

Síntesis y Caracterización de Materiales Compuestos MCM-41/PANi Obtenidos por Vía Enzimática

J. L. Angulo Sánchez, E. Flores Loyola, J. Romero García, R. Cruz Silva, G. Sandoval^b, E. Prokhorov^c.

^a Centro de Investigación en Química Aplicada.

^b Instituto Tecnológico de Cd. Madero

^c CINVESTAV, Campus Juriquilla.

INTRODUCCIÓN

Un tipo importante de materiales compuestos, son los materiales híbridos orgánico-inorgánico basados en polímeros conjugados y sustratos inorgánicos nanoestructurados. Estos materiales representan un reto en el desarrollo de nuevos materiales basados en polímeros conjugados, ya que la naturaleza enrollada de las cadenas poliméricas y el entrecruzamiento entre ellas conducen a interacciones intercadenas que modifican la transferencia de carga y de energía disminuyendo la conjugación electrónica y sus propiedades de conducción eléctrica.

Para mejorar la efectividad de los sistemas que utilizan polímeros conjugados, el flujo de carga y energía debe por lo tanto ser controlada y dirigido en el sistema total. Este es un trabajo que requiere el diseño de nuevas arquitecturas por autoensamblaje y/o nanoingeniería con ordenamientos de cadenas y espaciamientos determinados. Un método para controlar dichas propiedades y que además permite reducir el tamaño de los circuitos electrónicos a escala molecular podría ser la preparación de polímeros molecularmente aislados mediante la encapsulación de polímeros conductores en sistemas organizados tales como matrices porosas o laminares (lamelas). Las dimensiones reducidas de estos poros (en la escala nanométrica) previenen la presencia de interacciones intermoleculares y el entrecruzamiento. Esto permite el estudio de dichas cadenas de polímero confinadas en canales o poros de materiales inorgánicos de tamaño nanométrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados en la síntesis de zeolitas MCM-41 fueron los siguientes: Bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB, Sigma), bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB, Sigma) y mesitileno orgánico (MES, Sigma), NaOH, Al(OH)₃, H₂O desionizada, Resina de intercambio iónico IRA 400Cl (Rohm and Haas) y solución coloidal de SiO₂ Ludox (40%, Aldrich). Para la síntesis de PANi se utilizaron: anilina (Productos Monterrey) destilada bajo presión reducida, peroxidasa de soya (SBP, 53.4 U/mg), peroxidasa de rábano (HRP, 238 U/mg), ambas obtenidas de Aldrich, ácido *p*-toluen sulfónico monohidratado (APTS, Merck), peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 29.9%, Sigma), NH₄OH (solución acuosa 28%, Productos Monterrey), Metanol (99.9%, Baker).

La síntesis de tres diferentes zeolitas tipo MCM-41 fue realizada mediante el método descrito por Beck y colaboradores haciendo uso de dos agentes surfactantes (CTAB y DTAB) y un auxiliar orgánico (Mesitileno) de la siguiente manera:

- a) Bromuro de dodecil trimetil amonio (muestra MDT)
- b) bromuro de hexadeciltrimetil amonio y (muestra MCT)
- c) mezcla de hexadeciltrimetil amonio con mesitileno orgánico (Muestra MMS).

El procedimiento que se siguió para la síntesis consistió en: 80 ml de una solución acuosa 0.91 M de cada uno de los agentes surfactantes (CTAB, DTAB) se pasó a través de una columna empacada con una resina de intercambio iónico IRA 400Cl, con una capacidad de intercambio iónico de 3.8 meq/g, previamente activada con una solución 0.5 N de NaOH. En una etapa por separado, se mezclaron 1.52 g de NaOH, 2.49 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y 2.5 g de H_2O desionizada. Posteriormente, se adicionaron lentamente 74.08 g de sílica coloidal. A esta mezcla mantenida en agitación se le adicionó la solución de surfactante agitando durante 30 minutos más. La mezcla formada fue colocada en una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón e incubada a 140°C durante 24 horas en un baño de aceite con temperatura controlada. Para el caso específico en que se utiliza la mezcla CTAB/MES el mesitileno orgánico fue adicionado lentamente en una relación molar 1:2 como último ingrediente en la preparación. El producto obtenido fue lavado con agua desionizada hasta pH 10, filtrado y secado a temperatura ambiente. Para eliminar el material orgánico de los precursores de las zeolitas, el material formado se sometió a un proceso de calcinación en una mufla tubular Carbolite 21100 por una hora en flujo de N_2 a 540°C y en flujo de aire seco durante 6 horas más. Antes de la preparación de los materiales compuestos MCM-41/PANi, los sustratos inorgánicos fueron activados por calentamiento hasta 250 °C a vacío por 4 h, posteriormente fueron puestos en contacto con anilina durante siete días para asegurar que ésta quedara embebida dentro de sus poros.

La síntesis enzimática de la PANi sobre los sustratos fue llevada a cabo utilizando cantidades estequiométricas de anilina, APTS y peróxido de hidrógeno en 60 ml de agua destilada, a 0°C, con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno. Para este proceso se utilizaron dos enzimas de la familia de las oxireductasas, la HRP y la SBP. Los tiempos de reacción fueron programados en función de la cantidad de anilina contenida en los sustratos inorgánicos, la cual fue determinada utilizando un Analizador Termogravimétrico.

Los productos obtenidos fueron lavados con agua destilada, seguido de un lavado con metanol para eliminar los residuos de monómero y los oligómeros formados durante el proceso. Finalmente las muestras fueron desdopadas con una solución de NH_4OH 0.2 N para neutralizar los remanentes de ácido y poder solubilizar la PANi en NMP para su posterior caracterización.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las zeolitas MCM-41 sintetizadas con CTAB, DTAB y con la mezcla CTAB/MES (denominadas como MCT, MDT y MMS, respectivamente) fueron caracterizadas por WAXD. Los patrones de difracción de los tres materiales sintetizados presentaron la señal en un valor de 2θ de 1.1 reportada para la reflexión en el plano 100 de la fase hexagonal típica de la zeolita MCM-41.

La estructura química de la PANi sintetizada en los sustratos MCM-41 fue determinada por espectroscopia UV-visible e Infrarroja, en donde se observó una estructura correspondiente a la emeraldina base que es la forma conductora de la PANi.

La capacidad oxido-reductora de los materiales compuestos MCM/PANi fue determinada por voltametría cíclica. El análisis de las muestras depositadas sobre electrodos de grafito fue realizada a una velocidad de 10 mV/s utilizando HCl 0.1 N como electrolito. En todos los casos se utilizó un electrodo de Calomel saturado (ECS), como electrodo de referencia.

La Figura 1 muestra los voltagramas obtenidos para la PANi sintetizada con SBP, utilizando las plantillas MCT y MMS. El comportamiento de estos voltagramas es similar a

los reportados para la PANi obtenida por oxidación química o electroquímica.^(i,ii) En ambos casos se aprecian dos picos bien definidos que corresponden a los dos procesos redox reversibles en $E = 0.6$ y 0.16 para PANi sintetizada utilizando MCT y en 0.63 y 0.16 para la PANi obtenida con la zeolita MMS. Estos procesos corresponden a la interconversión reversible entre las formas completamente reducidas (leucoemeraldina) y semiquinonas (emeraldina) de la PANi y entre las formas semiquinonas y completamente oxidadas (pernigranilina) respectivamente.

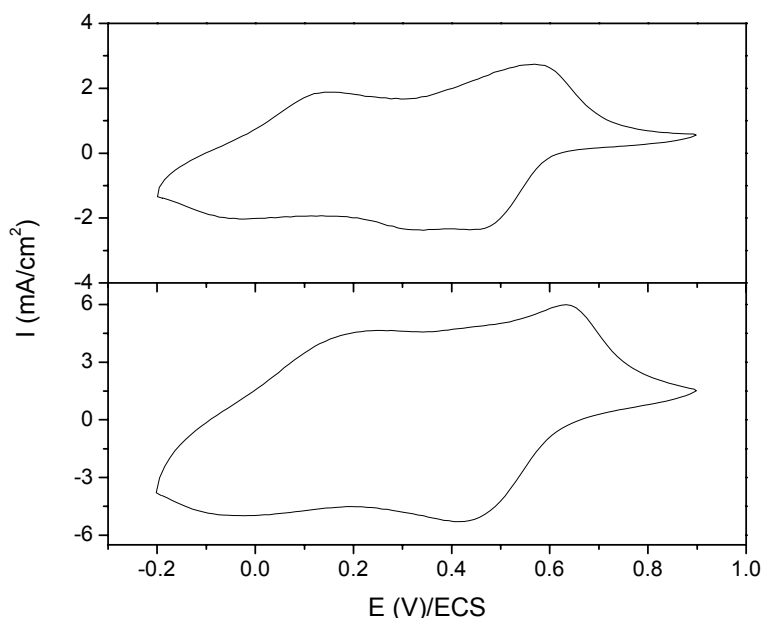


Figura 1. Voltamogramas de PANi sintetizada con SBP y utilizando como plantillas las zeolitas (a) MCT y (b) MMS.

La resistividad de los materiales compuestos MCM-41/PANi fue determinada por espectroscopia de impedancia utilizando el modelo de Brick ajustando los datos de impedancia a un sistema de circuitos equivalente de tres fases. A través de este sistema es posible calcular la resistividad de cada una de las fases presentes en el sistema en estudio. Haciendo uso del programa Zview2® para el ajuste de datos es posible obtener los datos de resistencia y capacitancia del sistema en estudio.

El cálculo de la resistividad del material fue realizado utilizando la ecuación:

$$\rho_1 = \frac{R_1 r^2 \pi}{l}$$

donde ρ_1 es la resistividad de la fase 1, R_1 es la resistencia de la fase 1, r es el radio del contacto, y l es el grosor de la pastilla utilizada para la determinación.

Los resultados de resistividad y conductividad para muestras con diferente contenido de PANi son presentados en la Tabla 2, en donde puede observarse que los materiales presentan diferente conductividad debido a la diferencia en el contenido de PANi en los sustratos. Los valores de conductividad de la PANi en los materiales compuestos es igual a la reportada para éste polímero.

Tabla 2. Resistividad ρ y conductividad σ obtenidos por IS.

x PANi	ρ_{PANi} (S/cm)	σ_{PANi} (S/cm)
0.073	1.54×10^4	6.5×10^{-5}
0.384	22.22	4.5×10^{-2}
0.167	1.1×10^3	9.04×10^{-4}
0.46	9.52	1.05×10^{-1}
0.28	1.09×10^4	9.14×10^{-5}
0.56	7.14	1.4×10^{-1}
1	3.57	2.8×10^{-1}

En la Figura 2 se muestran los valores de la conductividad contra el contenido de PANi en los sustratos (x), así como la de la PANi pura (valor reportado en $x=1$). En la figura puede apreciarse que la conductividad es muy baja a concentraciones de PANi bajas (del orden de 10^{-5} S/cm) y solo aumenta después de alcanzar un valor crítico que podría fijar el límite de percolación. Posteriormente se incrementa en forma lineal, lo cual posiblemente está relacionado con la mayor superficie de contacto que ofrecen las cadenas poliméricas que quedan sobre la superficie de la plantilla inorgánica no conductora.

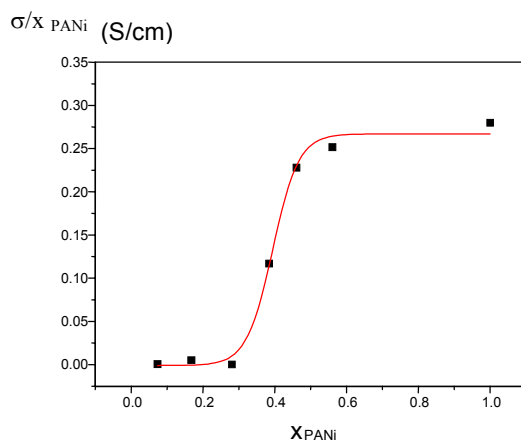


Figura 2. Conductividad de PANi en los sustratos MCM-41 obtenida por IS.

CONCLUSIÓN

Con base en lo anterior podemos concluir que en los sistemas MCM-41/PANi las cadenas de polímero son del tipo emeraldina. Las reacciones de óxido-reducción son reversibles en todas las muestras, consecuentemente podrían ser empleadas en aplicaciones eléctricas. La conductividad eléctrica aumentó conforme aumenta el contenido de PANi y hay un aparente límite de percolación en $x=0.3$.

Referencias

- ⁱ. S. Pruneau, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu, *J. Mat. Sci.* **1999**, 34, 2733-2739.
- ⁱⁱ. W. S. Huang B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, 82, 2385.