación de Scherrer, cuyo tamaño de partícula es de alrededor de 2 nm.

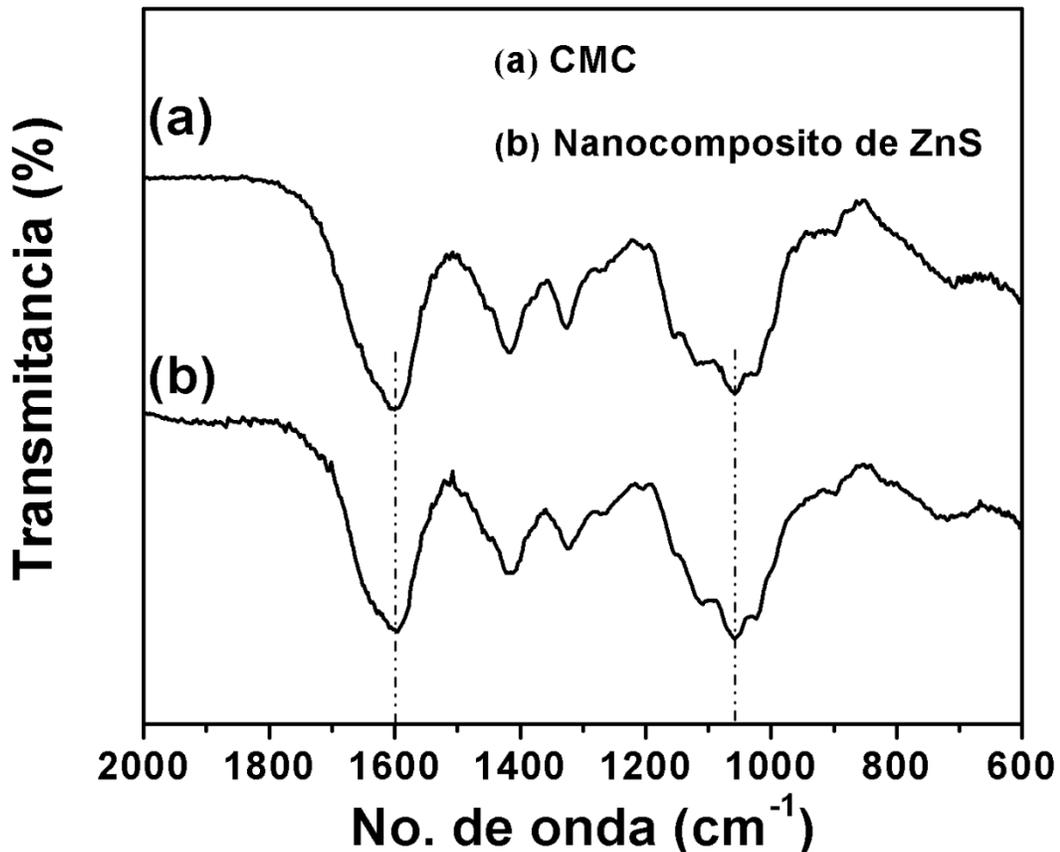


Figura 4.38. Espectro de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) Nanocompósito de ZnS.

Por otro lado, con el objetivo de obtener información adicional sobre la estructura química del nanocompósito formado por la fase dispersa de ZnS y la matriz polimérica de la CMC se prosiguió a un análisis de FTIR como se

ilustra en la figura 4.38, en donde se puede observar el espectros de infrarrojo de la CMC figura 4.38 (a), y del nanocompósito de ZnS, figura 4.38 (b), en ambos espectros de infrarrojo, es claro observar las bandas características de la matriz polimérica de la CMC, de los estiramientos asimétricos del grupo C-O-C a 1058cm^{-1} y de los estiramiento asimétricos y simétricos del grupo carboxilato a 1600cm^{-1} y 1417cm^{-1} respectivamente, evidenciando que en el espectro infrarrojo del nanocompósito de de ZnS no sufre ningún corrimiento de bandas de sus respectivos bandas con respecto a la bandas de la CMC, este hecho nos lleva a pensar que la interacción entre la nanopartícula de la ZnS y los grupos funcionales de la CMC son muy débiles, también se puede observar que el espectro de infrarrojo del nanocompósito de ZnS carece da la banda de estiramiento del grupo nitrato de la sal precursora nitrato de cinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\sim 1400\text{cm}^{-1}$, debido al antecedente presentado en la figura 4.12 y 4.31 donde se aprecia esta banda del grupo nitrato.

Por otro lado, la morfología cuasi-esférica de las nanopartículas de ZnS es mostrada en las micrografías de la figura 4.39, donde se muestran partículas de alrededor de 2 a 3.5 nm para en el caso de la figura 4.39(a), siendo equiparable con lo calculado a partir de la ecuación 26 (ec, Scherrer) que fue de 2 nm , mientras que en la figura 4.39(b) se muestra una micrografía a alta resolución de microscopia electrónica de trasmisión , donde es evidente los planos cristalográficos cuya distancia interplanar es de 0.311nm lo cual es consistente al plano (1 1 1) de la estructura cristalina del sulfuro de cinc (de la fase de la blenda de cinc)[134]. De esta manera también se puede observar que en ambas micrografías se observa que las nanopartículas se encuentran dispersas y estabilizadas en la matriz de la CMC.

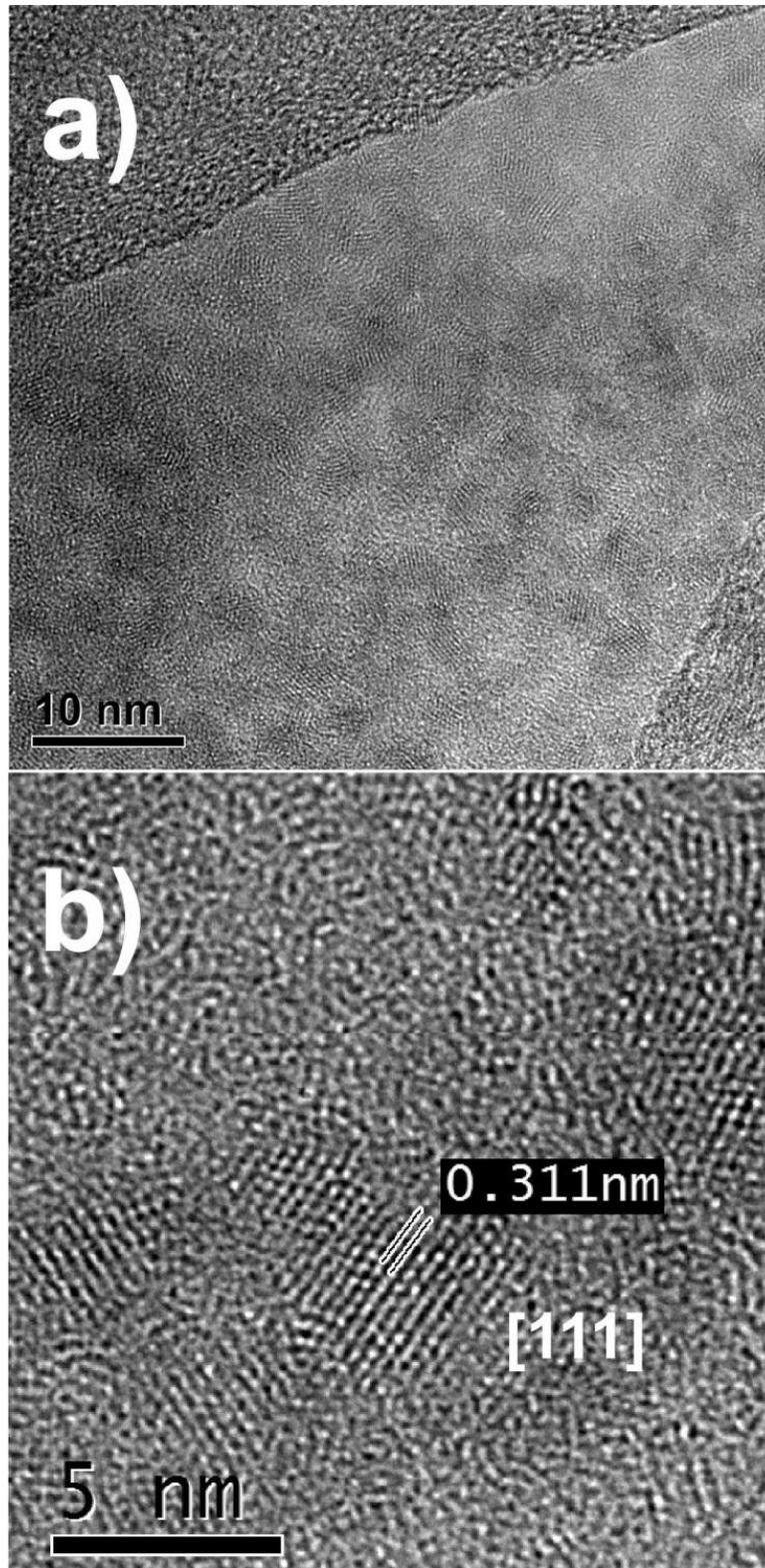


Figura 4.39 Micrografía de nanopartículas de ZnS estabilizadas en CMC.

Por otro lado, con el objetivo de investigar las propiedades ópticas del nanocompuesto de ZnS y de la CMC se prosiguió a realizar un análisis de

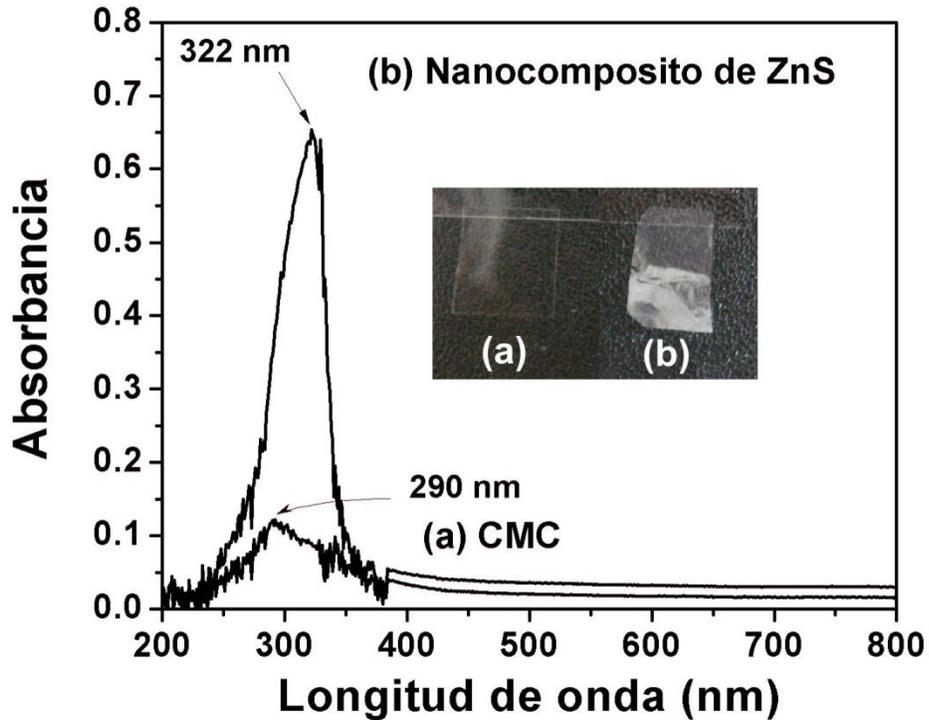


Figura 4.40. Espectro de absorción de: (a) la CMC y (b) del nanocompuesto de ZnS. En el inserto se muestra la traslucidez de las imágenes de los respectivos materiales.

espectroscopia de Uv-vis (absorción) y de fotoluminiscencia, como se muestra en las figuras 4.40 y 4.41 respectivamente. En la figura 4.40(a) se muestra el espectro de absorción de la CMC así como también el espectro de absorción del nanocompuesto de ZnS, figura 4.40 (b) en ambos casos no presentan absorción en la región visible que comprende del rango de 400nm a 700nm, esto es consistente a las traslucidez que presentan las películas de la CMC así como la del nanocompuesto de ZnS como se puede observar en figura 4.40 de inserto. De esta manera, se muestran máximos de absorción dentro del rango de la región ultravioleta que comprende de 200nm a 400nm, para en el caso del CMC que muestra una banda a 290nm, mientras que para el nanocompuesto de ZnS muestra una máxima absorbencia a 322nm, comparando este resultado a lo reportado en la literatura de ZnS (en bulto) cuya máxima absorbencia se encuentra dentro de un rango de 335nm a

340nm[135-138], este corrimiento de banda que tiene nuestro nanocompósito, es a la región del azul, es debido a efectos de confinamiento cuántico[135, 136, 138, 139] y este solo se producirá cuando el tamaño de la nanoestructura es del orden del excitón de radio de Bohr, (un excitón es un par de electrón-hueco) y usualmente ocurre cuando el tamaño del semiconductor es por debajo de los 100nm[140].

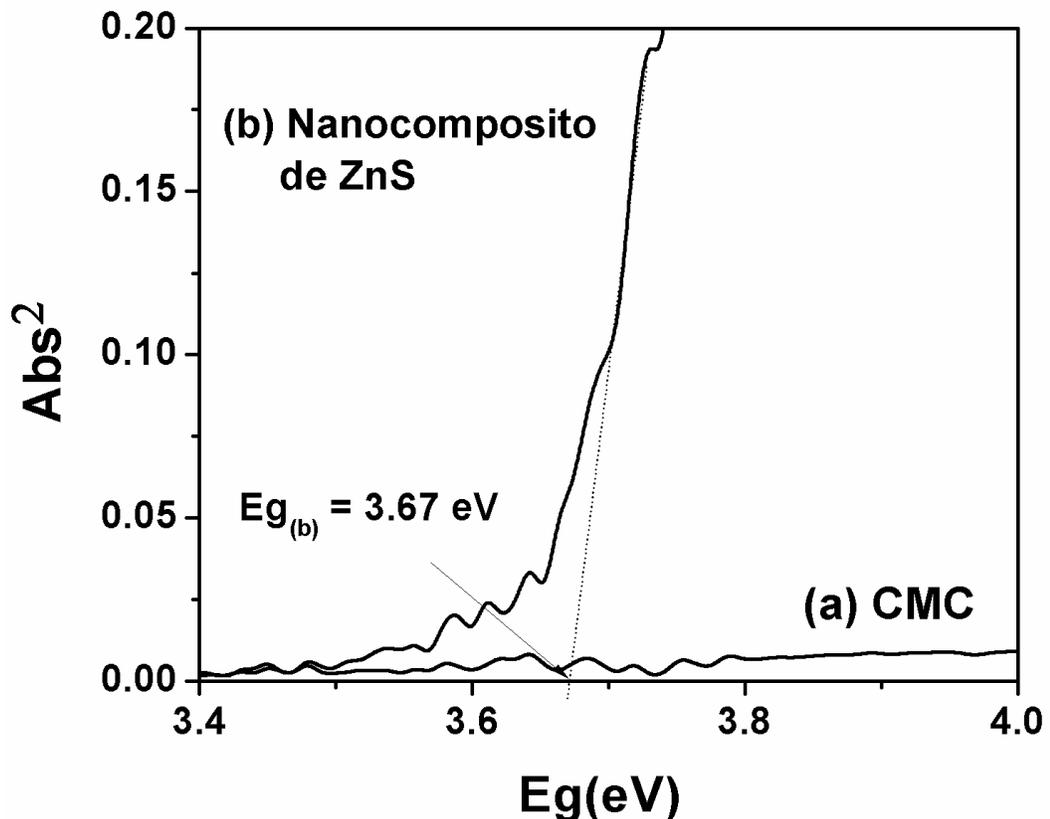


Figura 4.41. Grafico que muestra la estimación del "Band gap" de: (a) la CMC y (b) del nanocompósito de ZnS.

De esta manera, con el objeto de determinar el "band gap" del nanocompósito de ZnS, con fines de comparación con respecto a lo reportado en la literatura, en la figura 4.41 se muestra los resultados obtenidos en la medición del "band gab" para el nanocompósito de ZnS es de $E_g = 3.67$ eV y es muy similar a lo reportado en la literatura para la fase de la blenda de cinc ($E_g = 3.66$ eV) [135, 141], siendo consistente con el resultado de difracción de rayos X en cuestión al tipo de estructura.

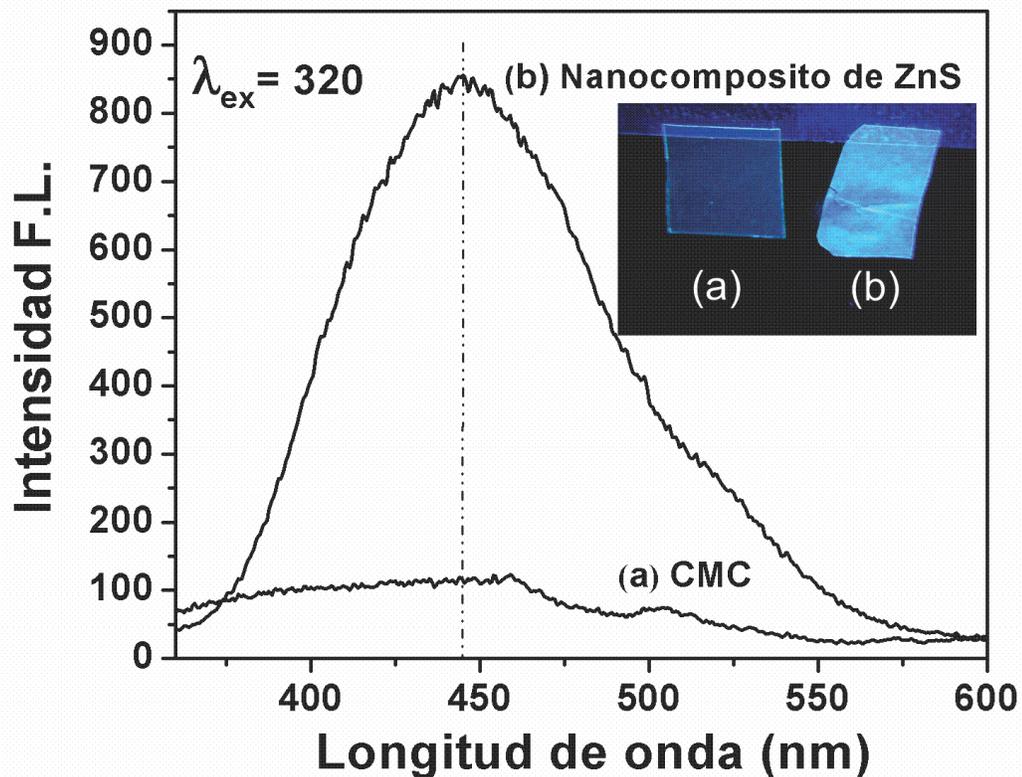


Figura 4.42. Espectro de fotoluminiscencia de: (a) de la CMC y (b) del nanocompósito de ZnS. En inserto se muestra ambos materiales respectivamente excitados con una lámpara ultra violeta a 365nm.

Es importante mencionar que el “band gap” directo de este material, se midió, de acuerdo con la teoría del método de absorción, como el valor del corte de la pendiente de la recta con mejor ajuste para la ordenada cero, cuando se grafica el cuadrado del coeficiente de absorción contra la energía incidente[142, 143].

Por otro lado en la figura 4.42 se muestran los espectro de fotoluminiscencia de la CMC, figura 4.47 (a), y del nanocompósito de ZnS, figura 4.47(b), con una excitación de luz ultravioleta de 320nm, obteniendo una banda ancha de emisión a 445nm, para en el caso del nanocompósito de ZnS, esta emisión en el nanocompósito de ZnS se produce debido a las vacancias de Zn^{+2} [94]y defectos superficiales[91], pare en el caso de la CMC, figura 4.42 (a), esta no presenta luminiscencia. En el inserto de la figura 4.42 se muestra las fotografías de la matriz de la CMC y del nanocompósito de ZnS bajo una

lámpara luz de ultravioleta a una excitación de 365nm, en donde se observa la luminiscencia del nanocompósito de ZnS.

5. Conclusiones y trabajo a futuro.

5.1 Conclusiones.

Se obtuvieron 4 materiales nanoestructurados utilizando como matriz polimérica a la carboximetilcelulosa. Tres de estos materiales presentan propiedades magnéticas (Fe_2O_3 -CMC, Co-CMC y Ni-CMC) y uno de ellos, el ZnS-CMC, presenta propiedades de fotoluminiscencia.

En el caso del Fe_2O_3 -CMC, Co-CMC y Ni-CMC, para su obtención primeramente se sintetizó un material híbrido precursor para cada uno de ellos, en el que las sales precursoras de FeCl_2 , CoCl_2 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente fueron disueltas en CMC, obteniéndose películas delgadas de color homogéneo. El análisis de estos materiales híbridos precursores mediante DRX y FT-IR arrojaron resultados que nos permiten concluir, que en la obtención de los materiales híbridos precursores: Fe(II)-CMC, Co(II)-CMC y Ni(II)-CMC, 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 y térmico utilizado para cada material híbrido precursor produjo nanopartículas con propiedades magnéticas, dispersas de manera homogénea en la matriz polimérica de CMC. Las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar cada uno de estos materiales híbridos magnéticos muestran resultados a partir de los cuales podemos concluir lo siguiente:

- Para en el caso del Fe_2O_3 -CMC, los resultados obtenidos mediante DRX sugieren que la estructura cristalina obtenida corresponde a la fase de tipo maghemita. Esta sugerencia se corrobora con los

resultados obtenidos mediante FT-IR. Por otra parte, mediante el análisis de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica se calculó el tamaño promedio de las nanopartículas de Fe_2O_3 obteniéndose un valor de 4 nm.

- Para el caso de los materiales Co-CMC y Ni-CMC, mediante DRX se obtienen resultados en los cuales se puede identificar la presencia de Co elemental y Ni elemental en las respectivas muestras analizadas. Sin embargo, en ambos patrones de difracción se muestran fases no deseables como lo es el óxido de cobalto, cloruro de sodio y oxihidróxido de níquel, nitrato de sodio, presentes en los respectivos materiales nanoestructurados. En lo que respecta al análisis mediante FT-IR los espectros obtenidos muestran que en ambos casos las bandas características de los grupos funcionales de la CMC no sufrieron corrimiento alguno, con lo que se concluye que las interacciones entre nanopartículas y CMC son solamente de tipo estérico. Mediante microscopía electrónica se calculó el tamaño promedio de las nanopartículas, obteniéndose un valor de 7 nm para el Co-CMC y un valor de 2nm para el caso de Ni-CMC.
- Los resultados obtenidos mediante magnetometría, nos permiten concluir que en las tres muestras (Fe_2O_3 -CMC, Co-CMC y Ni-CMC) las nanopartículas tienen un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, y a muy bajas temperaturas del orden de 1.8K tienen un comportamiento ferromagnético.

Finalmente para el caso el nanocompuesto de ZnS-CMC, los resultados obtenidos mediante DRX, FT-IR y microscopía electrónica permiten concluir que las nanopartículas formadas tienen una estructura cristalina que corresponde a la fase blenda de cinc. Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica nos permitieron calcular el tamaño promedio de las nanopartículas de ZnS, obteniéndose un valor de 3 nm. Mediante análisis de espectroscopia de Uv-vis se obtuvieron resultados que muestran que el ZnS-

CMC absorbe en la región ultravioleta permitiéndonos estimar el valor del “band gap” de $E_g=3.67\text{eV}$, similar a lo reportado en literatura para la estructura blenda de cinc y finalmente, los resultados obtenidos mediante espectroscopía de fotoluminiscencia muestran que el ZnS-CMC es fotoluminscente en una longitud de onda de 445nm en la región del espectro visible, cuando dicho nanocomposito es excitado a una longitud de onda de 320nm (dentro del rango del espectro uv).

De todo lo anteriormente expuesto en este capítulo podemos concluir, que la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados, utilizando como matriz polimérica a la CMC es una alternativa importante ya que es posible obtener una dispersión homogénea de la parte inorgánica en la matriz orgánica. En algunos casos obteniendo primero un material híbrido precursor o bien disolviendo directamente en la CMC a los reactivos que dan origen al material nanoestructurado. Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis deben ser considerados de mucho valor en lo referente a la producción de nuevos materiales nanoestructurados polifuncionales con gran potencial en aplicaciones tecnológicas y médicas.

5.2 Trabajo futuro

Para cada una de las síntesis descritas en este trabajo se recomienda el uso de membranas para evitar que impurezas no sedeadas como los cloruros y los nitratos de sodio queden atrapadas en la CMC de los nanocompósitos de cobalto y níquel respectivamente y que esto no afecte en las mediciones de magnetometría. De esta manera no ayudaría observar además el comportamiento de la banda del grupo carboxílico de la CMC cuando el sodio no interacciona con el grupo carboxílico debido al uso de la membrana. Además usar en el proceso de síntesis un ambiente inerte para evitar la formación de óxidos en los materiales estructurados de cobalto y níquel y que estas no afecten en las propiedades magnéticas de estos materiales.

Referencias

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 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 Magn Mater, 2006. **301**(1): p. 44–49.
9. Machala, L., R. Zboril, and A. Gedanken, *Amorphous Iron(III) Oxides-A Review*. J Phys Chem B, 2007. **111**(16): p. 4003-4018.
10. Liu, C.-Y., et al., *Iron oxide nanoparticles within the pore system of mesoporous SBA-15 in different acidity: the synthesis and characterization*. J Sol-Gel Sci and Technol, 2007. **43**(1): p. 47-51.
11. Mann, S. and G.A. Ozin, *Synthesis of inorganic materials with complex form*. Nature, 1996. **382**: p. 313 - 318.
12. García-Cerda, L.A., M.U. Escareño-Castro, and M. Salazar-Zertuche, *Preparación de compósitos magnéticos mediante la síntesis in situ de*

nanopartículas magnéticas dentro de una matriz polimérica. Superficies y Vacíos, 2006. **19**(1): p. 20-24.

13. Kroll, E., F.M. Winnik, and R.F. Ziolo, *In Situ Preparation of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃ in Iron(II) Cross-Linked Alginate Gels.* Chem. Mater., 1996. **8**(8): p. 1594-1596.
14. Choi, J.-i., et al., *Controlling the radiation degradation of carboxymethylcellulose solution.* Polym Degrad Stab, 2008. **93**(1): p. 310-315.
15. 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.
16. Goodstein, M., *Plastics and polymers science fair projects using hair gel, soda bottles, and slimy stuff.* 1st edition ed. 2004, United States of America: Enslow Publishers.
17. Seymour, R.B. and C.E. Carraher, *Giant Molecules.* 1990, Unit States of America: John Wiley & Sons, Inc.
18. Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, and E.G.d. Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrio de fases.* Tercera ed. 2000, Madrid: Prentice Hall Iberia.
19. Velasco, M.U. and P.Y. Mehrenberger, *Los polímeros-síntesis, caracterización, degradación y reología* Primera ed. 1996, México: Instituto politécnico nacional.
20. William D. Callister, J., *Introducción e ingeniería de los materiales.* Tercera ed. Vol. II. 2003, España: Reverté.
21. 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.
22. 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.
23. 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.

24. Juárez, S.L., et al., *Aplicación endoscópica subureteral de polidimetilsiloxano (macroplástico) en el manejo del reflujo vesicoureteral*. Revista Mexicana de Urología 2005. **65**(2): p. 97-101.
25. Garrido, L., L. Ibarra, and C. Marco, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, ed. I.d.C.y.T.d. Polímeros. Vol. II. 2004, Madrid.
26. M, M.R., et al., *Injertos sustitutos no óseos. Aportaciones del ácido poliláctico y poliglicólico*. Avances en Periodoncia, 2009. **21**(1): p. 45-52.
27. 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.
28. Kumar, M.N.V.R., et al., *Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives*. Chem Rev, 2004. **104**(12): p. 6017-6084.
29. Roman, J.S., et al., *Ingeniería de tejidos: contribución de los polímeros al desarrollo de los procesos de regeneración tisular*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2000(1): p. 5-18.
30. Garritz, A. and J.A. Chamizo, *Química*. Primera ed. 1998, México: Pearson Prentice Hall.
31. 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.
32. Dergal, S.B., *Química de los alimentos*. Cuarta Edición ed, ed. P. Educación. 2006, México.
33. 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.
34. Hoogendam, C.W., et al., *Adsorption Mechanisms of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces*. Langmuir, 1998. **14**(14): p. 3825-3839.
35. Kirk and Othmer, *Enciclopedia de tecnología química*. Primera ed, ed. Limusa. 1998.
36. 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.
37. Szorcsik, A., et al., *Characterization of complexes formed between [Me₂Sn(IV)]²⁺ and carboxymethylcelluloses*. Carbohydrate Research, 2006. **341**(12): p. 2083-2089.
 38. 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.
 39. 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.
 40. Gilbert, R.D., *Cellulosic Polymers, blends and composites*. first ed. 1994, Cincinnati Ohio, USA: Hanser.
 41. 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.
 42. Nair, S.S. and M.A. Khadar, *Inverse Hall-Petch effect in nanostructured ZnS*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(2): p. 485-490.
 43. Roco, M.C., *International strategy for nanotechnology research and development*. Journal of Nanoparticle Research, 2001. **3**(5-6): p. 353-360.
 44. Liu, H.B., et al., *Studies of nanocluster coalescence at high temperature*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2003. **77**(1): p. 63-67.
 45. Hammond, G.S. and V.J. Kuck, *Fullerenes*. ACS Symposium series, 1992. **481**: p. vii-xiii.
 46. Plain, J., et al., *Self-assembly Drives Quantum Dot Photoluminescence*. Journal of Fluorescence, 2009. **19**(2): p. 311-316.
 47. Gubin, S.P., et al., *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*. Russ. Chem. Rev., 2005. **74**(6): p. 489-520.
 48. Cao, G., *Nanostructures and nanomaterials; synthesis, properties and applications*. First ed. 2004, London: Imperial College Press.
 49. Jian, F., et al., *Applications of electrospun nanofibers*. Chinese Science Bulletin, 2008. **53**(15): p. 2265-2286.

50. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Prog. Polym. Sci. , 2010. **35**(11): p. 1350-1375.
51. Yuzvinsky, T.D., et al., *Shrinking a Carbon Nanotube*. Nano Letter, 2006. **6**(2): p. 2718-2722.
52. Hebalkar, N., et al., *Properties of zinc sulphide nanoparticles stabilized in silica* Journal of Materials Science, 2001. **36**(18): p. 4377-4384.
53. Reeja-Jayan, B., et al., *Structural Characterization and Luminescence of Porous Single Crystalline ZnO Nanodisks with Sponge-like Morphology*. J Phys Chem C, 2008. **112**(1): p. 240-246.
54. 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.
55. Xiaotun, Y., et al., *Magnetic and electrical properties of polypyrrole-coated γ -Fe₂O₃ nanocomposite particles*. NANOTECHNOLOGY, 2003. **14**(6): p. 624-629.
56. Eder, D., *Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids*. Chem Rev, 2010. **110**(3): p. 1348-1385.
57. Kickelbick, G., *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications* First ed. 2007, Germany: Wiley-VCH.
58. Solinas, S., et al., *Sol-gel formation of γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite*. Acta Mater, 2001. **49**(14): p. 2805-2811.
59. Chujo, Y., *Organic – Inorganic Nano-Hybrid Materials*. Kona, (25).
60. García-Cerda, L.A., M.U. Escareño-Castro, and M. Salazar-Zertuche, *Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–cobalt ferrite nanocomposites*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(8-10): p. 808-810.
61. Navarro, M.A.G., M.H. Rivera, and V.Á.G. González, *Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita*. Ingenierías, 2006. **9**(33): p. 14-20.
62. 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.

63. Gorozhankin, D.F., et al., *Synthesis and Properties of Iron Oxide Nanoparticles in the Matrix of Mesoporous Silica*. Doklady Chemistry, 2004. **396**(2): p. 132–135.
64. García, F.P., et al., *Síntesis hidrotermal de ferritas de plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera*. Rev LatinAm Met Mat, 2002. **22**(26-37).
65. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The Iron Oxide: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Second ed, ed. Wiley-VCH. 2003, Germany.
66. Askeland, D.R. and D.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Cuarta ed, ed. Thomson. 2004, Mexico.
67. Pascal, C., et al., *Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior*. Chem Mater, 1999. **11**(1): p. 141-147.
68. Cole, K.E., et al., *²H MAS NMR Studies of Deuterated Goethite (*r*-FeOOD)*. J Phys Chem B, 2004. **108**(22): p. 6938-6940.
69. Sepúlveda-Guzmán, S., et al., *In situ preparation of magnetic nanocomposites of goethite in a styrene–maleimide copolymer template*. J Magn Magn Mater, 2005. **294**(2): p. e47-e50.
70. Laurent, S., et al., *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*. Chemical Reviews, 2008. **108**(6): p. 2064–2110.
71. Kim, D.K., et al., *Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles*. J Magn Magn Mater, 2001. **225**(1-2): p. 30-36.
72. Willard, M.A., et al., *Chemically prepared magnetic nanoparticles*. International Materials Reviews, 2004. **49**(3-4): p. 125-170.
73. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. J Am Chem Soc, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
74. Li, Z., Q. Sun, and M. Gao, *Preparation of Water-Soluble Magnetite Nanocrystals from Hydrated Ferric Salts in 2-Pyrrolidone: Mechanism Leading to Fe₃O₄*. Angew. Chem. Int. Ed, 2005. **44**: p. 123-126.

75. Hyeon, T., et al., *Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process*. J Am Chem Soc, 2001. **123**(51): p. 12798–12801.
76. Montemayor, S.M., L.A. García-Cerda, and J.R. Torres-Lubián, *Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice*. Superficies y Vacíos, 2004. **17**(2): p. 21-24.
77. Glavee, G.N., et al., *Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders*. Inorg Chem, 1995. **34**(1): p. 28-35.
78. George N. Glavee, K.J.K., ' Christopher M. Sorensen, and George C. Hadjipanayis, *Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Water. Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles*. Langmuir, 1993. **9**(1): p. 162-169.
79. Chen, J.P., et al., *Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles*. Physical Review B, 1995. **51**(17): p. 11527.
80. Glavee, G.N., et al., *Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles*. Langmuir, 1994. **10**(12): p. 4727.
81. Hyeon, T., *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles*. Chem Commun, 2003: p. 927-934.
82. Murray, C.B., et al., *Monodisperse 3d Transition-Metal (Co,Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices*. MRS Bulletin, 2001: p. 985-991.
83. Houa, Y. and S. Gao, *Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties*. J Mater Chem, 2003. **13**(1510-1512).
84. Chen, D.-H. and C.-H. Hsieh, *Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions*. J Mater Chem, 2002. **12**(8): p. 2412-2415.
85. Merhari, L., *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*. first ed, ed. Springer. 2009, New york, USA: Springer.

86. Edelstein, A.S. and R.C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. 2002, London: Institute of Physics Publishing.
87. Leslie-Pelecky, D.L. and R.D. Rieke, *Magnetic Properties of Nanostructured Materials*. Chem Mater, 1996. **8**(8): p. 1770-1783.
88. Mukadama, M.D., et al., *Particle size-dependent magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles*. J Magn Magn Mater, 2004. **272–276**(#): p. 1401–1403.
89. Scherer, C. and A.M.F. Neto, *Ferrofluids: Properties and Applications*. Brazilian Journal of Physics, 2005. **35**(3A).
90. Pankhurst, Q.A., et al., *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. J Phys D: Appl Phys, 2003. **36**(13): p. R167-R181.
91. Chowdhury, S., et al., *Effect of swift heavy ion irradiation on bare and coated ZnS quantum dots*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(12): p. 3495-3505.
92. Li, Y., X. He, and M. Cao, *Micro-emulsion-assisted synthesis of ZnS nanospheres and their photocatalytic activity*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(11): p. 3100-3110.
93. Khairutdinov, R.F., *Chemistry of semiconductor nanoparticles*. Russian Chemical Reviews, 1998. **67**(2): p. 109-122.
94. Nath, S.S., et al., *Green luminescence of ZnS and ZnS:Cu quantum dots embedded in zeolite matrix*. J Appl Phys, 2009. **105**(9): p. 105.
95. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database, pater 78-0751, 2000.
96. Rajendran, S., M. Sivakumar, and R. Subadevi, *Li-ion conduction of plasticized PVA solid polymer electrolytes complexed with various lithium salts*. Solid State Ionics, 2004. **167**(Issues 3-4): p. 335-339.
97. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database pater 72-0026, 2000.
98. ICCD, *International Centre for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database, pater 39-1346, 2000.
99. ICCD, *International Centre for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database, pater 19-0629, 2000.

100. Deng, J., et al., *Magnetic and conductive Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles with core-shell structure*. Synthetic Metals, 2003. **139**(2): p. 295-30.
101. Sepúlveda-Guzmán, S., et al., *Synthesis and characterization of an iron oxide poly(styrene-co-carboxybutylmaleimide) ferrimagnetic composite*. Polymer, 2007. **48**(3): p. 720-727.
102. Morjana, I., et al., *Nanoscale powders of different iron oxide phases prepared by continuous laser irradiation of iron pentacarbonyl-containing gas precursors*. Mater Sci Eng C, 2003(1-2): p. 211 - 216.
103. Gyergyek, S., et al., *Superparamagnetic nanocomposites of iron oxide in a polymethyl methacrylate matrix synthesized by in situ polymerization*. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2008. **317**(1-3): p. 49-55.
104. Sun, S., et al., *Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles*. J Am Chem Soc, 2003. **126**(1): p. 273-279.
105. Woo, K., et al., *Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles, no colineales, efectos superficiales, capa diamagnetica*. Chem Mater, 2004. **16**(14): p. 2814-2818.
106. Tejada, J., et al., *Solid containing rotationally free nanocrystalline γ -Fe₂O₃ : Material for a nanoscale magnetic compass?* JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2000. **87**(11): p. 8008-8012.
107. Si, S., et al., *Magnetic Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticles*. Cryst Growth Des, 2005. **5**(2): p. 391-393.
108. Rondinone, A.J., A.C.S. Samia, and Z.J. Zhang, *Superparamagnetic Relaxation and Magnetic Anisotropy Energy Distribution in CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites*. J Phys Chem B, 1999. **103**(#): p. 6876-6880.
109. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database patter 05-0727, 2000.
110. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database patter 74-2391, 2000.
111. Sun, S. and C.B. Murray, *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited)....* J. Appl. Phys., 1999. **85**(8): p. 4325-4330.

112. Yang, H.T., et al., *Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles*. Appl Phys Lett, 2003. **82**(26): p. 4729-4731.
113. Lu, Y., et al., *Synthesis and characterization of magnetic Co nanoparticles: A comparison study of three different capping surfactants*. J Solid State Chem, 2008. **181**(7): p. 1530-1538.
114. Puentes, V.F., K. Krishnan, and A.P. Alivisatos, *Synthesis of colloidal cobalt nanoparticles with controlled size and shapes*. Topics in Catalysis, 2002. **19**(2): p. 145-148.
115. Puentes, V.F., K.M. Krishnan, and P. Alivisatos, *Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal «-Co nanoparticles*. Appl Phys Lett, 2001. **78**(15): p. 2187-2189.
116. Ma, W.-W., et al., *Synthesis and magnetic behavior of self-assembled Co nanorods and nanoballs*. J Appl Phys, 2004. **95**(11): p. 6801-6803.
117. Dennis, C.L., et al., *The Influence of Temperature on the Magnetic Behavior of Colloidal Cobalt Nanoparticles*. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2007. **43**(6): p. 2448-2450.
118. Yang, H.T., et al., *Synthesis and magnetic properties of ϵ -cobalt nanoparticles*. Surf Interface Anal, 2004. **36**(2): p. 155-160.
119. Marin-Almazo, M., et al., *Cobalt-Based Superparamagnetic Nanorings*. Nano Letter, 2004. **4**(8): p. 1365-1371.
120. Salabas, E.L., et al., *Exchange Anisotropy in Nanocasted Co_3O_4 Nanowires*. Nano Letter, 2006. **6**(12): p. 2977-2981.
121. Guo, L., et al., *Uniform Magnetic Chains of Hollow Cobalt Mesospheres from One-Pot Synthesis and Their Assembly in Solution*. Adv Funct Mater, 2007. **17**(3): p. 425-430.
122. Dobrynin, A.N., et al., *Observation of Co/CoO nanoparticles below the critical size for exchange bias*. J Appl Phys, 2007. **101**(11): p. 113913/1-113913/7.
123. Martínez, B., et al., *Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in gamma - Fe_2O_3 Nanoparticles*. Physical Review Letters, 1998. **80**(1): p. 181.
124. Morales, M.P., et al., *Surface and Internal Spin Canting in γ - Fe_2O_3 Nanoparticles*. Chem Mater, 1999. **11**(11): p. 3058-3064.

125. Dresco, P.A., et al., *Preparation and Properties of Magnetite and PolymervMagnetite Nanoparticles*. Langmuir, 1999. **15**(6): p. 1945-1951.
126. Betancourt-Galindo, R., et al., *Preparation of magnetic latexes using styrene monomer*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **369**(1-2): p. 87–89.
127. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database patter 87-0712, 2000.
128. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database patter 84-1459, 2000.
129. Cairns, W. and E. Ott, *X-ray Studies of the Systems Nickel-Oxygen-Water. I Nickelous Oxide and Hydroxide*. J Am Chem Soc, 1933. **55**(2): p. 527-533.
130. McEwen, R.S., *Crystallographiic Studies on Nickel Hydroxide and the Higher Nickel Oxides*. J Phys Chem, 1971. **75**(12): p. 1782-1789.
131. Liu, F., et al., *Facile fabrication of NiOxHy films and their unique electrochromic properties* J Mater Sci, 2009. **44**(22): p. 6028-6034.
132. Chen, D.-H. and S.-H. Wu, *Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions*. Chem Mater, 2000. **12**(5): p. 1354-1360.
133. Mürbe, J., A. Rechtenbach, and J. Töpfer, *Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **110**(2-3): p. 426-433.
134. ICCD, *International Center for Diffraction Data*. Powder Diffraction Database, patter 77-2100, 2000.
135. Guo, L., S. Chen, and L. Chen, *Controllable synthesis of ZnS/PMMA nanocomposite hybrids generated from functionalized ZnS quantum dots nanocrystals*. Colloid Polym Sci, 2007. **285**(14): p. 1593-1600.
136. Chen, L., et al., *In situ synthesis of transparent fluorescent ZnS–polymer nanocomposite hybrids through catalytic chain transfer polymerization technique*. J Mater Sci, 2009. **44**(13): p. 3413-3419.
137. Unni, C., D. Philip, and K.G. Gopchandran, *Studies on optical absorption and photoluminescence of thioglycerol-stabilized ZnS nanoparticles*. Optical Materials, 2009. **32**(1): p. 169-175.

138. Pandey, S. and A.C. Pandey, *Optical Properties Of Hybrid Composites Based On Highly Luminescent CdS and ZnS Nanocrystals In Different Polymer Matrices* AIP Conf Proc, 2009. **1147**(1): p. 216-222.
139. Xu, J.F., et al., *Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998. **66**(6): p. 639-641.
140. Klostranec, J.M. and W.C.W. Chan, *Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges*. Adv. Mater., 2006. **18**(15): p. 1953-1964.
141. Wu, Q., et al., *Generation and Optical Properties of Monodisperse Wurtzite-Type ZnS Microspheres*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(18): p. 7316–7322.
142. Oliva, A.I., et al., *Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito*. Superficies y Vacío, 2000. **10**: p. 15-19.
143. Ubale, A.U., V.S. Sangawar, and D.K. Kulkarni, *Size dependent optical characteristics of chemically deposited nanostructured ZnS thin films*. Bulletin of Materials Science, 2007. **30**(2): p. 147-151.

Lista de figuras

- Figura 2.1. Representación esquemática de un polímero semicristalino.
- Figura 2.2. Representación esquemática de un polímero: a) lineal, b) entrecruzado, c) ramificado, y d) reticulado (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.
- Figura 2.3. Representación esquemática de copolímeros: a) al azar; b) alternados, c) en bloque y d) de injerto. Las dos unidades monoméricas diferentes se designan por círculos azules y naranja.
- Figura 2.4. Determinación de la Tg mediante el cambio brusco del volumen específico.
- Figura 2.5. Termograma DTA típico de un polímero.
- Figura 2.6. Diagrama esquemático de una prótesis de cadera implantada.
- Figura 2.7. Azúcar de mesa. a) Fórmula de este compuesto. La sacarosa, que químicamente es un disacárido consta de dos anillos: el de seis carbonos se conoce como glucosa y el de cinco como fructosa, b) Cristales.
- Figura 2.8. a) Se muestra la molécula de la glucosa, en b) se muestra la molécula del almidón y finalmente c) la de la celulosa.
- Figura 2.9. Estructura molecular de la celulosa.
- Figura 2.10. Estructura idealizada de un éter de celulosa.
- Figura 2.11. Un segmento representativo de la cadena polimérica de la carboximetilcelulosa, (CMC).
- Figura 2.12. Color cambiante de la copa de Licurgo.
- Figura 2.13. Representación esquemática de un ensamblaje de nanopartículas en poros de zeolita.
- Figura 2.14. Líneas de fuerza entre los polos de un imán.

- Figura 2.15. Modelo de Gilbert que representa a un dipolo magnético (imán), m es un vector que representa el momento magnético del imán.
- Figura 2.16. Modelo del dipolo de Ampere.
- Figura 2.17. Esquema que muestra la dirección de la fuerza resultante cuando un electrón se mueve en una región del espacio influenciada por un campo magnético B .
- Figura 2.18. Ordenamiento ferromagnético.
- Figura 2.19. Muestra la estructura cristalina del MnO está formada por iones de oxígeno y de manganeso. Los momentos magnéticos de los iones manganeso están alineados opuestamente (anti paralelamente). En consecuencia, el MnO es un anti ferromagnético.
- Figura 2.20. Ordenamiento ferrimagnético
- Figura 2.21. a) El campo magnético H generado por una bobina depende de la corriente I , del número de vueltas N y de la longitud de la bobina, según la ecuación 10. La densidad de flujo magnético B_0 en presencia del vacío es igual a $\mu_0 H$, donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. b) La inducción magnética dentro de un material sólido es igual a μH , donde μ es la permeabilidad del material sólido.
- Figura 2.22. Lazo de histéresis (magnetización contra campo aplicado) característico de un material ferromagnético y superparamagnético. Para comparación, la figura también muestra el lazo característico de un material diamagnético.
- Figura 2.23. Esquema de la estructura cristalina de la magnetita.
- Figura 2.24. Esquema del proceso de molienda mecánica de un polvo metálico.
- Figura 2.25. Dominios magnéticos en un material ferromagnético.
- Figura 2.26. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad con respecto al tamaño de partícula.
- Figura 2.27. Curva de magnetización de un nanocompuesto de óxido de

hierro embebidas en una película de quitosan.

- Figura 2.28. Esquema de una partícula magnética en un ferrofluido.
- Figura 2.29. Sistema hipotético de entrega de medicamento.
- Figura 2.30. Diagrama esquemático de una nanopartícula magnética funcionalizada que muestra una estructura núcleo/coraza, en donde la coraza es de sílice y grupos funcionales están unidos a la misma
- Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para obtener el material híbrido precursor.
- Figura 3.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para obtener el compuesto de ZnS-CMC.
- Figura 3.3 Esquema que muestra en forma resumida las etapas que constituyen el trabajo de investigación desarrollado en esta tesis.
- Figura 4.1. Materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas, (a) γ -Fe₂O₃-CMC, (b) Co-CMC, (c) Ni-CMC.
- Figura 4.2 a)Película de CMC, b)Película del material nanoestructurado ZnS-CMC
- Figura 4.3 a) Películas de CMC y ZnS-CMC, b) Efecto que tiene la radiación UV sobre la película de CMC y ZnS-CMC
- Figura 4.4. (a) Película delgada de la CMC y del (b) material híbrido precursor Fe(II)-CMC.
- Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa (CMC), (b) material híbrido precursor, (c) la sal FeCl₂·4H₂O.
- Figura 4.6. Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Fe(II)-CMC.
- Figura 4.7. (a) Película delgada de CMC y del (b) material híbrido precursor Co(II)-CMC para la síntesis del nanocompuesto de Co-CMC
- Figura 4.8 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa, (b) material híbrido precursor Co(II)-CMC

y de la (c) sal precursora de cobalto.

- Figura 4.9. Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Co(II)-CMC.
- Figura 4.10. (a) Película delgada de CMC y del (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC para la síntesis del nanocompósito de Ni-CMC.
- Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa, (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC y de la (c) sal precursora de níquel.
- Figura 4.12. Espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC.
- Figura 4.13. Ampliación de los espectros de infrarrojo de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa y del (b) material híbrido precursor Ni(II)-CMC.
- Figura 4.14. Representación esquemática del material híbrido precursor formado por la sal precursora y la CMC, M(II)-CMC.
- Figura 4.15. Patrón de difracción del: (a) nanocompósito de óxido de hierro, (b) estándar de la maghemita, (c) estándar de la magnetita.
- Figura 4.16. Espectros de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) del nanocompósito de óxido de hierro en CMC.
- Figura 4.17. Representación esquemática del proceso de síntesis empleado en la preparación del material nanoestructurado de óxido de hierro.
- Figura 4.18. Imagen de campo claro de SEM del nanocompósito de óxido de hierro.
- Figura 4.19. Imagen de campo claro de alta resolución de microscopia electrónica de transmisión de nanopartículas de óxido de hierro.
- Figura 4.20. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de óxido de hierro a 300K.
- Figura 4.21. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de óxido de hierro a 2K

- Figura 4.22. Curvas de magnetización de: Enfriado a campo cero (ZFC) y Enfriado con campo (FC) a 100Oe.
- Figura 4.23. Patrón de difracción del nanocompósito de cobalto, (*) estándar del cloruro de sodio, (x) estándar del óxido de cobalto, (♦) estándar del cobalto elemental.
- Figura 4.24. Espectros de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) del nanocompósito de Co- CMC.
- Figura 4.25. Representación esquemática del proceso empleado en la síntesis del material nanoestructurado de cobalto.
- Figura 4.26. Micrografía que muestra las nanopartículas de cobalto estabilizadas en CMC.
- Figura 4.27. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de cobalto a 300K.
- Figura 4.28. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de cobalto a 1.8K.
- Figura 4.29. Curva de magnetización de: enfriado a campo cero (ZFC) y Enfriado con campo (FC) a 100Oe.
- Figura 4.30. Patrón de difracción del nanocompósito de níquel, (♦) estándar del níquel elemental, (*) estándar del nitrato de sodio, (x) estándar oxihidróxido de níquel.
- Figura 4.31. Espectro de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) del nanocompósito de níquel en CMC
- Figura 4.32. Representación esquemática del proceso empleado en la síntesis del material nanoestructurado de níquel.
- Figura 4.33. (a) Micrografía de nanopartículas de níquel estabilizadas en CMC, (micrografía de alta resolución de una nanopartícula de níquel, (c) histograma de frecuencia de un conteo de nanopartículas de níquel.
- Figura 4.34. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de níquel a 300K.
- Figura 4.35. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompósito de níquel a 1.8K.
- Figura 4.36. Curva de magnetización de: enfriado a campo cero (ZFC) y

enfriado con campo (FC) a 100Oe

- Figura 4.37. Patrón de difracción del: (a) nanocompósito de sulfuro de cinc, (b) de la CMC y (c) estándar del sulfuro de cinc.
- Figura 4.38. Espectro de infrarrojo de: (a) de la CMC, (b) compuesto cinc (II)-CMC, (c) Nanocompósito de ZnS.
- Figura 4.39 Micrografía de nanopartículas de ZnS estabilizadas en CMC.
- Figura 4.40. Espectro de absorción de: (a) la CMC y (b) del nanocompósito de ZnS. En el inserto se muestra la traslucidez de las imágenes de los respectivos materiales.
- Figura 4.41. Grafico que muestra la estimación del “Band gap” de: (a) la CMC y (b) del nanocompósito de ZnS.
- Figura 4.42. Espectro de fotoluminiscencia de: (a) de la CMC y (b) del nanocompósito de ZnS. En inserto se muestra ambos materiales respectivamente excitados con una lámpara ultra violeta a 365nm.

Lista de tablas

- Tabla 2.1. Propiedades de algunos polímeros comunes.
- Tabla 2.2. Principales aplicaciones tecnológicas de la CMC de acuerdo a sus propiedades.
- Tabla 2.3. Aplicaciones de la CMC de acuerdo al grado de pureza.
- Tabla 2.4. Características y estructuras de los óxidos de hierro más comunes.
- Tabla 2.5. Precursores, agentes reductores y polímeros estabilizadores comúnmente utilizados para la obtención de nanopartículas metálicas.
- Tabla 2.6. Tamaños críticos estimados de partículas esféricas de un solo dominio.
- Tabla 3.1. Materiales de base utilizados como fase dispersa y matriz polimérica para la síntesis de cada uno de los materiales nanoestructurado.
- Tabla 3.2. Reactivos y sales precursoras utilizadas.
- Tabla 3.3. Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de los materiales híbridos que sirvieron como precursor.
- Tabla 3.4. Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de la muestras.
- Tabla 4.1. Distancias interplanares calculadas d , ($d(\text{exp})$) a partir del patrón de difracción experimental y de los estándares de la maghemita ($d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$) [98] y magnetita ($d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$) [99]. La longitud de las distancias interplanares está en unidades manométricas.

Producción científica.

- J.F. Luna-Martínez, E. Reyes-Melo, V. González-González, A. Torres-Castro, C. Guerrero-Salazar, S. Sepúlveda-Guzmán., Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II) - chitosan polymer film. Material Science Forum, Vol. 644 (2010) pp 51-55.
- J. F. Luna-Martínez, D. B. Hernández-Uresti, E. M. Reyes-Melo, C. Guerrero-Salazar, V. A. González-González. S. Sepúlveda-Guzmán., Synthesis and Optical Characterization of ZnS- Sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films. Carbohydrate Polymers ,Vol. 84 (2011) pp 566-570.
- J.F. Luna-Martínez, E. Reyes-Melo, V. González-González, C. Guerrero-Salazar, A Torres-Castro, S. Sepúlveda-Guzmán., Synthesis of an iron oxide/carboxy-methyl-cellulose magnetic nanocomposite. **En revisión** - Journal of Applied Polymer Science

Ponencias en congresos.

- J. F. Martínez-Luna, D. B. Hernández-Uresti, E. Reyes-Melo, C. Guerrero-Salazar, V. González-González, S. Sepúlveda-Guzmán. Synthesis and characterization of ZnS-Carboxymethylcellulose nanocomposite. International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT 2009. Huatulco, Mexico, November 22nd - 26th, (2009)

- J.F. Luna-Martínez, E. Reyes-Melo, V. González-González, A. Torres-Castro, C. Guerrero-Salazar, S. Sepúlveda-Guzmán. Iron oxide nanoparticles obtained from a composite material: FeCl₂-Chitosan. 1st. Advanced Electron Microscopy School & Workshop on Nanomaterials, Saltillo, Coah. Mexico 2009.
- E.Reyes-Melo, J.Luna-Martínez, V.González-González, A.Torres Castro,C. Guerrero-Salazar, S.Sepúlveda-Guzmán, U.Ortiz. Iron Oxide Nanoparticles Obtained from a Hybrid Material Of Carboxymethylcellulose-FeCl₂. Nanostructured Materials and Nanotechnology, Symposium at the XVIII International Materials Reseach Congress held in Cancun, Mexico. 16-20 de Agosto 2009.
- Edgar Reyes Melo, Juan Francisco Luna Martínez, Virgilio González González, Alejandro Torres Castro, Carlos Guerrero Salazar, Selene Sepúlveda Guzmán. Nanopartículas de cobalto dispersas en una matriz polimérica de carboximetilcelulosa. 1er. Simposio sobre Investigación Científica e Innovación Tecnológica, Reunión Internacional de Nanociencias. Monterrey-Mexico, 19-22 de Mayo 2009.
- Luna-Martínez J.F., Reyes - Melo M.E., González - González V., García - Loera A., Ortiz - Mendez U. Obtención de nanopartículas de cobalto a partir de una solución solidad de carboxumetilcelulosa - CoCl₂. XI Simposio latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP-2008). Lima-Perú, 15-18 de Julio. 2008.
- Luna-Martinez J.F., Reyes-Melo M.E., González-Gonzalez V, Torres Castro A, Martinez de la Cruz A, Guerrero Salazar C. Iron oxide nanoparticles obtained from a solid solution of FeCl₂-Chitosan. Fourth

International Topical Meeting on Nanostructured Materials and
Nanotechnology, Monterrey-Mexico, 12-14 de Noviembre, 2007.

Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II) - chitosan polymer film.

J.F. Luna-Martínez^{1, a}, E. Reyes-Melo^{1,2, b}, V. González-González^{1,2, c},
A. Torres-Castro^{1,2, d}, C. Guerrero-Salazar^{1,2, e}, S. Sepúlveda-Guzmán^{1,2, f}.

¹FIME-UANL, Av. Universidad s/n Cd. Universitaria San Nicolás de los Garza, N.L., 66450, México

²CIIDIT-PIIT, Nueva Autopista al Aeropuerto Internacional Monterrey Km 10, Apodaca, N.L., México.

^ajuan.fco.luna.mtz@gmail.com, ^bmreyes@fime.uanl.mx, ^cvirgilio.gonzalezgnz@uanl.edu.mx,
^datorres@mail.uanl.mx, ^ecarlos.guerreros@uanl.mx, ^fselene.sepulvedagz@uanl.edu.mx

Keywords: Polymer film, chitosan, Superparamagnetic behavior, Magnetic nanoparticles.

Abstract. In this work, iron oxide nanoparticles (~5 nm) embedded in a chitosan polymer film, were synthesized. In order to obtain this nanostructured material, firstly a homogenous film of Fe(II)-chitosan was prepared. The resulting composite film has a thickness of ~140 μm. Iron oxide nanoparticles were in-situ synthesized by treating the composite film with H₂O₂ under alkaline conditions. The morphological analysis by Transmission Electron Microscopy (TEM) shows the nanoparticles were embedded and stabilized in chitosan polymer film. The magnetic behavior was studied by magnetization measurements. The magnetization curves at room temperature showed that iron oxide nanoparticles have a superparamagnetic behavior.

Introduction

The relevance of nanomaterials is due to the fact that; particles with size ranging from 1nm to 10nm exhibit novel electronic, optical, magnetic and chemical properties [1]. Iron oxide nanoparticles are of particular interest due to their fundamental properties associated to their multivalent oxide state and polymorphism [2]. Several technological applications have been reported for these nanoparticles, for example, magnetic data storage [3], catalysis [4], magnetic fluids [5], medical diagnosis [6], controlled drug delivery [7], and magnetic-induced cancer therapy [8]. Iron oxide magnetic nanoparticles have been synthesized by different methods such as sol-gel [9], chemical coprecipitation [10] and microemulsion [11]. The tendency of these magnetic nanoparticles to form clusters during the synthesis process is usually decreased by the precipitation of the nanoparticles in an inter matrix. Several materials have been used as matrix in the preparation of iron oxide nanocomposites such as silica [12], zeolites [13], and polymers [14]. In this work, we paid attention to the synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles embedded in a chitosan film acting as polymer matrix. The most remarkable characteristic of chitosan is its biocompatibility, which makes of this material adequate for several biomedical applications [15]. chitosan acts as stabilizing-agent, avoiding the formation of iron oxide clusters. The morphological analysis and structural characterization were done by (TEM) and (XRD) respectively. In addition, we studied the magnetic behavior by magnetization measurements and field cooling and zero field cooling analysis.

Experimental

Medium molecular weight chitosan with a deacetylation degree of 75-85% was supplied by Aldrich. The ferrous chloride tetrahydrate (FeCl₂·4H₂O, 99.9 %) was supplied by Fermont. Formic acid (88%) was purchased from Jalmek and used without purification. In a typical process 0.2 g of chitosan were dissolved in 20 ml of concentrated formic acid and stirred for 30 minutes. Then 15 ml of 0.028M of FeCl₂·4H₂O in formic acid were added to the chitosan solution. The mixture was kept at 40°C under stirring for 3 h. The solution was poured in a glass Petri dish and the solvent was evaporated at 40°C and at atmospheric pressure, for 20 hours obtaining a homogenous film of Fe(II)-chitosan. The thickness of the resulting film obtained using a mitutoyo micrometer was ~140 μm. The Fe(II)-chitosan film was placed in a 1.8M solution of NaOH at 40°C observing a color

change of the film from brown to black color. Then 20ml, of 3% H_2O_2 solution were added to the black film and after 15 minutes the film was removed from the mixture. The color of the film turned back to brownish color. The film was washing with distilled water and ethanol in order to eliminate the residual salts such as NaOH and NaCl. The brownish film was characterized by X-ray diffraction using a Bruker Advanced Solution D8 diffractometer. Transmission electron microscopy analysis was done in a Jeol 2010 operating at 200 KV of voltage accelerating. The magnetic properties were measured at both room temperature (VSM, Model 7300 Lake Shore) and low temperature, using a Quantum Design MPMS5 SQUID magnetometer.

Results and discussion

The composite polymer film based on Fe(II) and chitosan was analyzed by X-ray diffraction and the resulting diffraction pattern is shown in Figure 1. The $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diffraction peaks (Figure 1c) were undetected in the diffraction pattern of the Fe(II)-chitosan polymer film (Figure 1b) suggesting a complete dissolution of the salt in chitosan, and the formation of a complex coordination between them [16]. Also, it can be seen three broad peaks that could be associated to some ordering of the chitosan during the film formation in presence of Fe(II) ions but more experiments should be done in order to corroborate that.

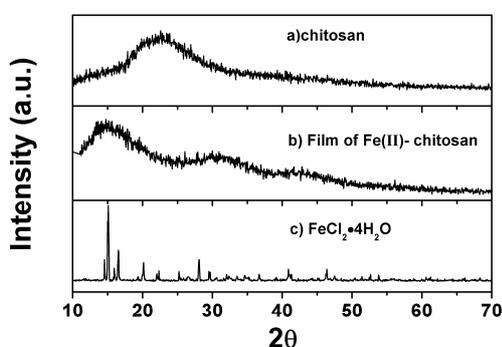


Fig.1. X-ray diffraction patterns for (a) as received chitosan, (b) Fe(II)-chitosan polymer film and (c) as received $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ salt.

After treating the Fe(II)-chitosan polymer film with NaOH and H_2O_2 , the change in the color of the film suggests the formation of nanocomposite of Iron oxide-chitosan polymer film [1]. This nanocomposite was analyzed by TEM, and Figure 2 shows the TEM micrograph. Both, size and nearly spherical morphology of the iron oxide nanoparticles embedded in the chitosan polymer matrix are noticed. The average particle size was of 5nm measured from the TEM images, and the histogram is shown in Figure 3. The TEM images also show the well dispersed nanoparticles in the polymer film, indicating efficient particle size stabilization by chitosan matrix. This result could be possible due to strong interaction between amino groups in chitosan chains and Fe(II) or Fe(III) ions on iron oxide nanoparticle surface, and also it could be due to the presence of hydroxyl groups on nanoparticle surface [17]. In our group we have been synthesized magnetic nanoparticles with chitosan as polymer matrix and we have observed that particle size distribution is dependant of the synthesis process [18]. In this case, smaller particle size and narrow size distribution were obtained due to the previous preparation of the Fe(II)-chitosan polymer film.

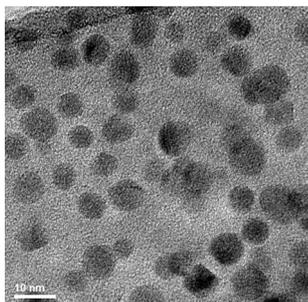


Fig. 2. Transmission electron micrograph of the magnetic nanocomposite.

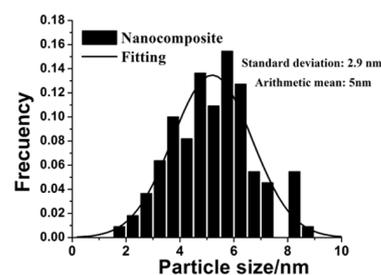


Fig. 3. Particle size histogram obtained from TEM micrographs.

The Iron oxide-chitosan polymer film was analyzed by XRD to know the crystalline structure of the iron oxide nanoparticles. Figure 4, shows the diffraction pattern of as synthesized nanocomposite and it shows broad diffraction peaks due to the small particle size. It was difficult to identify the crystalline structure of the iron oxide nanoparticles in the nanocomposite film from the resulting diffraction pattern. The diffraction peaks can be associated to both maghemite and magnetite phases by comparing them to the standard patterns JCPDS No. 39-1346 and JCPDS No. 19-0629 respectively. Nevertheless some peaks agree very well with maghemite crystalline structure and are indexed in the diffraction pattern (Figure 4). We believe that during the synthesis process after the addition of sodium hydroxide the precipitation of iron oxide occurs and when the H_2O_2 solution was added the remaining Fe(II) ions were oxidized to Fe(III), and for this reason the iron oxide phase in the nanocomposite film was identified as maghemite. The synthesis of maghemite nanoparticles using a similar method has been widely studied [1]. In addition, it can be observed two strong peaks at 20° and 21° , which are associated with iron oxide hydroxides species (α -FeOOH) usually present during the synthesis of iron oxides by precipitation method [14].

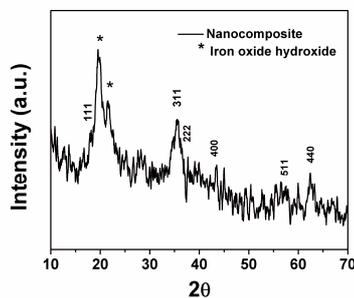


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the resulting nanocomposite.

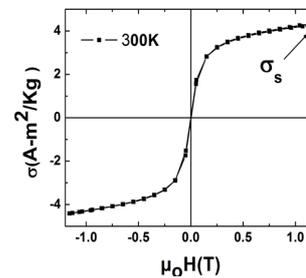


Fig. 5. Room temperature magnetization curve for Iron oxide-chitosan polymer nanocomposite at $1.16\mu_0H(T)$, where μ_0 is the permeability of the vacuum.

Figure 5 shows the magnetization curve at room temperature (300K) of the Iron oxide-chitosan nanocomposite film. The saturation magnetization value (σ_s) is $4.25 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ whereas both remanent magnetization and coercive field (H_C) are not discernible. These results, absence of coercive field and magnetic remanence, are characteristics of a magnetic nanocomposite with superparamagnetic behavior [19].

On the other hand, Figure 6 shows the magnetization curve obtained at 10K. Under these conditions both coercive field and remanent magnetization values are different to zero. From the magnetization curve it can be seen that the saturation magnetization value is $6.75 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, coercive field (H_c) is of $7.7 \mu_0H(\text{mT})$ and the remanence value (σ_r) is $1.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$; (inset figure 6).

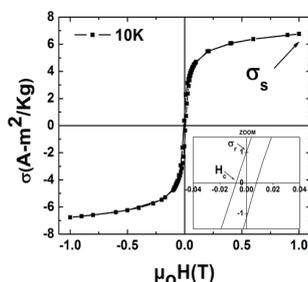


Fig. 6. Magnetization curve for nanocomposite at 10K .

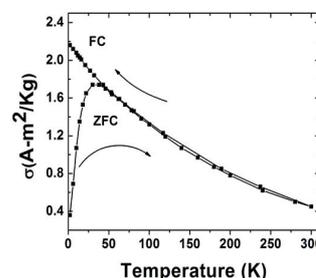


Fig. 7. Zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) magnetization curves at 10mT.

Comparing figure 5 and 6, it is observed a change in the magnetic behavior as function of the analysis temperature. It is important to point out, that the superparamagnetic behavior is manifested as a function of the temperature ranging from the blocking temperature (T_B) to room temperature [20]. Therefore, in order to estimate the T_B for the Iron oxide-chitosan polymer film, field cooling and zero field cooling analysis were performed at an applied magnetic field of 10mT (Figure 7). When the sample is cooled at zero magnetic fields, the total magnetization of the nanoparticles will

be zero, since the magnetic moments of individual nanoparticles are randomly oriented. When temperature increases, the nanoparticles orient their magnetic moment with the external field and the total magnetization increases reaching a maximum at 30K, which is the value of the blocking temperature for the nanocomposite. At this temperature, the thermal energy become comparable to the energy gained by aligning the nanoparticle magnetic vector in the weak field and the transition from ferromagnetic to superparamagnetic behavior is observed [21]. When all nanoparticles are at the superparamagnetic relaxation state, above T_B , their magnetization follows the Curie law decreasing with increasing temperature [22]. In the case of field cooling, magnetization monotonically increases as the temperature decreases because the nanoparticles are cooled from room temperature under a magnetic field and the magnetization direction of all the nanoparticles is frozen in the field direction. The magnetization shows a maximum at 2K in the field cooling process, see figure 7. The splitting between ZFC and FC curves just above T_B has been interpreted by Osaka et al. [23] as a tight particle size distribution; this behavior is in agreement with the distribution of particle size of iron oxide nanoparticles showed in TEM micrograph.

Conclusions

The synthesis of maghemite nanoparticles from homogenous Fe(II)-chitosan polymer film was demonstrated. The nanoparticles with nearly spherical morphology and with an average size of 5 nm were embedded in the polymer matrix. The analysis of the magnetic properties of the Iron oxide-chitosan polymer film shows a superparamagnetic behavior at room temperature. Our results suggest that in situ precipitation of nanoparticles in the salt-polymer film is a promising route to the production of stabilized iron oxide nanoparticles.

Acknowledgements

The authors wish to thank R. Escudero and Marco Garza for their technical assistance in the magnetic measurements and their valuable comments. This project was financially supported a by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) through project No 84041.

References

- [1] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N.Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell and D.R. Huffman: Science Vol. 257 (1992), p. 219
- [2] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H.W. Lee, J.P. Ahn, C.S. Kim and S.W. Lee: Chem. Mater Vol. 16 (2004), p. 2814
- [3] M. Hasegawa, H. Yanagihara, Y. Toyoda, E. Kita and L. Ranno: J. Magn. Magn. Mater Vol. 310 (2007), p. 2283
- [4] A. Millan, F. Palacio, A. Falqui, E. Snoeck, V. Serin, A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, P. Gütlich and I. Gilbert: Acta. Mater Vol. 55 (2007), p. 2201
- [5] R.Y. Hong, H.P. Fu, D.Q. Di, Y. Zheng and D.G. Wei: Mater. Chem. Phys Vol. 108 (2008), p. 132
- [6] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet: J. Mater. Chem Vol. 14 (2004), p.2161
- [7] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. Ricardo Ibarra, and J. Santamaría: Nanotoday Vol. 2 (2007), p.22
- [8] K.M. Spiers, J.D. Cashion, and K.A. Gross: Key Eng. Mater Vol. 254-256 (2004), p.213
- [9] G. Ennas, A. Musinu, G. Pic(ICC2000)aluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.L. Stanger, G. Concas and G. Spano: Chem. Mater Vol. 10 (1998), p.495
- [10] J.R. Jeong, S.C. Shin, S.J. Lee and J.D. Kim: J. Magn. Magn. Mater Vol. 286 (2005), p.5
- [11] J.A. López Pérez, J. Mira, J. Rivas and S.W. Charles: J. Phys. Chem. B Vol. 101 (1997), p.8045
- [12] D.F.Gorozhankin, A.A. Eliseev, K.S. Napol'skii, A.V. Lukashin, A.V. Knot'ko, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, P. Görnert and Y.D. Tret'yakov: Doklady Chemistry Vol. 396 (2004), p.132
- [13] S. Hashimoto, T. Uwada, H. Masuhara and T. Asahi: J. Phys. Chem. C Vol. 112 (2008), p. 15089.

- [14] S. Sepúlveda-Guzmán, L. Lara, O. Pérez-Camacho, O. Rodríguez-Fernández, A. Olivas and R. Escudero: *Polymer* Vol. 48 (2007), p.720
- [15] A.L.P. Fernandes, W.A. Morais, A.I.B Santos, A.M.L Araújo, D.S. dos Santos, F.J. Pavinatto, O.N. Oliveira Jr., T.N.C. Dantas, M.R. Pereira and J.L.C. Fonseca: *Colloid. Polym. Sci* Vol. 284 (2005), p.1
- [16] S. Rajendran, M. Sivakumar and R. Subadevi: *Solid State Ionic* Vol. 167 (2004), p. 335
- [17] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara: *Macromolecules* Vol. 37 (2004), p.2203
- [18] M.A. Garza, M.H. Hinojosa and V.A. González González: *Ingenierías* Vol. 9, (2006) p.14
- [19] S. Gyergyek, M. Huskic, D. Makovec and M. Drogenik: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 317 (2008), p.49
- [20] M.D. Mukadam, S.M. Yusuf, P. Sharma and S.K. Kulshreshtha: *J. Magn. Magn. Mater* Vol. 272-276 (2004), p.1401
- [21] S. Si, C. Li, X. Wang, D. Yu, Q. Peng and Y. Li: *Crystal Growth & Design* Vol. 5 (2005), p.391
- [22] A.J. Rondinone, A.C.S Samia and Z.J. Zhang: *J. Phys. Chem. B* Vol. 103 (1999), p.6876
- [23] T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa and H. Iida: *Anal. Bioanal. Chem* Vol. 384 (2006), p.593

Advanced Electron Microscopy and Nanomaterials

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.644

Iron Oxide Nanoparticles Obtained from a Fe(II) - Chitosan Polymer Film

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.644.51

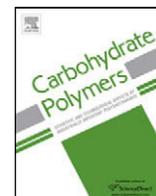
References

- 1] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N.Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell and D.R. Huffman: Science Vol. 257 (1992), p. 219
doi:10.1126/science.257.5067.219
PMid:17794752
- [2] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H.W. Lee, J.P. Ahn, C.S. Kim and S.W. Lee: Chem. Mater Vol. 16 (2004), p. 2814
doi:10.1021/cm049552x
- [3] M. Hasegawa, H. Yanagihara, Y. Toyoda, E. Kita and L. Ranno: J. Magn. Magn. Mater Vol. 310 (2007), p. 2283
doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.749
- [4] A. Millan, F. Palacio, A. Falqui, E. Snoeck, V. Serin, A. Bhattacharjee, V. Ksenofontov, P. Gütllich and I. Gilbert: Acta. Mater Vol. 55 (2007), p. 2201
doi:10.1016/j.actamat.2006.11.020
- [5] R.Y. Hong, H.P. Fu, D.Q. Di, Y. Zheng and D.G. Wei: Mater. Chem. Phys Vol. 108 (2008), p. 132
doi:10.1016/j.matchemphys.2007.09.014
- [6] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet: J. Mater. Chem Vol. 14 (2004), p.2161
doi:10.1039/b402025a
- [7] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. Ricardo Ibarra, and J. Santamaría: Nanotoday Vol. 2 (2007), p.22
doi:10.1016/S1748-0132(07)70084-1
- [8] K.M. Spiers, J.D. Cashion, and K.A. Gross: Key Eng. Mater Vol. 254-256 (2004), p.213
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.213
- [9] G. Ennas, A. Musinu, G. Pic(ICCD 2000)aluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.L. Stanger, G. Concas and G. Spano: Chem. Mater Vol. 10 (1998), p.495
- [10] J.R. Jeong, S.C. Shin, S.J. Lee and J.D. Kim: J. Magn. Magn. Mater Vol. 286 (2005), p.5
doi:10.1016/j.jmmm.2004.09.129

- [11] J.A. López Pérez, J. Mira, J. Rivas and S.W. Charles: J. Phys. Chem. B Vol. 101 (1997), p.8045
doi:10.1021/jp972046t
- [12] D.F.Gorozhankin, A.A. Eliseev, K.S. Napol'skii, A.V. Lukashin, A.V. Knot'ko, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, P. Görnert and Y.D. Tret'yakov: Doklady Chemistry Vol. 396 (2004), p.132
doi:10.1023/B:DOCH.0000033730.64507.c1
- [13] S. Hashimoto, T. Uwada, H. Masuhara and T. Asahi: J. Phys. Chem. C Vol. 112 (2008), p. 15089.
doi:10.1021/jp8063189
- [14] S. Sepúlveda-Guzmán, L. Lara, O. Pérez-Camacho, O. Rodríguez-Fernández, A. Olivas and R. Escudero: Polymer Vol. 48 (2007), p.720
doi:10.1016/j.polymer.2006.11.004
- [15] A.L.P. Fernandes, W.A. Morais, A.I.B Santos, A.M.L Araújo, D.S. dos Santos, F.J. Pavinatto, O.N. Oliveira Jr., T.N.C. Dantas, M.R. Pereira and J.L.C. Fonseca: Colloid. Polym. Sci Vol. 284 (2005), p.1
doi:10.1007/s00396-005-1319-0
- [16] S. Rajendran, M. Sivakumar and R. Subadevi: Solid State Ionic Vol. 167 (2004), p. 335
doi:10.1016/j.ssi.2004.01.020
- [17] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara: Macromolecules Vol. 37 (2004), p.2203
doi:10.1021/ma035523g
- [18] M.A. Garza, M.H. Hinojosa and V.A. González González: Ingenierías Vol. 9, (2006) p.14
- [19] S. Gyergyek, M. Huskic, D. Makovec and M. Drogenik: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 317 (2008), p.49
doi:10.1016/j.colsurfa.2007.09.035
- [20] M.D. Mukadam, S.M. Yusuf, P. Sharma and S.K. Kulshreshtha: J. Magn. Magn. Mater Vol. 272-276 (2004), p.1401
doi:10.1016/j.jmmm.2003.12.139
- [21] S. Si, C. Li, X. Wang, D. Yu, Q. Peng and Y. Li: Crystal Growth & Design Vol. 5 (2005), p.391
doi:10.1021/cg0497905
- [22] A.J. Rondinone, A.C.S Samia and Z.J. Zhang: J. Phys. Chem. B Vol. 103 (1999), p.6876

doi:10.1021/jp9912307

[23] T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa and H. Iida: *Anal. Bioanal. Chem.* Vol. 384 (2006), p.593
doi:10.1007/s00216-005-0255-7
PMid:16402174



Synthesis and optical characterization of ZnS–sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films

J.F. Luna-Martínez^{a,b}, D.B. Hernández-Uresti^{a,b}, M.E. Reyes-Melo^{a,b},
C.A. Guerrero-Salazar^{a,b}, V.A. González-González^{a,b}, S. Sepúlveda-Guzmán^{a,b,*}

^a Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. 66450, Mexico

^b Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, UANL Nueva Carretera al Aeropuerto Internacional Monterrey Km 10-PIIT, Apodaca, N.L. 66600, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2010
Received in revised form 6 December 2010
Accepted 7 December 2010
Available online 14 December 2010

Keywords:

Carboxymethyl cellulose
ZnS
Optical properties
Quantum dots

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of ZnS–sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films were studied. The film was prepared by casting after the *in situ* precipitation of ZnS in sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC) aqueous solution. The *in situ* method avoids nanoparticles aggregation and improves its dispersion. The resulting nanocomposite was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that ZnS nanoparticles with a blende structure and a particle size in the range of few nanometers are well dispersed in the sodium carboxymethyl cellulose films. Optical properties were analyzed by using UV–vis spectroscopy and photoluminescence spectroscopy (PL). The resulting nanocomposite films showed optical transmission between 50% and 90% influenced by the amount of ZnS nanocrystals into the nanocomposite films. The PL spectra of the nanocomposite films exhibits a broad visible emission band centered at 445 nm under UV light excitation ($\lambda = 320$ nm). These luminescent films might have a potential application in security paper by using an optical signature.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Semiconductor nanocrystals, usually known as quantum dots (QDs), exhibit very interesting optical properties and have attracted interest due to their size dependant properties, stemming from their quantum confinement effects and large surface area (Kuiiri et al., 2007; Mu, Gu, & Xu, 2005). ZnS has a direct wide band-gap energy ranging from 3.5 to 3.7 eV and has become very attractive due to its low toxicity when is compared to other semiconductors (Velumani & Ascencio, 2004). These properties make ZnS suitable for several applications as bioelectronics and light emitting devices (Rosseti, Ellison, Gibson, & Brus, 1984). A wide variety of synthesis methods have been used to prepare ZnS nanocrystals such as sol–gel (Arachchige & Brock, 2007; Hebalkar et al., 2001), solid state (Calandra, Longo, & Liveri, 2003), micro-wave irradiation (Zhu, Zhou, Xu, & Liao, 2001) and ultrasonic irradiation (Xu, Ji, Lin, Tang, & Du, 1998). In addition, physical methods such as sputtering (Kuiiri et al., 2007) and thermal evaporation (Velumani & Ascencio, 2004) techniques have also been studied in detail to prepare ZnS films.

Semiconductor nanoparticles dispersed into a flexible matrix are required due to the advances in organic based electronic devices.

During the last decade several research works about the incorporation of QDs with a high photoluminescent properties dispersed in polymers and cellulose or cellulose derivatives polymers have been previously investigated (Generalova et al., 2009; Gruzintsev et al., 2009; Guo, Chen, & Chen, 2007; Li et al., 2009; Pandey & Pandey, 2009). The increasing interest in the preparation of such materials arises from their potential application in security paper or sheets with optical signatures. Abitbol et al. reported the preparation of CdSe/ZnS semiconductor nanoparticles in cellulose triacetate (CTA) by mixing a QDs dispersion with a CTA solution. A clear film was obtained by solvent casting process. The nanoparticle dispersion in CTA was increased by adding hydrophobic ligands that passivated QDs surface (Abitbol & Gray, 2007). In addition, the preparation of fluorescent cellulose nanocomposite films and fluorescent hydrogels by mixing alkali soluble cellulose and QDs dispersed in water has also been reported (Chang, Peng, Zhang, & Pang, 2009; Qi, Chang, & Zhang, 2009). In a different approach, the *in situ* precipitation method has been an efficiency technique to manipulate and to process nanoparticles in technologically useful formulations based on nanocomposites. During this process the nanoparticles grow in the polymer matrix, whose molecules play a dual role; first stabilize and isolate the generated nanoparticles avoiding aggregation and after drying,

* Corresponding author at: Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. 66450, Mexico. Tel.: +52 81 1340 4020; fax: +52 81 1052 3321.

E-mail address: selene.sepulvedagz@uanl.edu.mx (S. Sepúlveda-Guzmán).

serve as a confined medium that protects the nanoparticles surface (Rozenberg & Tenne, 2008). Ruan, Huang, and Zhang (2005) reported the preparation of QD/polymer composite films by using the *in situ* precipitation of CdS nanoparticles in cellulose solution and the subsequent casting of the resulting CdS/cellulose in NaOH/urea aqueous solution. A novel approach, reported the preparation of hydrogel–silver nanocomposites via *in situ* in the presence of three different polymers: gum acacia (GA), sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC) and starch (SR) to control sized nanoparticles (Vimala, Samba Sivudu, Murali Mohan, Sreedhar, & Mohana Raju, 2009).

Sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC) is a cellulose derivative obtained through the reaction between a cellulose alkali with sodium monochloroacetate. NaCMC is an anionic water soluble polymer and has been gained interest due to its properties, such as high transparency in the spectral region where the QDs emit and film forming ability. NaCMC has been widely used in several applications such as drug delivery, textile printing and paper industry, among others. Recently a lot of interest has been paid in the synthesis of hybrid nanocomposites based on NaCMC with potential application in the paper industry. Carboxymethyl cellulose–copper complexes [CMC–Cu(II)] were prepared as paper additive and it was found that durability and the strength properties of wood pulp paper sheet were increased (Basta & El-Saied, 2008). On the other hand optical properties such as the brightness and opacity of the paper sheets were markedly enhanced by adding a functional formulation based on CMC–calcium carbonate fillers nanocomposites (Shen, Song, Qiana, & Yang, 2010). In this work, we report the *in situ* precipitation of ZnS nanoparticles in NaCMC as polymer matrix. NaCMC acts as stabilizing agent during ZnS synthesis and as matrix after subsequent casting of the ZnS–NaCMC aqueous solution providing a confined medium for ZnS particle growing resulting in a uniform size. The ZnS–NaCMC nanocomposite solution gives a transparent film in visible region after casting. The resulting nanocomposite films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, the optical properties of the nanocomposites were studied by UV–vis spectroscopy and photoluminescence spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Materials

Reagent grade zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) were acquired from Fermont, Mexico, and sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC) (heavy metals $\leq 0.002\%$, and DS = 0.7), was purchased from Aldrich all reagents were used as received without additional purification.

2.2. Preparation of ZnS–NaCMC nanocomposites

In a typical process 0.7312 g of NaCMC were dissolved in 30 mL of deionized water at room temperature until a clear solution was formed. 0.1487 g of zinc nitrate were dissolved in 5 mL of deionized water and added to the NaCMC water solution and kept under stirring for 30 min. 0.12 g of sodium sulfide were dissolved in 5 mL of deionized water and added drop-wise to the zinc nitrate and NaCMC solution at room temperature. The mixture was kept under stirring at room temperature until the solution turns milky white. The solution of ZnS–NaCMC nanocomposite was dialyzed using standard cellulose dialysis tubing. Finally the ZnS–NaCMC nanocomposite solution was casted into a petri dish and dried at 60 °C under vacuum for 24 h. Additional experiments varying the weight % ratio of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_2\text{S}/\text{NaCMC}$ were carried out. The

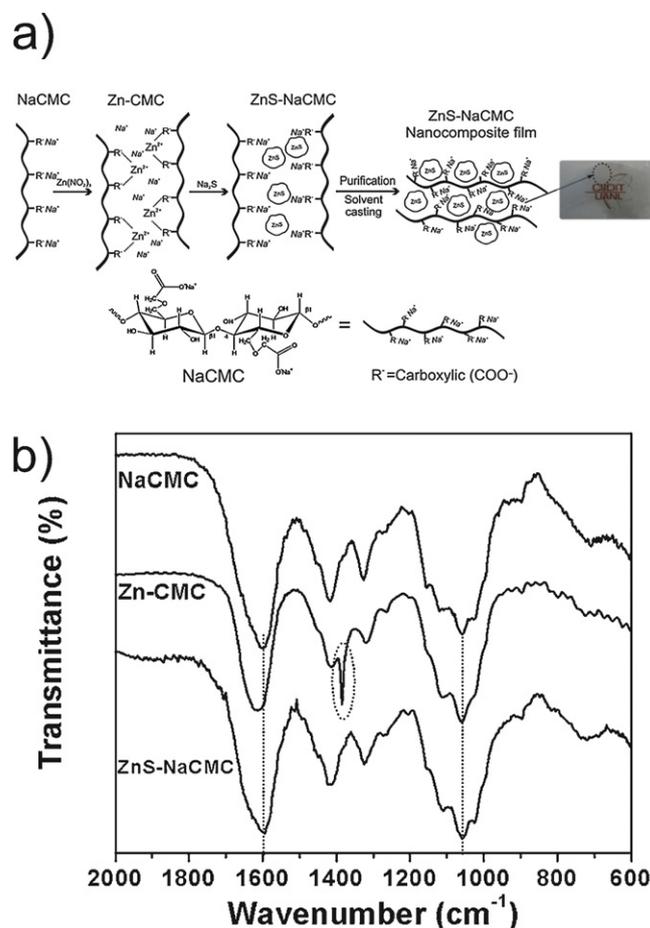


Fig. 1. (a) Scheme for the ZnS *in situ* precipitation process using NaCMC as polymer matrix and (b) FTIR spectra of as received NaCMC, zinc–CMC sample and ZnS–NaCMC nanocomposite.

resulting samples were denoted as S2, S3 and S4 for the 15/12/73, 29/24/47 and 44/36/20 wt% ratio respectively.

2.3. Characterization

Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was performed by using a Nicolet FT-IR Spectrometer 6700. X-ray diffraction patterns were acquired using a Bruker Advanced solutions D8 equipment, provided with a Cu tube with $K\alpha$ radiation at 1.54 Å, scanning in the 25–75° 2θ range with increments of 0.03° and a swept time of 8 s. The semiconductor nanoparticles were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) on JEOL 2010F at 200 kV. Samples were dispersed in water at room temperature and sonicated. Aliquots were dropped on 3 mm diameter carbon film copper grids. The optical characterization of ZnS–NaCMC nanocomposite was carried out by UV–vis spectroscopy in a PerkinElmer Lambda 35 UV–vis system. The photoluminescence (PL) characterization was performed at room temperature on a PerkinElmer L55 Fluorescence Spectrometer under an excitation of 320 nm from a 7.3 W Xe lamp.

3. Results and discussion

3.1. Structure characterization

ZnS nanoparticles were *in situ* synthesized into the sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC). Fig. 1a shows the proposed mechanism for the *in situ* precipitation of ZnS nanoparticles into

NaCMC matrix. During this process NaCMC and zinc nitrate were dissolved in water, and a Zn–CMC complex was formed through the electrostatic interaction between Zn^{2+} ions and carboxylic groups in CMC. Once the Na_2S solution was added to the mixture, the reaction between Zn^{2+} and S^{2-} ions was immediate forming the ZnS nanoparticles. The reaction was evidenced by a change in the color form clear to milky white. FTIR analysis was performed in order to study the *in situ* precipitation synthesis of ZnS and the interactions between the semiconductor nanoparticles and the CMC matrix. Fig. 1b shows the FTIR spectra of the NaCMC, Zn–CMC and ZnS–NaCMC samples. The FTIR spectrum of the NaCMC displays the asymmetric stretching vibration band of ether groups at 1058 cm^{-1} and the symmetric and asymmetric modes of stretching vibration of carboxylic groups (COO^-) at 1600 and 1417 cm^{-1} respectively. In addition, a FTIR spectrum of the NaCMC treated with the zinc nitrate solution was acquired. The spectrum displays similar characteristic bands of NaCMC, however, the band associated to carboxylic groups was shifted to a higher wavenumber (1612 cm^{-1}) possibly due to their strong interaction with the Zn^{2+} ions forming a Zn–CMC complex during the *in situ* precipitation process. The interactions between divalent ions and NaCMC forming complexes have been studied using FTIR analysis and a similar shift in the wavenumber of the carboxylic group absorption band has been observed (Franco et al., 2007). In addition, a strong band at 1390 cm^{-1} associated to NO_3^- ions was also observed. The FTIR spectrum of ZnS–NaCMC nanocomposite displays similar characteristic bands of Zn–CMC sample. However, after the formation of ZnS nanoparticles through the reaction between Zn^{2+} and S^{2-} ions, the carboxylic groups interacted with the Na^{2+} ions in solution shifting the stretching vibration band of carboxylic groups (COO^-) at 1600 cm^{-1} , similar to that the original FTIR spectrum of sodium CMC. Based on these observations it is possible that due to the strong interaction between zinc precursor and the CMC matrix forming a complex (Zn–CMC), an electrostatic stabilization occurs during the ZnS nanoparticles precipitation through the adsorption of NaCMC on ZnS nanocrystal surface, as can be illustrated in Fig. 1a. The vibration band assigned to NO_3^- ions was undetectable in the FTIR spectrum of ZnS–NaCMC nanocomposite which suggests that purification process can efficiently remove reaction by-products from the ZnS–NaCMC nanocomposite. ZnS does not display vibrations bands at this range of analysis.

In order to study the crystalline structure of ZnS nanoparticles deposited into the NaCMC matrix, the resulting dispersion was freeze-dried and the powders were analyzed by XRD. Fig. 2 shows the XRD patterns of NaCMC and several ZnS–NaCMC nanocomposite powders prepared using different amount of zinc precursor during *in situ* precipitation reaction labeled as S2, S3 and S4. The NaCMC diffraction pattern displays a broad peak at 20° associated with the low crystallinity of NaCMC structure that has been previously observed (Shang, Shao, & Chen, 2008). However, the diffraction patterns of ZnS–NaCMC nanocomposite powders (S2, S3 and S4) display three broad diffraction peaks at 28.95° , 48° and 58° , which agree very well with the crystallographic planes of (1 1 1), (2 2 0) and (3 1 1) in the cubic crystalline structure of ZnS (JCPD No. 77-2100). The peaks intensity of XRD pattern of S4 sample is higher than those of XRD diffraction patterns of S2 and S3 nanocomposites. This is possibly because of the amount of precursor salts added during ZnS precipitation was higher than the amount added in the rest of the experiments resulting in a higher concentration of nanocrystals. The average particle size for the S4 nanocomposite was calculated from the XRD data following the Scherrer equation (Eq. (1))

$$\langle L \rangle = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

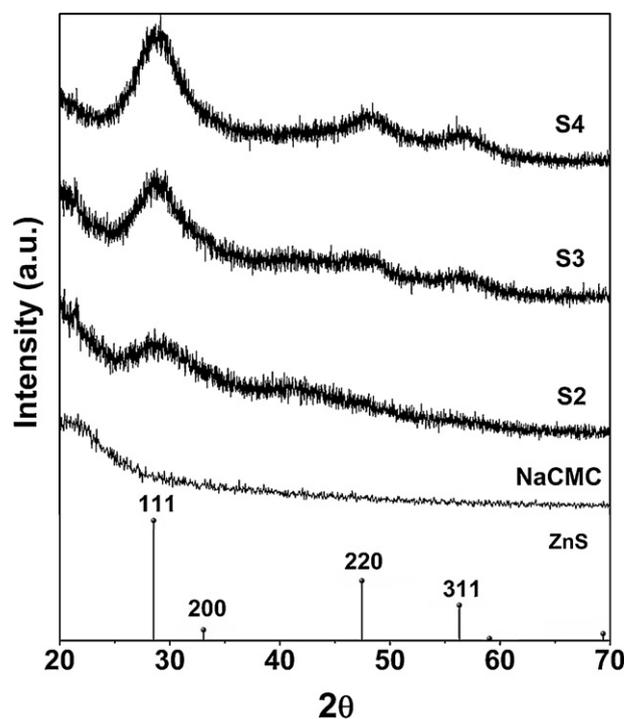


Fig. 2. XRD patterns of the NaCMC sample and the ZnS–NaCMC nanocomposites obtained with different amount of precursor salts of ZnS: S2, S3 and S4.

where λ is the wavelength of the incident X-rays, θ is the half of the diffraction angle 2θ in degrees and β is the full width at half maximum of the diffraction peak. The estimated particle size for the S2, S3 and S4 ZnS–NaCMC nanocomposites samples ranged from 1.8 to 2 nm using the FWHM of the $2\theta = 28.9^\circ$.

3.2. Morphological characterization

In order to study the morphological characteristics of dispersed ZnS nanoparticles into NaCMC matrix, the S4 sample was analyzed by TEM and the resulting images are shown in Fig. 3. Low magnification images show a good dispersion of ZnS nanoparticles in the NaCMC evidenced by the presence of isolated nanoparticles in the observed area. This suggests that NaCMC acts as stabilizing agent during the ZnS synthesis avoiding aggregation and crystal growth. After casting, the particles remain encapsulated and well dispersed by the matrix. The particle size was measured from the TEM images and the average particle size was estimated to be 3 nm. This value is similar to that obtained using the XRD data. In addition, the HRTEM image shows a crystalline nanoparticle and lattice fringes with planar spacing of 0.311 nm which agree with the (1 1 1) planar distance in ZnS blende crystalline structure.

3.3. Optical characterization

Fig. 4 shows the optical characterization of the nanocomposite films, which was performed by acquiring transmittance spectra (Fig. 4a) and absorption spectra (Fig. 4b) in the wavelength region of 200–800 nm. The S2 and S3 ZnS–NaCMC nanocomposite films exhibit optical transmission between 90% and 70% under the visible light region. However, the optical transmission was notably decreased by increasing the amount of ZnS nanocrystals in the nanocomposite leading a transmission of 50% for the S4 nanocomposite films. On the other hand, the UV–vis absorption spectra for the nanocomposite samples (S2, S3 and S4) are shown in Fig. 4b and they display an intense absorption at 322 nm which is shifted to a shorter wavelength as compared to that of large ZnS particles (Tong

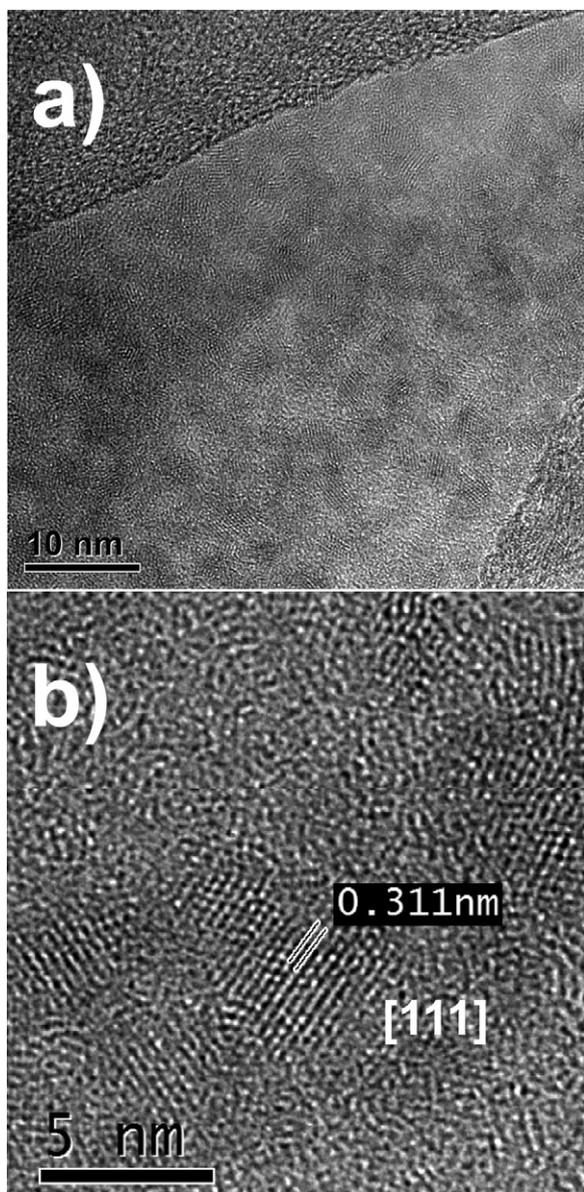


Fig. 3. TEM analysis of S4 nanocomposite. (a) Bright field image and (b) HRTEM image.

et al., 2007). The optical band gap energies (E_g) for the nanocomposites prepared using different amount of precursor salts of ZnS were 3.79 eV, 3.69 eV and 3.67 eV for the S2, S3 and S4 nanocomposites respectively (Fig. 4c). The obtained direct band gap values are higher than that reported for bulk ZnS cubic crystalline structure (3.54 eV) due to the quantum confinement in the ZnS nanoparticles into NaCMC matrix (Ubale, Sangawar, & Kulkarni, 2007). In addition, the direct band gap value of the S2 nanocomposite sample is higher than those obtained for the S3 and S4 nanocomposites. This shift is possibly due to the poor crystallinity of ZnS nanoparticles in the S2 sample, which is supported by the low peak intensity in their XRD pattern. The poor crystallinity increases the number of localized states increasing the band gap energy value (Tan et al., 2005). Fig. 5 shows the room-temperature PL spectra for the several ZnS–NaCMC nanocomposite films. All nanocomposite films spectra display a broad and intense blue emission band centered at 445 nm under UV light ($\lambda = 320$ nm) excitation. The spectrum of the S4 sample shows stronger PL intensity than the spectra of S3 and S2 nanocomposite films, most likely because the amount of

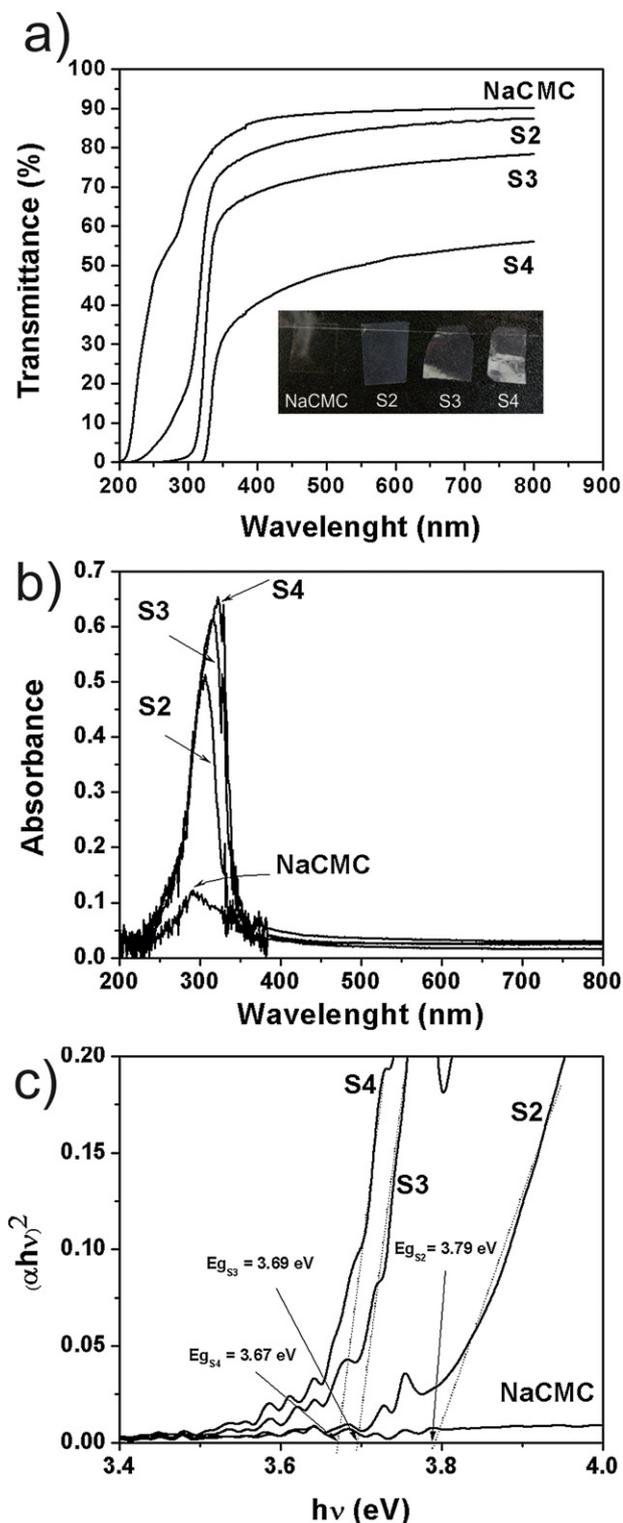


Fig. 4. Optical characterization of ZnS–NaCMC nanocomposites. (a) Transmission spectra of S2, S3 and S4, ZnS–NaCMC nanocomposite films. Inset: pictures of respective films, (b) optical absorption spectra of S2, S3 and S4, ZnS–NaCMC nanocomposite films and (c) plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy for S2, S3 and S4, ZnS–NaCMC nanocomposite films.

ZnS nanoparticles in the S4 sample is higher than for the rest of the samples resulting in a strong PL emission. This result agrees with the XRD analysis where the XRD pattern of S4 shows the strongest diffraction peak intensity which implies a high crystalline fraction in the nanocomposite film. The PL blue emission has been observed

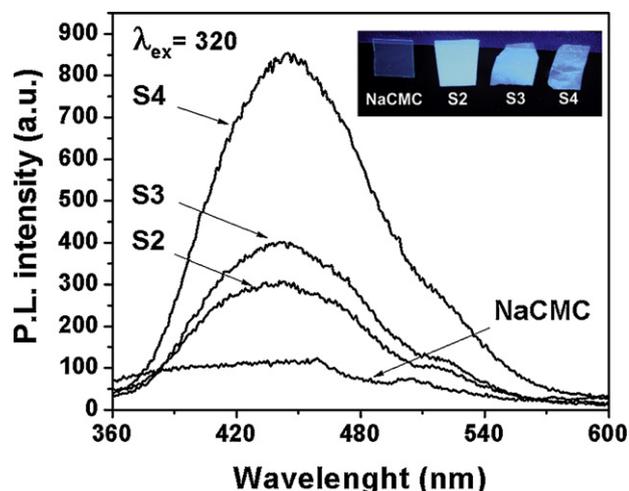


Fig. 5. PL spectra for NaCMC and S2, S3 and S4, ZnS–NaCMC nanocomposite films. Inset: pictures of nanocomposites films under UV lamp ($\lambda = 365$ nm).

in a wide variety of undoped ZnS nanostructures and it has been attributed to structural defects such as sulfur vacancies and zinc interstitial defects (Zhang, Shi, Chen, Hua, & Yan, 2001). In this case, the blue emission in the nanocomposite film is attributed to the sulfur vacancies in non-stoichiometry ZnS originated during its synthesis at room temperature. However, additional experiments should be done in order to refine this assertion.

4. Conclusions

We demonstrated photoluminescent nanocomposite films based on ZnS nanoparticles embedded in NaCMC by the *in situ* approach. The ZnS nanoparticles with sizes about 3 nm and cubic crystalline structure were deposited in the CMC matrix. The nanocomposite films showed optical transmission between 50% and 90% influenced by the amount of ZnS nanocrystals into the nanocomposite films. The optical band gap of ZnS nanoparticles was higher than that of bulk ZnS structures due to the quantum confinement. In addition, the ZnS–NaCMC nanocomposite films show a blue emission centered at 445 nm under UV light excitation ($\lambda = 320$ nm). These nanocomposites can be used in photoluminescent polymer formulations which can be easily incorporated into paper sheets in order to prepare a security paper.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support by CONACYT-Mexico through the J-106365 and J-84218 projects and to UANL for its support through the PAICYT 2009 project.

References

Abitbol, T., & Gray, D. (2007). CdSe/ZnS QDs embedded in cellulose triacetate films with hydrophilic surfaces. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4270–4276.

Arachchige, I. U., & Brock, S. L. (2007). Highly luminescent quantum-dot monoliths. *Journal of the American Chemical Society*, 129(7), 1840–1841.

Basta, A. H., & El-Saied, H. (2008). New approach for utilization of cellulose derivatives metal complexes in preparation of durable and permanent colored papers. *Carbohydrate Polymers*, 74(2), 301–308.

Calandra, P., Longo, A., & Liveri, V. T. (2003). Synthesis of ultra-small ZnS nanoparticles by solid-solid reaction in the confined space of AOT reversed micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(1), 25–30.

Chang, C., Peng, J., Zhang, L., & Pang, D.-W. (2009). Strongly fluorescent hydrogels with quantum dots embedded in cellulose matrices. *Journal of Materials Chemistry*, 19(41), 7771–7776.

Franco, A. P., Lobo-Recio, M. A., Szpoganicz, B., López-Delgado, A., Felcman, J., & Romalho-Merces, A. L. (2007). Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co²⁺ and Al³⁺ remediation studies of wastewaters with Co²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, VO²⁺ and Mo⁶⁺. *Hydrometallurgy*, 87(3–4), 178–189.

Generalova, A. N., Sizova, S. V., Oleinikov, V. A., Zubov, V. P., Artemyev, M. V., Spermuth, L., et al. (2009). Highly fluorescent ethyl cellulose nanoparticles containing embedded semiconductor nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 342(1–3), 59–64.

Gruzintsev, A. N., Emelchenko, G. A., Masalov, V. M., Yakimov, E. E., Barthou, C., & Maitre, A. (2009). Luminescence of CdSe/ZnS quantum dots infiltrated into an opal matrix. *Semiconductors*, 43(2), 197–201.

Guo, L., Chen, S., & Chen, L. (2007). Controllable synthesis of ZnS/PMMA nanocomposite hybrids generated from functionalized ZnS quantum dots nanocrystals. *Colloid and Polymer Science*, 285(14), 1593–1600.

Hebalkar, N., Lobo, A., Sainkar, S. R., Pradhan, S. D., Vogel, W., Urban, J., et al. (2001). Properties of zinc sulphide nanoparticles stabilized in silica. *Journal of Materials Science*, 36(18), 4377–4384.

Kuiri, P. K., Ghatak, J., Joseph, B., Lenka, H. P., Sahu, G., Mahapatra, D. P., et al. (2007). Effect of Au irradiation energy on ejection of ZnS nanoparticles from ZnS film. *Journal of Applied Physics*, 101(1), 014313.

Li, X., Chen, S., Hu, W., Shi, S., Shen, W., Zhang, X., et al. (2009). In situ synthesis of CdS nanoparticles on bacterial cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 76(4), 509–512.

Mu, J., Gu, D., & Xu, Z. (2005). Synthesis and stabilization of ZnS nanoparticles embedded in silica nanospheres. *Applied Physics A*, 80(7), 1425–1429.

Pandey, S., & Pandey, A. C. (2009). Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS and ZnS nanocrystals in different polymer matrices. In *Transport and Optical Properties of Nanomaterials—ICTOPON-2009*, vol. 1147, no. 1 (pp. 216–222).

Qi, H., Chang, C., & Zhang, L. (2009). Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose films prepared via a green process. *Green Chemistry*, 11(2), 177–184.

Rossetti, R., Ellison, J. L., Gibson, J. M., & Brus, L. E. (1984). Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. *Journal of Chemical Physics*, 80(9), 1.

Rozenberg, B. A., & Tenne, R. (2008). Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(1), 40–112.

Ruan, D., Huang, Q., & Zhang, L. (2005). Structure and properties of CdS/regenerated cellulose nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(10), 1017–1024.

Shang, J., Shao, Z., & Chen, X. (2008). Electrical behavior of a natural polyelectrolyte hydrogel: chitosan/carboxymethylcellulose hydrogel. *Biomacromolecules*, 9(4), 1208–1213.

Shen, J., Song, Z., Qiana, X., & Yang, F. (2010). Carboxymethyl cellulose/alum modified precipitated calcium carbonate fillers: Preparation and their use in papermaking. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 545–553.

Tan, S. T., Chen, B. J., Sun, X. W., Fan, W. J., Kwok, H. S., Zhang, X. H., et al. (2005). Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 98(1), 013505.

Tong, H., Zhu, Y., Yang, L., Li, L., Zhang, L., Chang, J., et al. (2007). Self-assembled ZnS nanostructured spheres: Controllable crystal phase and morphology. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3893–3900.

Ubale, A. U., Sangawar, V. S., & Kulkarni, D. K. (2007). Size dependent optical characteristics of chemically deposited nanostructured ZnS thin films. *Bulletin of Material Science*, 30(2), 147–151.

Velumani, S., & Ascencio, J. A. (2004). Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique. *Applied Physics A*, 79(1), 153–156.

Vimala, K., Samba Sivudu, K., Murali Mohan, Y., Sreedhar, B., & Mohana Raju, K. (2009). Controlled silver nanoparticles synthesis in semi-hydrogel networks of poly(acrylamide) and carbohydrates: A rational methodology for antibacterial application. *Carbohydrate Polymers*, 75(3), 463–471.

Xu, J. F., Ji, W., Lin, J. Y., Tang, S. H., & Du, Y. W. (1998). Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method. *Applied Physics A*, 66(6), 639–641.

Zhang, W., Shi, J., Chen, H., Hua, Z., & Yan, D. (2001). Synthesis and characterization of nanosized ZnS confined in ordered mesoporous silica. *Chemistry of Materials*, 13(2), 648–654.

Zhu, J., Zhou, M., Xu, J., & Liao, X. (2001). Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. *Materials Letters*, 47(1–2), 25–29.

**Synthesis of an iron oxide/carboxy-methyl-cellulose
magnetic nanocomposite**

Journal:	<i>Journal of Applied Polymer Science</i>
Manuscript ID:	Draft
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Keywords:	nanocomposites, magnetic polymers, nanoparticle, nanotechnology

SCHOLARONE™
Manuscripts

Peer Review

Synthesis of an iron oxide/carboxy-methyl-cellulose magnetic nanocomposite

J.F. Luna-Martínez¹, E. Reyes-Melo^{1,2}, V. González-González^{1,2}, C. Guerrero-Salazar^{1,2}, A. Torres-Castro^{1,2}, S. Sepúlveda-Guzmán^{1,2}

¹FIME-UANL, Av. Universidad s/n Cd.Universitaria San Nicolás de los Garza, N.L., 66450, México

²CIIDIT-PIIT, Nueva Autopista al Aeropuerto Internacional Monterrey Km 10, Apodaca, N.L., México.

E-mail: mreyes@gama.fime.uanl.mx

Abstract

A magnetic nanocomposite constituted of iron oxide nanoparticles (~4nm) embedded in a sodium carboxy-methyl-cellulose (Na-CMC) matrix was synthesized. This magnetic nanocomposite was obtained in two steps. Firstly, a precursor hybrid material (Fe(II)-CMC) was synthesized from an aqueous Na-CMC solution and a precursor salt (FeCl₂) solution. In the second step, the Fe(II)-CMC was treated with H₂O₂ under alkaline conditions to obtain the nanocomposite. X-ray diffraction (XRD) suggests that the crystalline structure of iron oxide into the nanocomposite is maghemite. Infra-Red spectroscopy (FTIR) reveals that the polymer (Na-CMC) preserves its chemical structure. In the FTIR diagram are identified two characteristic bands at 570 and 477cm⁻¹ associated to maghemite phase. Images obtained by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Bright Field Scanning Transmission Electron Microscope (BF-SEM) show that iron oxide nanoparticles are embedded and stabilized in the Na-CMC. The magnetization measurements, obtained at room temperature, show that iron oxide nanoparticles embedded in Na-CMC have a superparamagnetic behavior.

Keywords: nanocomposite, magnetic polymers, nanoparticles, nanotechnology.

Introduction

During the past two decades, researchers have paid a lot of attention to magnetic iron oxide nanoparticles¹⁻⁴. Several applications have been reported, such as high density data magnetic recording media⁵, catalysis⁶, magnetic fluids⁷, image-intensifying agents for nuclear magnetic resonance imaging⁸, medical diagnosis, controlled drug delivery, and magnetic-induced cancer therapy^{9,10}. Magnetic nanoparticles can be synthesized by methods such as, sol-gel^{11,12}, coprecipitation^{13,14}, and microemulsion¹⁵, among others. Nevertheless, during and after the synthesis, the nanoparticle high surface energy promotes a tendency to form aggregates¹⁶. This problem can be avoided by encapsulating the nanoparticles in a matrix material¹⁷. Mesoporous silica¹⁸ and zeolites¹⁹ have been used as a matrix in the formulation of magnetic composites. However, a significant amount of research has been focused on the incorporation of magnetic nanoparticles into polymer matrices motivated mainly by their excellent manageability, flexibility and transparency²⁰. In this sense, different methods can be used, for example, nanoparticles are synthesized *in situ* inside the polymeric matrix²¹ that usually have functional groups that can form a coordination bond with metallic ions²². This results in a better dispersion of the inorganic phase into the polymer matrix²³. In this case, sodium carboxy-methyl-cellulose (Na-CMC) is an alternative. The Na-CMC is a cellulose derivative with the carboxy-methyl group bounded to the hydroxyl group of the anhydro-glucose unit (see figure 1). Due to its chemical structure, Na-CMC can form coordinate bonds with divalent ions without lost of its process ability²⁴.

For several technological applications, the degree of substitution value (average number of carboxy-methyl groups per each 10 units of anhydro-glucose) must be less than 3. This is because in those cases, the biopolymer has high solubility in cold and hot water, high water retention, high chemical resistance to oils, fats and organic solvents and a certain degree of adhesiveness and film forming ability. These characteristics and its non-toxicity have made Na-CMC suitable for applications in many foodstuffs formulation. Na-CMC has also been widely used as a carrier for bone grafting^{25,26}. In this work we report the *in situ* synthesis and characterization of iron oxide/carboxy-methyl-cellulose magnetic nanocomposite. The structural characterization of this nanocomposite was made by XRD and FTIR. The morphological analysis was performed by BF-SEM and HRTEM. In addition, we studied the magnetic behavior by means of magnetization measurements using both field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) analysis.

Experimental

Sodium carboxy-methyl-cellulose (Na-CMC) with a 0.7 degree of substitution was used in this work. The Na-CMC was supplied by Sigma. As precursor salt of Fe was used ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.9%) supplied by Fermont. Sodium hydroxide (NaOH, 97%) was used, and it was supplied by Fermont. Finally the hydrogen peroxide (H_2O_2 , 3%) used was supplied by Zuum. All materials were used as-received for the synthesis of iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite.

The processes to obtain iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite was carried out in two steps. In the first one, it was synthesized a precursor hybrid material (Fe(II)-CMC). In

the second step Fe(II)-CMC was used to synthesize iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite.

Step one: 1 gr of Na-CMC was dissolved into 70 ml of distilled water, and then Na-CMC/H₂O was stirred for 5 hours (solution 1). On the other hand, a solution of 20 ml 0.25M of FeCl₂•4H₂O using distilled water as solvent was prepared (solution 2). Solution 1 and solution 2 were mixed and stirred for 4 hours. The final mixture (solution 1/ solution 2) was poured in a glass Petri dish. Then, the glass Petri dish was put on a hot plate for 24 hours to eliminate the solvent (water) by evaporation. After that, precursor hybrid material (Fe(II)-CMC) was obtained.

Step two: In this experimental part, the Fe(II)-CMC was treated with a solution 6.7M of NaOH at 40°C obtaining a rapid change in color, from brown to black. After that, 30ml of H₂O₂ (40°C) was added to the “black material”, observing a color change from black to brownish. Finally, the “brownish material” was washed several times with distilled water and ethanol to eliminate the residual products (NaOH and Cl⁻). After that, iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite was obtained. Both, the precursor hybrid material (Fe(II)-CMC) and the iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite were analyzed by X-ray diffraction and FTIR analysis.

X-ray analysis was performed using a Siemens D-500 diffractometer with Cu K α radiation at 35kV and 25mA at a scan rate of 0.03° (2 θ)/s. In both cases, the samples were pulverized for X-ray analysis.

The IR spectra were obtained using a FTIR Spectrometer (Perkin Elmer Spectrum GX) in transmittance mode, scanning 32 times at 4cm⁻¹ resolution from 400 to 4000cm⁻¹. For this case, two samples were pulverized and mixed with KBr in order to make up pellets samples.

The iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite was analyzed by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The analysis transmission electron microscopy was done in a Jeol 2010 TEM, operating at 200kV. The specimen was prepared by dispersing the nanocomposite powder in acetone using an ultrasonic bath and placing an aliquot of the dispersion onto lacey carbon coated TEM grid. The scanning electron microscopy was done using a Hitachi S-5500 In-lens Field Emission Scanning Electron Microscope; in this case, the samples were prepared with the same technique used for the TEM analysis samples.

Magnetic properties were measured at room and low temperature using a Quantum Design MPMS SQUID-VSM magnetometer. The specimen (powder nanocomposite) was encapsulated for its analysis.

Results and discussion

The microstructure of the precursor hybrid material (Fe(II)-CMC) was studied by X-ray and FTIR analysis. Figure 2a presents the diffraction pattern for the as-received Na-CMC sample. A diffuse halo is observed at lower 2θ values (15° - 25°); which is typical of an amorphous polymer. On the other hand, figure 2b corresponds to the diffraction pattern of Fe(II)-CMC. This diagram does not show peaks associated to the $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. However, figure 2b shows several diffraction peaks associated to NaCl crystals²⁷. These results suggest that $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was completely dissolved in the Na-CMC²⁸. The existence of NaCl is associated to chemical reaction occurring between Cl^- and Na^+ .

With respect to the infrared analysis, the comparison between the FTIR-spectrum of as received Na-CMC and the FTIR-spectrum of the precursor hybrid Fe(II)-CMC, allows us to identify if the vibration modes of the chemical groups of the Na-CMC are modified or not as a result of the

presence of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the Fe(II)-CMC. The Na-CMC FTIR-spectrum (Figure 3a) shows the characteristic broad band of $-\text{OH}$ groups at 3500 cm^{-1} , the C-H stretching vibration band at 2925 cm^{-1} , the asymmetric stretching band of ether groups at 1058 cm^{-1} and the associated bands of carboxylate group at 1600 and 1417 cm^{-1} . Figure 3b shows FTIR spectrum of the precursor hybrid material Fe(II)-CMC; it is observed that the band associated to carboxylate groups is shifted to higher wave-numbers, around 1633 cm^{-1} . This fact is related to chemical interactions between Fe^{+2} and the carboxylate groups of the Na-CMC (the electro-negativity of Fe^{+2} ion is twice that of Na^{+1}). Figure 4 is a representative scheme showing interaction between Fe^{+2} and carboxylic groups of Na-CMC. These FTIR results corroborate that Fe^{+2} ions are completely dissolved into the CMC obtaining the precursor hybrid material.

After treatment of the precursor hybrid material (Fe(II)-CMC) with H_2O_2 under alkaline conditions, its change in color was from black to brownish, this fact suggests the formation of iron oxide nanoparticles embedded into the CMC matrix. To corroborate this fact “brownish material” was studied by X-ray analysis. Figure 5 shows the diffraction diagram obtained. Diffraction peaks are identified in Figure 5 at 18.35° , 30.25° , 35.65° , 42.25° , 53.7° and 62.95° that correspond to the (111), (220), (311), (400), (422) and (440) plane reflections of maghemite²⁹ or magnetite crystalline structures³⁰. However peaks at 15° , 23.8° , and 26.1° are also identified in figure 5. These diffraction peaks correspond to (110), (210) and (211) planes that are only associated to maghemite structure. Using Bragg’s law, for each diffraction peak of figure 5a, the lattice spacing d was calculated and compared with theoretical values. Table 1 shows d computed values and the theoretical values for magnetite and maghemite phase. The computed d values are very close to the theoretical values for maghemite crystalline structure²⁹.

On the other hand, from the experimental diffractogram (figure 5a) it is also possible to compute the crystal size $\langle L \rangle$ by Scherrer equation (1).

$$\langle L \rangle = \frac{0.89\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength of the incident X-rays, θ is the half of the diffraction angle 2θ in degrees and β is the full width at half maximum of the diffraction peak³¹. The computed value $\langle L \rangle$ obtained was 5.6nm. These results suggest that iron oxide nanoparticles are embedded in the CMC.

In order to obtain additional information about the chemical structure of iron oxide/carboxymethylcellulose magnetic nanocomposite, a FTIR spectroscopy analysis was performed (Figure 6). The FTIR spectrum obtained (Figure 6b) shows the characteristic bands of Na-CMC at 3500 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} and 1058 cm^{-1} already mentioned. In this case, unlike the FTIR spectrum of the precursor hybrid material (Fe(II)-CMC), the bands associated to the carboxylate groups remain at 1600 and 1417 cm^{-1} (Figure 6b). This result can be interpreted as a weak chemical interaction between iron oxide nanoparticles and the carboxylate groups of the Na-CMC. In addition, the band at 1600 cm^{-1} also suggest that during the iron oxide precipitation, the sodium carboxylate groups were again formed through the reaction of carboxylic groups (COO^-) with Na^+ ions under condition alkaline solution (Figure 7). It is important to remark here that the presence of iron oxide nanoparticles embedded in Na-CMC is supported by two new peaks located at 570 cm^{-1} and 437 cm^{-1} wave-number (see figure 6b). These bands are associated to the Fe-O bending vibration of the maghemite iron oxide phase^{21,32}. These results are in agreement with those obtained through X-ray diffraction analysis.

The presence of iron oxide nanoparticles was corroborated by SEM and TEM analysis. The BF-SEM images (Figure 8) show a higher number of iron oxide nanoparticles with sphere-like morphology. The average particle size of the iron oxide was measured using image analysis and the frequency histogram shows a size of 4nm (inset Figure 8), very similar to the previously computed value $\langle L \rangle$ obtained using the Scherrer equation.

The HRTEM images of the iron oxide nanoparticles are shown in Figures 9a and 9b. The well-defined lattice fringes corresponding to crystallographic plane of iron oxide nanoparticles are identified in both figures. In addition, interplanar distances: 0.477 nm, 0.332 nm, 0.297 nm, and 0.249 were computed from figure 9a and 9b. These computed values correspond to interplanar distances of (1 1 1), (2 1 1), (2 2 0) and (3 1 1) planes. These crystallographic planes are of maghemite crystalline structure, which is consistent with the XRD analysis. These interplanar distances are very close to the computed values, shown in table 1.

Finally, the magnetic behavior of the nanocomposite was studied by magnetization measurements. Figure 10 shows the magnetization curve at room temperature (300K). The saturation magnetization value (M_s) is 13.9emu/g whereas both, remnant magnetization and coercivity (H_c), are undetectable. These last results are characteristics of a magnetic nanocomposite with superparamagnetic behavior³³.

On the other hand, Figure 11 presents the magnetization curve at 2K. Under these conditions both, coercivity field and remnant magnetization values are different to zero. It can be seen that the corresponding values for the different magnetic parameters are: 19.9 emu/g for saturation magnetization, 357 Oe for coercive field (H_c) and 6.14 emu/g for remanence value (M_r) (inset figure 10); a ferromagnetic behavior appears when the magnetic analysis is performed below the

blocking temperature (T_B)³⁴. In order to estimate the T_B for the nanocomposite, field cooling and zero field cooling analyses were performed at a magnetic field of 100Oe (Figure 12).

When the nanocomposite is cooled at zero magnetic field, Figure 12 shows that the total magnetization will be zero, since the magnetic moments of individual nanoparticles are randomly oriented. When temperature increases, the nanoparticle magnetic moment is oriented with the external field increasing the total magnetization until it reaches a maximum at 71K which is the value of the blocking temperature. At this temperature, the thermal energy becomes comparable to the energy gained by aligning the nanoparticle magnetic vector in the weak field. At this point, the transition from ferromagnetic to superparamagnetic behavior is observed³⁵. When all nanoparticles are at the superparamagnetic relaxation state, above T_B , their magnetization follows Curie's law decreasing with increasing temperature³⁶. In the case of field cooling, magnetization monotonically increases as the temperature decreases because the nanoparticles are cooled from room temperature under a magnetic field and the magnetization direction of all the nanoparticles is frozen in the field direction. The magnetization shows the maximum at 2K in the field cooling process (Figure 12).

Conclusions

The synthesis of maghemite nanoparticles from hybrid Fe(II)-CMC material was confirmed via XRD and FTIR analysis. The iron oxide nanoparticles are embedded in the polymer Na-CMC matrix and their measured size was around 4 nm, having a nearly spherical morphology. The analysis of the magnetic properties of the iron oxide/carboxy-methyl-cellulose magnetic nanocomposite shows a superparamagnetic behavior at room temperature changing to ferromagnetic below 71K, the blocking temperature. Our results suggest that *in situ* precipitation

of nanoparticles in the precursor hybrid material (Fe(II)-CMC) is a promising route to the production of biofunctional nanocomposite.

Acknowledgements

The authors want to thank M. Jose Yacaman for his valuable comments and suggestion on TEM and FE-SEM analyses. This project was financially supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología through grant number 84041.

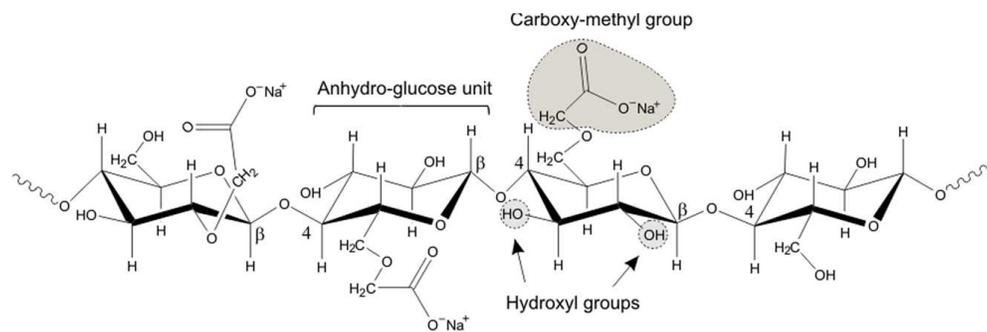
For Peer Review

References

1. Hong, F.; Yang, B. L.; Schwartz, L. H.; Kung, H. H. *J Phys Chem* 1984, 88, 2525-2530.
2. Woo, K.; Hong, J.; Choi, S.; Lee, H.-W.; Ahn, J.-P.; Kim, C. S.; Lee, S. W. *Chem. Mater.* 2004, 16, 2814-2818.
3. Häfeli, U. O.; Riffle, J. S.; Harris-Shekhawat, L.; Carmichael-Baranauskas, A.; Mark, F.; Dailey, J. P.; Bardenstein, D. *Mol Pharmaceutics* 2009, 6, 1417-1428.
4. Babič, M.; Horák, D.; Trchová, M.; Jendelová, P.; Glogarová, K.; Lesný, P.; Herynek, V.; Hájek, M.; Syková, E. *Bioconjugate Chem* 2008, 19, 740-750.
5. Hasegawa, M.; Yanagihara, H.; Toyoda, Y.; Kita, E.; Ranno, L. *J Magn Magn Mater* 2007, 310, 2283–2285.
6. Millan, A.; Palacio, F.; Falqui, A.; Snoeck, E.; Serin, V.; Bhattacharjee, A.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P.; Gilbert, I. *Acta Mater* 2007, 55, 2201–2209.
7. Hong, R. Y.; Fu, H. P.; Di, G. Q.; Zheng, Y.; Wei, D. G. *Mater Chem Phys* 2008, 108, 132–141.
8. François, N. J.; Allo, S.; Jacobo, S. E.; Daraio, M. E. *J Appl Polym Sci* 2007, 105, 647-655.
9. Machala, L.; Zboril, R.; Gedanken, A. *J Phys Chem B* 2007, 111, 4003-4018.
10. Lu, Q. H.; Yao, K. L.; Xi, D.; Liu, Z. L.; Luo, X. P.; Ning, Q. J. *J Magn Magn Mater* 2006, 301, 44–49.
11. O'Shea, V. A. d. I. P.; Álvarez-Galván, M. C.; Campos-Martin, J. M.; Menéndez, N. N.; Tornero, J. D.; Fierro, J. L. G. *Eur J Inorg Chem* 2006, 2006, 5057-5068.
12. Ennas, G.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Zedda, D. *Chem Mater* 1998, 10, 495-502.
13. Jeong, J.-R.; Shin, S.-C.; Lee, S.-J.; Kim, J.-D. *J Magn Magn Mater* 2005, 286, 5-9.
14. Li, Z.; Tan, B.; Allix, M.; Cooper, A. I.; Rosseinsky, M. J. *Small* 2008, 4, 231-239.

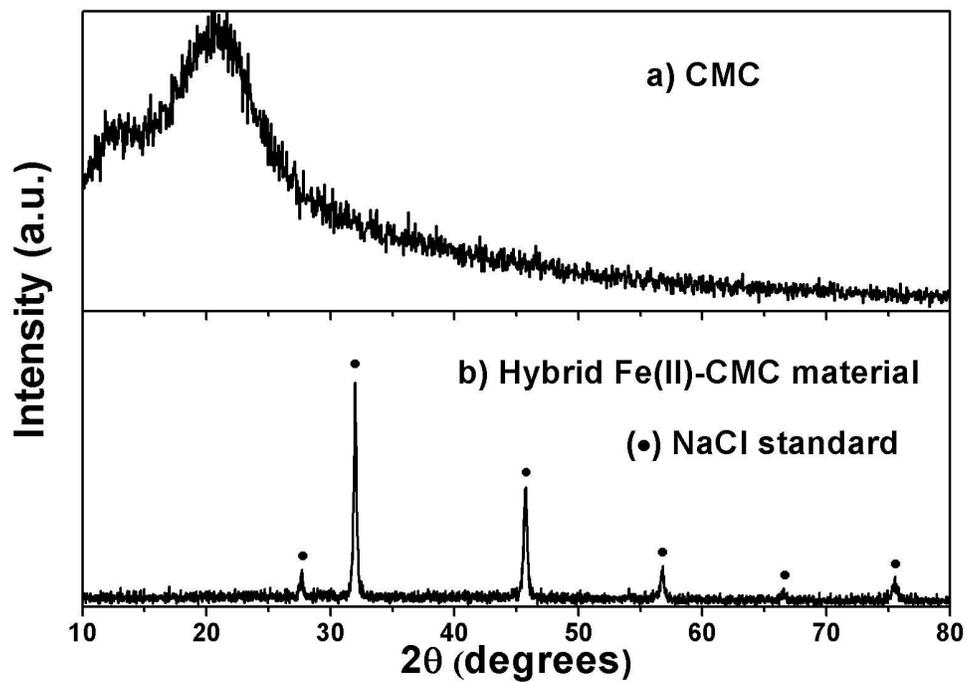
15. Pérez, J. A. L.; Quintela, M. A. L.; Mira, J.; Rivas, J.; Charles, S. W. *J Phys Chem B* 1997, 101, 8045-8047.
16. Li, J.; Lin, Y.; Zhao, B. *J of Nanopart Res* 2002, 4, 345-349.
17. Liu, C.-Y.; Chen, C.-F.; Leu, J.-P.; Lin, Y.-C. *J Sol-Gel Sci and Technol* 2007, 43, 47-51.
18. Gorozhankin, D. F.; Eliseev, A. A.; Napol'skii, K. S.; Lukashin, A. V.; Knot'ko, A. V.; Maksimov, Y. V.; Suzdalev, I. P.; Görnert, P.; Tret'yakov, Y. D. *Doklady Chemistry* 2004, 396, 132-135.
19. Hashimoto, S.; Uwada, T.; Masuhara, H.; Asahi, T. *J Phys Chem C* 2008, 112, 15089-15093.
20. Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Wang, H. B.; Zeng, H. M. *J Polymer Sci Part B: Polym Phys* 2003, 41, 1070-1084.
21. Sepúlveda-Guzmán, S.; Lara, L.; Pérez-Camacho, O.; Rodríguez-Fernández, O.; Olivas, A.; Escudero, R. *Polymer* 2007, 48, 720-727.
22. Wetton, R. E.; James, D. B.; Co, N. R. D., Ed.: USA, 1980.
23. Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B. A.; O'Horo, M. P.; Bishwanath; Ganguly, N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science* 1992, 257, 219-223.
24. Franco, A. P.; Mercê, A. L. R. *React Funct Polym* 2006, 66, 667-681.
25. Choi, J.-i.; Lee, H. S.; Kim, J.-H.; Lee, K.-W.; Lee, J.-W.; Seo, S.-j.; Kang, K. W.; Byun, M.-W. *Polym Degrad Stab* 2008, 93, 310-315.
26. Cancela, M. A.; Álvarez, E.; Maceiras, R. *J Food Eng* 2005, 71, 419-424.
27. ICDD. Powder Diffraction Database, pater 78-0751 2000.
28. Rajendran, S.; Sivakumar, M.; Subadevi, R. *Solid State Ionics* 2004, 167, 335-339.
29. ICDD. Powder Diffraction Database, pater 39-1346 2000.
30. ICDD. Powder Diffraction Database, pater 19-0629 2000.

31. Deng, J.; He, C.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, A. S. C. *Synthetic Metals* 2003, 139, 295-301
32. Morjana, I.; Alexandrescu, R.; Soarea, I.; Dumitrachea, F.; Sandua, I.; I. Voicua; Crunteanua, A.; Vasileb, E.; Ciupinac, V.; Martellid, S. *Mater Sci Eng C* 2003, 211 - 216.
33. Gyergyek, S.; Huskić, M.; Makovec, D.; Drofenik, M. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2008, 317, 49-55.
34. Mukadama, M. D.; Yusufa, S. M.; Sharmab, P.; Kulshreshthab, S. K. *J Magn Magn Mater* 2004, 272–276, 1401–1403.
35. Si, S.; Li, C.; Wang, X.; Yu, D.; Peng, Q.; Li, Y. *Cryst Growth Des* 2005, 5, 391-393.
36. Rondinone, A. J.; Samia, A. C. S.; Zhang, Z. J. *J Phys Chem B* 1999, 103, 6876-6880.

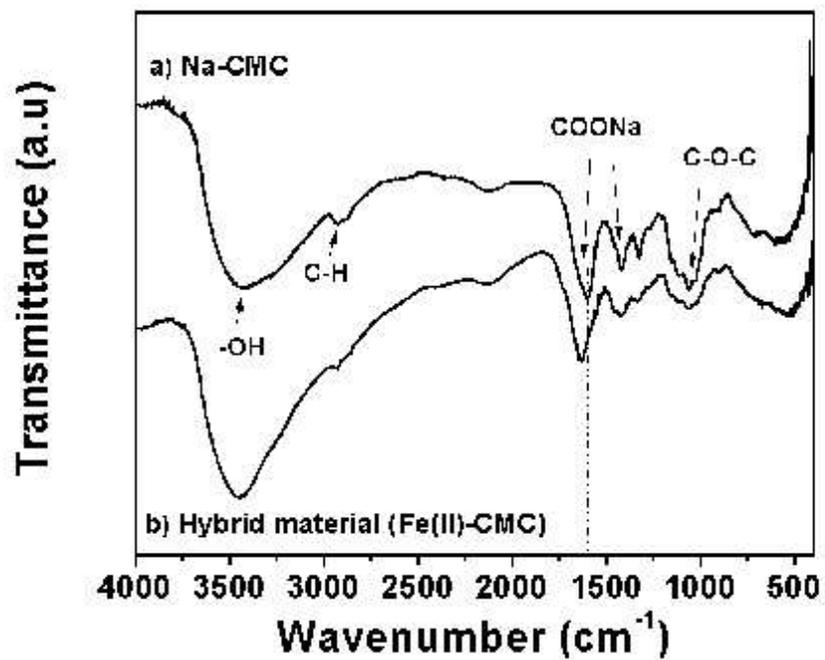


A representative segment of sodium carboxy-methyl-cellulose (CMC) polymeric chain.
113x36mm (300 x 300 DPI)

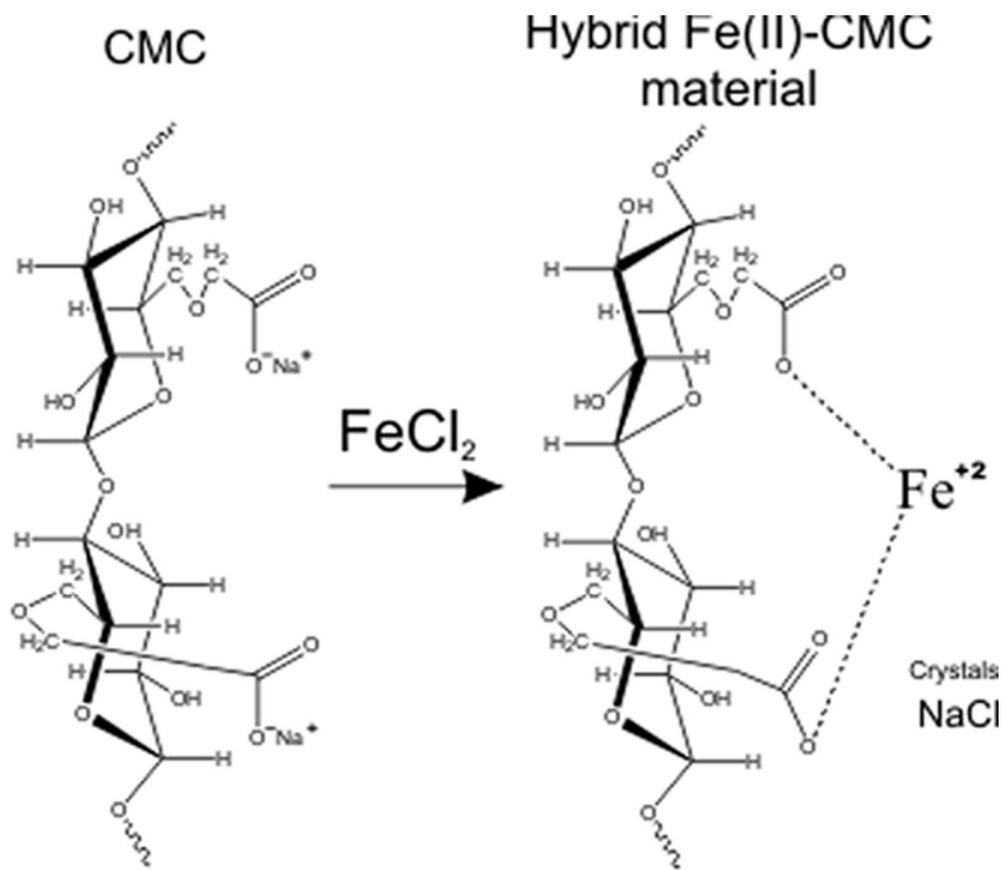
Or Peer Review



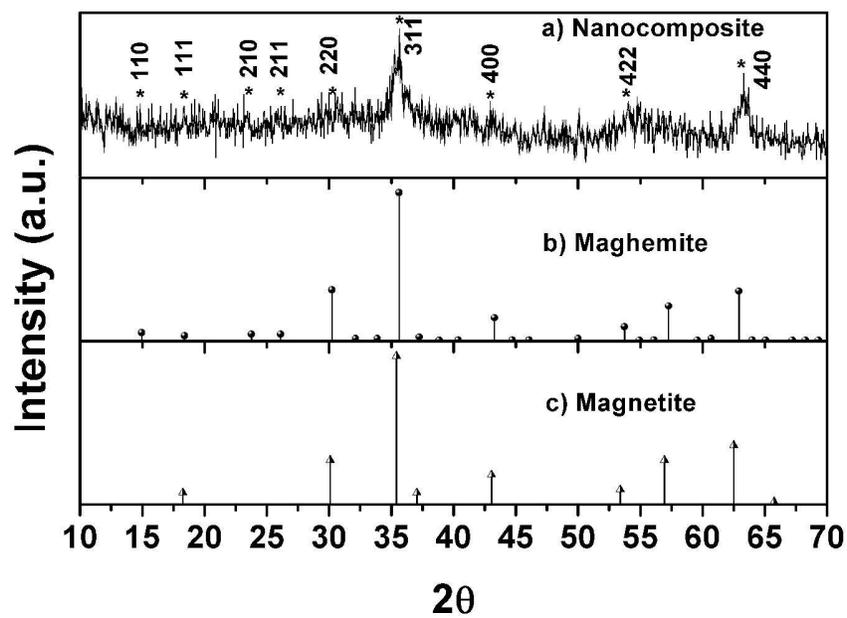
X-ray diffraction patterns for (a) as received CMC, and (b) hybrid Fe(II)-CMC material , (●) Sodium Chloride standard₂₈.
135x103mm (300 x 300 DPI)



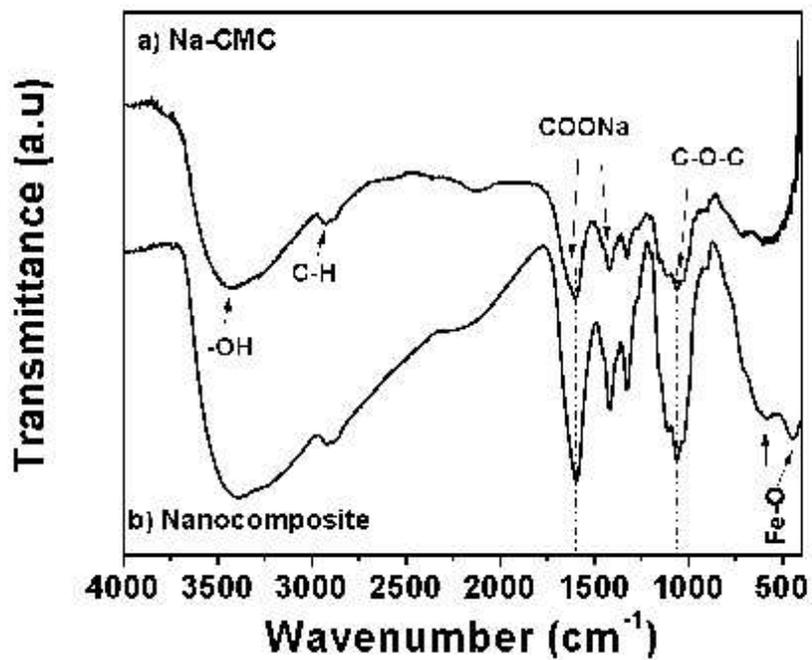
IR Spectra of: a) Na-CMC alone, b) hybrid material (Fe(II)-CMC).
85x64mm (150 x 150 DPI)



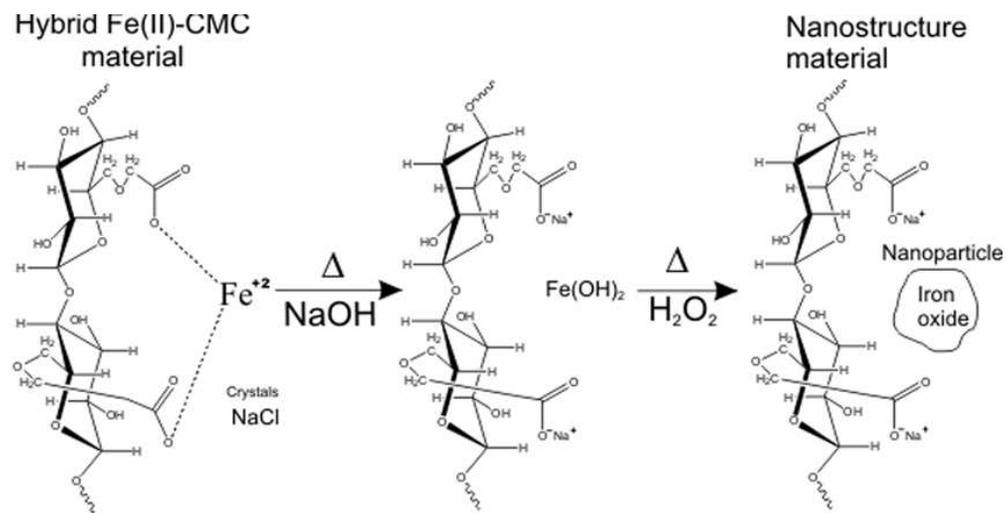
Schematic representation of the hybrid Fe(II)-CMC material formation.
135x118mm (300 x 300 DPI)



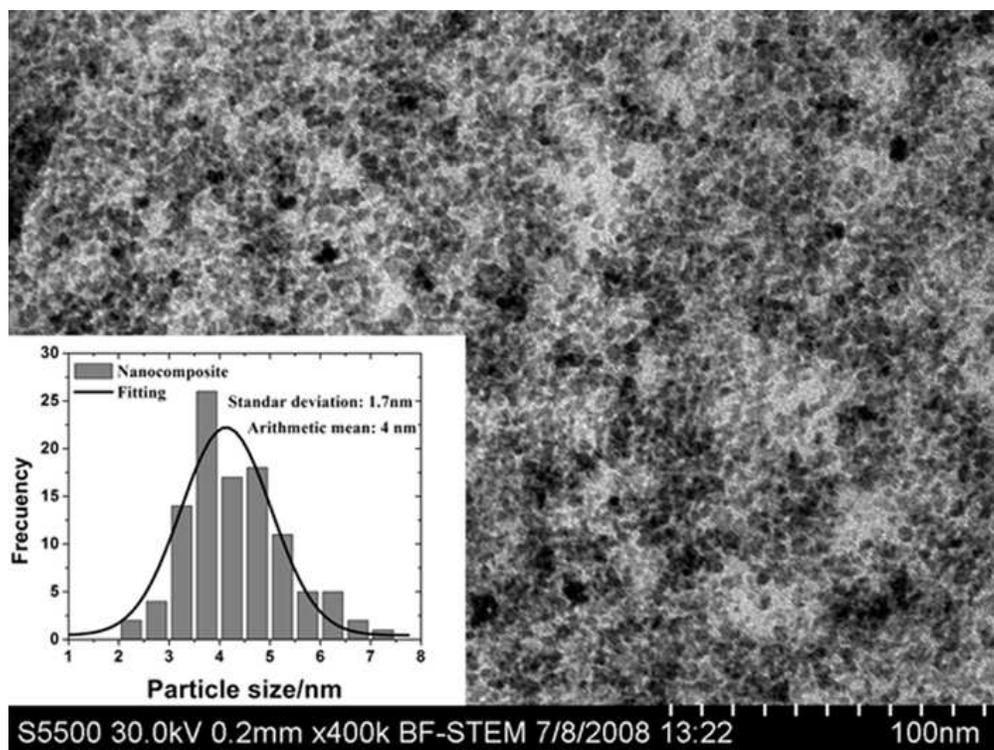
X-ray diffraction patterns for (a) the obtained iron oxide nanocomposite, (b) maghemite, and (c) magnetite standards.
135x102mm (300 x 300 DPI)



IR Spectra of: a) Na-CMC alone, b) iron oxide/carboxy-methyl-cellulose nanocomposite.
85x64mm (150 x 150 DPI)

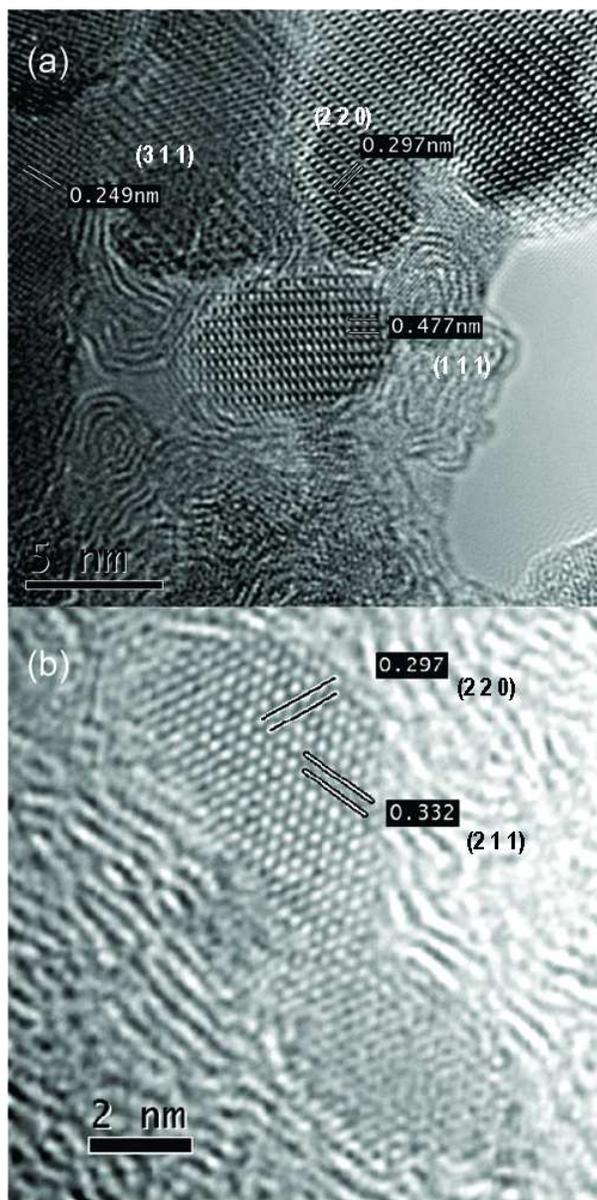


Schematic representation of the process employed in the preparation of the nanostructure material.
72x37mm (300 x 300 DPI)

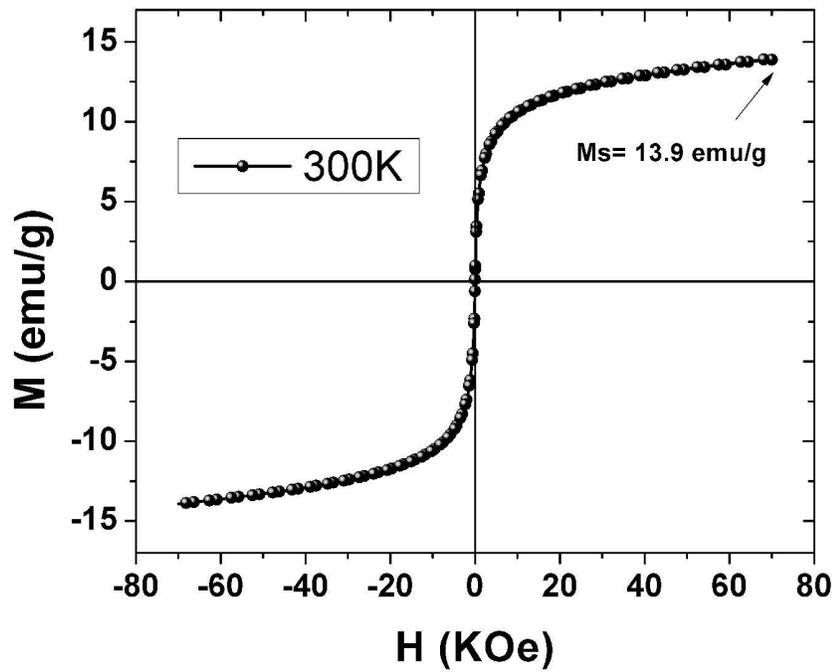


BF-SEM images of nanocomposite.
60x44mm (300 x 300 DPI)

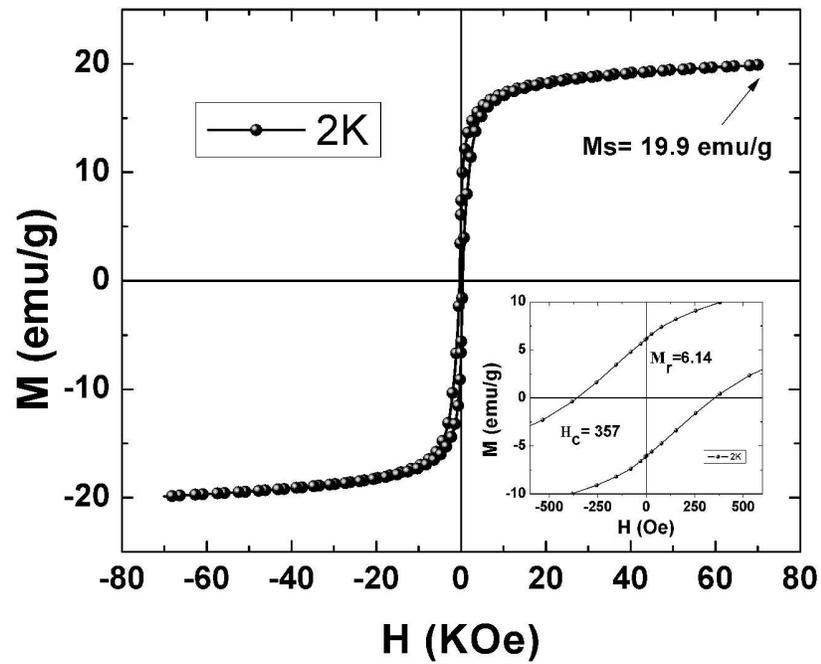
Review



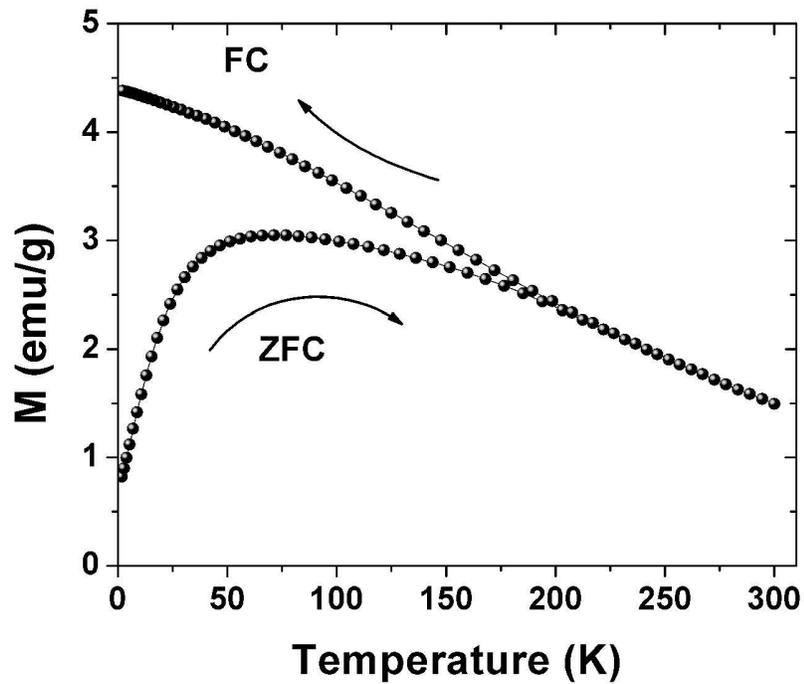
HRTEM images of iron oxide nanocrystals.
85x169mm (150 x 150 DPI)



Magnetization curve for nanocomposite at room temperature (70kOe).
135x102mm (300 x 300 DPI)



Magnetization curve for nanocomposite at 2K.
135x102mm (300 x 300 DPI)



Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization curves at 100Oe.
135x102mm (300 x 300 DPI)

Table 1. Summary data for calculated d ($d(\text{exp})$) spacing from experimental X-ray patterns ($2\theta(\text{exp})$) and from JCPDF data cards for iron oxide ($d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$)²⁹, ($d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$)³⁰ and Miller indices respectively. Lengths are measured in nanometers.

$\frac{\text{exp}}{\text{hkl}}$	$d(\text{computed})$	$d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$	$d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$
* 110	0.5921	0.5918	-----
* 111	0.4830	0.4822	0.4852
* 210	0.3743	0.374	-----
* 211	0.3411	0.3411	-----
* 220	0.2952	0.2953	0.2967
* 311	0.2516	0.2517	0.2532
* 400	0.2090	0.2088	0.2099
* 422	0.1705	0.1704	0.1714
* 440	0.1475	0.1475	0.1484