



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“NUEVO MÉTODO PARA CONFINAR
POLIANILINA EN UN MATERIAL
MESOPOROSO”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

ROXANA PERALTA CÁRDENAS



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MANUEL FERNÁNDO RUBIO ARROYO

VOCAL: RAMIRO EUGENIO DOMÍNGUEZ DANACHE

SECRETARIO: RAFAEL HERRERA NAJERA

1ER. SUP.: TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

2DO. SUP.: MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

**SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:
MANUEL FERNÁNDO RUBIO ARROYO**

**SUSTENTANTE:
ROXANA PERALTA CÁRDENAS**

A MIS PADRES

*Con mucho cariño y respeto por todo su amor, confianza, consejos, regaños y apoyo
incondicional que me brindan*

A mis hermanos su amor y lealtad incondicional

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas y permitirme formar parte de su comunidad desde muy pequeña.

A la Facultad de Química y sus profesores por la educación impartida.

Al Instituto de Química por los recursos que me brindaron para la realización del presente trabajo.

A mi asesor Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo por su apoyo, comprensión y orientación para la elaboración de esta tesis.

A todos mis profesores a lo largo de mi educación por darme las bases y consejos para mi formación profesional.

A la Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva por compartir sus conocimientos y realizar los análisis de las propiedades texturales del soporte.

A Erendira Garcia Rios por realizar el análisis de infrarrojo.

Al M en C Carlos Damián Zea por su ayuda y orientación.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVO	6
CAPITULO I. ANTECEDENTES	7
I.1 Polímeros conductores.....	7
I.1.1 Conductividad.....	10
I.1.2 Dopaje.....	11
I.1.3 Cambios de color: Electrochromismo.....	13
I.1.4 Principales aplicaciones de los polímeros conductores.....	14
Baterías.....	14
Aplicaciones biomédicas.....	15
Sensores.....	17
Aplicaciones debidas por electrochromismo.....	19
Escudos electromagnéticos.....	20
Recubrimiento anticorrosión.....	21
Membranas para depuración de agua.....	21
I.2 Materiales mesoporosos.....	22
I.3 Material MCM-41.....	24
CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL	27
II.1 Preparación de MCM-41.....	27
II.2 Preparación del soporte.....	28
II.3 Síntesis de polianilina.....	29
CAPITULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
III.1 Pruebas de espectroscopia IR.....	32
III.2 Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	34
III.3 Pruebas de conductividad.....	36
III.4 Comparación de resultados obtenidos	37
CONCLUSIONES	38
APÉNDICE	39
BIBLIOGRAFÍA	49

RESUMEN

Los polímeros conductores son usados por sus aplicaciones como escudos electromagnéticos, fórmulas antiestáticas, sensores, dispositivos eléctricos y protectores para corrosión. Entre estos polímeros se encuentra la polianilina (PANI) por su buena estabilidad en el ambiente y sus propiedades eléctricas controlables. Hasta el momento PANI parece ser el único miembro de la familia de polímeros conductores que puede ser dopado sólo en medio ácido, alcanzando un régimen de alta conductividad.

Este polímero puede ser sintetizado química y electroquímicamente por oxidación de anilina en medio acuoso u orgánico. Además, se ha establecido que polimeriza por un mecanismo de cabeza a cola.

Para la síntesis de polianilina en soluciones acuosas se recomienda un pH bajo para lograr un polímero conductor. Generalmente se utilizan ácidos como el sulfúrico o el clorhídrico para acidificar el medio, lo que acarrea bajos costos. La oxidación química de la anilina es la ruta más fácil para la producción de polímeros en gran escala, en este caso, la anilina se disuelve en un medio ácido acuoso en el que se adiciona un agente oxidante como el persulfato de amonio y al finalizar la reacción precipita la sal de polianilina. Por otra parte el confinamiento de polianilina en un material mesoporoso como la MCM-41 le confiere propiedades eléctricas particulares, por ejemplo, como material electroreológico.

El objetivo fundamental de este trabajo es el de diseñar un método simple para confinar el nanomaterial en un material mesoporoso como la MCM-41 y así elaborar un nanocompuesto con características particulares. De esta manera se obtuvo la MCM-41 mezclando 250 ml de hidróxido de amonio al 25% en peso en 270 ml de agua destilada en presencia de agitación, agregando posteriormente 2 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio y 10 ml de tetraetilrotosilicato (TEOS), agitando hasta la aparición de precipitado blanco, agitando la mezcla por 2 horas más. El precipitado se lavo con agua destilada y se seco a temperatura ambiente durante 24 horas,

posteriormente se calcinó a 550 C durante 4 horas. El soporte del nanomaterial se preparó impregnando 0.5 g de MCM-41 con 5 ml de una solución 0.25 M (5.7 % en peso) de persulfato de amonio, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas.

Para confinar la PANI se ensayo dos procedimientos uno con anilina y HCl , otro que resulto más eficaz con el clorhidrato de anilina 0.2 M con 240 mg del soporte (5.7 % en peso) con agitación constante por espacio de una hora y a temperatura ambiente (18-24 C), hasta el día siguiente el sólido se filtró y se lavó con 100 ml de una solución 0.2 M de HCL y posteriormente con acetona.

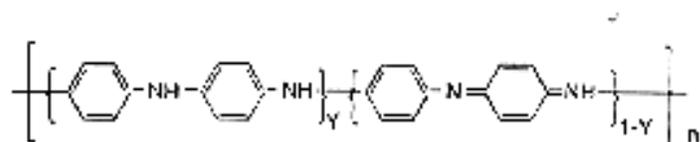
El confinamiento de PANI dentro de los poros de MCM-41 fue confirmado por los espectros de IR, por la adsorción de nitrógeno y por las pruebas de conductividad.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores son usados por sus aplicaciones como escudos electromagnéticos, formulas antiestáticas, sensores, dispositivos eléctricos y protectores para la corrosión.

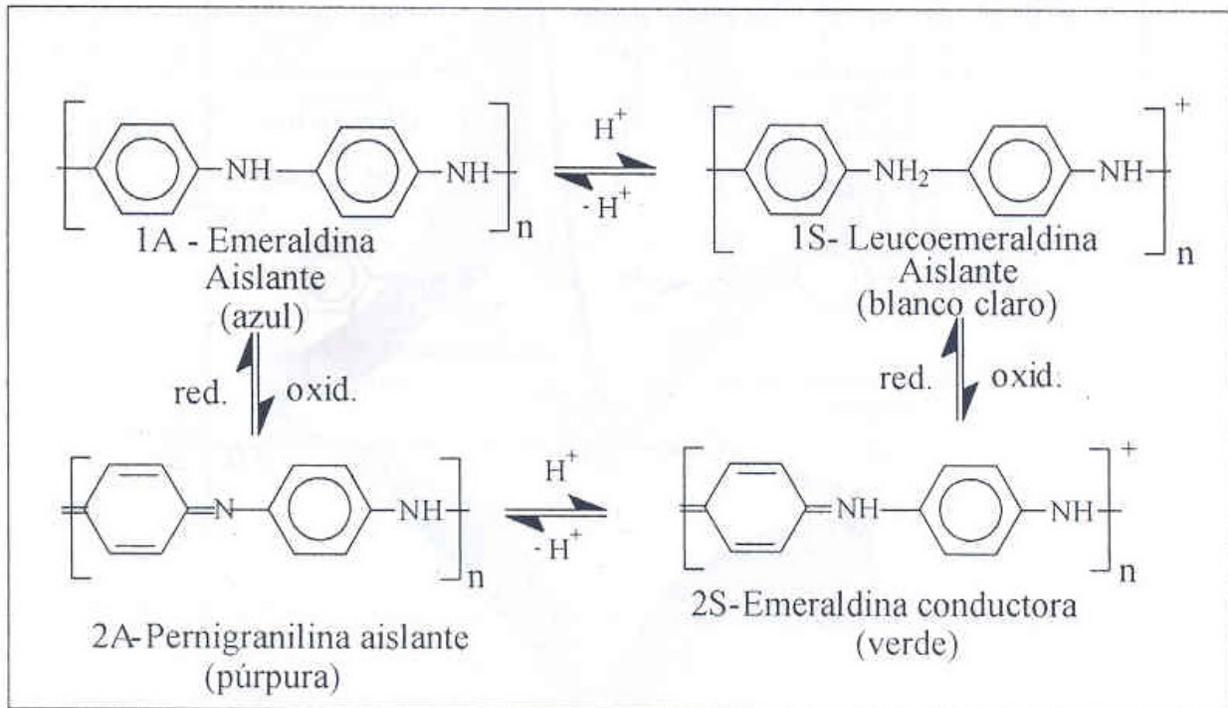
Entre estos polímeros se encuentra la polianilina (PANI) por su buena estabilidad en el ambiente y sus propiedades eléctricas controlables.

Hasta el momento, PANI parece ser el único miembro de la familia de polímeros conductores que puede ser dopado sólo en medio ácido, alcanzando un régimen de alta conductividad^(1,2). Este polímero puede ser sintetizado química y electroquímicamente, por oxidación de anilina en medio acuoso u orgánico^(1,3,5). Además, se ha establecido que polimeriza por un mecanismo de cabeza a cola^(5,6), presentando la siguiente unidad repitente:



Para la síntesis de polianilina en soluciones acuosas, se recomienda un pH bajo para lograr un polímero conductor. Generalmente se utilizan ácidos como el sulfúrico o el clorhídrico para acidificar el medio, lo que acarrea bajos costos.

El polímero se puede obtener en varios estados de oxidación, de acuerdo al valor de Y: cuando Y=1, se tiene la forma completamente reducida ("leucoemeraldina"); cuando Y=0, se tiene la forma completamente oxidada ("pernigranilina") y, cuando Y=0.5, el polímero está en un estado de oxidación intermedio ("emeraldina") y Y=0.75 ("nigranilina")⁽⁴⁾, que es el estado rédox más conductor, al dopar con ácido o mediante oxidación con I₂ o Cl₂^(7,8).



Estados de oxidación de la Polianilina.

La conductividad eléctrica de PANI se atribuye a la movilidad de los transportadores de carga (electrones, polarones y/o bipolarones), que puede producirse a lo largo de las cadenas ("intracadenaria"), entre las cadenas ("intercadenaria"), o bien, interpartícula. De éstas, la de mayor resistencia será la que domine el mecanismo de conducción⁽⁹⁾.

La oxidación química de la anilina es la ruta más fácil para la polimerización, por la producción de polímeros en gran escala.

En este caso, la anilina se disuelve en un medio ácido acuoso en el que se adiciona un agente oxidante como el persulfato de amonio y al finalizar la reacción precipita la sal de polianilina.

Para no utilizar cantidades elevadas de agente oxidante, este se impregna en un material mesoporoso, que en este caso es el MCM-41 (OxMCM-41).

Estos materiales presentan una estructura altamente ordenada con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de forma hexagonal con distribución uniforme de poros, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 2 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. Otras propiedades físicas muy interesantes de estos materiales mesoporosos son: su alta área superficial de hasta $1400\text{m}^2/\text{g}$, un volumen específico de poros de hasta 1.3 ml/g y una alta estabilidad térmica. Tales características además de sus propiedades de adsorción, los hacen sumamente adecuados para diversas aplicaciones en catálisis ácida, básica o redox.

Las características del MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41) así como los demás miembros de la familia M41S que fueron sintetizados por primera vez en 1992^(10,11), pueden clasificarse como materiales ordenados o semicristalinos, intermedio en la clasificación de cristalinidad existente entre los geles porosos y los silicatos laminares¹²⁾. Particularmente el MCM-41, posee canales unidimensionales en forma de panal de abeja y una composición química modificable, mediante la adición de cationes metálicos o variaciones en las condiciones de síntesis. Una de las características más importantes del MCM-41 es el tamaño de sus poros, los cuales pueden variarse, modificando el surfactante que se utilice en su síntesis. En general los MCM-41, pueden usarse para la absorción de moléculas orgánicas grandes, en separaciones cromatográficas, como anfitrión para confinar las moléculas huésped y arreglos atómicos, así como también en catálisis de selectividad de forma⁽¹³⁾.

OBJETIVO

DISEÑAR UN METODO NOVEDOSO PARA CONFINAR POLIANILINA EN UN MATERIAL MESOPOROSO COMO LA MCM-41 Y ESTIMAR LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA SUSTANCIA ASI OBTENIDA.

ESTUDIAR EL CONFINAMIENTO DE POLIANILINA EN UN MATERIAL MESOPOROSO Y ASI TRATAR DE DISEÑAR UN METODO NUEVO PARA TAL EFECTO Y ADEMÁS ESTIMAR LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA SUSTANCIA OBTENIDA.

ANTECEDENTES

I.1 Polímeros conductores

Hoy en día sabemos que un polímero es un conjunto químico, natural o sintético, que consiste esencialmente en unidades estructurales idénticas repetidas (del griego *poli-* que significa varios y *-meros* que significa unidad). Pero ya hace unos setenta y cinco años los químicos trabajaban intensamente en la Química de Polímeros. Hasta la producción del poliestireno completamente sintético la producción se basaba en modificaciones de polímeros naturales, como viscosa-rayón o acetato de celulosa. No fue sino hasta 1935 (con la llegada del nylon-66) cuando la Química de polímeros empezó a cambiar el mundo hasta el punto en que lo hecho; a pesar de que algunas tribus indígenas ya usaban la resina del caucho desde tiempos inmemoriales como algo similar a un zapato, se untaban los pies con esta resina y al polimerizarse obtenían una preciosa protección para la planta del pie.

Los polímeros se caracterizan en general por ser materiales *aislantes*, pero desde hace unos treinta años se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos *conductores* de la electricidad, tan buenos que se han denominado metales sintéticos. Los polímeros conductores⁽¹⁴⁾ reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos que tanta expectación despertaron en los años cuarenta. Una vez demostrada la posibilidad de conducir la electricidad de los polímeros la idea se difundió rápidamente.

A principios de la década del 70, Hideki Shirikawa, del Instituto de Tecnología de Tokio, confundió las cantidades requeridas en la fórmula para obtener poliacetileno y añadió mil veces más catalizador del que correspondía. El producto que obtuvo fue una película lustrosa de color plateado similar al papel de aluminio, pero que se estiraba como el filme que sirve para proteger los alimentos.

Cuando Alan G. Mc. Diarmid observó las propiedades de este polímero pensó que podía utilizarse como "metal sintético", es decir como una sustancia capaz de conducir

la electricidad. Shirikawa, Mc. Diarmid y Alan J. Heeger se unieron formando un grupo de investigación que trabajó en los laboratorios de la Universidad de Pennsylvania a partir de 1977.

Uno de los descubrimientos que hizo el grupo fue que la conductividad del producto aumentaba varios millones de veces con el agregado de yodo.

Hasta aquí se conocían las propiedades aislantes de estos polímeros sintéticos, ya que sus moléculas no disponen de electrones libres para transportar la corriente.

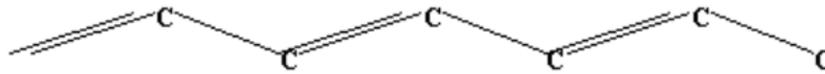
La conductividad se debe principalmente a la adición de ciertas cantidades de otros productos químicos (dopado), pero también a la presencia de dobles enlaces conjugados que permiten el flujo de electrones.

Además del poliacetileno, se han descubierto otros polímeros capaces de conducir la corriente eléctrica cuando son dopados: polipirrol, politiofeno y polianilina.

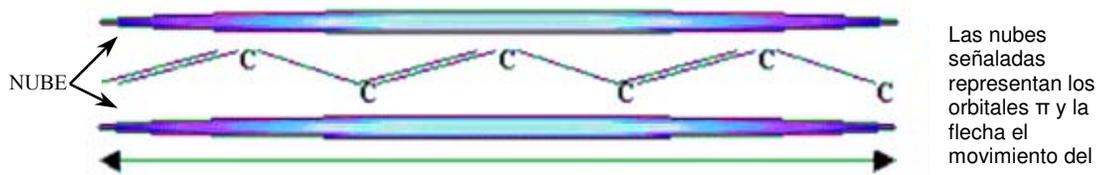
Aunque no se conozcan aún con precisión los mecanismos físicos que convierten los polímeros en conductores, la pureza y la organización de las cadenas poliméricas parecen tener mucha importancia. Así, cuando se modifica la organización estructural del polímero, se puede mejorar la conductividad.

En 1977 se sintetizó el primer plástico conductor. En 1981 se fabricó la primera batería con electrodos de plástico conductor. Posteriormente se ha conseguido igualar la conductividad de los polímeros a la del cobre y fabricar la primera batería recargable de plásticos.

Un polímero conductor consiste, básicamente en una cadena carbonada muy larga que presenta una conjugación muy extensa. Por conjugación se entiende la alternancia de enlaces sencillos y múltiples, es decir:



Este tipo de estructura tiene la propiedad fundamental de poseer orbitales electrónicos extendidos sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles estaría muy deslocalizado y tendría una gran libertad de movimiento, de manera que sería posible conseguir la conducción de electricidad.



La razón de que un polímero con esta estructura no conduzca la electricidad siempre, se debe a que el electrón necesita una gran cantidad de energía para poder ocupar este tipo de orbital, ya que la separación energética entre el mismo y los orbitales electrónicos ocupados es grande. Ahora bien, esta separación energética se puede reducir significativamente mediante lo que se conoce como dopaje. Este proceso consiste en incorporar a la estructura cierto tipo de átomos, cuya electronegatividad es marcadamente diferente de la que posee el carbono.

Los compuestos que más atención ha recibido por sus especiales características son: poliparafenilo, politiofeno, polipirrol y la polianilina. Entre ellos destaca el poliacetileno que presenta la mayor conductividad, una cuarta parte del cobre a igualdad de volumen y el doble que la de éste a igualdad de peso.

I.1.1 CONDUCTIVIDAD.

Para que exista conducción eléctrica es necesaria la existencia de electrones que puedan moverse libremente, sin estar enlazados a los átomos. Desde el punto de vista de medidas cuantitativas de la conductividad podríamos construir una escala, con unos puntos de referencia, en los que, en cada uno, la conductividad fuese 10.000 veces superior al del anterior.

De menor a mayor conductividad comenzaríamos con el cuarzo, continuando con diamante, vidrio, silicio y germanio, para dar un salto de 100 millones de veces mayor conductividad para llegar a los metales (cobre, hierro, plata). Dentro de esta escala, los aislantes presentan igual o menor conductividad que el vidrio. La conductividad de los semiconductores se sitúa en el intervalo de las del silicio y las del germanio y la de los conductores se corresponde a los metales.

Muchos polímeros plásticos, como el poliacetileno, cuentan con lo que en química se denomina sistemas de dobles enlaces conjugados, es decir, una serie alternada de enlaces sencillos (σ , fijos) y dobles (π , algo móviles). Ello hace que se forme una especie de nube electrónica a un lado y al otro del plano en el que está situado el sistema alternante de enlaces. Podrían ser semiconductores, pero, sin embargo, esa disponibilidad electrónica no es suficiente para que la macromolécula adquiera la propiedad de conductora eléctrica. Para ello, hay que dopar al polímero, lo que significa modificarlo quitándole electrones (oxidación) o insertándole electrones (reducción). Podemos entenderlo mejor acudiendo al símil del juego de las sillas, con un cierto número de sillas que es inferior en una unidad al número de jugadores, lo que hace que, en cada momento, uno de éstos, diferente en el transcurso del juego, no ocupe silla sino que queda libre. Los jugadores serían los electrones, su movimiento la corriente eléctrica y las sillas los átomos constituyentes de la molécula del polímero. En un plástico, con sistemas de dobles enlaces conjugados, adecuadamente dopado, al aplicar un campo eléctrico los electrones de los enlaces π se pueden mover a lo largo de su cadena polimérica y como el material plástico está formado por muchas

moléculas poliméricas, si las cadenas poliméricas están adecuadamente ordenadas, también los electrones pueden saltar desde una molécula polimérica a otra.

I.1.2 DOPAJE.

¿Cómo se descubrió la posibilidad de dopar los plásticos y las consecuencias que se derivaban de ello? Al modificar (dopar) el polímero de poliacetileno mediante oxidación con vapores de yodo, se midió la conductividad de la lámina resultante y se comprobó que era ¡diez millones de veces superior a la de la lámina sin dopaje!.

El dopaje consiste en contaminación atómica con átomos diferentes de los de la estructura original alterando así el perfil energético de las bandas captando (conductividad tipo p) o cediendo e^- (conductividad tipo n). Una vez dopado el polímero y convertido en polímero conductor se produce un cambio en las posiciones de los átomos debido a la introducción de carga.

Este cambio favorece la formación de islas de carga (tanto positiva como negativa) llamadas solitones (ondas aisladas que se propagan sin disipar energía sobre regiones cada vez más grandes del espacio; exhiben propiedades de partícula porque en cada instante su energía se encuentra confinada en una región del espacio limitada y finita), polarones (objetos que resultan cuando un e^- de la banda de conducción deforma la red cristalina de un aislante o un semiconductor, es el mismo efecto que produciría un hueco en la banda de valencia) y bipolarones. Estas islas crean nuevas bandas de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, que son en último término los responsables de la conducción en los polímeros. Las moléculas contaminantes no reemplazan átomos del polímero, sino que actúan como meros dadores/ aceptores de carga, esta carga se reparte por el resto de la cadena carbonada.

Las bandas de energía singulares que existen en los polímeros conductores no existen en los semiconductores clásicos. Estas bandas desempeñan cierto papel en el mecanismo de conducción de los modernos semiconductores a altas temperaturas.

En realidad este tipo de polímeros no necesita agentes dopantes, ya que son capaces de transmitir la carga por sí solos de un extremo a otro de la cadena carbonada. Pero esta cadena no es infinita, un polímero no tiene la estructura tan ordenada como un cristal, con lo que necesita de estos agentes para poder transmitir los e⁻ de cadena en cadena.

Aunque el proceso por el que se transmite la carga todavía no está bien demostrado sí se han obtenido algunas pistas sobre cómo lo hace el poliacetileno dopado a niveles medios. Esto es, la carga se transmite a lo largo de la cadena carbonada hasta que se encuentra con el final de ésta, es entonces cuando actúan los solitones líquidos que se encargan de empapar los extremos de las cadenas de polímeros.

Los polímeros conductores poseen una amplia gama de conductividades cuya razón no se ha podido demostrar, si bien se conocen bastante bien algunos factores que afectan a la conductividad como son:

- porcentaje de contaminación,
- concentración de las cadenas de material,
- asimetría del polímero,
- dirección en que debe conducirse.

Por ejemplo, en el poliacetileno dopado la conductividad aumenta más de mil veces a lo largo de la cadena que en la dirección perpendicular a ellas. El hecho de que las cadenas estén paralelamente alineadas también es un factor que hace que aumente la conductividad. Esta alineación se realiza antes de dopar el polímero estirando las delgadas películas con el fin de estirar las fibras.

La pureza también es otro factor determinante en cuanto a conductividad se refiere, ya que las impurezas (que no dopantes) pueden entorpecer el movimiento de los electrones llegando incluso a cortar el paso a través de las cadenas.

A pesar de el hecho de necesitar doparse, se podría pensar que se trata de materiales semiconductores pero no es así. En cuanto a la conductividad se refiere los polímeros se mueven en un rango de conductividad similar al de los metales. En cuanto a la variación de la conductividad respecto a la temperatura, en lo que a semiconductores se refiere, la conductividad aumenta con la temperatura, mientras que en los polímeros disminuye al aumentar ésta, debido a la descomposición del dopado.

I.1.3 Cambios de color: electrocromismo

Como se mencionó antes, el dopado de los polímeros conductores puede ocasionar un cambio en el estado electrónico del polímero de no conductor a conductor. Este cambio de estado influye no solamente en las propiedades electrónicas, sino también en las ópticas. Por ejemplo, la polianilina en su estado reducido es no conductora y transparente, en estado neutro es conductora y de color verde, y en estado oxidado es no conductora y azul oscura^(15,16). Este cambio de color asociado al estado de oxidación se denomina electrocromismo y puede utilizarse en la fabricación de dispositivos electrocrómicos, ventanas inteligentes y papeles electrónicos^(17,18). En tales aplicaciones, los polímeros conductores y sus mezclas presentan menores costos de producción y propiedades mecánicas más apropiadas que los óxidos inorgánicos tradicionalmente utilizados⁽¹⁹⁾.

Tabla A. Cambios de color, asociados al dopaje de algunos polímeros conductores

Polímero	Color forma no dopada	Color forma dopada
Politiofeno	Rojo	Azul
Polipirrol	Amarillo verdoso	Azul oscuro
Polianilina	Amarillo	Verde o azul
Poliisotianafteno	Azul	Amarillo brillante

I.1.4 Principales aplicaciones de los polímeros conductores

1. Baterías:

Una de las aplicaciones más conocidas son las baterías recargables, estas son de menor peso que las convencionales que contenían plomo y ácido sulfúrico; entre otras propiedades.

El uso de electrodos de plástico evita el desgaste mecánico asociado a la disolución / deposición del electrodo que ocurre durante el proceso de carga y descarga de las baterías comunes ($\text{Pb (S.)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} \text{ (aq)}$). Además los polímeros no contienen sustancias tóxicas ni contaminantes.

La oxidación reversible del polipirrol y otros polímeros conductores y la formación de polarones y bipolarones suponen el almacenamiento de cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. Otros polímeros, como el politiofeno, pueden ser reducidos almacenando radicales aniones y dianiones. El descubrimiento por Armand de que el polióxido de etileno disolvía, en estado fundido, al LiClO_4 , y de que se podían obtener láminas sólidas y transparentes desde esta disolución, con una elevada conductividad iónica, cierra el círculo para una batería totalmente polimérica y en estado sólido: ánodo, cátodo y electrolito.

Este tipo de baterías triplican la capacidad de las baterías de Li existentes en la actualidad, con un voltaje de dos a tres veces mayor que el de las baterías Ni–Cd y 1,5 mayor que las baterías Pb–ácido que se utilizan en los automóviles. Su mayor problema es que la velocidad de descarga espontánea (que determina la vida útil de una batería) resulta ser significativamente menor que el de las baterías clásicas.

2. Aplicaciones biomédicas:

El cuerpo humano es otro dispositivo en el que los polímeros conductores podrían desempeñar un papel importante en el futuro; debido a su alta estabilidad y a su carácter inerte se especula con la posibilidad de su utilización en prótesis neurológicas y musculares.

Músculos artificiales

Los músculos artificiales basados en los polímeros conductores electrónicos intrínsecos fueron patentados en 1992. Constituyen la segunda generación de músculos artificiales. La primera se inició en 1955 por Katchalski y se basaba en geles poliméricos no conductores electrónicos. Los geles trabajan a muy elevados potenciales (> 20 V), necesitan dos electrodos metálicos auxiliares para crear el campo eléctrico que requieren, trabajan mediante fenómenos electrocinéticos (electroforesis y electro-ósmosis), son dispositivos electrocinetomecánicos y su velocidad de movimiento es baja.

La segunda generación de músculos artificiales basados en polímeros conductores nos ha acercado a los músculos naturales en varios aspectos fundamentales: trabajan a bajo potencial (100 mV– 2 V) – los músculos naturales a 60–150 mV, que es el potencial del pulso nervioso– , el mismo material es conductor electrónico, iónico y es actuador y sensor de las condiciones de trabajo. El músculo natural se diferencia de la segunda generación de músculos artificiales en que en el primero el pulso eléctrico es solamente un disparador de la transformación de energía química en energía mecánica, mientras que en el artificial la corriente eléctrica es el motor del proceso. El músculo artificial trabaja tanto en contracción como en expansión, mientras que el natural solamente trabaja en contracción, el segundo consiste en las variaciones de energía siendo ésta química-mecánica en los naturales y eléctrica-mecánica en los artificiales.

Nervios artificiales

Las señales del sistema nervioso van codificadas en pulsos iónicos K^+ , Na^+ o Ca^{2+} , o químicos –neurotransmisores– muchos de ellos también iónicos. Para llegar a entender la sutileza de las órdenes enviadas por el cerebro para mover un brazo, y para poder llegar a amplificarlas y emplearlas en mover un brazo artificial o en conseguir que un paciente no pierda masa muscular después de un accidente cerebro–vascular, necesitamos un transductor ión–electrón. Los óxidos metálicos son empleados como transductores en redes neuronales, pero no son biocompatibles. Los polímeros conductores son biocompatibles, pero intercambian aniones. El intercambio de aniones se puede transformar en un intercambio de cationes mediante una ingeniería molecular sencilla en la síntesis. Al electrogenerar polipirrol en presencia de un polielectrolito, como sulfato de poliestireno, carboximetil celulosa o poliacrilato sódico, se genera un material compuesto polipirrol–polielectrolito, debido a que el polielectrolito va compensando las cargas positivas del polímero durante la generación. Al reducir el polímero los aniones no se van, ya que forman parte de una madeja polimérica entrelazada. Para mantener el principio de electroneutralidad obligamos a que penetren cationes desde el exterior para asociarse con el polianión. Durante la oxidación se expulsan los cationes.

El polímero conductor se transforma así en un transductor en el que una entrada de electrones en el material va asociada con una entrada de cationes y viceversa. Al ser un gel y comportarse, al mismo tiempo, como una membrana, los cationes presentes en el polímero– y su potencial eléctrico –dependen de la concentración en el medio. Ello quiere decir que el electrodo polimérico responde ante la concentración del medio con un potencial eléctrico, por lo que disponemos de la interfase adecuada, biocompatible y sensible, capaz de recibir señales eléctricas y transformarlas en señales iónicas, por lo tanto entendibles por el sistema nervioso, o de responder ante una variación de la concentración iónica, provocada por un pulso nervioso; transformándola en una señal eléctrica. El trabajo se centra ahora, en distintos laboratorios del mundo, en la selectividad y en la capacidad de los transductores para reconocer, o liberar, los

distintos iones o neurotransmisores. Ya se ha recorrido algún camino, si comparamos las respuestas energéticas y cinéticas de los polímeros conductores a distintos aniones, con los de los canales iónicos de las neuronas.

En la actualidad se trabaja en la optimización de las condiciones de electrogeneración de composites polímero conductor–polielectrolito, en las cinéticas de intercambio iónico y en la modelización de las respuestas ión–electrón.

3. Sensores:

Los biosensores amperométricos constituyen un amplio campo de trabajo por su interés científico y sus múltiples aplicaciones biomédicas y analíticas. Las posibilidades de inmovilización de los bioreactivos (incluyendo enzimas, células, tejidos y anticuerpos) son muy diversas, lo que hace que existan un gran número de trabajos científicos que se publican en la actualidad sobre el tema.

Dentro de las posibilidades de modificar la superficie de los electrodos empleados en la detección amperométrica, destacan por sus ventajas la generación electroquímica de polímeros y el incipiente desarrollo de sensores basados en la tecnología sol–gel.

La formación de un polímero (conductor y no conductor) sobre un electrodo se realiza fácilmente aplicando un potencial eléctrico adecuado en el electrodo sumergido en una disolución de monómero.

Por otro lado, recientemente han aparecido en la bibliografía nuevos sensores amperométricos que aprovechan las ventajas de un gel de alta porosidad formado mediante el procedimiento sol–gel; siguiendo este procedimiento, con la incorporación de una sal orgánica conductora OCS (tetracianoquinodimetano – tetratiafulvaleno) que actúa simultáneamente como matriz conductora y con capacidad de mediación catalítica en la re–oxidación de la enzima.

Se han estudiado algunos aspectos técnicos como las propiedades físicas del gel (proporción silano/ agua, pH y proporción de la sal OCS en el gel), así como su comportamiento analítico.

Biosensor

El dopado al que se someten los polímeros es bastante sensible al calor, sufriendo así una pérdida de conductividad al calentarse. Conectándolo a una resistencia, estos polímeros permiten controlar la temperatura a la que, por ejemplo, un producto farmacéutico llega a alterarse.

Podríamos usarlos también como sensores de radiación si se colocan en una atmósfera de gases que los convierta en dopantes activos cuando son expuestos a radiación.

Sensor analítico

Como otra aplicación debida al poder de cambiadores iónicos de los polímeros conductores podríamos hablar de este tipo de sensores, ya que son capaces de detectar y separar iones como Hg^{2+} e incluso Au^0 de una gran variedad de disoluciones tanto acuosas como con disolventes orgánicos.

En este caso el polímero elegido ha sido polipirrol funcionaizado con ditiocarbamato. Su gran desventaja radica en la baja precisión de los resultados obtenido en todos los estudios consultados. Como ventajas cabe destacar su gran versatilidad en cuanto a capacidad de trabajo se refiere y su bajo costo de fabricación.

4. Aplicaciones debidas al electrocromismo:

Al oxidarse o reducirse los metales orgánicos son capaces de absorber / emitir luz en la región del visible, longitud de onda de 400 a 600 nm aproximadamente.

Ventanas inteligentes

Permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color e incrementa su reflectividad.

La reducción simultanea del óxido provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana disminuye y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad puede ser controlada manualmente o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado de intensidad.

Los parámetros técnicos más importantes son: el porcentaje de variación de la absorción entre los estados oxidado y reducido, y el tiempo de respuesta. El primer parámetro está relacionado con la capacidad de almacenamiento de carga en la película. El tiempo de transición está relacionado con las velocidades de oxidación / reducción, controladas por procesos de relajación.

Pantallas planas y dispositivos de visualización

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 s para pantallas planas.

Espejos inteligentes

Este dispositivo esta basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. la reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

Filtros ópticos

Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc.) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

5. Escudos electromagnéticos:

Los polímeros conductores absorben también energía electromagnética de bajas frecuencias. Se pueden utilizar, y de hecho se hace, como escudos electromagnéticos para detener las pérdidas de radiación en los terminales de ordenador⁽²⁰⁾.

Se utilizan normalmente plásticos rellenos de carbono o metales, debido a la facilidad de manipulación y a la mayor conductividad de los polímeros dopados

homogéneamente que les proporcionan ventajas. Las elevadas pérdidas de microondas de la polianilina hacen que sea especialmente valiosa para este fin.

6. Recubrimientos anti-corrosión:

Otra aplicación de los polímeros conductores es como recubrimiento protector contra la corrosión metálica. En este caso, la película de PC actúa como ánodo de sacrificio protegiendo galvánicamente el sustrato. Un tipo de polianilina se comercializa actualmente como protector de la corrosión⁽²¹⁾.

7. Membranas para depuración de aguas:

Se han desarrollado muchos esfuerzos en hacer membranas de recubrimiento de electrodo para poder descontaminar aguas, las membranas convencionales no son inertes, su vida es bastante corta y no son tan fácilmente manipulables como las membranas de plástico conductor.

Se emplean membranas de polipirrol y polianilina como electrodos en cubas electrolíticas de transporte gracias a que la polaridad del polímero puede ser cambiada fácilmente con un pequeño ajuste en el potencial del sistema. Su uso más frecuente es la electrodiálisis en depuradoras de agua, basándose en tres aspectos fundamentales:

- El transporte de materia tanto orgánica como inorgánica con éste tipo de electrodos.
- Conseguir membranas robustas y que permitan un trabajo y limpieza fácil.
- Tener un control en el flujo y la selectividad del transporte. Que se consigue con la disolución de sales inorgánicas.

Por lo tanto esta es una aplicación de los polímeros conductores como meras resinas de intercambio iónico.

I.2 MATERIALES MESOPOROSOS

Los materiales mesoestructurados representan una nueva generación de sólidos porosos que se caracterizan por poseer poros regulares en el rango de tamaño de los mesoporos (2-50 nm) y susceptibles de modulación en función de las necesidades de cada aplicación mediante diferentes procedimientos de síntesis. Los materiales mesoporosos más antiguos y, por tanto, más estudiados son los denominados HMS (Highly Microporous Silicate), AlHMS (Aluminum substituted Highly Microporous Silicate) y los silicatos y aluminosilicatos MCM (Nombre dado por sus descubridores [Mobil]: los autores nunca explicaron el acrónimo y su significado; se ha sugerido Mobil Composition of Matter, Mobil Catalytic Material y Mesoporous Catalytic Material, entre otros) y SBA (Santa Barbara Amorphous). Las características comunes de estos compuestos son su gran desarrollo superficial, sus estructuras de poro definidas y su gran capacidad para la adsorción de sustratos orgánicos lo que les confiere un gran potencial para su aplicación en procesos de tratamiento de efluentes. Los materiales con diámetros de poro superiores a 5 nm ofrecen una superficie accesible a la mayoría de los contaminantes orgánicos en fase acuosa y presentan, por tanto, nuevas perspectivas para su utilización en procesos de adsorción o catalíticos.

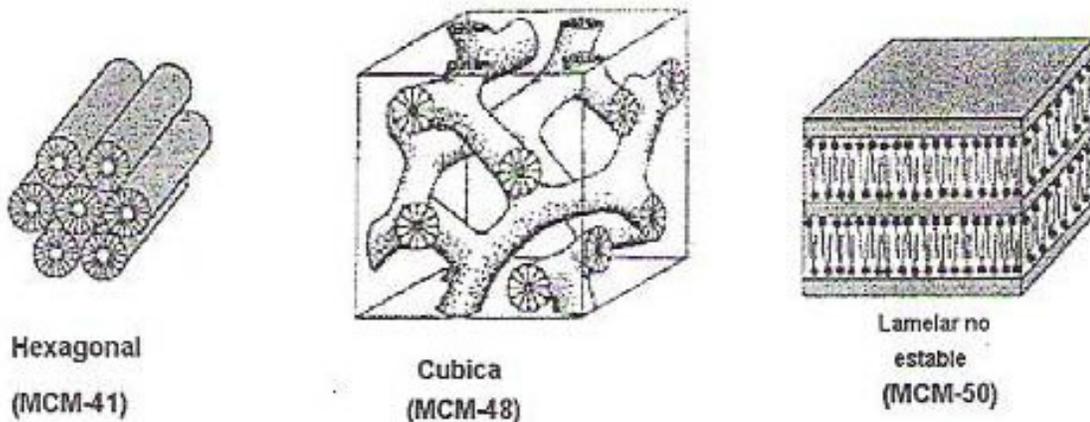
A principios de los años noventa, algunos científicos de la Mobil Oil Corporation, así como investigadores japoneses, reportaron la primera síntesis satisfactoria de materiales mesoestructurados y periódicos. Ellos utilizaron un nuevo concepto, el emplear cetiltrimetilamonio (CTA) en la síntesis, éste es un catión que funciona como agente formador de estructura. Lo antes mencionado propició el descubrimiento de una familia de materiales mesoporosos (actualmente son denominados M41S). Estos materiales poseen orden de largo alcance, tienen poros uniformes de diámetro grande, además de contar con gran área superficial.

A diferencia de las zeolitas, los materiales M41S revolucionan el concepto relacionado al uso de moléculas únicas como agentes templantes durante la síntesis. Mediante distintos mecanismos de formación, pueden emplearse agregados o grupos

moleculares para dirigir la estructura del material. Al darse un mayor estudio en síntesis y mecanismos de formación, ha podido lograrse, en cierta forma, el diseño, con las siguientes características:

1. Composición.
2. Tamaño de poro.
3. Estructura.
4. Textura.
5. Localización del sitio activo.

La base de la formación de estos materiales radica en la presencia de surfactantes en solución que guían la estructura inorgánica a partir de los precursores. Los surfactantes contienen una cabeza hidrofílica y una larga cola hidrofóbica, haciendo que la misma molécula se organice mediante el mínimo contacto de extremos incompatibles. La forma de las micelas del surfactante y la interacción entre el surfactante y su precursor inorgánico son los elementos que marcan la diferencia en las rutas de síntesis, resultando en distintos tipos de materiales mesoporosos.



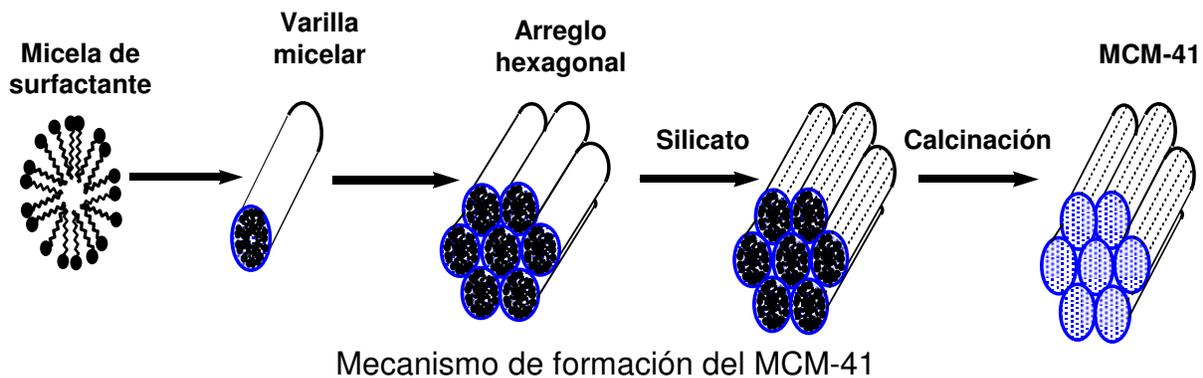
Estructura de los materiales mesoporosos.

I.3 MATERIAL MCM-41

Actualmente los materiales MCM-41 son los mesoporosos más utilizados. Esto se debe a la buena distribución de sus poros y a la posibilidad de modificar su estructura, la longitud de los canales, así como su gran tamaño de poro, además de que presentan estabilidad térmica, hidrotérmica, química y mecánica. Actualmente se emplean como adsorbentes, en procesos de separación, para realizar intercambio iónico y principalmente como catalizador ya sea ácido, básico o redox.

Debido a que estos materiales tienen diámetros de poro significativamente grandes (entre 2 y 50nm)⁽²²⁾, es posible la difusión de moléculas de tamaño relativamente grande en su interior. Como con los materiales zeolíticos cristalinos microporosos, estos materiales son capaces de adsorber moléculas, intercambiar cationes y catalizar reacciones de importancia a nivel industrial con la deseable selectividad dirigida a los reactivos, los productos intermedios o los productos finales de la reacción.

Beck y colaboradores propusieron la síntesis de éstos materiales aprovechando las propiedades de moléculas tensoactivas (generalmente tensoactivos catiónicos de cadena larga como el alquiltrimetilamonio) para construir un arreglo molecular en una solución líquida a ciertas relaciones de tensoactivo-agua. Las estructuras del cristal líquido del tensoactivo sirven como un molde orgánico para la polimerización tridimensional de silicatos. Los arreglos micelares de moléculas tensoactivas son formados en el gel acuoso y durante la cristalización el silicato o aluminosilicato, presente entre los arreglos micelares, formando las paredes del sólido porosos⁽²²⁾.



El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados por la fase hexagonal de las moléculas tensoactivas.

Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y valores de área específica que van desde los 800 hasta los 1400 m²/g⁽²³⁾, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de síntesis. De acuerdo al mecanismo de moldeado que se presenta, el tamaño de cadena del alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que forman cadenas de 12, 14 o 16, los diámetros de poro serán 3 nm, 3.4 nm y 3.8 nm, respectivamente.

Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados.

Su muy bien definida estructura mesoporosa en combinación con su estabilidad térmica (hasta 1000°C) y alta área superficial hacen a estos materiales candidatos prometedores para su utilización como soportes catalíticos o catalizadores.

La mayoría de los autores informa que los materiales del tipo MCM-41 tienen una acidez media a baja (pH11,12). La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos Bronsted por la vía de síntesis y su

estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a éstos materiales altos valores de acidez. Por otro lado, hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de centros ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida.

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicable en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Los mecanismos de las reacciones catalíticas heterogéneas son mucho más difíciles de explicar que los de sistemas homogéneos. A pesar de las facilidades proporcionadas por los métodos físicos para la investigación de la superficie de los sólidos, la información detallada sobre la estructura de los componentes activos en los catalizadores heterogéneos, realmente presenta dificultades esperadas en las composiciones químicas no uniformes de la superficie de las especies. Algunas de éstas superficies de las especies son totalmente inactivas en los catalizadores, y otras pueden catalizar una reacción química por diferentes caminos y con diferentes mecanismos. Estos resultados en un cambio de selectividad favorecen, en algunos productos, la aparición de intermediarios y a la reacción por productos. Así, podemos encontrar que el problema de síntesis de los catalizadores altamente activos está relacionado con la obtención de un sólo tipo de compuestos químicos sobre la superficie soportada, que es la responsable para dar la reacción catalítica.

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Preparación del MCM-41

1. En un vaso de precipitados de 600 ml, se mezclan 250mL de hidróxido de amonio NH_4OH (25% en peso), con 270mL de agua destilada en presencia de agitación. Posteriormente se agregan 2g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{SiCH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. Cuando la solución es homogénea se agregan 10mL de tetraetilortosilicato (TEOS) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ y se continua agitando hasta la aparición de un precipitado blanco. Se sigue agitando durante 2 horas y después de transcurrido este tiempo se detiene la agitación.
2. Después de obtener el precipitado blanco, se filtra en un embudo de filtración provisto de un papel filtro en un kitasato el cual se ajusta por medio de un empaque de hule y conectado a la llave de vacío mediante una manguera con el fin de acelerar el proceso de filtrado para obtener un precipitado con la menor cantidad de agua. En este mismo sistema, el precipitado se lava con agua para eliminar la materia orgánica.
3. El precipitado blanco antes obtenido se seca a temperatura ambiente durante 24 horas protegido del polvo.
4. Posteriormente se pasa a un crisol para ser pesado y calcinado en la mufla a 550°C durante 4 horas. Después de que la mufla se enfría se saca y se vuelve a pesar.

II.2 Preparación del soporte

Se prepararon dos soportes, el primero solo con persulfato de amonio (APS -MCM-41) y otro con cloruro férrico y persulfato de amonio (APS-Fe/MCM-41), por el método de impregnación.

1. Se pesan 0.5g de MCM-41 en un vidrio de reloj y se pulveriza perfectamente, distribuyéndolo en toda la superficie del vidrio de reloj.
2. Para obtener un soporte con el 5% peso en volumen, se diluyen 0.25g de persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) en 5mL de agua destilada.
3. Con la ayuda de una jeringa se impregna el MCM-41 con la solución preparada anteriormente.
4. Se deja secar a temperatura ambiente por 24 horas.
5. Finalmente se pesa y se guarda el producto (APS -MCM-41) en un desecador para protegerlo de la humedad.

Se preparó otro soporte de persulfato de amonio a una concentración 0.25M, (5.7%) peso en volumen, siguiendo los pasos anteriores con la diferencia de que primero se prepara una solución de persulfato de amonio 0.25M y luego se tomaron 5ml de esa solución para impregnar el soporte.

Se diluyeron 2.9g de persulfato de amonio en 50mL de agua destilada.

Para preparar el soporte (APS-Fe/MCM-41), se impregna el primer soporte (APS -MCM-41) con 5mL de cloruro férrico ([FeCl₃·6H₂O](#)) 5% peso en volumen, para esto se diluye 0.15g de cloruro férrico en 3mL de agua destilada, y se deja secar como se menciona con anterioridad. Se sigue el mismo procedimiento para el de 0.25M.

II.3 Síntesis de polianilina

Experimento 1

1. Se mezclan 50mL de anilina 0.1M con 50mL de HCl 1M en un matraz de 200mL con agitación constante y se espera a que descienda la temperatura a 0°C.
2. Cuando la solución alcanza la temperatura deseada, se agregan 120mg de (APS-MCM-41) 5% peso en volumen, la reacción se lleva a cabo en un baño de hielo y permanece con agitación para que la temperatura se mantenga en 0°C.
3. Ya que se produjo la polimerización, la solución se filtra al vacío y el precipitado se lava con 50mL de HCL1M y posteriormente con 50mL de agua destilada.
4. El precipitado se deja secar al vacío por 24 horas.
5. Al día siguiente ya que esta completamente seco, se pesa y se manda a pruebas de IR.

Este experimento se volvió a realizar bajo las mismas condiciones, con la diferencia de que el soporte que se agrego fue el de (APS-Fe/MCM-41).

Experimento 2

Primero se obtiene el clorhidrato de anilina de la siguiente forma:

1. Se mezclan en un matraz erlenmeyer pequeño (100mL) 25mL de anilina y 25mL de HCl concentrado (11.64M), con agitación constante a temperatura ambiente.
2. Después de unos minutos se depositan cristales incoloros o ligeramente grises de clorhidrato de anilina.
3. Se filtra a vacío y se deja secar por una noche. Al siguiente día se pesa el precipitado.

Solución de clorhidrato de anilina 0.2M.

1. Se pesan 2.59g de clorhidrato de anilina y se disuelven en un vaso de precipitado con una pequeña cantidad de agua destilada.
2. Luego se pasa a un matraz aforado de 100mL y se lleva hasta la marca de aforo.

Reacción de polimerización

1. Se mezclan 100mL de clorhidrato de anilina 0.2M con 240mg del soporte de (APS-MCM-41)0.25M, (5.7%) peso en volumen, con agitación constante durante 1 hr. y a temperatura ambiente (18-24 °C). Se deja reposar hasta el día siguiente.
2. El precipitado se filtra al vacío y se lava con 100mL de HCl 0.2M y posteriormente con acetona.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

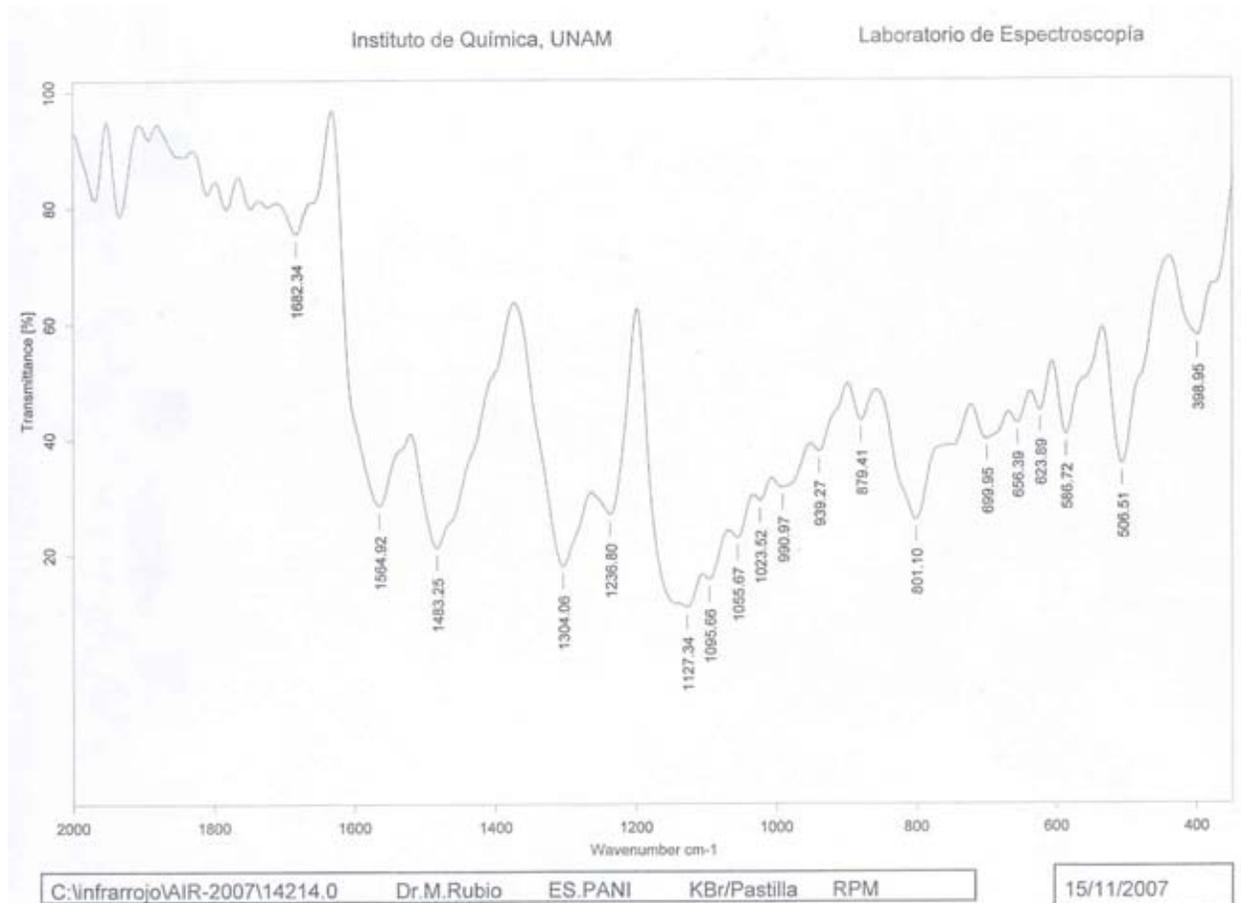
Al hacer la síntesis de polianilina con diferentes procedimientos y diferentes soportes, nos sirvió para encontrar el mejor método y el mejor soporte para nuestro propósito.

En el experimento 1, se trabajó con un intervalo de temperatura entre 0 y 1 °C, es importante que esta temperatura no aumente ni disminuya, ya que influye en la reacción de oxidación y si la temperatura no se mantenía en el intervalo mencionado, la oxidación es completa y se obtiene otra variedad de polianilina que presenta un comportamiento aislante.

En todos los experimentos, el producto ya filtrado, se lavó con HCl 1M, en el experimento 1, y con HCl 2M, en el experimento 2, para eliminar el monómero residual, el oxidante y sus productos de descomposición. El tratamiento con HCl, proporciona a la PANI una protonación mas uniforme⁽²⁴⁾. El lavado final con acetona remueve los oligómeros y los compuestos orgánicos intermedios de peso molecular bajo. Esto también previene la conglomeración de la PANI precipitada durante el secado y el producto se obtiene como un fino polvo⁽²⁴⁾.

A continuación se presentan los resultados del mejor soporte (APS-MCM-41) y del mejor experimento (No. 2), ya que con este experimento y este soporte la reacción de polimerización es mas rápida.

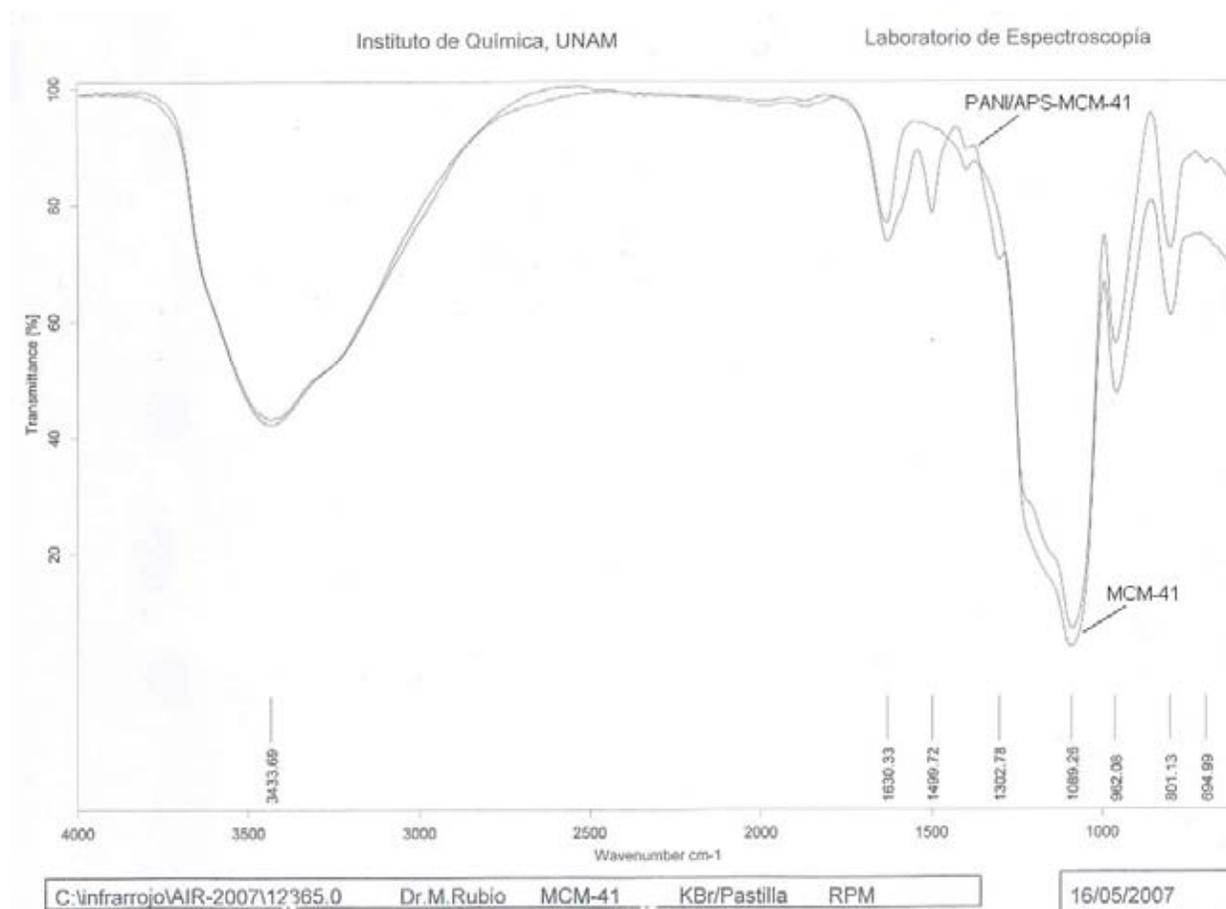
III.1 Pruebas de espectroscopía de infrarrojo



Espectro de absorción IR para PANI

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación
801	Torsión fuera del plano N - H
1127	Q = N - B, B = NH - B ó C - H conectado a la columna del carbono
1236	Estiramiento de C - N + Estiramiento de C - C
1304	Estiramiento C - N + Flexión de C-H (quinona)
1438	Estiramiento C = N + Estiramiento C - C
1564	Estiramiento de anillo aromático (quinona)

Tabla 1. Bandas de PANI en el espectro de absorción IR ⁽²⁵⁾.



Espectro de absorción IR para MCM 41 y PANI/ APS – MCM-41

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación
466	Balanceo del grupo Si – O – Si
799	Estiramiento simétrico Si – O
958	Estiramiento Si – O – H
1091	Estiramiento asimétrico Si – O – Si
1633	Flexión de O – H (moléculas de agua adsorbidas)

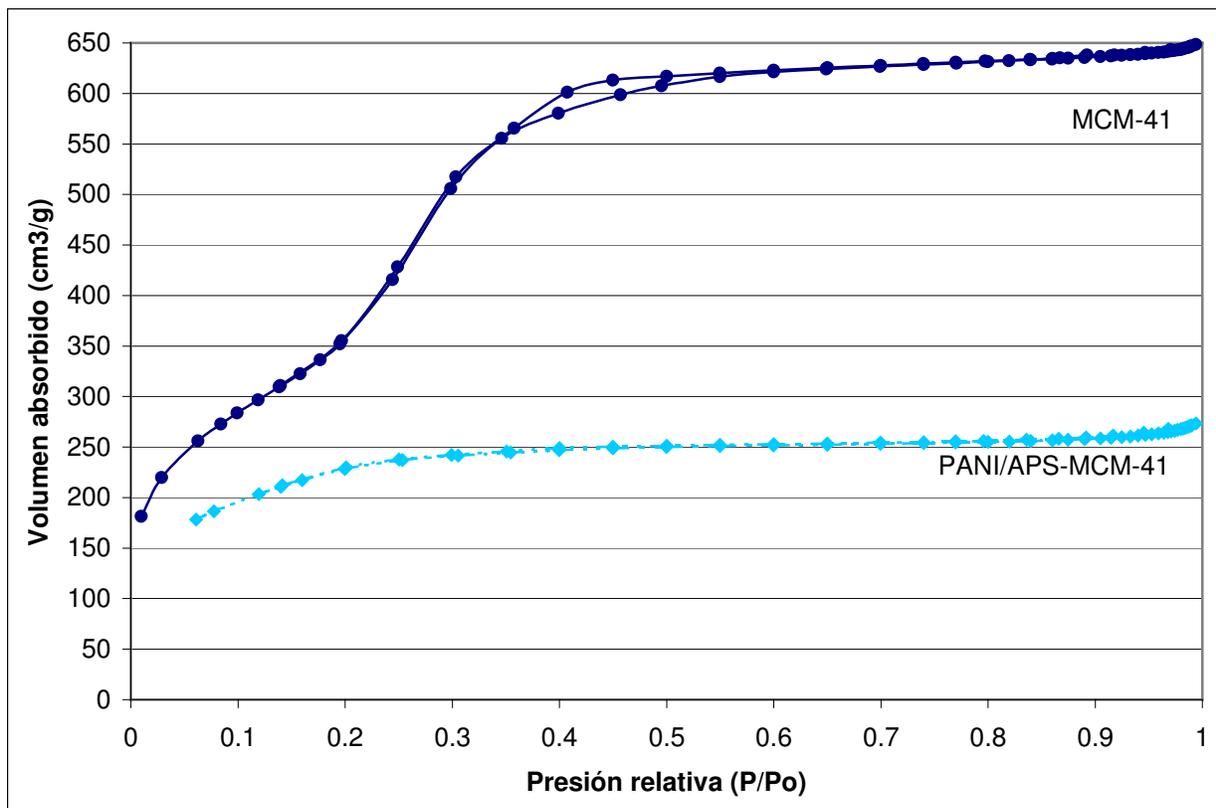
Tabla 2. Bandas de MCM-41 en el espectro de absorción IR⁽²⁶⁾.

Longitud de onda (cm^{-1})	Pertenencia	Asignación
463	MCM - 41	Balanceo del grupo Si - O - Si
801	MCM - 41	Estiramiento simétrico Si - O
962	MCM - 41	Estiramiento Si - O - H
1089	MCM - 41	Estiramiento asimétrico Si - O - Si
1302	PANI	Estiramiento C - N + Flexión de C-H (quinona)
1499	PANI	Estiramiento del anillo de benceno C - C
1630	MCM - 41 / PANI	Agua neutra + Sobretono Si - O
3437	MCM - 41 / PANI	Estiramiento de N - H

Tabla 3. bandas de PANI/ APS - MCM-41 en el espectro de absorción IR^(27,28,29).

En los espectros de MCM-41 y PANI /APS-MCM-41 se observa una gran similitud, esto se debe a que la PANI se polimerizó dentro de los poros de MCM-41. La reacción de polimerización dentro de los poros, también fue probada por la adsorción de nitrógeno.

III.2 Isotermas de adsorción y desorción de N_2



Gráfica 1. Adsorción y desorción de N_2 del MCM-41 (línea continua con •) y de PANI/APS-MCM-41 (línea punteada con ♦)

Como se puede observar en la grafica 1. la curva del MCM-41 presenta una isoterma reversible tipo IV característica de los materiales mesoporosos⁽³⁰⁾.

El MCM-41 tiene un área superficial de $1318.4407\text{m}^2/\text{g}$ con un diámetro de poro de 25 a 30\AA , que corresponde al intervalo de los materiales mesoporosos. El volumen residual de poro corresponde a $0.997046\text{cm}^3/\text{g}$.

La curva de PANI/APS-MCM-41 al igual que la anterior es de tipo IV, presenta un área superficial de $825.2774\text{m}^2/\text{g}$ con un diámetro de poro entre 25 y 28\AA y un volumen residual de poro de $0.416157\text{cm}^3/\text{g}$.

Compuesto	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (\AA)
MCM-41	1318.4407	0.997046	25-30
PANI/APS-MCM-41	825.2774	0.416157	25-28

Tabla 4. Comparación de resultados entre el soporte y el polímero formado en el soporte.

Al comparar estos resultados se observa que el área superficial de PANI/MCM-41 disminuyó un 37.4%, el volumen residual de poro un 58.3% y el diámetro de poro un 6.67% con respecto al MCM-41.

La disminución del área superficial y del volumen de poro, son consecuencia de la presencia de PANI y la disminución del diámetro nos indica que la PANI se depositó preferencialmente en las paredes del poro.

III.3 Pruebas de conductividad

Para realizar las pruebas se utilizó agua destilada y agua desionizada, primero se tomó una medida en blanco (de agua destilada o de agua desionizada), otra medida de ES-PANI (polianilina pura) y otra del soporte (APS-MCM-41)

Para tomar las medidas de PANI/ APS-MCM-41 y PANI, se disolvieron 8mg de cada una por separado en agua destilada y agua desionizada.

También de la ES-PANI y del soporte se disolvieron 8mg de cada uno respectivamente en agua destilada y desionizada.

Muestra	Agua destilada		Agua desionizada	
	Conductividad (S/cm)	Temperatura (°C)	Conductividad (S/cm)	Temperatura (°C)
Blanco	$2.24 \cdot 10^{-5}$	18.2	$8 \cdot 10^{-7}$	19.4
ES-PANI	$3.39 \cdot 10^{-5}$	18.4	$2.28 \cdot 10^{-5}$	19.4
Soporte	$1.51 \cdot 10^{-5}$	18.5	$2.88 \cdot 10^{-5}$	19.7
PANI/ APS-MCM-41	$4.1 \cdot 10^{-6}$	18.1	$2.3 \cdot 10^{-6}$	19.4

Tabla 5. Comparación de conductividades.

En la tabla 5 se puede observar que la ES-PANI tiene una mayor conductividad que la PANI/ APS - MCM-41, esto es debido a que la polianilina se encuentra sólo por dentro de los poros del material como se observó en las isotermas de adsorción de N₂.

III.4 Comparación de resultados obtenidos

	PANI/APS - MCM-41	PANI/ Na -AIMCM-41⁽³³⁾	PANI/ MCM-41⁽³¹⁾
Soporte	APS - MCM-41	Na - AIMCM-41	MCM-41
Temperatura	18 – 24°C	0°C	39°C
Tiempo de reacción	1 hora	1 hora	48 horas
Estado de anilina	Sólido, clorhidrato de anilina	Líquido, impregnada en el soporte	Gas, vapores de anilina.
Tamaño de poro en MCM-41	0.99 ml/g	0.81 ml/g	0.96 ml/g
Tamaño de poro	0.42 ml/g	0.58 ml/g	0.63 ml/g
Conductividad	$2.3 \cdot 10^{-6}$ S/cm	$7 \cdot 10^{-5}$ S/cm	Orden de 10^{-9}

Tabla 6. Cuadro comparativo de resultados obtenidos ante otros ya reportados.

En la Tabla 6 se muestra la comparación de los resultados que se obtuvieron en el laboratorio, al realizar los experimentos mencionados anteriormente para sintetizar PANI confinada en un material mesoporoso, ante resultados obtenidos anteriormente y publicados en los respectivos artículos^{(31), (33)}.

Con esta comparación se puede observar que la obtención de PANI confinada en MCM-41 con el soporte **APS - MCM-41** es mejor que con **Na - AIMCM-41⁽³³⁾** y que con **MCM-41⁽³¹⁾** ya que los datos mostrados por la prueba de adsorción de nitrógeno, muestra el tamaño de poro del soporte antes y después de que la PANI este confinada, esto confirma el confinamiento de la PANI.

CONCLUSIONES

Para realizar la síntesis de la PANI, nos basamos en experimentos realizados anteriormente, estos experimentos fueron modificados al agregar el OxMCM-41 y utilizando anilina líquida de 0°C o clorhidrato de anilina a temperatura ambiente en lugar de vapores de anilina⁽³¹⁾, ya que estos son tóxicos si se está expuesto a ellos por mucho tiempo,

Con base en los resultados experimentales obtenidos podemos concluir que el mejor OxMCM-41 es el APS- MCM-41 que tiene una concentración de $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 0.25M y el mejor método experimental es sintetizando la PANI a partir de una solución de $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}$ 0.2M, ya que utilizando el soporte APS-Fe/MCM-41 y partiendo de una mezcla anilina 0.1M y HCL1M la polimerización tarda más tiempo en llevarse a cabo.

El confinamiento de PANI dentro de los poros de MCM-41 fue confirmado por los espectros de IR, por la adsorción de nitrógeno y por las pruebas de conductividad.

APÉNDICE

A continuación se muestran los cálculos y procedimientos para la preparación de los diferentes soportes utilizados en la obtención de PANI.

Para preparar el soporte (APS -MCM-41) con una concentración de 5% en peso, se impregnan 0.5g de MCM-41 con 0.25g de persulfato de amonio, esta cantidad se obtuvo de la siguiente forma:

$$\%p := 5 \quad \% \quad Md := 5 \text{ g de agua}$$

$$Ms := \frac{\%p}{100} \cdot Md \quad Ms = 0.25 \text{ g de persulfato de amonio}$$

$\%p$ = concentración a obtener

Md = masa del disolvente

Ms = masa del soluto

De igual forma se calculo la cantidad para el soporte (APS-Fe/MCM-41) al 5% en peso.

$$\%p1 := 5 \quad \% \quad Md1 := 3 \text{ g de agua}$$

$$Ms1 := \frac{\%p1}{100} \cdot Md1 \quad Ms1 = 0.15 \text{ g de cloruro férrico}$$

$\%p1$ = concentración a obtener

$Md1$ = masa del disolvente

$Ms1$ = masa del soluto

Las cantidades utilizadas para preparar la solución de persulfato de amonio 0.25M y la solución de clorhidrato de anilina 0.2M se obtuvieron de la siguiente forma:

PERSULFATO DE AMONIO 0.25M (5.7%)

$$M := 0.25 \text{ M} \quad PM := 228.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad V0 := 0.05 \text{ L}$$

$$Nmol := M \cdot V0 \quad Nmol = 0.013 \text{ mol}$$

$$\text{GRAMOS} := PM \cdot Nmol$$

$$\text{GRAMOS} = 2.853 \text{ g de persulfato de amonio}$$

M = molaridad

PM = peso molecular de persulfato de amonio.

$V0$ = volumen.

$Nmol$ = # de moles

CLORHIDRATO DE ANILINA 0.2M

$$M1 := 0.2 \text{ M} \quad PM1 := 129.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad V1 := 0.1 \text{ L}$$

$$Nmol1 := M1 \cdot V1 \quad Nmol1 = 0.02 \text{ mol}$$

$$\text{GRAMOS1} := PM1 \cdot Nmol1$$

$$\text{GRAMOS1} = 2.592 \text{ g de persulfato de amonio}$$

$M1$ = molaridad

$PM1$ = peso molecular de anilina

V = volumen.

$Nmol1$ = # de moles

TABLAS DE ABSORCIÓN DE IR

METODOLOGÍA DE INTERPRETACIÓN

Para facilitar la interpretación de los espectros de infrarrojo se recomienda seguir la siguiente rutina:

I.- Uniones C – H de alcanos, alquenos, y compuestos aromáticos.

I.1.- Bandas en la región de 2850 a 3000 cm^{-1} indican la presencia de uniones C – H de compuestos saturados e insaturados.

Si la respuesta en tu espectro es positiva acude a las tablas para completar la interpretación.

I.2.- Bandas en la región de 3000 – 3100 cm^{-1} indican la presencia de uniones C – H de alquenos y compuestos aromáticos.

Si la respuesta en tu espectro es positiva procede a interpretar en las tablas las regiones marcadas con los números II

II.- Dobles ligaduras de alquenos y anillos aromáticos.

II.1.- Bandas en la región de 1670 – 1600 cm^{-1} indican la presencia de dobles ligaduras de alquenos.

II.2.- Bandas en la región de 1450 – 1600 cm^{-1} indican la presencia de anillos aromáticos.

Después de analizar esta zona acude a las tablas para completar la interpretación.

III.- Triples ligaduras: alquinos y nitrilos.

III.1 Bandas en la región de 2000 – 2100 cm^{-1} indica la presencia de triples ligaduras o nitrilos.

Si tu respuesta es positiva acude a las tablas y completa tu interpretación.

IV.- Grupos funcionales Oxigenados

IV.1 Banda amplia e intensa en la región de 3000 – 3500 cm^{-1} indica la presencia de uniones O – H, si tu respuesta es positiva acude a las tablas para completar la interpretación.

IV.2.- Banda intensa en la región de 1670 – 1900 cm^{-1} indican la presencia de unión C= O.

Si tu respuesta es positiva acude a las tablas para decidir el grupo funcional referido. (cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres).

↑

V.- Grupos funcionales nitrogenados.

V.1.- Banda en la región de 2000 – 2100 cm^{-1} puede indicar la presencia de grupo nitrilo o de triple ligadura.

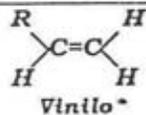
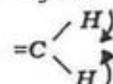
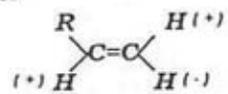
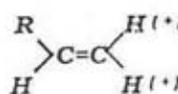
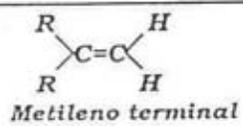
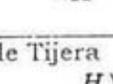
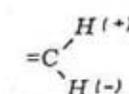
Si tu respuesta es positiva acude a tablas para decidir a cual de los dos grupos se refiere.

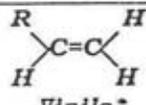
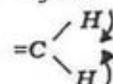
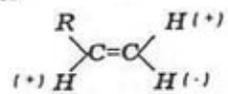
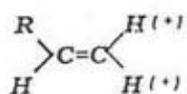
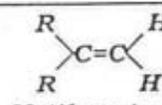
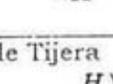
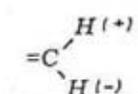
V. 2.- Una o dos bandas en la región de 3000 - 3300 cm^{-1} indican la presencia de uniones N- H, si tu respuesta es positiva acude a tablas para completar la interpretación.

V.3.- Dos bandas, una en 1350 y otra en 1520 indican la presencia de grupo nitro

ALCANOS.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
<i>Vibraciones C-H</i>		
Metilos (-CH₃)	Estiramiento asimétrico. <i>v_{as}</i>	2960
	Estiramiento simétrico. <i>v_s</i>	2870
	Torsión asimétrica <i>δ_{as}</i>	1460
	Torsión simétrica. <i>δ_s</i>	1380
Metilenos (-CH₂-)	Estiramiento asimétrico. <i>v_{as}</i>	2925
	Estiramiento simétrico. <i>v_s</i>	2850
	Torsión de Tijera <i>δ</i>	1470
	Torsión de Balanceo (-CH ₂) _n , donde n ≥ 4 <i>δ</i>	725-720
Isopropilo (CH₃)₂-CH-	Estiramiento <i>v</i>	1380 y 1360 1170 y 1145 débiles
Terbutilo (CH₃)₃-C-	Estiramiento <i>v</i>	1380 y 1360 1255 y 1210

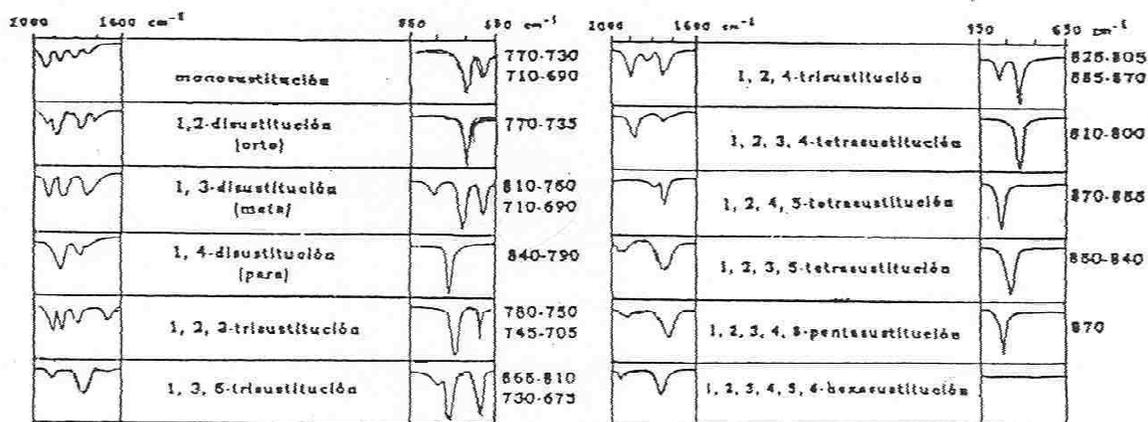
GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
<i>Vibraciones C-H</i>		
 <p>Vinilo</p>	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	3100
	Estiramiento simétrico ν_s 	2975
	Torsión de Tijera δ 	1420
	Torsión C-H fuera del plano δ 	990
	δ 	910
	Sobretono de deformación C-H fuera del plano.	1800-1750
 <p>Metileno terminal</p>	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	3100
	Estiramiento simétrico ν_s 	2975
	Torsión de Tijera δ 	1420
	Torsión δ 	890
		Sobretono de deformación C-H fuera del plano.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
<i>Vibraciones C-H</i>		
 <p>Vinilo*</p>	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	3100
	Estiramiento simétrico ν_s 	2975
	Torsión de Tijera δ 	1420
	Torsión C-H fuera del plano δ 	990
	δ 	910
	Sobretono de deformación C-H fuera del plano.	1800-1750
 <p>Metileno terminal</p>	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	3100
	Estiramiento simétrico ν_s 	2975
	Torsión de Tijera δ 	1420
	Torsión δ 	890
		Sobretono de deformación C-H fuera del plano.

AROMÁTICOS.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
<i>Vibraciones C-H</i>		
	Estiramiento ν	3150-3050
	Torsión fuera del plano δ	950-650 *
	Sobretonos	2000-1600 *
<i>Vibraciones C=C</i>		
	Estiramiento ν	Hasta 4 bandas entre 1600-1450

* Nota: Los sobretonos, así como las bandas debidas a las vibraciones de torsión fuera del plano de los distintos grupos aromáticos, se encuentran en la siguiente tabla.



ALCOHOLES.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
R-OH Alcohol	Estiramiento ν	3650-3200
	Torsión δ	1500-1300
	Torsión δ	650
	Estiramiento ν	1200-1050

1050 alcohol primario
 1100 alcohol secundario
 1150 alcohol terciario
 1200 fenol

ÉTERES.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ R \end{array}$ <p>Éter (alifático y cíclico)</p>	Estiramiento asimétrico v_{as}	1150-1070
$\begin{array}{c} C=C \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ R \end{array}$ <p>Éter (aromático y vinílico)</p>	Estiramiento asimétrico. v_{as}	1275-1200
	Estiramiento simétrico. v_s	1075-1020
$CH_3 - O - R$ Metoxilo.	Estiramiento.	2820

GRUPO CARBONILO.

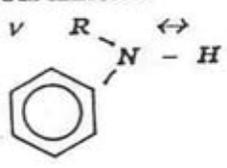
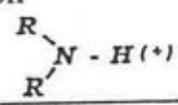
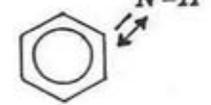
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ALDEHÍDOS, CETONAS, ÉSTERES y ANHÍDRIDOS.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
$\begin{array}{c} R-C-OH \\ \\ O \end{array}$ <p>Ácidos Carboxílicos.</p>	Estiramiento ν	3500-2500
	Torsión δ	1420-1200
	Estiramiento ν	1725-1700
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{array}$ <p>Aldehído</p>	Resonancia de Fermi. C - H	2820 y 2720
	Estiramiento ν	1740-1720
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{array}$ <p>Cetona</p>	Estiramiento ν	1715-1680
		1100 y 1300 (bandas de baja intensidad en cetonas alifáticas y de alta intensidad en cetonas aromáticas.)

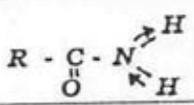
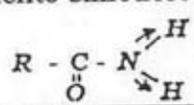
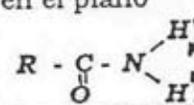
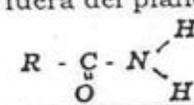
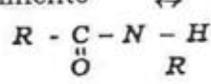
$\begin{array}{c} R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - R \\ \text{Éster} \end{array}$	Estiramiento ν $\begin{array}{c} R \leftrightarrow \\ \diagdown \\ C = O \\ \diagup \\ R - O \end{array}$	1750-1735
	Estiramiento simétrico y asimétrico ν_s $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \rightarrow O \rightarrow R$ ν_{as} $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \rightarrow O \leftarrow R$	Dos bandas entre 1300-1050 <i>banda de mayor intensidad</i> 1180 formiato 1240 acetato 1190 alquil éster 1165 metil éster
$\begin{array}{c} R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R \\ \text{Anhídrido} \end{array}$	Estiramiento asimétrico ν_{as} $\begin{array}{c} R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R \\ \uparrow \quad \downarrow \end{array}$	1820
	Estiramiento simétrico ν_s $\begin{array}{c} R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R \\ \uparrow \quad \uparrow \end{array}$	1760
	Estiramiento simétrico ν_s y asimétrico ν_{as} $\begin{array}{c} \leftrightarrow \quad \leftrightarrow \\ R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R \end{array}$	1300-1050 (1-2 bandas intensas)

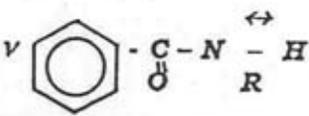
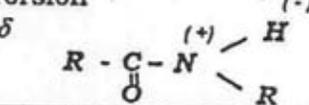
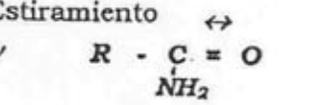
AMINAS.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
<i>Vibración N-H</i>		
$R-NH_2$ $Ar-NH_2$	Estiramiento asimétrico ν_{as} $\begin{array}{c} \nearrow H \\ R - N \\ \searrow H \end{array}$	3500
	Estiramiento simétrico ν_s $\begin{array}{c} \nearrow H \\ R - N \\ \searrow H \end{array}$	3400
NH_2	Torsión en el plano δ $\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ - N \\ \diagup \\ H \end{array}$	1640-1560
	Torsión fuera del plano δ $\begin{array}{c} H (+) \\ \diagdown \\ - N \\ \diagup \\ H (+) \end{array}$	900-650
$R-NH_2$	Estiramiento \leftrightarrow ν $\begin{array}{c} R - C - N - H \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array}$	1230-1030
$R-NH-R$	Estiramiento ν $\begin{array}{c} R \leftrightarrow \\ \diagdown \\ N - H \\ \diagup \\ R \end{array}$	3350-3310 (débiles)

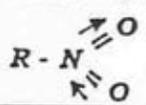
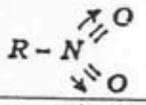
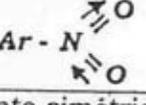
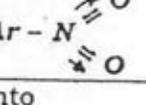
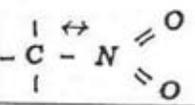
$Ar-NH-R$	Estiramiento ν 	3450
$-NH-$	Torsión δ 	1580-1490
$Ar-NH-R$	Estiramiento ν 	1360-1250

AMIDAS.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
<i>Vibración N-H</i>		
$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH_2$	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	3500.
$Ar - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH_2$	Estiramiento simétrico ν_s 	3400
	Torsión en el plano δ 	1640-1560
	Torsión fuera del plano δ 	900-650
$R - NH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R$	Estiramiento ν 	3350-3310

$Ar - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH - R$	Estiramiento ν 	3450
-NH-	Torsión δ 	1580-1490
Vibración C=O		
C=O (amida)	Estiramiento ν 	1670-1640

GRUPO NITRO.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
R - NO ₂	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	1550
	Estiramiento simétrico ν_s 	1370
Ar - NO ₂	Estiramiento asimétrico ν_{as} 	1525
	Estiramiento simétrico ν_s 	1345
	Estiramiento ν 	870

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W.-S. Huang, B. D. Humphrey y A. G. Macdiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 2385 (1986).
2. Meixiang Wan, *J. Polym. Sci.: Part. A: Polym. Chem.*, 30, 543 (1992)
3. E. M. genies y C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 200, 127 (1986)
4. E. T. Kang et al.. "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states". En: *Progress Polymer Science*. Vol. 23, 1998. pp. 277-324.
5. Akheel A. Syed, Maravattical K. Dinesan. *Talanta*, 38 (8), 815 (1991).
6. Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, W. W. Focke. *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, 27, 2385 (1989).
7. A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.*, 29, E141 (1989).
8. Y. W. Park, J. S. Moon, M. K. Bak, J.-L. Jin. *Synth. Met.*, 29, E389 (1989).
9. M. Kaiser, S. Roth, J. Ghosh, D. Bormann, P. Bernier. "State of the Art of Conductivity of Conducting Polymers", NEOME Report, 1995.
10. Beck, J.S.; Vartulli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.I.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; J.L. Scchlenker. *J. AM. Chem. Soc.* 1992 114, 10834-10843.
11. Tuel. A. *Microporous and Mesoporous Materials* 1999, 27, 151-169.
12. Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez; F. *Catálisis letters* 1996, 39, 153.
13. Tuel, A. *Mesoporous molecular sieves Studies in Surface Science and Catálisis* 1998, 117, 159-170.
14. M. T. Cortés "Polímeros conductores: materiales multifuncionales". En: *Química en Uniandes*. Vol. 1, 2004. pp. 80-93.
15. Kanatzidis, M.G. (1990). *Conductive Polymers, Chemical & Engineering*, pp. 36-55.
16. Foot, P.J.S. and Simon, R. (1989). *Electrochromic properties of conducting polyanilines*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22, pp. 1598-1603

17. Duek, E.A.R., De Paoli, M.A. and Mastragostino, M. (1993). A solid state electrochromic device based on polyaniline, prussian blue and an elastomeric electrolyte. *Advanced Materials*, 5, pp. 650-652.
18. Gazotti Jr., W.A., Miceli, Giuseppe, Geri, A. and De Paoli, M.A. (1998). A solid state electrochromic device based on two optically complementary conducting polymers. *Advanced Materials*, 10, pp. 60-64.
19. De Paoli, M.A., Peres, R.C.D. and Duek, E.A.R. (1994). In "Current topics in electrochemistry" (Ed: S.G. Pandalai). Council of Scientific Information, Trivandrum, India, p. 409.
20. Epstein, A.J. (1999). Electronic transport in conducting polymers. *Advances in synthetic metals*. Bernier, P., Lefrant, S., Bidan, G., eds., Elsevier, Amsterdam, pp. 349-366
21. Wessling, B. (1994). Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. *Advanced Materials*, 6, pp. 226-228.
22. P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Pérot; *Applied Catalysis*, 169 (1998) 343.
23. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica* Vol. 1 (2002), 105-110.
24. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 857–867, 2002.
25. Prakash R. Somani, R. Marimuthu, A.B. Mandale *Polymer* 42 (2001) 2991- 3001
26. Celly M. S. Izumi, Vera R. L. Constantino, and Marcia L. A. Temperini *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 22131-22140
27. G. Eimer, M. Gómez Costa, L. Pierella, O. Anunziata, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 400.
28. P.R. Somani, R. Marimuthu, A.B. Mandale, *Polymer* 42 (2001) 2991.
29. I. Kulszewicz-Bajer, J. Sobczak, M. Hasik, J. Pretula, *Polymer* 37 (1996) 25.
30. Smith J. M, *Ingenieria de la cinetica quimica*, CECSA, 1999.
31. Min S. Cho, Hyoung J. Choi, and Wha-Seung Ahn, *Langmuir* (2004), 20, 202-207.
32. Wu and Bein, *Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host*, *Science* 17 June 1994: 1757-1759.
33. A. Anunziata, B. Gómez Costa, D. Sánchez, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, (2004), 509 – 516.