

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO POROSO CARGADAS CON MAGNETITA

M. Puca<sup>1</sup>, E. Tacuri<sup>2</sup>, M. Hurtado<sup>3</sup>, M. Guerrero<sup>4</sup>, A. Figueroa<sup>5</sup>, N. Rojas<sup>6</sup>, J. Cjuno<sup>7</sup>, S.García<sup>8</sup>, R. G. Lopez<sup>9</sup>

### RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación en microemulsión inversa, las cuales fueron luego introducidas dentro de los poros de las nanopartículas de poliestireno. Las nanopartículas de poliestireno poroso fueron sintetizadas por polimerización heterogénea en semicontinuo, las cuales se emplearon como cobertura polimérica debido a su biocompatibilidad y bioestabilidad.

Mediante el análisis por difracción de rayos-X se pudo comprobar la estructura de la magnetita (unifásica), y estimar su diámetro promedio de 9 nm. Las nanopartículas de poliestireno cargadas con magnetita fueron preparadas en diferentes composiciones magnetita/polímero y se determinó mediante pruebas de magnetización que el momento magnético (emu/g) se incrementa al aumentar el contenido de magnetita en las partículas porosas.

**Palabras clave:** Magnetita, poliestireno, microemulsión inversa, porosidad, polimerización.

### STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF POROUS POLYSTYRENE NANOPARTICLES LOADED WITH MAGNETITE

### ABSTRACT

In this work the synthesis of magnetite nanoparticles by coprecipitation in inverse microemulsion, which were introduced inside the pores of the polystyrene nanoparticles is reported. The nanoparticles of porous polystyrene were synthesized by heterogeneous polymerization in semicontinuo, which were employed like cover polymeric due to their biocompatibility and biostability. Through the analysis by X-ray diffraction was verified the structure of the magnetite, and estimated its average diameter of 9 nm. The polystyrene nanoparticles loaded with magnetite were prepared in different compositions magnetite/polymer and were determined by the test of magnetization that the magnetic moment (emu/g) is increased when the content of magnetite in the porous of polystyrene nanoparticles is increased.

**Keywords:** Magnetite, polystyrene, inverse microemulsion, porosity, polymerization.

---

1 mpucap@hotmail.com; Dpto. Académico de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM  
2 etacuri1@hotmail.com; Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM  
3 amiguelito88@hotmail.com; Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM  
4 joc515@hotmail.com; Dpto. de Química Orgánica, FQIQ, UNMSM  
5 afft\_20@hotmail.com; Dpto. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM  
6 nrojasp@unmsm.edu.pe; Dpto. de Físicoquímica, FQIQ; UNMSM  
7 jcjuno@unmsm.edu.pe; Dpto. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM  
8 salgaren@hotmail.com; Centro de Enseñanza Técnica Industrial-CETI.  
9 glopez@ciqa.mx; Dpto. Procesos de Polimerización. Centro de Investigación en Química Aplicada-CIQA.

## I.- INTRODUCCIÓN

Actualmente las nanopartículas magnéticas han adquirido un gran interés debido a la gran variedad de aplicaciones como en el campo biomédico, ambiental, entre otros<sup>[1]</sup>. Entre las aplicaciones en la biomedicina se encuentra en el ámbito de la terapia para la destrucción de células cancerígenas mediante hipertermia, como agentes de contraste en imagen de resonancia magnética (RM)<sup>[2]</sup>, así como en la liberación de fármacos. Entre las nanopartículas magnéticas más empleadas tenemos a las partículas con núcleo magnético formadas por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por sus propiedades magnéticas, su alta biocompatibilidad y fácil biodegradación en el organismo.

Las nanopartículas de magnetita en ausencia de recubrimientos, muestran superficies hidrofóbicas que facilitan la formación de aglomerados entre ellas dando lugar a agregados de gran tamaño<sup>[3]</sup>. Aunque tengan propiedades superparamagnéticas debido a su menor tamaño, las partículas tienden a agregarse, especialmente en fluidos biológicos, debido a la presencia de sales y proteínas plasmáticas.

Estos agregados de nanopartículas magnéticas son incompatibles con su utilización en aplicaciones biomédicas, debido a la alta posibilidad de que se produzca una obstrucción de pequeños capilares.

Actualmente no hay un estudio acerca de la preparación de nanopartículas poliméricas porosas cargadas con nanopartículas de magnetita, por lo que mediante el presente estudio se logró sintetizar las nanopartículas de poliestireno poroso cargada con magnetita mediante un proceso de tres etapas: En la primera etapa se sintetizó las nanopartículas de poliestireno mediante polimerización heterogénea en semicontinuo, en la segunda etapa se sintetizó las nanopartículas de magnetita por precipitación en microemulsión inversa, y finalmente en la tercera etapa se dosificó lo obtenido en la segunda etapa en cantidades adecuadas sobre el

latex de poliestireno poroso obtenido en la primera etapa, y se evaluó sus propiedades magnéticas.

Por lo tanto, en el presente trabajo se obtuvieron nanopartículas de magnetita con cubierta polimérica la cual proporcionará una barrera física que previene la aglomeración de las partículas.

## II.- EXPERIMENTAL

Para la síntesis de las nanopartículas de poliestireno poroso se emplearon los siguientes reactivos: dodecilsulfato de sodio, persulfato de amonio, divinilbenceno, estireno y tolueno, con purezas  $\geq 98,5 \%$ ,  $99,99 \%$ ,  $80,0\%$ ,  $\geq 99,0 \%$  y  $99,0 \%$  respectivamente. Los monómeros fueron destilados a presión reducida y almacenados a  $4^\circ\text{C}$ .

Para la síntesis de las nanopartículas de magnetita se emplearon los siguientes reactivos: Las sales cloruro férrico y cloruro ferroso, con purezas  $\geq 98,0 \%$ , ácido clorhídrico al  $37,0\%$ , hidróxido de amonio al  $25,0 \%$ , bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), y tolueno. Todas las sustancias fueron suministrados por MERCK.

Se empleó agua tridestilada, desionizada y filtrada. El nitrógeno fue de grado UAP de Infra, purificado adicionalmente al pasarlo por una columna Oxiclear.

Para las reacciones de polimerización se vertió en un reactor de vidrio de 250 mL de tres bocas, una solución acuosa compuesta por 6 g de dodecilsulfato de sodio (SDS) y 89 g de agua. La mezcla se mantuvo en agitación mecánica de 450 rpm a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante una hora, asimismo se dosificó nitrógeno gaseoso para mantener un ambiente inerte. Luego, se agregó 0,352 g de persulfato de amonio (APS) (iniciador) y se dispersó por 5 minutos para luego inmediatamente dosificar mediante una bomba de jeringa modelo NE-300 Just Infusión, 34 g de una mezcla orgánica compuesta por estireno (monómero), divinilbenceno (DVB- agente entrecruzante) y tolueno (agente porógeno) con cantidades 4,42 , 17,68 y 11,9 g respectiva-

mente a un flujo de 0,15 g/min. Al finalizar la dosificación se dieron dos horas adicionales para completar la reacción.

Mediante esta técnica se obtuvo nanopartículas de poliestireno poroso con diámetros de partícula de 31 nm , diámetro de poro 8,4 nm y un porcentaje de porosidad de 0,32 %vol.

Para la síntesis de la magnetita por precipitación en microemulsión inversa, se preparó una microemulsión compuesta por 10 g de bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), 5 g de n- butanol (cosurfactante), 77 g de tolueno como la fase orgánica y la fase acuosa compuesta por 4 g de solución de  $FeCl_3$  al 24 %m/v y 4 g de solución de  $FeCl_2$  al 12 %m/v. La microemulsión inversa se mantuvo en agitación constante a 600 rpm a una temperatura de 70 °C en una atmósfera inerte de nitrógeno por 20 minutos, y luego se dosificó 2 g de solución de  $NH_4OH$  al 25% a un flujo de 1g/min.

La magnetita obtenida fue separada por imanación, decantación, filtración, y luego lavada con agua tridestilada filtrada para eliminar tensioactivo,  $Fe^{+3}$  y  $NH_4OH$  remanente y luego fueron secadas a 50 °C.

La cantidad de magnetita obtenida mediante esta técnica fué de 0,60 g para 100 g de microemulsión inversa.

Para la preparación de nanopartículas de poliestireno poroso cargadas con magnetita se prepararon dosificando un volumen adecuado de las nanopartículas de magnetita mantenidas en microemulsión inversa sobre el latex de poliestireno poroso con concentración de sólidos de 4 %, Mediante esta técnica se prepararon las nanopartículas de poliestireno poroso cargadas con magnetita con contenido de magnetita de 3 y 20%w/w aproximadamente.

Finalmente las nanopartículas de poliestireno cargadas con magnetita fueron separadas por filtración, lavadas con agua destilada y secadas a 50°C.

La estructura cristalográfica y la presencia de la magnetita fueron analizadas por difracción

de Rayos-X (DRX) empleando un difractor marca BRUKER, modelo D8-FOCUS. Generador de Rayos-X con voltaje de salida del tubo= 40 kV y corriente de salida del tubo= 40mA en un rango de medición de 10 a 80°C en la escala de  $2\theta$  .

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas fueron determinadas usando el Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV) modelo 6000 de Quantum Design, con un campo aplicado entre -20,0 a 20,0 kOe a temperatura ambiente.

Para comprobar que las nanopartículas han sido introducidas dentro de las nanopartículas de poliestireno poroso y que su estructura química no ha cambiado. Para ello, se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo Affinity-1 de Shimadzu.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Estructura - diámetro de partícula por difracción de Rayos\_X de la magnetita.

La estructura, tamaño y magnetismo de las nanopartículas de magnetita dependen del método de síntesis empleado. En este caso se sintetizó por precipitación en microemulsión inversa, las cuales se han comparado con las sintetizadas por el método convencional.

En la Tabla 1 se observa los resultados obtenidos por difracción de Rayos-X e indica presencia de una sola fase correspondiente a la magnetita tanto para las obtenidas por coprecipitación química (método convencional) y por precipitación en microemulsión inversa. Asimismo, en la Figura 1 se muestran los espectros de difracción de las magnetitas preparadas y en la Figura 1c se incluyen las barras que corresponden a un estándar de magnetita de una base de datos<sup>[4]</sup>. También mediante los difractogramas de la Figura 1a y 1b se estimó el tamaño de grano promedio de la magnetita, la cual fue calculado empleando la fórmula de Sherrer<sup>[5]</sup>

(ver ecuación 1), considerando el segundo pico principal ( $2\theta=62.7^\circ$ ) de los difractogramas.

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad (1)$$

Donde  $B$  es el ancho a mitad de la altura del pico más representativo de los difractogramas (Figura 1). Al graficar  $B \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ , se obtiene una recta con  $\eta$  como pendiente y  $\frac{0.9\lambda}{d}$  el intercepto. De acuerdo a la ecuación 1, se encontraron tamaños de granos de 9 nm para los obtenidos por microemulsión inversa siendo un tamaño más pequeño que los obtenidos por coprecipitación química (método convencional)

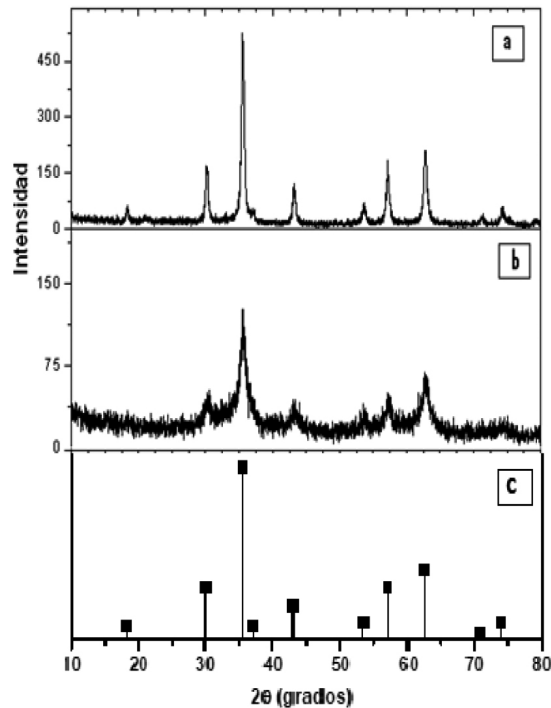


Figura N.º 1. Difractogramas de muestras de magnetita sintetizadas por Coprecipitación química (a), precipitación en microemulsión inversa (b) y estándar de magnetita (c).

Tabla N.º 1. La estructura cristalográfica, la fase presente y tamaño de grano de las nanopartículas de magnetita.

Muestra	Fases principales	Fórmula química	Tamaño de grano promedio (nm)
Coprecipitación química	Magnetita	$Fe_3O_4$	17
Micromulsión inversa	Magnetita	$Fe_3O_4$	9

### 3.2 Espectroscopia de Infrarrojo.

Las muestras sólidas sintetizadas fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo

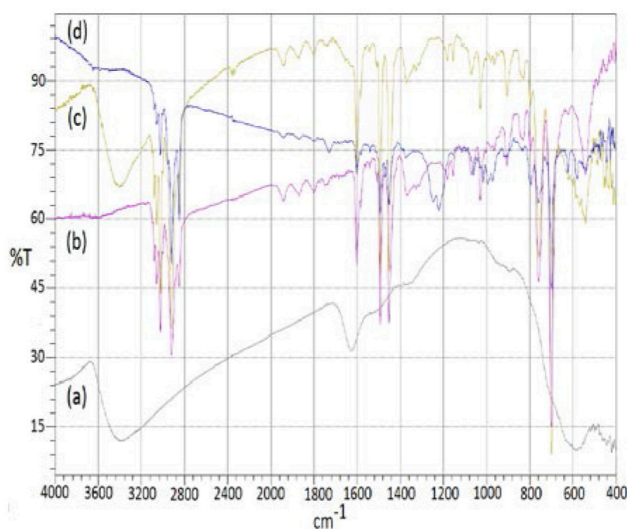
con el objeto de determinar posibles interacciones entre las partículas de magnetita y las cadenas poliméricas. Para esto se compararon los espectros tomados para la

magnetita pura (obtenida por precipitación en microemulsión inversa), otra del poliestireno poroso, así como de las nanopartículas de poliestireno cargada con 3 y 20%w/w de magnetita.

En la Figura 2(a) se observa en el espectro de la magnetita pura una gran banda típica de este compuesto en  $580\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión Fe-O. Además la presencia de una banda ancha en  $3439\text{ cm}^{-1}$  y una más pequeña en  $1629\text{ cm}^{-1}$ , debida probablemente a la vibración de flexión H-O-H, muestran que posiblemente las partículas de magnetita han fisisorbido agua en su superficie. La banda en forma de hombro a  $1421\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación del OH.

En la Figura 2(b) se muestra el espectro de infrarrojo para nanopartículas de poliestireno cargada con un contenido de magnetita de 3%w/w (MGPS1), y se puede apreciar la banda característica a  $580\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión del enlace Fe-O.

intensa a  $580\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Fe-O, así como, una banda intensa alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$ , siendo bandas características de la magnetita pura. También, en los espectros de la Las Figuras 2(b) y 2(c) se presentan los espectros que corresponde a las nanopartículas de poliestireno cargadas con 3 y 20% de magnetita, en las que se aprecian cambios en la región entre  $900$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  debido a la interacción de enlaces simples, mientras a mayores de  $1500\text{ cm}^{-1}$  no se mostraron cambios importantes en las bandas de vibración. Las interacciones producidas en el intervalo  $900$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  indicarían que al introducirse la magnetita dentro de los poros de las nanopartículas de poliestireno, los metilenos presentes en las cadenas entrecruzadas del poliestireno han interactuado con la magnetita, pero no evidencia formación de otros compuestos, es decir no hubo variación de la estructura química de la magnetita. En la Figura 2(d) se observa en el espectro característico para el poliestireno poroso puro, la banda de vibración asimétrica a  $2924\text{ cm}^{-1}$  del metileno



**Figura N.º 2.** Espectros de Infrarrojo para la magnetita pura obtenido por precipitación en microemulsión inversa (a), nanopartículas de poliestireno poroso cargada con un contenido de 3%w/w de magnetita (b), nanopartículas de poliestireno poroso cargada con un contenido de magnetita de 20%w/w (c) y nanopartículas de poliestireno poroso (d).

En la Figura 2(c) se muestra el espectro de infrarrojo para las nanopartículas de poliestireno con un contenido de 20 %w/w de magnetita, donde se aprecia la banda

$-\text{CH}_2$ , la banda de vibración simétrica  $-\text{CH}_2$  a  $2874\text{ cm}^{-1}$  del grupo metileno saturado, mientras que la banda de vibración a  $3090\text{ cm}^{-1}$  es debido a las tensiones  $=\text{C-H}$  del anillo

aromático. También se aprecia una banda de vibración fuerte a los 1600 cm<sup>-1</sup> debido a la presencia de vibraciones de tensiones entre C=C del anillo aromático. Se observa cuatro bandas muy débiles típicas en la zona de armónicos entre 2000 y 1667 cm<sup>-1</sup>, así mismo muestra una correlación espectro-estructura de monosustitución del anillo bencénico en esta región.

### 3.3. Magnetometría de muestra vibrante

Se empleó la técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV) a temperatura ambiente para determinar la magnetización y coercitividad de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.

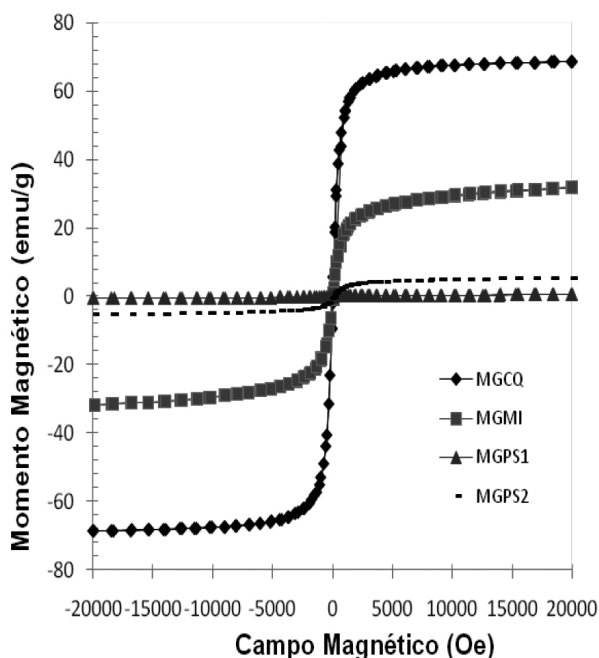
En la Figura 3 se muestra la curvas de magnetización a temperatura ambiente de las nanopartículas de magnetita pura por el método convencional (MGCQ), por precipitación en microemulsión inversa (MGMI) y de las partículas de poliestireno poroso cargada con un contenido de 3 y 20%w/w de magnetita, en todos los casos se presenta un comportamiento superparamagnético, debido al pequeño tamaño de partícula menores de 17 nm y a la formación de monodominios. Así mismo, la magnetización fue 68,59 emu/g al máximo campo magnético aplicado (20 kOe) para la magnetita obtenida por el método convencional, mientras que para la magnetita obtenida por precipitación en microemulsión inversa tuvo un valor de 31,82 emu/g siendo este valor menor que el obtenido por el método convencional, esto puede ser debido al tamaño de partícula más pequeños. Según los resultados obte-

nidos queda demostrado que los valores de magnetización disminuyen al disminuir el diámetro de partícula de la magnetita. Ninguna de las curvas en la Figura 3 muestran saturación magnética arriba de 20 kOe, esto se debe a la dificultad para alinear el momento magnético en la dirección del campo magnético aplicado experimentado por los átomos de superficie, la cual corresponde a una fracción considerable de los átomos totales en partículas muy pequeñas<sup>[6]</sup>. También se obtuvo bajos valores de magnetización remanente y coercitividad de las nanopartículas de magnetita. Se obtuvo valores en magnetización remanente y coercitividad de 1,405 emu/g y 12,54 Oe respectivamente para la magnetita preparada por el método convencional (MGCQ), mientras que se obtuvieron valores de magnetización remanente y campo de coercitividad de 0,193 emu/g y 7,15 Oe respectivamente para la magnetita obtenida por precipitación en microemulsión inversa. Los valores muy bajos se atribuye al comportamiento superparamagnético. Generalmente, para la magnetita se estima valores de saturación magnética alrededor de 80 emu/g, valores obtenidos por Liu et. al<sup>[7]</sup>.

Las propiedades magnéticas están definidas por el tamaño, la superficie y la estructura cristalina de las partículas, el haberse obtenido menor momento magnético (emu/g) en las nanopartículas de magnetita más pequeñas ≈ 9 nm, puede atribuirse a una posible alteración del entramado tridimensional ya que los defectos estructurales y el tamaño finito dan lugar a diferentes valores de magnetización<sup>[8]</sup>.

**Tabla N.º 2.** Resultados de la caracterización magnética de las nanopartículas de magnetita obtenida por coprecipitación química (MGCQ), precipitación en microemulsión inversa (MGMI), nanopartículas de poliestireno cargadas con 20%w/w de magnetita (MGPS2) y 3% de magnetita (MGPS1).

Muestra	Magnetización (emu/g)	Magnetización remanente (emu/g)	Coercitividad (Oe)
MGCQ	68,59	1,405	12,54
MGMI	31,82	0,193	7,15
MGPS2	5,37	0,044	14,67
MGPS1	0,39	0,013	23,53



**Figura N.º 3.** Curva de magnetización de la magnetita por coprecipitación química (MGCQ), precipitación en microemulsión inversa (MGMI), de las nanopartículas de poliestireno cargadas con 3%w/w de magnetita (MGPS1) y con 20% de magnetita (MGPS2).

En la curva de magnetización para las nanopartículas de poliestireno poroso cargadas con 3%w/w de magnetita (MGPS1) y 20 %w/w de magnetita (MGPS2) presentaron magnetizaciones de 0,39 y 5,37 emu/g respectivamente, magnetizaciones remanentes de 0,013 y 0,044 emu/g respectivamente. Se observa que la magnetización aumenta al incrementar el contenido de magnetita en las nanopartículas porosas.

#### IV. CONCLUSIONES

Las reacciones de precipitación llevado a cabo en microemulsiones inversas permiten obtener nanopartículas magnéticas,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de diámetro promedio de 9 nm. Mediante el análisis de difracción de Rayos-X se demostró que la nanopartícula obtenida fue magnetita pura y por magnetometría de muestra vibrante (MMV) a temperatura ambiente se evidenció un comportamiento superparamagnético, lo cual se debe a su diámetro de partícula muy pequeño.

También se puede inferir que hay una relación directa entre la magnetización y el tamaño de partícula de la magnetita.

Además se observó que la magnetización aumenta al incrementar el contenido de magnetita en las nanopartículas porosas.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Investigación en Química Aplicada-CIQA (Saltillo – México), y al Consejo Superior de Investigaciones (CSI) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ramos, M. y Castillo, C. Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas, Ideas@ CONCYTEG, 2011, 6 (72): 629-646. ISBN 978-607-8164-02-8.
- [2] Corot, C., et al. Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews*; 2006, 58: 1471-1504.
- [3] Lu, A. H., Salabas E. L. y Schuth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and ap-

- plication, *Angew Chem Int,Ed Engl.*; 2007, 46(8): 1222-1244.
- [4] JCPDS. International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA;1989, 19: 629
- [5] Suryanarayana C. *Progress in Material Science*; 2001, 146: 1-184.
- [6] Kodama, R. H. *Magnetic nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 1999, 200(1): 359-372.
- [7] LiuX., HuQ., FangZ., ZhangX., and Zhang B., *Magnetic chitosan nano-composites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal*, *Langmuir*; 2009, 25(1): 3-8.
- [8] Di Marco M., Port M., Couvreur P., Dubernet C., Ballirano P., Sadun C. *Structural Characterization of ultrasmallsuperparamagnetic iron oxide (USPIO) particles in aqueous suspension by energy dispersive X-ray diffraction (EDXD)* *J Am ChemSoc*; 2006, 128: 10054-10059