

Papel magnético multifuncional: fabricación y caracterización de nanocompuestos de celulosa oxidada y magnetita

Luis Osvaldo J. García-Molina*, Elizabeth Reyes de la Cruz, Bertha Puentes-Urbina, Francisco Javier Enríquez-Medrano, Luis Alfonso García-Cerda

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, México. *Correo electrónico: losvaldo.garcia.d21@ciqa.edu.mx

Resumen: En este trabajo se presenta una metodología simple para la preparación de películas de papel magnético a partir de macrofibras de celulosa comerciales (MCF). El proceso comienza con la oxidación de las MCF mediada por (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO), lo que permite su posterior desfibrilación y uso como plantillas para promover la formación *in situ* de nanopartículas de magnetita, mediante coprecipitación química inversa. El resultado final es un papel magnético flexible, liviano y poroso, obtenido a través de un proceso simple de filtración, secado y compresión, que ofrece aplicaciones potenciales en tecnologías antifalsificación. Las propiedades estructurales y magnéticas del nanocompuesto se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Se demostró que las nanopartículas de magnetita, inmovilizadas en la red de nanofibras oxidadas, confieren propiedades superparamagnéticas, permitiendo la manipulación del material con un imán externo.

Introducción

Recientemente, los materiales biológicos nanoestructurados han inspirado la síntesis de materiales con propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y mecánicas ajustables, buscando reproducir algunas funciones naturales para la resolución de problemas tecnológicos(1).

Por su naturaleza renovable, biocompatibilidad, biodegradabilidad y la abundancia de sus fuentes, la nanocelulosa es considerada uno de los nanomateriales del futuro. Adicionalmente, la versatilidad que ofrece su química superficial para la funcionalización ha permitido adaptarle propiedades específicas, por ejemplo, para promover el crecimiento de diferentes nanopartículas metálicas, nanomateriales de carbono y/o estructuras metal-orgánicas. Particularmente, los materiales híbridos basados en magnetita-nanocelulosa son interesantes debido a sus aplicaciones potenciales en electrónica, medicina, energía, ecología, sensores de gas, biocatálisis y adsorción(2,3).

La oxidación mediada por (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) de nanofibras de celulosa (CNF) para formar nanofibras de celulosa oxidadas (TOCNF) ha ampliado el campo de acción de estos materiales al desintegrar las CNF en nanofibras cuasi individuales con un diámetro entre 5 y 10 nm, con baja cristalinidad, y con una combinación de grupos aldehído y carboxilo superficiales, responsables de su carga negativa que fomenta la repulsión entre las CNF y su posterior desfibrilación debido a sus fuertes conexiones entre fibras(4).

En este trabajo se reporta la preparación de películas de papel magnético mediante un proceso sencillo de filtración y compresión, después de utilizar las TOCNF liofilizadas como plantillas para el crecimiento *in situ* de nanopartículas de magnetita, mediante coprecipitación química inversa. Este tipo de materiales actualmente está siendo investigado para aplicaciones como papel magnético anti falsificación, membranas para altavoces, actuadores magnetoreceptivos, materiales flexibles de almacenamiento de datos, remediación de residuos tóxicos, filtración/purificación de membranas, entre otras(2,5).

Parte experimental

Materiales

El cloruro férrico hexahidratado, cloruro ferroso tetrahidratado, hidróxido de amonio, hipoclorito de sodio, bromuro de sodio, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y TLC Chemical Co. y se utilizaron sin purificación adicional. Las macrofibras de celulosa (MFC) fueron obtenidas de la empresa Exilva.

Oxidación vía TEMPO de la celulosa

Las TOCNF se obtuvieron modificando el método reportado por Isogai et al. (4). Para ello, 22.5 g de la celulosa microfibrilada, se dispersaron en 155 mL de agua desionizada. Posteriormente, esta dispersión se sometió a agitación mecánica a 500 rpm, a temperatura ambiente, para luego adicionar 0.0359 g de TEMPO (0.1 mmol) y 0.2305 g de NaBr (1 mmol). Enseguida, se añadieron, gota a gota, 12.8 mL de NaClO (12%), para iniciar la reacción, observando un cambio de color en la solución de blanquecina a amarillenta y un repentino aumento en el pH de la disolución, haciéndose básica. Después de esto, la reacción se mantuvo durante 130 minutos, ajustando el pH a 10.5 con la adición de NaOH (0.5 M).

Las fibras oxidadas con TEMPO se filtraron y dispersaron en agua (a una concentración de 2% en peso), ajustando el pH a 2-3 con el uso de HCl 0.1 M y se agitaron a 500 rpm durante 1 h. Finalmente, el material resultante se filtró y se lavó repetidas veces hasta que la solución filtrada fuese neutra. Una vez obtenidas las TOCNF, se dispersaron nuevamente en agua (a una concentración de 2% en peso) y se desfibrilaron utilizando un homogeneizador ultraturax, durante 10 minutos. El material obtenido, conocido como TOCNF, se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), potencial Z y titulación potenciométrica.

Preparación de las películas de papel magnético

Para la formación *in situ* de las partículas magnéticas de Fe_3O_4 se modificó la metodología previamente desarrollada en nuestro grupo de investigación (6). Para ello, considerando los porcentajes finales de 10 y 20% de Fe_3O_4 en el compósito, se prepararon soluciones de cloruro férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y cloruro ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), manteniendo constante las cantidades estequiométricas y la relación molar de $FeCl_3$: $FeCl_2$ de 2:1. Por otra parte, se añadió una solución de NH_4OH (11%) a la dispersión previa de TOCNF desfibriladas y se sometió a un calentamiento hasta 70 °C, alcanzada esta temperatura se añadió la solución de cationes gota a gota, manteniendo bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión formada se filtró y lavó con agua destilada en pequeñas porciones, para posteriormente comprimirlo hasta formar una película. Estos materiales se liofilizaron para obtener un material poroso, y se caracterizaron mediante XRD, TGA y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Resultados y discusión

Oxidación de las MFC vía TEMPO

Inicialmente, se llevó a cabo la oxidación vía TEMPO de las MFC comerciales para convertir los hidroxilos primarios del C_6 en carboxilos. Este método convierte regioselectivamente los grupos hidroxilo primarios en posición C_6 expuestos, de la unidad de glucosa, en carboxilatos a través de aldehídos (7). El uso de los agente oxidantes en cantidades catalíticas para la reacción sobre la celulosa, a pH 10-11, permite obtener un alto grado de cargas debido a la oxidación de la posición C_6 en carboxilatos aniónicos, lo que se traduce en una mejor dispersabilidad en agua aumentando las repulsiones electrostáticas(4).

Los valores crecientes de potencial zeta negativo de TOCNF (-85.9 mV) en comparación a las MFC Exilva (-57.9 mV), siguen la misma tendencia que sus cargas superficiales, sugiriendo una superficie

primaria C₆ más altamente convertida de hidroxilos a carboxilos.

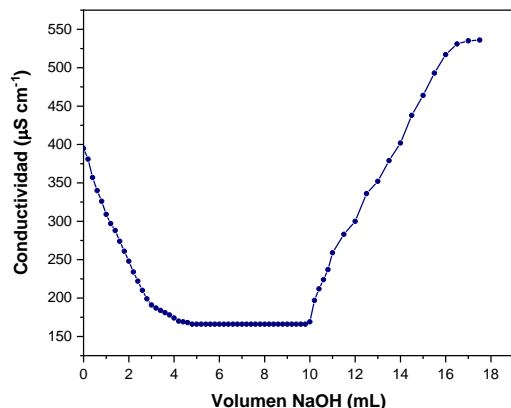


Figura 1. Titulación conductimétrica de las TOCNF.

Adicionalmente, las cargas negativas superficiales introducidas asociadas a estos grupos carboxilos se midieron por titulación conductimétrica cuyas curvas muestran un comportamiento parabólico (Fig. 1). En esta curva, la disminución inicial en la conductividad refleja la neutralización del NaOH con el HCl agregado. Tras su completa neutralización, la conductividad se estabiliza y el consumo de NaOH se asocia con el ácido carboxílico débil presente en la superficie de las fibras, permitiendo el cálculo, que, en este caso, sugirió 1 mmol de carboxilos C₆ por g de celulosa. Considerando que en condiciones ácidas (al añadir HCl), se protona cuantitativamente el grupo carboxilato como ácido carboxílico, la densidad de carga superficial calculada ($s = 1 \text{ mmol g}^{-1}$ TOCNF) representa todos los carboxilos superficiales, ya sea como grupos ácido o en forma de sales(4).

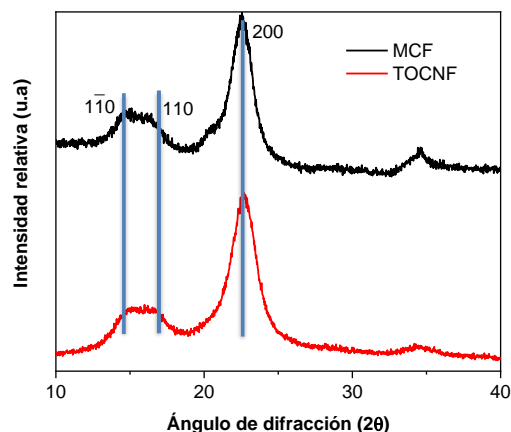


Figura 2. Difractograma de MCF y TOCNF.

Por otra parte, las TOCNF exhibieron la misma estructura cristalina las MCF iniciales, mostrando sus picos característicos en $2\theta = 14.7, 16.8$ y 22.7° los cuales se asignaron a los planos cristalinos (1-10), (110) y (200) de la celulosa monoclinica, respectivamente (Fig. 2). El índice de cristalinidad (I_{cr}) de MCF y TOCNF fue del 73.2%, similar a la celulosa de partida (76.6 %). Con los resultados de la densidad de superficie oxidada obtenida, esta similitud podría atribuirse a una desfibrilación incompleta (3).

Así mismo, la reacción de oxidación de las MCF se puede detectar mediante espectroscopía de infrarrojo. La Fig. 3 muestra los espectros FTIR de las muestras, donde pueden observarse, en general, las bandas de absorción características de sustratos celulósicos: amplias bandas en el intervalo de 3600 a 3300 cm^{-1} asignadas al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$, sobre 2900 cm^{-1} las bandas se asignan a los estiramientos de las cadenas hidrocarbonadas saturadas (C-H). Seguidamente, en la región de 1620 a 1460 cm^{-1} pueden observarse las deformaciones simétrica y asimétrica de los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{CH}_2$, en tanto que, la región comprendida entre los 1200 y 900 cm^{-1} presenta bandas que resultan de la combinación del estiramiento de los enlaces $-\text{C}-\text{H}$ ($\approx 920 \text{ cm}^{-1}$), $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ($\approx 990 \text{ cm}^{-1}$), $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ($\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$) y la deformación de los enlaces $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ($\approx 1070 \text{ cm}^{-1}$).

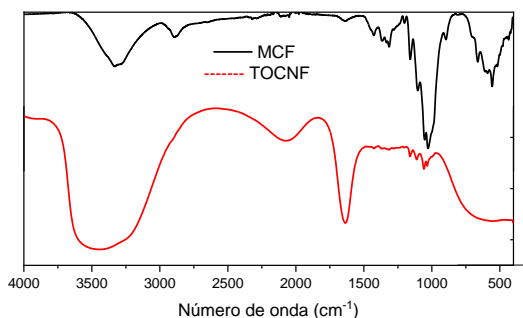


Figura 3. Espectro FTIR de MCF y TOCNF.

Sin embargo, después de la oxidación, se puede observar la aparición de una banda absorción aguda a 1638 cm^{-1} que se atribuye a los grupos carboxilato. Finalmente, la modificación espectral en la región de $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ es atribuible a una alteración de la organización cristalina de la celulosa debido al tratamiento con NaOH (8,9).

En otro sentido, el estudio del comportamiento térmico de las fibras (Fig. 4) mostró inicialmente a 100 °C , la pérdida de masa debida a la evaporación del agua. En el caso de las MCF, se reporta un alto contenido de agua en ellas (79.20%), en tanto que en las TOCNF solo fue de 4.92%. Después, se presenta una pérdida de masa más significativa debido a la descomposición de las fibras. La máxima pérdida de peso en MCF ocurre a 344.2 °C y para TOCNF a 349.3 °C , mostrando una estabilidad térmica creciente debida a la reacción de carboxilación(4).

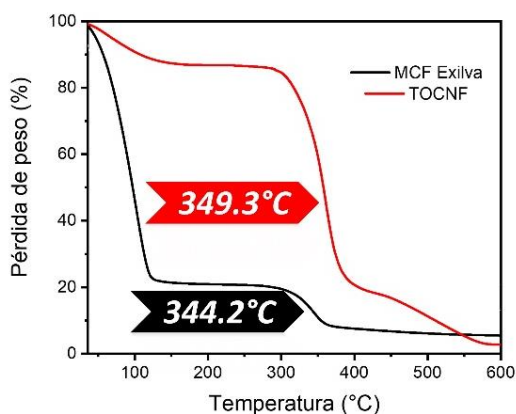


Figura 4. Curva termogravimétrica de las MCF y TOCNF.

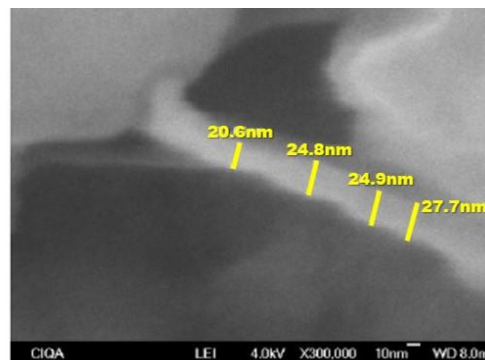


Figura 5. Micrografía SEM de TOCNF.

Después de la oxidación, la suspensión de TOCNF se desintegró fácilmente en una dispersión mediante un tratamiento de homogeneización a alta velocidad. Las TOCNF preparadas tienen aprox. 24.5 nm de diámetro y cientos de nanómetros de largo, como se observa en las micrografías de microscopía electrónica de barrido (Fig. 5).

Obtención de las placas de papel magnético

Las TOCNF decoradas con Fe_3O_4 se obtuvieron mediante la precipitación *in situ* del material magnético utilizando las TOCNF previamente desfibriladas como plantillas. La solución amarillenta de las sales metálicas se preparó a temperatura ambiente, y al añadirla a la suspensión básica con las TOCNF a 70 °C , se observó un cambio de color a marrón oscuro, característico de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

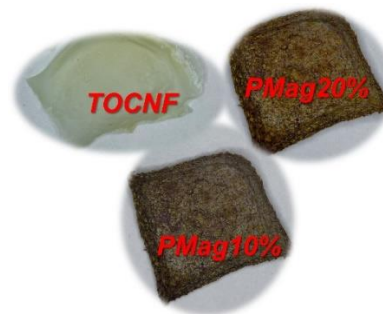


Figura 6. Películas obtenidas de TOCNF y PMag.

Posteriormente, se fabricó la película de papel magnético (*PMag*), mediante filtración al vacío del solvente y compresión (Fig. 6). Un paso final de secado y liofilización fijó las partículas magnéticas dentro de la red de fibras, proporcionando la porosidad necesaria(2,5).

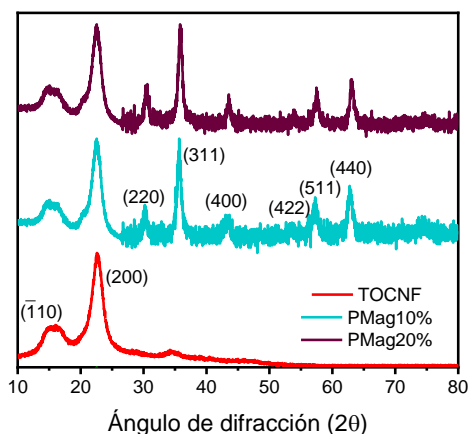


Figura 7. Difractograma de las TOCNF y el *PMag*.

Por otro lado, con relación a la estructura de los nanocompuestos, los datos de XRD presentados en la Fig. 7 revelan que las nanopartículas de magnetita cristalizan en una estructura cúbica del tipo espinela inversa. Las reflexiones observadas a 30.3, 35.6, 43.1, 53.7, 57.4 y 62.9°, correspondientes a los planos cristalinicos (220), (311), (400), (422), (511) y (440), coinciden con el patrón estándar de este material (JCPDS 19-0629). El análisis utilizando el método de Halder-Wagner sugiere que los tamaños de cristalita son de 7.5 y 8.6 nm para las nanopartículas en las películas de *PMag10%* y *PMag20%*, respectivamente.

Cabe destacar que, a pesar de los tratamientos aplicados, la estructura de la celulosa permanece intacta (4). Los Índices de cristalinidad (I_{cr}) obtenidos para *PMag10%* y *PMag20%* son: 71.4 y 70.3, respectivamente, y esta ligera disminución podría deberse a la penetración de nanopartículas de Fe_3O_4 en las cadenas de celulosa, promoviendo la ruptura de los enlaces de hidrógeno - hidroxilo entre cadenas (10).

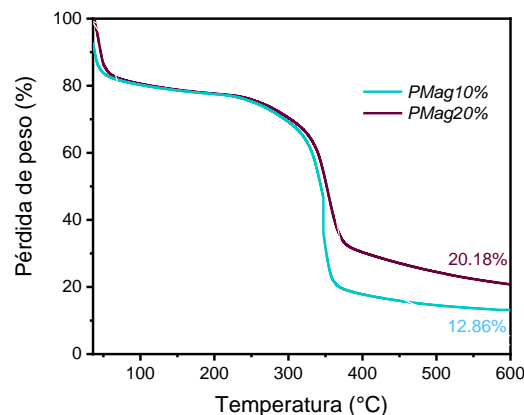


Figura 8. Termogramas de los *PMag*.

Para corroborar los porcentajes de nanopartículas magnéticas presentes en los *PMag*, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico. Los porcentajes de residuos finales observados en los termogramas de la Figura 8 (12.86 y 20.18%) permiten correlacionarlos de manera aproximada con el cálculo estequiométrico inicial para el contenido de partículas magnéticas, verificando que la precipitación *in situ* es cuantitativa.

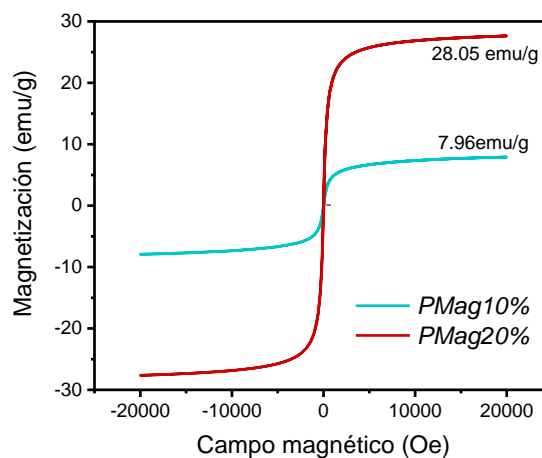


Figura 9. Curvas de histéresis de los *PMag*.

Las propiedades magnéticas de los *PMag* se investigaron utilizando VSM mediante la medición de su ciclo de histéresis a temperatura ambiente (Fig. 9). La magnetización de saturación de las películas fue de 7.96 y 28.05 emu/g para *PMag10%* y *PMag20%*, respectivamente. Estos valores

obtenidos son inferiores a los valores reportados para la magnetita en masa (59.82 emu/g), lo cual ya ha sido documentado previamente(6). Esta reducción se debe a la presencia de un material no magnético (TOCNF), que altera la anisotropía magnética de la superficie y provoca una mayor desorientación de los espines superficiales. A pesar de esto, las películas no mostraron histéresis magnética, exhibiendo un comportamiento superparamagnético.

Conclusiones

Se desarrolló un método simple para el crecimiento *in situ* de nanopartículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ utilizando las TOCNF como plantillas. Posteriormente, éstas pueden compactarse en una película de papel magnético flexible, poroso y liviano. En general, el papel magnético resultante mostró un comportamiento superparamagnético, permitiendo su manipulación con un imán externo. La combinación de las propiedades excepcionales de las fibras de celulosa, ecológicas y de bajo costo, con un procedimiento de fabricación relativamente simple, convierte este material en un excelente candidato para aplicaciones magneto-ópticas.

Agradecimientos

LOJGM agradece al CONACYT por el apoyo brindado mediante la beca de Doctorado #937187. A la Lic. María Guadalupe Méndez, Lic. Myrna Salinas, Lic. Jesús Cepeda y al Ing. Gilberto Hurtado por la caracterización de las muestras.

Referencias

1. Fratzl P. Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials? *J R Soc Interface*. 2007;4(15):637-642.
2. Olsson, R. T., Azizi Samir, M. A. S., Salazar-Alvarez, G., Belova, L., Ström, V., Berglund, L. A., ... & Gedde UW. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nat Nanotechnol*. 2010;5(8):584-8.
3. Janićjević, A., Pavlović, V. P.,

- Kovačević, D., Perić, M., Vlahović, B., Pavlović, V. B., & Filipović S. Structural characterization of nanocellulose/Fe₃O₄ hybrid nanomaterials. *Polymers (Basel)*. 2022;14(9):1819.
4. Zhou, Y., Saito, T., Bergström, L., & Isogai A. Acid-free preparation of cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation and subsequent cavitation. *Biomacromolecules*. 2018;19(2):633-9.
5. Li, Y., Zhu, H., Gu, H., Dai, H., Fang, Z., Weadock, N. J., & Hu L. Strong transparent magnetic nanopaper prepared by immobilization of Fe₃O₄ nanoparticles in a nanofibrillated cellulose network. *J Mater Chem A*. 2013;1(48):15278-83.
6. García-Molina Luis Osvaldo J., Enríquez-Medrano Francisco Javier G-CLA, Puentes-Urbina Bertha C-RJ. Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos magnéticos vía polimerización RAFT iniciada en la superficie. In: *Memorias del XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México 2022*. 2022. p. 58-63.
7. Iwamoto, S.; Isogai, A.; Iwata T. Structure and Mechanical Properties of Wet-Spun Fibers Made from Natural Cellulose Nanofibers. *Biomacromolecules*. 2011;12:831-83.
8. Liang, L., Bhagia, S., Li, M., Huang, C., & Ragauskas AJ. Cross-linked nanocellulosic materials and their applications. *ChemSusChem*. 2020;13(1):78-87.
9. Thomas, B., Raj, M. C., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez C. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chem Rev*. 2018;118(24):11575-11625.
10. Barud, H. S., Tercjak, A., Gutierrez, J., Viali, W. R., Nunes, E. S., Ribeiro, S. J. L., & Marques RFC. Biocellulose-based flexible magnetic paper. *J Appl Phys*. 2015;117(17).