

# SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES TIPO FENÍLICOS

Mancilla Romero Gabriela (1), Galindo González María del Rosario (2), Svetlana Kashina (3),  
Contreras López David (4)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [gabymr11@hotmail.com]

2 [Catedra CONACYT adscrita a la División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [galindorosario@gmail.com]

3, 4 [Departamento de Ingeniería Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [david.contreras@ugto.mx]

## Resumen

En los últimos años, los polímeros conductores han jugado un papel muy importante en el crecimiento y desarrollo del ser humano. La Polianilina (PANI) presenta ventajas sobre los demás polímeros conductores debido al bajo costo de producción, fácil preparación y alta actividad electroquímica. El presente trabajo de investigación se basa en la síntesis de PANI mediante polimerización oxidativa de anilina utilizando como agentes dopantes el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido canforsulfónico (CSA). La PANI sintetizada se disolvió en diferentes disolventes para crear capas del polímero sobre la parte conductora de películas de FTO, las cuales fungieron como cátodo en un sistema electroquímico de absorción en el que se buscaba reducir la concentración de una solución 100 ppm Pb. Los resultados de espectroscopía UV-Vis arrojaron como resultado que la PANI sintetizada con CSA presenta mayor conductividad, y esto se logró comprobar a través de espectroscopía de absorción atómica verificando que este polímero fue el que redujo en mayor proporción las concentraciones de plomo y fue en el que se registraron mayores variaciones de masa en las películas de FTO. Se encontró que las películas de PANI CSA absorbieron 51.4605 mg de plomo por gramo de polímero más que el otro tipo de PANI.

## Abstract

In recent years, conducting polymers have played a very important role in the growth and development of human beings. Polyaniline (PANI) has advantages over other conductive polymers due to low production cost, easy preparation and high activity electrochemistry. The present research work is based on the synthesis of Polyaniline by oxidative polymerization of aniline using hydrochloric acid (HCl) and camphorsulfonic acid (CSA) as doping agents. The synthesized PANI was dissolved in different solvents to create layers of the polymer on the conductive part of FTO films, which served as a cathode in an electrochemical absorption system in which it was intended to reduce the concentration of a 100 ppm Pb solution. The results of UV-Vis spectroscopy showed that the PANI synthesized with CSA had a higher conductivity, and this was verified through atomic absorption spectroscopy, verifying that this polymer was the one that reduced lead concentrations in a greater proportion and was the one that registered the greatest mass variations in the FTO films.

### Palabras Clave

Polianilina; Conductividad; Electroquímica; Absorción; Películas de FTO.

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, la industria química enfocada al desarrollo de materiales poliméricos ha ido en aumento, demandando nuevos materiales con características específicas, por lo que los polímeros conductores son un área en crecimiento. Estos materiales presentan un bajo costo de producción, y una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, su uso en celdas solares o de combustible, llegando incluso ser sustitutos de algunos metales, los cuales para su obtención presentan una gran cantidad de procesos contaminantes y costos mayores [1].

La PANI puede existir en diferentes formas basadas en sus estados de oxidación, dichos estados son: pernigranilina base totalmente oxidada, esmeraldina parcialmente oxidada en formas de base o sal y leucoesmeraldina base totalmente reducida. De todas estas, la sal esmeraldina es la que posee las mejores propiedades conductores y de gran estabilidad electroquímica [2]. Dichas propiedades de la PANI no dependen solamente del estado de oxidación en el que este se encuentra, sino también de su estado de protonación o del nivel de dopaje, así como de la naturaleza del mismo. Los principales dopantes para la síntesis de anilina son el ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido canforsulfónico, éster fosfato ácido y ácido acético [3]. El proceso de dopaje puede ser llevado por un proceso químico, electroquímico o por fotodopaje. Así mismo, posee ventajas de ser de bajo costo el monómero, es sencilla la polimerización y una alta conductividad eléctrica. Los polímeros conductores más comunes son el polipirrol, politiofeno y polianilina [4].

Uno de los principales problemas que enfrenta el mundo hoy en día es la limitada disponibilidad y acceso a agua limpia. Rastros de metales tales como plomo, cromo, cadmio, el mercurio y el arsénico se encuentran entre los contaminantes tóxicos de gran preocupación ya que cuando se está expuesto a ellos vía rutas orales, olfativas o dérmicas, pueden acumular y afectar negativamente la salud. Hablando específicamente del plomo, dentro de sus fuentes se incluyen baterías, reciclaje de plomo, minería y fundición, tuberías de agua de plomo, soldadura de municiones, pintura con plomo, materiales fotográficos, insecticidas, etc. Los métodos populares para la eliminación de estos tóxicos metales del agua incluyen floculación, precipitación, filtración, ósmosis inversa, intercambio iónico, evaporación y electrodeposición. Sin embargo, estas técnicas apenas son eficientes para este propósito debido a sus modos multipaso y también, algunos requieren alta presión para introducir agua a través de tamaños de poro pequeños, que conducen a deficiencias tales como alta presión caída y ensuciamiento. Otro problema importante comúnmente asociado con estos métodos es la producción de grandes cantidades de lodo altamente tóxico, cuya disposición es difícil. En este sentido, la absorción por polímeros funcionalizados ofrece una solución viable, especialmente en la etapa secundaria de purificación de agua. [5]

Por lo anterior, en el presente trabajo resulta de interés realizar dichas pruebas de absorción utilizando el polímero conductor polianilina, con la finalidad de conocer si sería un buen método de eliminación de plomo en aguas residuales.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de PANI

La reacción para la obtención del polímero conductor se realizó utilizando monómero anilina (ANI, Sigma-Aldrich) de alta pureza, solución de persulfato de amonio 0.3 M y solución 1.5 M de ácido clorhídrico en un reactor batch de 250 mL. La polimerización oxidativa comenzó adicionando 2.5 gr de ANI al reactor, seguido de 50 mL del agente dopante, en este caso el HCl. La solución se mantuvo en agitación constante (800 rpm) durante 30 minutos, pasado este tiempo se agregaron 50 mL del persulfato de amonio, el cual tiene la función de ser agente oxidante en la reacción. La formación y oxidación del PANI se verificó de manera visual con el

cambio de color en la solución incolora-azul-verde esmeralda. La reacción se controló a temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ ) y agitación constante (800 rpm) durante 6 horas, tiempo en el cual la PANI alcanza un valor alto de conductividad. El producto se filtró a vacío y se lavó con agua destilada, metanol con la intención de eliminar subproductos y deshechos. La PANI después de su filtrado mostró una coloración azul marino, misma que al momento que se secó en el horno a  $50^{\circ}\text{C}$  por 24 horas adquirió un color verde intenso y se obtuvo un peso constante del polímero. Dicho procedimiento se repitió una vez más, únicamente cambiando el agente dopante por una solución de ácido canforsulfónico (CSA) 1.5 M y tiempo de reacción de 3 horas. Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante un espectrofotómetro de UV-Vis para conocer su absorbancia.

### Elaboración de películas para pruebas de electro-absorción de Pb

Las películas de FTO consisten en unas placas de vidrio cubiertas de óxidos metálicos sobre una cara, lo que las convierte en conductoras. Para su desinfección se tienen que lavar primeramente con agua y jabón, posteriormente sumergirlas en alcohol isopropílico y después en acetona y dejarlas en el sonicador durante 30 minutos, respectivamente. Por último, se dejan secar sobre una superficie limpia y se identifica con ayuda de un multímetro cual cara es la que posee la parte conductora.

Debido a que la PANI no es soluble en la mayoría de los disolventes, se tuvieron que probar distintas maneras de disolverla para poder colocar una capa de PANI líquida sobre la parte conductora de las películas. En la **Tabla 1** se muestran los diferentes intentos realizados para la obtención de películas con el polímero distribuido de manera uniforme, cabe mencionar que en todas ellos se utilizó el sonicador durante 30 minutos para facilitar la disolución.

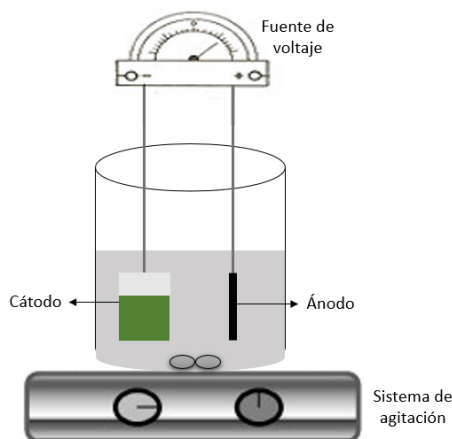
**Tabla 1. Diferentes tipos de películas con PANI realizadas**

Tipo PANI	Concentración PANI	Tipo de disolvente	Volumen disolvente	Tipo de secado	Tiempo de secado
HCl	0.5, 1, 2 mg	DMSO	1 ml	Aire libre	1 semana
CSA	0.5, 1, 2 mg	DMSO	1 ml	Aire libre	1 semana
HCl	1, 3, 5 mg	Acetona	200 $\mu\text{l}$	Estufa	24 horas
CSA	1, 3, 5 mg	Acetona	200 $\mu\text{l}$	Estufa	24 horas
HCl	1, 3, 5 mg	Acetona/DMSO	180 $\mu\text{l}$ acetona/20 $\mu\text{l}$ DMSO	Estufa	24 horas
CSA	1, 3, 5 mg	Acetona/DMSO	180 $\mu\text{l}$ acetona/20 $\mu\text{l}$ DMSO	Estufa	24 horas
HCl	1, 3, 5 mg	DMSO	20 $\mu\text{l}$	Estufa	24 horas
CSA	1, 3, 5 mg	DMSO	20 $\mu\text{l}$	Estufa	24 horas

### Pruebas de absorción de Pb

Se prepararon soluciones de plomo 10, 20, 30, 50, 70 y 100 ppm de 10 ml c/u usando nitrato de plomo, para ser utilizadas en la curva de calibración en absorción atómica. De igual forma, se prepararon 2 litros de solución de plomo 100 ppm para utilizarse en las pruebas de electro-absorción.

En la **Figura 1** se muestra el sistema que se montó para llevar a cabo la absorción electroquímica, el cual consiste en un vaso de precipitado que contiene 70 ml de solución de Pb a 100 ppm bajo agitación, sobre el vaso suspenden un cátodo (película con PANI descrita en la sección anterior) y un ánodo (barra de grafito) que se encuentran conectados a una fuente de voltaje.



**Figura 1. Representación del sistema utilizado para la electro-absorción**

Para todas las pruebas se utilizó un voltaje de 2 V y se dejó interactuar al sistema durante una hora en cada caso, tomando alícuotas en el minuto 1 y en el minuto 60.

### Pruebas de caracterización

Para conocer las propiedades ópticas de las dos muestras de PANI sintetizadas, se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción molecular en el rango UV-Visible, registrando las absorbancias a longitudes de onda de 800 a 200 nm. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV-Visible Perkin-Elmer Lambda 35. Se calibró el equipo con DMSO puro y se utilizaron muestras de 1 mg de ambos tipos de PANI disueltas en DMSO para la medición de absorbancias.

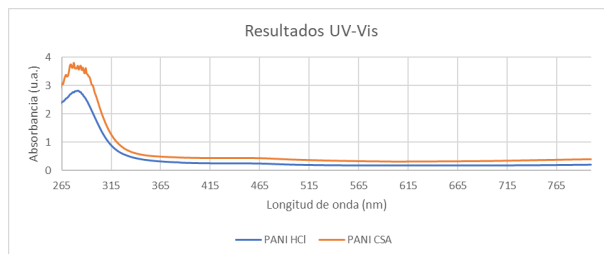
Para conocer la diferencia de concentraciones de las soluciones de plomo utilizadas en el sistema de electro-absorción, las alícuotas tomadas se analizaron por medio de la técnica de absorción atómica en el espectrofotómetro AAnalyst 100 Perkin-Elmer con lámpara de Pb y acetileno como gas de arrastre. Primeramente, se realizó una curva de calibración con las soluciones de Pb previamente preparadas y se procedió a analizar las alícuotas que fueron diluidas en relación 1:5.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectroscopía UV-Vis

La PANI que utiliza HCl como agente dopante se dejó reaccionar más tiempo que la que utiliza el ácido canforsulfónico, debido a que como el primero es un compuesto inorgánico y el segundo orgánico se espera tener mayor afinidad con el segundo debido a que la anilina es un compuesto también orgánico y esto genera que la reacción se lleve a cabo más rápidamente. Aunado a lo anterior, otro factor importante es que el tamaño de la molécula de CSA hace que se abran más los huecos de transferencia de carga aumentando la capacidad conductora del polímero resultante.

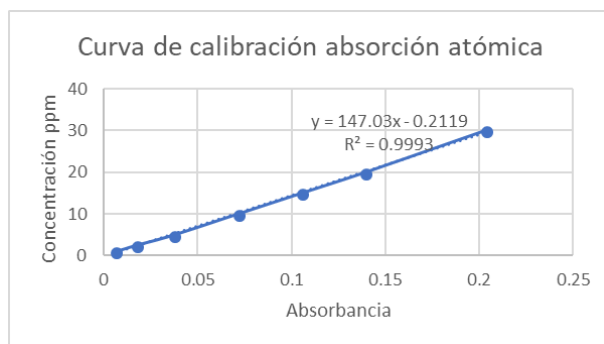
Los resultados de la prueba de UV-Vis se muestran en la **Figura 2**, donde se aprecia que la PANI que utiliza como agente dopante el CSA es la que presenta la mayor absorbancia, lo que quiere decir que posee mayor conductividad.



**Figura 2. Resultados UV-Vis**

### Electro-absorción

Todas las películas que se cubrieron con PANI descritas descritas con anterioridad fueron utilizadas para las pruebas de electro-absorción. En las películas en las que se utilizó acetona y acetona/DMSO como disolvente se observó que al contacto con el agua con plomo y la agitación, conforme pasaba el tiempo la PANI se iba desprendiendo de la película y al finalizar el tiempo previsto de una hora ya se encontraba mucho polímero disuelto en el agua, lo cual se atribuye a que como no hubo una buena disolución no se fijó correctamente la PANI en la película, por lo que dichas alícuotas no fueron analizadas en absorción atómica porque los sólidos pueden dañar al equipo, además de que no se estarían obteniendo resultados reales. De igual forma, se tuvo problema con las películas en las que se utilizó el disolvente DMSO y se dejaron secar al aire libre por una semana, debido a que la evaporación del DMSO no fue total y también hubo desprendimiento del polímero. Se observó que las películas en las que no se desprendía la PANI eran en las que se disolvieron con DMSO y se dejaron secar en la estufa, estas fueron las que secaron sin grieta alguna y no tuvieron desprendimiento aparente del polímero, por lo que las alícuotas de estas pruebas fueron utilizadas para medir los cambios de absorbancia y consecutivamente de concentración en absorción atómica. En la **Figura 3** se presente la curva de calibración obtenida.



**Figura 3. Curva de calibración absorción atómica.**

En las **Tablas 2 y 3** se encuentran las absorbancias obtenidas para las pruebas realizadas con películas utilizando los dos tipos de PANI, así como sus respectivas concentraciones encontradas con la ecuación arrojada por la curva de calibración. De acuerdo con la fórmula 1 se calcularon los mg de Pb absorbidos por gr de PANI utilizados.

$$m \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{V(lt)}{m_{PANI}(g)} [C_i(ppm) - C_f(ppm)] \quad (1)$$

**Tabla 2. Concentraciones de las soluciones y masas absorbidas para películas de PANI HCl**

Muestra PANI HCl	Absorbancia	Concentración (ppm)	mg/g Adsorbidos
Ref 0	0.135	98.18575	
Ref f	0.127	92.30455	
1mg 0	0.137	99.65605	463.1445
1mg f	0.128	93.0397	
3mg 0	0.134	97.4506	120.0745
3mg f	0.127	92.30455	
5mg 0	0.135	98.18575	92.6289
5mg f	0.126	91.5694	

**Tabla 3. Concentraciones de las soluciones y masas absorbidas para películas de PANI CSA**

Muestra PANI CSA	Absorbancia	Concentración (ppm)	mg/g Adsorbidos
1mg 0	0.136	98.9209	514.605
1mg f	0.126	91.5694	
3mg 0	0.136	98.9209	188.6885
3mg f	0.125	90.83425	
5mg 0	0.137	99.65605	102.921
5mg f	0.127	92.30455	

En base a los resultados mostrados previamente, es evidente que la PANI que fue sintetizado con CSA como agente dopante es la que permite absorber una mayor masa de plomo en todos los casos analizados. Se encontró que, a mayor concentración del polímero en las películas, se absorbe menos cantidad de plomo, lo cual es bastante lógico debido a que las moléculas de plomo tienen que atravesar una mayor superficie para poder fijarse en la película. Por el contrario, en las películas con mayor concentración de polímero resulta más fácil la fijación del plomo, tal como lo indican los resultados. Se absorbieron 51.4605 mg de plomo por gramo de polímero más en las películas de menor concentración de PANI CSA respecto a las de PANI HCl.

Por último, se presentan en la **Tabla 4** las diferencias de masas obtenidas al pesar las películas antes y después de estar en contacto con el agua con plomo, únicamente se presentan los dos casos en los que no hubo desprendimiento de PANI.

**Tabla 4. Pesos iniciales y finales de las películas utilizadas en electro-absorción.**

PANI HCl	Peso inicial (gr)	Peso final (gr)	PANI CSA	Peso inicial (gr)	Peso final (gr)
1mg	2.4998	2.5155	1 mg	2.3118	2.33758
3mg	2.0571	2.0594	3 mg	2.5315	2.5394
5 mg	2.2242	2.2274	5 mg	2.0934	2.0992

A pesar de que las diferencias de masa entre las placas fueron muy pequeñas, si hubo cambios cuantificables y se comprueba nuevamente que el PANI sintetizado con CSA absorbe mayor masa de plomo.

## CONCLUSIONES

La síntesis de la Polianilina como polímero conductor se llevó a cabo con éxito, la cual fue utilizada para crear una capa del polímero en solución sobre las películas conductoras de FTO. Al someter dichas películas a un sistema electroquímico de absorción, se encontró que la PANI que utiliza como agente dopante el CSA absorbe mayor cantidad de plomo, lo que a su vez fue comprobado con la técnica de espectrofotometría UV-Vis y con las diferencias en masa de las películas. Las películas de menor concentración de PANI CSA absorbieron 51.4605 mg de plomo por gramo de polímero más que en las películas de PANI HCl, lo cual es atribuido a las mejores propiedades ópticas que presenta la PANI CSA y debido a que el tamaño de la molécula de CSA hace que se abran más los huecos de transferencia de carga aumentando la capacidad conductora.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo al Dr. Zeferino Gamiño Arroyo y a la M.C. Svetlana Kashina durante las pruebas de caracterización llevadas a cabo, así como a la Dra. Ma. Del Rosario Galindo González por proporcionar el área de trabajo y su valiosa asesoría. Por último, un agradecimiento muy especial al Dr. David Contreras López por la invitación a participar en este verano de investigación y por su dedicación y entrega durante la realización del proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] Awuzie, C.I. (2016) Conducting Polymers. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), p.p. 5721-5726. Doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.036
- [2] Balint, R., Cassidy, N. and Cartmell, S. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), pp.2341-2353. Doi: 10.1016/j.actbio.2014.02.015
- [3] Cao, Y., Andreatta A., Heeger, A. (1989). Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30(12), p.p. 2305-2311. Doi: 10.1016/0032-3861(89)90266-8
- [4] Flores, F., Galindo M., Contreras D. (2017). Síntesis de polímeros conductores tipo fenílicos. *Jóvenes en la Ciencia*, 3(2), p.p. 2178-2182.
- [5] Nthumbi, R., Adelodun A., Ngila J. (2017). Electrospun and functionalized PVDF/PAN composite for the removal of trace metals in contaminated water. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 100(12), p.p. 225-235. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2016.08.007>