



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

## **“DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CON PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS ELÉCTRICAS A PARTIR DE POLIMERIZACIÓN DE ANILINA DOPADA CON ÁCIDO”**

**Trabajo de titulación**

Tipo: Proyecto Técnico

Presentado para optar al grado académico de:

**INGENIERO QUÍMICO**

**AUTOR: MIGUEL SEBASTIAN GUERRERO MEDRANO**

**DIRECTOR: ING. ADRIÁN ALEJANDRO RODRÍGUEZ PINOS**

Riobamba – Ecuador

2020

**©2020, Miguel Sebastian Guerrero Medrano**

Se autoriza la reproducción parcial o total, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de autor.

Yo, Miguel Sebastian Guerrero Medrano declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría, y los resultados logrados son verídicos y originales. Cierta texto presente en el documento proviene de fuentes de información y bibliografía que están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos en el presente trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba. 14 de mayo de 2020

**Miguel Sebastian Guerrero Medrano**

**172423384-4**

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

El Tribunal de Trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación: Tipo: Proyecto Técnico **“DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CON PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS ELÉCTRICAS A PARTIR DE POLIMERIZACIÓN DE ANILINA DOPADA CON ÁCIDO”**, realizado por el señor MIGUEL SEBASTIAN GUERRERO MEDRANO, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros de Trabajo de Titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación

	FIRMA	FECHA
Ing. Carlos Alcibar Medina Serrano <b>PRESIDENTE DEL TRIBUNAL</b>	_____	2020-07-14
Ing. Adrián Alejandro Rodríguez Pinos <b>DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN</b>	_____	2020-07-14
Ing. Violeta Maricela Dalgo Flores <b>MIEMBRO DEL TRIBUNAL</b>	_____	2020-07-14

## **DEDICATORIA**

Este trabajo de titulación lo dedico a las personas que guiaron y marcaron mi camino a lo largo de mi vida.

A Selenia y Daniela por su apoyo, amistad y cariño, fueron la luz que iluminó mi camino en los momentos más difíciles, recorrer este sendero a su lado fueron sin duda los mejores años de mi vida, siempre formarán parte de mi corazón.

A mi abuela materna Olga Medrano y a mi abuela paterna Julia Guerrero, nuestro tiempo juntos fue corto, pero sé que desde el cielo siguen viendo los triunfos de toda su familia.

A mis padres Miguel Guerrero y Mónica Medrano por siempre creer en mis sueños y por dedicarme su incommensurable esfuerzo, su enseñanza más grande siempre será, el que un hombre puede llegar a donde se lo proponga trabajando duro y honradamente y mientras haya una meta por alcanzar el trabajo no ha terminado.

Sebastián

## **AGRADECIMIENTOS**

Un agradecimiento a mi familia por su paciencia, apoyo y comprensión a lo largo de todos estos años, su apoyo en momentos de tristeza y felicidad son un tesoro que jamás imaginé encontrar

A la Ing. Mery Mendoza y al Ing. Teobaldo Patiño técnicos docentes del Laboratorio de Química General e Inorgánica por su guía, apoyo y asesoramiento en el desarrollo de este trabajo de Titulación.

A los ingenieros Adrián Rodríguez, Karina Salazar, María Augusta Guadalupe y Violeta Dalgo quienes brindaron todo su conocimiento, paciencia y tiempo para que se cumpla con todo éxito, su dedicación y esfuerzo no solo como guías y docentes sino como profesores y amigos fueron una gran fuente de inspiración personal y profesional.

Agradecimientos especiales a la Dra. Jenny Moreno Mora que supo inspirar en mí el espíritu de dedicación y cariño por la Química y quien sentó las bases con las que inició este sueño.

## TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xii
ÍNDICE DE GRÁFICOS .....	xiv
ÍNDICE DE ANEXOS .....	xv
RESUMEN .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii

### CAPITULO I

<b>1 DIAGNÓSTICO Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Identificación del Problema.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Justificación del Proyecto .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Objetivos .....</b>	<b>5</b>
<i>1.3.1 Objetivo General.....</i>	<i>5</i>
<i>1.3.2 Objetivos Específicos .....</i>	<i>5</i>

### CAPITULO II

<b>2 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Antecedentes de la investigación.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Marco Conceptual.....</b>	<b>10</b>
<i>2.2.1 Anilina .....</i>	<i>10</i>
<i>2.2.2 Propiedades de la Anilina .....</i>	<i>12</i>
<i>2.2.3 Polimerización .....</i>	<i>14</i>
<i>2.2.3.1 Clasificación de los Polímeros.....</i>	<i>16</i>
<i>2.2.4 Polímeros Intrínsecamente Conductores.....</i>	<i>19</i>
<i>2.2.5 Teoría de Bandas.....</i>	<i>23</i>
<i>2.2.6 Polianilina .....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.6.1 Síntesis de Polianilina .....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.6.2 Características de la polianilina .....</i>	<i>26</i>
<i>2.2.6.3 Dopaje de polímeros .....</i>	<i>28</i>
<i>2.2.6.4 Conductividad en la Polianilina (PANI) .....</i>	<i>31</i>

## CAPITULO III

<b>3</b>	<b>MARCO METODOLÓGICO</b> .....	33
<b>3.1</b>	<b>Tipo de Estudio</b> .....	33
<b>3.1.1</b>	<i>Estudio Exploratorio</i> .....	33
<b>3.1.2</b>	<i>Estudio Experimental</i> .....	33
<b>3.2</b>	<b>Experimentación</b> .....	34
<b>3.2.1</b>	<i>Caracterización de materia prima</i> .....	34
3.2.1.1	Análisis de las propiedades físicas .....	34
	<b>Análisis Químico de la Materia Prima</b> .....	35
<b>3.2.2</b>	<i>Caracterización del ácido clorhídrico</i> .....	38
3.2.2.1	Determinación de la densidad del ácido clorhídrico .....	38
3.2.2.2	Determinación de la concentración del ácido clorhídrico .....	38
<b>3.2.3</b>	<i>Caracterización del Dicromato de Potasio (<math>K_2Cr_2O_7</math>)</i> .....	41
<b>3.3</b>	<b>Establecimiento de las condiciones de reacción</b> .....	41
<b>3.3.1</b>	<i>Determinación de la Relación Estequiométrica Monómero Oxidante</i> .....	42
3.3.1.1	Dosificación del oxidante.....	42
3.3.1.2	Dosificación de oxidante para relación estequiométrica 1:1 y 2:1.....	43
<b>3.3.2</b>	<i>Determinación del pH del medio de reacción</i> .....	46
<b>3.4</b>	<b>Medición de la conductividad de las muestras obtenidas</b> .....	47
<b>3.5</b>	<b>Operaciones complementarias para la obtención de polianilina dopada con ácido</b> ....	49
<b>3.5.1</b>	Filtrado .....	49
3.5.1.1	Caracterización de efluentes filtrados .....	51
3.5.1.2	Secado .....	51
<b>3.5.2</b>	<i>Establecimiento de las variables de proceso</i> .....	52
<b>3.5.3</b>	<i>Cálculos de Ingeniería</i> .....	53
3.5.3.1	Cálculo de la altura del reactor.....	53
3.5.3.2	Diseño del sistema de agitación .....	54
3.5.3.3	Diseño del sistema de refrigeración .....	56
3.5.3.4	Balance de masa del proceso.....	56
3.5.3.5	Cálculos de Ingeniería.....	59

## CAPITULO IV

<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	64
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de la materia prima</b> .....	64



<b>4.1.1 Caracterización de la anilina</b> .....	64
4.1.1.1 Análisis de las propiedades físicas de la anilina .....	64
4.1.1.2 Determinación de la densidad de la anilina.....	64
4.1.1.3 Análisis Químico de la Anilina .....	66
4.1.1.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR .....	66
<b>4.1.2 Caracterización del ácido clorhídrico</b> .....	70
4.1.2.1 Determinación de la densidad del ácido clorhídrico .....	70
<b>4.1.3 Caracterización del Dicromato de Potasio</b> .....	71
<b>4.2 Establecimiento de las condiciones de reacción</b> .....	71
<b>4.2.1 Determinación de la relación Estequiométrica Monómero - Oxidante</b> .....	71
4.2.1.1 Resultados para relación estequiométrica Monómero Oxidante .....	71
<b>4.2.2 Determinación del pH de la reacción</b> .....	75
<b>4.3 Medición de la conductividad resultante</b> .....	76
<b>4.4 Diseño de Proceso</b> .....	81
<b>4.4.1 Determinación de las variables de proceso</b> .....	81
<b>4.4.2 Operaciones complementarias para la obtención de polianilina dopada con ácido</b> ... 81	
4.4.2.1 Filtrado.....	81
4.4.2.2 Secado .....	82
<b>4.4.3 Cálculos de ingeniería</b> .....	83
4.4.3.1 Altura de diseño del reactor .....	83
4.4.3.2 Altura real del reactor.....	84
4.4.3.3 Diseño del sistema de agitación .....	85
4.4.3.4 Balance de Masa del proceso .....	87
4.4.3.5 Diseño del sistema de refrigeración .....	88
4.4.3.6 Parámetros de diseño para el sistema de refrigeración por serpentín.....	91
4.4.3.7 Balance de energía del proceso .....	91
4.4.3.8 Comparación de valores de transmitancia eléctrica .....	93
4.4.3.9 Diagrama de Flujo de Proceso .....	95
4.4.3.10 Discusión de resultados .....	95
<b>CONCLUSIONES</b> .....	98
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	100
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	
<b>ANEXOS</b>	

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1 - 2:</b> Polímeros utilizados en el análisis de conductividad eléctrica .....	9
<b>Tabla 2 – 2.</b> Volumen efectivo de un orbital atómico a partir de su número cuántico principal... ..	20
<b>Tabla 3 - 2</b> Forma del orbital atómico basado en su número cuántico secundario.....	21
<b>Tabla 1 - 3:</b> Número de onda para distintos grupos funcionales .....	37
<b>Tabla 2 - 3:</b> Caracterización del Dicromato de Potasio .....	41
<b>Tabla 3 - 3:</b> Experimento de Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 1:1 .....	44
<b>Tabla 4 - 3:</b> Experimento de Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 2:1..	45
<b>Tabla 5 - 3:</b> Determinación del pH de reacción .....	46
<b>Tabla 6 - 3:</b> Análisis de conductividad eléctrica .....	48
<b>Tabla 7 - 3:</b> Observación de iluminación generado por la polianilina dopada .....	49
<b>Tabla 8 - 3:</b> Especificaciones Técnicas OAKTON 700.....	51
<b>Tabla 9 – 3:</b> Datos de secado de polianilina .....	52
<b>Tabla 10 - 3:</b> Variables de proceso .....	52
<b>Tabla 11 - 3:</b> Parámetros de selección de un sistema de agitación .....	54
<b>Tabla 12 - 3:</b> Datos para el diseño del sistema de refrigeración .....	60
<b>Tabla 1 - 4:</b> Propiedades físicas de la anilina .....	64
<b>Tabla 2 - 4:</b> Datos para la determinación de la densidad de anilina .....	65
<b>Tabla 3 - 4:</b> Propiedades Químicas de la Anilina .....	66
<b>Tabla 4 - 4:</b> Números de onda para la muestra de anilina .....	67
<b>Tabla 5 - 4:</b> Comparación entre picos esperados y obtenidos .....	68
<b>Tabla 6 – 4:</b> Datos para la determinación de la densidad del ácido clorhídrico .....	70
<b>Tabla 7 - 4:</b> Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 1:1 .....	72
<b>Tabla 8 - 4:</b> Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 2:1 .....	73
<b>Tabla 9 - 4:</b> Ensayos para la determinación del pH de reacción .....	75
<b>Tabla 10 - 4:</b> Medición de conductividad en las muestras de polianilina .....	77
<b>Tabla 11 - 4:</b> Datos número de muestra en función de transmitancia eléctrica .....	78

<b>Tabla 12 - 4:</b> Prueba de iluminación .....	79
<b>Tabla 13 – 4:</b> Condiciones para la síntesis de polianilina dopada con ácido .....	80
<b>Tabla 14 – 4:</b> Resultados Filtrado .....	81
<b>Tabla 15 – 4:</b> Caracterización de efluentes .....	82
<b>Tabla 16 – 4:</b> Datos de Secado .....	82
<b>Tabla 17 – 4:</b> Variables de Proceso .....	83
<b>Tabla 18 – 4:</b> Parámetros de Diseño del reactor .....	85
<b>Tabla 19 – 4:</b> Parámetros de Diseño del sistema de agitación .....	86
<b>Tabla 20 – 4:</b> Datos para el diseño del sistema de refrigeración .....	89
<b>Tabla 21 – 4:</b> Longitud del serpentín en función del número de vueltas .....	91
<b>Tabla 22 – 4:</b> Parámetros de diseño del sistema de refrigeración por serpentín .....	93
<b>Tabla 23 – 4:</b> Comparación de valores .....	94
<b>Tabla 24 – 4:</b> Número de onda obtenido para la muestra de polianilina al 50% de dosificación	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1.</b> Formas oxidadas de la Polianilina (PANI) .....	3
<b>Figura 1 - 2.</b> Temperatura de transición de películas de poliacetileno .....	6
<b>Figura 2 – 2.</b> Obtención de Anilina por reducción de Nitrobenceno en ácidos minerales .....	11
<b>Figura 3 – 2.</b> Estructura de la anilina .....	12
<b>Figura 4 – 2.</b> Estructura del nitrógeno en compuestos .....	12
<b>Figura 5 – 2.</b> Estructura ADN .....	17
<b>Figura 6 – 2.</b> Estructura poliuretano .....	17
<b>Figura 7 – 2.</b> Homopolímeros .....	18
<b>Figura 8 – 2.</b> Heteropolímeros .....	18
<b>Figura 9 – 2.</b> Diagrama de orbitales moleculares .....	23
<b>Figura 10 – 2.</b> Polianilina .....	24
<b>Figura 11 – 2.</b> Aminas primarias secundarias y terciarias .....	25
<b>Figura 12-2.</b> Productos de oxidación de la anilina .....	26
<b>Figura 13 – 2.</b> Oxidación de la Aminodifenilamina .....	27
<b>Figura 14 – 2.</b> Leucoemeraldina base y sal .....	27
<b>Figura 15 – 2.</b> Esmeraldina base y sal .....	28
<b>Figura 16 – 2.</b> Pernigranilina base y sal .....	28
<b>Figura 17 – 2.</b> Dopado tipo p .....	30
<b>Figura 18 – 2.</b> Dopaje por reducción (dopaje n) .....	30
<b>Figura 1 – 3.</b> Picnómetro .....	35
<b>Figura 2 – 3.</b> Espectro Electromagnético .....	36
<b>Figura 3 – 3.</b> Preparación y Tratamiento espectrofotómetro infrarrojo .....	38
<b>Figura 4 – 3.</b> Diagrama de Flujo estandarización de ácido clorhídrico .....	40
<b>Figura 5 – 3.</b> Circuito para la medición de conductividad .....	47

<b>Figura 6 – 3.</b> Circuito de iluminación simple .....	48
<b>Figura 7 – 3.</b> Esquema del proceso de filtración .....	50
<b>Figura 8 – 3.</b> Esquema de un Reactor Batch .....	53
<b>Figura 9 – 3.</b> Balance de masa Global del proceso .....	58
<b>Figura 10 – 3.</b> Balance de masa para reactor y filtro .....	59
<b>Figura 11 – 3.</b> Balance de masa para el secador .....	59
<b>Figura 1 – 4.</b> Diagrama de bloques de los espectrofotómetros utilizados .....	77
<b>Figura 2 – 4.</b> Diagrama de Flujo para la medición de conductividad .....	78
<b>Figura 3 – 4.</b> Espectro Infrarrojo .....	83
<b>Figura 4 – 4.</b> Diagrama de Flujo de proceso .....	95

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1 - 3:</b> Espectro Infrarrojo de la Anilina .....	37
<b>Gráfico 1 – 4:</b> Espectro Infrarrojo para anilina marca Mallinckrodt AR grado reactivo .....	66
<b>Gráfico 2 – 4:</b> Comparación entre el espectro disponible AIST y el espectro obtenido .....	69
<b>Gráfico 3 – 4:</b> Transmitancia Eléctrica vs Número de muestra .....	79
<b>Gráfico 4 -4:</b> Balance de masa para el reactor y el filtro .....	87
<b>Gráfico 5 -4:</b> Balance de masa para el secador .....	88

## **ÍNDICE DE ANEXOS**

**ANEXO A:** PESAJE DE LA MUESTRA DE POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 25% DE OXIDANTE

**ANEXO B:** REGULACIÓN DE TEMPERATURA Y PH DEL MEDIO REACTANTE

**ANEXO C:** CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTES DE FILTRACIÓN

**ANEXO D:** ESPECTRO INFRARROJO PARA POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 25% DE OXIDANTE

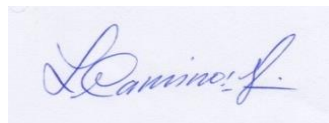
**ANEXO E:** ESPECTRO INFRARROJO PARA POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 75% DE OXIDANTE

**ANEXO F:** ESPECTRO INFRARROJO PARA POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 75% DE OXIDANTE

## RESUMEN

El propósito del presente trabajo de titulación fue diseñar el proceso industrial para la obtención de un material que presente propiedades semiconductoras eléctricas a partir de anilina dopada con ácido. Se determinó monómero a utilizar, temperatura de reacción, pH y relación oxidante monómero. En base a esto se determinó a la anilina como el monómero base para obtener el material semiconductor. Las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción fueron: rango de temperatura entre los 4 – 10 grados Celsius, pH entre 0 – 1 durante todo el proceso de polimerización y una relación monómero – oxidante de 25% considerando una relación estequiométrica de 2:1 y utilizando como agente dopante al ácido clorhídrico. El resultado obtenido fue un sólido color verde oscuro que mediante análisis se determinó como cloruro de esmeraldina y que, al aplicar una corriente eléctrica actuó como semiconductor con un porcentaje de transmitancia eléctrica de 52,44% a una relación estequiométrica monómero – oxidante de 2:1 y dosificación de oxidante de 50%, Para el diseño de proceso se diseñó un reactor tipo Batch o por lotes con refrigeración por serpentín en el cual se carga la anilina para posteriormente añadir dicromato de Potasio como oxidante. Para un grado de pureza optima en el proceso se recomendó agregar el oxidante de manera paulatina y controlar el pH del medio reactivo

**Palabras clave:** <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <DOPAJE>, <DICROMATO DE POTASIO>, <POLIANILINA>, <EMERALDINA >, <ÁCIDO CLORHÍDRICO>, <POLIMERIZACIÓN>, <REACTOR BATCH>



28-05-2020

0037-DBRAI-UPT-2020



## **SUMMARY**

The purpose of the present titling work was to design the industrial process to obtain a material that has electrical semiconductor properties from acid doped aniline. Monomer to be used, reaction temperature, pH, and monomer oxidant ratio were determined. Based on this, aniline was determined as the base monomer to obtain the semiconductor material. The conditions under which the reaction was carried out were: temperature range between 4 - 10 degrees Celsius, pH between 0 - 1 throughout the polymerization process, and a monomer-oxidant ratio of 25% considering a stoichiometric ratio of 2: 1 and using hydrochloric acid as a doping agent. The result obtained was a dark green solid that was determined by analysis as emeraldine chloride and when applying an electric current, acted as a semiconductor with a percentage of electrical transmittance of 52.44% at a monomer-oxidant stoichiometric ratio of 2: 1 and 50% oxidant dosage. A batch or batch reactor with coil cooling was designed for the process design, in which the aniline is loaded to subsequently add Potassium dichromate as an oxidant. For an optimum degree of purity in the process, it was recommended to add the oxidant gradually and control the pH of the reactive medium

**Key words:** <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <DOPING>, <POTASSIUM DICHROMATE>, <POLYANILINE>, <EMERALDINE>, <CHLORINE ACID>, <POLYMERIZATION>, <BATCH REACTOR>

# CAPÍTULO I

## 1 DIAGNÓSTICO Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

### 1.1 Identificación del Problema

A nivel industrial la utilización de metales dentro de procesos productivos responde a las importantes propiedades como conductores eléctricos, conductores de calor, su resistencia, y maleabilidad que estos poseen, por lo que constituyen un pilar fundamental en cualquier tipo de industria. Los más utilizados son los denominados metales nobles como el oro, platino, cobre o aluminio; en contraposición la mayoría de polímeros se han orientado hacia sectores claramente delimitados como, películas, recubrimientos, fibras y plásticos, aprovechando su gran capacidad aislante, termoplástica y termo elástica. Sin embargo, “los metales bajo consideración, en su forma voluminosa, son buenos conductores de electricidad, también hay polímeros, llamados polímeros conductores o metales orgánicos resultan ser buenos conductores de electricidad” (PooleOwens 2007). Las propiedades intrínsecas de los polímeros dependen de una serie de factores como son la estructura química de sus monómeros y las distintas formas en las que estos pueden estar enlazados, el tamaño que pueden llegar a alcanzar y la linealidad del polímero.

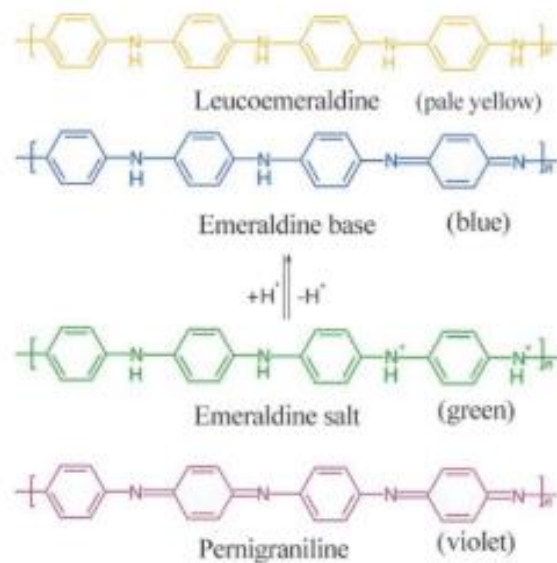
Usualmente la conductividad eléctrica de la mayoría de polímeros es extremadamente baja lo cual es atribuido a que no existen electrones libres que permitan el libre flujo de corriente eléctrica a lo largo de la estructura del polímero. Para comprender la modificación de un polímero que pasa de ser un aislante a un semiconductor puede hacerse un paralelismo con las propiedades conductoras de compuestos de naturaleza inorgánica, donde se ha evidenciado un aumento de la conductividad eléctrica al agregar de manera controlada impurezas dentro de la matriz que favorezca el libre flujo de electrones. Este proceso aplicado a polímeros toma el nombre de “dopaje”, que estrictamente no implica la inclusión de impurezas en la estructura del polímero, sino que más bien constituye una modificación de los electrones de valencia existentes en las formas oxidadas de los polímeros, pudiendo distinguirse 2 capas en las que estos electrones estarán localizados. Se ha establecido que, sin el proceso de dopado, la mayoría de polímeros presentan una capa de valencia prácticamente saturada y es la razón de que presente incapacidad para conducir corriente eléctrica. “Los polímeros pueden hacerse conductores mediante dopado o con aditivos de alta conductividad relativa como la plata o el carbón” (Pallás Areny 2007, pp. 130).

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

La anilina presenta alta disponibilidad, baja solubilidad, fácil manejo y procesamiento; características que la hacen apropiada para emplearla en la presente investigación. La oxidación de la polianilina dependiendo del grado de oxidación que va del 0% al 100% puede presentar 3 estructuras. “Como resultado, es razonable suponer que la conductividad está relacionada de alguna forma con la existencia de sistemas de enlaces dobles que se extienden a lo largo de las cadenas poliméricas” (Fraga 1991, pp. 23-26). Estas estructuras son:

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

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



**Figura 1-1.** Formas oxidadas de la Polianilina (PANI)

Realizado por: Mozafari, C 2019

La ingeniería de materiales por lo tanto se ha encargado en las últimas décadas del estudio y desarrollo de materiales que puedan equiparar e incluso superar a sustancias usadas tradicionalmente (metales) con el fin de sustituirlos por otros, cuya obtención sea más sencilla, incluya materia prima abundante y de bajo costo. De tal manera que el desarrollo de polímeros que presenten propiedades semiconductoras constituirá una potencial alternativa al uso de estos materiales clásicos. “Las propiedades de los materiales están determinadas por los tipos de átomos presentes, su orientación relativa y la naturaleza del enlace entre éstos” (Newell 2010, pp. 85-87).

“Los estudios más relevantes en este campo iniciaron con las investigaciones de Alan Hegger, Alan McDiarmid y Hideki Shirikawa en 1970, al desarrollar el proceso de dopado de películas de poliacetileno con vapor de yodo, con lo que se obtuvo un aumento en la conductividad eléctrica de un orden de  $10^6$ , equiparándose con metales tales como el cobre y la plata; por lo que fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000” (Alcácer 2018, pp.100-112), estableciendo así un campo completamente nuevo de estudio referente a la conductividad que presentan distintos polímeros después de los procesos de dopaje.

## 1.2 Justificación del Proyecto

El diseño de procesos para la obtención de polímeros con propiedades semiconductoras se enmarca dentro de las tendencias y políticas mundiales orientadas hacia la conservación de la naturaleza, uso racional de los recursos naturales y el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de sustituir de forma eficiente a los materiales clásicos.

El proceso de dopado de polímeros ha sido estudiado desde el año 1970, y a partir de entonces se han diversificado los potenciales materiales sobre los cuales este proceso puede ser aplicado, dando como resultado, materiales que presentan propiedades semiconductoras. La anilina se presenta como una opción viable para este proceso debido a su fácil obtención y manejo, además que se han desarrollado estudios sobre sus posibles características conductoras y sus distintos medios de dopado. Las investigaciones más importantes orientadas hacia el estudio de la polianilina y sus propiedades semiconductoras son las realizadas por TZOU, K. & GREGORY, R.V., 1993, A method to prepare soluble polyaniline salt solutions — in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents y FAEZ, ROSELENA & DE PAOLI, MARCO-A, 2001, A conductive rubber based on EPDM and polyaniline. En estos trabajos de investigación se analizan las propiedades de la polianilina y el efecto de distintos agentes dopantes en la variación de la conductividad de los polímeros resultantes. Otras investigaciones son: “Un método para preparar soluciones solubles de sal de polianilina: dopado in situ de la base PANI con dopantes orgánicos en solventes polares” publicado por K. Tzou R.V. Gregory en la revista ScienceDirect volumen 53 volumen 3 o “Un caucho conductor basado en EPDM y polianilina: I. Efecto del método de dopaje” publicado por Roselena Faez y Marco. A De Paoli en la Revista ScienceDirect volumen 37 volumen 6.

El diseño de un proceso desde el punto de vista de la ingeniería química abarca aspectos como la caracterización de la materia prima a utilizar, determinación de condiciones de reacción, establecimiento de variables de proceso y construcción de diagramas de flujo. Proponiendo así el proyecto **“DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CON PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS ELÉCTRICAS A PARTIR DE POLIMERIZACIÓN DE ANILINA DOPADA CON ÁCIDO”**.

“En virtud de las aplicaciones tecnológicas y comerciales que estos sistemas presentan, el campo está creciendo. Algunas de las aplicaciones más prometedoras son en baterías, como capas

protectoras en electrodos, como materiales activos en dispositivos display y en sensores químicos” (Fraga 1991).

El diseño del proceso para la obtención de este material de propiedades semiconductoras proveerá datos de relevancia para futuras investigaciones que abarquen no solo la potencial aplicación de este proceso a mediana o gran escala sino también el uso de distintos tipos de monómeros bases, agentes oxidantes y dopantes que puedan llegar a ser estudiados bajo las mismas condiciones presentadas.

### **1.3 Objetivos**

#### ***1.3.1 Objetivo General***

- Diseñar un proceso para la obtención de un material que presente propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de anilina dopada con ácido.

#### ***1.3.2 Objetivos Específicos***

- Caracterizar la materia prima utilizada en el proceso mediante la comparación del material a utilizar con estándares establecidos.
- Establecer las condiciones de reacción involucradas en la polimerización de anilina mediante la determinación de sus variables de proceso.
- Aplicar el proceso de dopado con ácido al polímero obtenido.
- Verificar la capacidad conductora del polímero resultante mediante la aplicación de corriente eléctrica en un circuito.
- Establecer el proceso de obtención de un material que presente propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de anilina dopada con ácido.

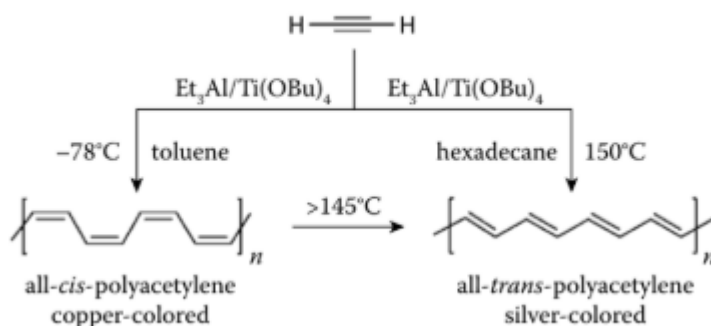
## CAPÍTULO II

### 2 MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Antecedentes de la investigación

Las primeras investigaciones acerca de la síntesis de polímeros conductores y sus potenciales usos datan de 1970, a cargo del Dr. Hideki Shirikawa investigador del Instituto Tecnológico de Tokyo. El estudio de Shirikawa inicialmente estuvo enfocado en la obtención de poliacetileno mediante catalizadores de Ziegler – Natta, en las que inicialmente el producto de reacción fue poliacetileno en forma granular. Sin embargo, en una de las repeticiones realizadas, se obtuvo nuevamente poliacetileno, pero en forma de fibras, la causa de este cambio se explicó desde un punto de vista metodológico. El equipo de trabajo de Shirikawa había colocado un exceso de 1000% del catalizador utilizado, al omitir en sus cálculos la expresión mmol debido a problemas de comunicación entre Shirikawa y el resto del equipo de trabajo.

Las condiciones de reacción establecidas “accidentalmente” causaron que la reacción de polimerización no se llevara a cabo en el seno de la solución, sino que, tome lugar en la superficie y en contacto con el aire. El polímero exhibía 2 isómeros, uno –cis y otro –trans, fácilmente identificables por su color, siendo el isómero –cis de color cobrizo mientras que el isómero –trans de color plateado, y la conversión entre –cis y –trans era muy dependiente de la temperatura a la que fuera expuesto el polímero la cuál era de 145 oC.



**Figura 1 - 2.** Temperatura de transición de películas de poliacetileno

Realizado por: Zhang, R 2018

Las conductividades medidas para ambas muestras de polímero dieron como resultado que el polímero –cis tenía valores de conductividad que oscilaba entre,  $10^{-9}$  y  $10^{-8}$  S/cm y para el polímero –trans se evidenció un ligero aumento de la conductividad en intervalos de  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$ , propiedad que fue asociada a su grado de cristalización.

Dorian Smith y Donald Berets investigadores de la “American Cyanamid Company” desarrollaron los primeros procesos de dopaje, en los cuales, al tratar láminas de poliacetileno con oxígeno observaron que, aquellas láminas cuyo contenido de oxígeno era bajo presentaban una mayor conductividad inicial, pero que, a medida que se dejaba el polímero en reposo, sus valores de conductividad volvían a la categoría de “aislante”. Para estudiar este fenómeno se bombeó oxígeno a 150 mmHg disminuyendo la resistividad en un orden de 10, pero, al empezar a evacuar el oxígeno con vacío disminuyó proporcionalmente la conductividad.

Este comportamiento se atribuyó a procesos de absorción del oxígeno en la superficie del poliacetileno, una reducción reversible que a medida que avanzaba terminó tornándose en una oxidación irreversible y por ende restaurando los valores iniciales de conductividad.

A partir de estas evidencias se experimentó con una serie de gases, que en teoría debían actuar como receptores de electrones, incluyendo el fluoruro de boro, cloruro de boro, gas cloro, óxido sulfuroso, óxido nitroso y el ya mencionado oxígeno. Como resultado se obtuvo un aumento de conductividad en todos los casos, aunque, se encontró en última instancia, que aquellos compuestos de naturaleza más oxidante terminaron reaccionando con la estructura del polímero modificando así completamente sus propiedades. Además, se analizó la respuesta a nivel de conductividad del mismo polímero sometido a especies donadoras de electrones como, amoniaco, metilamina y ácido sulfhídrico.

Los mejores resultados se obtuvieron al exponer las láminas de poliacetileno a vapor de fluoruro de boro, logrando aumentar su conductividad en 3 órdenes de magnitud hasta poder alcanzar un valor de 0,0013 S/cm, desarrollándose así el denominado *dopaje p*.

“En 1975, Alan MacDiarmid y Alan Heeger comenzaron a colaborar con el fin de investigar las propiedades metálicas de polímeros inorgánicos covalentes polinitruro de azufre (SN)<sub>x</sub> al oxígeno, aire y vapor de agua. Sin embargo, su enfoque cambió al poliacetileno después de una



reunión con Hideki Shirikawa utilizando gas bromo logrando una reacción entre ellos que incrementó su conductividad en intervalos de 2,1 a 3,7  $\Omega/m$  difiriendo con las investigaciones ya realizadas en que el polinitruro de azufre es un polímero inorgánico de color dorado obtenido por polimerización en estado sólido.” (Sultana, Bandyopadhyay-Ghosh & Soon, 2020, pp. 110)

Como resultado de estos estudios, los investigadores Shirikawa y MacDiarmid coincidieron en que la modificación en las propiedades conductoras en los polímeros analizados estaba directamente relacionada con él en ese momento designado como “agente dopante”, al comparar los valores de conductividad exhibido por el poliacetileno y el polinitruro de azufre ante fluoruro de boro y bromo respectivamente.

La premisa inicial de la investigación de Shirikakawa y MacDiarmid fue que el factor responsable de la conductividad en el poliacetileno era el grado de pureza que se logró alcanzar en la síntesis, ya que al eliminar “impurezas” tales como el oxígeno de la matriz del polímero aumentaron la conductividad eléctrica del polímero. Sin embargo, en el caso específico del poliacetileno al desarrollar el método para obtenerlo 98,6% puro su conductividad tendió a bajar.

La relación pureza – conductividad se enfocó en que la presencia de éstos podría ser el responsable del aumento de la conductividad como había demostrado la aplicación de  $Br_2$  en polinitruro de azufre. La inclusión de compuestos capaces de alterar el comportamiento eléctrico ha sido estudiada en diversas investigaciones sobre otros polímeros conductores

Ozman y Arof estudiaron la variación de transmitancia en un análisis FTIR continuo en muestras de quitosano. “El Quitosano es el producto de la desacetilación parcial de una cadena de quitina al disolverse en ácido acético. Dependiendo del grado de desacetilación el enlace carbonilo amino puede ser observado a  $1670\text{ cm}^{-1}$  y la banda específica del amino a  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Cuando el trieftalato de litio (agente dopante) es adicionado para formar una película de acetato de quitosano, las bandas asignadas al quitosano en el complejo y el espectro tendieron a mostrar números de onda más bajos, teniendo el carbonilo  $1645\text{ cm}^{-1}$  y el amino  $1560\text{ cm}^{-1}$ ” (Ozman, Z.; Arof, K. 2003, pp. 25).

El siguiente paso en la investigación del efecto dopante de los halógenos fue sustituir al fluoruro de boro por bromo molecular como agente dopante. Este ensayo presentó la mayor elevación en la conductividad, existiendo un cambio de  $10^{-5}$  a  $0,5\text{ S/cm}$  en los primeros 10 minutos de reacción, evidenciándose así una tendencia dentro de la familia de los halógenos con incremento de la

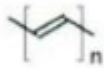
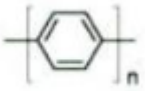
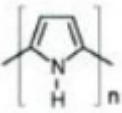
conductividad en el poliacetileno; efecto que quedó confirmado al sustituir el bromo por el yodo y por fluoruro de arsénico, que no solo eran capaces de elevar la conductividad del polímero en 38 y 160 S/cm sino que, al aplicarlo sobre el isómero –cis se obtuvo el polímero de mayor conductividad correspondiente a 560 S/cm.

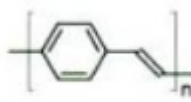
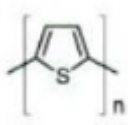
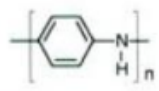
A medida que se profundizó el estudio de los procesos de dopaje se estableció 2 mecanismos de dopaje, el de tipo –p basado en la oxidación y el de tipo –n basado en la reducción. El dopaje tipo –n tanto en el polímero –trans como en el –cis generó polímeros con conductividad de 8 S/cm.

La investigación conjunta en el desarrollo de procesos de dopado capaces de incrementar la conductividad de polímeros hasta en 12 órdenes de magnitud de los investigadores Shirakawa, MacDiarmid y Hegger, fue galardonada con el Premio Nobel de Química en el año 2000 y es considerado históricamente como el primer polímero conductor. “La forma conductora del poliacetileno se denomina poliacetileno dopado y presenta un valor de conductividad eléctrica de  $10^3$  S/cm. Este valor, semejante al de algunos metales, era muy superior al mostrado por cualquier otro polímero conocido” (Cartagena Causapé 2005, pp. 120-123).

La limitante encontrada en la potencial aplicación del poliacetileno es que las características intrínsecas como fragilidad, baja ductilidad, baja temperatura de ignición y difícil procesamiento, no lo vuelven apto para procesos industriales, por lo que en años recientes se ha analizado una variedad de polímeros tales como:

**Tabla 1 - 2:** Polímeros utilizados en el análisis de conductividad eléctrica

Polímero	Año de descubrimiento	Estructura
Poliacetileno (PA)	1977	
Poli ( <i>p</i> -fenileno) (PPP)	1979	
Polipirrol (PPy)	1979	

Poli ( <i>p</i> -fenilenvinileno) (PPV)	1979	
Politiofeno (PT)	1982	
Polianilina (PAni)	1985	

Fuente: Cartagena, C. 2005

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

El estudio de nuevas sustancias capaces de actuar como “agente dopante” y el desarrollo de nuevos métodos para obtener polímeros conductores eléctricos a escala industrial ha sido el enfoque actual en el campo de polímeros conductores.

## 2.2 Marco Conceptual

### 2.2.1 Anilina

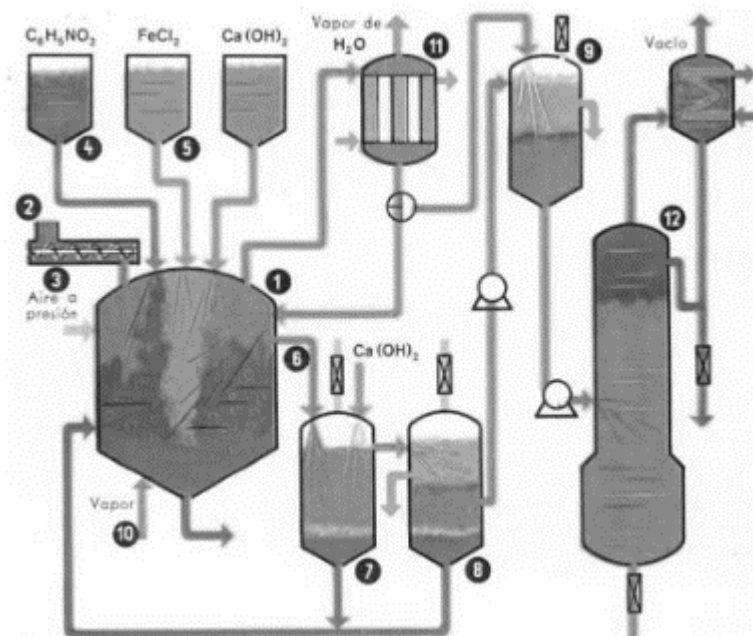
“La anilina (bencenamina),  $C_6H_5NH_2$  fue obtenida por primera vez en la destilación cálcica del índigo natural por el farmacéutico Unverdorben (1826). En 1834 la detectó G. F. Runge en la reacción del cloruro de cal con el alquitrán de hulla. Más tarde Fritsche (1841) la descubrió en los productos de la ruptura del índigo (en árabe añil) del que deriva el nombre de anilina” (BeyerWalter 1987, pp. 213-217).

Entre los métodos industriales para la obtención se encuentran:

- **Reducción de Nitrobeneno a través de ácidos de minerales:** La obtención de anilina por medio de este procedimiento sigue siendo ampliamente utilizado a nivel industrial debido a su facilidad y costo relativamente bajo lo que ha generado que la anilina y sus derivados sean un producto accesible y de fácil comercialización especialmente como colorantes. Esta reacción se basa en poner en contacto en el reactor el nitrobeneno  $C_6H_5NO_2$  con metales tales como el estaño o actualmente con hierro en un medio ácido generalmente ácido clorhídrico en donde se obtiene la anilina y el óxido salino correspondiente, siguiendo la siguiente reacción para el hierro.



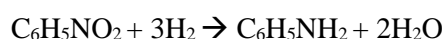
El flujo resultante se neutraliza con la adición de óxido de calcio para su posterior desecho y la anilina es recolectada por arrastre de vapor.



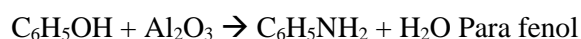
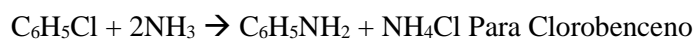
**Figura 2 – 2.** Reducción de Nitrobenzeno en ácidos minerales

Realizado por: Mayer, L. 1987

- **Hidrogenación de nitrobenzeno catalizada:** El método de reducción de nitrobenzeno con sales minerales ha sido ligeramente desplazado en tiempos actuales por el método de hidrogenación catalizada de nitrobenzeno el cuál, “Se lleva a cabo en fase gaseosa combinada con lecho estático o fluidificado. Los catalizadores utilizados en este procedimiento son de cobre, estaño, níquel o titanio, a temperaturas que oscilan entre los 300 y 475 °C, y que presenta un favorecimiento a anilina de 99 %” (Weissermel, K.; Arpe, J. 2006, pp. 82). La reacción química es la siguiente:

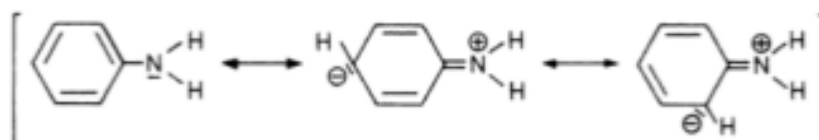


- **Amonólisis de Clorobenceno o Fenol:** “El clorobenceno es aminado con amoniaco el cuál es inyectado entre 60 y 75 bar a temperaturas que oscilan entre 180 y 122 °C utilizando como catalizador cloruro de cobre (I), óxido de aluminio o cloruro de amonio, soportado en níquel. Este proceso suele verse limitado a una producción secundaria en la que existe exceso de clorobenceno o fenol” (Yufero, D. 2012, pp. 177-179). Para ambos casos la reacción es.



### 2.2.2 Propiedades de la Anilina

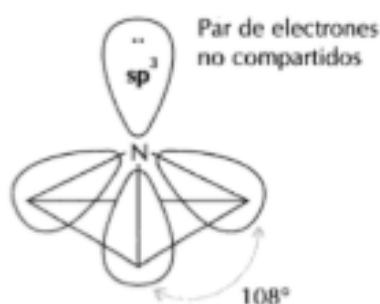
La anilina es, una amina primaria la cual presente la siguiente estructura:



**Figura 3 – 2.** Estructura de la anilina

**Realizado por:** Beyer, H.; Walterl, W. 1987

Las propiedades físicas de las aminas están determinadas por su estructura, en la cual la presencia del nitrógeno implica la capacidad de formar 3 enlaces y la presencia de 2 electrones enlazados, presentando una hibridación de tipo  $sp^3$  con una estructura piramidal.



**Figura 4 – 2.** Estructura del nitrógeno en compuestos

**Realizado por:** Beyer, H.; Walterl, W. 1987

La solubilidad de las aminas especialmente de aquellas primarias o secundarias depende de la capacidad para formar puentes de hidrógeno, capacidad que se pierde en las aminas terciarias y, disminuye con el tamaño de la cadena.

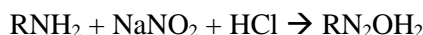
Respecto al punto de ebullición se observa que a diferencia de sus contrapartes alifáticas los compuestos aminados tienen un punto de ebullición ligeramente mayor e inversamente sus puntos de fusión tienden a ser menores.

La presencia del grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) dota a los compuestos aminados de un carácter básico (ceder electrones).

En el caso específico de la anilina, al ser una amina aromática tiene un carácter básico mucho más bajo por el efecto estabilizante del anillo aromático, aunque sigue teniendo la capacidad característica de este tipo de compuestos de formar sales.

Las reacciones que pueden llegar a sufrir las aminas son:

- **Nitrosación:** Es la reacción entre una amina primaria o secundaria con el ácido nitroso el cual se descompone dando como resultado un intermedio denominado catión nitrosilo con una alta tendencia electrofílica y el cuál, al ser atacado por la amina, da como producto final una sal de R- nitroso amonio. En el caso de aminas primarias, el ácido nitroso causará una ruptura entre los enlaces N-H y para aminas secundarias producirá la ruptura entre los enlaces C-N.



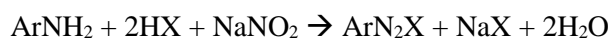
- **Formación de metalaminas:** Consiste en la reacción entre una amina primaria o secundaria con un complejo organometálico que actúa como una base fuerte como es el caso de ter-butil litio o bencil litio (Primo Yúfera 2012). Esta reacción da como producto un enolato.



- **Condensación aldólica o cetólica:** Una amina primaria al sufrir una condensación aldólica o cetólica da como resultado una imina en la cual existe un doble enlace carbono nitrógeno  $\text{C}=\text{N}$ , mientras que una condensación ya sea aldólica o cetólica con una amina secundaria da como resultado una enamida que a diferencia de la imina presente un doble enlace carbono carbono  $\text{C}=\text{C}$  vecinal al enlace C-N.



- **Formación de sales de diazonio o diazotación:** Esta reacción es exclusiva de las aminas aromáticas o anilinas en la cual, en presencia de sales minerales y nitrito de sodio. “La terminación *onio* alude a la semejanza con las sales de amonio, en las que también existe un átomo de N trivalente con una carga positiva” (BeyerWalter 1987)



Donde X puede ser un halógeno como cloro o bromo o un ion como bisulfato o nitrato.

### 2.2.3 Polimerización

Los polímeros conductores también denominados metales sintéticos son aquellos compuestos de naturaleza orgánica y generalmente aromática que, al aplicar modificaciones químicas en su proceso de obtención presentan propiedades de semiconductores o conductores dada la presencia de enlaces dobles conjugados, los cuales actúan como una vía de circulación de electrones.

Actualmente los polímeros se encuentran en prácticamente cualquier artículo de uso cotidiano tales como recipientes, bolsas, contenedores utensilios, etc. Pese a que el concepto de polímero está íntimamente asociado a plásticos o derivados de petróleo, los polímeros forman parte de organismos complejos tales como el ser humano, plantas o bacterias, por ejemplo, la repetición de bases nitrogenadas y azúcares da como resultado un polímero que es el ADN, la secuenciación de aminoácidos genera proteínas, la agrupación de  $n$  unidades de glucosa da como resultado fibra en organismos vegetales y glucógeno en organismos animales, por lo que el concepto de polímero abarca una amplia gama de compuestos y la forma en la que estos llegan a ser sintetizados se denomina polimerización. Los casos mencionados tienen un punto en común que servirá como base para la definición de polímero y polimerización, el cual es, la repetición de una unidad sencilla y de peso ligero para dar lugar a una estructura compleja de alto peso.

El concepto de polímero data de la definición dada por Berzelius el cuál estableció la diferencia existente entre 2 sustancias que tienen misma composición, pero difieren en su peso molecular. Este concepto fue evolucionando, ahora se conoce a un polímero como al compuesto resultante de la repetición en una estructura de una unidad básica llamada monómero y, el proceso mediante el cual estos monómeros se acoplan se denomina *polimerización*.

Dado que un polímero no es más que  $n$  – veces un monómero este tiende a guardar las características de su monómero base, tales como, reactividad, carácter ácido o básico, solubilidad, estabilidad, etc. Sin embargo, el objetivo de la polimerización de la mayoría de compuestos es el mejoramiento de las propiedades físicas del monómero o la adición de nuevas propiedades que le permita tener un campo de acción completamente nuevo, entre las propiedades que pueden llegar

a ser mejoradas están, la compresibilidad, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica o térmica, resistencia a la deformación, entre otras. Pero en la mayoría de casos independientemente de la forma en la que la polimerización tenga lugar, las propiedades especialmente químicas del monómero pueden ser extrapoladas hacia su polímero resultante y sus propiedades físicas y mecánicas pueden ser estimadas por distintos métodos una vez obtenido el polímero. El presente trabajo de investigación tiene como fin el sintetizar un polímero basado en anilina y modificarlo químicamente para que pase de ser un aislante a obtener un comportamiento semiconductor eléctrico.

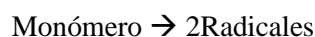
Existen dos tipos de reacciones de polimerización, polimerización por adición y polimerización por condensación.

**Polimerización por adición:** “Es un proceso en el cual reaccionan monómeros bifuncionales que se van uniendo uno a otro a modo de cadena para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula resultante es un múltiplo exacto del monómero reactivo original” (Callister 2012, pp. 35). A medida que los monómeros van reaccionando unos con otros, se tiene como resultado compuestos de mayor peso molecular en forma de dímeros, trímeros o para el estudio específico de la polimerización de la anilina la estructura ideal se representa como la unión de 4 monómeros. Estos compuestos van acoplando de esa manera más monómeros hasta que no existan más monómeros disponibles.

Las características generales de la polimerización por adición incluyen, velocidades de formación relativamente bajas, una rápida conversión de monómero a dímeros o trímeros, requerimientos de energía en forma de calor para llevarse a cabo, pesos moleculares resultantes menores a 10 000 y baja ramificación.

La polimerización por adición consta de 3 pasos: iniciación, propagación y terminación.

- **Iniciación:** La iniciación está constituida por 2 pasos, en el primero ocurre la descomposición del monómero en 2 radicales libres siguiendo la siguiente forma:





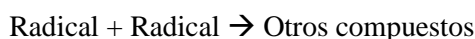
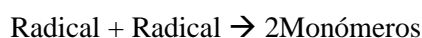
El segundo paso consiste en el acoplamiento de uno de los radicales formados con una unidad diferente de monómero para formar la primera estructura lineal:



- **Propagación:** Se caracteriza por una concentración crítica de dímeros o trímeros a los cuales se va acoplando el radical restante resultado de la etapa de iniciación:



- **Terminación:** La ausencia de radicales que continúen el acoplamiento dando como resultado la restauración del monómero original (combinación) o reacciones avanzadas entre radicales (desproporcionamiento):



Polimerización por condensación: “La polimerización por condensación (o reacción por etapas) es la formación de polímeros por mediación de reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican más de una reacción monomérica y la eliminación de agua” (BeyerWalter 1987, pp. 213-217). Esto significa que ciertos grupos funcionales presentes en los monómeros pueden o no estar presentes al momento de la formación del polímero desprendiéndose estos como ácido clorhídrico o agua.

### 2.2.3.1 Clasificación de los Polímeros

Los polímeros pueden agruparse bajo una serie de criterios que incluyen su origen, estructura, los monómeros base que lo conforman, entre otros. Bajo estos parámetros los polímeros pueden clasificarse en:

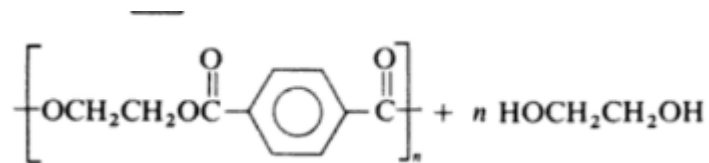
- Por su origen:
- Polímeros Naturales: También denominados biopolímeros. Como su nombre lo indica son aquellos que se pueden encontrar formando parte de un sinnúmero de compuestos tales como las proteínas, ADN, glucógeno.



**Figura 5 – 2.** Estructura ADN

**Realizado por:** Pérez, M.; Sancho, F. 2003

- Polímeros Sintéticos: Son aquellos obtenidos a nivel industrial o de laboratorio, con el fin de formar parte de actividades científicas o productivas, por ejemplo: El PVC el cual está presente en todos los sistemas de tubería en la distribución de agua doméstica, industrial y servida y cuyo descubrimiento dejó de lado a materiales como el cobre, hierro o plomo en la industria de la construcción. Por otro lado, se cuenta con el polietileno (PET) que se usa como base en la producción de fibras de poliéster, recipientes no alimenticios, mobiliario y nylon. Es principalmente usado en la industria textil gracias a su gran dureza y tenacidad.



**Figura 6 – 2.** Estructura poliuretano

**Realizado por:** Allinger, S. 1988

- Por su estructura:
- Lineal: Polímero en el cual la forma en la que sus monómeros se unen sigue un orden coordinado o “lineal” dando como resultado generalmente polímeros con altos índices de cristalización y pesos moleculares igualmente altos.
- Ramificado: Son resultado de reacciones paralelas en zonas altamente reactivas de la estructura del polímero en el proceso de polimerización o posteriores por acción de agentes externos, debido ya sea a una alta densidad electrónica o la falta de esta o grupos funcionales nucleófilos o electrófilos.

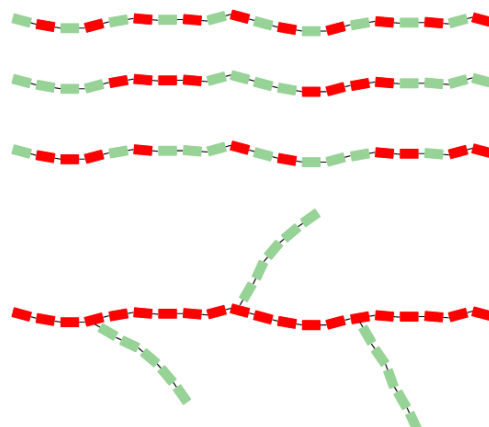
- Según los monómeros que lo conforman: Como se analizó anteriormente un polímero es la repetición de  $n$  unidades de monómero, sin embargo, dentro de la estructura del polímero es posible que otros monómeros puedan acoplarse en ordenes aleatorios o específicos dando como lugar los siguientes:
- Homopolímeros: Polímeros que están constituidos por monómeros exactamente iguales ya sean naturales como el caso del caucho o sintéticos como la anilina.



**Figura 7 – 2.** Homopolímeros

Realizado por: Allinger, S. 1988

- Heteropolímeros: La inclusión de otro tipo de monómero en la estructura de un polímero puede darse de distintas maneras constituyéndose en una sub clasificación acorde a la forma en que se acoplan
- Al azar: Cuando los monómeros diferentes se acoplan sin seguir un orden específico.
- Alternado: Cuando la inclusión del monómero se da con un patrón de alternancia ya sea de uno en uno, o de dos en dos.
- En bloque: Cuando la agrupación de estos monómeros se da en un solo paso y en un número determinado de unidades para dar lugar posteriormente al crecimiento normal de la cadena e igualmente bajo un patrón de alternancia.



**Figura 8 – 2.** Heteropolímeros

Realizado por: Mancini, G. 2019

- Según sus aplicaciones:
- Plásticos: “Material sintético preparado en forma que sea maleable o susceptible de ser moldeado conservando su forma” (MayerIbeas 1993).
- Fibras: Constituyentes de las paredes celulares vegetales en caso de fibras naturales o sintetizadas como las fibras de poliéster.
- Elastómeros: La razón por la que los elastómeros no están clasificados como plásticos radica en sus propiedades especiales como su estructura amorfa o la capacidad de estirarse al sobrepasar su temperatura de transición vítrea.
- Termoplásticos: Materiales que después de ser sometidos a altas temperaturas y ser moldeados, al enfriarse se vuelve rígidos pero un posterior proceso de fundición permite darles nuevas formas las veces que sea necesario.
- Termoestables: A diferencia de los termoplásticos, los materiales termoestables al alcanzar su temperatura de transición vítrea y posterior moldeado y enfriado, su estructura se vuelve lineal y rígida por lo que cualquier proceso extra de fundición dañará de forma irreversible sus propiedades, es decir, una vez moldeados un material termoestable no puede ser moldeado nuevamente.

#### ***2.2.4 Polímeros Intrínsecamente Conductores***

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





Desde el punto de vista de la mecánica cuántica la naturaleza conductora, semiconductor o aislante de cualquier tipo de material depende exclusivamente de la capacidad para generar o solapar una capa de valencia con una capa de conducción.

Capa de valencia:

Cada uno de los electrones que se distribuyen en un átomo tienen una “ubicación” y una energía asociada, la cual puede ser representada por los *números cuánticos* los cuales son 4 siendo de especial interés el número cuántico principal y secundario, estos son:

- Número Cuántico Principal (n): Determina el nivel de energía del átomo y además estima el volumen del orbital en el que se encuentra el electrón a analizar y toma valores desde el 1 hasta el infinito. La relación de  $2n$  indica el número máximo de electrones que se pueden dividir por cada nivel.

**Tabla 2 – 2.** Volumen efectivo de un orbital atómico a partir de su número cuántico principal.

Número Cuántico Principal (n)	Volumen efectivo estimado
1	
2	
3	
N	

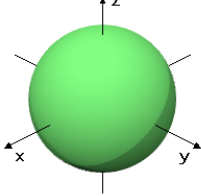
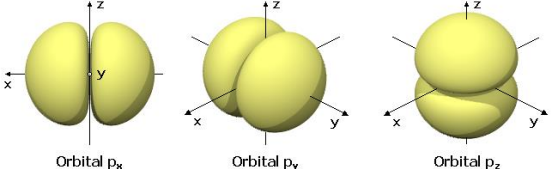
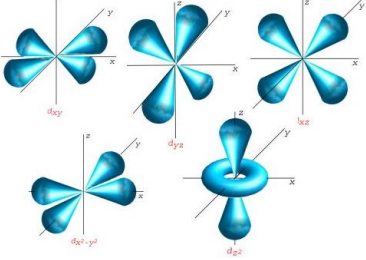
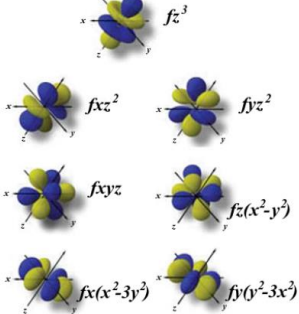
Fuente: GrayHaight, R. 2003

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

- Número Cuántico secundario (l):  
Indica el número de subniveles que pueden existir en cada uno de los niveles y se relacionan con el número cuántico principal mediante la expresión  $l = n-1$  por lo que los posibles valores para l son de 0 hasta el infinito, puede también ser expresado por las

letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , y  $f$ . El valor del número cuántico secundario también está asociado a la forma del orbital.

**Tabla 3 - 2** Forma del orbital atómico basado en su número cuántico secundario

Número cuántico secundario	Forma del orbital
s	
p	 <p style="text-align: center;">Orbital <math>p_x</math>      Orbital <math>p_y</math>      Orbital <math>p_z</math></p>
d	
f	

Fuente: Flores, M.; Figueroa, M. 2007

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

- Número magnético ( $m$ ): Describe el estado del movimiento del electrón en torno al núcleo.
- Número cuántico de spin ( $s$ ): Representa las orientaciones espaciales del electrón tomando valores de  $\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ .

Los números cuánticos tanto el principal como el secundario, constituyen el punto de análisis para explicar no solo la conductividad en polímeros sino la conductividad en cualquier tipo de sustancia. Ambos números expresan la relación en distancia existente entre cada uno de los electrones que constituyen el átomo y el núcleo, siguiendo algunos lineamientos como:

- Principio de Aufbau: O regla del nivel más bajo, describe la tendencia de los electrones para siempre ocupar los niveles de energía más bajos y estables.
- Regla de la máxima multiplicidad de Hund: Los electrones siempre se distribuirán desapareados y solo cuando esto suceda podrán formar enlaces con otros electrones.
- Principio de exclusión de Pauli: Indica que las combinaciones de números cuánticos son exclusivas para cada electrón por lo que, no pueden existir 2 electrones que compartan los mismos números cuánticos.
- Principio de Incertidumbre de Heinsenberg: Las variables que definen el estado de un electrón son la posición y el tiempo, sin embargo, dado su comportamiento es imposible definir ambas al mismo tiempo.

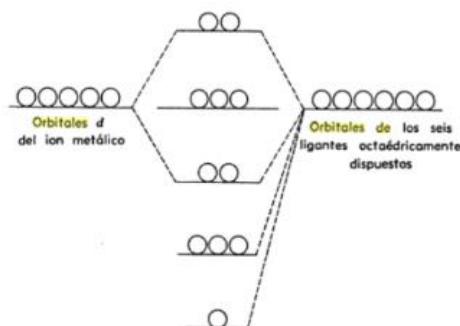
El modelo atómico moderno representa al átomo como una esfera maciza denominada núcleo en donde se concentra prácticamente toda la masa del átomo y circundante a él están los electrones describiendo orbitas elípticas.

A su vez, se puede identificar 2 “tipos” de electrones, aquellos que se encuentran distribuidos en los niveles más bajos de energía como indica el Principio de Aufbau, caracterizados por su alta estabilidad y baja energía, pero a medida que los orbitales se van saturando de electrones es que se puede definir un segundo tipo de electrones, los denominados externos y para efectos más prácticos se los denomina electrones de enlace. Como su nombre indica, los electrones de enlace son los responsables de la capacidad que tienen los elementos de formar enlaces con otros, ya sea compartiendo sus electrones de enlace (enlace covalente), cediendo sus electrones (enlace iónico) o generando una densidad electrónica (enlace metálico).

El lugar en el espacio donde se encuentran estos electrones de enlace es un subnivel de energía dentro de la estructura del átomo y la saturación o parcial ausencia de estos dentro de las denominadas “bandas” dota a una, molécula o material la capacidad de conducir electricidad.

### 2.2.5 Teoría de Bandas

La teoría de bandas es una proyección derivada de la Teoría de orbitales moleculares, la cual trata de explicar el comportamiento de los electrones de enlace al momento en que estos forman una nueva molécula diatómica homomolecular. Las moléculas son consideradas como un cúmulo de átomos en donde los núcleos individuales de cada átomo se encuentran enlazados uno con otro mediante los orbitales descritos por sus electrones más externos y su distribución sigue los principios y leyes aplicables para átomos como el de Aufbau, Hund y Pauli. La existencia o no de un orbital atómico dependerá de una serie de factores dentro de cada átomo, por ejemplo, el máximo nivel de energía que los electrones de enlace llegan a ocupar, que tipos de elementos generan o no el enlace, simetría y diferencia de energía. Un orbital molecular se forma cuando 2 orbitales atómicos interactúan entre sí. Se considera que 2 orbitales atómicos entran en solape cuando la aproximación entre ellos puede definirse mediante su amplitud. El solapamiento de orbitales atómicos dará como resultado tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos se hayan solapado, pudiéndose identificar 3 zonas dentro del orbital, enlazante, antienlazante y de no enlace. Los electrones que se hayan ubicado en la zona enlazante han alcanzado su estado más estable y constituyen en ese momento la molécula propiamente dicha. En contraposición, aquellos electrones que se ubicaron en la zona de anti enlace, son electrones susceptibles a entrar en estados de excitación, lo que implica o el salto dentro de una matriz por nube electrónica o la pérdida total de estos dando como resultado un catión, y ambos casos el resultado es la conducción eléctrica; estos electrones constituyen la zona más reactiva cuando una molécula está formada.



**Figura 9 – 2.** Diagrama de orbitales moleculares

Realizado por: Flores, M.; Figueroa, M. 2007



La importancia de la aplicación de la teoría de orbitales moleculares en el estudio de la conductividad de distintos tipos de materiales radica en la explicación de zonas en las que puede existir una alta densidad electrónica en materiales conductores o baja densidad electrónica en materiales aislantes.

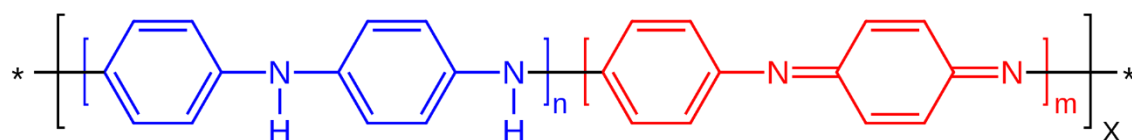
La formación de un orbital molecular y las zonas resultado de esta formación, enlazante, de no enlace y antienlace dividen a los electrones en:

Electrones de enlace: Son los electrones más estables en el proceso de formación de una molécula, responsables de la “unión” química entre átomos.

Electrones de antienlace: Electrones que no aportan a la formación de enlace y poseen mayor energía.

### 2.2.6 Polianilina

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

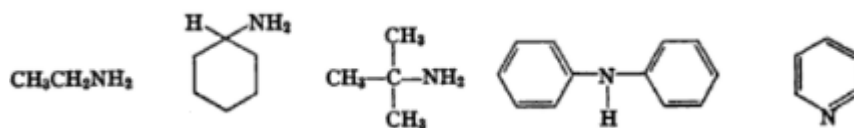


**Figura 10 – 1.** Polianilina

**Realizado por:** Velázquez, S.; Moreno, D. 2005

#### 2.2.6.1 Síntesis de Polianilina

El sustituyente amino dentro del monómero de la anilina inicialmente se presenta como una amina primaria, en la cual el átomo de nitrógeno se encuentra formando 3 enlaces, uno enlazado al átomo de carbono del anillo bencénico, y los otros 2 enlaces restantes a hidrógeno.



**Figura 11 – 2.** Aminas primarias secundarias y terciarias

**Realizado por:** Fieser, L.; Fieser, M. 2010

La producción de polianilina puede llevarse a cabo por 2 métodos los cuales son:

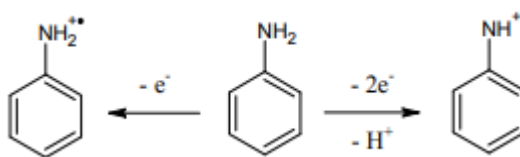
- **Síntesis Química con presencia de oxidante:** La síntesis de polianilina por este método requiere la presencia de un compuesto que actúe como oxidante tal como el permanganato de potasio, dicromato de potasio, cloruro férrico, persulfato de amonio, entre otros. La calidad y pureza con la cual se logra obtener la polianilina depende de factores tales como, la relación estequiométrica entre el oxidante y la anilina, temperatura y pH. Dentro de estos parámetros distintas investigaciones se han enfocado en la influencia de éstas, al momento de llevar a cabo la reacción. Luiz Henrique Mattoso en su artículo “Polianilinas: Síntesis, Estructura y Propiedades”, establece que la relación estequiométrica puede oscilar entre 2:1 oxidante – monómero y los reactivos más usuales para llevar a cabo esta obtención son el persulfato de amonio como oxidante y para la regulación de pH y posterior dopado el ácido clorhídrico (Mattoso, 1995, pp. 1-12). Las muestras de polianilina mas puras obtenidas fueron superiores al 99% considerando una relación estequiométrica 2:1 sugerida por McDiarmid dosificada al 25%, con lo que se obtuvo un polvo granulado color verde oscuro el cuál se caracterizó por métodos instrumentales dando positivo para cloruro de esmeraldina y cuya conductividad eléctrica oscilaba entre 1 – 5 S/cm.
- **Síntesis Electroquímica de Polianilina:** Para la síntesis electroquímica se utilizan electrodos inertes (platino, oro, carbón vítreo). La polianilina obtenida de esta forma tiene la apariencia de una lámina depositada sobre el cátodo, donde la solución en la que tiene lugar la electrodeposición contiene de igual manera ácidos usualmente el clorhídrico, aunque también se ha utilizado ácido nítrico, sulfúrico o perclórico. Los rangos en los que se aplican los diferenciales de voltaje van de 0,7V a 1,2V y velocidades de barrido entre 50 y 100 mV/s.

La polianilina obtenida por ambos métodos presenta características tan similares que es considerada para motivos de estudio como el mismo material, presentando ligeras variaciones como su peso molecular, solubilidad y morfología.

### 2.2.6.2 Características de la polianilina

La polianilina se forma por un acoplamiento radicalario cabeza – cola en posición *–para* en donde el agente oxidante arranca uno de los protones que conforma el radical amino lo cual permite acoplar en posición *–para* con el siguiente monómero.

El mecanismo mediante el cual se produce la polimerización de la anilina ha sido objeto de varios estudios en los que se responsabiliza a los 2 iones posibles de la anilina como iniciadores del proceso de polimerización, estos son.



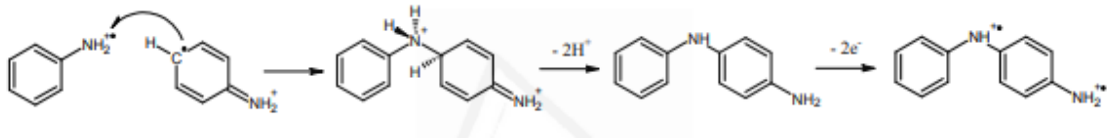
**Figura 12-2.** Productos de oxidación de la anilina

Realizado por: Sanchis, C. 2012

La reactividad de ambos posibles cationes se ve estabilizada por el efecto de los electrones deslocalizados del benceno. Se ha evidenciado la presencia de ambos cationes al momento de iniciar la etapa de propagación de la cadena predominando el catión anilinio dado que el nitrenio tiende a aparecer más en los procesos de síntesis electroquímicos y a potenciales relativamente más altos que el anilinio.

Dado que la formación de polianilina por consenso se considera radicalaria, “En la etapa de iniciación debe formarse una pequeña cantidad de radicales libres. Uno de los radicales formados reacciona con el monómero para dar lugar a la formación de un nuevo radical que es el que va a iniciar el proceso de polimerización” (Lafuente, Burguete & AzcárateAltava, 1997, pp. 300).

El resultado del acoplamiento cabeza – cola de 2 monómeros de anilina da como resultado la aminodifenilamina que, en procesos posteriores de oxidación, generará un radical mucho más reactivo al cual se irán acoplando más monómeros propagando la cadena.



**Figura 13 – 2.** Oxidación de la Aminodifenilamina

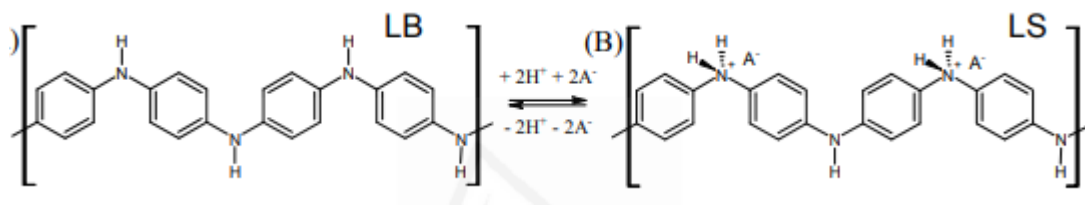
**Realizado por:** Sanchis, C. 2012

La capacidad de oxidación que puede llegar a sufrir el radical amino de la polianilina al momento que es atacado por un oxidante, deriva en la formación de 3 estructuras representativas en función del denominado *grado de oxidación*.

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

### Leucoemeraldina

La leucoemeraldina es la forma completamente reducida de la polianilina donde  $X$  (*grado de oxidación*) = 0. La polianilina mantiene su estructura de bencinamina y presenta un color blanco. La leucoemeraldina ya sea base o sal en todos los ensayos y pruebas realizadas ha mostrado un carácter aislante eléctrico.

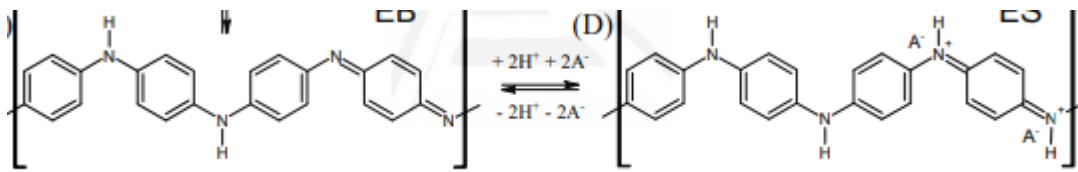


**Figura 14 – 2.** Leucoemeraldina base y sal

**Realizado por:** Sanchis, C. 2012

## Esmeraldina

A medida que la oxidación avanza dentro de la estructura polimérica existe una transformación parcial de grupos amino  $R-NH_2$  a imina  $R=NH$  pero, dado que la oxidación avanza de segmento en segmento del polímero esta clase de enlaces empiezan a alternarse entre amino e imina en un 50% de la estructura, en su forma base la emeraldina presenta un color azul y para emeraldina sal es de color verde. De todas las formas de la polianilina la emeraldina sal es la única que ha presentado un comportamiento semiconductor y será la forma a sintetizar en el presente trabajo.

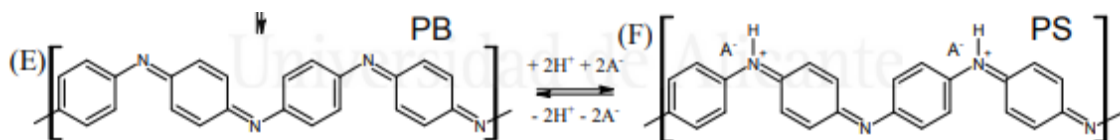


**Figura 15 – 2.** Esmeraldina base y sal

Realizado por: Sanchis, C. 2012

## Pernigranilina

Constituye el estado en que la estructura de la polianilina se encuentra completamente oxidada, es decir, donde todos sus enlaces amina se han convertido en imina y presenta un color azul en su forma base y violeta para su forma sal. Al igual que la leucoemeraldina, la pernigranilina aún después del proceso de dopado siguen presentando conductividades eléctricas extremadamente bajas y es considerado un aislante.



**Figura 16 – 2.** Pernigranilina base y sal

Realizado por: Sanchis, C. 2012

### 2.2.6.3 Dopaje de polímeros

El dopaje de un polímero, con énfasis en el estudio de las bandas de conducción y valencia conlleva a la formación de cuasi moléculas llamadas polarones y bipolarones.

Un polarón es representado como un átomo que lleva consigo una deformación de campo eléctrico y generando como su nombre lo indica una polarización en la molécula que lo ha originado, el polarón es considerado altamente reactivo.

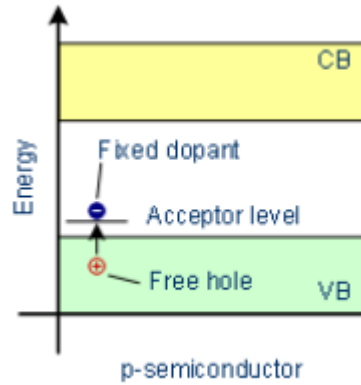
La interacción en una red molecular de distintos polarones con gran cantidad de energía, puede conducir a que 2 polarones para disminuir su energía asociada se unan alcanzando una mayor estabilidad y generando un bipolarón, que no es más que la unión de 2 polarones. La deformación que causa tanto un polarón como un bipolarón es que permite a estos saltar entre distintas bandas cuando no existe espacio entre ellas (conductores) o cuando el espacio es lo suficientemente pequeño (semiconductores).

El dopaje referido a polímeros hace alusión a la inclusión de una especie química, oxidante o reductora en la matriz del polímero que induzca la formación de una banda de conducción o que libere una banda de valencia. Pudiendo distinguirse 2 tipos de procesos de dopado.

El estudio de cualquier proceso de dopaje involucra analizar que ocurre tanto en la especie que actúa como agente dopante como en la especie que sufrirá el dopado.

#### *2.2.6.3.1 Dopaje por oxidación (dopaje tipo p)*

El dopaje tipo *p* o dopaje por oxidación consiste en una deformación de la banda de valencia en la especie dopada con lo que uno de los electrones que conforman dicha banda se acercará a la banda de conducción cargando positivamente a la especie dopada y negativamente al agente dopante. Esto trae como resultado que los electrones que conforman la banda de valencia tengan una mayor movilidad, este espacio vacío constituye el medio ideal para la movilidad de electrones, aunque la molécula y la estructura seguirá siendo neutra pudiendo hacer un paralelismo a las resultantes de momentos dipolares en la formación de enlaces covalentes no polares.

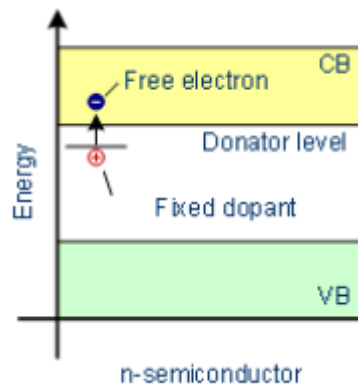


**Figura 17 – 2.** Dopado tipo p

Realizado por: Halbleiter.org 2019

### 2.2.6.3.2 Dopaje por reducción (dopaje n)

El dopaje tipo n o por reducción es el proceso inverso al dopaje p, en este tipo de dopaje se busca la inducción o acercamiento de uno de los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción, una capa de conducción vacía tiene el espacio suficiente como para facilitar el movimiento de electrones a lo largo de toda la estructura. El resultado de un dopaje n es, una carga parcial negativa en la especie dopada y una carga parcial positiva en el agente dopante.



**Figura 18 – 2.** Dopaje por reducción (dopaje n)

Realizado por: Halbleiter.org 2019

#### 2.2.6.4 Conductividad en la Polianilina (PANI)

Cualquiera de las estructuras resultantes de la polimerización de la anilina comparte como característica fundamental la configuración cabeza cola en el acoplamiento de monómeros usando como enlace principal al átomo de nitrógeno que puede presentarse como amina, imina o alternando ambos estados. Diversos estudios han determinado que, pese a que la polimerización de anilina da como resultado una mezcla de las mencionadas 3 formas, tanto dopado como sin dopar, la esmeraldina sal es la única cuyo comportamiento puede ser catalogado como semiconductor eléctrico. Es por eso que, la actividad del agente dopante ha sido señalado como la responsable de dotar de estas propiedades a la polianilina.

La conductividad desde un nivel atómico, puede ser explicada por la teoría de bandas que, como se señaló, al momento de formar un enlace que para el caso de la polianilina consisten de enlaces covalentes polares tanto en los enlaces C-H, C=C y C-N. El carácter conductor, semiconductor o aislante dependerá exclusivamente de la capacidad que tengan los electrones antienlace para saltar entre las distintas bandas (valencia y conducción), si el espacio existente entre ambas bandas es demasiado amplio en valores de energía, los electrones no podrán hacer la transición entre bandas de valencia y de conducción por lo que será un aislante.

En contraposición, aquellos materiales considerados conductores, el solape entre todos sus orbitales moleculares generan una “densidad electrónica” en la que los electrones no son exclusivos de un solo átomo, sino que son compartidos por todos los átomos y constituyen una “carretera” de circulación para electrones. En el caso específico de los metales que son los materiales que mayor conductividad presentan, el enlace que generan es considerado un caso extremo de enlace covalente en donde la banda de valencia y conducción actúan como una sola y la salida de alguno de los electrones se verá compensando con cualquiera de los electrones disponibles en la “nube electrónica”.

En el caso específico de la esmeraldina sal, esta solo admite un dopaje de tipo p, dado que la banda de valencia y de conducción es solo capaz de sustentar 2 bipolares y esta capacidad se va perdiendo a medida que el nivel de oxidación avanza en la polianilina.



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

Desde el descubrimiento de las propiedades conductoras de ciertos polímeros se ha buscado también ampliar sus potenciales campos de aplicación, actualmente los polímeros conductores forman parte de prototipos de músculos artificiales, sensores y actuadores de sistemas de control. A medida que las investigaciones permitan elevar la conductividad de estos compuestos a niveles equiparables a metales tales como el oro o el cobre, estos podrán ser reemplazados en elementos tales como diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDS), celdas de corrosión y celdas solares.

## CAPITULO III

### 3 MARCO METODOLÓGICO

#### 3.1 Tipo de Estudio

##### 3.1.1 *Estudio Exploratorio*

En base a la recopilación bibliográfica, se hace un repaso histórico sobre los descubrimientos e investigaciones más importantes dentro del campo de la síntesis de polímeros conductores eléctricos y los procesos de dopaje conocidos, se explica el proceso de polimerización de la anilina en su forma de esmeraldina base, y los fundamentos físicos del fenómeno de conducción eléctrica en sólidos. La investigación abarca el modelo de distribución de electrones en las bandas de valencia y conducción, el espacio existente entre ambas bandas en materiales conductores y semiconductores y las variables que llegan a afectar la obtención y propiedades del material a sintetizar. El diseño de proceso involucra la determinación del tipo de reactor, y operaciones anteriores y posteriores al proceso de síntesis.

##### 3.1.2 *Estudio Experimental*

La descripción del proceso para la obtención de un material con propiedades semiconductoras eléctricas a partir de polimerización de anilina dopada con ácido, determina la relación oxidante – monómero. Al momento de realizar cálculos estequiométricos se considera: La masa y tipo de oxidante a utilizar, método de dopaje y regulación de pH en el proceso, establecimiento del balance de masa para el proceso, diseño de reactor y equipos secundarios para la síntesis, determinación del tiempo de secado para las partículas de polianilina y el modelado de equipos de respaldo como bombas dosificadoras, agitadores y sistemas de enfriamiento mediante la realización de cálculos de ingeniería.

## 3.2 Experimentación

### 3.2.1 Caracterización de materia prima

#### 3.2.1.1 Análisis de las propiedades físicas

La materia prima a utilizar como monómero base es la anilina, para lo cual se ha seleccionado anilina marca Mallinckrodt AR grado reactivo en su presentación de 500 ml, que bajo análisis de la casa fabricante se medirán los siguientes parámetros físicos para el lote utilizado Nro 3584 X51472:

- Color: Mediante la utilización de un colorímetro.
  
- Residuos tras ignición: En la metodología para la determinación de residuos se toma una muestra conocida de materia prima la cual se carboniza mediante un mechero, los residuos obtenidos son reducidos con ácido sulfúrico y finalmente se calcina en mufla a 800 °C. El Porcentaje de cenizas será la diferencia entre la masa inicial y la masa resultante en el crisol dividido para la masa inicial de muestra.
  
- Temperatura Flash: También denominado punto de inflamación; es la temperatura mínima a la que un material inflamable generalmente gases, son susceptibles a generar una explosión. La temperatura flash se estima mediante el Método ASTM D56 método de copa cerrada Tag o Pensky Martens en donde la sustancia a analizar es confinada en un recipiente cerrado junto con la fuente de ignición, se mide la temperatura a la que la muestra entra en combustión.

La determinación de estas variables estima con gran certeza la calidad de la anilina a utilizar, al ser un derivado de hidrocarburos la anilina es susceptible a presentar impurezas de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. Los residuos tras ignición permiten cuantificar las impurezas inorgánicas mientras que una temperatura flash de la muestra más cercana a la temperatura flash establecida para la anilina será un indicador de pureza

.

- Determinación de densidad

El método aplicado para la determinación de la densidad en fluidos no viscosos como el ácido clorhídrico es mediante la utilización de un picnómetro.



**Figura 1 – 3. Picnómetro**

**Realizado por:** Osorio, G. 2009

El método del picnómetro se basa en la aplicación de una diferencia de masas al tener un volumen.

$$m_s = m_2 - m_1 \text{ Ec. 1-3}$$

**Donde:**

$m_s$  = masa sustancia (g)

$m_2$  = masa del picnómetro lleno (g)

$m_1$  = masa del picnómetro vacío (g)

$$d_s = \frac{m_s}{v_p} \text{ Ec. 2-3}$$

**Donde:**

$d_s$  = densidad de la anilina en g/ml

$m_s$  = masa de la sustancia (g)

$v_p$  = volumen del picnómetro en (ml)

El picnómetro es diseñado con un volumen específico de 10 ml para este caso, y mediante la diferencia de masas encontrada, la relación entre la masa y volumen se determina mediante la aplicación de la ecuación 2-3.

### **Análisis Químico de la Materia Prima**

### **Análisis de Propiedades Químicas**

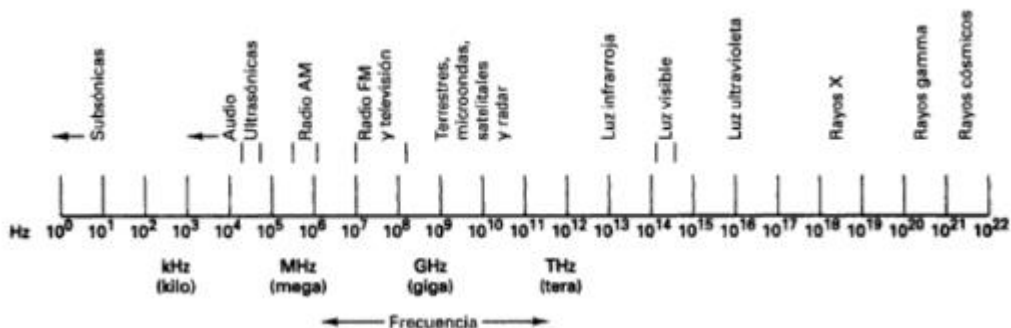
La casa fabricante de la anilina Mallinckrodt AR grado reactivo realiza sus propios análisis de composición química en los cuales se incluye parámetros como:

- % de Clorobenceno
- Presencia de Hidrocarburos
- Presencia de Nitrobenceno

### 3.2.1.1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier

Para corroborar que la materia prima a utilizar es anilina, se realiza análisis en el espectrofotómetro infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR).

Este método espectrofotométrico al igual que todos, se basa en la absorción de radiación electromagnética a una determinada longitud de onda, y la devolución de energía a una longitud de onda completamente distinta.



**Figura 2 – 3.** Espectro Electromagnético

Fuente: Wayne, T. 2003

La espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier se basa en la identificación de picos singulares en una muestra orgánica generada por la excitación de los grupos funcionales presentes, los resultados se muestran en forma de diagrama número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) – porcentaje de transmitancia.

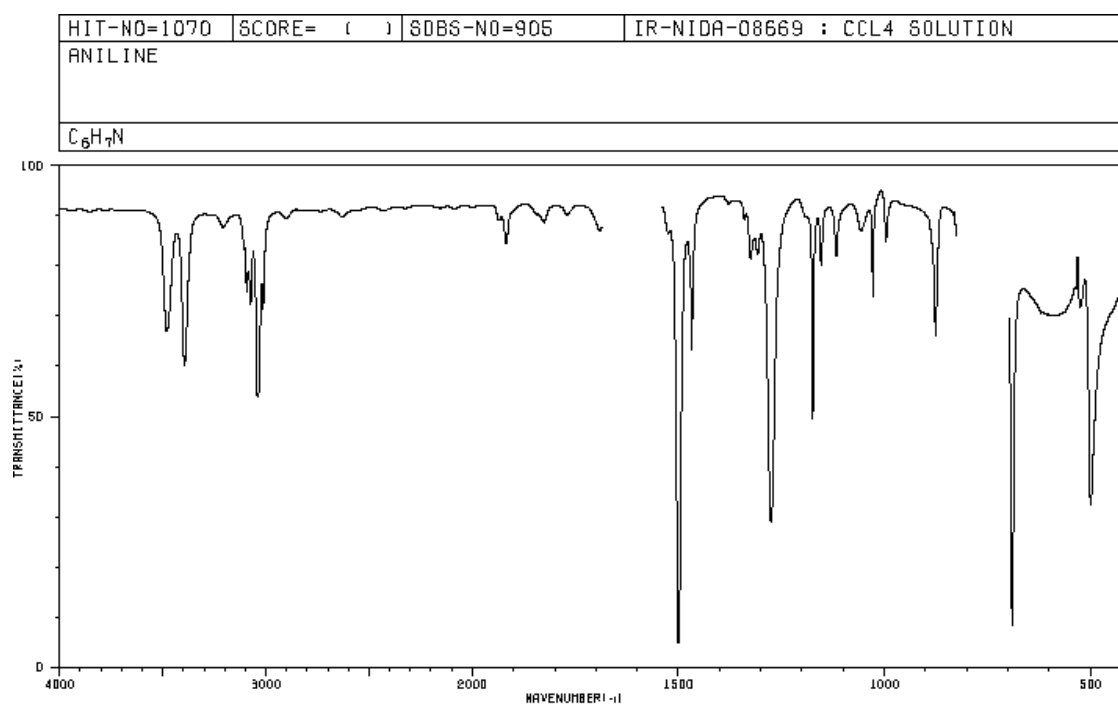
**Tabla 1 - 3:** Número de onda para distintos grupos funcionales

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

**Fuente:** Pickering, Aguilar Sanjuán, Artigas VidalCasassas, 1980

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Miguel, 2020

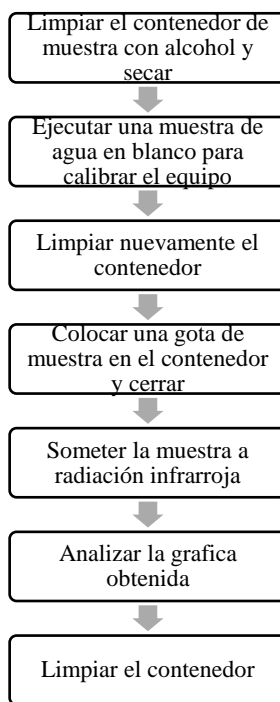
Existen disponibles algunas bases de datos generales en donde se dan aproximaciones a los espectros infrarrojos generados por los compuestos orgánicos más usuales, una aproximación del espectro infrarrojo de la anilina está disponible en la página web AIST: Spectral Databases.



**Gráfico 1 - 3:** Espectro Infrarrojo de la Anilina

**Realizado por:** AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, 2019

El siguiente diagrama de flujo representa la preparación y tratamiento de la muestra a analizar en el espectrofotómetro infrarrojo.



**Figura 3 – 3.** Preparación y Tratamiento espectrofotómetro infrarrojo

**Realizado por:** Guerrero, M. 2020

### 3.2.2 Caracterización del ácido clorhídrico

Las variables de calidad a analizar en la caracterización del ácido clorhídrico son la concentración y la densidad.

#### 3.2.2.1 Determinación de la densidad del ácido clorhídrico

A nivel bibliográfico se hace referencia que la densidad del ácido clorhídrico a 25 °C es de 1,19 g/ml. Para corroborar los valores registrados y considerando que el ácido clorhídrico es un líquido poco viscoso, la prueba del picnómetro es aplicable.

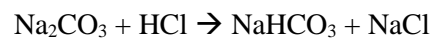
#### 3.2.2.2 Determinación de la concentración del ácido clorhídrico

La metodología para la determinación de la concentración se basa en la realización de una estandarización entre el ácido clorhídrico (HCl) y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

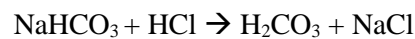
La utilización del carbonato de sodio responde a que este es considerado un patrón primario, siendo una sustancia de pureza perfectamente conocida, homogénea y estable a varias temperaturas.

El proceso para determinar la concentración de una solución de concentración desconocida (analito) a través del uso de una solución de concentración conocida (titulante) y un indicador que es una sustancia que al llegar al punto de equivalente manifiesta un fenómeno físico evidenciable, se denomina titulación. La reacción entre el ácido clorhídrico y el carbonato de sodio se analiza como 2 reacciones.

Para el primer punto de equivalencia:

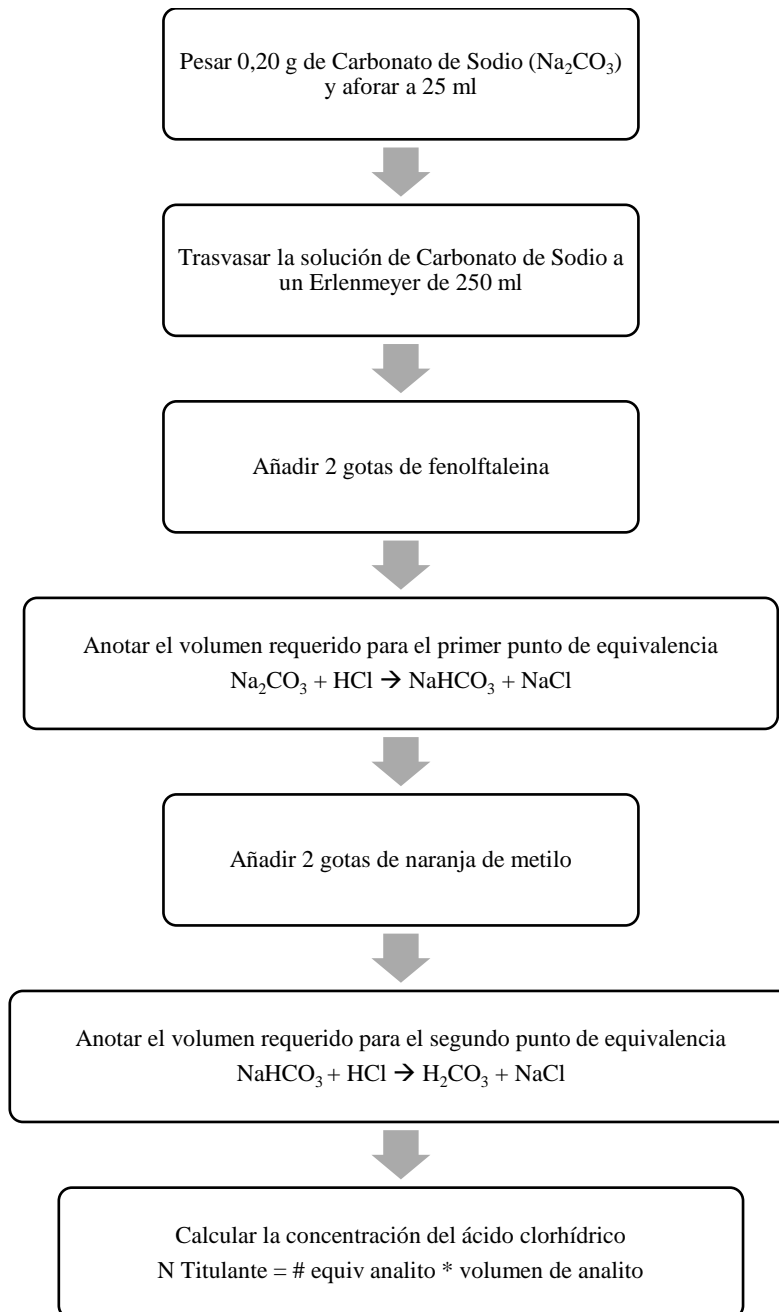


Para el segundo punto de equivalencia:



La metodología para la determinación de la concentración de HCl por titulación se puede resumir como sigue:





**Figura 4 – 3.** Diagrama de Flujo estandarización de ácido clorhídrico

**Realizado por:** Guerrero, M. 2020

Para el cálculo de la concentración real de la solución de ácido clorhídrico se utiliza el método de titulación ácido base, en el cual en el punto de equivalencia se tiene:

$$N_{HCl} = \frac{N_{Na2CO3} \times V_{Na2CO3}}{V_{HCl}} \quad \text{Ec 3-3}$$

Donde:

$N_{HCl}$  = Normalidad del Ácido Clorhídrico (eq/L)

$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  = Normalidad del Carbonato de Sodio (eq/L)

$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  = Volumen de Carbonato de Sodio contenido en el Erlenmeyer (L)

$V_{\text{HCl}}$  = Volumen de ácido clorhídrico utilizado en la titulación (L)

### 3.2.3 Caracterización del Dicromato de Potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

El Dicromato de potasio que actúa como agente oxidante es de marca Sigma Aldrich en su presentación de 250 g. La caracterización se lleva a cabo por la casa matriz en la cual se analizan los siguientes parámetros:

- Grado de pureza (%)
- Presencia de Cloro (Cl) y sulfatos ( $\text{SO}_4$ )
- Presencia de Sodio (Na) y metales Pesados (%)

La hoja de reporte proporcionada en el envase informa los siguientes valores

**Tabla 2 - 3:** Caracterización del Dicromato de Potasio

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

Fuente: Sigma Aldrich, 2017

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Los parámetros considerados están dentro de valores permisibles para que su uso no afecte los resultados obtenidos.

### 3.3 Establecimiento de las condiciones de reacción

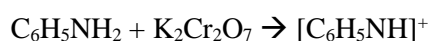
Las condiciones de reacción a analizar son:

- Relación Estequiométrica Monómero – Oxidante

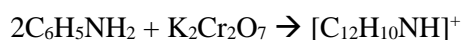
- Dosificación de Oxidante
- pH del medio de reacción
- Temperatura del medio de reacción

### 3.3.1 *Determinación de la Relación Estequiométrica Monómero Oxidante*

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



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



#### 3.3.1.1 *Dosificación del oxidante*

La dosificación del oxidante durante el proceso de polimerización está directamente relacionada con la estequiometría de reacción a considerar, por lo que, se propone experimentos que permitan analizar dosificaciones de 25 %, 50 %, 75 % y 100 %, la muestra a analizar es de 3 ml de anilina.

### 3.3.1.2 *Dosificación de oxidante para relación estequiométrica 1:1 y 2:1*

Para la validación del experimento de dosificación de oxidante se analizan 3 muestras sometidas a las mismas condiciones de reacción. El procedimiento analizado es anterior al dopaje por lo que el resultado buscado de la polimerización y oxidación es esmeraldina base, de color azul y para el análisis se denominan a las muestras  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ , y aquellas muestras que tomen el color azul, son marcados con un ✓ y aquellas muestras que toman el color negro o blanco son marcados con un ✗.

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

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

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

**Tabla 4 - 3:** Experimento de Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 2:1

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

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

### 3.3.2 Determinación del pH del medio de reacción

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

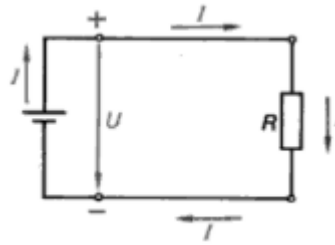
**Tabla 5 - 3:** Determinación del pH de reacción

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

### 3.4 Medición de la conductividad de las muestras obtenidas

La variable de interés es la Transmitancia eléctrica que presenta la muestra de polianilina al hacer circular un voltaje conocido de entrada y midiendo el voltaje final obtenido.



**Figura 5 – 3.** Circuito para la medición de conductividad

**Realizado por:** Hübscher, J. 1994

La figura 5 – 3 representa de forma simplificada el método de medición de la transmitancia eléctrica en la que un voltaje conocido ( $I$ ) atraviesa una sección constituida por una resistencia ( $R$ ) en la cual se mide el cociente entre el voltaje de salida que recorre la muestra y el voltaje de entrada aplicado.

Para cada una de las muestras a diferente dosificación de oxidante ya dopadas se mide un voltaje de entrada  $V_1$  y un voltaje de salida  $V_2$  mediante un multímetro, para calcular el porcentaje de transmitancia eléctrica se usa la siguiente formula.

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

Donde:

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

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

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

Se toma una medida de porcentaje de transmitancia eléctrica para cada una de las dosificaciones de oxidante después de aplicar el dopaje.

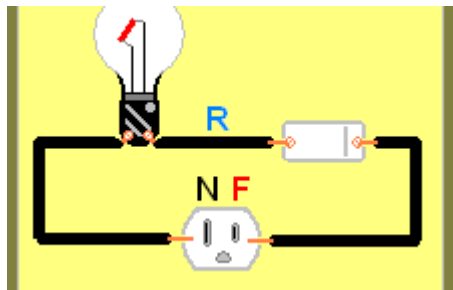


**Tabla 6 - 3:** Análisis de conductividad eléctrica

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

En conjunto con el cálculo de la transmitancia eléctrica, se aplica una verificación visual de la capacidad conductora de la muestra al acoplar cada una a un circuito de iluminación simple. el cual consta de una fuente de poder, cables conductores, polianilina como resistencia y una bombilla, siguiendo el siguiente esquema:



**Figura 6 – 3.** Circuito de iluminación simple

**Realizado por:** Hübscher, J. 1994

De acuerdo a la iluminación generada por las muestras de polianilina dopada se establecen 3 rangos:

- Baja iluminación
- Iluminación Media
- Alta Iluminación

**Tabla 7 - 3:** Observación de iluminación generado por la polianilina dopada

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

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

### 3.5 Operaciones complementarias para la obtención de polianilina dopada con ácido

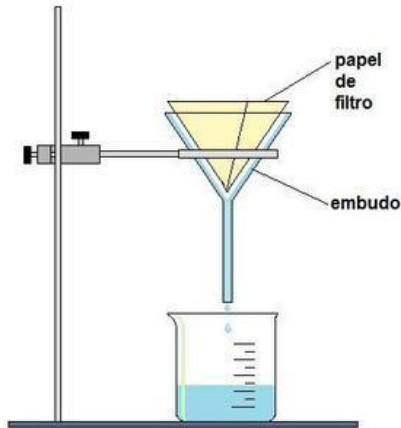
Una vez determinado mediante experimentación las condiciones ideales en las que la polianilina presenta mayor conducción, se procede con el diseño de proceso el cual abarca:

- Determinación de las variables de proceso
- Cálculos de Ingeniería
- Balance de Masa
- Balance de energía

Sintetizada la polianilina dopada con ácido, esta debe pasar por una serie de operaciones complementarias en las cuales se elimina las fases sólida y líquida de la mezcla (filtración) y la eliminación del agua del producto filtrado (secado).

#### 3.5.1 Filtrado

“La filtración es una operación unitaria cuya finalidad es la separación de un sólido insoluble que está presente en una suspensión sólido – líquido, haciendo pasar dicha suspensión a través de una membrana porosa que retiene las partículas sólidas” (Ibarz RibasBarbosa-Cánovas 2011, pp. 203-207). Para los ensayos a nivel de laboratorio posterior al proceso de síntesis de la polianilina dopada, las muestras pasan por un proceso de filtrado a través de papel filtro estándar de laboratorio de 10 µm, representado por el siguiente esquema.



**Figura 7 – 3.** Esquema del proceso de filtración

Realizado por: Ramírez, R. 2017

El proceso de filtración permite separar la fase acuosa de la mezcla, siendo retenida en la torta la polianilina dopada con ácido y el filtrado corresponde a agua de residuo que posteriormente se caracteriza.

Para determinar la cantidad de polianilina retenida por el filtro se aplica la siguiente fórmula

$$m_{polianilina} = m_2 - m_1 \quad \text{Ec 4-3}$$

Donde:

$m_{polianilina}$  = masa de polianilina dopada retenida por el filtro (g)

$m_2$  = masa de papel filtro después de la filtración (g)

$m_3$  = masa de papel filtro antes del proceso de filtración

La eficiencia del proceso de filtración se calcula como el cociente entre masa retenida y masa de entrada.

$$n_{filtrado} = \frac{m_{retenida}}{m_{entrada}} \times 100 \quad \text{Ec 5-3}$$

Donde:

$n_{filtrado}$  = eficiencia del filtrado

$m_{retenida}$  = masa retenida por el filtro (g)

$m_{\text{entrada}}$  = masa reactante utilizada (g)

### 3.5.1.1 Caracterización de efluentes filtrados

La porción líquida que atraviesa el filtro en la operación de filtración constituye la fuente de desecho más importante dado que esta puede arrastrar ácido clorhídrico en exceso, dicromato de potasio en exceso y anilina sin reaccionar, por lo que una caracterización básica de este efluente es requerida para potenciales investigaciones de tratamiento dentro del proceso de obtención. Los parámetros a analizar son:

- pH del efluente de filtración
- Conductividad eléctrica

Medición de pH y conductividad de efluentes filtrados:

Para la medición de pH y conductividad se utiliza un medidor multiparámetro marca OAKTON 700, el cual bajo especificaciones del fabricante presenta las siguientes características.

**Tabla 8 - 3:** Especificaciones Técnicas OAKTON 700

Modo	pH	Voltaje (mV)	Temperatura (°C)
Rango	-2 a 16	± 2000	0 a 100
Resolución	0,01	0,1 hasta ± 199,9 y 1 > 199,9	0,1
Exactitud	± 0,01	± 0,02 hasta ± 199,9 y ±2 m > 199,9	± 0,3
Calibración	4, 7 y 10	Offset hasta ± 150	Offset de 0,1 a 5

Fuente: OAKTON, 2010

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

### 3.5.1.2 Secado

Es considerada una operación unitaria de separación en la cual se busca eliminar un solvente (agua), de un soluto (polianilina) para obtener un producto sólido, homogéneo y estable.

El armado de una curva de secado implica la toma de datos de peso de muestra durante el tiempo requerido para que el peso de la muestra se mantenga constante por lo que, para las 3 muestras analizadas,  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  se toman datos en intervalos de 30 minutos.

**Tabla 9 – 3:** Datos de secado de polianilina

Tiempo (h)	Masa X <sub>1</sub> (g)	Masa X <sub>2</sub> (g)	Masa X <sub>3</sub> (g)
t <sub>1</sub>			
t <sub>2</sub>			
t <sub>3</sub>			
t <sub>4</sub>			
t <sub>n</sub>			

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Miguel, 2020

### 3.5.2 Establecimiento de las variables de proceso

Una variable de proceso es definida como una condición dentro del proceso de producción que afecta directamente a la calidad del producto final y por lo tanto debe ser controlada a lo largo de todo el proceso.

Amaia Buitrón e Issa Katime en su artículo científico “Cinética de polimerización de sistemas bicomponentes” afirman la tendencia de que las reacciones de polimerización analizadas tienden a ser de primer orden (Butron, A.; Katimme, I. 2004, pp. 130). No existen disponibles estudios enfocados a la cinética de reacción de la polimerización de anilina debido a la generación de intermedios reactivos difíciles de cuantificar, por lo que el establecimiento del tiempo será arbitrario y basado en cambios evidenciables dentro del reactor como la presencia de sólido verde oscuro (esmeraldina) y aumento de la viscosidad del medio.

Para la síntesis de polianilina dopada con ácido las variables de proceso de interés son:

**Tabla 10 - 3:** Variables de proceso

Variable	Rango o valor
T <sub>reactor</sub> (K)	
pH	
Temperatura de secado (K)	

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

### 3.5.3 Cálculos de Ingeniería

El reactor utilizado es de tipo Batch o por lotes al cual se acopla un sistema de agitación, sistema de refrigeración, dosificación de ácido clorhídrico y un sistema de control con retroalimentación para el pH.



**Figura 8 – 3.** Esquema de un Reactor Batch

Realizado por: bioingeniería.org 2019

#### 3.5.3.1 Cálculo de la altura del reactor

Para un reactor de volumen  $V_c$  ( $m^3$ ) cuya base tiene un diámetro  $D_i$  (m) la altura se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$h_i = \frac{4 \times V_c}{\pi \times D_i^2} \quad \text{Ec. 3-5}$$

Donde:

$h_i$  = altura del reactor (m)

$V_c$  = volumen de diseño del reactor ( $m^3$ )

$D_i$  = diámetro de la base del reactor (m)

##### 3.5.3.1.1 Determinación del factor de seguridad

El factor de seguridad dentro de los diseños de ingeniería garantiza la operación óptima del equipo a construir, para el diseño del reactor se toma como referencia la Norma API 2350 “Protección contra derrames en instalaciones de almacenamiento de petróleo” dado que la anilina es un derivado del petróleo. En esta norma se establece que, cualquier tanque estará cargado al 80% de su capacidad y su factor de seguridad será del 20% del volumen total, para determinar el volumen total del reactor considerando el factor de seguridad se usa la siguiente relación:

$$V_R = V_c \times (1,2) \text{ Ec. 3-6}$$

Donde:

$V_R$  = Volumen real del reactor ( $m^3$ )

$V_c$  = Volumen de diseño del reactor ( $m^3$ )

Al aumentar el volumen del reactor se modificará también su altura.

$$h_{iR} = \frac{4 \times V_R}{\pi \times D_i^2} \text{ Ec. 3-7}$$

Donde:

$h_{iR}$  = altura real del reactor (m)

$V_R$  = Volumen real del reactor ( $m^3$ )

$D_i$  = diámetro de la base del reactor (m)

### 3.5.3.2 *Diseño del sistema de agitación*

El reactor para la obtención de polianilina dopada con ácido requiere la implementación de un sistema de agitación que permita: un contacto adecuado entre los reactivos, favorecer la transferencia de calor entre el sistema de refrigeración y el medio de reacción, y reducir los puntos muertos dentro del sistema. Dependiendo de la viscosidad del líquido a agitar, la reacción inicia dentro de un medio no viscoso, pero a medida que esta avanza la viscosidad va aumentando proporcionalmente a la aparición de polianilina,

VALIENTE BARDERAS, ANTONIO & NORIEGA BERNECHEA, JAIME, 1993, Manual del ingeniero químico. 2. México: Limusa, establecen las consideraciones de diseño para sistemas de agitación en función de las dimensiones del tanque y la viscosidad del fluido a agitar.

**Tabla 11 - 3:** Parámetros de selección de un sistema de agitación

			Relaciones		
Servicio	Impulsor	Rango	Diámetro tanque a diámetro del impulsor	Altura de tanque y relación de diámetros	Impulsores y posición de éstos

Aplicaciones con alta viscosidad	Turbina	100%	1,5:1 hasta 2,5:1	1:2 hasta 2:1	Sencillos o múltiples
	Propela Paleta	5% De 75 a 100%			
	Viscosidad	Hasta 10000 cps			
Transferencia de calor	Turbina	100%	Relacionado con otros servicios	Depende de otros servicios que se lleve a cabo	Simple o múltiple. Impulsor opuesto a la superficie
	Propela Paleta	5% 25%			
	Volumen por carga	Hasta 50 m <sup>3</sup>			
Mezclado	Turbina	50%	3:1 hasta 6:1	Ilimitada	Sencillos o múltiples
	Propela Paleta	100% 15%			
	Volumen del tanque	Hasta 500 m <sup>3</sup>			
Reacciones en solución (líquidos miscibles)	Turbina	100%	2,5:1 hasta 3,5:1	1:1 hasta 3:1	Sencillos o múltiples
	Propela	50%			
	Paleta	5%			
	Volumen por carga	Hasta 50 m <sup>3</sup>			

Fuente: Valiente BarderasNoriega Bernechea, 1993

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

A partir de las referencias establecidas se calcula los parámetros de diseño como: diámetro del agitador, altura de agitado, altura óptima de mezclado y medidas del agitador

Para determinar el diámetro del agitador

$$\frac{D_A}{D_T} = cte \text{ Ec. 3-6}$$

Donde:

$D_A$  = Diámetro del agitador (m)

$D_T$  = Diámetro del tanque (m)

La altura a la que deberá colocarse el agitador

$$\frac{h_A}{D_T} = cte \text{ Ec. 3-7}$$

Donde:

$h_A$  = altura del agitador (m)



$D_T$  = Diámetro del tanque (m)

Para el cálculo de la altura óptima de mezclado

$$\frac{h_{\text{liquido}}}{D_T} = cte \text{ Ec. 3-8}$$

Donde:

$h_{\text{liquido}}$  = Altura óptima de mezclado (m)

$D_T$  = Diámetro del tanque (m)

### 3.5.3.3 *Diseño del sistema de refrigeración*

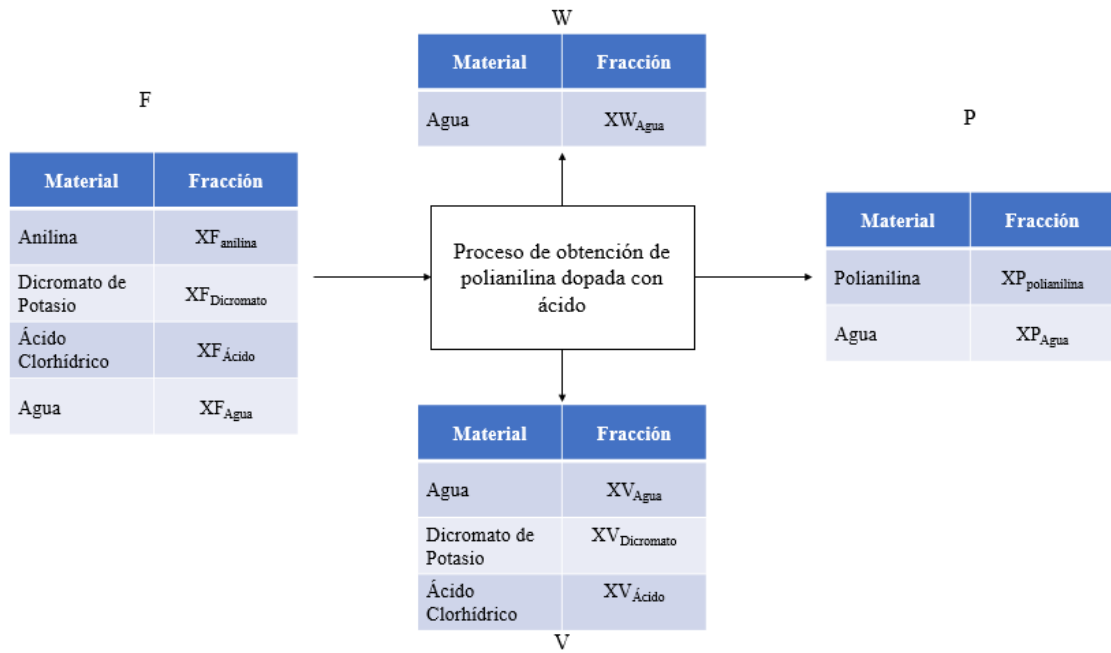
La polimerización de anilina es una reacción exotérmica por lo que, para asegurar una temperatura que se ajuste a los parámetros establecidos se acopla un sistema de refrigeración.

El tipo de intercambiador de calor a utilizar depende del volumen del reactor, la temperatura a alcanzar, propiedades fisicoquímicas del refrigerante y del fluido a enfriar.

### 3.5.3.4 *Balance de masa del proceso*

El balance del proceso global puede se representa esquemáticamente, considerando todas las entradas y salidas de la siguiente forma.

Para 1 kg de mezcla reactiva:



**Figura 9 – 3.** Balance de masa Global del proceso

**Realizado por:** Guerrero, M. 2020

Donde:

F: Alimentación del proceso (kg)

$X_{F_{Anilina}}$  = Fracción de anilina en la alimentación

$X_{F_{Dicromato}}$  = Fracción de dicromato de potasio en la alimentación

$X_{F_{Ácido}}$  = Fracción de ácido clorhídrico en la alimentación

$X_{F_{Agua}}$  = Fracción de agua en la alimentación

P: Producto terminado (kg)

$X_{P_{polianilina}}$  = Fracción de polianilina en el producto terminado

$X_{P_{Agua}}$  = Fracción de agua en el producto terminado

W: Agua evaporada en el secado (kg)

$X_W$  = Fracción de agua evaporada en el secado

V: Filtrado (kg)

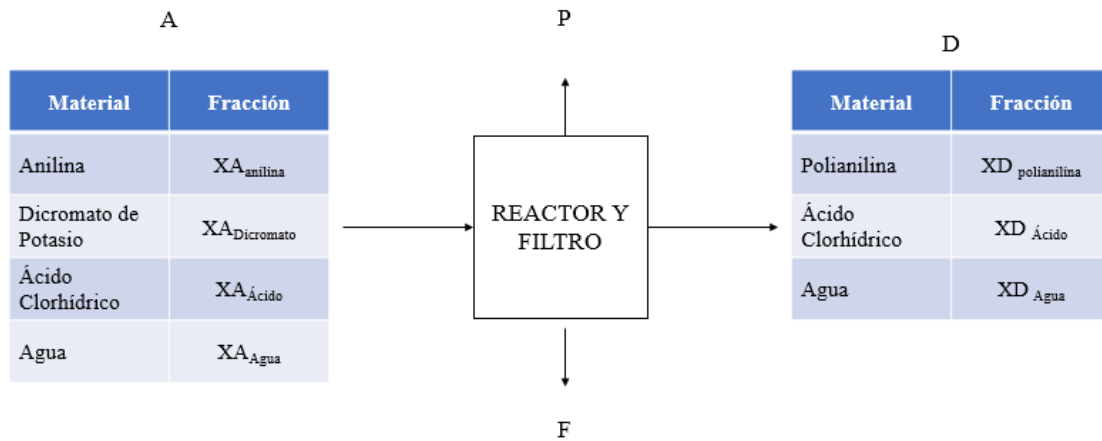
$X_{V_{Dicromato}}$  = Fracción de dicromato en el filtrado

$X_{V_{Ácido}}$  = Fracción de ácido clorhídrico en el filtrado

$X_{V_{Agua}}$  = Fracción de agua en el filtrado

### 3.5.3.4.1 Balance de masa para el reactor

El balance de masa del reactor involucra la conversión de la anilina en polianilina para su posterior dopado obteniendo cloruro de esmeraldina.



**Figura 10 – 3.** Balance de masa para reactor y filtro

Realizado por: Guerrero, M. 2020

Donde:

A = Alimentación (kg)

F= Porción filtrada (kg)

P = Pérdidas (kg)

D = Producto Filtrado (kg)

$X_{A_{anilina}}$  = Fracción de anilina en la alimentación

$X_{A_{agua}}$  = Fracción de agua en la alimentación

$X_{A_{dicromato\ de\ potasio}}$  = Fracción de dicromato de potasio en la alimentación

$X_{A_{ácido\ clorhídrico}}$  = Fracción de ácido clorhídrico en la alimentación

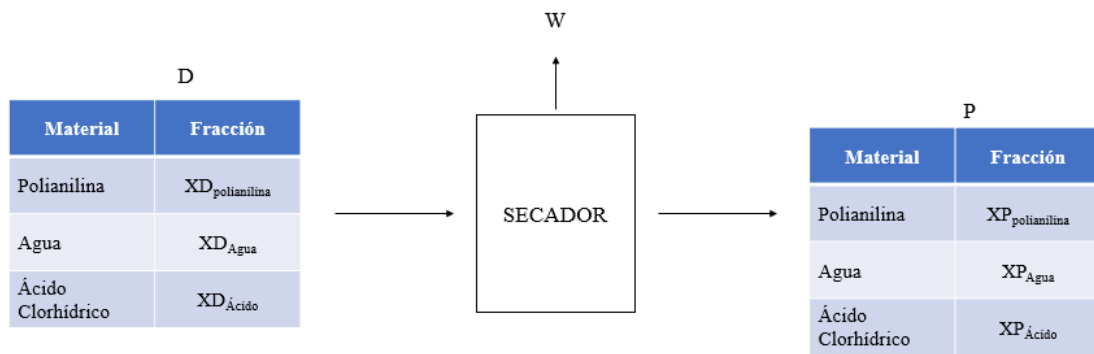
$X_{D_{polianilina}}$  = Fracción de anilina en el producto filtrado

$X_{D_{agua}}$  = Fracción de agua en el producto filtrado

$X_{D_{ácido\ clorhídrico}}$  = Fracción de ácido clorhídrico en el producto filtrado

### 3.5.3.4.2 Balance de masa para el secado

Una vez filtrada la polianilina todavía tiene un contenido de agua que mediante un proceso de secado es disminuido a niveles que no afecten su homogeneidad y estabilidad.



**Figura 11 – 3.** Balance de masa para el secador

**Realizado por:** Guerrero, M. 2020

Donde:

D= Producto Filtrado (kg)

W = agua evaporada (kg)

P = Producto terminado (kg)

$XD_{polianilina}$  = Fracción de polianilina en el producto filtrado

$XD_{agua}$  = Fracción de agua en el producto filtrado

$XD_{ácido\ clorhídrico}$  = Fracción de ácido clorhídrico en el producto filtrado

$XP_{polianilina}$  = Fracción de anilina en el producto filtrado

$XP_{agua}$  = Fracción de agua en el producto filtrado

$XP_{ácido\ clorhídrico}$  = Fracción de ácido clorhídrico en el producto filtrado

### 3.5.3.5 Cálculos de Ingeniería

En el proceso para la obtención de polianilina dopada, los subprocesos en los que es requerido el balance de energía son: enfriamiento del reactor, debido a que la reacción inicia a temperatura ambiente, la naturaleza exotérmica de la reacción, y en el secado, para determinar la cantidad de combustible requerido para reducir la humedad del producto.

### 3.5.3.5.1 Diseño del sistema de refrigeración

El sistema de refrigeración es de tipo serpentín y el fluido refrigerante es agua.

Para el diseño del sistema se utilizan los siguientes datos:

**Tabla 12 - 3:** Datos para el diseño del sistema de refrigeración

Parámetro	Valor
Diámetro interior de la sección establecida (DCI) (m)	
Diámetro externo de la sección establecida (DCE) (m)	
Diámetro interno del serpentín (DSI) (m)	
Diámetro externo del serpentín (DSE) (m)	
Diámetro promedio del reactor (DCP) (m)	

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

A partir de los datos establecidos se procederá a determinar el paso (p) del sistema:

$$p = 1,5 \times D_{SE} \text{ Ec 3-10}$$

Donde:

p = paso (m)

$D_{SE}$  = Diámetro externo del serpentín (m)

El diámetro interno de hélice del sistema de refrigeración se calcula con la siguiente ecuación:

$$D_{HI} = D_{CI} + D_{SE} \text{ Ec 3-11}$$

Donde:

$D_{HI}$  = Diámetro interno del sistema (m)

$D_{CI}$  = Diámetro interior de la sección establecida (m)

$D_{SE}$  = Diámetro externo del serpentín (m)

Para el cálculo del diámetro externo del sistema de refrigeración la relación establecida es:

$$D_{HE} = D_{CI} + 3D_{SE} \text{ Ec 3-12}$$

Donde:

$D_{HE}$  = Diámetro externo del sistema (m)

$D_{CI}$  = Diámetro interior de la sección establecida (m)

$D_{SE}$  = Diámetro externo del serpentín (m)

A partir de estos datos se puede calcular la longitud de tubería necesario, estableciendo arbitrariamente el número de vueltas.

$$L_{Sep} = V \times \sqrt{\frac{2\pi D_{CP}}{2}} + p^2 \quad \text{Ec 3-13}$$

Donde:

$L_{Sep}$  = Longitud del serpentín (m)

$V$  = vueltas teóricas

$D_{CP}$  = Diámetro promedio del reactor (m)

$p$  = paso (m)

Al conocer la longitud requerida de tubería se calculará el volumen que ocupará

$$V_s = \frac{D_{SE}^2 \times \pi \times L_{Sep}}{4} \quad \text{Ec 3-14}$$

Donde:

$V_s$  = Volumen del serpentín ( $m^3$ )

$D_{SE}$  = Diámetro externo del serpentín (m)

$L_{Sep}$  = Longitud del serpentín (L)

El ánulo es la zona que existente entre el reactor y el serpentín y su volumen puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$V_A = \frac{\pi}{4} \times (D_{CE}^2 - D_{CI}^2) \times p \quad \text{Ec 3-15}$$

Donde:

$V_A$  = Volumen de ánulo ( $m^3$ )

$D_{CE}$  = Diámetro exterior de la sección establecida (m)

$D_{CI}$  = Diámetro interno de la sección establecida (m)

$p$  = paso (m)

El volumen disponible por el fluido para interactuar por el ánulo.

$$V_F = V_A - V_S \text{ Ec 3-16}$$

Donde:

$V_F$  = Volumen del fluido ( $m^3$ )

$V_A$  = Volumen del ánulo ( $m^3$ )

$V_S$  = Volumen del serpentín ( $m^3$ )

Finalmente, el área del serpentín puede calcularse:

$$A_S = \frac{\pi}{4} \times D_{SI} \times L_{Sep} \text{ Ec 3-17}$$

Donde:

$A_s$  = Área del serpentín ( $m^2$ )

$D_{SI}$  = Diámetro interno del serpentín (m)

$L_{Sep}$  = Longitud del serpentín (m)

#### 3.5.3.5.2 Balance de energía para el sistema de refrigeración

El balance de energía para el sistema de refrigeración abarca la determinación del flujo másico de refrigerante necesario para alcanzar el rango de temperatura deseado y, la determinación de las pérdidas de calor en el reactor.

$$Q_p = U \times A \times \Delta T \quad \text{Ec 3-18}$$

Donde:

$Q_p$  = Calor perdido (W)

$U$  = Coeficiente global de transferencia de calor ( $W/m^2 \text{ } ^\circ C$ )

$A$  = Área de transferencia de calor ( $m^2$ )

$\Delta T$  = Diferencia de temperatura ( $^\circ C$ )

Para el cálculo del coeficiente global de transferencia de calor la fórmula a ocupar es:

$$U = \frac{1}{R} \text{ Ec 3-19}$$

Donde:

$U$  = Coeficiente global de transferencia de calor ( $W/m^2 \text{ } ^\circ C$ )

R = Resistencia a la transferencia de calor (depende del mecanismo)

Conocido el calor perdido por los distintos mecanismos el sistema de refrigeración debe ser capaz de retirar esta cantidad junto con el calor generado por la reacción y el calor requerido para enfriar el sistema:

$$Q_E = m_R \times C_{PR} \times \Delta T + H_R + Q_P \quad \text{Ec 3-20}$$

$Q_E$  = Calor requerido para enfriar el sistema (W)

$m_R$  = Masa de reactivos (kg)

$C_{PR}$  = Capacidad calorífica de los reactivos (kJ/kg K)

$\Delta T$  = Variación de temperatura (°C)

$H_R$  = Calor de reacción (kJ)

$Q_P$  = Calor Perdido (W)

Para determinar el flujo másico de agua de refrigeración se utiliza el calor cedido por el agua.

$$Q_E = m_{agua} \times C_{p_{agua}} \times \Delta T \quad \text{Ec 3-21}$$

Donde:

$Q_E$  = Calor requerido para enfriar el sistema (W)

$m_{agua}$  = Flujo másico de agua (kg/s)

$C_{p_{agua}}$  = Calor específico del agua (kJ/kg °C)

#### 3.5.3.5.3 Balance de energía para el secado

El balance de energía en el proceso de secado permite estimar la cantidad de combustible utilizado para llevar el agua contenida en la muestra a su punto de ebullición y posteriormente el calor necesario para toda la masa de agua.

$$Q_C = Q_{H_2O}$$

$$m_c \times PCS = m_{H_2O} \times C_{p_{H_2O}} \times \Delta T + m_{H_2O} \times h_{vap} \quad \text{Ec 3-22}$$

Donde:

$m_c$  = masa de combustible (kg)



## CAPITULO IV

### 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Caracterización de la materia prima

##### 4.1.1 Caracterización de la anilina

###### 4.1.1.1 Análisis de las propiedades físicas de la anilina

Para el lote Nro 3584 X51472 de anilina marca Mallinckrodt AR grado reactivo en su presentación de 500 ml determinaron los siguientes parámetros físicos

**Tabla 1 - 4:** Propiedades físicas de la anilina

Parámetro	Valor
Color (uc)	APHA 180
Residuo tras ignición (%)	0,003
Temperatura Flash (K)	343

**Fuente:** Mallinckrodt, 2018

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

###### 4.1.1.2 Determinación de la densidad de la anilina

Para la medición de la densidad de la anilina por el método del picnómetro se realizaron 3 ensayos para 3 muestras de anilina.

**Tabla 2 - 4:** Datos para la determinación de la densidad de anilina

Volumen del picnómetro (ml)	Muestra	Masa del picnómetro vacío $m_1$ (g)	Masa del picnómetro lleno $m_2$ (g)
10	$m_1$	15,06	25,27
	$m_2$	15,06	25,26
	$m_3$	15,06	25,26
	Promedio	15,06	25,26

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

$$m_s = m_2 - m_1$$

$$m_s = 25,26 - 15,06$$

$$m_s = 10,2g$$

**Donde:**

$m_s$  = masa sustancia (g)

$m_2$  = masa del picnómetro lleno (g)

$m_1$  = masa del picnómetro vacío (g)

Cálculo de la densidad:

$$d_s = \frac{m_s}{v_p}$$

$$d_s = \frac{10,210}{10}$$

$$d_s = 1,02 \text{ g/ml}$$

**Donde:**

$d_s$  = densidad de la anilina en g/ml

$m_s$  = masa de la sustancia (g)

$v_p$  = volumen del picnómetro en (ml)

Acorde a los datos obtenidos la anilina Mallinckrodt AR grado reactivo presentó una densidad de 1,02 g/ml a 25 °C lo cual, se confirmó en distintas fuentes bibliográficas tales como el libro "Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales" escrito por Antony Collieu y Derek Powney en el que establece que la densidad de la anilina a 25 °C es de 1,023 g/ml por lo que el resultado

obtenido experimentalmente presentó consistencia con experiencias generadas por otros investigadores.

#### 4.1.1.3 Análisis Químico de la Anilina

Para el lote Nro 3584 X51472 de anilina marca Mallinckrodt AR grado reactivo en su presentación de 500 ml se establecieron los siguientes parámetros físicos.

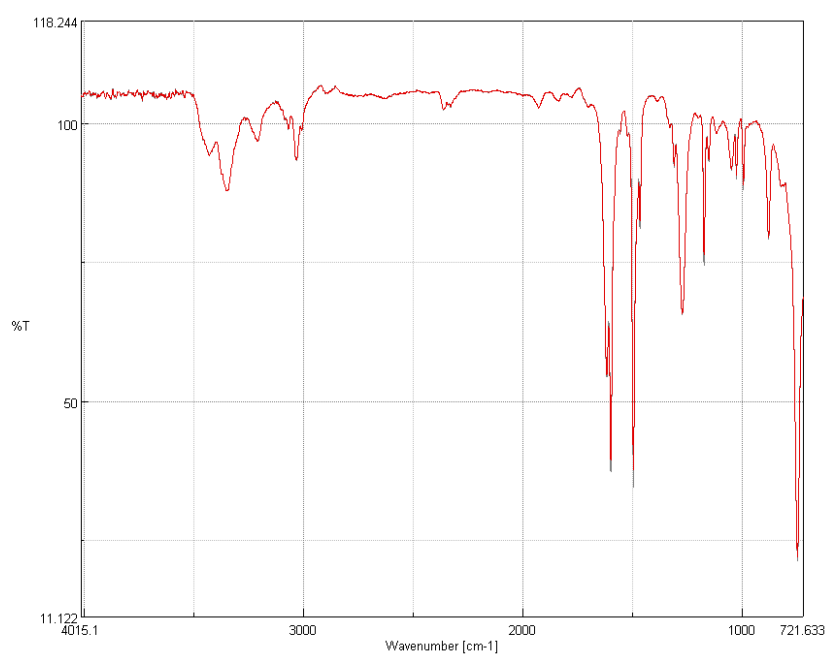
**Tabla 3 - 4:** Propiedades Químicas de la Anilina

Parámetro	Valor
Presencia de clorobenceno (%)	< 0,01
Presencia de Hidrocarburos	No detectable
Presencia de Nitrobeneno	No detectable

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Las variables de calidad que se establecieron y analizaron por la casa Mallinckrodt para el lote Nro 3584 X51472 están dentro de los rangos aceptables y fueron aprobados por el Gerente de control de calidad Mark Featherston.

#### 4.1.1.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR



**Gráfico 1 – 4.** Espectro Infrarrojo para anilina marca Mallinckrodt AR grado reactivo

**Realizado por:** Miguel, G. 2020

**Tabla 4 - 4:** Números de onda para la muestra de anilina

Número de onda[cm <sup>-1</sup> ]	%T
3420,22	33.7362
3340,12	28.7584
3033,48	93.2607
1617,02	54.8315
1595,81	53.6487
1496,49	35.0441
1465,63	81.686
1267,97	68.3639
1173,47	75.1014
1153,22	92.9685
1049,09	91.4311
1027,87	90.2244
991,232	93.7819
871,667	89.5024
752,102	25.7144
689,427	22.9814

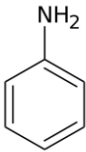
**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Mediante la comparación entre los picos característicos de la anilina y los obtenidos mediante el análisis de espectrofotometría, se obtuvo.

Basado en los picos característicos que presentan los distintos grupos funcionales presentes en la molécula de anilina, un espectro infrarrojo por transformadas de Fourier deberá presentar:

- Pico a 3000 cm<sup>-1</sup> debido al enlace entre un carbono con doble enlace y un hidrógeno.
- Pico entre 1600 y 1450 cm<sup>-1</sup> generado por el doble enlace C=C.
- Debido a que la anilina es un compuesto aromático monosustituido, deberá presentar un pico entre 770 y 730 cm<sup>-1</sup>.
- NH<sub>2</sub> tendrá dos bandas representativas entre 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup>
- El enlace C-N generará una banda entre 1000 y 1350 cm<sup>-1</sup>
-

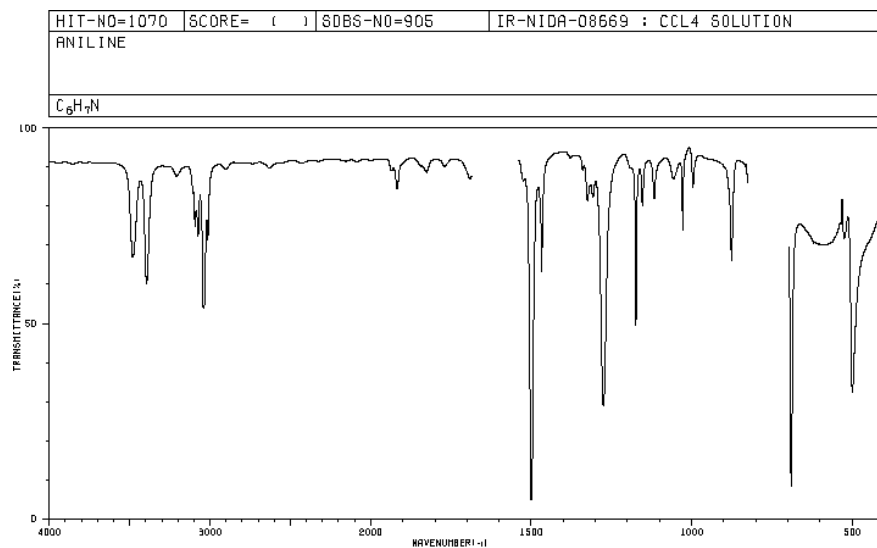
**Tabla 5 - 4:** Comparación entre picos esperados y obtenidos

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

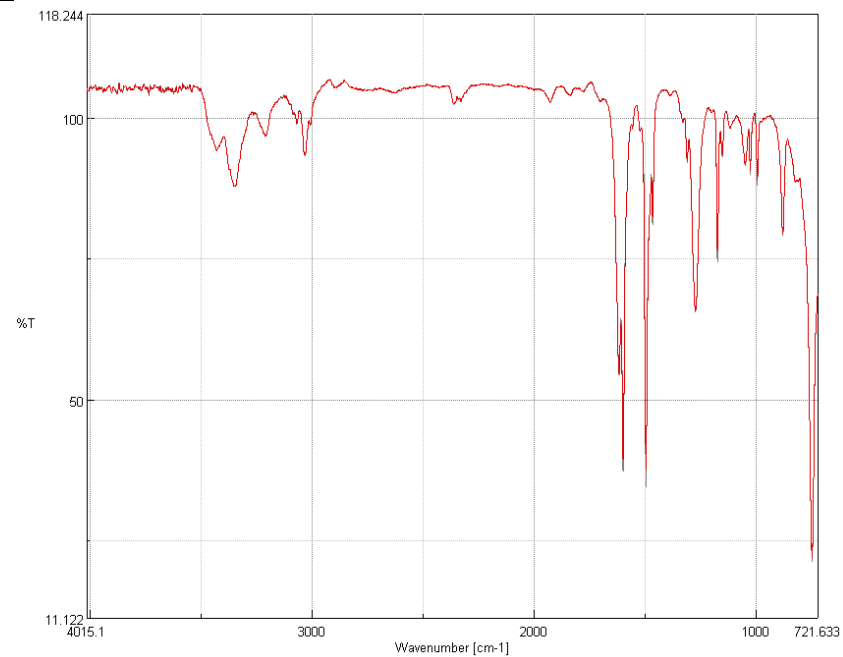
Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

Debido a que la anilina tiene un amplio uso como colorante a nivel industrial existen espectros infrarrojos que se utilizaron como referencia, en la página AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS se encontró un espectro de anilina que se usó para la comparación.

Espectro de AIST Espectral Database



Espectro obtenido



**Gráfico 2 – 4:** Comparación entre el espectro disponible AIST y el espectro obtenido

Realizado por: Miguel, G. 2020

De esta forma se corroboró que la materia prima a utilizar corresponde a anilina al presentar los picos característicos de este compuesto respaldado en bases de datos externas y al número de onda correspondiente, con lo que es posible afirmar que basado en la identificación y el análisis de las variables de calidad definidas la materia prima utilizada corresponde a anilina de grado reactivo.

#### 4.1.2 Caracterización del ácido clorhídrico

##### 4.1.2.1 Determinación de la densidad del ácido clorhídrico

Para la determinación de la densidad del ácido clorhídrico se usó el método del picnómetro para 3 muestras, obteniendo los siguientes resultados.

**Tabla 6 – 4:** Datos para la determinación de la densidad del ácido clorhídrico

Volumen del picnómetro (ml)	Muestra	Masa del picnómetro vacío $m_1$ (g)	Masa del picnómetro lleno $m_2$ (g)
10	$m_1$	15,06	27,1
	$m_2$	15,06	26,3
	$m_3$	15,06	26,9
	Promedio	15,06	26,76

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

$$m_s = m_2 - m_1$$

$$m_s = 26,76 - 15,06$$

$$m_s = 11,7g$$

**Donde:**

$m_s$  = masa sustancia (g)

$m_2$  = masa del picnómetro lleno (g)

$m_1$  = masa del picnómetro vacío (g)

Cálculo de la densidad:

$$d_p = \frac{m_s}{v_p}$$

$$d = \frac{11,7}{10}$$

$$d = 1,17 \text{ g/ml}$$

**Donde:**

$d$  = densidad del ácido clorhídrico en g/ml

$m_s$  = masa de la sustancia (g)

$v_p$  = volumen del picnómetro en (ml)

Las presentaciones usuales del ácido clorhídrico son de 37% m/v y 10% m/v, los cuales difieren en su densidad, siendo estas:

- Para ácido clorhídrico 37% m/v 1,19 g/ml
- Para ácido clorhídrico 10% m/v 1,050 g/ml

El valor de densidad obtenido se ajustó al rango proporcionado por los distribuidores de ácido clorhídrico, concordando también con el envase utilizado el cuál marcó que la presentación de ácido clorhídrico es de 37% m/v que fue comprobado mediante el análisis de la concentración.

#### **4.1.3 Caracterización del Dicromato de Potasio**

Las variables reportadas por el departamento de calidad de Sigma Aldrich se encontraron dentro de los parámetros recomendados por lo que el Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) se consideró de grado reactivo y útil para su uso en investigación.

### **4.2 Establecimiento de las condiciones de reacción**

#### **4.2.1 Determinación de la relación Estequiométrica Monómero – Oxidante**

##### **4.2.1.1 Resultados para relación estequiométrica Monómero Oxidante**



**Tabla 7 - 4:** Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 1:1

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

- Densidad anilina 1,02 g/ml
- Peso molecular de la anilina 93,13 g/mol
- Peso molecular del dicromato de potasio K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 294,185 g/mol

**Tabla 8 - 4:** Dosificación de oxidante para una relación estequiométrica 2:1

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

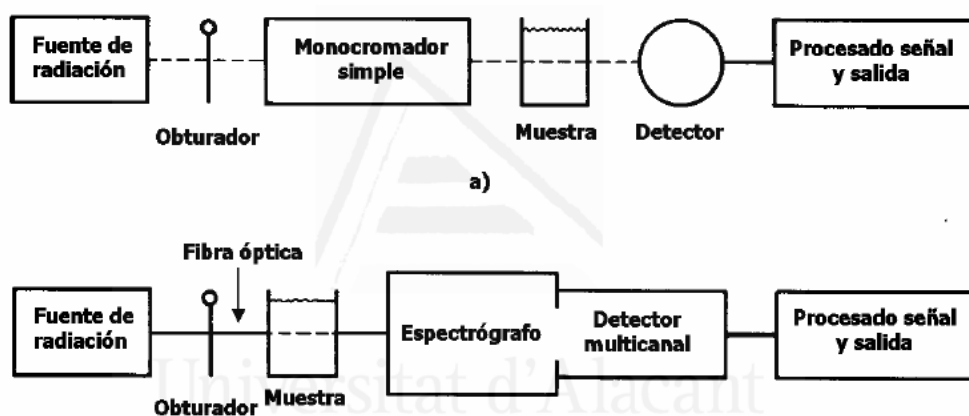
**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

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

La identificación del producto obtenido mediante observación de su color se basó en las experiencias generadas por Joaquín Arias Padilla en su tesis Doctoral titulada “Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis” publicada por la Universidad de Alicante, en la cual analizó la naturaleza cromófora de las 3 formas posibles de polianilina.

Cualquier compuesto que presente una coloración determinada presentará un cambio en su intensidad y longitud de onda. “Los cambios hacia longitudes de onda superiores se denominan batocrómicos, mientras que en el sentido opuesto se conocen como hipsocrómicos. El incremento de intensidad de una banda se denomina efecto hipercrómico mientras que la disminución se denomina efecto hipocrómico. Ejemplos de estos grupos son -OH, -Br y -NH<sub>2</sub>. De forma general tienen al menos un par de electrones n que interaccionan para reducir la energía del orbital pi del cromóforo.” (Arias 2007).

La metodología aplicada en el trabajo de investigación citado abarcó el acoplamiento de un espectrofotómetro Shimadzu UV 2401 de monocromador simple junto con un espectrofotómetro Avantes 2000 con lámpara de halógenos y deuterio. El diagrama del equipo utilizado es:



**Figura 1 – 4.** Diagrama de bloques de los espectrofotómetros utilizados

Realizado por: Árias, J. 2007

De esta forma se obtuvo por vía electroquímica un sólido verde depositado en la superficie del cátodo identificado como esmeraldina sal en concordancia con descripciones generadas por

autores como Firtzche y Letheby en 1882 en los estudios de los procesos de oxidación de anilina en ácidos.

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

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

#### 4.2.2 Determinación del pH de la reacción

**Tabla 9 - 4:** Ensayos para la determinación del pH de reacción

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

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

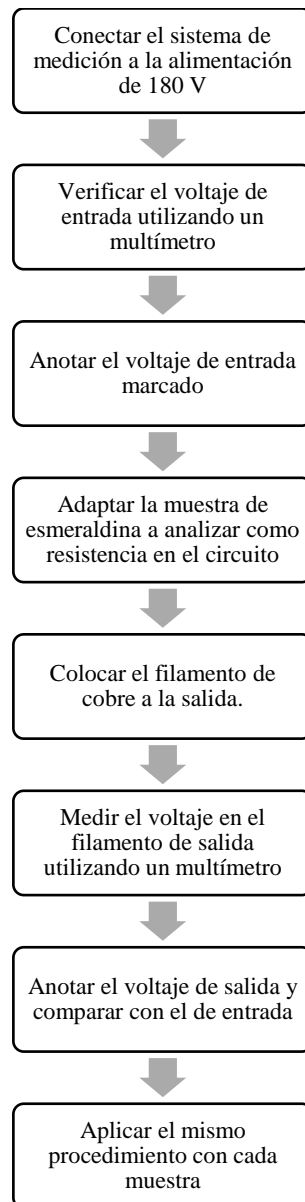
Los resultados obtenidos en el análisis del pH del medio de reacción mantuvieron concordancia con los resultados obtenidos en la dosificación de oxidante con estequiometría de reacción 2:1 monómero – oxidante. Solo las muestras positivas para esmeraldina base se sometieron al proceso de dopaje con ácido clorhídrico. Al aplicar este procedimiento, todas las muestras correspondientes a dosificación de 25%, 50% y una de las muestras al 75% dieron positivo para la identificación de esmeraldina sal. La identificación positiva registrada en la muestra de 75% se asoció a la viscosidad de la muestra que generó zonas de baja concentración de esmeraldina base que al entrar en contacto con el ácido clorhídrico generaron la esmeraldina sal, la consideración de la viscosidad del medio fue crucial para el posterior diseño del reactor.

### **4.3 Medición de la conductividad resultante**

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

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

La toma de muestras se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:



**Figura 2 – 4.** Diagrama de Flujo para la medición de conductividad

Realizado por: Guerrero, M. 2020

**Tabla 10 - 4:** Medición de conductividad en las muestras de polianilina

Dosificación de oxidante (%)	Muestra	pH	Voltaje de entrada (V)	Voltaje de salida (V)	Porcentaje de transmitancia eléctrica (%)
25	X <sub>1</sub>	0,33	180	70	38,88
	X <sub>2</sub>	0,57	180	65	36,11
	X <sub>3</sub>	0,40	180	63	35
50	X <sub>1</sub>	0,51	180	91	50,55
	X <sub>2</sub>	0,53	180	98	54,44

	X <sub>3</sub>	0,66	180	95	52,77
75	X <sub>1</sub>	0,63	180	87	48,33
	X <sub>2</sub>	0,77	180	79	43,88
	X <sub>3</sub>	0,56	180	81	45
100	X <sub>1</sub>	0,20	180	56	31,11
	X <sub>2</sub>	0,35	180	56	31,11
	X <sub>3</sub>	0,40	180	53	29,44

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

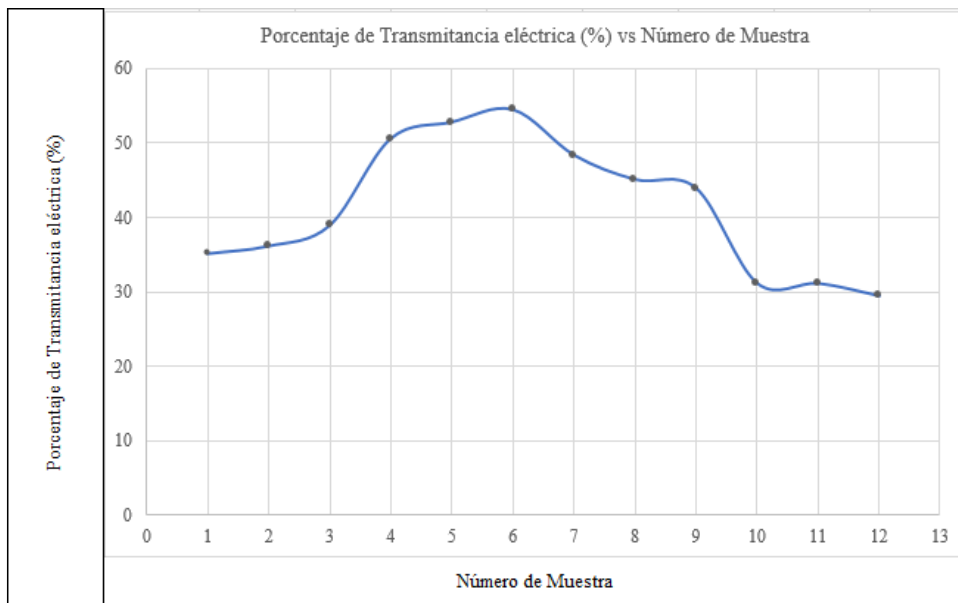
Para la representación gráfica de la medición de conductividad se utilizó una gráfica número de muestra vs % Transmitancia eléctrica, las muestras fueron etiquetadas del 1 al 12 para un análisis más sencillo. Las primeras 3 muestras fueron aquellas correspondientes a la dosificación de oxidante de 25%,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

**Tabla 11 - 4:** Datos número de muestra en función de transmitancia eléctrica

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Sebastian, 2020

La gráfica resultante es



**Gráfico 3 – 4:** Transmitancia Eléctrica vs Número de muestra

Realizado por: Miguel, G. 2020

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

**Tabla 12 - 4:** Prueba de iluminación

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

Realizado por: Guerrero Medrano, Sebastian, 2020



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

La última condición para la síntesis de polianilina dopada con ácido fue la “temperatura”, la cual se estableció en un rango de 273 a 283 K con el fin de garantizar un acoplamiento lineal del polímero, regular su velocidad de formación y evitar la degradación oxidativa del polímero resultante. “La temperatura a la cual se lleva a cabo una reacción de polimerización tiene efectos muy importantes en la velocidad a la cual se lleva el proceso y en el peso molecular del polímero obtenido” (Matyjaszewski, K.; Davis, T. 2010, pp. 15-23). Para la regulación de la temperatura se utilizó un baño de hielo con agitación.

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

**Tabla 13 – 4:** Condiciones para la síntesis de polianilina dopada con ácido

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

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Miguel. 2020

## 4.4 Diseño de Proceso

### 4.4.1 Determinación de las variables de proceso

Los cálculos a partir de este punto se aplicaron para la siguiente cantidad de materia colocada en el reactor:

- Anilina: 3,06 g
- Dicromato de Potasio: 2,35 g
- Agua: 16,29 g
- Ácido clorhídrico: 3,71 g
- Masa de entrada: 25,41 g

### 4.4.2 Operaciones complementarias para la obtención de polianilina dopada con ácido

#### 4.4.2.1 Filtrado

La eficiencia del proceso de filtrado se determinó por la diferencia de masa existente entre el filtro lleno y el filtro vacío para 3 muestras de masa reactante utilizada.

$$m_{retenida} = m_2 - m_1 \quad \text{Ec 4-3}$$

Donde:

$m_{retenida}$  = masa de polianilina dopada retenida por el filtro (g)

$m_2$  = masa de papel filtro después de la filtración (g)

$m_3$  = masa de papel filtro antes del proceso de filtración (g)

**Tabla 14 – 4:** Resultados Filtrado

Muestra	$m_2$ (g)	$m_1$ (g)
$m_1$	20,22	1,59
$m_2$	21,93	1,58
$m_3$	21,45	1,58
Promedio	21,20	1,58

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

$$m_{retenida} = 21,2 - 1,58$$

$$m_{retenida} = 19,61$$

La eficiencia del proceso de filtrado se calculará mediante la fórmula 5-3

$$n_{filtrado} = \frac{19,61}{25,41} \times 100$$

$$n_{filtrado} = 77,17$$

#### 4.4.2.1.1 Caracterización de efluentes filtrados

Las variables analizadas en la caracterización de efluentes del filtrado son pH y conductividad, mediante un equipo multiparámetro OAKTON 700.

**Tabla 15 – 4:** Caracterización de efluentes

Variable	Valor
pH	0,30
Conductividad (mS)	196,50

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Miguel, 2020

#### 4.4.2.2 Secado

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

**Tabla 16 – 4:** Datos de Secado

Tiempo (h)	Masa de agua en el producto (g)	% Humedad
0,0	174,00	87,00
0,5	162,69	81,34
1,0	158,45	79,22
1,5	155,38	76,59
2,0	153,19	75,51
2,5	151,03	73,72
3,0	147,45	70,18
3,5	122,13	66,45
4,0	115,62	60,30
4,5	104,92	57,22

5,0	99,56	50,33
5,5	87,57	44,88
6,0	78,09	41,26
6,5	71,79	37,36
7	65,00	28,67
7,5	49,88	25,55
8	44,45	20,12
8,5	35,00	16,90
9	29,40	13,12
9,5	22,82	13,07
10	21,22	12,20
10,5	18,70	10,75
11	18,32	10,53
11,5	18,18	10,45
12	17,92	10,30

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

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

Una vez se establecieron las condiciones de reacción las variables de proceso correspondieron a aquellas que deben ser controladas a lo largo de todo el proceso de obtención para asegurar un producto final de calidad.

**Tabla 17 – 4:** Variables de Proceso

Variable	Valor – Rango
Temperatura (K)	273 – 283
pH	0-1
Temperatura de secado (K)	65

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

#### 4.4.3 Cálculos de ingeniería

##### 4.4.3.1 Altura de diseño del reactor

Para el análisis del reactor se ha establecido una capacidad de 200 litros cuya base tiene un  $D_i$  (m) de 0,5. En base a estos parámetros la altura de diseño del reactor  $h_i$  (m) fué:

$$h_i = \frac{4 \times 0,2}{\pi \times 0,5^2} \text{ Ec. 3-5}$$

$$h_i = 1$$

El reactor diseñado tuvo una altura de 1 m, un diámetro de la base de 0,5 m para una capacidad de 200 L.

#### 4.4.3.2 *Altura real del reactor*

Establecido un factor de seguridad de 20% del volumen total, el volumen real del reactor fue:

$$V_R = 0,2 \times (1,2) \text{ Ec. 3-6}$$

$$V_R = 0,24$$

Para un factor de seguridad del 20% el volumen real del reactor es de 0,24 m<sup>3</sup> o 240 L.

Dado que se modificó el volumen del reactor fue necesario calcular su altura real ( $h_{iR}$ ).

$$h_{iR} = \frac{4 \times 0,24}{\pi \times 0,50^2} \text{ Ec. 3-7}$$

$$h_{iR} = 1,22$$

Para que el reactor cumpla con el factor de seguridad establecido su capacidad deberá ser de 0,24 m<sup>3</sup>, manteniendo su diámetro de 0,50 m y con una altura de 1,22 m

**Tabla 18 – 4:** Parámetros de Diseño del reactor

Parámetro	Valor
Diámetro (m)	0,50
Altura (m)	1,22
Capacidad (m <sup>3</sup> )	0,24

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Miguel, 2020

#### 4.4.3.3 Diseño del sistema de agitación

Dado que la síntesis de polímeros suele dar como productos, materiales de viscosidad media y alta se seleccionó un agitador de tipo paleta recta con el fin de evitar la aparición de zonas muertas en el mezclador.

El diámetro que el agitador abarcará fue:

$$\frac{D_A}{D_T} = cte \text{ Ec. 3-6}$$

$$\frac{D_A}{0,5} = 0,66$$

$$D_A = 0,33$$

El agitador requiere paletas cuyo diámetro fue de 0,33 m al tener una relación 1,5:1 con el diámetro del tanque de 0,50 m.

Otro de los parámetros de construcción del sistema de agitación fue la altura ( $h_A$ ) a la que debe este colocarse, este parámetro fue definido por la siguiente relación:

$$\frac{h_A}{D_T} = cte \text{ Ec. 3-7}$$

$$\frac{h_A}{0,50} = 2$$

$$h_A = 1$$

La altura ideal a la que deberá colocarse el agitador es de 1 m.

El último parámetro requerido en el diseño del sistema de agitación, es la altura óptima de mezclado ( $h_{\text{líquido}}$ ), esta se define como la altura en donde el mezclado presenta una mayor eficiencia. Se pudo determinar esta altura a partir de:

$$\frac{h_{\text{líquido}}}{D_T} = cte \text{ Ec. 3-8}$$

$$\frac{h_{\text{líquido}}}{0,5} = 1$$

$$h_{\text{líquido}} = 1$$

La altura donde el líquido presenta una mejor agitación fue cuando este se encontró a 1 m.

Como dato adicional al conocer la altura óptima de mezclado, y reemplazarla en la fórmula del volumen se obtuvo el volumen óptimo ( $V_o$ ).

$$V_o = \frac{\pi D^2 h}{4}$$

$$V_o = \frac{\pi 0,5^2 1}{4}$$

$$V_o = \frac{\pi 0,5^2 1}{4}$$

$$V_o = 0,19$$

El volumen óptimo de mezclado es de 0,19 m<sup>3</sup> 1 190 L lo cual respecto al volumen de diseño del reactor representa un 98%.

De esta forma las características que deberá presentar el agitador fueron:

**Tabla 19 – 4:** Parámetros de Diseño del sistema de agitación

Parámetro	Valor
Diámetro de paletas (m)	0,33
Altura del agitador (m)	1
Altura óptima de mezclado (m)	1
Volumen óptimo de mezclado (m <sup>3</sup> )	0,19
Nro de paletas	4

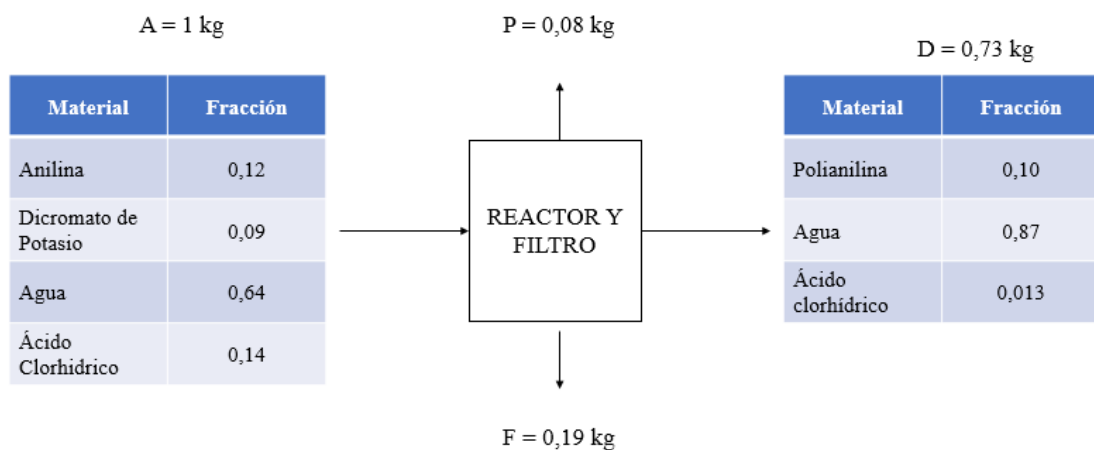
Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

El diseño del sistema de agitación respondió a las necesidades del proceso y las características del fluido.

#### 4.4.3.4 Balance de Masa del proceso

##### 4.4.3.4.1 Balance de masa en el reactor

El análisis del balance de masa para el reactor se hizo utilizando una base de cálculo de 1 kg de mezcla reactiva.



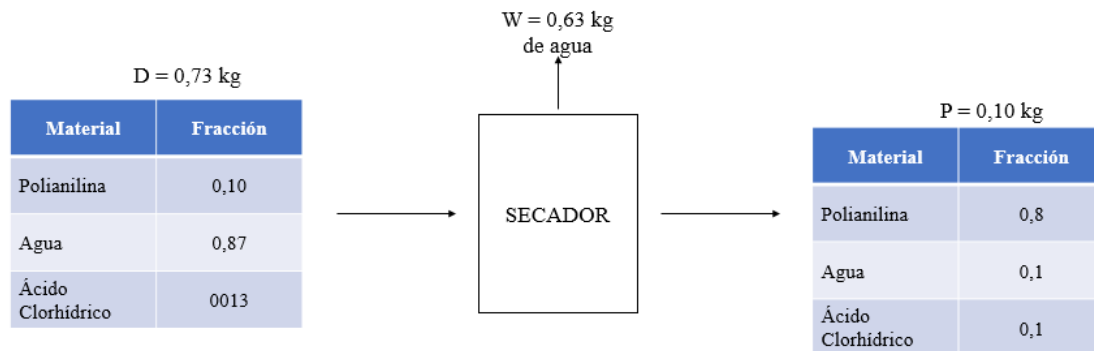
**Gráfico 4 -4:** Balance de masa para el reactor y el filtro

Realizado por: Miguel, G. 2020

Para el balance de masa en el reactor y filtrado se obtuvo una conversión del 60,83% en masa de la anilina, dado que ingresó 0,12 kg de anilina y se obtuvo 0,08 kg de polianilina dopada, la muestra también contuvo un 87% de humedad y la corriente D fue la que pasó por el proceso de secado. El proceso registró pérdidas por 0,08 kg lo cual representó un error del 8%.



#### 4.4.3.4.2 Balance de masa para el proceso de secado



**Gráfico 5 -4:** Balance de masa para el secador

Realizado por: Miguel, G. 2020

Mediante el proceso de secado se logró eliminar el 77% de la humedad contenida en la muestra, concentrando la polianilina desde el 10% al 80% para obtener 0,80 kg de polianilina dopada con ácido (hidrocloruro de esmeraldina).

#### 4.4.3.5 Diseño del sistema de refrigeración

Se estableció que el sistema de refrigeración a implementar en el reactor fue de tipo serpentín y el fluido refrigerante fue agua.

**Tabla 20 – 4:** Datos para el diseño del sistema de refrigeración

Parámetro	Valor
Diámetro interior de la sección establecida ( $D_{CI}$ ) (m)	0,400
Diámetro externo de la sección establecida ( $D_{CE}$ ) (m)	0,450
Diámetro interno del serpentín ( $D_{SI}$ ) (m)	0,013
Diámetro externo del serpentín ( $D_{SE}$ ) (m)	0,015
Diámetro promedio del reactor ( $D_{CP}$ ) (m)	0,420

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

Los valores establecidos se sustentaron en las medidas estándar para tubería de cobre de ½ pulgada de diámetro nominal.

#### 4.4.3.5.1 Cálculo de paso en el sistema de refrigeración

$$p = 1,5 \times 0,015$$

$$p = 0,022$$

#### 4.4.3.5.2 Cálculo del diámetro interno de la hélice del sistema de refrigeración

$$D_{HI} = 0,40 + 0,015$$

$$D_{HI} = 0,41$$

#### 4.4.3.5.3 Cálculo del diámetro externo de la hélice del sistema de refrigeración

$$D_{HE} = 0,40 + (3 \times 0,015)$$

$$D_{HE} = 0,44$$

#### 4.4.3.5.4 Determinación de la longitud del serpentín

Como se estableció previamente la longitud del serpentín dependió del número de vueltas establecidos para el reactor, el resultado se dejó expresado como una función del número de vueltas y posteriormente se calculó para un determinado número de vueltas.

$$L_{Sep} = V \times \sqrt{\frac{2\pi \times 0,42}{2}} + 0,022^2 \text{ Ec 3-14}$$

$$L_{Sep} = 1,14 V$$

**Tabla 21 – 4:** Longitud del serpentín en función del número de vueltas

Nro de Vueltas	Longitud (m)
2	2,28
3	3,42
4	4,56
5	5,70
6	6,84
7	7,98
8	9,12
9	10,26
10	11,4

**Realizado por:** Guerrero Medrano, Miguel, 2020

#### 4.4.3.5.5 Volumen ocupado por el serpentín ( $V_S$ )

$$V_S = \frac{0,015^2 \times \pi \times 7,98}{4}$$

$$V_S = 1,41 \times 10^{-3}$$

La longitud del serpentín se analizó para 7 vueltas basado en trabajos de diseño para sistemas de refrigeración en los cuales el número usual de vueltas fue 7.

Del volumen total para el reactor el cual es de  $0,24 \text{ m}^3$  el serpentín ocupó el 0,58% de este.

#### 4.4.3.5.6 Volumen del ánulo ( $V_A$ )

$$V_A = \frac{\pi}{4} \times (D_{CE}^2 - D_{CI}^2) \times p$$

$$V_A = \frac{\pi}{4} \times (0,45^2 - 0,40^2) \times 0,022$$

$$V_A = 7,34 \times 10^{-4} \text{ para una vuelta}$$

$$V_A = 5,13 \times 10^{-3} \text{ para 7 vueltas}$$

Del volumen total del reactor el volumen del ánulo representó el 0,30% del volumen total.

#### 4.4.3.5.7 Volumen del fluido ( $V_F$ )

$$V_F = V_A - V_S$$

$$V_F = 5,13 \times 10^{-3} - 1,41 \times 10^{-3}$$

$$V_F = 3,72 \times 10^{-3}$$

#### 4.4.3.5.8 Área del serpentín ( $A_S$ )

$$A_S = \frac{\pi}{4} \times D_{SI} \times L_{Sep}$$

$$A_S = \frac{\pi}{4} \times 0,013 \times 7,98$$

$$A_S = 0,08$$

#### 4.4.3.6 Parámetros de diseño para el sistema de refrigeración por serpentín

Con los datos calculados se estableció los parámetros de diseño y construcción del sistema de refrigeración

**Tabla 22 – 4:** Parámetros de diseño del sistema de refrigeración por serpentín

Parámetro	Valor/Tipo
Material	Cobre
Diámetro interior de la sección establecida (m)	0,400
Diámetro externo de la sección establecida (m)	0,450
Diámetro interno del serpentín (m)	0,013
Diámetro externo del serpentín (m)	0,015
Diámetro promedio del reactor (m)	0,420
Paso (m)	0,022
Diámetro interno de la hélice	0,41
Diámetro externo de la hélice	0,44
Número de vueltas	7
Longitud del serpentín	7,98

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

#### 4.4.3.7 Balance de energía del proceso

##### 4.4.3.7.1 Determinación de las pérdidas de calor en el reactor

Las pérdidas por calor en cualquier proceso se atribuyeron a los mecanismos de conducción y convección implícitos, sin embargo, las pérdidas por conducción entre el serpentín y la mezcla reactante se despreciaron por la alta conductividad térmica del cobre las pérdidas por convección entre las paredes del reactor y el aire constituyeron la mayor fuente de pérdidas de calor.

$$Q_p = U \times A \times \Delta T \quad \text{Ec 3-18}$$

A representa el Área del reactor expresada en m<sup>2</sup> por lo que para un reactor de altura h<sub>iR</sub> de 1,22 m y un diámetro D<sub>i</sub> de 0,50 m el Área del reactor fué de:

$$A_R = \pi \times \frac{D_i}{2} \times h_{iR} \quad \text{Ec 4-1}$$

$$A_R = \pi \times \frac{0,50}{2} \times 1,22$$

$$A_R = 0,95$$

Donde:

$A_R$  = Área del reactor ( $m^2$ )

$D_i$  = Diámetro de la base del reactor (m)

$h_{iR}$  = Altura real del reactor (m)

La otra variable a calcular fue el coeficiente global de transferencia de calor

$$U = \frac{1}{\sum R} \quad \text{Ec 4-2}$$

La sumatoria de resistencias hizo referencia a la convección:

$$R = \frac{1}{h} \quad \text{Ec 4-3}$$

$$R = \frac{1}{5}$$

Donde:

R: Resistencia a la convección ( $K m^2/W$ )

h = Coeficiente de convección libre de gas ( $W/K m^2$ )

El dato final requerido fue la variación de temperatura existente entre la pared del reactor y el aire, el cual se analizó a temperatura ambiente 293 K.

$$\Delta T = T_C - T_F \quad \text{Ec 4-4}$$

$$\Delta T = 293 - 279$$

$$\Delta T = 14$$

Conociendo todos estos datos el calor transferido fue

$$Q_P = U \times A \times \Delta T$$

$$Q_P = 0,2 \times 0,95 \times 14$$

$$Q_P = 2,66$$

#### 4.4.3.7.1.1 Determinación del flujo másico de agua requerido para enfriar el sistema.

Para determinar el flujo másico de agua de refrigeración primero fue necesario calcular el calor de refrigeración mediante la ecuación 3-20

$$Q_E = m_R \times C_{PR} \times \Delta T + H_R + Q_P$$

$$Q_E = 64,84 \times (16) + 25080 + 9576$$

$$Q_E = 35693,44$$

El flujo másico de agua se basó en agua que entra a 2 °C y se determinará:

$$Q_E = m_{agua} \times C_{p_{agua}} \times \Delta T$$

$$m_{agua} = 1474,93$$

#### 4.4.3.8 Comparación de valores de transmitancia eléctrica

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

**Tabla 23 – 4:** Comparación de valores

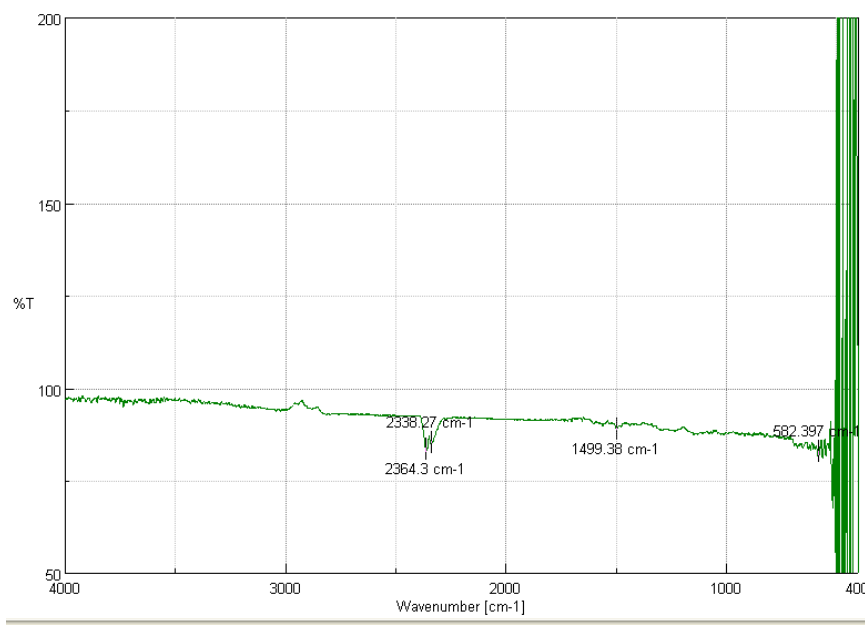
Material	Porcentaje de transmitancia eléctrica (%)
Oro	97,7
Plata	96,3
Aluminio	79,6
Acero	88,0
Cobre	98,3
Cloruro de esmeraldina	52,5

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

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

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

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



**Figura 3 – 4.** Espectro Infrarrojo

**Realizado por:** Guerrero, M. 2020

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

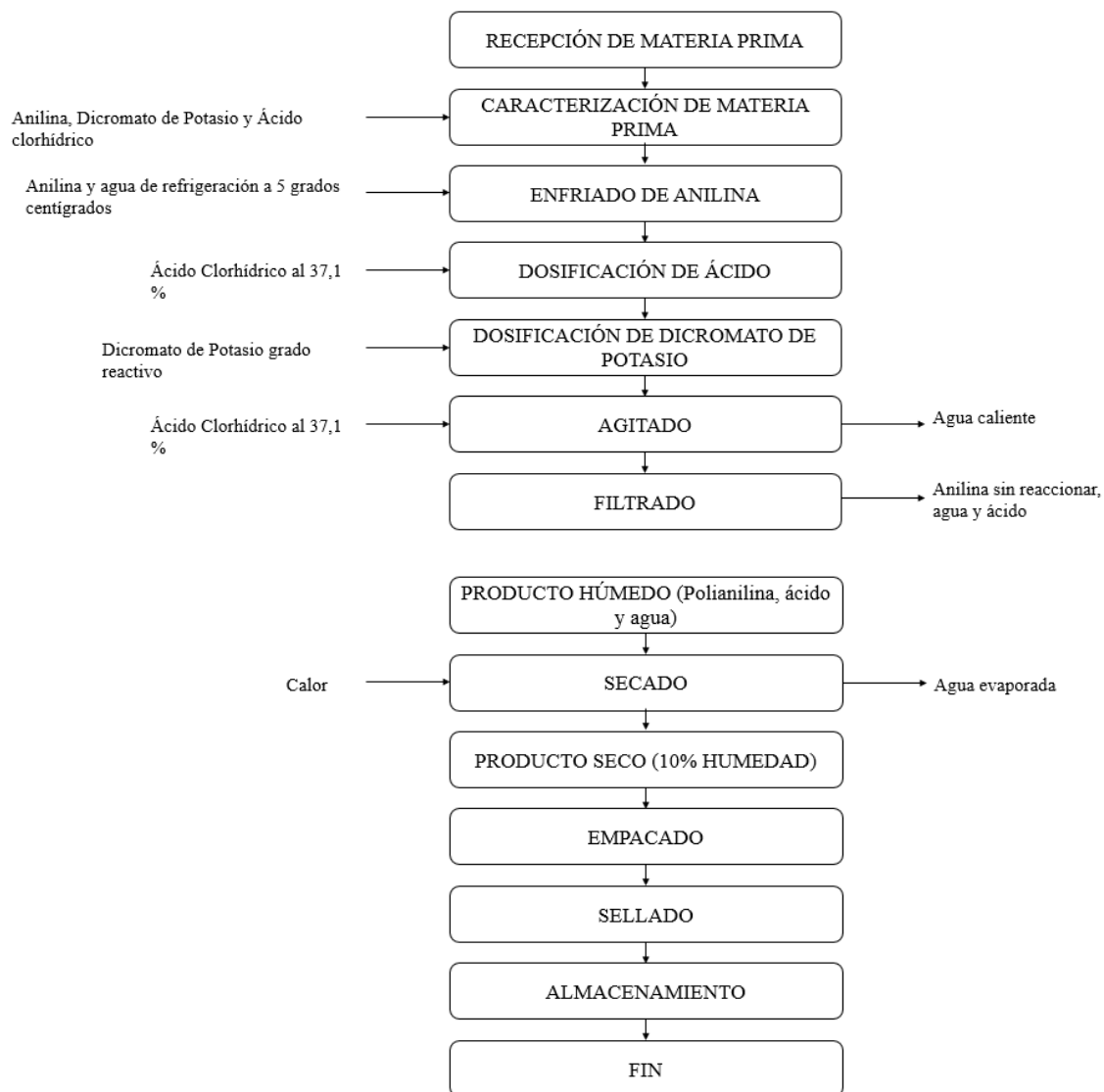
**Tabla 24 – 4:** Número de onda obtenido para la muestra de polianilina al 50% de dosificación

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	%T
2364.3	83.4844

2338.27	85.4729
1499.38	89.0196
582.397	82.8759

Realizado por: Guerrero Medrano, Miguel, 2020

#### 4.4.3.9 Diagrama de Flujo de Proceso



**Figura 4 – 4.** Diagrama de Flujo de proceso

Realizado por: Guerrero, M. 2020

#### 4.4.3.10 Discusión de resultados

La reacción de polimerización de anilina dependiendo de las condiciones de reacción presentó 3 resultados posibles, fácilmente distinguibles por los colores resultantes, según describió Masoud



Mozafari y Pal Singh Narendra en su libro *Fundamentals and emerging applications of polyaniline*, los cuales son:

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

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

El siguiente paso del proceso fue el dopaje de la polianilina sintetizada identificada como esmeraldina, Luis Mattoso en su artículo “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propiedades” sugirió una variedad de agentes dopantes tales como ácido nítrico, sulfúrico, fosfórico, perclórico y clorhídrico, siendo seleccionado el ácido clorhídrico, el cuál al entrar en contacto con la anilina en el proceso de polimerización y posterior a un secado dio como resultado un sólido compacto de color verde oscuro que basado en las observaciones de Carlos Sanchis en su tesis doctoral “Síntesis y caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobencensulfónico aplicaciones como biosensores y electrocatalizadores” corresponden a la forma dopada de la emeraldina base, la esmeraldina sal que en el caso específico de ser dopada con ácido clorhídrico toma el nombre de hidrocloreuro de esmeraldina. Al material obtenido se lo sometió a procesos de análisis de conductividad que dieron como resultado un carácter

semiconductor, comportamiento que fue reflejado en todas las fuentes bibliográficas analizadas. De esta forma en base a recopilación bibliográfica y a la experimentación realizada se pudo afirmar que el material sintetizado es hidrocloreuro de esmeraldina el cual corresponde a la única forma conductora de la polianilina dopada teniendo un valor de transmitancia eléctrica de 52,5%.

El diseño de proceso para la obtención de cloruro de esmeraldina abarcó la determinación de las condiciones de reacción, determinación de variables de proceso, diseño del reactor, sistema de agitación y refrigeración, y operaciones complementarias.

La parte estructural del reactor, sistema de agitación y refrigeración siguieron todas las proporciones de diseño descritas por Antonio Valiente en su libro “Manual del Ingeniero Químico” en donde recomendó la utilización de un sistema de paletas para líquidos viscosos como el caso de la polianilina, diseño realizado en base a las especificaciones establecidas tomando como volumen de control  $0,24 \text{ m}^3$  para el reactor.

Los balances de masa y energía establecidos guardaron los principios de la Ley de conservación de la masa y energía debidamente respaldado en los cálculos realizados.

## CONCLUSIONES

- Se diseñó un proceso para la obtención de un material de propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de anilina dopada con ácido en el cual se pudo sintetizar la forma conductora de la polianilina dopada denominada hidrocloreuro de esmeraldina, el cual se obtuvo como un sólido compacto de color verde oscuro y cuyo proceso de obtención incluyó la reacción de polimerización, filtrado y secado.
- Se realizó la caracterización de la materia prima anilina, analizando el color, la presencia de clorobenceno, presencia de hidrocarburos, nitrobenzeno y residuos tras ignición; los cuales pasaron todos los ensayos establecidos por la casa productora Mallinckrodt. Además, se analizó la densidad tanto de la anilina como del ácido clorhídrico, obteniéndose valores de 1,02 g/ml y 1,17 g/ml respectivamente, en concordancia con la bibliografía. La caracterización del dicromato de potasio (agente oxidante) abarcó la determinación del grado de pureza, impurezas, pérdida tras secado, punto de fusión, presencia de cloro, sulfatos, sodio y metales pesados. Estableciendo que la muestra analizada se encontró dentro de los parámetros establecidos por la casa fabricante Sigma Aldrich, por lo que se concluyó que toda la materia prima utilizada durante la síntesis de cloruro de esmeraldina cumple con todas las características requeridas.
- Se estableció que las condiciones de reacción para el proceso de síntesis de cloruro de esmeraldina son, relación estequiométrica monómero – oxidante, dosificación de oxidante, temperatura de reacción 4 – 10 °C, pH del medio reactante entre 0 – 1, obteniéndose los mejores resultados con una estequiometría 2:1 y con dosificación de oxidante del 50% y valores de temperatura y pH establecidos.
- Mediante la aplicación del dopado tipo p o de oxidación a la anilina utilizando ácido clorhídrico como agente dopante se obtuvo hidrocloreuro de esmeraldina de color verde oscuro en la cual el agente dopante causó interacción con el átomo de nitrógeno presente en la polianilina reduciendo así el espacio existente entre las bandas de valencia y conducción. La unión entre el dopante y la polianilina no constituye un enlace químico propiamente dicho debido a que el nitrógeno de la molécula ya tiene sus electrones de enlaces copado, esta interacción ocurre con los electrones no enlazantes del nitrógeno que sufren una atracción por el átomo de cloro, liberando parcialmente la banda de valencia del nitrógeno y generando un flujo moderado de electrones en la matriz del polímero. Este proceso al ser aplicado a las otras

2 formas de la polianilina no generó conducción debido a que en la forma no oxidada (leucoemeraldina) no existen enlaces imida y en la forma completamente oxidada (pernigranilina) toda la estructura está saturada de enlaces imina, atribuyéndose la conductividad de la polianilina al intercalado entre enlaces amina e imida.

- Para la verificación del carácter conductor de las muestras de polianilina obtenidos se aplicó una corriente de entrada de 180 V a un circuito donde las muestras actuaron como resistencias para posteriormente medir el voltaje de salida registrado y expresar la conductividad como porcentaje de transmitancia eléctrica. Se estableció que las muestras dopadas, y con 50% de oxidante alcanzan los valores más altos, correspondiente al 52,5% de transmitancia en promedio.
- El proceso para la obtención de un material con propiedades semiconductoras eléctricas a partir de la polimerización de anilina dopada con ácido abarca la caracterización de materia prima y determinación de condiciones de reacción como se mencionó previamente. En función a esto, los cálculos de ingeniería para el diseño del reactor permitieron mantener la mezcla reactante dentro de sus condiciones óptimas de proceso al acoplar un sistema de agitación por paletas y una dosificación constante de agente dopante. El polímero obtenido presentó una transmitancia eléctrica de 52,5 % que lo ubica dentro del rango de material semiconductor.

## RECOMENDACIONES

- En la reacción de polimerización de la anilina se debe colocar el oxidante en forma de solución acuosa para evitar zonas muertas de reacción, y la solución de oxidante debe ser colocada paulatinamente, controlando así que la agitación sea continua y la temperatura se mantenga en el rango requerido.
- Para el proceso de dopado el agente dopante ácido clorhídrico debe ser mezclado en frío con la anilina antes de que la polimerización empiece, y en agitación continua.
- Verificar el pH del medio durante todo el tiempo de reacción hasta que se ajuste al rango de 0 – 1, y en caso de salir de estos parámetros corregir con la adición de ácido clorhídrico.
- Controlar que durante el proceso de filtración no se produzcan obstrucciones en el filtro y en caso de que existan, cambiar por uno nuevo.
- Controlar que la temperatura de secado no sobrepase los 65 °C para evitar degradación u oxidación avanzada del cloruro de esmeraldina.
- Profundizar sobre métodos analíticos para la determinación cuantitativa de las fracciones de leucoemeraldina, esmeraldina y pernigranilina en el producto final.
- Para una estimación exacta del tiempo de reacción se requiere desarrollar la cinética real de la reacción de polimerización de la anilina dado que hasta el momento no se ha encontrado fuentes bibliográficas referentes a este aspecto.

## BIBLIOGRAFÍA

- ABBURRÁ, Rogelio, *Evaluación de los impactos generados por los materiales y residuos no convencionales*. 2. Córdoba: Editorial Brujas, 2007, pp. 67-72
- ALCÁCER, Luis, *Electronic structure of organic semiconductors*. 1. Lisboa: M&C, 2018, pp. 100-112
- ARIAS, Joaquín, 2007, Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Doctorado. Universidad de Alicante.
- BEYER, Hans & WALTER, Wolfgang, *Manual de química orgánica*. Barcelona: Reverté, 1987, pp. 213-217.
- BUTRÓN, Amaia & KATIME, Issa, 2014, Cinética de polimerización de sistemas bicomponentes. *Revista Iberoamericana de Polímeros* [online]. 2014. No. 6, p. 1-30. [Consultado 15 enero 2020]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4849307>
- CALLISTER, William, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Barcelona: Reverté, 2012, pp. 30-35
- CARTAGENA CAUSAPÉ, Carmen, *Química y sociedad*, Madrid: Ministerio de Educación, Ciencia, Secretaría General Técnica, 2005, pp. 120-123
- COLLIEU, Antony Mcbai & POWNEY, Derek J, *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*. Barcelona: Reverté, 1977, P. 113
- Doping: n- and p-semiconductors - Fundamentals - Semiconductor Technology from A to Z - Halbleiter.org, 2019. Halbleiter.org [online],
- FIESER, Louis F & FIESER, Mary, *Química orgánica fundamental*. Barcelona: Reverté, 2010, pp. 05-08
- FRAGA, SERAFÍN, *Química teórica*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, pp. 23-26
- GEISSMAN, T, *Principios de Química orgánica*. Barcelona: Reverté, 1974, P.59
- GRAY, Harry B & HAIGHT, Gilbert P, *Principios básicos de química*. Barcelona: Reverté, 2003, P.77
- HÜBSCHER, Heinrich, *Electrotecnia*. Barcelona: Reverté, 1994, P. 63
- IBARZ RIBAS, Alberto & BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V, *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Madrid: Mundi-Prensa, 2011, pp. 203-207
- LAFUENTE, Santiago V, BURGUETE AZCÁRATE, Ma. Isabel & ALTAVA BENITO, Belén, *Introducción a la química orgánica*. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I, 1997, P. 300
- MATTOSO, Luiz. "Polianilinas: Síntese, Estructura e Propiedades". *Química Nova*. N° 19 (1995), (Brasil), pp. 1-12.

- MATYJASZEWSKI, K & DAVIS, Thomas P, *Handbook of radical polymerization*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2010, pp. 15-23.
- MAYER, Ludwig, *Métodos de la industria química*. Barcelona: Reverté, 1987, pp. 13-14.
- MAYER, Ralph & IBEAS, Juan Manuel, *Materiales y técnicas del arte*. Madrid: Blume, 1993, pp. 7-8
- MOZAFARI, Masoud & CHAUMAN, Narendra Pal Singh, *Fundamentals and emerging applications of polyaniline*, ELSEVIER, 2010, P. 300
- NEWEL, James. *Ciencia de materiales aplicaciones en ingeniería*. 2. México D.F: Alfaomega Grupo Editor, 2010, pp. 85-87
- OSMAN, ZURINA & AROF, ABDUL KARIEM, 2017, Chitosan and Phthaloylated Chitosan in Electrochemical Devices. Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides [online]. 2017. Vol. 3, no. 1, p. 25. [Consulta 10 Febrero 2020]. DOI 10.5772/65656. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/biological-activities-and-application-of-marine-polysaccharides/chitosan-and-phthaloylated-chitosan-in-electrochemical-devicesInTech>.
- PALLÁS ARENY, Ramón. *Sensores y acondicionadores de señal*. Barcelona: Marcombo Ed, 2007, P. 130
- PÉREZ JIMÉNEZ, Mario & SANCHO CAPARRINI, Fernando, *Máquinas moleculares basadas en ADN*. Sevilla: Universidad de Sevilla, 2003, pp 115-121
- PICKERING, W. F, AGUILAR SANJUÁN, Manuel, ARTIGAS VIDAL, Jorge & CASASSAS, F, *Química analítica moderna*. Barcelona: Reverté, 1980, P. 85
- POOLE, Charles & OWENS, Frank J. *Introducción a la nanotecnología*. Barcelona: Reverté, 2007, pp. 13-15.
- PRIMO YÚFERA, Eduardo, *Química orgánica básica y aplicada*. Barcelona: Reverté, 2012, pp. 177-179
- RAMÍREZ REGALADO, Víctor Manuel, *Química 2*. Ciudad de México: Grupo Editorial Patria, 2017, pp. 78-87
- SANCHIS BERMÚDEZ, CARLOS, 2012, *Síntesis y caracterización de polianilinas auto dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobencensulfónico aplicaciones como biosensores y electro catalizadores*. Doctorado. Universidad de Alicante.
- SULTANA, NAZNIN, BANDYOPADHYAY-GHOSH, Sanchita & SOON, Chin Fhong, *Tissue engineering strategies for organ regeneration. 1*. Hong Kong: CRC Press, 2019, pp. 1-10
- VALIENTE BARDERAS, Antonio y NORIEGA BERNECHEA, Jaime, *Manual del ingeniero químico*. México: Limusa, 1993, pp. 135-140
- VANESA, Alzate Restrepo; DIEGO ANDRES, Vasco Calle & JAVIER, González Ocampo. Estudio del efecto del pH sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de polianilina

obtenida electroquímicamente. Rev.fac.ing.univ. Antioquia [online]. 2006, n.38 [citado 2020-04-23], pp.88-96. Disponible en: <[http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-62302006000400008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302006000400008&lng=en&nrm=iso)>. ISSN 0120-6230.

- VELÁZQUEZ SALICIO, María Mercedes & MERCHÁN MORENO, María Dolores, *Coloides e interfases*. Salamanca: Ediciones Universidad de Salamanca, 2005, pp. 145-149
- WEISSERMEL, Klaus & ARPE, Hans-Jürgen, *Química orgánica industrial*. Barcelona: Reverté., 1981, P. 82
- ZHANG, Ze, ROUABHA, Mahmoud & MOULTON, Simon, *Conductive polymers*. CRC Press, 2018, P.4



## ANEXOS

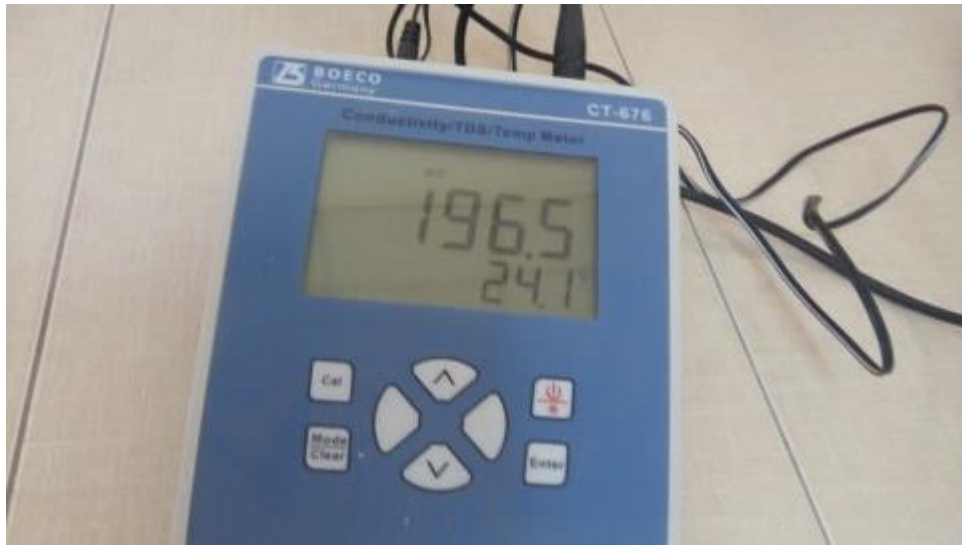
### ANEXO A: PESAJE DE LA MUESTRA DE POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 25% DE OXIDANTE



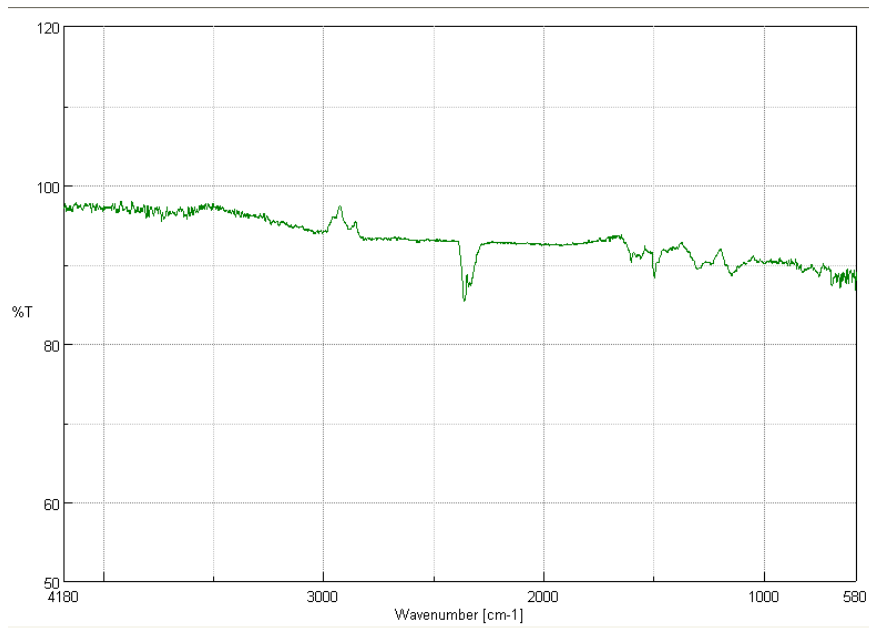
### ANEXO B: REGULACIÓN DE TEMPERATURA Y PH DEL MEDIO REACTANTE

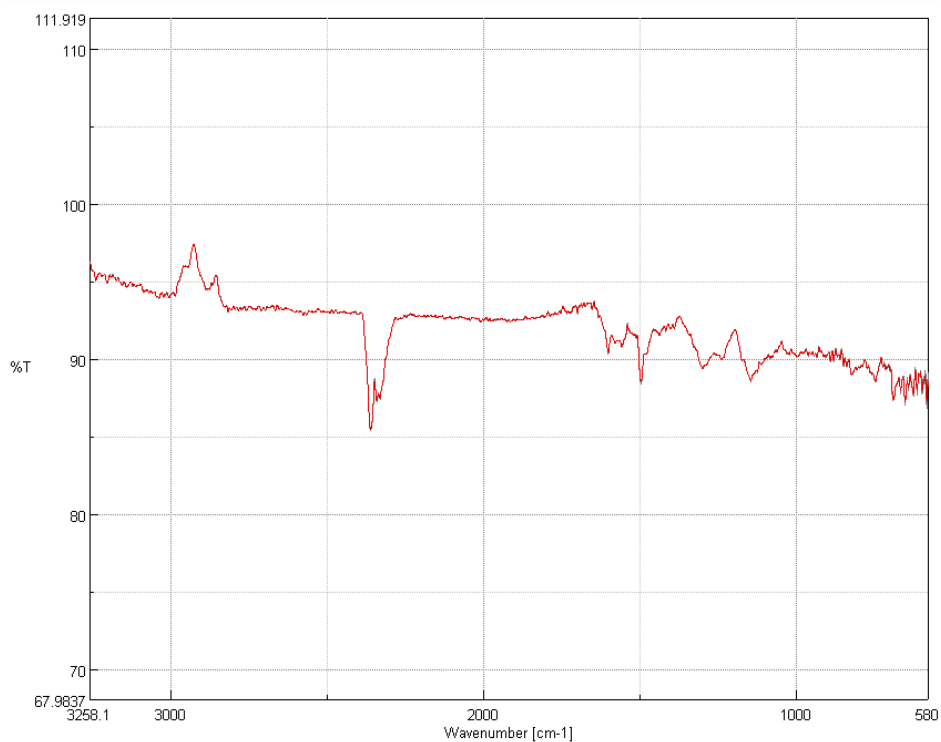


### ANEXO C: CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTES DE FILTRACIÓN



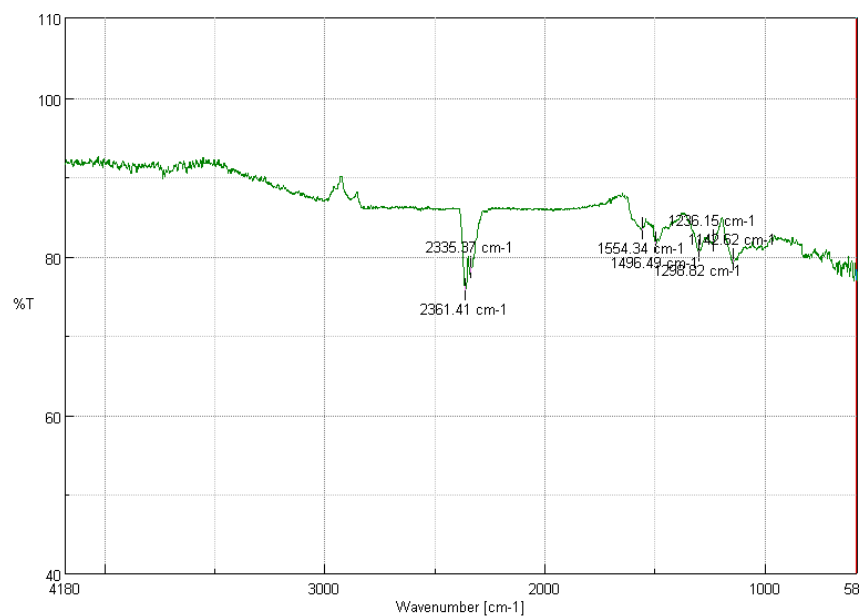
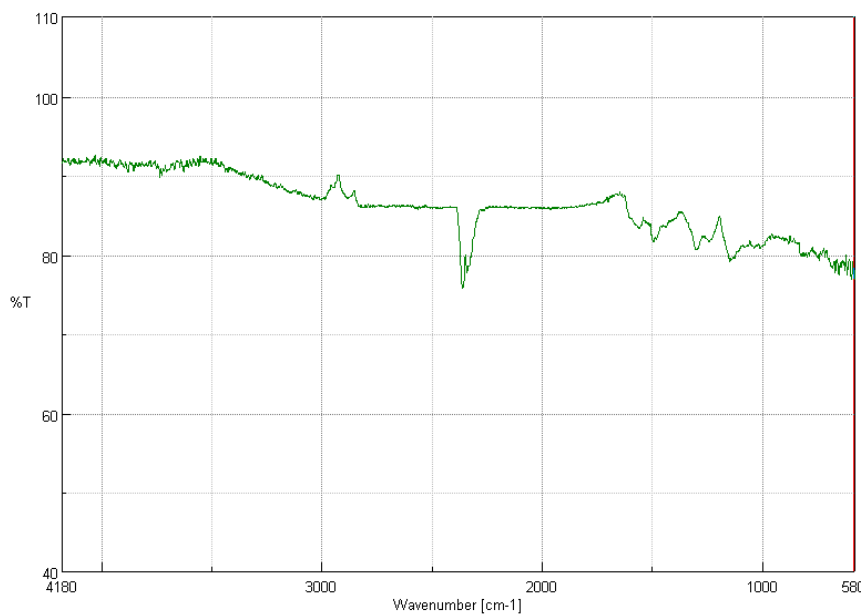
**ANEXO D: ESPECTRO INFRARROJO PARA POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 25% DE OXIDANTE**





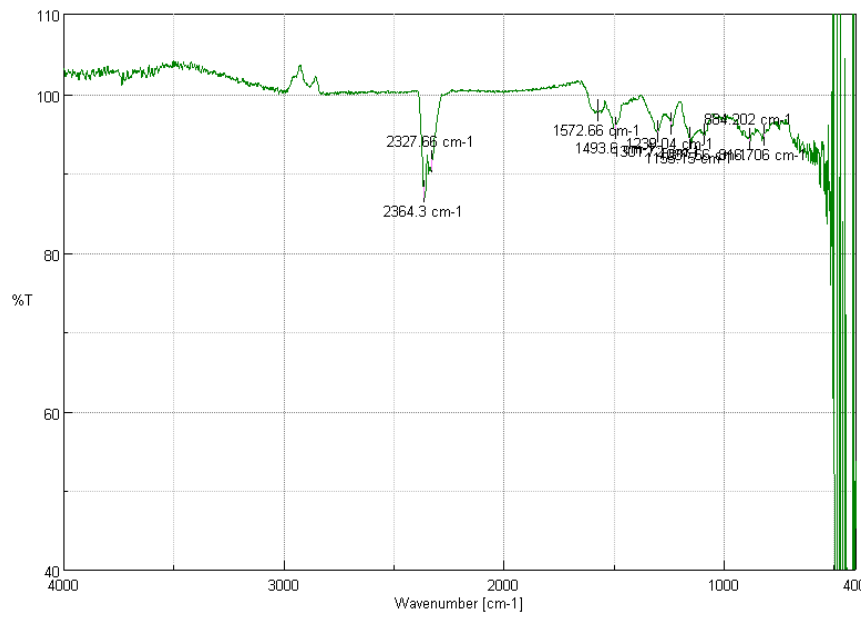
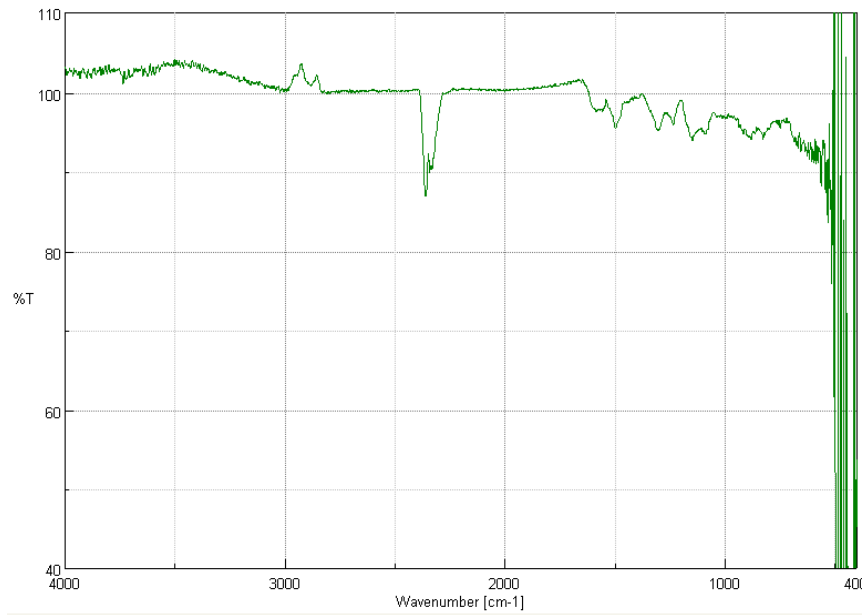
<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>%T</b>
2361.41	85.3952
2330.55	87.421
1606.41	90.7638
1496.49	88.4429
1304.61	89.461
1153.22	88.8705
752.102	88.6681
689.427	87.4476
647.965	88.7798

**ANEXO E: ESPECTRO INFRARROJO PARA POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 75% DE OXIDANTE**



Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	%T
2361.41	75.7976
2335.37	78.559
1554.34	83.4667
1496.49	81.6108
1298.82	80.6306
1236.15	81.8496
1142.62	79.4826

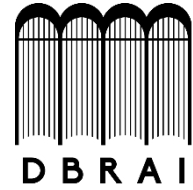
**ANEXO F: ESPECTRO INFRARROJO PARA POLIANILINA CON DOSIFICACIÓN AL 75% DE OXIDANTE**



Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	%T
2364.3	87.7065
2327.66	91.3781
1572.66	97.8143
1493.6	95.6529
1301.72	95.1418
1239.04	96.1154
1155.15	94.3138
1087.66	94.8137
884.202	94.2239
816.706	94.7385



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE  
CHIMBORAZO**



**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS  
PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS**  
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

**Fecha de entrega:** 02 / 06 /2020

<b>INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)</b>
<b>Nombres – Apellidos:</b> Miguel Sebastian Guerrero Medrano
<b>INFORMACIÓN INSTITUCIONAL</b>
<b>Facultad:</b> Facultad de Ciencias
<b>Carrera:</b> Ingeniería Química
<b>Título a optar:</b> Ingeniero Químico
<b>f. Analista de Biblioteca responsable:</b> Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.



02-06-2020

0037-DBRAI-UPT-2020