



Uso de carboximetilcelulosa como matriz polimérica en la síntesis de nuevos materiales híbridos

MARTÍN EDGAR REYES MELO*, VIRGILIO ÁNGEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ*,
JUAN FRANCISCO LUNA MARTÍNEZ*



El carácter polifuncional de los materiales híbridos hace que se consideren como una importante alternativa en el desarrollo de novedosos dispositivos en muchas áreas de la ingeniería.^{1,8}

Desde un punto de vista de la estructura y la morfología, un material híbrido es una fase o varias fases dispersas en una matriz, por lo general de tipo orgánico (polimérica). Hoy en día, el desarrollo de materiales híbridos ha cobrado demasiada importancia, debido a la generación de técnicas experimentales que permiten que dos componentes inherentemente incompatibles (por ejemplo, polímeros orgánicos y óxidos inorgánicos) se hagan compatibles por premezcla de ambos a escala molecular, antes de su conversión en un nuevo material híbrido.^{9,15}

Esto permite el diseño y la síntesis de materiales híbridos avanzados con propiedades físico-

químicas muy específicas. Bajo este contexto, además de sus aplicaciones en el área de la electrónica orgánica, la síntesis de materiales híbridos con matrices poliméricas compatibles o afines a sistemas biológicos (como es el caso de la carboximetilcelulosa), es un área que ha despertado el interés de muchos grupos de investigadores en el mundo, debido a las aplicaciones de tipo biológico o quirúrgico que pueden tener este tipo de materiales.^{16,19}

Aunado a esto, el desarrollo de nanopartículas metálicas, por ejemplo, de Fe_2O_3 , Co o Ni, requieren, para su estabilización, de un material que evite que éstas se reagrupen formando aglomerados, siendo las matrices poliméricas materiales candidatos idóneos para llevar a cabo estas funciones de estabilización. Razón por la cual, el desarrollo de materiales híbridos magnéticos, utilizando como matriz polimérica biocompatible a la Na-CMC, resulta de gran interés tanto científico como tecnológico.

El objetivo de este trabajo de investigación es la síntesis de materiales híbridos con base en una matriz polimérica de carboximetilcelulosa (Na-

□ El presente artículo está basado en la investigación "Uso de carboximetilcelulosa como matriz polimérica en la síntesis de nuevos materiales híbridos", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2011, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2011.

* Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL
** Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología CIIDIT-UANL.

CMC) con fase dispersa de óxido de hierro, cobalto elemental, o níquel elemental, obtenidos por el método de *in situ* en la matriz de la Na-CMC y caracterizar los materiales por las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría.

Por motivos de espacio, solamente se presentarán y discutirán en este artículo los resultados concernientes a la síntesis de nanopartículas de Fe_2O_3 embebidas en la matriz polimérica de Na-CMC.

Aspectos generales de los materiales híbridos magnéticos

Una de las principales metas de la ciencia, en lo referente al desarrollo de nuevos materiales, es la síntesis de materiales polifuncionales. Lo anterior, como consecuencia de que los materiales convencionales (metales, cerámicos y polímeros) no cumplen con las exigencias que demanda el desarrollo de nuevas tecnologías, la cuales buscan resolver una gran diversidad de problemáticas.

La búsqueda de materiales polifuncionales ha llevado al perfeccionamiento del proceso de combinar dos o más sustancias, con la finalidad de obtener nuevas propiedades. Entre los ejemplos más comunes tenemos los materiales poliméricos que se han reforzado con fibras inorgánicas, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas. Este tipo de materiales tiene una gran aplicación, hoy en día, principalmente en la construcción, de vehículos ligeros y utensilios para deportes.^{10,11}

Para estos polímeros reforzados, por lo general, las fibras inorgánicas son de un tamaño que puede ser del orden de los micrómetros, por lo que en la mayoría de los casos el material resultante se observa a la resolución del ojo humano como un material heterogéneo. La disminución del tamaño 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, aspecto importante en el proceso de síntesis de materiales híbridos.

Aunado al reforzamiento de propiedades mecánicas, las propiedades eléctricas y magnéticas que presentan los materiales híbridos también pueden llegar a ser importantes y, por lo tanto, tomarlas en cuenta como aplicaciones adicionales al reforzamiento mecánico de la matriz polimérica, en nuestro caso de la Na-CMC.

La Na-CMC

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

Un aspecto muy importante, que define las propiedades funcionales de la Na-CMC, es el que se conoce como grado de sustitución o DS. La magnitud del DS es función del número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por grupos de CH_2COONa en una unidad de anhidroglucosa. Cada unidad de anhidroglucosa en la celulosa tiene tres grupos hidroxilos disponibles para un DS máximo de tres. Por ejemplo, en una Na-CMC, con un DS de 1.5, significa que en promedio 50% de los grupos hidroxilos son eterificados con el CH_2COONa , y 50% promedio restante de cada unidad anhidroglucosa queda libre.

Materiales y métodos

La matriz polimérica Na-CMC utilizada en este trabajo fue proporcionada por Aldrich, y presenta un DS=0.7. Por otra parte, se utilizó una sal precursora de FeCl_2 , como material con base en la síntesis de las nanopartículas magnéticas, que deberán estar dispersas de manera homogénea en la Na-CMC.

El proceso de síntesis se realizó en dos etapas.

En la primera, el objetivo principal es que la sal precursora y la Na-CMC se mezclen o se combinen de manera íntima, con la finalidad de obtener un material híbrido precursor. En la segunda etapa, el material híbrido precursor se somete a un tratamiento químico con peróxido de hidrógeno bajo condiciones alcalinas para la obtención del Fe_2O_3 -CMC, el cual tiene propiedades magnéticas. Muestras de la primera y segunda etapas del proceso de síntesis se caracterizan mediante TEM, DRX, FT-IR y magnetometría de muestra vibrante.

Resultados y discusión

Para la síntesis del material híbrido precursor, se mezclaron dos soluciones acuosas, una de FeCl_2 y otra de Na-CMC. Posteriormente, éstas son soluciones acuosas, con la finalidad de obtener una solución en la que deben estar completamente disueltos, tanto el FeCl_2 como la Na-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 Fe^{+2} se encuentran unidos a los grupos carboximetil de la CMC. Esta película delgada es nuestro material precursor.

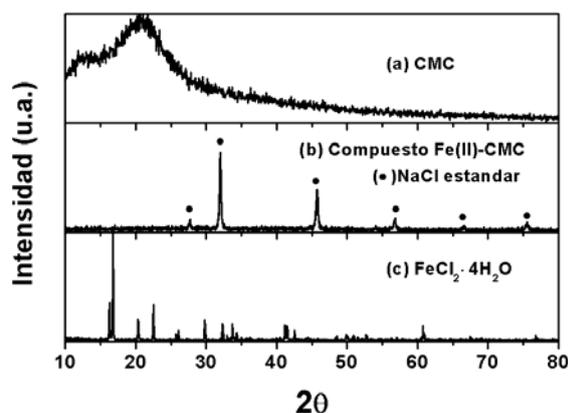


Fig. 1 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de: (a) carboximetilcelulosa o Na-CMC, (b) material híbrido precursor, (c) la sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

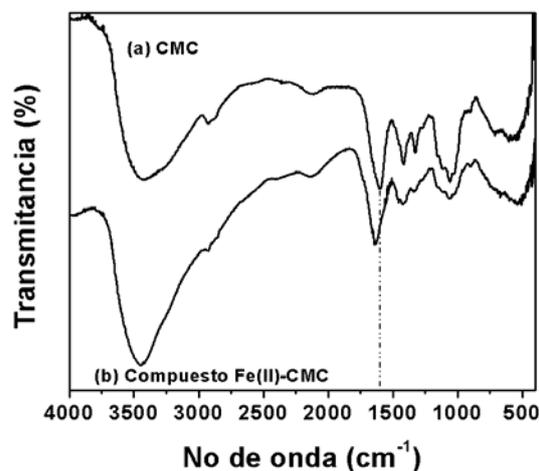


Fig. 2 Espectros de infrarrojo de las muestras de (a) Na-CMC y del (b) material híbrido precursor de Fe(II)-CMC.

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras de Na-CMC (figura 1a), para el material híbrido precursor en cuestión (figura 1b), y para la sal precursora $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 1c). Los resultados sugieren que la sal precursora se disolvió completamente en el material híbrido precursor.

Con la finalidad de corroborar cómo los iones de Fe^{+2} interactúan con la CMC, se determinaron los diferentes modos de vibración que tienen los grupos funcionales, tanto para las muestras del material híbrido precursor, como para las muestras de Na-CMC, utilizando para tal efecto la técnica de espectroscopía de infrarrojo. La comparación de los espectros IR obtenidos para estas muestras se presentan en la figura 2.

En la figura 2a se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para la Na-CMC, en éste se pueden apreciar los siguientes modos de vibración: la banda característica del grupo $-\text{OH}$ a 3500cm^{-1} , además los estiramientos de las bandas C-H a 2925cm^{-1} , así como también el estiramiento de la banda asimétrica del grupo éter a 1058cm^{-1} y de las bandas asociadas a los grupos carboximetil a 1600 y 1417cm^{-1} . Por otra parte, en la figura 2b se muestra la banda del espectro de infrarrojo del material híbrido precursor, en la cual se puede

identificar que la banda asociada al grupo carboximetil tiene un corrimiento hacia altos valores del número de onda, alrededor de 1633cm^{-1} . Este corrimiento se relaciona con las interacciones que se suscitan entre los iones de Fe^{+2} y los grupos funcionales carboximetil de la CMC.

Luego, el $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CMC}$ se sintetizó cuando el material híbrido precursor se sometió a un tratamiento químico en una solución alcalina y con peróxido de hidrógeno. En esta etapa, se presentó un cambio de coloración, 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 peróxido de hidrógeno. Este cambio de coloración se considera como una evidencia macroscópica o cualitativa de la formación de nanopartículas de óxido de hierro (*in situ*), en la matriz polimérica de la CMC, obteniéndose con esto un material híbrido nanoestructurado, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CMC}$.

La figura 3 muestra el patrón de difracción que se obtuvo para este material híbrido. Se observan 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 3b que provienen de un pa-

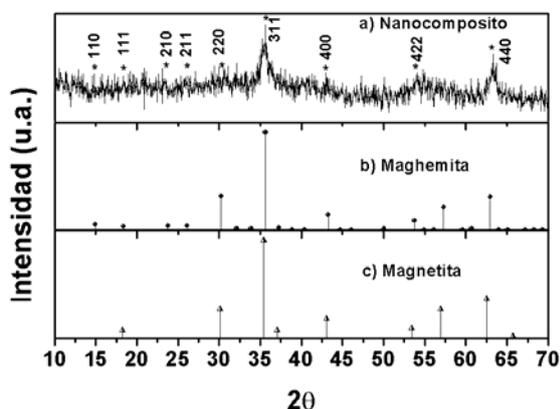


Fig. 3. Patrón de difracción del: (a) nanocompuesto de óxido de hierro, (b) estándar de la maghemita, (c) estándar de la magnetita.

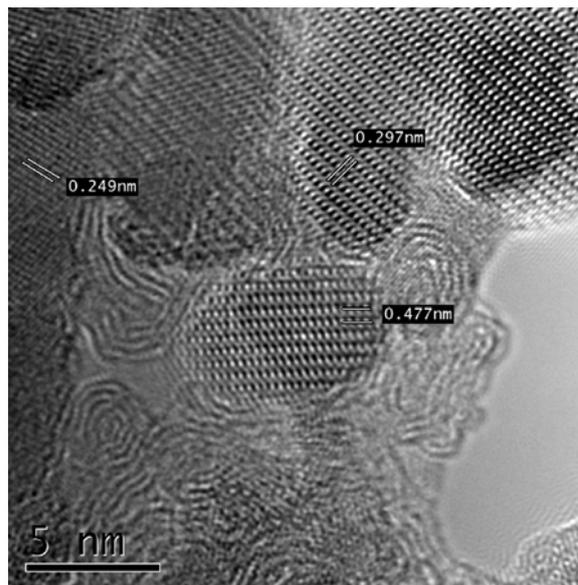


Fig. 4. Imagen de campo claro de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de óxido de hierro.

trón de difracción estándar de la fase maghemita [100] y de la figura 3c que provienen del patrón de difracción estándar de la magnetita [101]; sin embargo, también se muestran picos de difracción asociados a los planos cristalográficos (210), (211) y (110) pertenecientes a la fase de la maghemita [100]. Estos resultados son importantes, ya que nos corroboran la existencia de una fase de óxido de hierro dispersa en la matriz de la CMC.

Por otra parte, la figura 4 muestra una imagen de alta resolución obtenida mediante TEM de las nanopartículas de Fe_2O_3 embebidas en la Na-CMC, lo que nos permitió corroborar el tamaño promedio de éstas (alrededor de 4 nm), así como determinar que la morfología de las nanopartículas obtenidas es de tipo “cuasiesférico”.

Hasta aquí, los resultados obtenidos nos revelan que se obtuvo un material híbrido nanoestructurado, el cual está constituido de nanopartículas de óxido de hierro, homogéneamente dispersas en una matriz de CMC. En los párrafos siguientes, se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis del comportamiento magné-

tico del material híbrido Fe_2O_3 -CMC. Los resultados obtenidos mediante magnetometría se resumen en la figura 5: una curva de la magnetización de la muestra, realizada a temperatura ambiente (300K), en que se observa la magnetización de saturación (M_s) de 13.9 emu/g. La figura

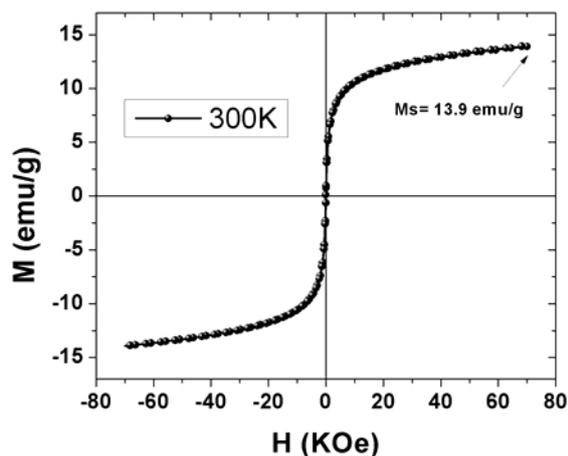


Fig. 5. Curva de magnetización contra campo aplicado del nanocompuesto de óxido de hierro a 300K.

5 también muestra la ausencia de una magnetización remanente (M_r) y de un campo coercitivo (H_c), este hecho, característico de un nanocompuesto magnético, tiene un comportamiento superparamagnético. El comportamiento superparamagnético se debe a que las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica son del orden de los nanómetros, 4 nm, menores al diámetro crítico para los óxidos de hierro, por lo que se puede sugerir que estas partículas son de un solo dominio magnético, por lo que se hacen más susceptibles a fluctuaciones del tipo térmico.

Conclusión

El material híbrido obtenido presenta propiedades magnéticas que podrían tener aplicación en el diseño de sistemas electrónicos.

Los resultados obtenidos mediante DRX sugieren que la estructura cristalina obtenida co-

rresponde a la fase de tipo maghemita. Esta sugerencia se corrobora con los resultados obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante, en la que se establece un comportamiento superparamagnético. Por otra parte, a través del análisis de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica, se calculó el tamaño promedio de las nanopartículas de Fe_2O_3 , y se obtuvo un valor de 4 nm.

Resumen

En este artículo se reporta la síntesis y la caracterización de un material híbrido magnético, constituido por nanopartículas de Fe_2O_3 , embebidas y dispersas de manera homogénea en una matriz polimérica de Na-CMC. Los resultados experimentales obtenidos mediante TEM, DRX y FTIR corroboran esta dispersión homogénea. El material híbrido también se evaluó en cuanto a sus propiedades magnéticas, mediante magnetometría de muestra vibrante. Los resultados muestran que las nanopartículas embebidas en la CMC tienen un comportamiento superparamagnético.

Palabras clave. Materiales híbridos, Superparamagnético, CMC.

Abstract

The synthesis and characterization of a hybrid material with magnetic properties are reported in this paper. This hybrid material is composed of iron oxide nanoparticles embedded in a polymer matrix of Na-CMC. Experimental results were obtained by TEM, DRX and FTIR, these results corroborate a homogeneous dispersion of iron oxide nanoparticles into CMC matrix. The magnetic behavior was determined by a vibrating sample magnetometer and the results obtained shown a super-paramagnetic behavior.

Keywords: Hybrid materials, Super-paramagnetic behavior, CMC.

Bibliografía

1. Calvert, P.D., *Polymers for new materials*. Polymer, 1994. 35(21): p. 4484-4488.
2. Charles P. Poole, J. and F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. first ed. 2003, New Jersey. U.S.A: John Wiley & Sons.
3. Ziolo, R.F., *et al.*, Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$: A New Optically Transparent Magnetic Material. *Science*, 1992. 257(5067): pp. 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 $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$ epitaxial films. *J Magn Magn Mater*, 2007. 310(2): pp. 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 $g\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 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. 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): pp. 22-23.
10. Klee, D. and H. Höcker, *Advances in polymer science, Polymers for Biomedical Applications: Improvement of the Interface Compatibility* Vol. 149. 1999, Berlin: Springer Berlin / Heidelberg.
11. Echevarría, A., Una perspectiva de los biomateriales en vista desde un diseño específico: La prótesis total de cadera *Revista Facultad de Ingeniería* 2003(30): p. 95-108.
12. Hoogendam, C.W., *et al.*, Adsorption Mechanisms of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces. *Langmuir*, 1998. 14(14): pp. 3825-3839.
13. Luna-Martínez, J.F., *et al.*, Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II) - chitosan polymer film. *Material Science Forum* 2010. 644: p. 51-55.
14. Gilbert, R.D., *Cellulosic Polymers, blends and composites*. first ed. 1994, Cincinnati Ohio, USA: Hanser.
15. Hegedušič, 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.
17. Cao, G., *Nanostructures and nanomaterials; synthesis, properties and applications*. First ed. 2004, London: Imperial College Press.
18. Roco, M.C., International strategy for nanotechnology research and development. *Journal of Nanoparticle Research*, 2001. 3(5-6): p. 353-360.
19. Gubin, S.P., *et al.*, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.*, 2005. 74(6): p. 489-520.
20. 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.
21. Claudia Barba Pacheco, Tesis de doctorado, Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales; Universitat Rovira iVirgili, Tarragona, España, 24 de abril de 2002.
22. 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): pp. 417-426.
23. Choi, J.-i., *et al.*, Controlling the radiation degradation of carboxymethylcellulose

- solution. *Polym Degrad Stab*, 2008. 93(1): p. 310-315.
24. Cancela, M.A., E. Álvarez, and R. Maceiras, Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology. *J Food Eng*, 2005. 71(4): pp. 419-424.
 25. 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.
 26. Avilés, G.R., Ontención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia*, 2006. 2(4): pp. 5-28.
 27. Cohena, A., *et al.*, Liquid chromatography-mass spectrometry analysis of enzyme-hydrolyzed carboxymethylcellulose for investigation of enzyme selectivity and substituent pattern. *Journal of Chromatography A*, 2004. 1029(1-2): pp. 87-95.
 28. Franco, A.P. and A.L.R. Mercê, Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu²⁺, VO₂⁺ and Mo⁶⁺. *React Funct Polym*, 2006. 66(6): pp. 667-681.
 29. 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): pp. 178-189.

Recibido: 1 de septiembre de 2011

Aceptado: 1 de octubre de 2011



RED DE REVISTAS CIENTÍFICAS DE AMÉRICA LATINA
Y EL CARIBE, ESPAÑA Y PORTUGAL
Sistema de Información Científica Redalyc

EL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO DE LIBRE ACCESO

>> **732**
Revistas Científicas

>> **1** ^{más de} **65** **mil**
Artículos

- ✓ texto completo en tu idioma
- ✓ rápido
- ✓ confiable
- ✓ siempre disponible

www.redalyc.org
LA CIENCIA QUE NO SE VE NO EXISTE



Facultad de Ciencias Políticas y Sociales
Universidad Autónoma del Estado de México