XIX Congreso Argentino de Catálisis
VIII Congreso de Catálisis del Mercosur

21 al 23 de septiembre de 2015 – Bahía Blanca, Argentina

# Nanoalambres de poliindol contenidos en hospedajes silíceos SBA-15 y Al-SBA-15 con distintas propiedades conductoras

**Juliana M. Juárez, Marcos B. Gómez Costa, Oscar A. Anunziata**
*Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnologia (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina. Email: oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar; TE/FAX: 54-351-4690585.*

**Palabras Claves: Conductividad, poliindol, composites, alambres moleculares.**

## Resumen

Los materiales nanoestructurados Si-SBA-15 y AlSBA-15 se sintetizaron con el fin de preparar composites de poliindol. Los materiales mesoporosos de sílice se prepararon mediante el método sol-gel y la aluminación post-síntesis, y se analizaron mediante diferentes métodos (XRD, BET, TEM, y FTIR). Los composites poliindol/hospedaje se prepararon mediante polimerización oxidativa in situ de indol pre-adsorbido, empleando $FeCl_3$ como oxidante. Para caracterizar los distintos composites se utilizaron diferentes métodos TG, FTIR, BET, DRX, SEM y TEM. Estos estudios muestran que después de la polimerización, las estructuras porosas de los materiales se conservan y el poliindol se encuentra dentro de los canales porosos.

Los composites presentan una conductividad eléctrica en el rango de $8.7\ 10^{-4}$ y $1.4\ 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$.

## Abstract

Nanostructured silicate SBA-15 and aluminosilicate AlSBA-15 were synthesized in order to prepare polyindole composites. The Silica mesoporous materials were prepared by sol–gel method and the alumination by post-synthesis technique, and analyzed by different methods (XRD, BET, TEM, and FTIR). Polyindole/host composites were prepared by an oxidative in situ polymerization of pre-adsorbed indole, employing $FeCl_3$ as oxidant. TG, FTIR, BET, XRD, SEM and TEM were used to characterize the resulting composites. These studies show that after polymerization, the porous structures of the materials are preserved and the Polyindole is found within the porous channels.

The composites have an electrical conductivity range between $8.7\ 10^{-4}$ y $1.4\ 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$.

## Introducción

Los materiales nanoporosos con una estructura de poros uniformes y una alta superficie específica fueron estudiados ampliamente en las últimas décadas debido a su potencial aplicación como catalizadores, adsorbentes para grandes moléculas orgánicas, y soportes químicos hospedaje/huésped [1,2].

SBA-15 y Na-AlSBA-15 son estructuras moleculares mesoporosos con un sistema de poros ordenado. Estos materiales muestran canales uniformes y su diámetro de poro puede variar sistemáticamente entre 1,5 y 10 nm mediante la elección de surfactante utilizado como la plantilla, los productos químicos auxiliares y condiciones de reacción. Debido a su estructura de poros regular y forma de los poros, se ha estudiado considerablemente como un material prometedor para la adsorción de varios gases y vapores [3,4].

Los tamices moleculares mesoporosos del tipo SBA-15, con un arreglo hexagonal de canales y una distribución de tamaño de poro angosta ofrecen oportunidades únicas para la síntesis de nuevos materiales compuestos nanoestructurados.

El Indol es un compuesto orgánico heterocíclico, con estructura bicíclica que consiste en un anillo de seis miembros aromático (benceno) unido a otro de cinco miembros (pirrol). El Poliindol (PInd) es un polímero conductor. Este polímero y sus derivados poseen una alta estabilidad térmica, velocidad de degradación lenta y conductividad eléctrica estable. Estas características le permiten aplicaciones en electrónica, electrocatálisis y farmacología [5,6].

El Poliindol puro puede ser sintetizado por diferentes vías. La polimerización con agentes oxidantes está siendo considerada como la vía más prometedora en la obtención de estructuras conductoras. [7, 8]

Este polímero y sus derivados son buenos candidatos para aplicaciones en áreas científicas e industriales, incluyendo electrocatálisis, la electrónica y la farmacología. El poliindol es verde en su estado dopado, con una conductividad eléctrica en el rango de of $5.10^{-4}$ - $8.10^{-2}$ S $cm^{-1}$, en función de la naturaleza del contraión [9]. También se ha reportado que las películas poliindol han demostrado muy buena estabilidad térmica, alta actividad redox y la tasa de degradación lenta en comparación con polipirrol y polianilina [10].

En un trabajo anterior se preparó un composite Poliindol/AlMCM-41 a partir de un aluminosilicato mesoporoso, Na-AlMCM-41 utilizado como hospedaje, por polimerización oxidativa in situ. Estudios de conductividad indican que dicho composite exhibe un comportamiento semiconductor a temperatura ambiente y su conductividad estaba en el intervalo de $4.10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ [11].

En este trabajo, se estudia la adsorción indol en aluminosilicatos mesoporosos (SBA-15 y Na-AlSBA-15) y la polimerización in situ que confiere propiedades únicas a los materiales compuestos. Además, presenta un estudio comparativo del comportamiento de conductividad de los materiales compuestos. Este trabajo tiene como objetivo sintetizar los composites PInd-SBA-15 y PInd-AlSBA-15 con el fin de obtener un nuevo nanocompuesto con propiedades conductoras y los posibles catalizadores para procesos electrocatalíticos. Este trabajo constituye una valiosa contribución al campo de los materiales nanoestructurados.

## Experimental

*Materiales*

Tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Sigma–Aldrich), Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB, Sigma–Aldrich), Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol), (EO20PO70EO20, P123-Sigma–Aldrich), Aluminato de sodio ($NaAlO_2$, Riedel-de Haän), Cloruro Férrico (Sigma–Aldrich), indol (Acros Organics).

*Síntesis de Si-SBA-15 y Na-AlSBA-15*

El material siliceo SBA-15 se preparó usando el copolímero, P123, como surfactante y TEOS como la fuente de sílice. El procedimiento diseñado se describe como sigue: se disolvieron 20 g de P123 en una solución de HCl 1 M (400 ml) con agitación a 323 K. Después, se añadieron 40 g de TEOS y la mezcla resultante se agitó a 323 K durante 24 horas. La mezcla se transfirió a una botella de PP y se envejeció a 373 K durante 72 horas. El sólido se filtró, se lavó con agua deionizada hasta que el pH ~ 6. La composición molar fue Si: 0,018 EO20PO70EO20: 2,08 HCl: 112 $H_2O$.

Para extraer la plantilla, el material se sumerge primero en reflujo de etanol durante 6 h. El producto se filtró, se lavó y se secó en aire a 363K [12]. Para asegurar la eliminación del agente director de estructura, se calentó bajo un flujo de $N_2$, a 20 / ml / min a 573K y luego un calcina a 823 K en el aire durante 6 h. A fin de obtener AlSBA-15 se utiliza la técnica de aluminación post-síntesis usando aluminato de sodio a temperatura ambiente [11].

*Adsorción de Indol*

En primer lugar las muestras SBA-15 y AlSBA-15 fue deshidratada a 573K bajo vacío ($10^{-4}$ Torr) por 4 horas. Luego, la muestra se expuso a vapores de indol en equilibrio a 333K (0,5 Torr) por 24 horas.

*Polimerización in-situ del indol*

La polimerización in-situ para producir los composites se llevó a cabo sin agitación. Al material con Indol adsorbido se le agregó una solución de cloruro de hierro (0,1M) como oxidante. La solución se mezcló y luego se dejó en reposo durante 24 horas. Los sólidos fueron recuperados mediante filtración y lavado con agua deionizada. El producto sólido se mantuvo a 323K durante 48 horas.

*Caracterizaciones*

La determinación del grado de cristalinidad se obtuvo mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). Los patrones de Difracción de Rayos X se adquirieron con un equipo de Difracción Philips X'Pert PRO PANalytical con radiación de Cu Kα (α=1,5418). Se empleó escaneado continuo, con una velocidad de 0,02 grados (2θ)/min. Los espectros UV-Vis en un equipo Jasco 7800 UV/Vis spectrophotometer. Las determinaciones de área superficial específica BET y otras características texturales se llevan a cabo en un equipo Chemisorb 2720. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un instrumento TEM Philips EM 301.

## Resultados y discusión

*XRD, TEM y estudios morfológicos de los hospedajes y de los composites.*

La figura 1 muestra el patrón de difracción de Rayos X a bajo ángulo de las muestras empleadas como hospedajes. El patrón de XRD para las muestras SBA-15 y AlSBA-15 exhibe un fuerte pico de reflexión (1 0 0) y dos pequeños picos (picos-segundo y tercer orden correspondiente a los planos de difracción (1 1 0) y (2 0 0)), característicos de material SBA-15 [12].

La muestra aluminada preserva la estructura SBA-15 después de la incorporación de Al por método de post-síntesis. Sólo se puede observar un ligero desplazamiento del pico (1 0 0) a mayores valores de después de la incorporación de Al. La nitidez de cada uno de estos picos de XRD indica la regularidad de la matriz hexagonal de poros en estos composites.

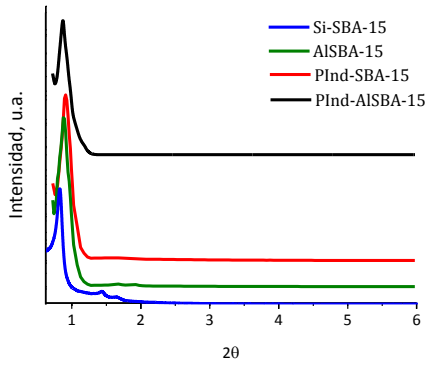


**Figura 1.** Patrón de difracción de rayos X de SBA-15, AlSBA-15 y los composites PInd-SBA-15 y PInd-AlSBA-15.

Por otra parte, los patrones de XRD de los composites de Poliindol indican que la estructura hexagonal ordenada de los hospedajes se mantiene después del procedimiento de polimerización in-situ. En esta figura se puede observar que el plano (1 0 0) en el compuesto, característico de SBA-15, desplaza a los ángulos superior 2θ. El cambio en el plano de difracción indica que los dos componentes (polímero y hospedaje) se han integrado con éxito y la estructura del compuesto es más ordenada y uniforme que en PInd puro [13].

Mientras que el área superficial de material compuesto es significativamente menor que el de los hospedajes, su estructura característica se mantiene después de la incorporación de nanoalambres dentro del hospedaje, de acuerdo con los estudios de difracción de rayos X (Tabla 1).

**Tabla 1.** Propiedades estructurales y texturales

| Muestra | Area<br>$m^2/g$ | $V_P$ ($cm^3$ $g^{-1}$)<br>Volumen de poro | BJH<br>Diámetro de poro (nm) |
|---|---|---|---|
| **SBA-15** | 1040 | 1.38 | 8.9 |
| **PInd-SBA15** | 550 | 1.14 | 5.1 |
| **AlSBA-15** | 960 | 1.05 | 8.6 |
| **PInd-AlSBA-15** | 736 | 0.89 | 5.0 |

En las imágenes TEM (figuras 2-3) se puede observar la distribución regular del tamaño de poros indicando que la estructura del hospedaje es mantenida después de la polimerización in-situ. También las imágenes muestran que no existen filamentos del polímero fuera de los canales y se ven dichos canales llenos con el polímero.

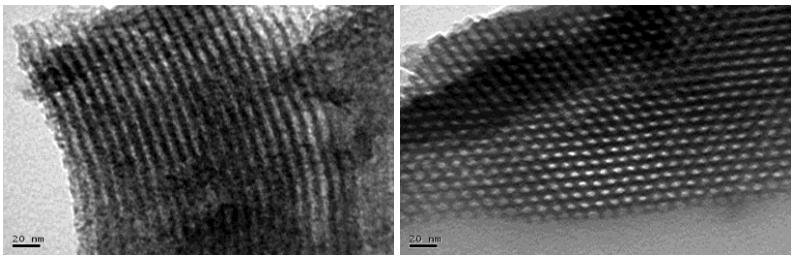


**Figure 2.** TEM images PInd-Na-AlSBA-15 composite.

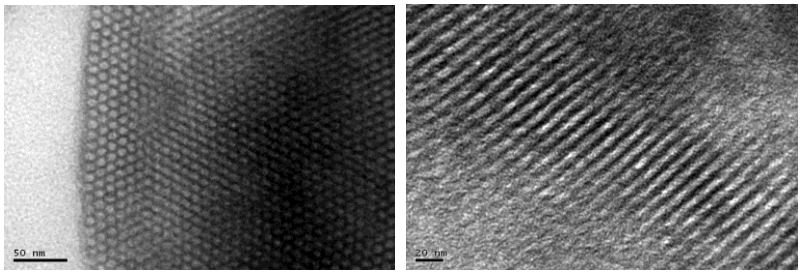


**Figure 3.** TEM images PInd-SBA-15 composite.

*Estudios UV-Vis de Poliindol y de los composites PInd-Hospedajes*

La Figura 4 muestra el espectro de UV-Vis del poliindol y de los composites preparados por polimerización oxidativa. Tanto el polímero como los composite fueron disueltos en DMSO (dimetilsulfóxido).

El polímero puro presentan cuatro picos característicos en 274, 307, 347 y 398 nm [11].

En ambos composites están presentes algunos picos característicos del poliindol, lo que indica la existencia de poliindol, pero la polimerización no es completa o hay una pequeña cantidad de polímero. Por lo tanto, el espectro de UV-Vis nos permite concluir que la obtención del Poliindol mediante polimerización in-situ para la preparación de este nuevo composite nanoestructurado fue exitosa.

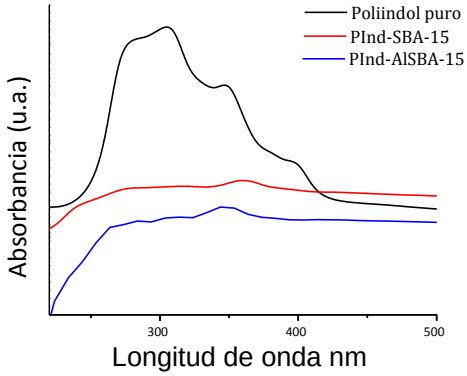


**Figura 4:** Espectro UV-Vis de Poliindol y de los Composites PInd-SBA-15 y PInd-AlSBA-15 disueltos en DMSO

*Estudios de Conductividad*

De acuerdo a literatura, la conductividad eléctrica para el poliindol química y electroquímicamente sintetizado es de $10^{-4}$ y $5.10^{-2}$ S $cm^{-1}$ respectivamente [7].

La conductividad eléctrica de los nanocomposites de poliindol están en el rango de $8.7x10^{-4}$ (PInd-AlSBA-15) y $1.4x10^{-8}$ (PInd-SBA-15) (Figura 5).

El composite PInd-AlSBA-15 tiene una conductividad eléctrica cercana a la del composite sintetizado químicamente (aproximándose a los semiconductores) y el composite PInd-SBA-15 una conductividad mucho menor (cercana a los dieléctricos). Esto podría ser debido a que la polimerización se ha realizado principalmente por la posición 1,3.

El composite con el hospedaje que AlSBA-15 presenta una conductividad eléctrica mayor porque, posiblemente, el aluminosilicato incrementa el movimiento de las cargas eléctrica a través de la cadena polímerica contenidos en los mesoporos de mejor manera que el hospedaje de sílice.

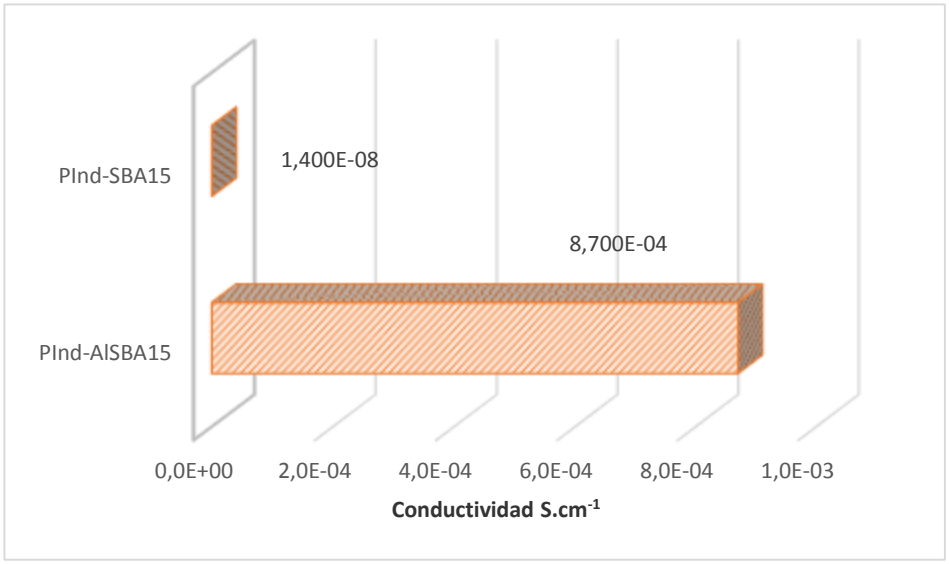


**Figura 5.** Propiedades Conductoras de los Composites PInd-SBA-15 y PInd-AlSBA-15.

## Conclusiones

En el presente trabajo se lograron sintetizar de manera exitosa los materiales mesoporosos utilizados como hospedajes SBA-15 y AlSBA-15. Dichos hospedajes fueron analizados por diferentes métodos (DRX, BET, TEM y FTIR).

El composite obtenido después de la polimerización oxidativa in situ se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo y UV-Vis para corroborar la presencia de poliindol. Algunas bandas que caracterizan a este polímero conductor en los hospedajes están presentes en los espectros, esto indica que está presente el polímero pero la polimerización no es completa.

Los composites obtenidos se analizaron por difracción de rayos X, lo que demuestra que después de la polimerización, se conservan las estructuras porosas de los materiales y el poliindol se encuentra dentro de los canales porosos. Estos composites ofrecen numerosas propiedades potencialmente aplicadas en el campo de la electrónica. Los composites tienen un rango de conductividad eléctrica en el rango de $8.7\ 10^{-4}$ y $1.4\ 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$.

Se han desarrollado con éxito alambres moleculares orgánicos con diferentes conductividades en los canales de materiales mesoporoso. La conductividad final de los materiales compuestos se puede cambiar de acuerdo con los requisitos del producto final cambiando los hospedajes y se podrían desarrollar nanoalambres con comportamientos conductores desarrollados "a medida".

**Agradecimientos**

J.M.J. Bec. Doctoral; O.A.A y M.B.G.C. Inv. Conicet, agradecen al CONICET PIP Nº 00388 (2009-2014) y PIP CONICET 11220120100218CO. 2014 -2016.

**Referencias**

[1] Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartulli JC, Beck JS. Nature 359 (1992) 710–712.
[2] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Smith KD, Chu CTW, Olson DH, Sheppard EW. J Am Chem Soc 114 (1992) 10834–10843.
[3] Schmidt R, Stöcker M, Hansen EW, Akporiaye D, Ellestad O H. Micropor Mater 3 (1995) 443-448.
[4] Soler-Illia G, Sanchez C, Lebeau B, Patarin, J. Chem Rev 102 (2002) 4093–4138.
[5] Cai Zhijianga, Yang Guanga; Synthetic Metals 160 (2010) 1902–1905.
[6] Vu Quoc Trung and Duong Ngoc Huyen, Journal of Physics: Conference Series 187 (2009) 012-058.
[7] H. Talbi, J. Ghanbaja and D. Billaud; Polymer (1997) 2099-2106.
[8] Shuying An, Tursun Abdiryim, Youjiang Ding, Ismayil Nurulla; Materials Letters 62 (2008) 935–938.
[9] Billaud D, Maarouf EB and Hannecart E. Polymer 35 (1994) 2010-2011.
[10] Abthagir PS and Saraswathi R. Thermochimica Acta 424 (2004) 25–35.
[11] Gómez Costa MB, Juárez JM, Martínez ML, Cussa J, Anunziata OA. Microp. Mesop Mater 153 (2012) 191–197.
[12] Meynen V, Cool P and Vansant EF. Microp Mesop Mat 125 (2009) 170–223.
[13] Sun X, Ren J, Zhang L, Chen L, Li, H, Ma J. Synthetic Met 160 (2010) 2244–2249.

Certificamos que el trabajo

*"Nanoalambres de poliindol contenidos en hospedajes silíceos SBA-15 y Al-SBA-15 con distintas propiedades conductoras."*

cuyos autores son

***J.M. Juárez, M.B. Gómez Costa, O.A. Anunziata.***

XIX CAC & VIII MERCOCAT

21-23 Septiembre 2015

BAHÍA BLANCA

ha sido presentado bajo la modalidad POSTER en el XIX Congreso Argentino de Catálisis y VIII Congreso de Catálisis del Mercosur realizado en la ciudad de Bahía Blanca, Argentina, entre los días 21 y 23 de septiembre de 2015.

Dr. Daniel E. Damiani
Presidente del Comité Organizador
y de la Sociedad Argentina de Catálisis

Dr. Alfredo Juan
Presidente del Comité Científico

CONICET

Sociedad Argentina de Catálisis