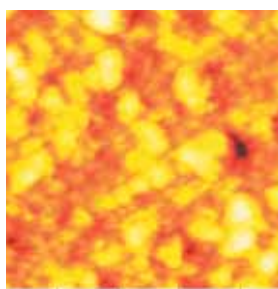


# Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos

Patricia Yareni Lara Rodríguez, Marleth Mena Montoya, Sugeheidy Yaneth Carranza Bernal, Marco Antonio Garza Navarro, Moisés Hinojosa Rivera, Virgilio González González  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.  
Apdo. Postal 9-“F”, CP. 64000, San Nicolás de los Garza, N.L., México.  
hinojosa@gama.fime.uanl.mx.



## RESUMEN

Se reporta la síntesis, mediante coprecipitación, de un compuesto magnético de matriz de quitosán con partículas de magnetita. Los precursores para obtener las partículas fueron cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), el medio de reacción fue una solución de ácido fórmico y quitosán. La caracterización se realizó por Microscopía de Fuerza Magnética (MFM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FTIR). Se comprobó que las partículas obtenidas son nanométricas (5 nm) y que durante la síntesis del compuesto éstas son atrapadas, quedando dispersas en la matriz.

## PALABRAS CLAVE

Compósitos, quitosán, coprecipitación, nanopartículas de magnetita.

## ABSTRACT

The synthesis by co-precipitation of a magnetic composite containing magnetite particles in a chitosan matrix is reported. The precursors used to obtain the particles were ferrous chloride ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) and sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ), the reaction was conducted on a solution of formic acid and chitosan. The final products were characterized by MFM, X-ray diffraction and FTIR. The particles obtained by co-precipitation are nanometric (5 nm). It was also found that during the synthesis of the composite the particles are trapped by chitosan resulting in a good dispersion within the matrix.

## KEYWORDS:

composites, chitosan, co-precipitation, magnetite nanoparticles.

## INTRODUCCIÓN

Los sistemas de nanopartículas magnéticas han introducido nuevos conceptos físicos, además de poseer gran potencial para aplicaciones en el campo de la nanoelectrónica como memorias magnéticas de alta densidad y sensores biomédicos.<sup>1-2</sup> Para aplicaciones prácticas, las nanopartículas son usualmente embebidas en una matriz o colocadas en un sustrato sólido.

Recientemente las nanopartículas de óxido de hierro han causado expectación, no solo por sus propiedades fundamentales causadas por sus multivalentes

estados de oxidación, abundante polimorfismo y cambios polimorfos en nanofase, sino también por sus aplicaciones tecnológicas.<sup>3</sup>

El estudio de las propiedades magnéticas de la magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ha demostrado su estabilidad química, lo que representa una ventaja al utilizar este tipo de partículas, en comparación con las nanopartículas de hierro puro comúnmente utilizadas.

El interés en esta investigación radica en la posibilidad de producir nanopartículas embebidas en una matriz polimérica que tengan libertad de orientación frente a un campo magnético. La selección de la magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como medio magnético se debió a que este es un cerámico ferrimagnético que presenta baja coercitividad, es decir, es un material suave magnéticamente. El tamaño de partícula es un factor importante en el desempeño de éstas ya que una reducción en el tamaño asegura una súbita magnetización espacial frente a un campo magnético de transición.<sup>4</sup>

Por la importancia en tecnología de materiales magnéticos, los óxidos de hierro, su preparación y propiedades han sido objeto de numerosos estudios en los cuales se han utilizado distintas técnicas de síntesis como descomposición térmica, aleado mecánico<sup>5</sup> y coprecipitación, este último método se emplea en este trabajo utilizando como precursores cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), los cuales ya han sido reportados anteriormente para esta síntesis<sup>6</sup> obteniéndose un pequeño tamaño de partícula, así como una alta pureza.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en el desarrollo de un compuesto magnético utilizando una matriz polimérica: el quitosán. Este polímero es un derivado de la quitina, la cual se obtiene de los desechos del crustáceo *Emerita análoga* y es un compuesto orgánico biocompatible. se ha reportado que el quitosán es un compuesto que no representa rechazo alguno por parte del cuerpo humano,<sup>7</sup> por lo que es un buen candidato para la producción de compósitos órgano-cerámicos cuya aplicación podría ser la de actuadores biomiméticos, lo cual sigue la tendencia propuesta por diversos grupos de investigación que han realizado la síntesis de compósitos análogos a partir de polímeros tales

como el alcohol polivinílico, el cual es el único polímero artificial biocompatible.<sup>8</sup>

Hasta donde sabemos, no existen antecedentes de desarrollo de compósitos magnéticos utilizando nanopartículas de magnetita embebidas en una matriz de quitosán.

## EXPERIMENTACIÓN

Se obtuvieron partículas de magnetita por precipitación a partir de una solución compuesta de  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.04M,  $\text{FeCl}_3$  0.086M en ácido fórmico 23.3M, (sol.1) la cual fue titulada lentamente con NaOH 5.4M. De forma separada, se realizó la disolución de quitosán 0.293M en ácido fórmico 23.3M (sol.2). En ambos casos se obtuvo precipitación a un valor de punto de equivalencia similar, lo cual confirmó que el compuesto quitosán-magnetita se podía obtener vía coprecipitación.

Se obtuvo una nueva solución (sol.3) a partir de mezclar las obtenidas anteriormente (sol.1 y sol.2). La titulación se llevó a cabo de la manera antes descrita. De esta manera se espera que algunas partículas de magnetita precipitada sean encapsuladas por el quitosán. Una vía alterna, todavía bajo estudio para la obtención del compuesto, es la de realizar la titulación de una película proveniente de la sol.3, para esto se formó una película delgada que al secarse se tituló agregándosele una concentración igual de NaOH utilizada para el precipitado, formando así el compuesto. Las muestras de magnetita fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) y Microscopía de Fuerza Magnética (MFM). El compuesto sintetizado mediante la técnica de película delgada fue caracterizado utilizando Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la caracterización de las partículas de magnetita, la muestra obtenida fue expuesta a ultrasonido, centrifugada, lavada y secada a fin de obtener polvos finos. En la figura 1 se presenta el resultado del análisis realizado mediante difracción de rayos X ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) a una rapidez de barrido de 0.02 °/s, el cual es comparado con el parámetro de difracción de la magnetita consultado

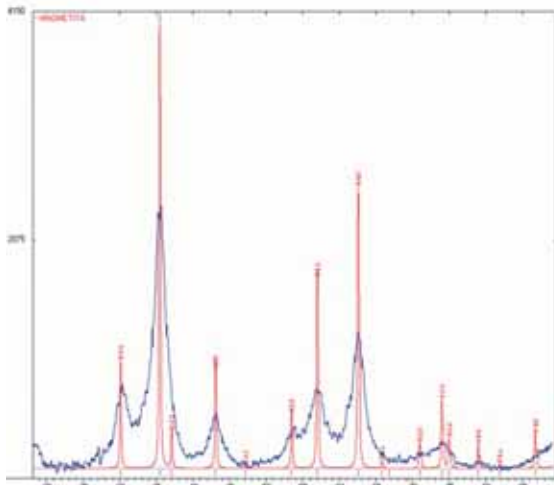


Fig. 1. Difracción de rayos X de la muestra de polvo de magnetita sintetizada.

en el banco de datos. El tamaño de partícula promedio puede ser estimado por medio de la ecuación de Scherrer.<sup>9</sup>

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde  $\beta$  es el ancho medio del pico máximo de la línea de difracción de rayos X, pico que ocurre en este caso en el plano (311). El tamaño de partícula obtenido fue de  $\sim 5$  nm, en el orden de los reportados por otros autores.<sup>10</sup>

El parámetro de red para la muestra obtenida en la misma línea de difracción (311) es  $a = 8.32$  Å. Este valor es detectado entre el parámetro de red correspondiente a la magnetita de  $a = 8.396$  Å.<sup>11</sup>

La figura 2 muestra una imagen de microscopía de fuerza magnética para la magnetita obtenida por la precipitación de la solución. Se observan grandes aglomerados de partículas que contribuyen a que la distribución de tamaño de partícula sea muy aleatoria, dado que no todos los aglomerados son de igual tamaño.

Es posible especular que las partículas de magnetita son atrapadas por el quitosán y que entonces la formación de aglomerados cesa parcialmente. Una vez que esto ocurre también se logra que una cierta cantidad de nanopartículas no se aglomeren, quedando una distribución de tamaños más uniforme. También se comprueba que las partículas son magnéticas. La figura 3 muestra una

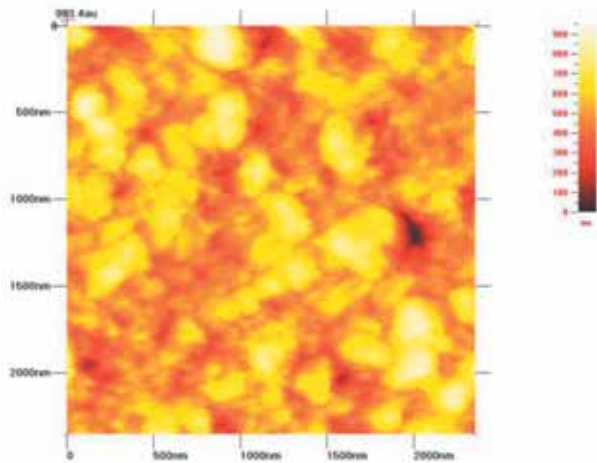


Fig. 2. Imagen de MFM de los aglomerados de nanopartículas de magnetita (2µm x 2 µm, divisiones de 500 nm)

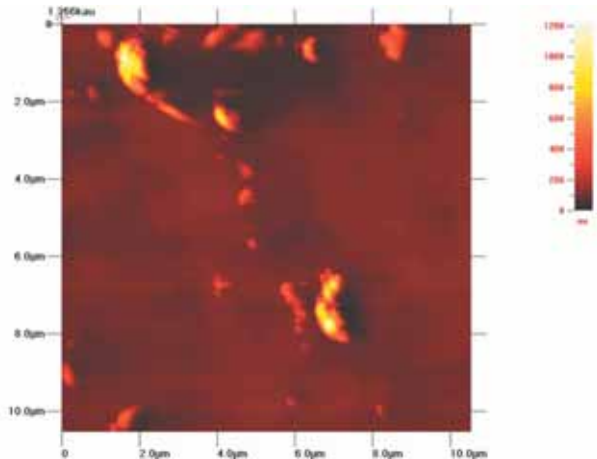


Fig. 3. Imagen de MFM para el compuesto la cual muestra el precipitado de las partículas embebidas en una matriz de quitosán obtenida por el método de la película delgada.

imagen de microscopía de fuerza magnética de una película de quitosán con precipitados de magnetita provenientes de la sol.3.

En la figura 4a se muestra el espectro de infrarrojo del quitosán. Como se puede apreciar, este espectro coincide con los reportados en la literatura.<sup>12-15</sup> En éste se observan las bandas correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico de los grupos N-H y O-H en una banda ancha en el intervalo de  $3100 \text{ cm}^{-1}$  a  $3600 \text{ cm}^{-1}$ . Se observan también las bandas de estiramiento C-H en el intervalo de  $2840$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas amida I y amida II ( $1555$  y  $1665 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente).

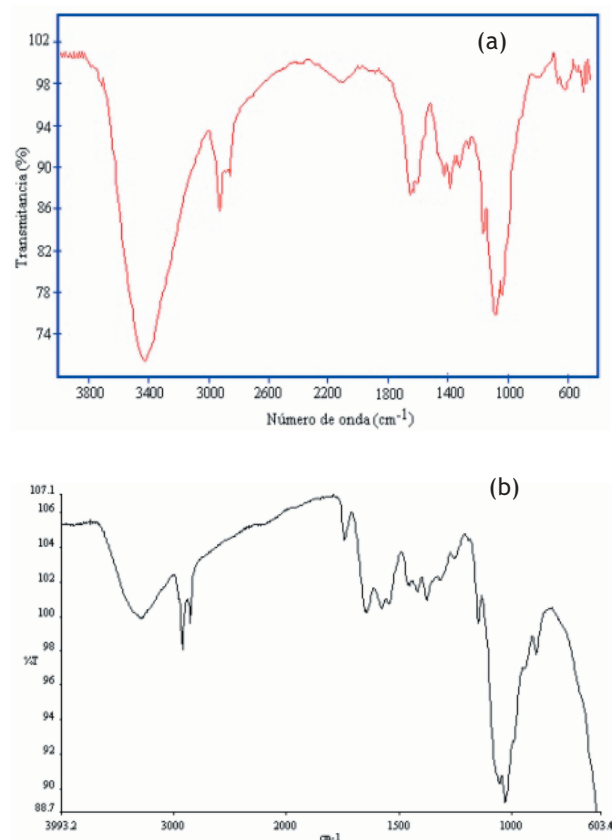


Fig. 4.a) Espectro de infrarrojo de una muestra de quitosán. b) Espectro de infrarrojo para una muestra de compuesto obtenida mediante titulación de película delgada.

El espectro FTIR del material compuesto quitosán – magnetita (Fig. 4b), presenta las bandas típicas del quitosán (Fig. 4a) más las bandas correspondientes a la magnetita que son, una alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  y otra a un número de onda menor a los  $600\text{ cm}^{-1}$ .

Lo anterior permite concluir que se logró la obtención del material compuesto de quitosán con magnetita, a través de la precipitación presumiblemente simultánea, del quitosán que únicamente se sale de disolución y la magnetita como resultado de la reacción de los cloruros de hierro II y III con hidróxido de sodio.

Como perspectivas de un mayor desarrollo en el campo de los compósitos magnéticos, consideramos que es posible expandir la técnica aquí descrita empleando otras matrices, como Nylon, nuestro grupo de investigación trabaja actualmente en esta dirección.

## CONCLUSIONES

Se logró sintetizar nanopartículas con tamaño estimado de 5 nm así como la formación de aglomerados con una distribución uniforme.

Fue posible sintetizar compósitos de matriz de quitosán con las nanopartículas embebidas en forma de aglomerados, lo cual representa una ventaja debido a que con el tamaño de partícula estimado, se obtiene un compósito con propiedades superparamagnéticas.

En la obtención del compósito vía película delgada, se observó que las partículas de magnetita precipitaban a partir de la solución de cloruro de hierro ya encapsulados por el quitosán, lo cual es favorable para la disminución y formación de aglomerados así como para una forma definida de partícula. El espectro de FTIR y las imágenes obtenidas por MFM, confirmaron la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  embebido en la película analizada de quitosán.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado durante el VII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica UANL (PROVERICYT-UANL). Patricia Lara y Marleth Mena agradecen el apoyo de la UANL para realizar esta estancia de investigación.

## REFERENCIAS

- 1 S. Chakaverty, A. Frydman, V.G. Pol, S.V. Pol & A. Gedanken, "The effect of a weak ferromagnetic matrix on a system of nanomagnetic particles", ArXiv:cond-mat/0505054 v1, 2005.
- 2 Subbash C. Bhatia & Natarajan Rovi, "A Mossbauer Study of the Interaction of Chitosan and D-Glucosamine with Iron and Its Relevance to other Metalloenzymes"; Biomacromol, 723-727.4, 2003.
- 3 K. Woo, J. Hong, S. Choi, Hae-Weon Lee, J.-P. Ahn, Chul S. K. & S. W. Lee, "Easy and magnetic properties of iron oxide nanoparticles", Am. Chem. Soc., 10, 2004.
- 4 Robert C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials, Principles and Applications", (New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000), 303-308.
- 5 M.D. Alcalá, J. M. Criado, C. Real, T. Grygar, M

- Nejezchleba, J. Subrt, E. Petrovsky, "Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite", *Journal of Materials Science* 39. 2365-2370.2004.
- 6 L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo and R. Saldívar-Guerrero, "Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita", *Superficies y Vacío*, 16 (1), 28-31.2003.
- 7 M. Chávez and I. Paz, "Efectos ambientales y aprovechamiento del *muy muy* en Arequipa", *Economía y Sociedad*, 52, 63-67.2004.
- 8 J. Chatterjee, Y. Haik and Ching J. Chen, "A biocompatible magnetic film: synthesis and characterization", *Biomagnetic Research and Technology*, 2004.
- 9 H. P.Klug, Leory E.Alexander; X-Ray, Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials; John Wiley & sons, Inc. 1954, 1<sup>st</sup> edition, pp.687-690.
- 10 I. Nedkov, T. Merodiiska, L.Slavov, R.E. Vandenberghe, Y.Kusano, J. Takada."Surface oxidation, size and shape of nano- sized magnetite obtained by co-precipitation" .*Journal of magnetism and magnetic materials*". 2005.
- 11 R. Betancourt-Galindo and S. Rodríguez-Fernández, "Obtención de Látex magnético mediante la técnica de microemulsión", *Superficies y Vacío*, 17 (1), 37-40.2004.
- 12 "Chitin and chitosan." Edited by Gudmund Skjåk-Bræk, Thorleif Anathosen and Paul Sandfor. Ed. Elsevier Applied Science. London and New York (1989).
- 13 R.A.A. Muzzarelli. "Chitin". Ed. University of Ancona. Italy 1976.
- 14 K. Kurita T. Sannan and Y. Iwakura. Studies on chitosan, 3. Preparation of pure chitin, poly(N-acetyl-D-glucosamine), from the water-soluble chitin". *Makromol. Chem.* 178, 2595, (1977).
- 15 M.T. Qurashi, H.S. Blair and S.J. Allen. "Studies on modified chitosan membranes. I. Preparation and characterization". *J.App. Polym. Sci.* 46, 255, (1992).

**anúnciese en:**

# Ingenierías

**Informes:**  
**Tel: (52)(81) 8329-4020 Ext. 5854**  
**Fax: (52) (81) 8352-6541**  
**e-mail: revistaingenierias@gmail.com**  
**Página en Internet:**  
**<http://ingenierias.uanl.mx>**