

Síntesis electroquímica de un polímero conductor: Polianilina – PANI –. Ventajas comparativas con respecto a su obtención por oxidación química

César Espinoza, Juan Rukavina Mikusic, Juan Carlos Apesteguy, Fernando Reina, María Cristina Di Stefano

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química, Centro de Tecnologías Químicas (CTQ), Medrano 951, (C11179AAQ), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

espinoza_cesar2@hotmail.com

Recibido el 17 de diciembre de 2019, aprobado el 12 de febrero de 2020

Resumen

El objetivo de este trabajo consiste en preparar mediante un proceso de síntesis electroquímica un polímero conductor: Polianilina (PANI). El mismo es caracterizado a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), por microscopía electrónica de barrido (SEM) y medidas su resistividad a distintas temperaturas. Por último, se efectúa un análisis de las ventajas comparativas de la síntesis electroquímica respecto de la oxidación química.

PALABRAS CLAVE: POLÍMERO CONDUCTOR – POLIANILINA – POLIMERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA - VENTAJAS

Abstract

The aim of this work is to prepare by means of an electrochemical synthesis process a conductive polymer: Polyaniline (PANI). It is characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), by scanning electron microscopy (SEM) and its resistivity is measured at different temperatures. Finally, an analysis is made of the comparative advantages of electrochemical synthesis with respect to chemical oxidation.

KEYWORDS: CONDUCTOR POLYMER - POLYANILINE - ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION - ADVANTAGES

Introducción

Los polímeros se comportan en general como aislantes eléctricos debido a la ausencia de electrones libres en su estructura capaces de participar en la conducción. Sin embargo, se han logrado sintetizar materiales conductores de matriz polimérica llamados por ese motivo "metales sintéticos". Resultan ser tema de estudio debido a sus posibles aplicaciones en nanotecnología, biomedicina, sensores, membranas de intercambio, protección anticorrosiva, entre otros.

Pueden ser clasificados en polímeros conductores intrínsecos y extrínsecos.

La conductividad en los intrínsecamente conductores (PCI) se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de sus cadenas. Poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 . Esta determina enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas dejando un orbital p no enlazado, solapándose para formar un enlace π , con una distribución de dobles enlaces $C=C$ alternados con los simples de $C-C$.

Los extrínsecamente conductores deben su conductividad a la inclusión de materiales tales como grafito, metales o complejos de transferencia de carga en la matriz generalmente termoplástica. En este caso los caminos conductores existentes en este tipo de materiales le confieren conductividad eléctrica, mientras que la matriz permite su acceso a manufacturas industriales para la fabricación de una importante variedad de productos.

En este trabajo se considerarán únicamente los intrínsecamente conductores. Su comportamiento resulta más cercano al de los materiales semiconductores que al de los metales dado que sólo presentan altos valores de conductividad eléctrica bajo determinados estados de oxidación. Por cierta analogía con los semiconductores inorgánicos se hace referencia a los estados dopado y no dopado del polímero y a su vez, de procesos de dopado y desdopado. El dopado de un polímero implica la aparición de cargas eléctricas – electrones libres o huecos – en su cadena principal, lo cual modifica

las propiedades eléctricas propiciando la introducción de especies iónicas de carga opuesta llamadas contraiones. La diferencia entre los polímeros conductores y los semiconductores inorgánicos se basa en que para los primeros el dopado y desdopado se produce mediante reacciones rápidas y muchas veces reversibles entre moléculas discretas. Para los segundos en cambio las reacciones se producen en cristales inorgánicos en su estado sólido.

De acuerdo al uso se diferencian dos grupos fundamentales de materiales en base a las propiedades que utilizan para dar cumplimiento a sus funcionalidades:

Grupo I: Estas aplicaciones solo usan la conductividad de los polímeros facilitando el proceso de fabricación o simplemente el costo. Materiales electrostáticos, adhesivos conductores, blindaje electromagnético, placas de circuitos impresos, ropa antiestática, piezocerámica, electrónica activa (diodos, transistores).

Grupo II: este grupo utiliza la propiedad de electroactividad de los materiales. Electrónica molecular, pantallas eléctricas, sensores químicos, bioquímicos y térmicos, baterías recargables y electrolitos sólidos, sistemas de liberación de drogas, computadoras ópticas, membranas de intercambio iónico, actuadores electromecánicos, estructuras 'inteligentes', interruptores.

Síntesis electroquímica del polímero intrínsecamente conductor:

En realidad, no se puede establecer un mecanismo general de polimerización electroquímica dada la simultaneidad de factores intervinientes. De todas formas se intenta explicar a través de tres etapas sucesivas: (Heinze *et al.*, 2010)

1. la oxidación del monómero en el ánodo posibilitando la formación de oligómeros solubles en la capa de difusión. Coincide con la formación de radicales reactivos catiónicos
2. la deposición de oligómeros a través de un proceso de nucleación y crecimiento. Depende de las condiciones experimentales y resulta indispensable para el crecimiento del polímero

pudiendo ejercer un control sobre la morfología, cristalinidad, densidad del polímero en estudio.

3. la propagación de la cadena por polimerización en estado sólido (*Ibid*).

PANI - Polianilina

En el trabajo presentado en esta publicación (Espinoza *et al.* 2018) se ha analizado la preparación de la Polianilina por medio de una oxidación química.

El método químico se ha adoptado como el método tradicional para la síntesis de la polianilina. Se realiza por lo general a pHs bajos favoreciendo el acoplamiento cabeza-cola de la anilina y la obtención de un polímero sin ramificaciones que termina repercutiendo en la buena conductividad eléctrica de este material. Con el avance de la síntesis se produce una cantidad del anión sulfonio y sal de sulfato de amonio como subproductos. El primero compete en el proceso de dopado y a su vez la polianilina sintetizada contiene trazas de sulfato como contaminante. Esta situación ha estimulado y sigue estimulando a grupos de investigación alrededor del mundo a buscar alternativas no contaminantes y viables desde el punto de vista comercial para la síntesis de polianilina conductora. En síntesis, la polianilina obtenida por vía química contiene una cantidad considerable de material soluble en agua y una cantidad no despreciable de oligómeros de baja masa molecular retenidos en el polímero.

En este número, en cambio, se expone la vía electroquímica de polimerización del mismo polímero conductor. Se entiende el proceso de po-

limerización como la posibilidad de convertir un monómero en un polímero, en este caso a partir de la utilización de una celda electroquímica. La electropolimerización refiere a la aplicación de un potencial, de una corriente con un determinado límite anódico o de una corriente anódica a una disolución contenedora de un monómero. Este se oxida o reduce polimerizando a una forma pelicular y activada sobre el electrodo. Tanto el potencial a aplicar como la velocidad de deposición del polímero sobre el electrodo varían en función de la concentración del monómero utilizado, la variedad de solvente y los electrolitos en la disolución. Para la polianilina en forma particular la velocidad de deposición y las propiedades del polímero a obtener varían en función de la agitación a emplear y de la temperatura. Su cantidad se puede regular con la entrega de corriente pudiéndose efectuar la deposición sobre superficies no oxidables a los potenciales de trabajo: acero inoxidable, carbono, platino y oro.

Resulta posible esquematizar el mecanismo de polimerización electroquímica de la anilina de acuerdo a las siguientes etapas (Gvozdenović *et al.*, 2011; Hussain and Kumar, 2003; Wallace *et al.*, 2009).

- Oxidación anódica de la anilina

Obedece a la formación de radicales catiónicos de anilina por oxidación anódica en la superficie del electrodo. Resulta ser el paso determinante de la velocidad.

- Acoplamiento de radicales

Esta etapa depende de la composición de electrolitos, densidad de corriente de deposición, naturaleza y estado del material del ánodo,

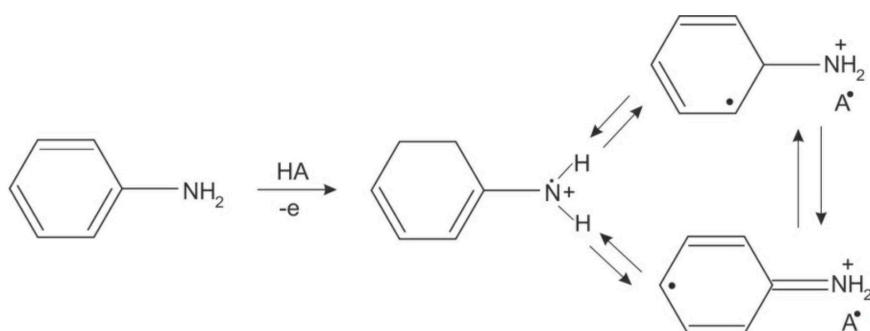


Fig. 1. Oxidación anódica de la anilina

temperatura, etc. (Inzelt, 2008). Exige una concentración relativamente alta de cationes cerca de la superficie del electrodo involucrándose, dependiendo de la reactividad, en diferentes reacciones. Si se mantiene bastante estable, puede difundirse en la solución y reaccionar para formar productos solubles de baja masa molecular. Por otro lado, si es muy inestable, puede reaccionar rápidamente con el anión o el solvente, cerca del electrodo y formar productos solubles de baja masa molecular (Park y Joong, 2005). En un caso favorable, se produciría el acoplamiento de los radicales de anilinio, seguido de la eliminación de dos protones y la rearomatización que conduce a la formación del dímero (Gvozdenović *et al.*, 2011).

- Propagación de la polianilina

El dímero de anilina (oligómero) se oxida en el ánodo junto con anilina. La propagación de la cadena se logra mediante el acoplamiento de cationes del oligómero con un catión anilinio.

- Oxidación y dopado de la polianilina

Por último, el contra anión originado en el áci-

do presente en el electrolito impregna el polímero cumpliendo con los requisitos de electro-neutralidad.

A partir de esta esquematización resulta posible observar la polimerización electroquímica de la anilina como un proceso auto catalítico (Inzelt, 2008; Wallace *et al.*, 2009). La corriente aumenta con el tiempo a potenciales constantes superiores a 0,80 V y los potenciales de pico anódicos se desplazan a valores más negativos al aumentar el número de ciclos. Por otra parte, cuanto más polímero se forma en el ánodo, tanto mayor es la velocidad de la polimerización electroquímica. (Gvozdenović *et al.*, 2011)

Procedimiento experimental

En condiciones de laboratorio la síntesis electroquímica para la polimerización de la anilina puede ser realizada a partir de alguna de estas tres técnicas:

a) voltametría cíclica: se basa en un cambio cíclico regular del potencial del electrodo. El polímero depositado oscila durante el proceso entre

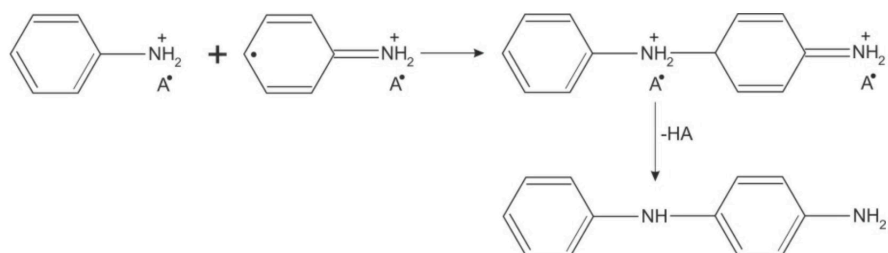


Fig. 2. Acoplamiento de radicales

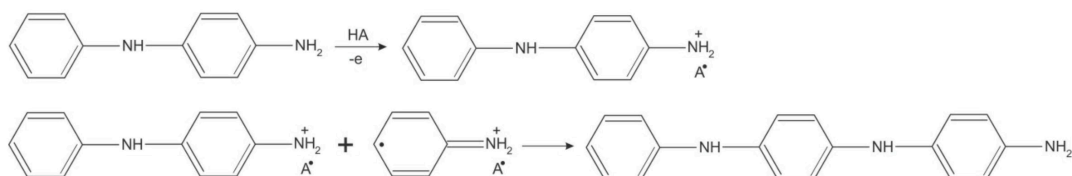


Fig. 3. Propagación de la polianilina

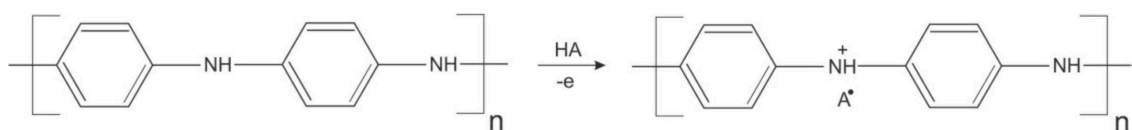


Fig. 4. Oxidación y dopado de la polianilina

su estado no conductor y conductor, obteniéndose a su finalización en la forma no conductora. Debe considerarse un potencial relativamente alto en los primeros ciclos. Luego y debido a la naturaleza autocatalítica de la electropolimerización de la anilina, el límite de potencial superior puede ser disminuido evitando la degradación resultante de la oxidación excesiva de la polianilina.

b) galvanostática: conduce a la formación de polianilina en su forma conductora. La reacción procede a velocidad constante posibilitando estimar la masa de polímero depositada en el electrodo.

c) potencioestática: se caracteriza por cambios pronunciados en la corriente, (velocidad de polimerización) obteniéndose el polímero en su forma dopada (Heinze *et al.*, 2010). Esta metodología podría ser útil para obtener nanocables de polianilina (Gupta y Miura, 2007).

Para este trabajo se efectuó la síntesis electroquímica mediante la técnica galvanostática. Se emplea acero inoxidable 316 L como sustrato (ánodo) y solución electrolítica de anilina y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Con el agregado de este último se persiguen dos objetivos: dopar la polianilina (PANI) y permitir que la anilina sea soluble en agua debido a la formación de sulfato de anilonio. El reactor electrolítico se conforma a partir de:

- una cuba de vidrio de 500 ml
- dos electrodos de Acero inoxidable 316 L separados entre sí por una distancia de 1 cm lo cual permite mantener la resistencia constante en todos los ensayos
- una fuente de corriente continua regulable de 0 a 30 V y 0 a 5 A
- un agitador magnético.

Al conectar la fuente de corriente continua a los electrodos que se encuentran sumergidos en la solución electrolítica y aplicar la densidad de corriente adecuada se efectiviza la polimerización electroquímica sobre el ánodo.

El polímero obtenido en la superficie del sustrato se separa para su posterior medición de conductividad y caracterización por espectroscopia infrarroja, SEM.

a) Obtención de Esmeraldina: ES

En un matraz se mezclan 46,5 ml de anilina (densidad 1,0217 g/ml) y 130,1 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , densidad 1,98 g/ml). Se agrega agua destilada hasta enrasar homogeneizando la solución mediante un agitador magnético. De la solución obtenida se vierten 400 ml en la cuba electroquímica conectando los electrodos a una fuente de corriente continua durante 30 minutos con mantenimiento de la corriente constante durante todo el proceso. Se realizan varios ensayos con la misma solución electrolítica modificando la intensidad de corriente desde 0,25 A hasta 1 A. El precipitado obtenido se filtra con papel, lavándolo en reiteradas ocasiones con agua destilada; luego con metanol. Se seca en estufa a 60 °C tomando el sólido final una coloración verde oscuro correspondiente a la variedad de esmeraldina dopada.

b) Esmeraldina con suspensión en baño de ácido clorhídrico (HCl): ES-HCl

Al sólido obtenido (ES) se lo suspende en un baño de HCl (10 % m/m). Se lo deja durante un día con agitación constante y se filtra nuevamente. El objetivo de esta etapa es asegurarse que toda la esmeraldina se encuentra dopada.

c) Forma básica: EB

Para obtener la polianilina en su forma básica, al sólido obtenido (ES) se lo suspende en un vaso de precipitados con 60 ml (0,06 moles) de amoníaco (NH_3) 1M. Se lo deja bajo agitación hasta el día siguiente. Se vuelve a filtrar con papel. El sólido final obtenido es de color azul.

Identificación y caracterización de la polianilina (PANI) obtenida

1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los productos obtenidos en la síntesis se estudiaron mediante la aplicación de la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para proceder a su caracterización e identificación.

La espectroscopía infrarroja proporciona información de los grupos funcionales presentes, así como de la estructura de una sustancia debido a que una molécula orgánica puede absorber radiación electromagnética si las frecuencias

de las ondas corresponden a la frecuencia del movimiento de los enlaces de la molécula. Un algoritmo computacional estándar (transformada de Fourier) convierte el dominio de tiempo en el espectro de dominio de frecuencia, el cual permite ver la intensidad de la absorción como una función de la frecuencia. El espectro de un compuesto es un gráfico que indica cuanta radiación electromagnética se absorbe (o transmite) en cada frecuencia, y puede ser muy característico de la estructura de dicha sustancia. Ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro.

Para llevar a cabo el estudio una pequeña porción de los productos de síntesis previamente desecados, se mezclan con bromuro de potasio (KBr) seco (invisible a la luz IR), en una proporción de 1:5. Para su correcta homogeneización se pasa la mezcla por mortero.

Las muestras así obtenidas se analizan en un Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) Thermo Nicolet iS5. Se emplea

un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de diamante con una región espectral ajustada en el rango de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, número de scans 16 y resolución 4 cm^{-1} .

Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

El espectro de referencia, de una muestra de polianilina (PANI) obtenida por método electroquímico (Figura 1) empleando una corriente de 0,5 A, presenta dos bandas de absorción características, a 1578 cm^{-1} y a 1493 cm^{-1} debido a vibraciones anulares de estiramiento de las estructuras Quininoide (Q) y Bencenoide (B) respectivamente. Presenta, además, una banda de absorción a 1302 cm^{-1} correspondiente a la deslocalización de electrones π inducidos en el polímero por protonación y, consecuentemente, una banda de absorción a 1247 cm^{-1} también correspondiente a la forma protonada. El espectro exhibe una banda de fuerte intensidad y ensanchada 1144 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración de la estructura $-\text{NH}^+$ e indica la existencia de cargas positivas en la cadena.

La presencia de una banda de absorción a 878 cm^{-1} indica la presencia de contraiones HSO_4^- que no han sido removidos, y la banda a 821 cm^{-1}

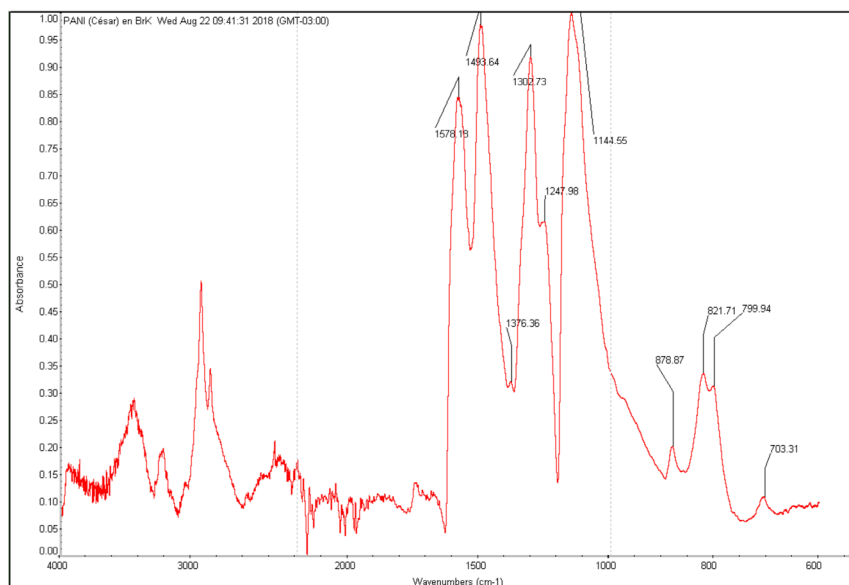


Fig. 5. Espectro FTIR de polianilina (PANI) obtenida por método electroquímico empleando una corriente de 0,5 A

cm^{-1} es característica de torsiones C-H. Estas características espectrales indican que la muestra obtenida en las condiciones establecidas se corresponde con polianilina protonada.

Como contrapartida, el espectro presenta una banda a 1376 cm^{-1} , típica de una polianilina (PANI) emeraldina base, atribuida a una vibración de estiramiento C-N en el anillo quininoide.

Por lo tanto, si bien la estructura indica la presencia de polianilina protonada, podría presentarse en equilibrio con la correspondiente emeraldina base.

En la Figura 6 se analiza en forma comparativa la muestra de PANI obtenida por método electroquímico empleando una corriente de 0,5 A y la muestra obtenida químicamente en medio ácido clorhídrico correspondiente al trabajo presentado en esta publicación (Espinoza *et al.* 2018).

En el espectro FTIR se observan las bandas de absorción características a $1575 - 1488 \text{ cm}^{-1}$ vibraciones anulares de estiramiento de las estructuras Quininoide (Q) y Bencenoide (B) respectivamente. La intensidad de esas ban-

das da una idea del estado de oxidación de la polianilina, en este caso nos indica la presencia de emeraldina. La ausencia de la banda a 1144 cm^{-1} correspondiente a la vibración de la estructura $-\text{NH}^+$ (existencia de cargas positivas en la cadena), es decir, emeraldina no dopada. La aparición de una banda de absorción a 1450 cm^{-1} se presenta en productos obtenidos en baja acidez.

Comparando los métodos químico y electroquímico, se puede observar que se obtiene emeraldina con ambos métodos, pero a través del proceso de oxidación química se verifica la obtención de emeraldina base.

Para finalizar con el análisis FTIR se observan en la Figura 7 (a, b, c, d) cuatro muestras de polianilina (PANI) obtenidas por método electroquímico utilizando intensidad de corriente de:

- a) 0,5 A
- b) 1 A
- c) 1 A - posteriormente suspendido en un baño de HCl diluido
- d) 1 A - posteriormente suspendido en un baño de NH_3 diluido

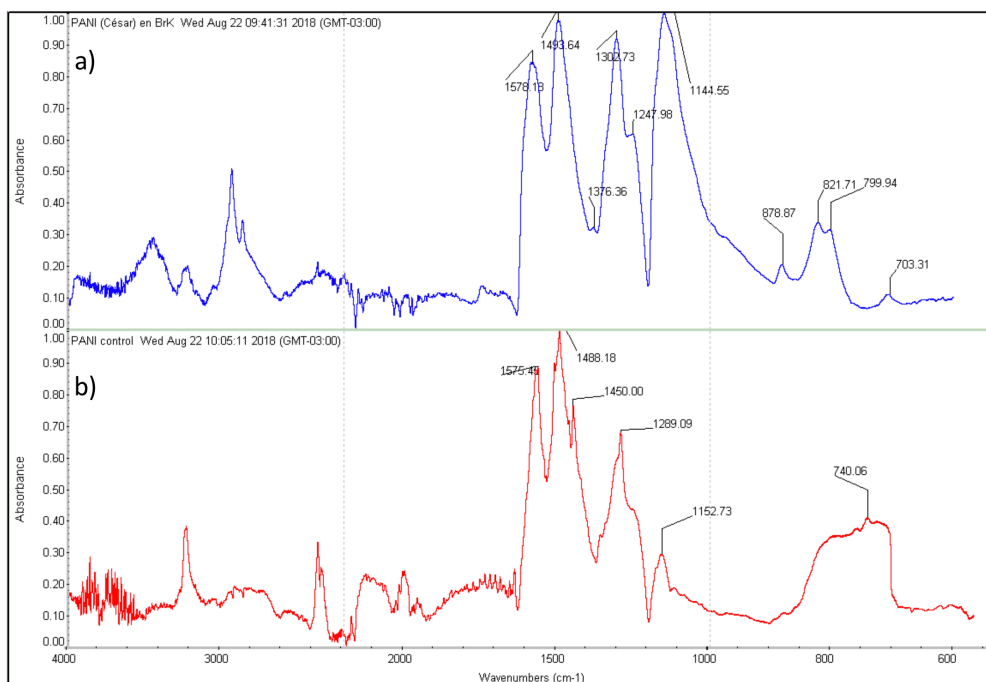


Fig. 6. a) Espectros FTIR de PANI obtenida por método electroquímico empleando una corriente de 0,5 A b) PANI obtenida químicamente dopada con ácido clorhídrico

Los espectros presentan las bandas características entre $1560\text{-}1588\text{ cm}^{-1}$ y $1480\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ por vibraciones anulares de estiramiento de las estructuras Quininoide (Q) y Bencenoide (B).

Tanto la forma ácida como la tratada en condiciones normales presentan un hombro a $1610\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ característicos de muestras protonadas, debido a vibraciones $\text{C}=\text{C}$ en la cadena polimérica.

Las muestras a y b, presentan un perfil concordante con la forma protonada de polianilina (PANI).

Se observa además la aparición de una banda de absorción a 1444 cm^{-1} en la muestra b, y la misma banda en el espectro de PANI almacenada en condiciones de basicidad, banda característica presente en productos obtenidos en baja acidez o en condiciones de alcalinidad. La presencia de una banda de absorción a 1381 cm^{-1} , la ausencia de la banda característica de la presencia de contraíón y la desaparición de la banda asignada a la vibración de la estructu-

ra -NH^+ indican en el espectro que la muestra resguardada en medio básico se correspondería con polianilina (PANI) emeraldina base.

Comparando los espectros de la figura 7, se puede concluir que trabajar a diferentes intensidades de corriente no afecta a la obtención de polianilina dopada.

La intensidad de la banda en muestra b y c, de debe a que aumenta el dopado de la muestra de esmeraldina, ya que la muestra se mantuvo en un baño de HCl diluido.

La poca intensidad en la banda a 1171 cm^{-1} , se debe a que la muestra d se sumergió en un baño de amoniaco, obteniendo así esmeraldina base.

2- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de haz de electro-

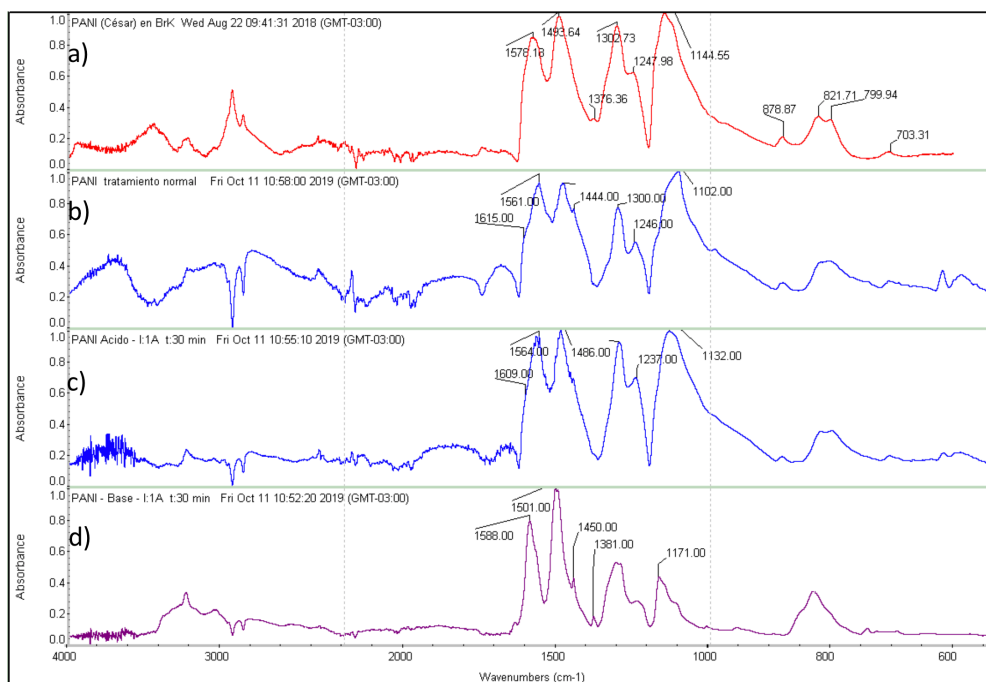


Fig. 7. Espectros FTIR de polianilina (PANI)

nes el cual viaja a través de una columna y diferentes lentes electromagnéticas. Un sistema de deflexión permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interaccionan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos x, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra.

En la micrografía SEM de la figura 8, 20000 X se observan partículas cilíndricas de tamaño uniforme. Condiciones de obtención: 1A, 30 minutos, 400 ml de muestra, agitación magnética constante.

En la micrografía SEM de la Figura 9, 5000 X se presenta una muestra ampliada de polvos de ES. Condiciones de obtención: 1A, 30 minutos, 400 ml de muestra, agitación magnética constante

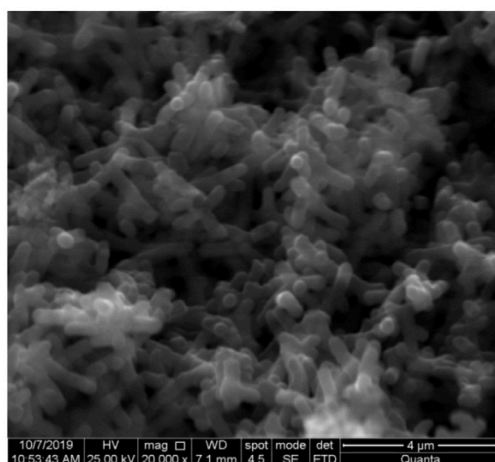


Fig. 8. Micrografía SEM de polvos de ES

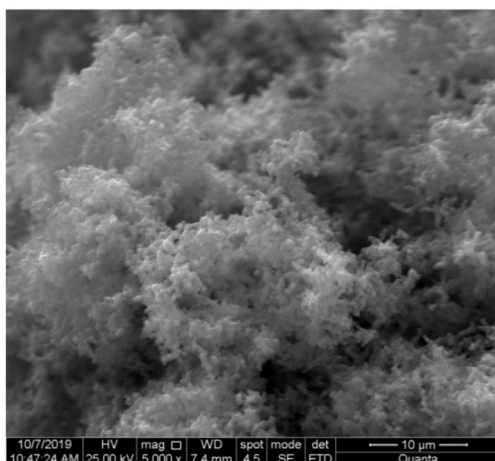


Fig. 9. Micrografía SEM de polvos de ES

En la micrografía SEM de la Figura 10 se observa la morfología de la muestra de PANI obtenido por vía química con partículas esféricas de tamaño uniforme entre 50 y 100 nm.

En la Figura 11 se muestra la polianilina electrodepositada sobre acero inoxidable 316 L.

De la Figura 11 a) se puede deducir que presenta uniformidad la mayor parte de la superficie del sustrato.

De la interpretación de la Figura 11 b) surge que la película de PANI electrodepositada resulta ser delgada y homogénea.

Conductividad de la polianilina

El mecanismo de conductividad de polianilina resulta distinto al de otros polímeros electroconductores dado que es el átomo de nitrógeno y no el de carbono el que se ve involucrado en la formación del catión y en el sistema de enlaces dobles conjugados. Por lo tanto, la conductividad eléctrica de la polianilina depende tanto de

los grados de oxidación como de la protonación (Fedorko *et al.*, 2010; Genies *et al.*, 1990; Pron & Rannou, 2002; Wallace *et al.*, 2009).

Hasta hace unos años se debatía acerca de la naturaleza de las especies responsables de la conductividad que son esquematizados en la Figuras 12 y 13. Hoy en día existe consenso acerca de que el movimiento de ambas formas es el causante de la conductividad. Concretamente en este caso, el polarón es un electrón desapareado (que no participa de un enlace con otro electrón) en un átomo de nitrógeno que se encuentra entre dos anillos bencénicos. El polarón es, por lo tanto, paramagnético. El bipolarón es el resultado de la recombinación de dos polarones, formándose así un anillo quinónico, donde los dos átomos de nitrógeno se unen a dicho anillo mediante una doble ligadura, quedando sin electrones desapareados. La conductividad luego ocurre principalmente por el salto de polarones a ambos lados de la cadena polimérica y entre cadenas. La polianilina posee regiones cristalinas y amorfas (en su gran mayoría), lo cual explica que los polarones se desplazan rápi-

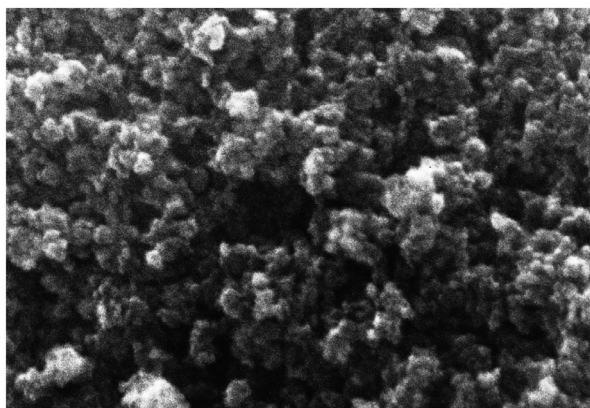


Fig. 10. Micrografía SEM de polvos de PANI obtenido por vía química

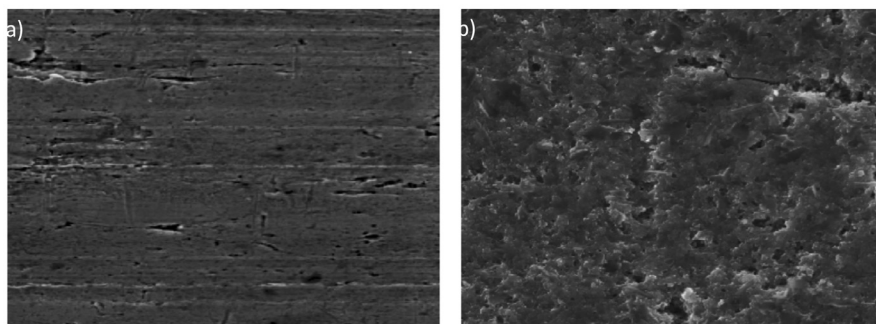


Fig. 11. a) Acero inox. 316 L b) PANI sobre acero inoxidable 316 L

damente entre las zonas cristalinas y lentamente por las regiones amorfas. Se deduce entonces, que la conductividad se encuentra limitada por el movimiento de polarones en las regiones amorfas. En ambas regiones, el desplazamiento de polarones también es rápido a lo largo de las cadenas y lento entre cadenas adyacentes. Es de esperar entonces un incremento de la conductividad con el aumento del porcentaje de cristalinidad.

La conductividad máxima de la polianilina se logra con un grado de dopaje del 50%, correspondiente a la forma de sal esmeraldina (Tanaka *et al.*, 1989). El orden de magnitud de la conductividad varía de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, para la esmeraldina sin dopar, hasta 10^3 S cm^{-1} para la

sal esmeraldina dopada (Inzelt, 2008; Wallace *et al.*, 2009).

Propiedades de transporte: Resistividad (ρ) vs. Temperatura

En la Figura 14 se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura de una muestra de ES, medida en el rango de temperatura comprendido entre 75 y 300 K, con el equipo PPMS (*Quantum Design*). La medición se realiza sobre las muestras en forma de pastillas compactadas de PANI-ES adhiriéndose sobre éstas contactos de cobre mediante pintura de plata. Se verifica que la resistividad se mantiene aproximadamente constante, incrementándose luego abruptamente a medida que la temperatura desciende.

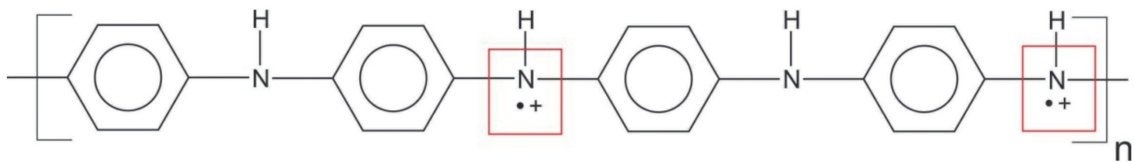


Fig. 12. Polarón

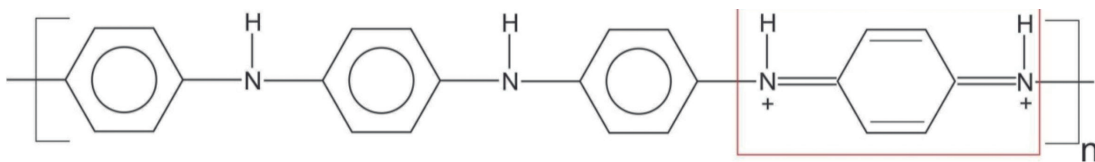


Fig. 13. Bipolarón

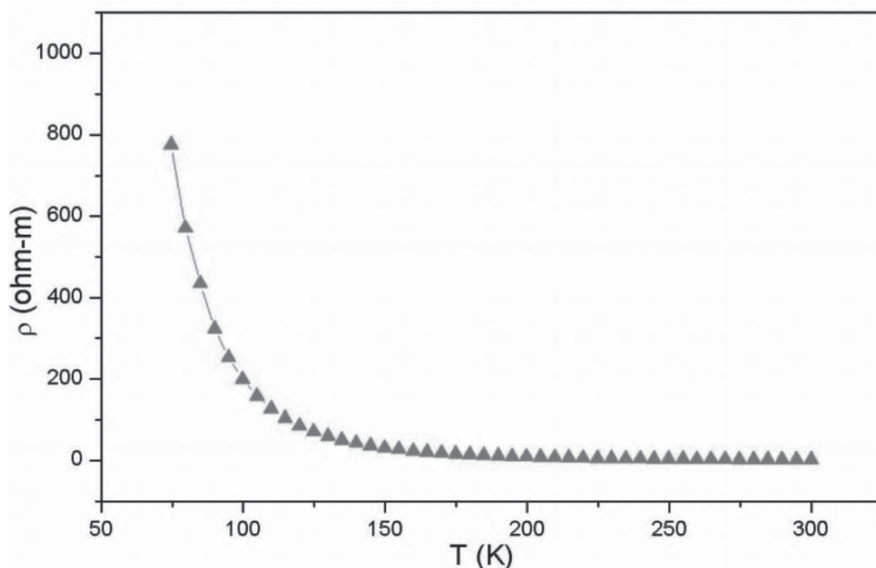


Fig. 14. Curva de resistividad en función de la temperatura absoluta

Conclusiones

- En el proceso electroquímico se pudo determinar que la variación de la intensidad de corriente no afecta a la obtención de PANI. Puede confirmarse esta aseveración con los espectros de la Figura 7 a) y 7 b), donde se observa las bandas características del PANI dopado.
- El residuo generado en el proceso efectuado por vía electroquímica ha resultado ser menor que el generado por vía química.
- El método de obtención modifica la morfología del PANI. El PANI obtenido por vía electroquímica presenta partículas cilíndricas uniformes y el obtenido por vía química presenta una forma esférica de tamaño uniforme Figuras 8 y 9 vs. Figura 10.
- Por otra parte, la polimerización electroquímica

es conveniente cuando se desean sintetizar películas delgadas (Figura 11 a). En cambio, la polimerización química se prefiere cuando se requiere una producción a mayor escala. El espesor de las películas se puede controlar variando el tiempo y se pueden generar bicapas o multicapas sobre la superficie de un electrodo con el fin de obtener un material funcionalizado. Esta ventaja resulta ser de gran importancia para el futuro de este trabajo, ya que el objetivo siguiente consistirá en depositar PANI sobre una membrana comercial, para formar un material compuesto.

- Como se observa en la Figura 14 la resistividad decrece con el aumento de la temperatura.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración y trabajo efectuado por los siguientes becarios: Alexander Maritato, Claudio Labandeira, Carlos Carrega y Manuel Suarez Anzorena

Referencias

- ESPINOZA, C. *et al.*, (2018). Preparación y caracterización de un polímero conductor: polianilina (PANI), *Proyecciones*, Publicación UTN BA, Vol. 16, N° 2, (Octubre 2018), ISSN 1667 - 8400
- FEDORKO, P. *et al.*, (2010). New analytical approach to the insulator–metal transition in conductive polyaniline. *Synthetic Metals*, Vol. 160, No. 15-16, (August 2010), pp. 1668-1671, ISSN0379-6779
- GENIES, E. *et al.*, (1990). Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Metals*, Vol. 36, No. 2, (June 1990), pp. 139-182, ISSN0379-6779
- GUPTA, V. & MIURA, N., (2005). Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process. *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, No. 10, (October 2005), pp. 995-999, ISSN1388-2481
- GVOZDENOVIC, M. *et al.*, (2011). *Electrochemical Polymerization of Aniline*, Electropolymerization, Dr. Ewa Schab-Balcerzak (Ed.), ISBN: 978-953-307-693-5, InTech, University Campus STeP Ri Slavka Krautzeka 83/A, 51000 Rijeka, Croatia
- HEINZE, J. *et al.*, (2010). *Electrochemistry of Conducting Polymers - Persistent Models and New Concepts*. *Chemical Reviews*, Vol.110, No.8, (June 2010), pp. 4724-4771 ISSN0009-2665
- HUSSAIN, A. and KUMAR A., (2003). Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline. *Bulletin of Material Science*, Vol. 26, No. 3, (April 2003), pp. 329-334 ISSN0250-4707
- INZELT, G., (2008). *Conducting Polymers – A New Era in Electrochemistry*, Springer
- PARK, S. and JOONG H., (2005). *Recent Advances in Electrochemical Studies of π -Conjugated Polymers*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 26, No. 5, (May 2005), pp. 697-706 ISSN0253-2964
- PRON, A. and RANNOU, P., (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, No. 1, (February 2002), pp. 135-190, ISSN0079-6700
- TANAKA *et al.*, (1989). Molecular and electronic structures of doped polyaniline. *Synthetic Metals*, Vol. 29, No. 1, (March 1989), pp. 175-184, ISSN0379-6779
- Verlag, ISBN 978-3-540-75929-4, Berlin, Heidelberg
- WALLACE, G. *et al.*, (2009). *Conductive Electroactive Polymers*, CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 978-1-4200-6709-5, Boca Raton