

POLIMEROS CONDUCTORES INTELIGENTES

Dr. Alejandro Baeza

Facultad de Química, Departamento de Química Analítica

baeza@servidor.unam.mx

Cadenas hechas de compuestos:

Dentro del infinito universo de los compuestos químicos existen una gran familia de ellos que son fundamentales para los procesos naturales y sintéticos: *los polímeros*. Algunos átomos tienen la capacidad de formar enlaces entre sí por lo que podemos encontrar cadenas cortas de átomos de fósforo, azufre, silicio comúnmente combinados con oxígeno. Sin embargo las uniones entre átomos de carbono en combinación con el oxígeno, nitrógeno, azufre, etc. ha generado miles de compuestos de reactividad muy diversa e importante a tal grado que dichos compuestos se les asigna un especial tipo de química conocida como Química Orgánica ampliamente estudiada desde los puntos de vista sintético, analítico y teórico.

Un compuesto orgánico (*Monómero*) puede unirse a otro igual sucesivamente para formar cadenas largas conocidas como *polímeros*:



Existen polímeros naturales de gran importancia en biología: los carbohidratos, las proteínas, los ácidos nucleicos. Los polímeros sintetizados por los químicos cambiaron de manera histórica muchas actividades humanas a mediados del siglo XX, entre ellos los plásticos que por sus propiedades mecánicas, aislantes y térmicas han invadido sectores amplios de la industria química en la producción de infinidad de materiales utilizados en todas las actividades humanas.

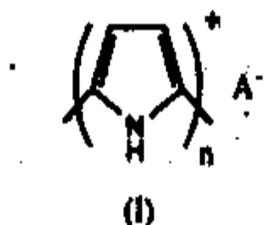
La estructura de los plásticos no permite utilizarlos como conductores eléctricos. Dicha característica prácticamente se encuentra en los conductores metálicos y los semiconductores inorgánicos. La idea de que la electricidad es una cuestión ajena a los compuestos orgánicos esta muy generalizada. Sin embargo ya desde los principios del siglo XX podemos encontrar químicos interesados en las propiedades eléctricas de los polímeros.

En el año 2000 los químicos Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid reciben el Premio Nobel por sus trabajos en la síntesis de polímeros electroconductores lo que muestra que la química de los polímeros conductores se encuentra en una vigorosa etapa de fascinantes descubrimientos.

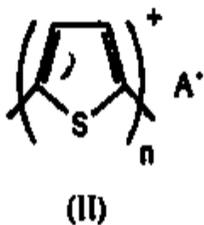
La historia

Los primeros electropolímeros básicos son:

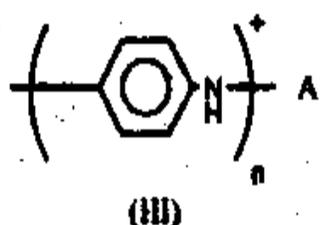
el polipirrol (I)



el politiofeno (II),

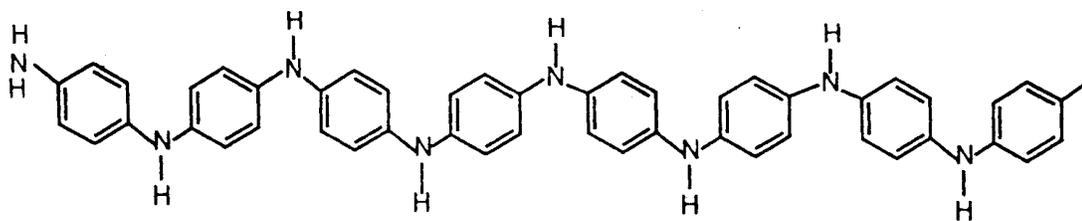


y la polianilina (III):



donde n es el número de unidades monoméricas por carga positiva y A^- es el contraión negativo que neutraliza la carga positiva del polímero conductor y que se incorpora en el proceso de síntesis.

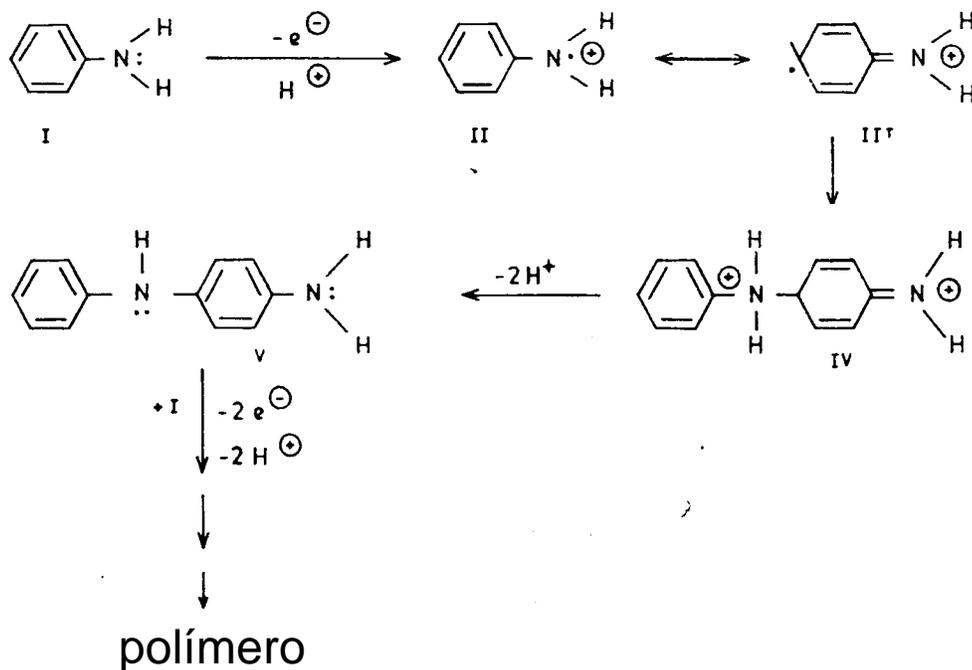
La polianilina (negro de anilina) es el producto polimérico de la oxidación de la anilina en condiciones ácidas cuya síntesis se conoce desde 1862. Willstatter y colaboradores en 1907 y 1909 determinaron que la estructura del negro de anilina está constituida por ocho núcleos básicos:



En 1910 Green y Woodhead caracterizaron con mayor profundidad a la polianilina en términos de los productos de la oxido-reducción de este compuesto por medio de reacciones con oxidantes enérgicos como el persulfato y reductores como el tricloruro de titanio.

H.N. McCoy y W.C. Moorer aportaron evidencias experimentales de la capacidad de conducción eléctrica de compuestos sólidos orgánicos ya que hasta entonces no se investigaban las propiedades eléctricas de las sustancias orgánicas y por considerarlas exclusivas de los compuestos inorgánicos.

Casi 50 años después Surville y colaboradores en 1968 reportaron que la conductividad en medio acuoso de la polianilina depende de la acidez del medio y de su estado de oxidación:



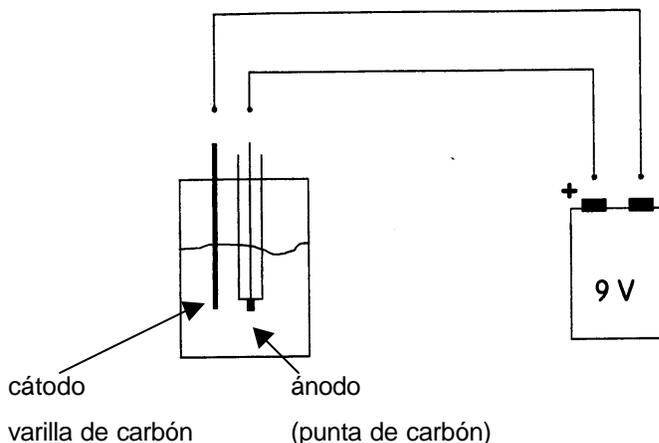
No fue sino hasta 1977 que el mundo químico se interesó en la polianilina como material conductor cuando H. Shirakawa, E.J. Louis A. G. Diarmid, C.K: Chiang y A.J. Heeger reportan el hecho fundamental de que el poliacetileno dopado (*contaminado*) con yodo presentaba conductividad metálica. Desde entonces la investigación en materiales orgánicos conductores ha crecido de manera vigorosa hasta contar con un Premio Nobel en el año 2000 en esta área.

La Síntesis de la Polianilina (PANI).

Los procesos de síntesis de la polianilina son en general muy sencillos. Es posible obtenerla por oxidación de la anilina con persulfato de amonio en medio ácido sulfúrico. Sin embargo la vía química de síntesis implica también la obtención de subproductos (polimerización parcial no homogénea) y la generación de desechos químicos variados y procesos de purificación del polímero formado para separarlo de la mezcla de reacción.

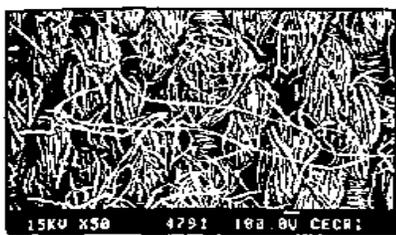
Afortunadamente la oxidación por vía electroquímica ha resultado muy eficiente toda vez que es posible controlar la cantidad y la forma de polímero formado el cual al adsorberse al electrodo permite separarlo simplemente al sacar el electrodo de la disolución.

La electropolimerización se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico, etc. La naturaleza del anión del ácido usado proporciona diferentes polianilinas en cuanto a sus propiedades eléctricas y mecánicas. La síntesis es limpia ya que la electrooxidación de la anilina está acoplada a la reducción del ácido que genera hidrógeno no contaminante: Se ha demostrado que el uso de los ácidos bensusulfónicos proporciona PANI con mejores propiedades eléctricas. El siguiente esquema muestra la forma básica para obtener PANI por vía electroquímica:

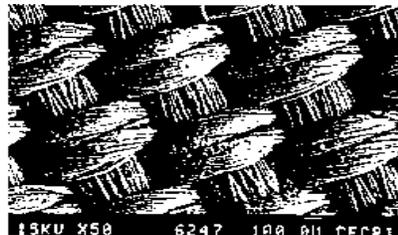


En el *ánodo* (+) ocurre la electropolimerización y en el *cátodo* (-) ocurre la electroreducción del H^+ del ácido empleado generando pequeñas burbujas de hidrógeno. La PANI formada queda adherida a la punta de carbón. Una propiedad interesante de los polímeros conductores radica en que es posible electrosintetizarlos sobre soportes diversos (geles tipo rollo fotográfico, telas, etc.).

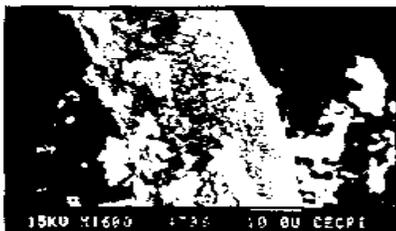
La siguiente página muestra una figura de una celda electrolítica en la cual se sintetiza polianilina sobre un gel soporte. La siguiente figura muestra fotografías al microscopio electrónico de polianilina sobre diversos soportes que le confieren resistencia mecánica y elasticidad y a su vez estos materiales adquieren propiedades eléctricas interesantes.



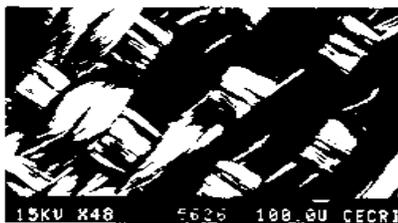
NYLON



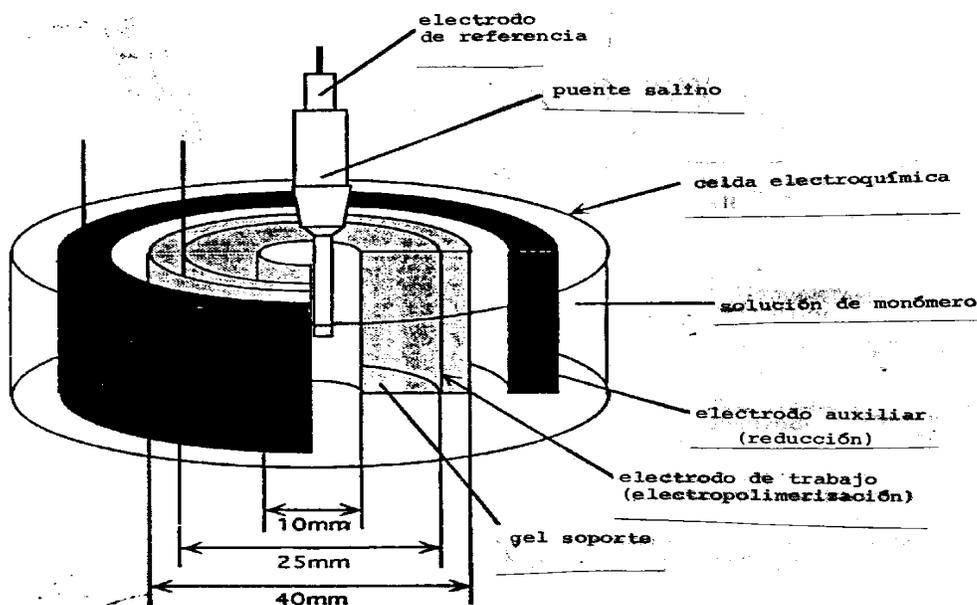
POLYESTER



LANA



VIDRIO



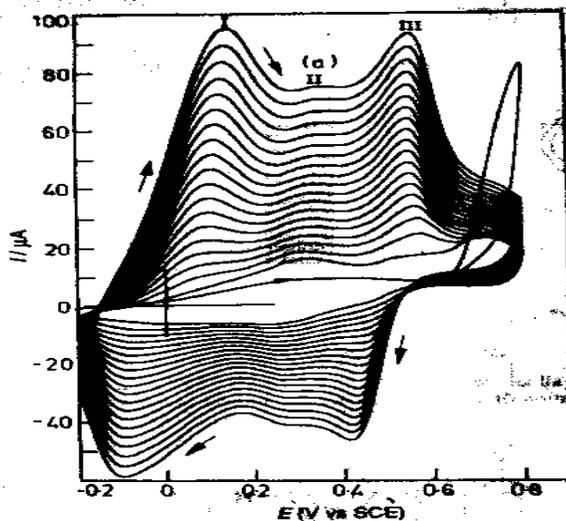
SCHEMATIC 5.5. The gel cell.

El diseño anterior puede realizarse a mayor escala para producción industrial de películas de polianilina o polipirrol.

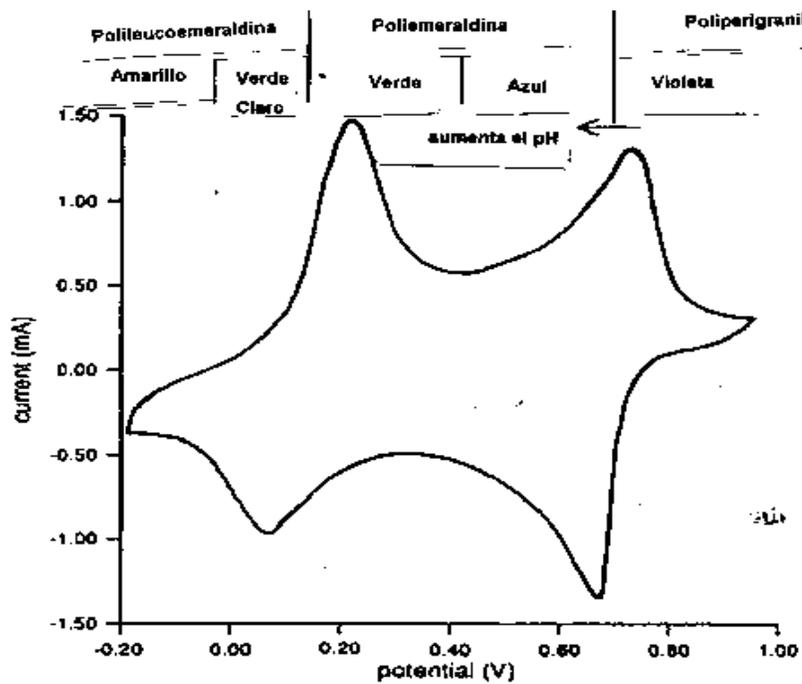
La estructura (caracterización electroanalítica) de la PANI

Una ventaja de la síntesis electroquímica de los polímeros conductores radica en la posibilidad de controlar la cantidad, el tamaño y la estructura del polímero. Si se efectúa la síntesis con *ciclos repetidos* de oxidación-reducción al electrodo y se mide la corriente eléctrica durante la formación cíclica del polímero puede conocerse la cantidad y el tipo de polímero formado toda vez que se obtienen registros de la corriente-potencial que son muy útiles para caracterizar y cuantificar las reacciones electroquímicas realizadas.

Las siguientes figuras muestran los *voltamperogramas cíclicos* de la electrosíntesis de polianilina así como las diferentes formas de polímero asociado a cada señal

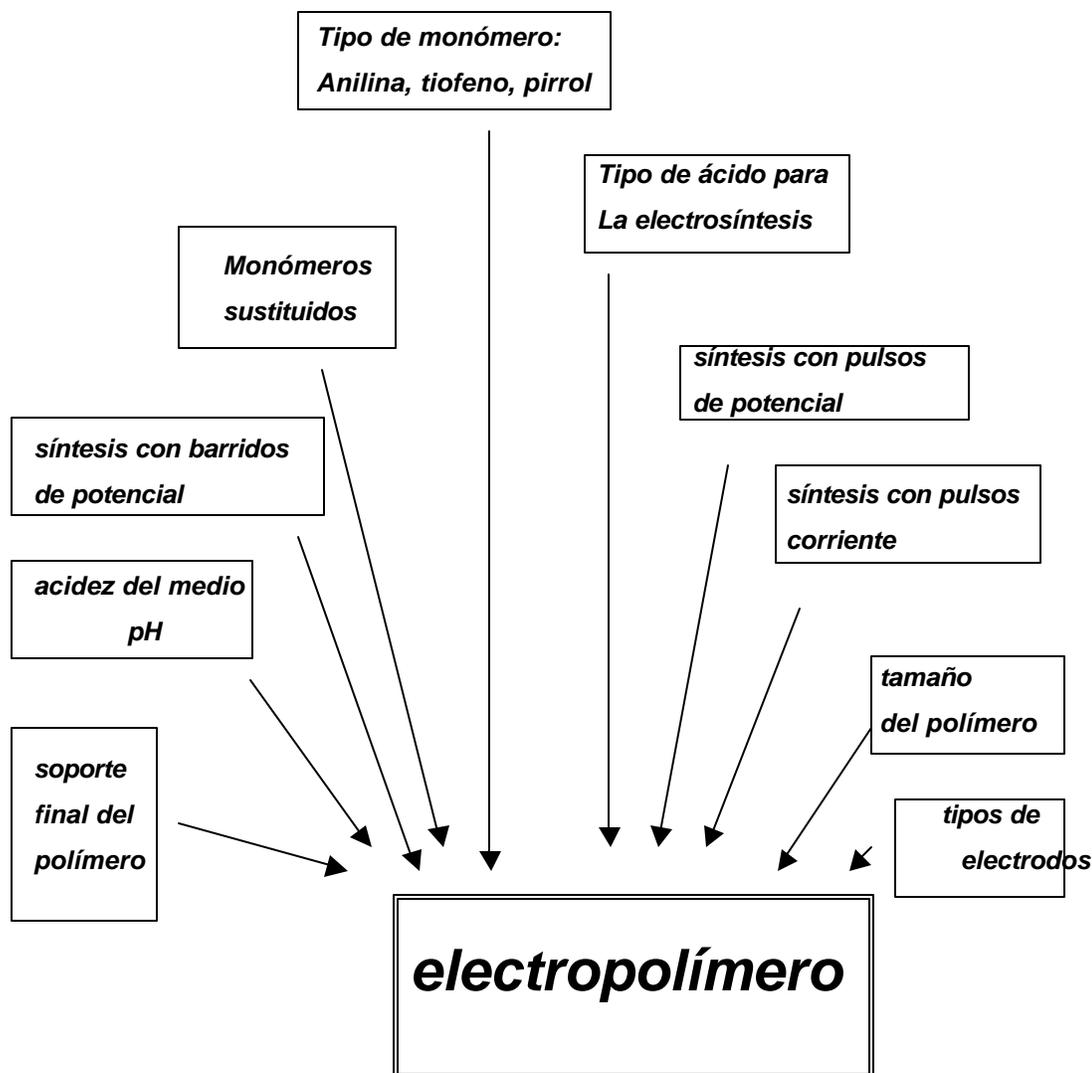


VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO DE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA ANILINA EN MEDIO SULFÚRICO.



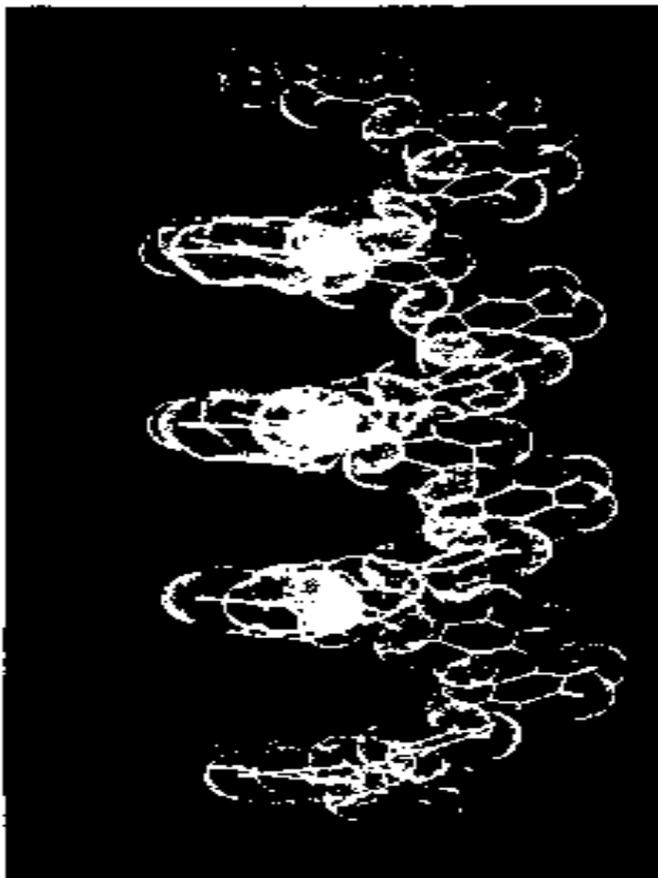
TIPOS Y COLORES DE POLIANILINA FORMADA DEPENDIENDO DEL POTENCIAL IMPUESTO AL ELECTRODO.

Los voltamperogramas anteriores permiten investigar un sinfín de polímeros conductores que pueden electro sintetizarse toda vez que pueden variarse muchos parámetros que intervienen en la estructura y características del polímero producido:



Cada combinación posible lleva a un polímero conductor determinado que tiene sus propias características de *conductividad eléctrica, propiedades mecánicas, color, movilidad, y capacidad de concetarse químicamente con su entorno.*

La siguiente figura muestra que los polímeros conductores tienen la capacidad de la *helicoidicidad molecular* lo que le confiere potenciales propiedades en procesos de información química:

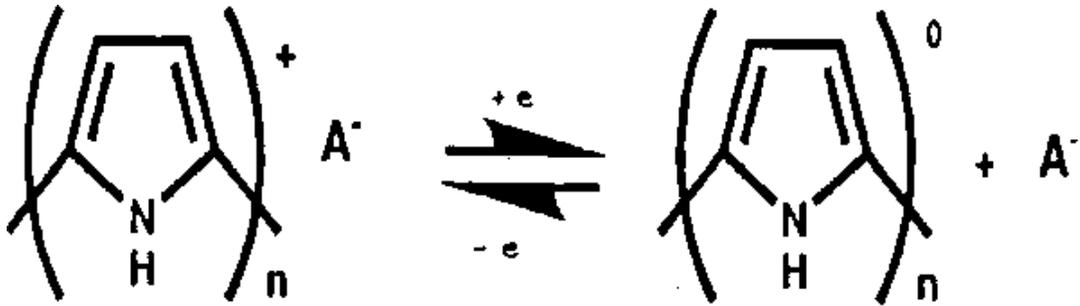


MODELO DE UNA POLIANILINA HELICOIDAL

Propiedades eléctricas de los polímeros conductores

Los polímeros conductores presentan propiedades *electrodinámicas*, es decir, sus propiedades eléctricas cambian con su estado de oxido-reducción y éste de su estructura. De esta manera es posible controlar el comportamiento eléctrico de potencial con estímulos eléctricos adecuados para cerrar o abrir el circuito eléctrico constituido parcial o totalmente por un polímero conductor determinado.

La siguiente figura muestra las propiedades electrodinámicas de los polipirroles:



***baja resistencia**

***alta capacitancia**

***no-iónico**

***hidrofóbico**

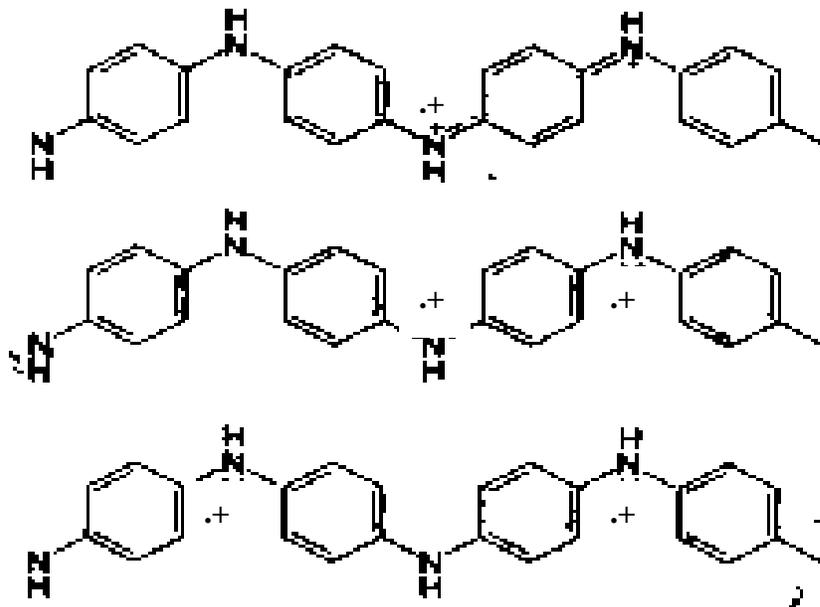
***alta resistencia**

***baja capacitancia**

***iónico**

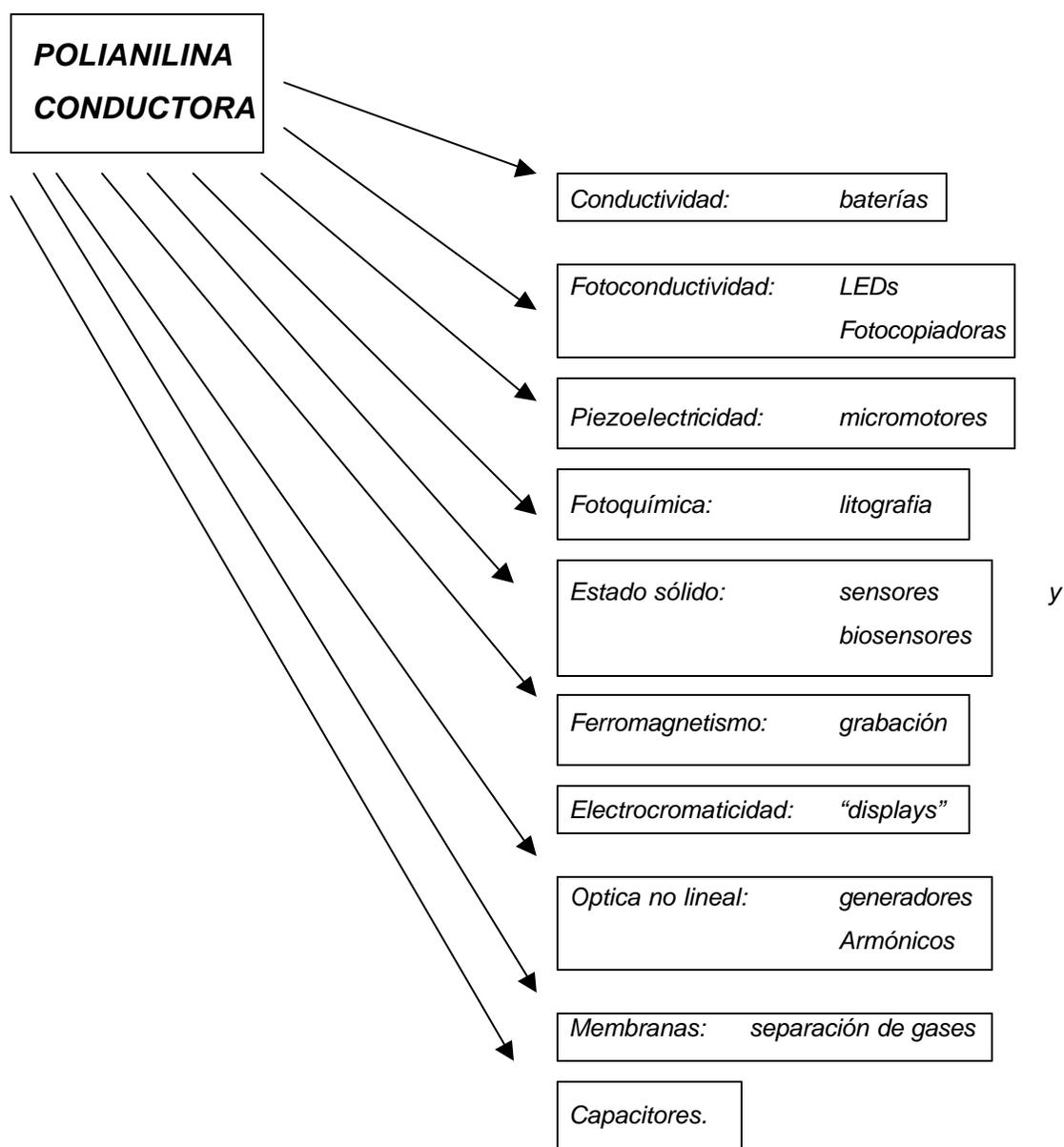
***hidrofílico**

La capacidad conductora de estos polímeros radica en la deslocalización de la carga de los *polarones* (par anión-catión) dentro de la cadena polimérica:



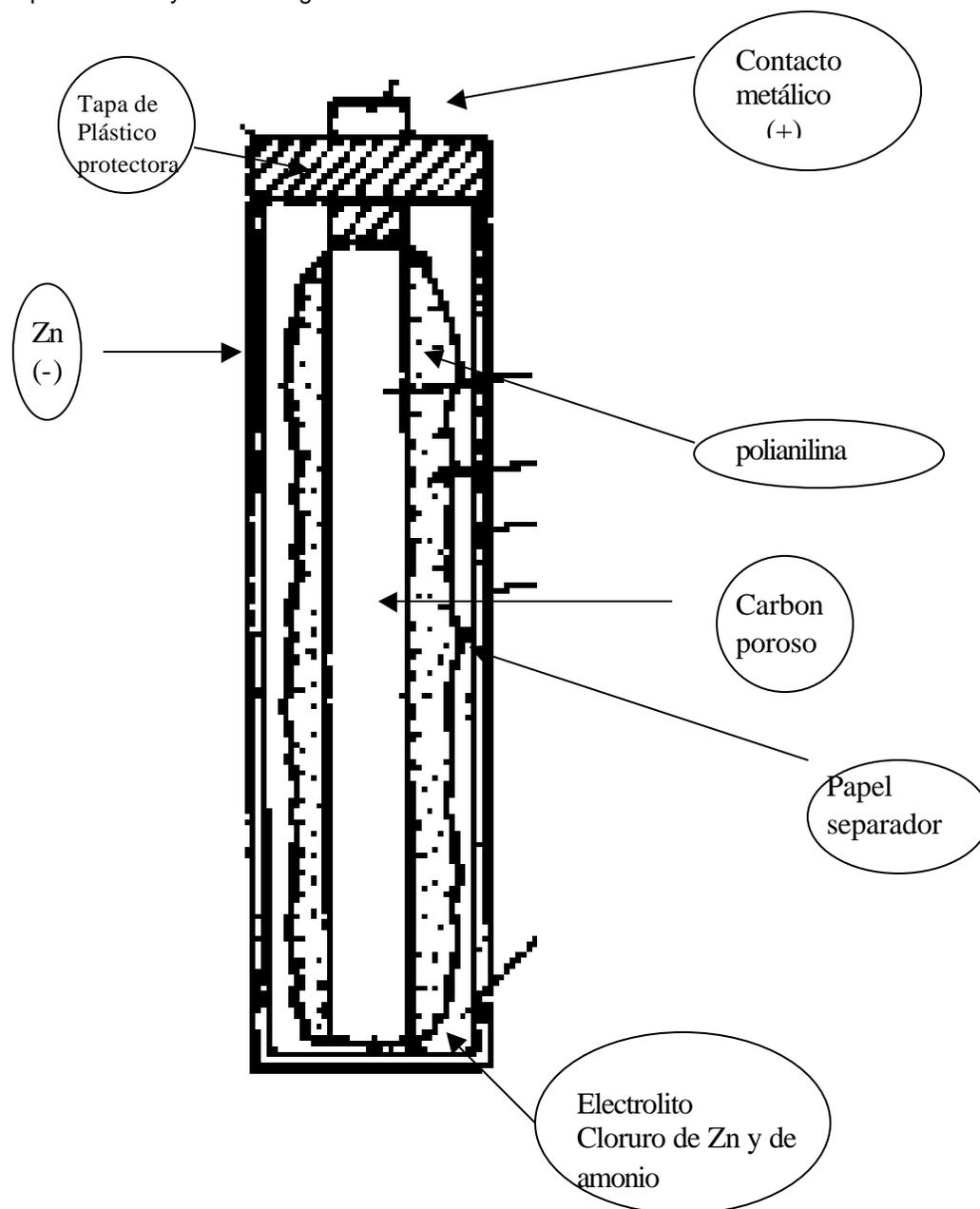
Estas propiedades electricas son aprovechadas en la construcción de material electro-activo en dispositivos microelectrónicos. Burroughes y colaboradores reportaron por primera vez en 1988 los primeros diodos, semiconductores metal-aislante (MIS) y los transistores de efecto de campo MIS (MISFET) todos ellos eficientes y que incorporan en su estructura polímeros conjugados. Actualmente se encuentra en vigorosa investigación los diodos emisores de luz (LED) con polímeros conductores toda vez que el estado redox de éstos produce polímeros de diferente color.

En la siguiente figura se muestran las aplicaciones eléctricas de los polímeros conductores:



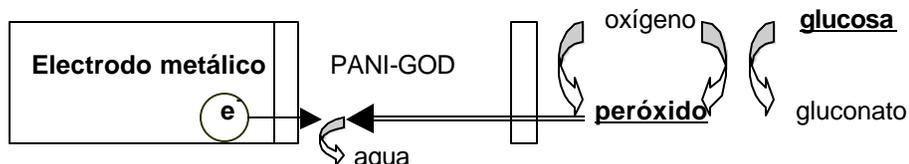
Otras aplicaciones

Se han fabricado baterías recargables a base de polímero conductor tanto de naturaleza orgánica (polianilina-tetrafluoruro de litio) como inorgánica (polianilina-Zn) con eficiencias aceptables: 3V y 440 Wh/Kg:

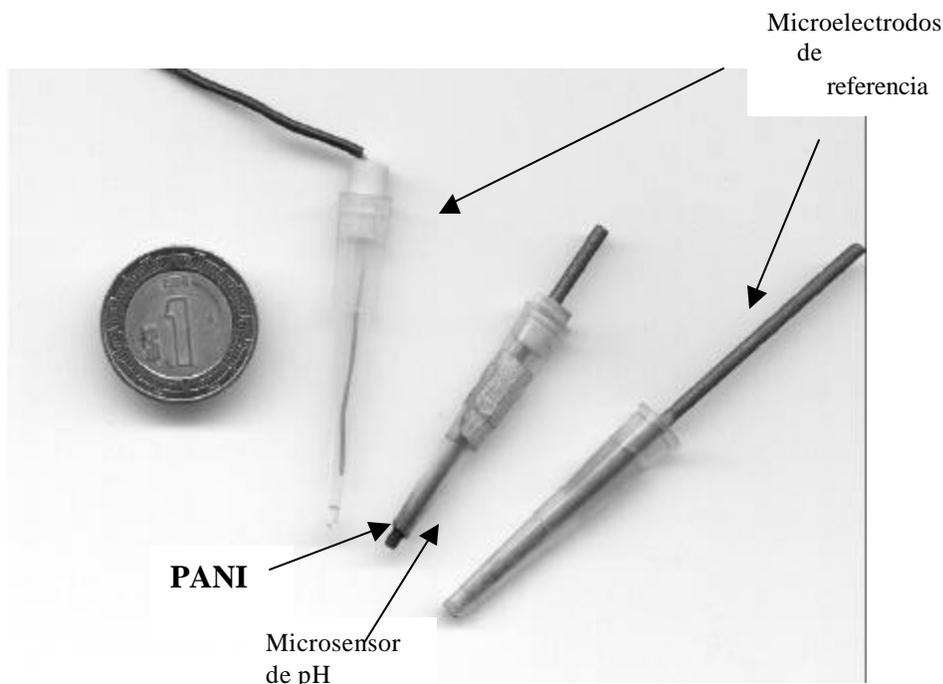


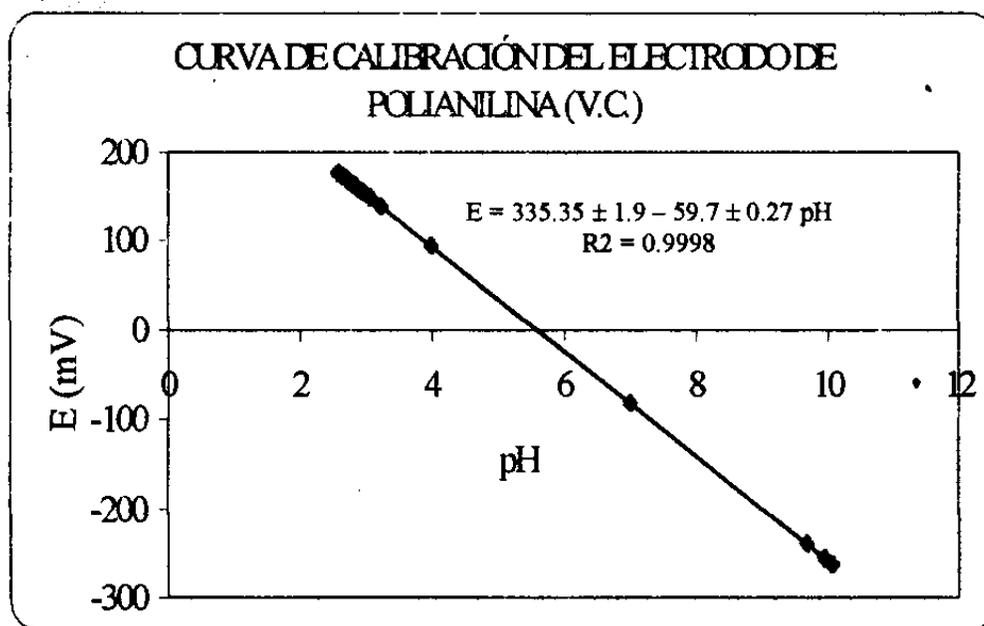
La polianilina puede fácilmente oxidarse a compuestos quinónicos no tóxicos y biodegradables lo cual le confiere una ventaja adicional a estas pilas con polímero conductor.

Los polímeros conductores electro-sintetizados pueden quedar adsorbidos sobre el electrodo de tal suerte que en el proceso de formación de polímero pueden incluirse compuestos altamente selectivos a compuestos de interés. Tal es el caso de los **biosensores** que utilizan enzimas atrapadas en el polímero que al reaccionar con el sustrato generan una señal electroquímica detectada en el electrodo. El biosensor más exitoso utiliza la glucosa oxidasa (GOD) para medir glucosa en sangre al detectar el peróxido de hidrógeno producido:



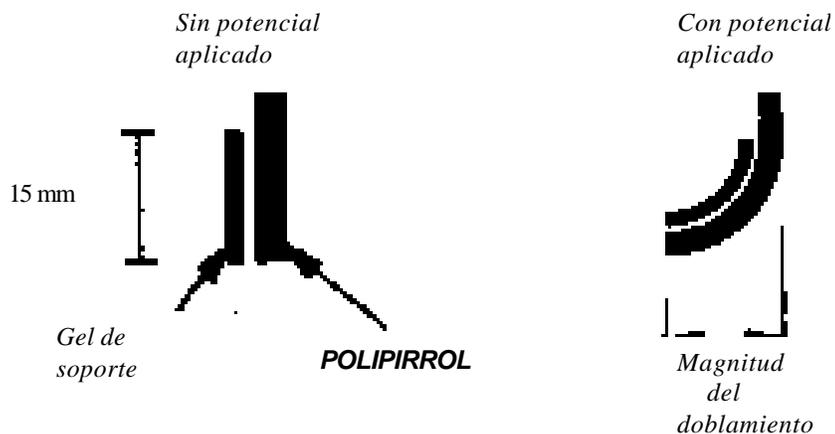
En nuestro laboratorio hemos encontrado recientemente que películas de PANI sobre microdiscos de carbono protegidas con un polímero inerte polifluorado (*nafión*) son sensibles selectivamente al pH en medio acuoso y no acuoso. Puede decirse que se ha diseñado un electrodo de pH de naturaleza orgánica que compite con el electrodo convencional de vidrio combinado de naturaleza inorgánica (borosilicatos). La siguiente figura muestra la curva de calibración típica, potencia-pH obtenida con un **microsensor de pH** a base de PANI y un microelectrodo de referencia en condiciones de microescala:





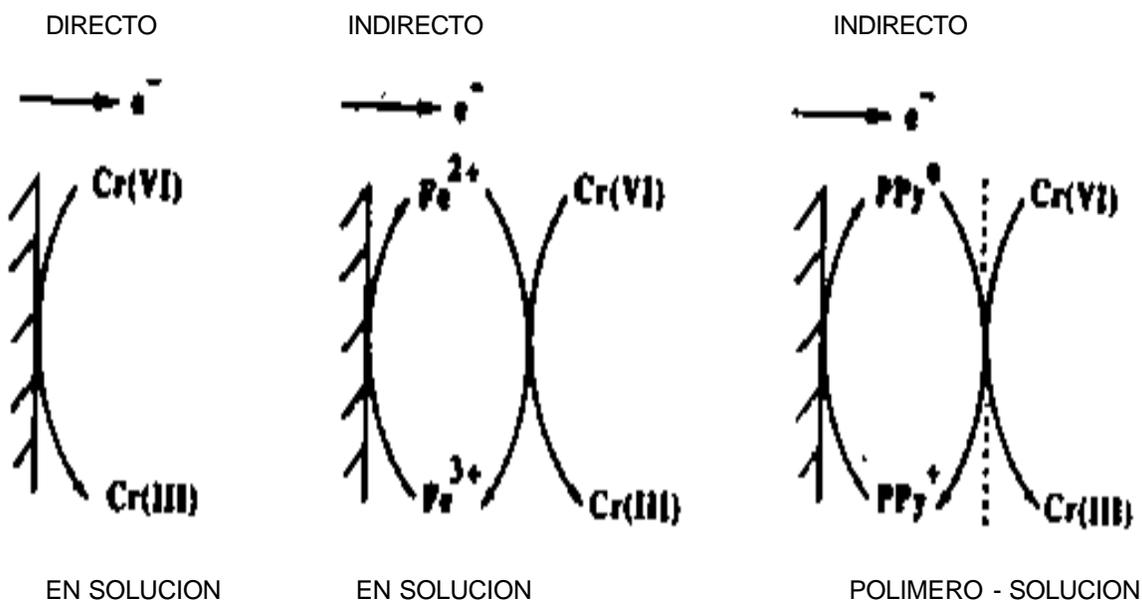
Se han aprovechado las propiedades mecánicas de los polímeros conductores como soporte de células y tejidos toda vez que permite la movilidad de iones, nutrientes y desechos celulares. Se ha aprovechado las propiedades permeables y eléctricas de estos polímeros para estudiar el **transporte de K⁺** modulado eléctricamente como un sistema modelo para estudio del transporte en **membranas celulares**.

Otra propiedad interesante de las polímeros conductores es su capacidad de modificar de manera reversible y controlada su forma al aplicársele un estímulo eléctrico:



Esta propiedad es muy útil como sistema modelo del músculo ya que los polímeros del **músculo (proteína miosina)** deben sus propiedades de contracción a impulsos eléctricos.

En Química Ambiental el polipirrol (PPy) ha mostrado ser muy efectiva en la eliminación del cromo hexavalente (dicromato) reduciéndolo a cromo trivalente menos toxico. Este modo de **remediación ambiental electroquímica** presenta ventajas con respecto a aquellos que usan reactivos químicos simples (fierro II) toda vez que no se generan desechos ya que el polipirrol esta inmovilizado al electrodo regenerándose ahí mismo:



Las eficiencias alcanzadas son muy aceptables ya que se alcanza hasta el 80% de eliminación del cromo hexavalente.

Materiales inteligentes

Un material inteligente es capaz de reconocer estímulos ambientales adecuados, de procesar la información resultante del estímulo y de responder de una manera y a una velocidad consecuente al estímulo. Las características arriba comentadas corresponden a este tipo de materiales toda vez que estímulos eléctricos externos provocan una variedad de cambios dirigidos en las propiedades de los polímeros conductores los cuales a su vez desencadenan procesos químicos o físicos posteriores para después regresar al estado original (efecto memoria).

Conclusiones

Como puede desprenderse de lo expuesto arriba los polímeros conductores han desencadenado todo un universo químico diferente como ocurrió en la décadas pasadas 50-70's con el lanzamiento de los polímeros y los plásticos, con la *Tercera Química (la química de coordinación)* y la química de los furelenos (C_{60}), la química supramolecular y la nanoquímica en los ochentas y noventas- Hoy por hoy las perspectivas en investigación y aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores son muy amplias e interesantes.

Bibliografía

- 1) H. S. Nalwa
"Handbook of Organic Molecules and Polymers. Vol. 2"
John Wiley & Sons Ltd.
1997
- 2) G.G. Wallace, G.M. Spinks and P.R. Teasdale
"Conductive Electroactive Polymers. Intelligent Materials Systems"
Technomic Publishing Co. Inc.
1997
- 3) K. Rajeshwar and J.G. Ibañez
"Environmental Electrochemistry"
Academic Press
1997.
- 4) Patricia Diaz Arista
"Construcción de un microsensor a H^+ (no membranal) para determinar potenciométricamente el pH"
Tesis de Licenciatura.
Facultad de Química, UNAM. 2001.
- 5) Edgar Jesús Borja Arco
"Determinación del pH en acetonitrilo con microelectrodos miniaturizados a base de polímero conductor"
Tesis de Licenciatura.
Facultad de Química, UNAM. 2002.