



Síntesis del Nanocompósito Quitosano/Montmorillonita-Nanotubos de Carbono para su Aplicación en Disipación Electroestática

Ma. Elena Calixto-Olalde, Rafael Vargas-Bernal, y Alexis Hernández-Zamudio

Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, (ITESI), Carretera Irapuato-Silao Km. 12.5, macalixto@itesi.edu.mx, ravargas@itesi.edu.mx, alexus_766@hotmail.com

RESUMEN

El uso de los materiales compósitos en electrónica se ha multiplicado gracias a las propiedades fisicoquímicas extraordinarias que pueden ofrecer cada uno de los tipos de matrices y reforzamientos disponibles. Entre las propiedades físicas que los investigadores alrededor del mundo están buscando optimizar se encuentran las propiedades eléctricas donde los materiales poliméricos tales como el quitosano pueden ser reforzados mecánicamente por la montmorillonita y eléctricamente por nanotubos de carbono. Este trabajo presenta la síntesis de un nanocompósito quitosano/montmorillonita-nanotubos de carbono que puede ser usado en la disipación electroestática, a fin de fungir como cubierta o encapsulado completo para circuitos electrónicos integrados. Este nanocompósito ha sido sintetizado a través del método de emulsión, en el cual se utilizó montmorillonita, quitosano al 2%, goma arábiga y nanotubos de carbono funcionalizados, y glutaraldehído como agente de entrecruzamiento. La primera etapa de la síntesis consistió en preparar una solución de quitosano al 2%, utilizando como disolvente una solución de ácido acético al 2%. A esta solución se le incorporó la goma arábiga y se dejó en agitación durante 30 minutos. Después de este tiempo se adicionó la mezcla arcilla-nanotubos de carbono previamente dispersados. La preparación de la emulsión se realizó incorporando a la fase acuosa la fase oleosa (aceite de parafina mezclada con tritón-X100) a 500 rpm y 40 °C. Después de una hora se eleva la temperatura a 60 °C y se adiciona el agente de entrecruzamiento y la mezcla se deja en agitación durante una hora más. Los resultados presentan la determinación del grado de entrecruzamiento del quitosano y la distribución del tamaño de partícula como una función de las condiciones de síntesis. La incorporación de este tipo de nanomateriales a la matriz polimérica permitirá obtener un material con un incremento en su estabilidad mecánica así como una modificación en sus propiedades eléctricas.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los componentes electrónicos son susceptibles a daños por disipación electroestática (ESD) [1]. Por lo tanto se han desarrollado una gran variedad de materiales para encapsular dispositivos electrónicos sensibles y evitar daños durante su almacenamiento y envío. La disipación electroestática de compuestos termoplásticos han eliminado con éxito las deficiencias de ESD en muchas aplicaciones en la industria electrónica. Los componentes del nanocompósito desarrollado en este trabajo se subdividen en una matriz polimérica y en refuerzos de montmorillonita y nanotubos de carbono [2]. El quitosano es un tipo de poliaminosacarido natural, sintetizado a partir de la desacetilación de la quitina, también se conoce que el quitosano actúa como un soporte natural ideal para la inmovilización de los contaminantes debido a sus características especiales, tales como la hidrofilia, biocompatibilidad, biodegradabilidad, no-toxicidad, propiedades de adsorción, etc. Recientemente, los nanotubos de carbono se han utilizado como un nanorelleno prometedor para la preparación de nanocompuestos de



quitosano/nanotubos de carbono debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Además, debido a que el quitosano es un polímero polisacárido natural, lineal, se ha demostrado que interactúan con los CNT para formar dispersiones estables. La montmorillonita sódica (MMT) es uno de los silicatos en capas más importantes usados para la preparación de estos nanocompuestos orgánico-inorgánico. La MMT se compone de una hoja de aluminato intercalada entre dos láminas de silicato apiladas juntas por fuerzas de van der Waals iónicas débiles. Los nanotubos de carbono (CNT) han sido ampliamente usados en nanociencia desde su descubrimiento en 1991. La preparación de nanocompuestos basados en nanotubos de carbono es uno de los temas candentes en el campo de los nanotubos de carbono, debido a sus propiedades únicas, tales como módulo elástico alto, conductividad eléctrica intrínseca alta, pequeño tamaño y conductividad térmica alta. Las aplicaciones potenciales de nanocompuestos como materiales funcionales incluyen campo orgánico de emisión de pantallas, células fotovoltaicas, sensores de voltaje de alta sensibilidad, y los materiales de interferencia de onda electromagnética.

2. TEORÍA

El quitosano, es un polisacárido de peso molecular alto de la quitina, es el más abundante de biomasa en el mundo. Debido a la estructura única (-NH₂ activa y -OH), como se ilustra en la Figura 1, y a sus propiedades (bioactividad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, actividades antibacterianas, etc.), aún es intensamente investigado y es utilizado ampliamente en varios campos, incluyendo la liberación controlada de fármacos, películas de envasado de alimentos, piel artificial, tratamiento de agua, biosensores, etc.

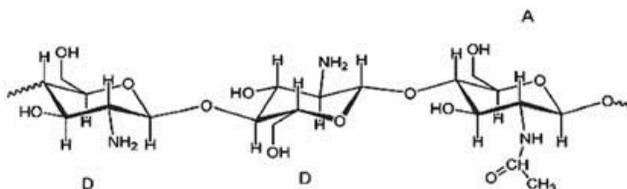


Figura 1 . Estructura de la unidad repetitiva del quitosano.

La montmorillonita fue descubierta en 1847 en Montmorillon en la prefectura de Vienne de Francia. Sin embargo, la presencia de minerales de arcilla tiene un origen natural; por lo tanto, se producen en todo el mundo con la variación en la naturaleza y composición. La montmorillonita de sodio se deriva de la bentonita de calcio que puede contener. La montmorillonita de sodio es la fracción principal de la bentonita en combinación con 10 a 20 partes de varios minerales, incluyendo feldespato, calcita, sílice y yeso. El uso de la montmorillonita de sodio es conocido en el yeso, lodo de perforación de pozos de petróleo, arena para gatos, los partidos, las baldosas de cemento, grasas lubricantes, pinturas, dinamita, papel, betún, cemento, productos de limpieza y blanqueadores, etc. La montmorillonita es hidrofílica como la mayoría de los minerales de arcilla. Se hincha con la absorción de agua, lo que aumenta considerablemente su volumen. El agua penetra en los espacios entre las capas moleculares, y la variación en el nivel de hinchazón es posible en varios grados por lo que la hace uno de los más importantes silicatos utilizados para la preparación formación de compuestos para la eliminación de metales pesados. La estructura cristalina de la montmorillonita es ilustrada en la Figura 2, en la cual se observan en menor tamaño los átomos de oxígeno de color rojo, los átomos de aluminio de color rojo oscuro, los átomos de estroncio en mayor proporción de color rojo y átomos de calcio de color azul.



Los nanotubos de carbono son alambres moleculares largos que son capaces de conducir la corriente eléctrica. Se construyen enrollando una pieza rectangular hecha de una hoja de grafeno, con diámetros de alrededor de 1 a 20 nm. Debido a su pequeño diámetro y una longitud típica de un μm son clasificados como sistemas de carbono unidimensionales [3]. Los nanocompuestos basados en nanotubos de carbono son atractivos, debido a sus propiedades únicas, tales como módulo elástico alto, conductividad eléctrica intrínseca alta, tamaño pequeño y alta conductividad térmica. Hay dos tipos de nanotubos de pared simple (SWNT) y de múltiples paredes (MWNTs), (hasta 50). Se diferencian de forma simétrica y pueden variar sus propiedades fisicoquímicas debido a la forma en que "enrollan". La estructura física de un nanotubo de carbono SWNT) se muestra en la Figura 2.

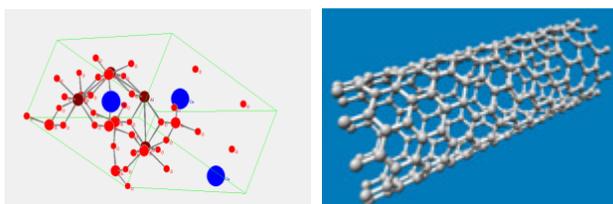


Figura 2. Estructura cristalina de la montmorillonita y del nanotubo de carbono simuladas.

Recientemente, los nanocompuestos de montmorillonita y quitosano o sus derivados están siendo ampliamente considerados como adsorbentes de bajo costo. Por otra parte, la interacción entre el quitosano sobre la superficie de los nanotubos de carbono proporciona al sistema secciones más hidrofóbicas que favorecen la absorción, lo que proporciona una mejor estabilidad de los nanotubos de carbono en suspensión y que mientras mayor sea el grado de desacetilación del quitosano se presenta una fuerza de repulsión electrostática mayor mayor al sistema.

La síntesis del nanocompósito se llevó a cabo por el método de coacervación el cual es un método químico de separación de fases. El término coacervación fue introducido para describir la separación de fases líquido/líquido espontánea que puede ocurrir cuando se mezclan polielectrolitos de cargas opuestas en un medio acuoso. En general, el proceso de coacervación consiste de tres pasos: 1) Formación de un sistema de tres fases químicamente inmiscibles (una fase líquida o fase continua, un material a recubrir y un material de cobertura o de pared), 2) Deposición del material polimérico líquido que formará la cubierta, sobre el material a cubrir, y 3) Solidificación de la cubierta.

3. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del hidrogel nanocompósito se realizó mediante la técnica de redes poliméricas interpenetradas. Se utilizó quitosano al 2.5% disuelto en una solución de ácido acético al 2%, montmorillonita sódica (MMT- Na^+) al 1% respecto al volumen total de la mezcla, goma arábica en una concentración de 3% en peso, con respecto al volumen total. Los nanotubos de carbono, funcionalizados con ácido cítrico se mantuvieron en una relación fija de MMT:NTC de 1:0.001. Además, se sintetizaron los blancos correspondientes a: quitosano (QT), quitosano-goma arábica (QT-GA), quitosano-goma arábica-montmorillonita (QT-GA-MMT), quitosano-goma arábica-montmorillonita-nanotubos de carbono (QT-GA-MMT-NTC). Un ensayo típico para la preparación del nanocompósito se realizó mezclando los NTC, primeramente en agua, con un tiempo de agitación de 30 minutos, posteriormente se adicionó ácido acético a la solución en agitación por 30 minutos más, a aproximadamente a 500 rpm y en sonicación en un baño de ultrasonido y fue retirado al término de los 30 minutos. Después de éste tiempo se incorporó la arcilla en solución, que previamente fue hinchada en agua (24 hrs, 25 °C y agitación magnética) y sonicada durante 40



minutos. Posterior a este tiempo se incorporó el quitosano y la goma arábica. El quitosano se agregó en cuatro fracciones dejando un tiempo de 15 minutos en cada incorporación. Por último, fue agregada la goma arábica. La formación de las perlas se obtuvo por coarservación en NaOH 1.5M, después del goteo se dejaron las perlas 24 horas de reposo en el NaOH. Posterior a esto, las perlas fueron filtradas y lavadas hasta pH neutro. El entrecruzamiento del quitosano se realizó con glutaraldehído a dos diferentes concentraciones 0.3 y 0.5%. El secado de las perlas se realizó por liofilización.

Hinchamiento

La razón de hinchamiento nos permite determinar el efecto de cada uno de los componentes sobre la estructura de la red a través de su hinchamiento. Se utilizó agua destilada a temperatura ambiente para las pruebas de hinchamiento. Para determinarlo se utilizó la siguiente ecuación.

$$R = \frac{W_s - W_o}{W_o}$$

donde W_s = peso hinchado y W_d = peso seco.

Los resultados obtenidos permiten establecer que el orden de adición de los reactivos tiene efecto sobre la dispersión de los nanomateriales (nanotubos y arcilla). En la primera síntesis, identificada como R1, la adición de los NTC se realizó hasta el final, sin embargo la viscosidad de la solución no permitió una buena dispersión. Estos resultados nos permitió modificar el orden de reacción y ahora los nanotubos se adicionaron en el ácido acético, aparentemente este medio favorece su dispersión, la adición de los reactivos siguiente fue la MMT (previamente dispersada), quitosano en fracciones pequeñas y finalmente la goma arábica. En la Figura 3, se muestran las perlas obtenidas de las diferentes condiciones.

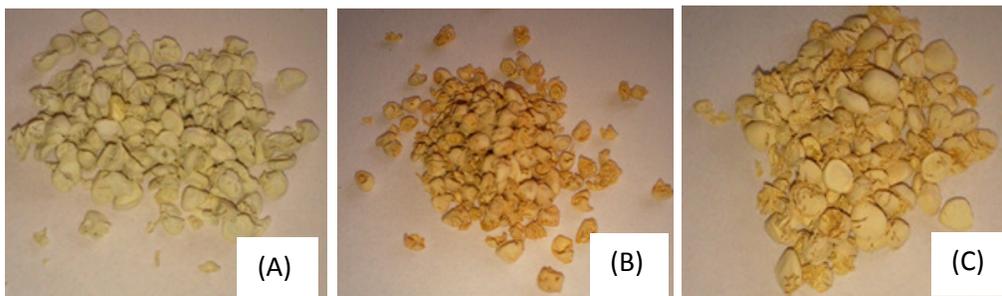


Figura 3. Perlas liofilizadas. (A) QT/GA/MMT-NTC-0.5GA, (B) QT-0.5GA y (C) QT/GA/MMT-0.5GA

En general, las perlas obtenidas presentaron una gran fragilidad, durante las pruebas de hinchamiento lo cual indica que la goma arábica no ayuda a modificar este comportamiento que tiene el QT, así que se podría buscar otro polímero que permita modificar ésta fragilidad. Con respecto a su hinchamiento, en la Figura 4, se presenta tres muestras analizadas. Con los resultados obtenidos del hinchamiento, se considera que la dispersión de los nanotubos modificados con ácido cítrico favorece el hinchamiento y la rápida adsorción (R3) de agua en el nanocompósito.

4. CONCLUSIONES

La realización de este trabajo de síntesis del nanocompósito QT/GA/MMT-CNT en su primera etapa de síntesis e hinchamiento ha permitido establecer las condiciones de síntesis del



nanocompósito para favorecer la dispersión de los NTC, considerando que su aportación para las propiedades eléctricas del material dependerán de la buena dispersión que se logre durante la síntesis. Así mismo, se ha encontrado que los NTC modificados permiten obtener una mayor adsorción así como una rápida velocidad de adsorción de agua.

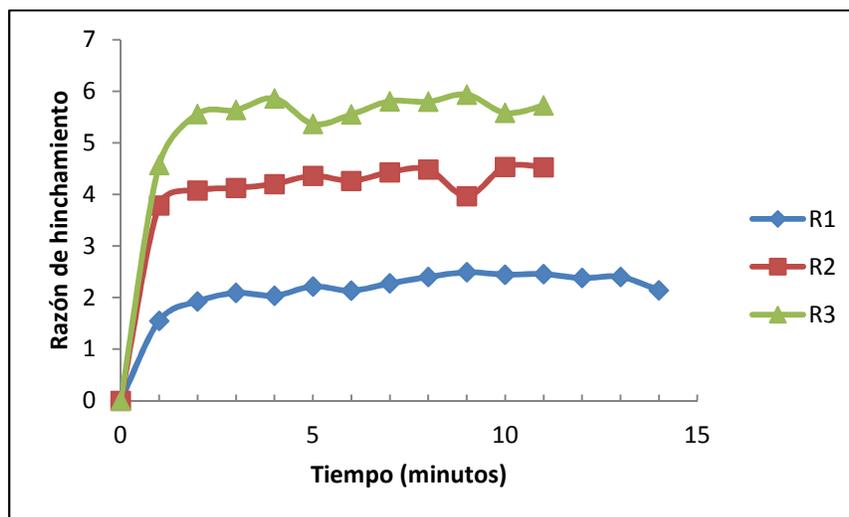


Figura 4. Pruebas de hinchamiento QT/GA/MMT-NTC-0.3GA (R1), QT/GA/MMT-0.3GA (R2), QT/GA/MMT-NTC-0.5GA (R3).

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a CONACYT por el apoyo económico al proyecto de Ciencia Básica 2010 de No. 152524 y al Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI) por su apoyo para presentar el trabajo en el congreso. A la Coordinación de Estudios de posgrado e Investigación de la Coordinación Sectorial Académica del Tecnológico Nacional, por la asignación de presupuesto mediante el oficio No. M00.1/3590/2014, que permitió la realización de éste trabajo. Así como a la Dra. Aide Saenz Galindo y grupo de trabajo de la Facultad de Ciencias Químicas Universidad Autónoma de Coahuila por proporcionar los NTC modificados utilizados en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. A. Shawky, A.H.M. El-Assar & D.E. Abo-Zeid, Chitosan/carbon nanotube composite beads: Preparation, characterization, and cost evaluation for mercury removal from wastewater of some industrial cities in Egypt. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1): E93–E10, 2012.
2. J. P. Zhang & A.Q. Wang. Synergistic effects of Na⁺-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film. *Express Polymer Letters*, 3(5): 302-308, 2008.
3. S. Wang, L. Chen, & Y. Tong. Structure–property relationship in chitosan-based biopolymer/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(1): 686-696, 2006.