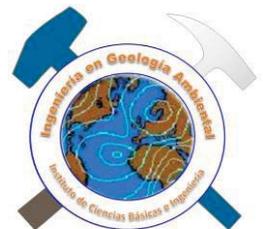




# Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

2013





## ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE NANOPARTÍCULAS EN SOLUCIONES DE QITOSÁN PARA LA SINTESIS DE MEMBRANAS MAGNÉTICAS

K. Hernández Ruíz<sup>1</sup>, C.A. Cortés Escobedo<sup>1</sup>, A. L. Vázquez Díaz<sup>1</sup>, A.M. Bolarín<sup>2</sup> y F. Sánchez De Jesús<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, México, D. F.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo – AACTyM, Pachuca, Hidalgo.

### RESUMEN

Una matriz de polímero a base de nanocompuestos se ha convertido en un área importante de investigación debido a su potencial aplicación en diversas áreas. Muchos intentos se han hecho para mejorar la biocompatibilidad y la actividad de quitosán por modificación estructural por la fabricación de nanocompuestos con nanopartículas de óxido de metal como magnetita [1]. Además, la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ha sido ampliamente utilizada como material magnético debido a sus excelentes propiedades magnéticas, la estabilidad química y su biocompatibilidad [2].

Se prepararon suspensiones coloidales con quitosán y nanopartículas de magnetita, manteniendo la cantidad de quitosán en 15 ml fijo y variando la cantidad de nanopartículas para cada muestra de la siguiente manera: 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g. Antes de mezclar con el quitosán, las nanopartículas fueron caracterizadas para determinar su potencial Z. Después de la obtención de las membranas, éstas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), con transformada de Fourier infrarroja (FTIR) y magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Para la evaluación de las suspensiones de nanopartículas se utilizó un reómetro para medir el comportamiento de la viscosidad de las suspensiones contra el tiempo.

### ABSTRACT

Polymer matrix based nanocomposites has become a prominent area research due to their potential application in several areas. Many attempts have been made to improve the biocompatibility and activity of chitosan by structural modification by fabrication of nanocomposites with metal oxide nanoparticles like magnetite [1]. In addition, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) has been widely used as magnetic material due to their excellent magnetic properties, chemical stability and biocompatibility [2].

Colloidal suspensions with chitosan and nanoparticles magnetite were prepared, keeping the amount of chitosan in 15 ml fixed and varying the amount of nanoparticles for each sample as follows: 0.01 g, 0.02 g, 0.03 g, 0.04 g. Before mixing with the chitosan, nanoparticles were characterized for determine their potential z. After obtaining these membranes, these were characterized by scanning electron microscopy (SEM), with transformada Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) and vibrating sample magnetometer (VSM). For evaluation of the suspensions of nanoparticles was used rheometer to measure the viscosity behavior of the suspensions against time.

### INTRODUCCIÓN

En la última década, el enfoque de la investigación científica sobre nanopartículas magnéticas aumentó significativamente, debido a sus diversas aplicaciones, desde el industrial (sello fluido magnético, sensores de fluidos magnéticos, etc.) hasta el campo de la biomedicina (imágenes por resonancia magnética (MRI), hipertermia, administración de fármacos, etc). La principal propiedad de estas partículas magnéticas es su magnetización; que las hace adecuadas para su uso en direcciones diferentes [1].





Otra de sus principales aplicaciones, es la absorción de metales en agua, misma que se ha estado haciendo más popular; no obstante, aún se considera como un método nuevo y por lo tanto, todavía no se utiliza en grandes volúmenes.

Las partículas magnéticas se han utilizado en una variedad de aplicaciones biomédicas, tales como el aislamiento de ADN, separación de células, hipertermia magnética, agentes de contraste de resonancia magnética, y la administración de fármacos. Los componentes magnéticos utilizados en estas aplicaciones son los óxidos de hierro, debido a su química estable y biocompatibilidad.

Dentro de las investigaciones que se están realizando actualmente, es preponderante la afinidad por los investigadores por la síntesis de nanopartículas magnéticas encapsuladas por polímeros. Sin embargo, se tienen muy pocos reportes de la obtención de membranas o películas con características magnéticas, mismas que podrían ser usadas en los campos ya mencionados, fungiendo como una alternativa más, en áreas como la biomedicina y tratamiento de aguas [2].

Con el desarrollo de éste trabajo, se busca obtener el preámbulo para sintetizar y caracterizar una membrana compuesta de quitosán con nanopartículas magnéticas de magnetita.

El polímero que se ha escogido para realizar las suspensiones de las nanopartículas de magnetita es el quitosán, debido a que posee características como biocompatibilidad y biodegradabilidad.

Por otro lado se evaluarán diversas partículas magnéticas con el fin de determinar cuál de ellas se adecúa mejor a la matriz polimérica que se ha propuesto.

El objetivo de este estudio, es evaluar la dispersión de las nanopartículas en la solución de quitosán, para posteriormente utilizar la suspensión más dispersa para fabricar membranas de quitosán funcionalizadas con partículas magnéticas.

## METODOLOGÍA



Figura 1. Comparación de las muestras en baño de ultrasonidos.





La figura 1, exhibe las diferentes muestras preparadas, la fila superior son muestras que fueron sometidas a un baño de ultrasonido, mientras que la fila inferior son muestras que no fueron sometidas al baño. Es de destacar que si la muestra se somete a un baño de ultrasonido, esto mejora la dispersión de las nanopartículas, sin embargo, si no se somete a este tratamiento, las aglomeraciones en la solución son notables. Se muestra claramente que existe una mayor uniformidad en las muestras de la fila de arriba.

También se realizó un estudio de la reometría de las soluciones de quitosán, mostrándose que la viscosidad de éstas, no aumentan de manera lineal cuando se aumenta la concentración de quitosán, cuando se disuelve con ácido acético.

El análisis de las propiedades magnéticas de las nanopartículas, se llevó a cabo utilizando un magnetómetro Microsense Modelo EV7. El nanopolvo era 637.106 Aldrich, hierro (II, III), óxido de nanopulvos, <tamaño de partícula 50 nm (TEM),  $\geq 98\%$  traza metales base.

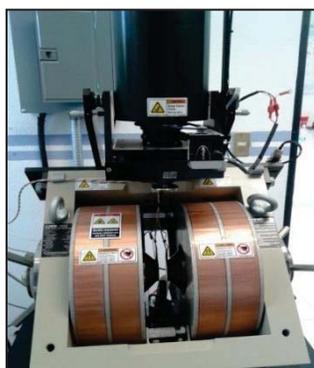


Figura 2. Magnetómetro VSM.



Figura 3. El análisis de la reología de las soluciones de quitosán con, y sin nanopartículas, se realizó con un reómetro modelo Rheolab QC, marca Anton Paar.



## ANÁLISIS Y RESULTADOS

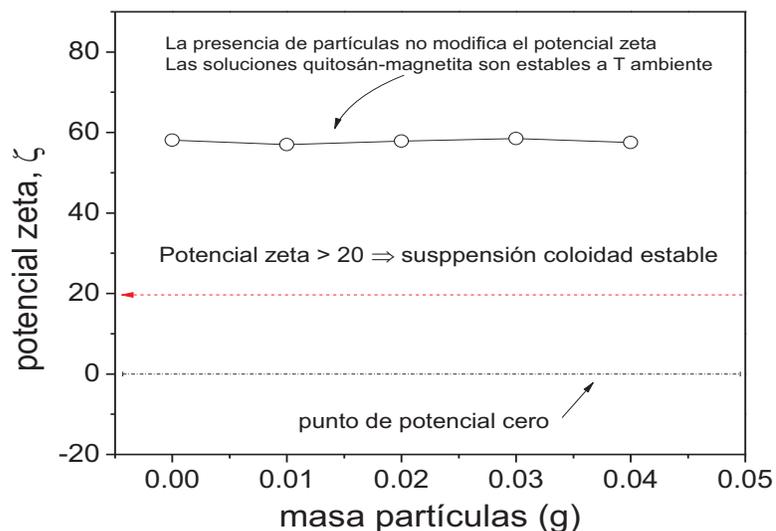


Figura 4. Potencial Z de las muestras obtenidas.

Los análisis mediante potencial zeta permitieron concluir que el pH generado por la solución de ácido acético del quitosán, permiten mantener en suspensión las partículas de magnetita, sin necesidad de usar un agente dispersante. La cantidad de partículas suspendidas no afecta a la medición.

En la figura 5, se muestra la curva de histéresis de la magnetita, el cual es un material magnético blando que presenta curvas de histéresis de apariencia estrecha, este tipo de materiales son fácilmente imanables y desimanables con bajos campos coercitivos y alta saturación. Se observa que el material tiene un comportamiento típico de un superparamagnético, es decir con cero coercitividad. La magnetización de saturación para la magnetita fue de 70 emu/g.

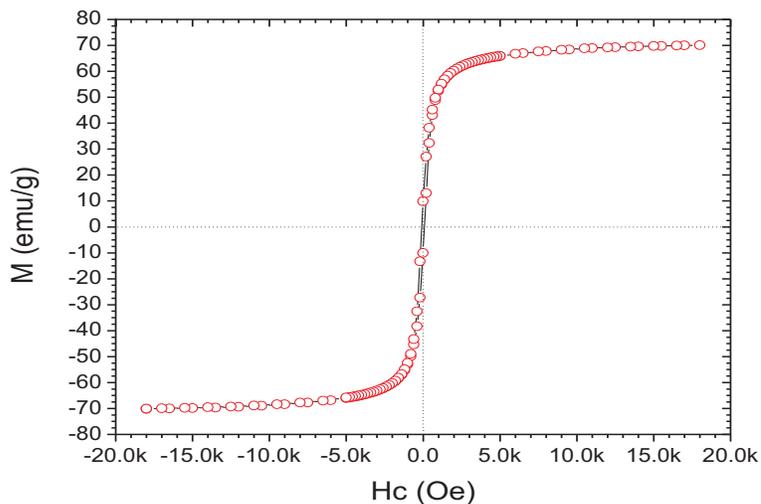


Figura 5. Ciclo de histéresis de la magnetita a temperatura ambiente.



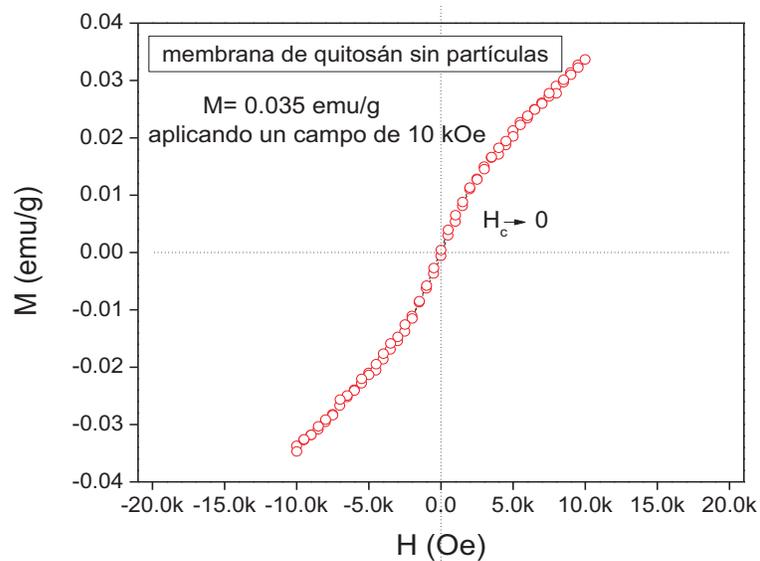


Figura 6.- Curva de histéresis de una membrana de quitosán puro.

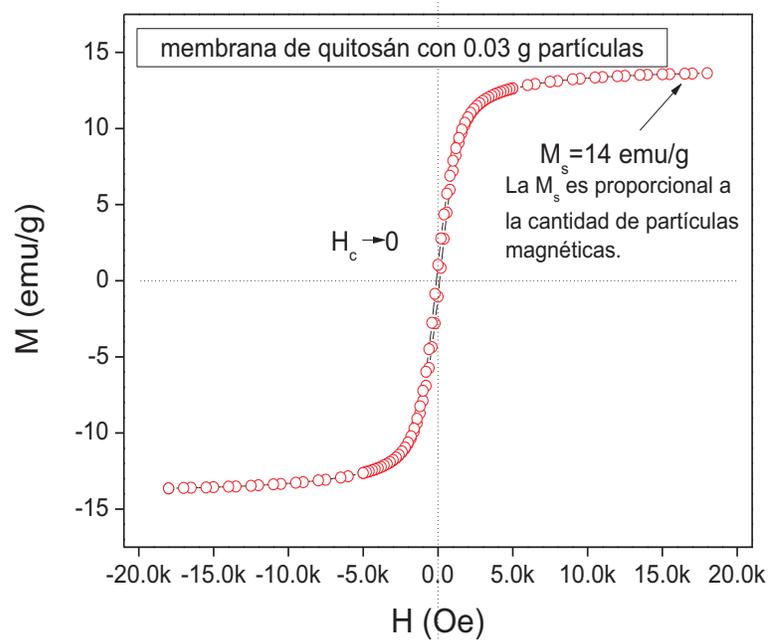


Figura 7.- Curva de histéresis de una membrana de quitosán con nanopartículas de magnetita.

El ciclo de histéresis magnético de la membrana de quitosán (figura 6) muestra un material paramagnético. La incorporación de partículas de magnetita transforma a la membrana en un material ferromagnético (figura 7). La magnetización es proporcional a la cantidad de magnetita incorporada en la membrana compuesta.

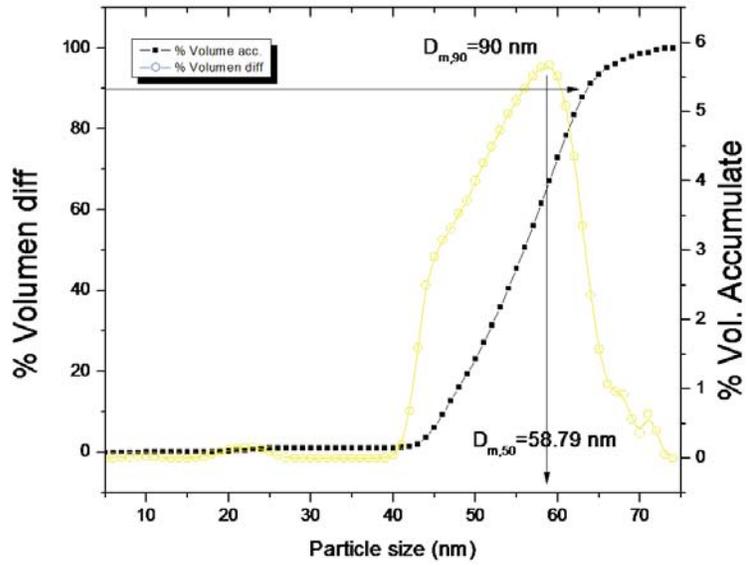


Figura 8. Distribución de tamaño de partícula de la magnetita.

Para determinar el tamaño de partícula del material magnético, se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 8, donde se determina que el material usado se encuentra en un rango de tamaño que le da la propiedad de ser un material nanométrico.

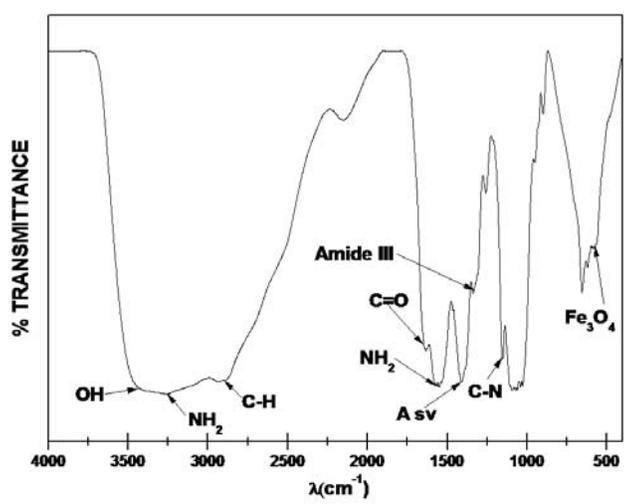


Figura 9. Espectroscopia IR de las muestras de quitosán-magnetita.

En el estudio de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, arrojó la gráfica que aquí se presenta, en donde se observan los picos característicos del quitosán, así como de la magnetita. Con ello se puede asimilar que el quitosán está encapsulando a las



partículas de magnetita, ya que los picos de cada uno de los dos compuestos se encuentran bien definidos.

También se realizó un estudio de la morfología del nanocompuesto, haciendo uso de imágenes de microscopía, como se muestra en la figura 10.

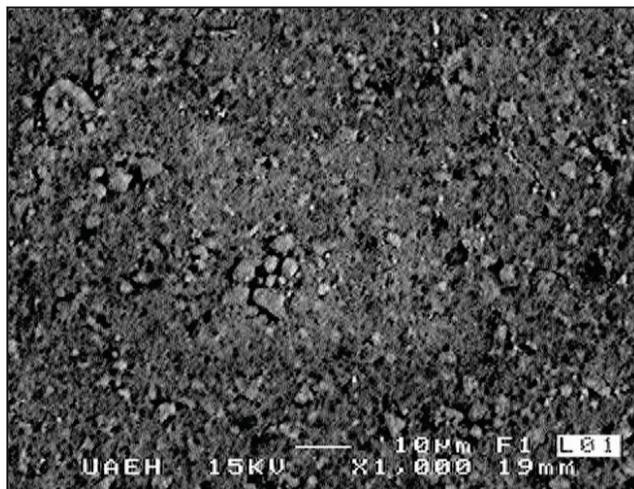


Figura 10. Caracterización de las membranas con nanopartículas magnéticas a 1000 aumentos.

A continuación se muestra una gráfica de viscosidad vs tiempo de una suspensión coloidal de quitosán con nanopartículas magnéticas. La solución de quitosán se encuentra al 1% en peso. Como se puede apreciar, el adicionar a la solución de quitosán las nanopartículas, la viscosidad desciende.

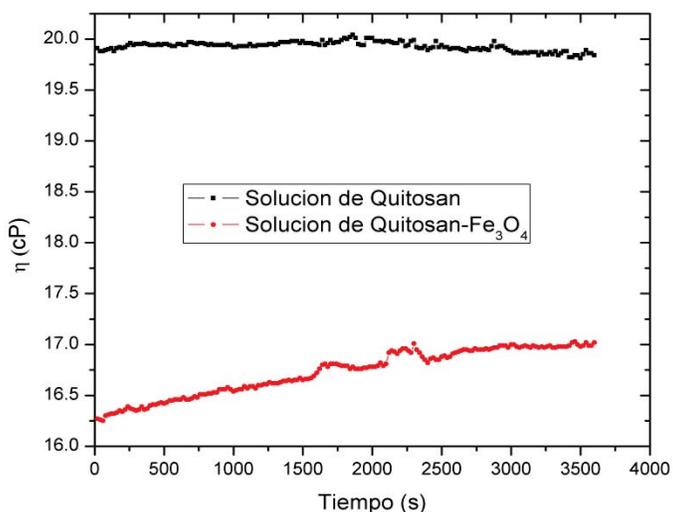


Figura 11. Caracterización de la reología de soluciones de quitosán puro y con partículas magnéticas, concentración de 1g de quitosán en 100 ml de ácido acético.



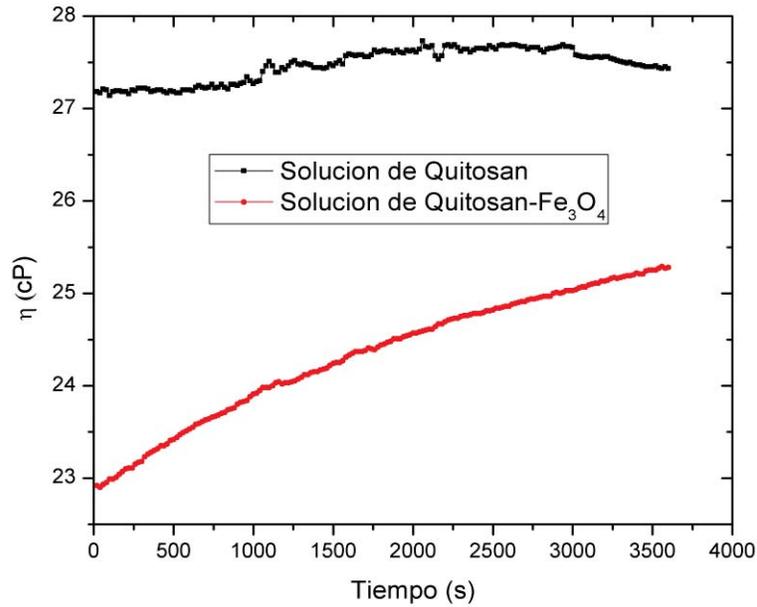


Figura 12. Caracterización de la reología de soluciones de quitosán puro y con partículas magnéticas, concentración de 2 g de quitosán en 100 ml de ácido acético.

## CONCLUSIONES

- El uso del baño de ultrasonico mejora en gran medida la dispersión de nanopartículas en la solución de quitosán.
- El potencial Z no varía significativamente entre las diferentes concentraciones de magnetita, sin embargo continúa presentando un valor positivo de Z, lo que indica que las nanopartículas se encuentran dispersas.
- La saturación magnética es proporcional a la cantidad de nanopartículas incorporadas a la membrana compuesta.
- Las muestras presentan propiedades magnéticas características de un material superparamagnético.

La concentración de quitosán es una variable que afecta directamente la estabilidad de las partículas.

## REFERENCIAS

- [1] G. Dodi, D. Hritcu, G. Lisa, M. I. Popa. *Chemical Eng. J.* 203 (2012) 130–141.
- [2] L. E. Udrea, D. Hritcu, M. I. Popa, O. Rotariu. *J. Magn. Mat.* 323 (2011) 7–13.
- [3] Gui-yin Li, Yu-ren Jiang, Ke-long Huang, Ping Ding, Jie Chen. *J. Alloys Comp.* 466 (2008) 451–456.



- [4] Roger Elliott. The story of magnetism. *PhysicaA* 2007; 384: 44–52.
- [5] J.M.D. Coey. Magnetism in future. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2001; 226-230: 2107-2112.
- [6] Mazo-Zuluaga Johan. Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita. *Revista EIA* 2011;16: 207-223.
- [7] Durdureanu-Angheluta, A. Dascalu, A. Fifere, A. Coroaba, L. Pricop, H. Chiriac, V. Tura, M. Pinteala, B.C. Simionescu. Progress in the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with amino groups on the surface. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2012; 324: 1679-1689.
- [8] M.E. Compeán-Jasso, Facundo Ruiz, J.R. Martínez, A. Herrera-Gómez. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials Letters* 2008; 62: 4248-4250.
- [9] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, GuangtianZou. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007; 309: 307-311.
- [10] Seung-Jun Lee, Jong-RyulJeong, Sung-Chul Shin, Jin-Chul Kim, Young-Hwan Chang, Yong-Min Chang, Jong-DukKim .Nanoparticles of magnetic ferric oxides encapsulated with poly(D,L latide-co-glycolide) and their applications to magnetic resonance imaging contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004; 272–276: 2432-2433.
- [11] M. Dash, F. Chiellini, R.M. Ottenbrite, E. Chiellini. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science* 2011; 36: 981–1014.
- [12] Juana M. Eloisa Becerra-Jiménez, Blanca Valdivia-Urdiales, Cristóbal N. Aguilar, José L. Martínez-Hernández, Juan C. Contreras-Esquivel, Cruz A. Cuellar Lozano. Quitosánfúngico: fuentes y propiedades. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila* 2011; 3: 24-32.
- [13] Florence Croisier, Christine Jérôme. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal* 2013; 49: 780-92.
- [14] V.R. Sinha, A.K. Singla, S. Wadhawan, R. Kaushik, R. Kumria, K. Bansal, S. Dhawan. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *International Journal of Pharmaceutics* 2004; 274: 1-33