

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE POLIETILENO CARGADAS CON POLIANILINA Y MAGNETITA

Composite films obtained from polyethylene/polyaniline/magnetite.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención y caracterización de películas compuestas, obtenidas a partir de un nanocompuesto de polianilina/magnetita en una matriz de polietileno (PE). Las propiedades del nanocompuesto fueron estudiadas por medio de Espectroscopia Mössbauer, DRX, UV-Visible y CV. Las películas fueron caracterizadas mediante FT-IR. Los resultados permiten concluir que la magnetita afectó las propiedades electrónicas de la polianilina. Además se logró la incorporación del nanocompuesto en una matriz de PE, obteniéndose una película compuesta que se presenta como alternativa en la obtención de empaques especiales con protección anticorrosiva para el almacenamiento y transporte de diferentes materiales metálicos.

BEATRIZ JARAMILLO T.

Ingeniera Metalúrgica.
Postulante a Maestría en Ingeniería
Universidad de Antioquia
ebejt501@udea.edu.co

FRANKLIN JARAMILLO I.

Ingeniero Químico, Ph.D.
Docente
Universidad de Antioquia
franklinj@udea.edu.co

PALABRAS CLAVES: Nanomateriales compuestos, Óxidos de hierro, Polianilina.

ABSTRACT

In this work the fabrication and characterization of composite films obtained from a nanocomposite made of polyaniline/magnetite in a polyethylene matrix are presented. The nanocomposite properties were studied by means of Mössbauer Spectroscopy, XRD, UV-Vis and VC. The processed films were characterized by FT-IR. From the obtain results it is possible to conclude that magnetite affected electronic properties of PANi. More over the mentioned results, it was possible to incorporate the magnetite into the PE matrix, to get a composite film as a potential candidate for special anticorrosive packages to storage and transport different metallic materials.

KEYWORDS: Iron oxides, Nanocomposites, Polyaniline.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores han atraído la atención gracias a sus características ópticas y eléctricas, siendo aplicados en diversas áreas, tales como: baterías, sensores, protección contra la corrosión y aplicaciones electrostáticas y electromagnéticas [1-5], entre otras. Entre estos polímeros, la polianilina (PANi) sobresale por sus estabilidad ambiental en la forma conductora, facilidad y bajo costo de síntesis y alta conductividad.

Se han venido presentando grandes esfuerzos por desarrollar nuevos métodos de control de la corrosión para metales estructurales. En parte, motivados por el deseo de sustituir el cromo (VI) y otros metales activos - contenidos en los recubrimientos aun utilizados para el control de la corrosión de aleaciones ferrosas y no ferrosas. Se ha demostrado que el Cr (VI) representa un peligro tanto ambiental como para la salud humana, motivo por el cual se ha ya restringido su uso en muchos países. Los polímeros conductores, en especial la PANi, representan una buena alternativa para reemplazar los

recubrimientos que contienen este tipo de sustancias peligrosas [6].

Para el transporte, vía ultramar, de maquinaria pesada y componentes electrónicos se ha usado comúnmente un sistema compuesto por películas de polietileno e inhibidores en fase vapor que además de generar altos costos, genera problemas ambientales. Las películas compuestas son una alternativa a estos métodos.

En este trabajo se evaluaron las propiedades estructurales y electroquímicas de nanocompuestos PANi/Magnetita (PANi/Fe₃O₄) y de películas de polietileno reforzadas con tales nanocompuestos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis y caracterización de magnetita

La magnetita se preparó utilizando el método hidrotermal partiendo de soluciones acuosas de hierro (II), con un control cuidadoso del pH [7]. Se preparó una solución

acuosa de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y polietilenglicol (PEG), como surfactante, la cual se adicionó a una solución acuosa de NaNO_3 , NaOH . La síntesis fue mantenida en agitación a una temperatura de 70°C bajo flujo constante de N_2 durante 2 horas.

La composición y pureza del óxido obtenido se evaluó utilizando espectroscopia Mössbauer y Difracción de Rayos X. Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en el modo de transmisión a temperatura ambiente con una fuente de ^{57}Co inmersa en matriz de Rh. Se prepararon absorbentes mezclando la muestra con azúcar pura para obtener una distribución de la muestra más homogénea. El ajuste de los espectros Mössbauer fue realizado utilizando el programa MOSF, que se basa en un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados no lineales que asumen líneas de forma Lorentziana. La caracterización por difracción de rayos X (DRX) fue realizada en un equipo Rigaku, modelo D-MAX-III/B, operado a 40kV y 20 mA, provisto de una fuente de radiación de cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, y un difractor Siemens D-500 con radiación monocromatizada de CuK_α . La muestra se corrió en un rango de 10 a 80° (2θ) a $0,04^\circ/\text{min}$. Todos los difractogramas obtenidos fueron analizados usando el software MAUD [8] que combina el método Rietveld con análisis por Transformada de Fourier.

2.2. Síntesis y Caracterización del Nanocompuesto PANi/ Fe_3O_4

Las partículas magnéticas de PANi/ Fe_3O_4 fueron preparadas mediante polimerización in situ de anilina [9] en una solución acuosa que contiene Fe_3O_4 y PEG como dispersante. La polimerización se llevó a cabo durante 3h en ultrasonido a $0-5^\circ\text{C}$.

Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados mediante Espectroscopia Mössbauer, Difracción de Rayos X, Ultravioleta Visible y Voltametría Cíclica.

Los espectros de UV-Visible se obtuvieron en un espectrómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR utilizando las muestras diluidas en NMP. Las voltametrías cíclicas se obtuvieron en solución acuosa 1.0M de KCl en un potenciostato-galvanostato IM6e BASS-ZANHER.

2.3. Obtención y caracterización de películas compuestas PE/PANi/ Fe_3O_4

Antes de obtener las películas se realizó una pre-mezcla, de polietileno y el nanocompuesto utilizado como carga, con la ayuda de una miniextrusora Laboratory Mixing Extruder-ATLAS. El proceso se llevó a cabo a 150°C y 270 rpm para obtener pellets con 0.25% de Fe_3O_4 , ó PANi/ Fe_3O_4 . Las películas compuestas se obtuvieron con la técnica de moldeo por compresión a 150°C y 2000 psi durante 5 minutos. Las películas resultantes se estudiaron por medio de FT-IR en un equipo Pelkin Elmer Spectrum One.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de Fe_3O_4 y PANi/ Fe_3O_4

En la Figura 1 se muestra los Espectro Mössbauer de la magnetita y el nanocompuesto PANi/ Fe_3O_4 . Los espectros fueron ajustados utilizando un modelo de dos sextetos correspondientes a la fase magnetita y uno sexteto correspondiente a la fase goetita, que se considera como impureza. En los sextetos correspondientes a la magnetita el primero corresponde a los iones Fe^{3+} de los sitios tetraédricos (A) y el segundo para el $\text{Fe}^{2.5+}$ de los sitios octaédricos (B) propios de la estructura de la magnetita.

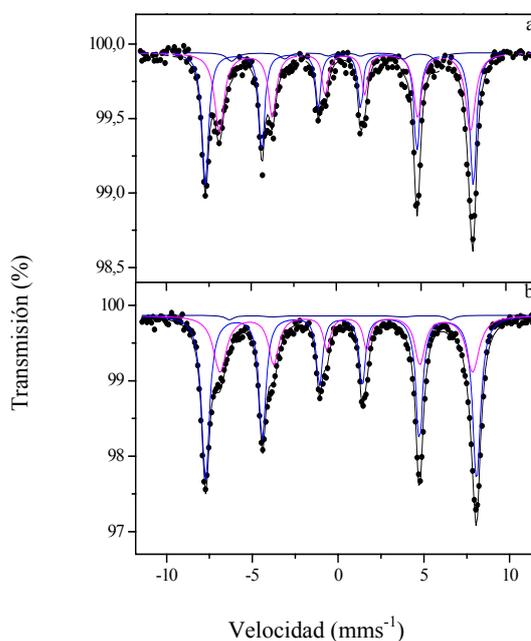


Figura 1. Espectros Mössbauer, a. Fe_3O_4 , b. PANi/ Fe_3O_4

Se observa (fig.1b) una disminución en la estequiometría de la magnetita que se manifiesta en la disminución de intensidad de los sitios B que podría atribuirse a la interacción de esta con la polianilina.

En la tabla 1 se reportan los parámetros hiperfinos correspondientes a la figura 1, encontrándose una buena correspondencia con los reportados para magnetita pura ($\text{Bhf}_1:49\text{T}$, $\text{Bhf}_2:46 \text{ T}$, $\delta_1:0.15\text{mm/s}$, $\delta_2:0.56\text{mm/s}$) y goetita ($\text{Bhf}_1:38.2 \text{ T}$, $\delta_1:0.25\text{mm/s}$ [10]). De acuerdo a estos espectros y a los parámetros hiperfinos determinados, se evidencia que el proceso para la obtención de nanocompuestos PANi/magnetita no interfiere de manera significativa en la naturaleza del óxido.

Muestra	Componente	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	Área(%)
Fe ₃ O ₄	Sexteto1	48,94	0,18	50
	Sexteto2	45,87	0,52	45
	Sexteto 3	37,62	0,19	5
PANi/Fe ₃ O ₄	Sexteto1	48,78	0,17	63
	Sexteto2	45,67	0,49	35
	Sexteto 3	38,94	0,29	2

Tabla 1. Parámetros hiperfinos. B_{hf} (T): Campo hiperfino; δ (mm/s): Desvío isomérico referido a α-Fe.

En la figura 2 se muestran los difractogramas de Fe₃O₄ y el nanocompuesto PANi/Fe₃O₄. El ajuste se realizó usando dos fases, magnetita y goetita. Solo se muestran los resultados correspondientes a la magnetita ya que la cantidad de goetita encontrada en el ajuste es mucho menor al 1%. Ambos difractogramas (fig. 2a y 2b) muestran los picos característicos de la magnetita pura (18,32°, 30,08°, 35,44°, 37,04°, 43,12°, 53,48°, 56,94°, 62,58°, 71°, 74,04°, 78,84°), concordantes con los valores reportados en la literatura [10], además se observa que las muestras presentan buena cristalinidad.

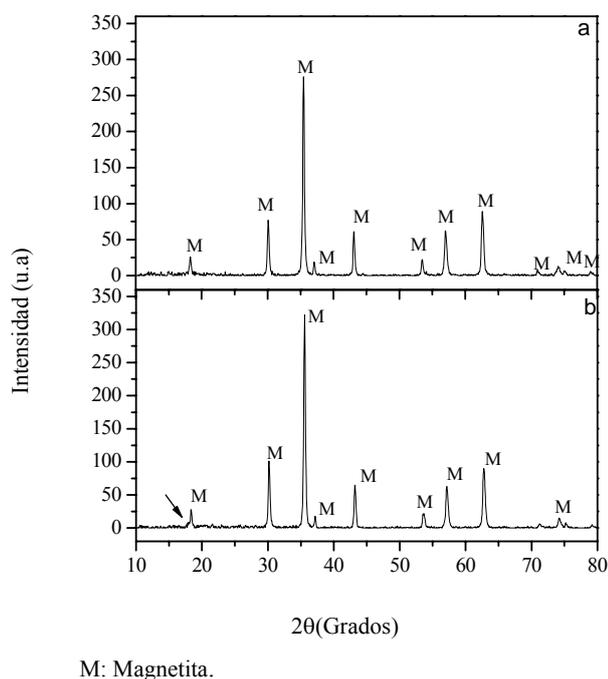


Figura 2. Difractogramas, a. Fe₃O₄, b. PANi/Fe₃O₄

La composición y pureza de la magnetita, evaluadas por DRX es consistente con lo encontrado en el análisis Mössbauer. En la figura 2b, se observa un leve ensanchamiento en el pico 2θ=18,5°, debido presumiblemente a la PANi que presenta un pico característico en 2θ=19° [11].

En la tabla 2 se muestran los parámetros de red correspondientes a los parámetros propios de la magnetita [8]. De igual manera a lo encontrado por EM, la obtención de PANi en presencia de Fe₃O₄ no modificó los parámetros cristalográficos de dicho óxido.

Muestra	Fases de Ajuste	Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
Fe ₃ O ₄	Magnetita	8,3884 ±0,00045	79,399 ±1,84
PANi/Fe ₃ O ₄	Magnetita	8,3757	83,37

Tabla 2. Valores de los parámetros de red correspondientes con los difractogramas de la magnetita y el compuesto sintetizados.

La figura 3 muestra los espectros UV-Visible de PANi y PANi/Fe₃O₄. Los cambios observados en los picos máximos de absorción (de λ_{max}= 371 a 327 nm) representa un corrimiento en el “azul”, indicando algún tipo de interacción electrónica entre las partículas de Fe₃O₄ y la estructura conjugada de la PANi [11]. La banda de absorción en 547nm representa una aglomeración de este polímero asociada a la solubilidad parcial en NMP. Esta banda también se vio afectada por la presencia de Fe₃O₄, generándose un corrimiento en el “rojo”.

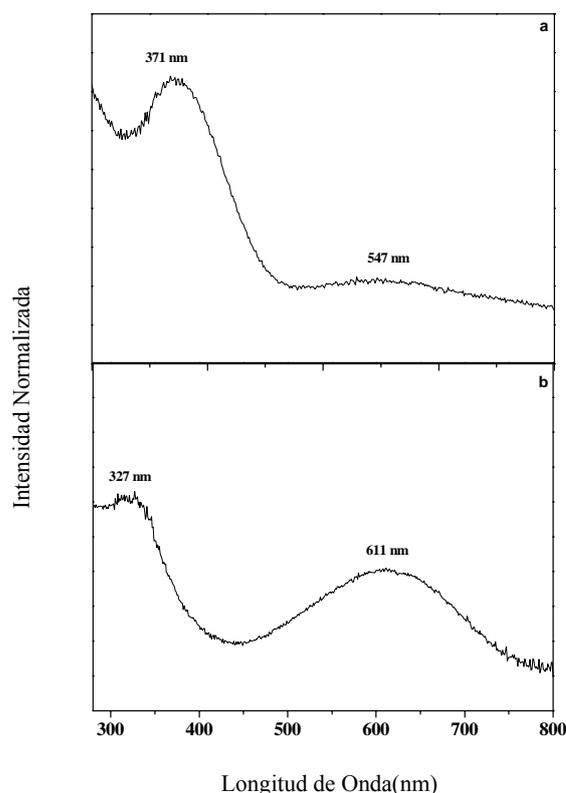


Figura 4. Espectro UV-Visible, a. PANi, b. PANi/Fe₃O₄

A partir de estos espectros se pueden calcular los *band gap* ópticos como 2,6eV (476nm) y 2,9eV (426nm) para PANi y PANi/Fe₃O₄, respectivamente.

En la figura 5 se muestran las curvas de Voltametría Cíclica de PANi y PANi/Fe₃O₄. Los potenciales de oxidación y reducción de un compuesto conjugado presentan una buena correlación con el potencial de ionización (HOMO) mediante la relación $HOMO = -(E_{oxd} + 4.37)$ cuando las medida se hace con respecto al electrodo de Ag/AgCl [12-13]. Los valores del HOMO calculados para la PANi y el nanocompuesto PANi/Fe₃O₄ fueron -4,8eV y -4,7eV, respectivamente. Aunque estos valores son muy cercanos, de acuerdo a lo observado en los voltamogramas el compuesto PANi/Fe₃O₄ presenta un menor potencial de oxidación, por lo tanto es evidente una interacción de carácter electrónico entre los dos componentes. La magnetita posee un electrón migrante entre el Fe³⁺ y el Fe²⁺. De acuerdo a lo anterior la posible donación de este electrón podría ser el fenómeno responsable de la disminución en el potencial de oxidación del compuesto.

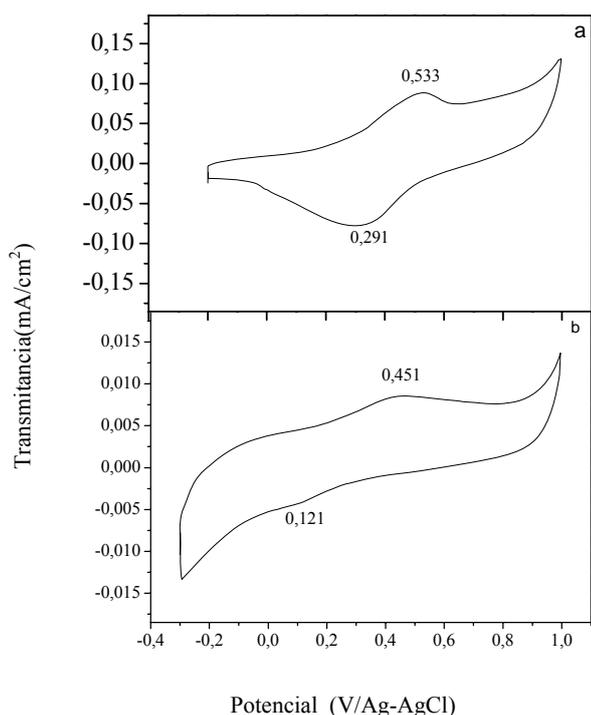


Figura 5. Voltamograma, a. PANi, b. PANi/Fe₃O₄

3.2 Caracterización de las películas compuestas

En la figura 6 se muestran los espectros de infrarrojo de las películas de polietileno (PE) y PE/PANi/Fe₃O₄. Los espectros correspondientes a PE/Fe₃O₄ y PE/PANi no se muestran, ya que no se encontraron diferencias apreciables en las bandas de las películas PE/PANi/Fe₃O₄.

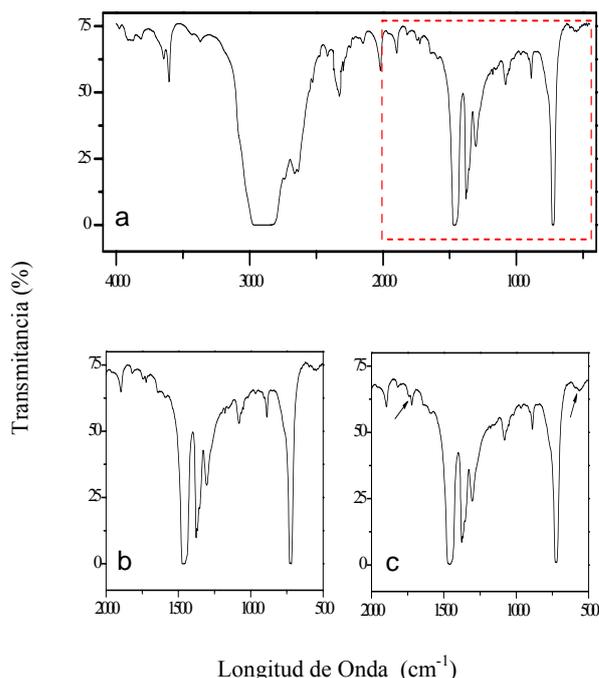


Figura 6. Espectros Infrarrojo. a. PE, b. ampliación PE, c. ampliación PE/PANi/Fe₃O₄

En los espectros de la figura 6a se observa la estructura característica del PE, las bandas principales de extensión CH entre 2960-2850 cm⁻¹ y flexión de CH₂ a 1460cm⁻¹ y 720 cm⁻¹. Las bandas principales correspondientes a la magnetita (570cm⁻¹ y 347cm⁻¹) y la PANi (1680cm⁻¹, 1592cm⁻¹, 1504 m⁻¹, 1288cm⁻¹, 1160cm⁻¹, 824cm⁻¹) son bandas débiles, y por lo tanto pueden aparecer enmascaradas por el la intensidad de las bandas del PE que es el componente mayoritario de la película. A pesar de lo anterior, las leves variaciones observadas en las bandas 1719cm⁻¹ y 570cm⁻¹, se deben probablemente al aporte de PANi y Fe₃O₄, provenientes del compuesto.

3. CONCLUSIONES

A partir de las diferentes caracterizaciones utilizadas para el estudio del nanocompuesto PANi/Fe₃O₄ se evidencia que el proceso de obtención de este no interfiere de manera significativa en la naturaleza de la magnetita ya que no se presentan variaciones en los parámetros hiperfinos o cristalográficos del óxido.

En general no se observan cambios apreciables en los espectros FT-IR debido al bajo porcentaje de carga (nanocompuesto PANi/Fe₃O₄) que se utiliza en la obtención de la película.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales –CENM- por el apoyo para la realización de este trabajo.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Matsunaga T, Daifuku H, Nakajima T, Kawagoe T. "Development of polyaniline-lithium secondary battery". Polym Adv Tech. Vol. 1, pp.33-39, Feb. 1990.
- [2] Sotomayor MPT, De Paoli M-A, Oliveira WA. Anal Chim Acta. "Fiber-optic pH sensor based on Poly(o-methoxyaniline)". Vol. 353, pp.275-380, Oct. 1997.
- [3] Wessling B. "High nuclearity magnetic clusters: Magnetic properties of a nine cobalt cluster encapsulated in a polyoxometalate, $[\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ ". Adv Mater Vol. 6, pp. 221-223, Mar. 1994.
- [4] Ikkala OT, Laakso J, Vakiparta K, Virtanen E, Ruohonen H, Järvinen H, Taka T, Passiniemi P, Österholm JE, Cao Y, Andreatta A, Smith P, Heeger AJ. "Counter-ion induced processibility of polyaniline: Conducting melt processible polymer blends". Synth Met Vol. 69, pp. 97-100, 1995.
- [5] Stanger-Smith JD. "Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization, And Their Applications". Prog Polym Sci. vol. 23, pp. 57-79. 1998.
- [6] Tallman D.E. "Electroactive Conducting polymers for Corrosion control. Part 1. General Introduction and a review of non-ferrous metals". J. Solid State Electrochem. Vol. 6, pp. 73-84, 2002.
- [7] Okano Y., Nakamura T. "Hydrothermal synthesis of aluminum bearing magnetite particles". Colloids and Surfaces, Vol. 139, pp. 279-285, 1998.
- [8] Tarachiwin L., Kiattubutr P., Ruangchuay L., Sirivat A., Schwank J. "Electrical conductivity response of polyaniline films to ethanol-water mixtures". Synth Met Vol. 129, pp. 303-308, 2002.
- [9] MAUD program, <http://www.ing.unitn.it/maud/>.
- [10] R.M. Cornell U. Schwertmann. Iron oxide. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Federal Republic of Germany: Weinheim, 2003, p. 149, 168.
- [11] J.-E. Park, Soo-Gil Park, Akinori Koukitu, Osamu Hatozaki, Noboru Oyama. "Electrochemical and chemical interactions between polyaniline and Palladium nanoparticles". Synth Met Vol. 41, pp. 265-269, 2004.
- [12] J. Morgado, F. Cacialli, R.H. Friend, B.S. Chuah, H. Rost, A.B. Holmes, Macromolecules 34 (2001) 3094.
- [13] Z.-K. Chen, W. Huang, L.-H. Wang, E.-T. Kang, B.J. Chen, C.S. Lee, S.T. Lee, Macromolecules 33 (2000) 9015.