

DESARROLLO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE MAGNETITA/ POLIANILINA TIPO NÚCLEO-CORAZA

Claudia Hernández, Jorge Olmedo, Bárbara Farías, Francisco Pérez, Alejandro Vega, Rurik Farías Armando Zaragoza

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih., México
E-mail: claudia.hernandez@cimav.edu.mx*

Resumen.

Actualmente, para el desarrollo de nuevos materiales la polianilina (PAni) ha sido ampliamente estudiada, reconociéndosele una amplia gama de aplicaciones tanto en la industria eléctrica como electrónica, así como también la posibilidad de uso en recubrimientos para la protección contra la corrosión de superficies metálicas sin efectos medioambientales adversos. La idea primordial de formar un compuesto es integrar varios componentes de diferentes materiales y sus propiedades y formar un solo material. De este modo, se controlan las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de materiales compuestos. El material nano-compuesto en este caso polímero-magnético, representa a una clase de los materiales funcionales donde las nanopartículas magnéticas están embebidas en matrices de polímeros. Estos nano-compuestos tienen un enorme potencial en diferentes aplicaciones en separaciones celulares, inmunoensayo enzimático, dispositivos electromagnéticos. En la presente investigación se desarrollo la síntesis y caracterización de compuestos de Magnetita (Fe_3O_4) / polianilina con microestructura tipo núcleo-coraza, se sintetizaron usando un surfactante reactivo para optimizar la dispersión de la magnetita y como monómero para la formación de polianilina en la superficie de las nanopartículas. La incorporación de la polianilina en las partículas magnéticas y la morfología tipo núcleo-coraza se evidencio por microscopía electrónica de transmisión. La electroactividad se analizó por voltametría cíclica observándose los diferentes momentos de oxidación de la polianilina, La conductividad eléctrica fue evaluada por la técnica de cuatro puntas lográndose valores del rango de semiconductores, la descomposición térmica por análisis termogravimétrico (TGA) además se mostro el comportamiento magnético de la magnetita y el material compuesto observándose cambios en la magnetización (σ_r) e (histéresis) H_c .

1. Introducción

Hoy en día se conocen más de cien polímeros capaces de conducir la corriente eléctrica, entre los más estudiados se encuentran la polianilina (PANI) y el polipirrol (PPy), poliuretano (PU), poliacetileno. La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores de mayor interés debido a su estabilidad química y su alta conductividad. Una ventaja importante es que puede ser mezclada con diferentes polímeros sin que se produzca una

degradación, la conductividad del material resultante es aportada por la PANI y la procesabilidad y /o resistencia mecánica la aporta el polímero dieléctrico. Los procesos de síntesis de la PANI son en general sencillos y es posible obtenerla por oxidación de anilina con persulfato de amonio en un medio de ácido sulfúrico, sin embargo la vía química de síntesis implica también la obtención de subproductos y la generación de desechos químicos[1] [2]. Para mejorar el comportamiento térmico y la procesabilidad de la PANI se han desarrollado diferentes metodologías con dopantes tales como el ácido dodecilsulfónico (DBSA). Utilizando este dopante incrementan la procesabilidad y estabilidad de las partículas de PANI, simplificando al mismo tiempo, el proceso de preparación sin necesidad de utilizar otro dopante. Con esta metodología, se obtiene polianilina conductiva con un alto potencial en aplicaciones tanto a nivel científico como tecnológico[3]. Actualmente la importancia de un material compuesto y nanocompuesto para la ingeniería radica en que dos o más materiales distintos se combinen para formar un material compuesto cuyas propiedades sean superiores, o de algún modo más importantes que la de sus componentes. Las propiedades de transporte de la magnetita Fe_3O_4 se han investigado ampliamente ya que es uno de los materiales semimetálicos con posibles aplicaciones en espintrónica. En general, se considera que el comportamiento en lo que respecta al magnetotransporte depende fuertemente de las propiedades eléctricas y de la microestructura. Desde hace unos años, se comenzaron a evaluar las propiedades de materiales compuestos. Un material compuesto “eléctrico-magnético” original requiere alta conductividad eléctrica, elevada fuerza coercitiva, buenas características de absorción y reflexión en un amplio rango de frecuencia en el que se lo pueda emplear y buena procesabilidad[4]. Por ello son verdaderamente útiles para potenciales aplicaciones como en dispositivos electroquímicos, sensores, absorbentes de microondas, etc. Los materiales compuestos de polímeros-ferritas han sido ampliamente estudiados, para ser empleados en dispositivos electrónicos como absorbentes de ondas, cerámicos capacitores y actuadores multicapas y componentes laminares. La polianilina (PANI) es un polímero conductor en su forma “emeraldine”, cuando forma una sal al estar convenientemente dopada por un ácido[5][6]. En este trabajo hemos presentado las propiedades estructurales de la magnetita rodeada en la superficie con polianilina también se investigo el proceso de recubrir a la partícula de magnetita, su comportamiento en la conductividad, electroactividad propiedades magnéticas y térmicas de los nanocompuestos $Fe_3O_4/PANI$.

2. Sección Experimental

2.1 Materiales

Nanopartículas de ferrita (Fe_3O_4). Anilina (Sigma-Aldrich), ácido dodecilsulfónico (Aldrich Co.), persulfato de amonio (Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (J.T. Baker), alcohol etílico (Golden Bell) y agua destilada.

2.2 Síntesis del material compuesto tipo núcleo-coraza

Como inicio se colocó 1 g de nanopartículas y 0.5 g de sal de anilina se adicionaron en un recipiente de vidrio al cual se le vertieron 40 mL de agua destilada. El sistema se homogenizó con la ayuda de la sonda sonificadora (tiempo de 3 min con pulsos de 2 s encendido y 2 s apagado, con amplificación del 70%). En seguida, se dejó el sistema por 8 h a 50°C con agitación magnética. Al día siguiente, el sistema se dejó enfriar a condiciones del laboratorio. Transcurrido el tiempo se adicionó gota a gota a la dispersión una solución acuosa de persulfato de amonio (APS) correspondiente a una relación molar de 1:1.2 (DBS-An :APS). Una vez que el agente oxidante se agregó, se transfirió el sistema de reacción a un refrigerador para terminar la polimerización oxidativa a condiciones de -2 °C durante 24 h. Posteriormente, se precipitó con alcohol etílico y se recuperó el sólido por filtración. Ya evaporado el solvente de los materiales desarrollados se forman polvos finos de color verde oxidado.

3. Caracterización

Microscopía electrónica de barrido en modo transmisión (STEM), se realizó en un microscopio de campo de emisión de electrones (JSM-7401F; JEOL) a 25.0 kV. Para la preparación de las muestras, se dispersaron tres gotas de látex en 10 mL de agua destilada. Posteriormente, las gotas de las disoluciones se colocan en una rejilla de cobre, dejando secar entre gota y gota a temperatura ambiente. Los materiales logrados se caracterizaron por voltametría cíclica (CV) con un analizador potenciostato-galvanostato (modelo 1260 y 1287, Solartron). El software CorrView 2 se usó para visualizar los gráficos. Las mediciones electroquímicas se realizaron en un arreglo de celda de tres electrodos estándar a temperatura ambiente, empleando un contra electrodo de Platino (área = 0,03 cm²), como electrodo de referencia Ag / AgCl / saturado KCl, el electrodo de trabajo fue un cilindro de teflón empacado de pasta de carbono, con un alambre de cobre insertado a través de un extremo del cilindro. La muestra de material compuesto se mezcló con poca agua y se obtuvo una mezcla homogénea con aspecto pastoso esta se depositó en el extremo del alambre de cobre. Como electrolito se maneja una solución de 0,1 M de ácido sulfúrico (H₂SO₄), los voltamogramas se corrieron a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹, con un barrido de potencial en un rango de -1 a +1.4 V. Las mediciones magnéticas se realizaron a temperatura ambiente usando un magnetómetro (Versa Lab Crio libre VSM, Quantum Design) con el máximo campo aplicado H_{max} = 20 kOe. Para la evaluación de conductividad se prepararon probetas cilíndricas con los materiales obtenidos teniendo un diámetro de 1.2 cm y de espesor aproximado de 0.08 cm con un peso cercano a 0.2g para cada pastilla. Para la conductividad se empleó el sistema de 4 puntas se adaptado a un equipo multímetro de banco marca agilent donde por un circuito se hace circular la corriente (circuito exterior). Y por el otro circuito se mide el voltaje (circuito interior)[7]. La estabilidad térmica de los materiales nanocompuestos se caracterizó utilizando un

analizador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments). Las valoraciones se llevaron a cabo bajo en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4. Resultados y Discusión

4.1 Recubrimiento de las partículas de magnetita con PANi

La polianilina obtenida a partir de la sal de anilina se observa en forma de aglomeraciones de partículas semiesféricas y alargada con dimensiones variables como se observa en la *Figura 1-(a)*. En el caso de los nanocompuestos núcleo-coraza se puede notar que el recubrimiento de PANi se desarrolló efectivamente sobre la superficie de las partículas de magnetita visto en la *Figura 1-(b)*, apreciándose la polianilina como la fase más oscura o continua que cubre a las partículas. Por otro lado, la presencia de una fase separada de PANi no se observó en los nanocompuestos tipo núcleo-coraza, lo que sugiere que la mayoría del polímero se depositó sobre las partículas inorgánicas de Fe_3O_4 .

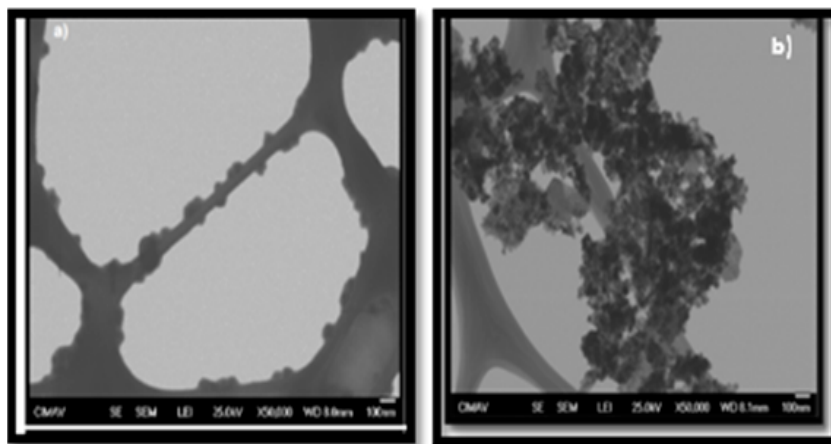


Figura 1. Micrografías de STEM. a) PANi, b) Magnetita / PANi.

4.2 Voltametría Cíclica

Esta técnica fue empleada para observar el comportamiento electroactivo de la polianilina, magnetita y de la magnetita/PANI. En la *Figura 2*, se muestran los voltamogramas de los diferentes materiales y del material compuesto, registrados con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , en solución acuosa 0.1 M de H_2SO_4 , con una ventana de potencial: -1 a 1.4 V por 10 ciclos. La información resultante por esta caracterización nos demostró que para el caso del PANi y magnetita /PANI se registró electro- actividad por la buena interacción química en la superficie de las partículas inorgánicas del PANi. Para el caso de la magnetita no presento ningún resultado de electroactividad por la naturaleza del material. En general,

los voltamogramas mostraron dos picos de oxidación (anódico) y un pico de reducción (catódico) que corresponden, respectivamente, a los diferentes estados de la Pani, la leucoemeraldina / emeraldina y transiciones redox emeraldina / pernigranilina.

El primer pico de oxidación, a 200 mV, se atribuyó a la oxidación de la polianilina (leucoemeraldina). El segundo pico de oxidación, a 600 mV, se cargó a la oxidación de los cationes del radical (emeraldina sal) a pernigranilina, seguido por el intercambio de protones, y viceversa para la reducción de sus picos correspondientes. El pico catódico, a 300 mV, representa la formación de benzoquinona (pernigranilina) pasa a un estado no conductivo.

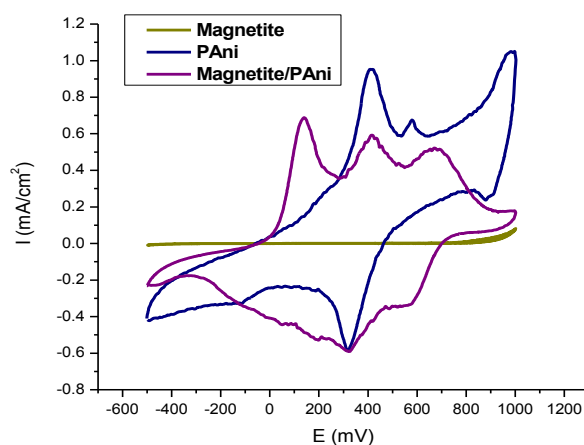


Figura 2. Voltametría cíclica.

4.4 Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico fue empleado para comprobar la estabilidad que le proporciona la magnetita al material compuesto desarrollado recubierto con PANi. La descomposición de la cadena principal de la PANi se observa en el intervalo de 300 a 630 °C. La magnetita al ser recubierta con la PANi presenta una descomposición del 50% en peso, en el mismo intervalo, indicando que el núcleo del compuesto es magnetita y la coraza PANi debido a que primeramente se descompone la parte orgánica con un 50%, quedando un residuo, producto del núcleo (magnetita) el cual su temperatura de descomposición es más alta debido a que es un material inorgánico. También a partir de este análisis podemos establecer que la relación en porcentaje en peso de la magnetita y PANi es de aproximadamente 1:1.

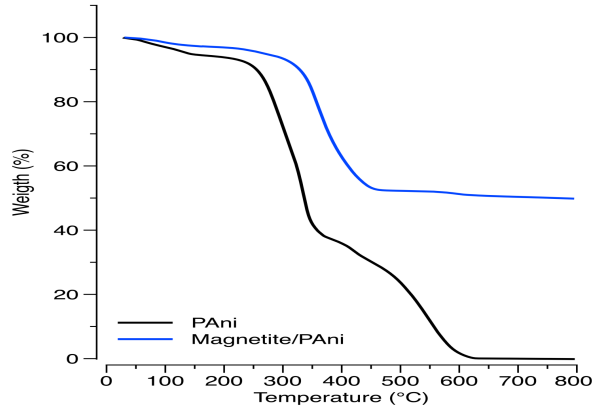


Figura 3. Resultados de TGA. PAni y Magnetita / PAni.

4.3 Propiedades Magnéticas

El comportamiento magnético de la magnetita y magnetita/ PAni se muestra figura 4. Para la magnetita pura su resultado se atribuyo a un resultado característico por un material superparamagnético, sin embargo mostro valores bajos de remanencia magnética (58 emu/g) esto comparado con lo reportado para una magnetita comercial (84.5emu g⁻¹), con base a la literatura este decremento dependió de la cristalinidad del material y al tamaño de las partículas de magnetita producto de su síntesis[4] [8]. Por otro lado para la Fe₃O₄/PAni núcleo-coraza del material compuesto, la reducción en la remanencia magnética se atribuye a la reducción de la masa magnética proveniente de la PAni por lo tanto no está contribuyendo a los valores de magnetización, debido a que el diámetro límite para el comportamiento superparamagnético en Fe₃O₄ es 20 nm total de la partícula pura y al ser recubierta el tamaño del cristal fue de 36 nm. Los valores más bajos para σ y Hc observados en el material Fe₃O₄/PAni núcleo-coraza se pueden atribuir al incremento en la interacción magnética dipolar por una mayor separación entre las nanopartículas de Fe₃O₄ y la coraza de la PAni [9].

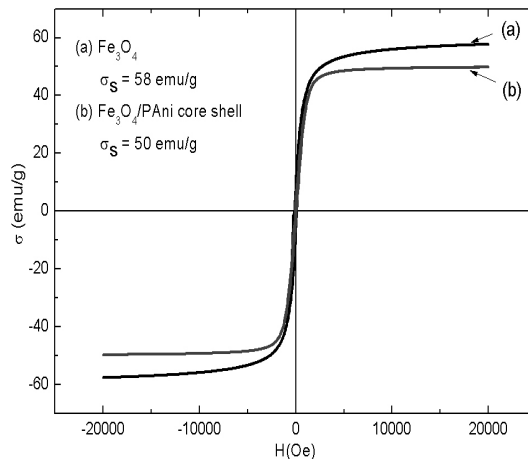


Figura 4. Comportamiento Magnético.

4.4 Conductividad.

Las mediciones para determinar la conductividad se llevaron a cabo para la PANi pura, magnetita y en magnetita/PAni tipo núcleo coraza. Para cumplir esta medición se desarrollaron pastillas cilíndricas y se llevo a cabo como procedimiento una medición en cuatro puntos indicando las siguientes conductividades como se muestra en la *Tabla 1*. Como era esperado, debido a la naturaleza del núcleo de magnetita no presenta conductividad en comparación con la obtenida para PANi y nanocompuesto. Estos valores se encuentran en el intervalo de los materiales semiconductores.

Muestra	Conductividad (S/cm ⁻¹)
PAni	3.08E-1
Fe ₃ O ₄	-----
Fe ₃ O ₄ / PANi	3.51E-03

Tabla 1. Resultados de Conductividad.

5. Conclusiones

Las nanopartículas de magnetita presentaron un tamaño de cristal de 36nm producto de la síntesis en sus propiedades magnéticas su comportamiento resulto ferrimagnético propio de un material paramagnético alcanzando una magnetización de saturación de 58 emu g⁻¹. Para el material magnetita (núcleo)/PANi(coraza) en las propiedades magnéticas adquiridas tienen valores más bajos de masa magnética por la incorporación de la PANi ya que no es material magnético sin dejar de lado que esto no le quita en ningún momento las propiedades naturales magnéticas a la Fe₃O₄ relacionado directamente con las interacciones dipolares magnéticas provocando una mayor separación entre las nanopartículas. Por otro lado fue muy interesante tomar la ventaja de la funcionalidad dual de surfactante-monómero (surfamero) DBS-AN y lograr su aplicación en el desarrollo de un recubrimiento de la PANi sobre las nanopartículas de magnetita formando un material con microestructura tipo núcleo-cáscara corroborado por lo observado en microscopia electrónica de transmisión así como la estabilidad térmica por análisis termogravimétrico. Este material desarrollado magnetita/PAni también mostró respuesta electroquímica que indica que la PANi está reaccionando en la superficie de las partículas.

6. Agradecimientos

Los autores damos las gracias al proyecto PROMEP realizado en colaboración por estas tres instituciones UACJ-CIMAV-UAEM. Al Dr. Enrique Viguera, Dr. Sergio Flores, C. Brenda Molina, Dr. José Elizalde. También queremos dar las gracias al Laboratorio

Nacional de Nanotecnología en especial al I.Q. Wilber Antúnez, al M.C Carlos Ornelas, M.C Daniel Lardizábal, muy en especial al Laboratorio de Química de Polímeros en CIMAV, por su excelente colaboración en esta investigación.

7. Referencias

- [1] R. ECHEVERRIA, M. C. MIRAS, and C. BARBERO, “SINTESIS Y PROPIEDADES DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE POLIANILINA Y POLÍMEROS DIELECTRICOS,” *JORNADAS SAM/CONAMET/SIMPOSIO Mater.*, pp. 874–877, 2003.
- [2] A. Baeza, “POLIMEROS CONDUCTORES INTELIGENTES Dr. Alejandro Baeza,” pp. 1–15, 2000.
- [3] M. G. Han, S. K. Cho, S. G. Oh, and S. S. Im, “Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution,” *Synth. Met.*, vol. 126, no. 1, pp. 53–60, Jan. 2002.
- [4] E. Silvia, “COMPORTAMIENTO PERCOLATIVO EN MATERIALES COMPUESTOS,” vol. 850, no. 1063, 2006.
- [5] H. Sozeri, U. Kurtan, R. Topkaya, a. Baykal, and M. S. Toprak, “Polyaniline (PANI)–Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite: Synthesis, characterization and magnetic properties evaluation,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5137–5143, Jul. 2013.
- [6] M. Suter, O. Ergeneman, J. Zürcher, C. Moitzi, S. Pané, T. Rudin, S. E. Pratsinis, B. J. Nelson, and C. Hierold, “A photopatternable superparamagnetic nanocomposite: Material characterization and fabrication of microstructures,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 156, no. 1, pp. 433–443, Aug. 2011.
- [7] Lord Kelvin and F. Wenner, “Capítulo zz Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin .,” pp. 281–294, 2013.
- [8] D. Thapa, V. . Palkar, M. . Kurup, and S. . Malik, “Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 21, pp. 2692–2694, Aug. 2004.
- [9] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application.,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–44, Jan. 2007.