



Síntesis de un material con propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de Anilina dopada con Ácido

Synthesis of a material with electrical semiconductor properties from the polymerization of Aniline doped with acid

Síntese de um material com propriedades semiconductoras elétricas a partir da polimerização de Anilina dopada com Ácido

Karina Gabriela Salazar-Llangarí ^I
gabriela.salazar@epoch.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0003-0527-3289>

Adrián Alejandro Rodríguez-Pinos ^{II}
adrian.rodriguez@epoch.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0002-7157-1877>

Violeta Maricela Dalgo-Flores ^{III}
violeta.dalgo@epoch.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0002-4004-5938>

Hugo Javier Sánchez-Moreno ^{IV}
hugoj.sanchez@epoch.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0003-0074-3237>

Miguel Sebastian Guerrero-Medrano ^V
miguel.guerrero@epoch.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0002-6026-6789>

Correspondencia: gabriela.salazar@epoch.edu.ec

Ciencias Técnicas y Aplicadas
Artículo de Investigación

***Recibido:** 20 de diciembre de 2021 ***Aceptado:** 30 de diciembre de 2021 * **Publicado:** 24 de enero de 2022

- I. Universidad Máster Universitario en Química Sostenible, Ingeniera Química, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo-Sede Morona Santiago, Macas, Ecuador.
- II. Máster en Ciencias Ingeniería Química, Ingeniero Químico, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
- III. Máster Universitario en Técnicas Experimentales en Química, Ingeniera Bioquímica, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
- IV. Máster en Química- Mención Físicoquímica, Ingeniero Químico, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
- V. Ingeniero Químico, Laboratorios Acosta y Compañía AQLAB, Puerto Francisco de Orellana, Ecuador.

Resumen

El propósito de la investigación fue sintetizar un material que presente propiedades semiconductoras eléctricas a partir de anilina dopada con ácido. Se escogió a la anilina como el monómero base para obtener el material semiconductor. Las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción fueron: rango de temperatura entre los 4 – 10 grados Celsius, pH entre 0 – 1 durante todo el proceso de polimerización y una relación monómero – oxidante de 25% considerando una relación estequiométrica de 2:1 y utilizando como agente dopante al ácido clorhídrico. El resultado obtenido fue un sólido color verde oscuro que mediante análisis se determinó como cloruro de esmeraldina y que, al aplicar una corriente eléctrica actuó como semiconductor con un porcentaje de transmitancia eléctrica de 52,44% a una relación estequiométrica monómero – oxidante de 2:1, dosificación de oxidante de 50% y se usó dicromato de Potasio como oxidante. Para un grado de pureza óptima en el proceso se recomendó agregar el oxidante de manera paulatina y controlar el pH del medio reactivo.

Palabras clave: Ingeniería y Tecnología Química; Dopado; Dicromato de potasio; Polianilina; Emeraldina; Ácido Clorhídrico; Polimerización; Transmitancia Eléctrica.

Abstract

The purpose of the present titling work was to synthesize a material that has electrical semiconductor properties from acid doped aniline. Aniline was the selected monomer, reaction temperature, pH, and monomer oxidant ratio were determined. The conditions under which the reaction was carried out were: temperature range between 4 - 10 degrees Celsius, pH between 0 - 1 throughout the polymerization process, and a monomer-oxidant ratio of 25% considering a stoichiometric ratio of 2: 1 and using hydrochloric acid as a doping agent. The result obtained was a dark green solid that was determined by analysis as emeraldine chloride and when applying an electric current, acted as a semiconductor with a percentage of electrical conductivity of 52.44% at a monomer-oxidant stoichiometric ratio of 2: 1 and 50% oxidant dosage. For an optimum degree of purity in the process, it was recommended to add the oxidant gradually and control the pH of the reactive medium

Key words: Chemical Engineering and Technology, Doping, Potassium dichromate, Polyaniline, Emeraldine, Hydrochloric Acid, Polymerization, Electric Conductivity.

Resumo

O objetivo da pesquisa foi sintetizar um material com propriedades semiconductoras elétricas a partir de anilina dopada com ácido. A anilina foi escolhida como monômero base para a obtenção do material semiconductor. As condições em que a reação foi realizada foram: faixa de temperatura

entre 4 - 10 graus Celsius, pH entre 0 - 1 durante todo o processo de polimerização e uma relação monômero - oxidante de 25% considerando uma relação estequiométrica de 2:1 e usando ácido clorídrico como agente de doping. O resultado obtido foi um sólido verde escuro que foi determinado por análise como cloreto de esmeraldina e que, quando aplicada uma corrente elétrica, agiu como um semiconductor com uma porcentagem de transmitância elétrica de 52,44% na razão estequiométrica monômero-oxidante de 2:1, dosagem de 50% de oxidante e dicromato de potássio foi usado como oxidante. Para um ótimo grau de pureza no processo, foi recomendado adicionar o oxidante gradualmente e controlar o pH do meio reativo.

Palavras-chave: Engenharia Química e Tecnologia; dopado; Dicromato de Potássio; Polianilina; Esmeralda; Ácido clorídrico; Polimerização; Transmissão elétrica.

Introducción

A nivel industrial la utilización de metales dentro de procesos productivos responde a las importantes propiedades como conductores eléctricos, conductores de calor, su resistencia, y maleabilidad que estos poseen, por lo que constituyen un pilar fundamental en cualquier tipo de industria. Los más utilizados son los denominados metales nobles como el oro, platino, cobre o aluminio; en contraposición, la mayoría de polímeros se han orientado hacia sectores claramente delimitados como, películas, recubrimientos, fibras y plásticos, aprovechando su gran capacidad aislante, termoplástica y termo elástica. Sin embargo, “los metales bajo consideración, en su forma voluminosa, son buenos conductores de electricidad, también hay polímeros, llamados polímeros conductores o metales orgánicos, que resultan ser buenos conductores de electricidad” (PooleOwens 2007). Usualmente la conductividad eléctrica de la mayoría de polímeros es extremadamente baja, lo cual es atribuido a que no existen electrones libres que permitan el libre flujo de corriente eléctrica a lo largo de la estructura del polímero.

El proceso de dopado, consiste en la oxidación parcial (dopado p) de la estructura polimérica generando una nueva capa electrónica en el do p, constituyendo así la denominada “capa de conducción”, que es definida como un sector de viaje para electrones y consecuentemente favorece la conductividad eléctrica inicial. Los polímeros más usados en este procedimiento son el poliacetileno, polipirroles, politiofenos y polianilinas.

La síntesis de polianilina mediante polimerización por oxidación requiere la presencia de un compuesto que actúe como oxidante tal como el permanganato de potasio, dicromato de potasio, cloruro férrico, persulfato de amonio, entre otros. La calidad y pureza con la cual se logra obtener la polianilina depende de factores tales como, la relación estequiométrica entre el oxidante y la anilina, temperatura y pH. Considerando estos parámetros, distintas investigaciones se han enfocado en la influencia de éstas al momento de llevar a cabo

la reacción. Luiz Henrique Mattoso en su artículo “Polianilinas: Síntesis, Estructura y Propiedades”, establece que la relación estequiométrica puede oscilar entre 2:1 oxidante – monómero y los reactivos más usuales para llevar a cabo esta obtención son el persulfato de amonio como oxidante y para la regulación de pH y posterior dopado el ácido clorhídrico (Mattoso, 1995).

En un polímero la capacidad para conducir depende de una serie de factores como son su estructura, la presencia de dobles enlaces consecutivos o intercalados, distribución de electrones en forma de bandas y procesos de dopado aplicados sobre el polímero.

Polianilina es un homopolímero resultante de la polimerización de la anilina, el cual se caracteriza por la presencia de un anillo aromático y una amina como sustituyente.

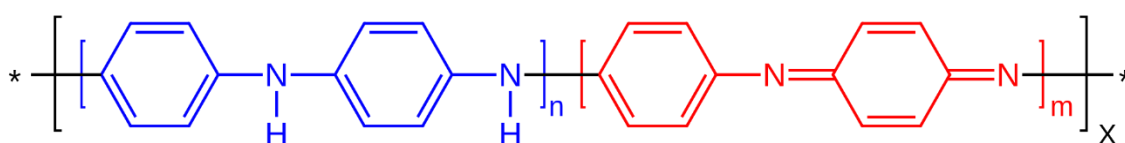


Figura 1. Fórmula Desarrollada de la Polianilina
Realizado por: Velázquez, S.; Moreno, D. 2005

La oxidación de la polianilina dependiendo del grado de oxidación que va del 0% al 100% puede presentar 3 estructuras. “Como resultado, es razonable suponer que la conductividad está relacionada de alguna forma con la existencia de sistemas de enlaces dobles que se extienden a lo largo de las cadenas poliméricas” (Fraga 1991). Estas estructuras son:

- Leucoemeraldina: Forma completamente reducida de la polianilina
- Emeraldina: Oxidación parcial de la estructura de la polianilina
- Pernigranilina: Forma completamente oxidada de la polianilina.

De estas 3 estructuras, la emeraldina, y en especial la emeraldina dopada en ácido denominada emeraldina sal, tiene el potencial de constituirse en un material semiconductor debido a que leucoemeraldina y pernigranilina aún después del proceso de ser dopada, experimentalmente siguen presentando conductividades extremadamente bajas.

La caracterización de cualquiera de las 3 formas de anilina puede hacerse mediante inspección simple del producto resultante debido a que las 3 formas son cromóforas, por lo que la diferencia de energía entre sus orbitales moleculares emiten en el rango visible el cual abarca de 400 a 700 nm de longitud de onda. La variación de color también se da posterior al proceso de dopado con ácido tomando la denominación de polianilina base cuando no se encuentra dopada y polianilina sal tras el proceso de dopado.

Las muestras de polianilina más puras obtenidas fueron superiores al 99%, considerando una relación estequiométrica 2:1 sugerida por McDiarmid dosificada al 25%, con lo que se obtuvo un polvo granulado

color verde oscuro el cuál se caracterizó por métodos instrumentales dando positivo para cloruro de esmeraldina y cuya conductividad eléctrica oscila entre 1 – 5 S/cm.

En la esmeraldina sal, la cuál es la única forma conocida que presenta conductividad, la oxidación avanza dentro de la estructura polimérica en donde existe una transformación parcial de grupos amino $R - NH_2$ a imina $R=NH$ pero, dado que la oxidación avanza de segmento en segmento del polímero esta clase de enlaces empiezan a alternarse entre amino e imina en un 50% de la estructura, en su forma base la emeraldina presenta un color azul y para emeraldina sal es de color verde.

El dopado tipo p o dopado por oxidación aplicado sobre la polianilina consiste en una deformación de la banda de valencia en la especie dopada con lo que uno de los electrones que conforman dicha banda se acercará a la banda de conducción cargando positivamente a la especie dopada y negativamente al agente dopante. Esto trae como resultado que los electrones que conforman la banda de valencia tengan una mayor movilidad, este espacio vacío constituye el medio ideal para la movilidad de electrones, aunque la molécula y la estructura seguirá siendo neutra.

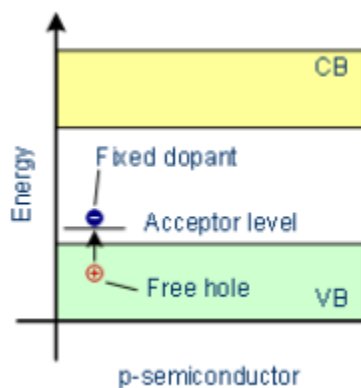


Figura 2. Dopado tipo p
Realizado por: Halbleiter.org 2019

El agente dopante en el presente trabajo de titulación fue el ácido clorhídrico, en donde el cloro se carga negativamente y el nitrógeno en la polianilina posee una carga parcial positiva. Esto no implica establecer enlaces formales sino una interacción entre agente dopante y compuesto dopado, que se traduce en una disminución en términos de energía del Espacio de Fermi entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La conductividad desde un nivel atómico, puede ser explicada por la teoría de bandas, al momento de formar un enlace que para el caso de la polianilina consisten de enlaces covalentes polares tanto en los enlaces C-H, C=C y C-N. El carácter conductor, semiconductor o aislante dependerá exclusivamente de la capacidad que tengan los electrones para saltar entre las distintas bandas (valencia y conducción), si el espacio existente

entre ambas bandas es demasiado amplio en valores de energía, los electrones no podrán hacer la transición entre bandas de valencia y de conducción por lo que será un aislante.

Metodología

Todos los reactivos utilizados durante la investigación requirieron ser caracterizados para una mayor precisión al momento de realizar la dosificación.

- **Ácido Clorhídrico:** La metodología para la determinación de la concentración se basa en la realización de una estandarización entre el ácido clorhídrico (HCl) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). La utilización del carbonato de sodio responde a un patrón primario, siendo una sustancia de pureza perfectamente conocida, homogénea y estable a varias temperaturas. En la investigación se utilizó Ácido Clorhídrico al 37% del cual se obtuvo su densidad para comparar esta propiedad con la reportada en la hoja técnica.
- **Dicromato de Potasio:** El Dicromato de potasio de Sigma Aldrich en su presentación de 250 g actúa como agente oxidante. La caracterización se lleva a cabo por la casa matriz en la cual se analizan los siguientes parámetros:
Grado de pureza (%)
Presencia de Cloro (Cl) y sulfatos (SO_4)
Presencia de Sodio (Na) y metales Pesados (%)
- **Anilina:** Se aplicó un análisis mediante espectroscopía infrarroja por Transformadas de Fourier en análisis de los siguientes picos característicos:

Tabla 1: Número de onda para distintos grupos funcionales

Enlace	Número de onda (cm^{-1})
Aromáticos	
=C-H	3000
C-H	900 – 690
C=C	1600 – 1450
Monosustitución	770 – 730
Disustitución	770 – 810
Trisustitución	840 – 870
Aminas	
-NH ₂	Dos bandas 3300 – 3500
-NH	Una banda 3300 – 3500
C-N	1000 – 1350
N-H	1640 – 1560
N-H fuera del plano	650 – 690

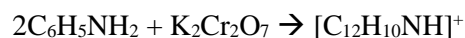
Fuente: Pickering, Aguilar Sanjuán, Artigas VidalCasassas, 1980

Las condiciones de síntesis a analizar durante la experimentación son:

Relación Estequiométrica Monómero – Oxidante: Autores como Carlos Sanchis Bermúdez de la Universidad de Alicante en su Tesis Doctoral “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIANILINAS AUTODOPADAS POR COPOLIMERIZACIÓN DE ANILINA Y ÁCIDO 2-AMINOBENCENSULFÓNICO APLICACIONES COMO BIOSENSORES Y ELECTROCATALIZADORES”, en el apartado de síntesis química, hace referencia a una relación estequiométrica equimolar 1:1 entre anilina y oxidante, esto significa que durante la reacción de polimerización una molécula de dicromato de potasio generará un radical anilinio de la siguiente forma:



Sin embargo las primeras investigaciones realizadas sobre los procesos de polimerización de la anilina indican que la posibilidad de generar estados de oxidación avanzados en el polímero (pernigranilina) aumentan al considerar estequiometrías equimolares, dado que en una relación 1:1 de anilina – oxidante es posible que el oxidante ataque 2 veces a la misma molécula de anilina generando directamente la imina, y si estos enlaces imina dejan de ser alternados dentro de la polianilina generada, se alcanza el estado de oxidación completa que como se mencionó, es considerada un aislante, tanto en su forma base como en su forma sal. La reacción para una estequiometría 2:1 es:



Dosificación de Oxidante

Para la validación del experimento de dosificación de oxidante se analizan 3 muestras sometidas a las mismas condiciones de reacción. El procedimiento analizado es anterior al dopaje por lo que el resultado buscado de la polimerización y oxidación es esmeraldina base, de color azul y para el análisis se denominan a las muestras X₁, X₂ y X₃, y aquellas muestras que tomen el color azul, son marcados con un ✓ y aquellas muestras que toman el color negro son marcados con un ✗.

Tabla 2: Experimento de Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 1:1

Volumen de anilina (ml)	Masa de anilina (g)	Moles de anilina (mol)	Porcentaje de dosificación (%)	Moles de $K_2Cr_2O_7$ (mol)	Masa de $K_2Cr_2O_7$ (g)	Muestra	Identificación
3	3,06	0,032	25	$8,21 \times 10^{-3}$	2,41	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	
3	3,06	0,032	50	0,016	4,70	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	
3	3,06	0,032	75	0,024	7,06	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	
3	3,06	0,032	100	0,032	9,41	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

- Densidad anilina 1,02 g/ml
- Peso molecular de la anilina 93,13 g/mol
- Peso molecular del dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ 294,185 g/mol

Síntesis de un material con propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de Anilina dopada con Ácido

Tabla 3: Experimento de Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 2:1

Volumen de anilina (ml)	Masa de anilina (g)	Moles de anilina (mol)	Porcentaje de dosificación (%)	Moles de $K_2Cr_2O_7$ (mol)	Masa de $K_2Cr_2O_7$ (g)	Muestra	Identificación
3	3,06	0,032	25	4×10^{-3}	1,17	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	
3	3,06	0,032	50	$8,21 \times 10^{-3}$	2,35	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	
3	3,06	0,032	75	0,016	3,53	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	
3	3,06	0,032	100	0,024	4,70	X ₁	
						X ₂	
						X ₃	

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

- Densidad anilina 1,02 g/ml
- Peso molecular de la anilina 93,13 g/mol
- Peso molecular del dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ 294,185 g/mol

PH del medio de reacción

Todos los procesos de dopaje de anilina estudiados coinciden en que el rango óptimo de pH se encuentra entre 0 – 1. “Se ha encontrado que el pH de la solución tiene efecto sobre la velocidad de crecimiento de PANI, las propiedades eléctricas y la estructura de las cadenas de polímero. Aunque el crecimiento de PANI ocurre tanto en pH ácidos como básicos, se ha encontrado que PANI obtenida a pH básicos no presente electroactividad, sin embargo, luego de caracterizar estas películas mediante voltametría cíclica en una solución libre de anilina pH 0 se observó un incremento en la electroactividad” (Restrepo, Vasco, Ocampo, 2006). Para cada dosificación de oxidante propuesto se regula el pH hasta comprender el rango establecido usando 3 ml de anilina y la cantidad requerida de ácido clorhídrico necesaria para mantener el pH en el rango durante toda la reacción. Posterior al proceso de dopaje se analizan aquellas muestras que presentan el cambio de color a verde como evidencia de la obtención de esmeraldina sal, que como se mencionó es la única forma conductora conocida de la polianilina. En caso de que el material obtenido sea de color verde, se marca con un ✓, mientras que aquellas muestras que no presenten el cambio de coloración a verde se marcan con una ✗. Para cada dosificación de oxidante se analizan 3 muestras de 3 ml de anilina. El análisis se realiza en base a la dosificación de oxidante que presente mayor eficiencia.

Tabla 4: Experimento para la síntesis de esmeraldina sal

Volumen de anilina (ml)	Dosificación de oxidante (%)	Muestra	pH de la muestra	Volumen de HCl requerido (ml)	Identificación de esmeraldina sal
3	25	X ₁			
		X ₂			
		X ₃			
3	50	X ₁			
		X ₂			
		X ₃			
3	75	X ₁			
		X ₂			
		X ₃			
3	100	X ₁			
		X ₂			
		X ₃			

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Posterior al dopado se requirió que la muestra pase por un proceso de secado

El armado de una curva de secado implica la toma de datos de peso de muestra durante el tiempo requerido para que el peso de la muestra se mantenga constante por lo que, para las 3 muestras analizadas, X₁, X₂ y X₃ se toman datos en intervalos de 30 minutos.

Una vez establecida la relación estequiométrica a utilizar se dosificaron a distintas cantidades de oxidante junto con agente dopante y a cada una de las muestras obtenidas se le medirá el porcentaje de transmitancia eléctrica, en esta medición se conocerá un voltaje de entrada V₁ dentro de un circuito simple en el que la muestra actuará como resistencia obteniendo un voltaje V₂ de salida, el porcentaje de transmitancia eléctrica se estimó entonces como:

$$- \%T = \frac{V_{salida}}{V_{entrada}} \times 100 \text{ Ec 5-3}$$

Donde:

%T = Porcentaje de transmitancia eléctrica de la muestra (%)

V_{salida} = Voltaje a la salida del circuito (V)

V_{entrada} = Voltaje a la entrada del circuito (V)

Tabla 5: Análisis de conductividad eléctrica

Dosificación de oxidante (%)	Muestra	pH	Voltaje de entrada (V)	Voltaje de salida (V)	Porcentaje de transmitancia eléctrica (%)
25	X ₁				
	X ₂				
	X ₃				
50	X ₁				
	X ₂				
	X ₃				
75	X ₁				
	X ₂				
	X ₃				
100	X ₁				
	X ₂				
	X ₃				

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Resultados y Discusión

Ácido Clorhídrico

Para la determinación de la densidad del ácido clorhídrico se usó el método del picnómetro para 3 muestras analizadas y la concentración se usó la marcada por el fabricante

Tabla 6: Propiedades Físicas del Ácido Clorhídrico

Variable	Unidades
Densidad	1,17 g/ml
Concentración	37,1 % v

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

Dicromato de Potasio

Los análisis de calidad realizados fueron proporcionados por el Laboratorio de Calidad de Sigma Aldrich obteniéndose los siguientes valores.

Tabla 7: Caracterización del Dicromato de Potasio

Parámetro	Valor
Grado de Pureza (%)	> 99%
Impureza (%)	< 0,005 insolubles
Pérdida tras secado (%)	< 0,05
Punto de fusión (°C)	671
Presencia de Cloro (%)	< 0,001
Presencia de Sulfatos (%)	< 0,005
Presencia de Sodio (%)	< 0,001
Presencia de metales pesados (%)	< 5ppm

Fuente: Sigma Aldrich, 2017

Anilina: Se obtuvo el espectro infrarrojo para la Anilina Marca Mallinckrodt lote Nro 3584 X51472 y se comparó el espectro obtenido con una base de datos proporcionada por AIST Espectral Database.

Gráfico 1: Comparación entre el espectro disponible AIST y el espectro obtenido para el análisis FTIR de la anilina utilizada

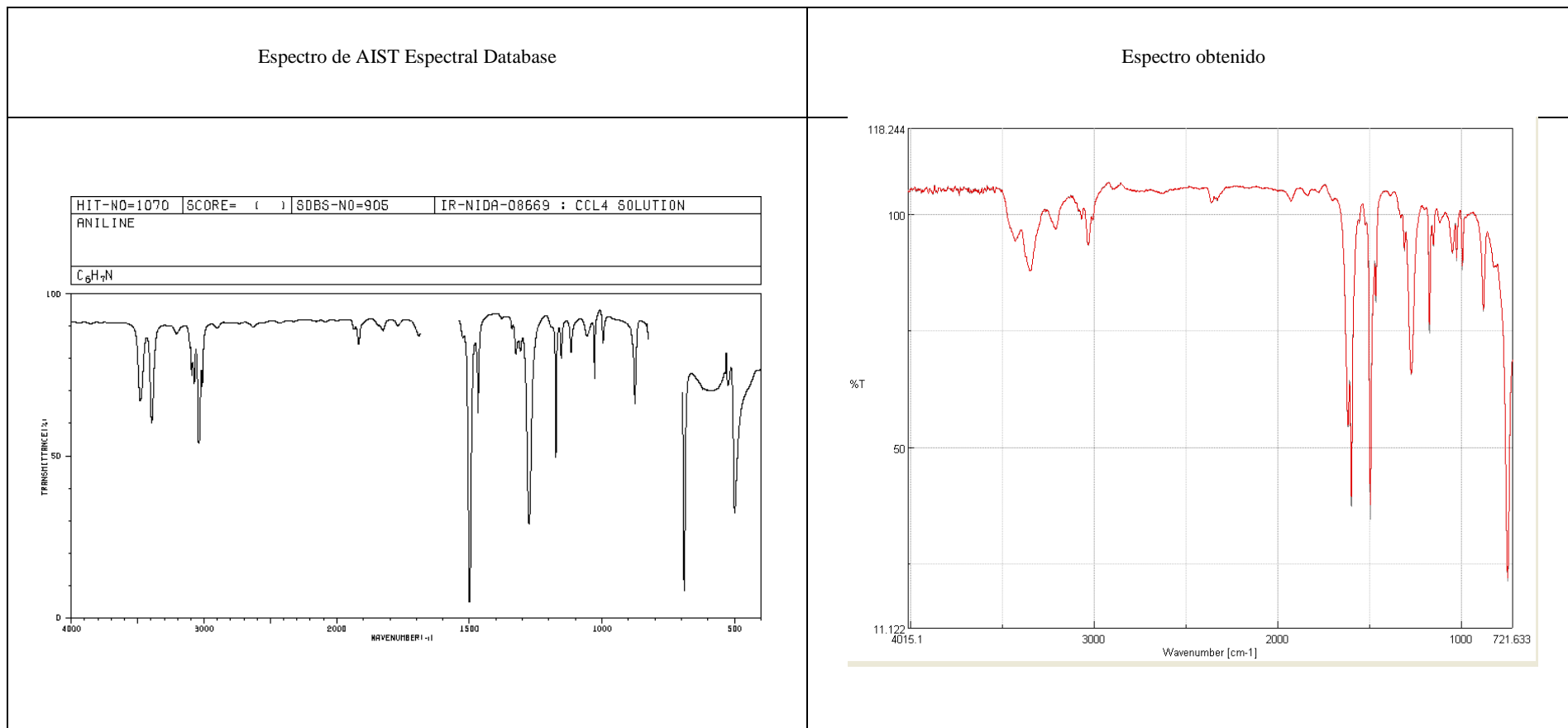
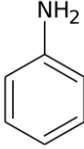


Tabla 8: Comparación entre picos esperados y obtenidos

Enlace	Número de onda estimado (cm ⁻¹)	Número de onda obtenido (cm ⁻¹)
R=C-N	3000	3033,48
C=C	1600 – 1450	1645
	770 – 730	752,10
(R-NH ₂) 1	3300	3340,12
(R-NH ₂) 2	3500	3420,22
C-N	1000 – 1350	1153,22

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Tabla 9: Resultados para la Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 1:1

Volumen de anilina (ml)	Masa de anilina (g)	Moles de anilina (mol)	Porcentaje de dosificación (%)	Moles de $K_2Cr_2O_7$ (mol)	Masa de $K_2Cr_2O_7$ (g)	Muestra	Identificación
3	3,06	0,032	25	$8,21 \times 10^{-3}$	2,41	X ₁	✓
						X ₂	✓
						X ₃	✓
3	3,06	0,032	50	0,016	4,70	X ₁	✓
						X ₂	✗
						X ₃	✗
3	3,06	0,032	75	0,024	7,06	X ₁	✗
						X ₂	✗
						X ₃	✗
3	3,06	0,032	100	0,032	9,41	X ₁	✗
						X ₂	✗
						X ₃	✗

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

- Densidad anilina 1,02 g/ml
- Peso molecular de la anilina 93,13 g/mol
- Peso molecular del dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ 294,185 g/mol

Tabla 10: Resultados para la Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 2:1

Volumen de anilina (ml)	Masa de anilina (g)	Moles de anilina (mol)	Porcentaje de dosificación (%)	Moles de $K_2Cr_2O_7$ (mol)	Masa de $K_2Cr_2O_7$ (g)	Muestra	Identificación
3	3,06	0,032	25	4×10^{-3}	1,17	X ₁	✓
						X ₂	✓
						X ₃	✓
3	3,06	0,032	50	$8,21 \times 10^{-3}$	2,35	X ₁	✓
						X ₂	✓
						X ₃	✓
3	3,06	0,032	75	0,016	3,53	X ₁	✗
						X ₂	✗
						X ₃	✓
3	3,06	0,032	100	0,024	4,70	X ₁	✗
						X ₂	✗
						X ₃	✗

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

- Densidad anilina 1,02 g/ml
- Peso molecular de la anilina 93,13 g/mol
- Peso molecular del dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ 294,185 g/mol

En base a los resultados obtenidos, se identificó la presencia de esmeraldina en las muestras con relación estequiométrica 2:1 a dosificaciones de 25 % y 50% en las cuales, todas las muestras obtenidas correspondieron a esmeraldina base, a diferencia de las muestras con estequiometría 1:1 en donde, solo se logró identificar visualmente la presencia de esmeraldina base en las 3 muestras correspondientes a la dosificación de 25%, es por ello que para los ensayos de dopaje y estudio de conductividad posteriores se trabajó considerando la estequiometría 2:1 y las dosificaciones establecidas de 25%, 50%, 75% y 100%.

La no presencia de esmeraldina base en la estequiometría analizada de 1:1 a partir de la dosificación de 25% se explicó por los ya mencionados estados de oxidación avanzados en los que, una sobreexposición de la anilina al oxidante puede causar un paso del monómero directamente a formar enlaces imina estado conocido como pernigranilina base, la cual es una de las formas no conductoras de la polianilina. Este efecto también se evidenció en el ensayo de estequiometría 1:1 a partir de las dosificaciones al 75% y 100%.

Tabla 11: Síntesis de esmeraldina sal para estequiometría 2:1

Volumen de anilina (ml)	Dosificación de oxidante (%)	Muestra	pH de la muestra	Volumen de HCl requerido (ml)	Identificación de esmeraldina sal
3	25	X ₁	0,33	10	✓
		X ₂	0,57	10	✓
		X ₃	0,40	10	✓
3	50	X ₁	0,51	10	✓
		X ₂	0,53	10	✓
		X ₃	0,66	10	✓
3	75	X ₁	0,63	10	✓
		X ₂	0,77	10	✗
		X ₃	0,56	10	✗
3	100	X ₁	0,20	10	✗
		X ₂	0,35	10	✗
		X ₃	0,40	10	✓

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

El armado de la curva de secado utilizó 1 muestra de referencia, tomando medidas de peso en lapsos de 0,5 horas.

Tabla 12: Datos de Secado

Tiempo (h)	Masa de agua en el producto (g)	% Humedad
0,0	174,00	87,00
0,5	162,69	81,34
1,0	158,45	79,22
1,5	155,38	76,59
2,0	153,19	75,51
2,5	151,03	73,72
3,0	147,45	70,18
3,5	122,13	66,45
4,0	115,62	60,30
4,5	104,92	57,22
5,0	99,56	50,33
5,5	87,57	44,88
6,0	78,09	41,26
6,5	71,79	37,36
7	65,00	28,67
7,5	49,88	25,55
8	44,45	20,12
8,5	35,00	16,90
9	29,40	13,12
9,5	22,82	13,07
10	21,22	12,20
10,5	18,70	10,75
11	18,32	10,53
11,5	18,18	10,45
12	17,92	10,30

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

Para una muestra de 200 g de producto húmedo con un porcentaje de humedad inicial del 87 % y para muestras de peso tomadas cada media hora se estableció un tiempo de secado de 6 horas a 65 grados centígrados con lo cual se obtuvo un producto final con porcentaje de humedad del 10%.

Una vez filtradas y secadas las 9 muestras correspondientes a una estequiometría 2:1 monómero – oxidante a dosificaciones de 25%, 50%, 75% y 100% fueron acopladas a un circuito constituido por:

- Toma de corriente 180 V
- Filamentos de cobre.
- Muestra de polianilina como resistencia
- Filamento de cobre a la salida

Tabla 13: Medición de conductividad en las muestras de polianilina

Dosificación de oxidante (%)	Muestra	pH	Voltaje de entrada (V)	Voltaje de salida (V)	Porcentaje de transmitancia eléctrica (%)
25	X ₁	0,33	180	70	38,88
	X ₂	0,57	180	65	36,11

Síntesis de un material con propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de Anilina dopada con Ácido

	X ₃	0,40	180	63	35
50	X ₁	0,51	180	91	50,55
	X ₂	0,53	180	98	54,44
	X ₃	0,66	180	95	52,77
75	X ₁	0,63	180	87	48,33
	X ₂	0,77	180	79	43,88
	X ₃	0,56	180	81	45
100	X ₁	0,20	180	56	31,11
	X ₂	0,35	180	56	31,11
	X ₃	0,40	180	53	29,44

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Para la representación gráfica de la medición de conductividad se utilizó una gráfica número de muestra vs % Transmitancia eléctrica, las muestras fueron etiquetadas del 1 al 12 para un análisis más sencillo. Las primeras 3 muestras fueron aquellas correspondientes a la dosificación de oxidante de 25%, las siguientes 3 corresponderán a la dosificación de 50%, etc.

Tabla 14: Datos número de muestra en función de transmitancia eléctrica

Muestra	% Transmitancia
1	38,88
2	36,11
3	35,10
4	50,55
5	54,44
6	52,77
7	48,33
8	43,88
9	45,06
10	31,11
11	31,11
12	29,44

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

La gráfica resultante es

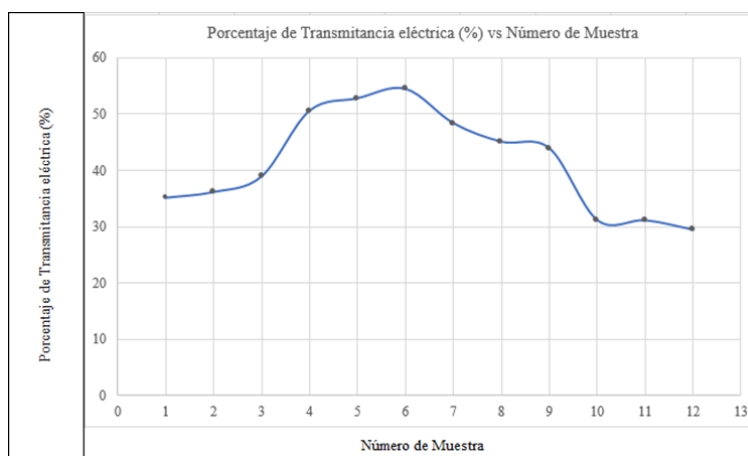


Gráfico 2: Transmitancia Eléctrica vs Número de muestra
Realizado por: Miguel, G. 2020

Para un análisis de tipo cualitativo complementario se acopló al circuito una fuente de iluminación y se estableció una escala en base a la iluminación generada al poner la muestra de polianilina como resistencia.

Tabla 15: Prueba de iluminación

Dosificación de oxidante (%)	Muestra	Baja iluminación	Iluminación Media	Alta Iluminación
25	X ₁		✓	
	X ₂		✓	
	X ₃		✓	
50	X ₁			✓
	X ₂			✓
	X ₃			✓
75	X ₁		✓	
	X ₂		✓	
	X ₃		✓	
100	X ₁	✓		
	X ₂	✓		
	X ₃	✓		

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Los valores de transmitancia eléctrica obtenidos más altos correspondieron a las muestras 4,5 y 6 con 50,55%, 54,44%, 52,77% respectivamente. Alcanzar estos valores de conducción se justifican en la metodología aplicada, en que a medida que la dosificación de oxidante va aumentando, la tendencia a conducir fue menor (como se pudo evidenciar en las muestras 10,11 y 12). Este comportamiento fue mencionado por Luiz Henrique Mattoso, en el cuál afirmó que la anilina más pura sintetizada hasta el momento, de 99% es aquella en la que, los enlaces amina, imina ocupan exactamente el 50% de la estructura cada uno. Una deficiencia (muestra 1, 2 y 3) o un exceso, (muestra 7, 8, 9, 10, 11 y 12) tendieron a tener un carácter de polianilina reducida (leucoemeraldina) o polianilina oxidada (pernigranilina), que, a medida que se analizaron las distintas variables propuestas, demostraron poseer carácter más bien aislante lo cual quedó comprobado con los datos de conductividad obtenidos. (Mattoso, 1995).

La última condición para la síntesis de polianilina dopada con ácido fue la “temperatura”, la cual se estableció en un rango de 273 a 283 K con el fin de garantizar un acoplamiento lineal del polímero, regular su velocidad de formación y evitar la degradación oxidativa del polímero resultante. “La temperatura a la cual se lleva a cabo una reacción de polimerización tiene efectos muy importantes en la velocidad a la cual se lleva el proceso y en el peso molecular del polímero obtenido” (Matyjaszewski, K.; Davis, T. 2010). Para la regulación de la temperatura se utilizó un baño de hielo con agitación.

En base a todos los datos recopilados se estableció que las condiciones adecuadas para sintetizar un material con propiedades semiconductoras eléctricas a partir de polianilina dopada con ácido son.

Tabla 16: Condiciones para la síntesis de polianilina dopada con ácido

Variable	Valor
Relación monómero – oxidante	2:1
Dosificación de oxidante (%)	50
pH	0-1
Temperatura (K)	273 - 283

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel. 2020

El paso final dentro del diseño de proceso fue comparar las propiedades conductoras eléctricas de materiales tradicionales (metales) con el material obtenido. Para la medición de transmitancia eléctrica de los materiales de referencia se utilizó la misma metodología aplicada a la medición de transmitancia de la muestra de polianilina.

Tabla 17: Comparación de valores de transmitancia eléctrica

Material	Porcentaje de transmitancia eléctrica (%)
Oro	97,7
Plata	96,3
Aluminio	79,6
Acero	88,0
Cobre	98,3
Cloruro de esmeraldina	52,5

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

El cloruro de esmeraldina sintetizado bajo las condiciones establecidas en comparación a materiales conductores eléctricos clásicos como metales tuvo aproximadamente la mitad de su valor en transmitancia eléctrica, lo que clasificó a este material dentro de los semiconductores.

El producto obtenido fue sometido a un análisis FTIR obteniéndose los siguientes espectros para polianilina dopada con ácido a estequiometría 2:1 monómero oxidante y dosificación de 50%.

Se obtuvo el Espectro Infrarrojo para la muestra de polianilina con dosificación del 50% y relación estequiométrica 2:1

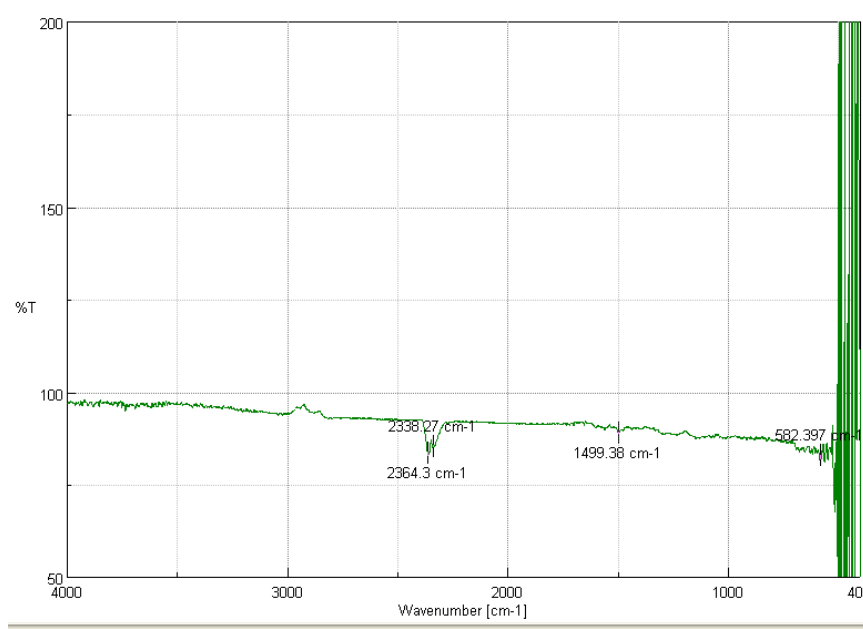


Figura 3. Espectro Infrarrojo para esmeraldina dopada con 50% de dosificación de oxidante

Los números de onda obtenidos para cada pico representativo se enlistan a continuación:

Tabla 18: Número de onda obtenido para la muestra de polianilina al 50% de dosificación

Número de onda (cm ⁻¹)	%T
2364.3	83.4844
2338.27	85.4729
1499.38	89.0196
582.397	82.8759

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

La reacción de polimerización de anilina dependiendo de las condiciones de reacción presentó 3 resultados posibles, fácilmente distinguibles por los colores resultantes, según describió Masoud Mozafari y Pal Singh Narendra en su libro *Fundamentals and emerging applications of polyaniline*, los cuales son:

- Leucoemeraldina base: Forma no oxidada de la polianilina, presenta un color blanco.
- Emeraldina base: Forma de la polianilina con un 50% de grado de oxidación, presenta un color azul.
- Pernigranilina base: Forma completamente oxidada de la polianilina, presenta color negro.

La síntesis del material objeto de estudio comenzó con la determinación de las relaciones estequiométricas a analizar, en el cual se obtuvo que las mayores identificaciones positivas para esmeraldina base correspondieron a una relación monómero – oxidante de 2:1 a una dosificación del 50%. Además de las identificaciones realizadas, se seleccionó colocar en oxidante (dicromato de potasio) en deficiencia, en base a las sugerencias de autores como María de los Angeles Cotarelo en su tesis Doctoral “Síntesis de Polímeros Conductores obtenidos a partir de dímeros de anilina” en donde estableció la correlación existente entre la dosificación de oxidante y la síntesis de las distintas formas de la polianilina, siendo la forma deseada la descrita como la única forma conductora de la polianilina la cuál es la esmeraldina. MacDiarmid, Chiang y Richter en su libro “Conducting Polymers” describen que el proceso para obtener esmeraldina de alta pureza requiere una dosificación del 50% de oxidante, efecto que se vio reflejado en la primera parte de la síntesis.

El siguiente paso del proceso fue el dopaje de la polianilina sintetizada identificada como esmeraldina, Luis Mattoso en su artículo “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propiedades” sugirió una variedad de agentes dopantes tales como ácido nítrico, sulfúrico, fosfórico, perclórico y clorhídrico, siendo seleccionado el ácido clorhídrico, el cuál al entrar en contacto con la anilina en el proceso de polimerización y posterior a un secado dio como resultado un sólido compacto de color verde oscuro que basado en las observaciones de Carlos Sanchis en su tesis doctoral “Síntesis y caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobencensulfónico aplicaciones como biosensores y electrocatalizadores” corresponden a la forma dopada de la esmeraldina base, la esmeraldina sal que en el caso específico de ser dopada con ácido clorhídrico toma el nombre de hidrocloreto de esmeraldina. Al material obtenido se lo sometió a procesos de análisis de conductividad que dieron como resultado un carácter semiconductor, comportamiento que fue reflejado en todas las fuentes bibliográficas analizadas. De esta forma en base a recopilación bibliográfica y a la experimentación realizada se pudo afirmar que el material sintetizado es hidrocloreto de esmeraldina el cual corresponde a la única forma conductora de la polianilina dopada teniendo un valor de transmitancia eléctrica de 52,5%.

Conclusiones

El monómero base utilizado fue anilina marca Mallinckrodt el cual fue sometido a un proceso de oxidación química con dicromato de potasio estandarizado para presencia de hidrocarburos, nitrobenzeno y residuos de ignición, y a un proceso de dopado con ácido clorhídrico de densidad 1,17 g/ml y concentración de 37,1 %v a partir de estos compuestos se estableció que las condiciones de reacción para el proceso de síntesis de cloruro de esmeraldina son, relación estequiométrica monómero – oxidante, dosificación de oxidante, temperatura de reacción 4 – 10 °C, pH del medio reactante entre 0 – 1, obteniéndose los mejores resultados con una estequiometría 2:1 y con dosificación de oxidante del

50% y valores de temperatura y pH establecidos con lo que se obtuvo hidrocloreto de esmeraldina de color verde oscuro en la cual el agente dopante causó interacción con el átomo de nitrógeno presente en la polianilina reduciendo así el espacio existente entre las bandas de valencia y conducción. Para la verificación del carácter conductor de las muestras de polianilina obtenidos se aplicó una corriente de entrada de 180 V a un circuito donde las muestras actuaron como resistencias para posteriormente medir el voltaje de salida registrado y expresar la conductividad como porcentaje de transmitancia eléctrica. Se estableció que las muestras dopadas, y con 50% de oxidante alcanzan los valores más altos, correspondiente al 52,5% de transmitancia en promedio.

Referencias

1. ABBURRÁ, Rogelio, *Evaluación de los impactos generados por los materiales y residuos no convencionales*. 2. Córdoba: Editorial Brujas, 2007, pp. 67-72
2. ALCÁCER, Luis, *Electronic structure of organic semiconductors. 1*. Lisboa: M&C, 2018, pp. 100-112
3. ARIAS, Joaquín, 2007, Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Doctorado. Universidad de Alicante.
4. BEYER, Hans & WALTER, Wolfgang, *Manual de química orgánica*. Barcelona: Reverté, 1987, pp. 213-217.
5. BUTRÓN, Amaia & KATIME, Issa, 2014, Cinética de polimerización de sistemas bicomponentes. Revista Iberoamericana de Polímeros [online]. 2014. No. 6, p. 1-30. [Consultado 15 enero 2020]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4849307>
6. CALLISTER, William, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Barcelona: Reverté, 2012, pp. 30-35
7. CARTAGENA CAUSAPÉ, Carmen, *Química y sociedad*, Madrid: Ministerio de Educación, Ciencia, Secretaría General Técnica, 2005, pp. 120-123
8. COLLIEU, Antony Mcbai & POWNEY, Derek J, *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*. Barcelona: Reverté, 1977, P. 113
9. Doping: n- and p-semiconductors - Fundamentals - Semiconductor Technology from A to Z - Halbleiter.org, 2019. Halbleiter.org [online],
10. FIESER, Louis F & FIESER, Mary, *Química orgánica fundamental*. Barcelona: Reverté, 2010, pp. 05-08
11. FRAGA, SERAFÍN, *Química teórica*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, pp. 23-26
12. GEISSMAN, T, *Principios de Química orgánica*. Barcelona: Reverté, 1974, P.59

13. GRAY, Harry B & HAIGHT, Gilbert P, *Principios básicos de química*. Barcelona: Reverté, 2003, P.77
14. HÜBSCHER, Heinrich, *Electrotecnia*. Barcelona: Reverté, 1994, P. 63
15. IBARZ RIBAS, Alberto & BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V, *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Madrid: Mundi-Prensa, 2011, pp. 203-207
16. LAFUENTE, Santiago V, BURGUETE AZCÁRATE, Ma. Isabel & ALTAVA BENITO, Belén, *Introducción a la química orgánica*. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I, 1997, P. 300
17. MATTOSO, Luiz. “Polianilinas: Síntese, Estructura e Propiedades”. *Química Nova*. N° 19 (1995), (Brasil), pp. 1-12.
18. MATYJASZEWSKI, K & DAVIS, Thomas P, *Handbook of radical polymerization*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2010, pp. 15-23.
19. MAYER, Ludwig, *Métodos de la industria química*. Barcelona: Reverté, 1987, pp. 13-14.
20. MAYER, Ralph & IBEAS, Juan Manuel, *Materiales y técnicas del arte*. Madrid: Blume, 1993, pp. 7-8
21. MOZAFARI, Masoud & CHAUMAN, Narendra Pal Singh, *Fundamentals and emerging applications of polyaniline*, ELSEVIER, 2010, P. 300
22. NEWEL, James. *Ciencia de materiales aplicaciones en ingeniería*. 2. México D.F: Alfaomega Grupo Editor, 2010, pp. 85-87
23. OSMAN, ZURINA & AROF, ABDUL KARIEM, 2017, Chitosan and Phthaloylated Chitosan in Electrochemical Devices. Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides [online]. 2017. Vol. 3, no. 1, p. 25. [Consulta 10 Febrero 2020]. DOI 10.5772/65656. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/biological-activities-and-application-of-marine-polysaccharides/chitosan-and-phthaloylated-chitosan-in-electrochemical-devicesInTech>.
24. PALLÁS ARENY, Ramón. *Sensores y acondicionadores de señal*. Barcelona: Marcombo Ed, 2007, P. 130
25. PÉREZ JIMÉNEZ, Mario & SANCHO CAPARRINI, Fernando, *Máquinas moleculares basadas en ADN*. Sevilla: Universidad de Sevilla, 2003, pp 115-121
26. PICKERING, W. F, AGUILAR SANJUÁN, Manuel, ARTIGAS VIDAL, Jorge & CASASSAS, F, *Química analítica moderna*. Barcelona: Reverté, 1980, P. 85
27. POOLE, Charles & OWENS, Frank J. *Introducción a la nanotecnología*. Barcelona: Reverté, 2007, pp. 13-15.
28. PRIMO YÚFERA, Eduardo, *Química orgánica básica y aplicada*. Barcelona: Reverté, 2012, pp. 177-179

29. RAMÍREZ REGALADO, Víctor Manuel, *Química 2*. Ciudad de México: Grupo Editorial Patria, 2017, pp. 78-87
30. SANCHIS BERMÚDEZ, CARLOS, 2012, *Síntesis y caracterización de polianilinas auto dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobencensulfónico aplicaciones como biosensores y electro catalizadores*. Doctorado. Universidad de Alicante.
31. SULTANA, NAZNIN, BANDYOPADHYAY-GHOSH, Sanchita & SOON, Chin Fhong, *Tissue engineering strategies for organ regeneration. 1*. Hong Kong: CRC Press, 2019, pp. 1-10
32. VALIENTE BARDERAS, Antonio y NORIEGA BERNECHEA, Jaime, *Manual del ingeniero químico*. México: Limusa, 1993, pp. 135-140
33. VANESA, Alzate Restrepo; DIEGO ANDRES, Vasco Calle & JAVIER, González Ocampo. Estudio del efecto del pH sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de polianilina obtenida electroquímicamente. Rev.fac.ing.univ. Antioquia [online]. 2006, n.38 [citado 2020-04-23], pp.88-96. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302006000400008&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0120-6230.
34. VELÁZQUEZ SALICIO, María Mercedes & MERCHÁN MORENO, María Dolores, *Coloides e interfases*. Salamanca: Ediciones Universidad de Salamanca, 2005, pp. 145-149
35. WEISSERMEL, Klaus & ARPE, Hans-Jürgen, *Química orgánica industrial*. Barcelona: Reverté., 1981, P. 82
36. ZHANG, Ze, ROUABHA, Mahmoud & MOULTON, Simon, *Conductive polymers*. CRC Press, 2018

©2022 por los autores. Este artículo es de acceso abierto y distribuido según los términos y condiciones de la licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>).

