



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE PANI, DOPADAS CON ÁCIDO P-  
TOLUENSULFÓNICO PARA DETECCIÓN DE GAS  
AMONÍACO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**José Antonio Copado Hernández**



**MÉXICO, D.F.**

**2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

**VOCAL:**                           **Profesor: Francisco Rojo Callejas**

**SECRETARIO:**               **Profesor: Josefina Elizalde Torres**

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor: Héctor García Ortega**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Sonia Contreras García**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Josefina Elizalde Torres**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**M. en C. Mario González Cardel**

**SUSTENTANTE:**

**José Antonio Copado Hernández**

<b>Índice.</b>	<b>1</b>
❖ Índice de figuras y gráficas	3
❖ Índice de tablas	5
❖ Abreviaturas y símbolos	6
Capítulo 1. Introducción	7
Capítulo 2. Antecedentes	10
2.1 Polímeros conductores	10
2.1.1 Métodos de polimerización	12
2.1.1.1 Síntesis Química	13
2.1.1.2 Síntesis Electroquímica	15
2.1.2 Propiedades y Aplicaciones	16
2.1.2.1 Propiedades Ópticas	16
2.1.2.2 Aplicaciones	17
2.2 Polianilina (PANI)	17
2.2.1 Estructura y estado de oxidación de PANI	18
2.2.2 Métodos de síntesis	21
2.2.3 Mecanismo de polimerización	21
2.2.4 Dopado	23
2.2.5 Influencia del agente dopante	24
2.2.6 Mecanismo de Dopado	25

Capítulo 3. Definición del proyecto	27
3.1 Hipótesis	27
3.2 Objetivo General	27
3.3 Objetivos Específicos	28
Capítulo 4. Sección Experimental	29
4.1 Material y Equipo	29
4.2 Sistema Óptico	31
4.2.1 Partes del Sistema Óptico	31
4.2.2 Alineación del puente óptico	36
4.2.3 Balanceo del puente óptico	38
4.3 Metodología	40
4.3.1 Destilación de la Anilina	40
4.3.2 Depósito Químico	41
Capítulo 5. Resultados y Discusión	43
Capítulo 6. Conclusiones	73
Referencias	75

## Índice de Figuras.

Fig.1 Esquema de la estructura química de diversos polímeros conductores.	13
Fig.2 Estructura de la unidad de repetición de la PANI.	18
Fig.3 Los tres estados de oxidación de la polianilina.	19
Fig.4 Esquema de las diferentes estructuras de la PANI según su estado de oxidación y color.	20
Fig.5 Mecanismo de polimerización de la polianilina.	22
Fig.6 Reacción de dopado de la emeraldina sal con ATS.	25
Fig.7 LED rojo de alta intensidad.	32
Fig.8 Polarizador utilizado en el sistema óptico.	33
Fig.9 Lentes convergentes del sistema óptico.	34
Fig.10 Cubo divisor de haz 50-50.	34
Fig.11 a) Cámara de acrílico para contener la película PANI b) porta muestra en el interior de la cámara.	35
Fig.12 Detectores de referencia y de medición.	35
Fig.13. Esquema del sistema óptico de puente nulo.	36
Fig.14 Componentes del sistema óptico montado en el riel óptico.	38
Fig.15 Dispositivo que se utiliza para el balanceo del puente óptico.	39
Fig.16 Dispositivo para la destilación del monómero de anilina.	40
Fig.17 Depósito químico para la formación de las películas delgadas de PANI.	42
Fig.18 UV-Vis de películas de PANI-HCl a diferente concentración de anilina.	44
Fig.19 Pruebas ópticas con películas de PANI-HCl a diferentes cantidades de anilina.	47
Fig.20 UV-Vis de películas de PANI-ATS a diferentes cantidades de anilina.	48

Fig.21 Pruebas ópticas con películas de PANI-ATS a diferentes cantidades de anilina.	51
Fig.22 Comparación de películas a diferentes concentraciones del monómero a)PANI-HCl y b)PANI-ATS	53
Fig.23 Espectro IR de PANI-HCl.	55
Fig. 24 Espectro IR de PANI-ATS.	57
Fig.25 Espectro Raman de la película de PANI-HCl.	59
Fig.26 Espectro Raman de la película de PANI-ATS.	62
Fig.27 Difracción de rayos X de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS.	64
Fig.28 Gráficas normalizadas a diferentes concentraciones de gas NH <sub>3</sub> de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS.	66
Fig.29 UV-Vis de películas de PANI-HCl sintetizadas a temperatura ambiente.	68
Fig.30 UV-Vis de películas de PANI-ATS sintetizadas a temperatura ambiente.	69
Fig.31 Gráficas normalizadas de películas sintetizadas a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de gas NH <sub>3</sub> a) PANI-HCl y b) PANI-ATS	71

## Índice de tablas y diagramas.

Tabla 1 Cambio de coloración asociados a algunos polímeros conductores.	17
Tabla 2 Materiales empleados en la experimentación y sus características.	30
Tabla 3 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las películas.	30
Tabla 4 Números de onda y grupos funcionales observadas para PANI-HCl.	56
Tabla 5 Números de onda y grupos funcionales observadas para PANI-ATS.	58
Tabla 6 Desplazamiento Raman y grupos funcionales para PANI-.HCl.	61
Tabla 7 Desplazamiento Raman y grupos funcionales para PANI-ATS.	63
Diagrama 1 Pruebas ópticas con películas de PANI-HCl.	46
Diagrama 2 Pruebas ópticas con películas de PANI-ATS	50



## Abreviaturas y símbolos.

PANI	Polianilina.
p-ATS	Ácido para-toluensulfónico.
HCl	Ácido clorhídrico.
LED	Diodo emisor de luz.
APS	Persulfato de amonio.
NH <sub>3</sub>	Amoniaco.
PVC	Policloruro de vinilo.
V	Voltaje.
M	Molaridad.
UV-Vis	Ultra violeta visible.
nm	nanómetro.
PANI-ATS	Polianilina dopada con ácido para-toluensulfónico.
PANI-HCl	Polianilina dopada con ácido clorhídrico.
IR	Infrarrojo.
KBr	Bromuro de potasio.
ppm	partes por millón.
dc-OB	punte óptico de corriente directa.
$\lambda$	longitud de onda.
T.A.	temperatura ambiente.

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN.**

En la actualidad la emisión de gases tóxicos producidos por las actividades industriales, las zonas urbanas y por el uso de vehículos automotores ha ido en aumento, por lo cual se ha vuelto un problema muy grave, ya que estos gases son muy nocivos para la salud, se han implementado diferentes medidas para controlar la emisión de estos gases pero aun así no ha sido suficiente, por lo que es muy importante el monitoreo de estos gases tóxicos tanto en áreas de trabajo como en zonas habitadas.

Es por eso que diferentes instituciones se dedican al desarrollo de dispositivos para el monitoreo de estos gases tóxicos, los polímeros conductores se han convertido en una gran alternativa para el desarrollo de estos dispositivos. [1] Debido a sus dobles enlaces conjugados hace que esta clase de polímeros orgánicos sean capaces de conducir la electricidad tras la oxidación parcial o la reducción, a este proceso se le conoce como dopaje. [2]

La polianilina (PANI) es probablemente el polímero conductor más estudiado, es fácil de oxidar o reducir, así como sintetizar por método químico y electroquímico. [3]

En las últimas tres décadas, los polímeros conductores han sido ampliamente investigados debido a su gran potencial de aplicaciones en áreas tales como en dispositivos eléctricos, sensores químicos, catalizadores, fármacos y sistemas de almacenamiento de energía.

La PANI presenta gran sensibilidad para modificar sus propiedades conductoras y ópticas, su estabilidad química y sus múltiples estados de oxidación la hacen muy prometedora para ser usada como sensor de gases y en el campo de la electrónica. [4,5]

Se ha descrito en la literatura, que una manera para poder modificar las propiedades ópticas y así mejorar la aplicación de la PANI en los sensores de gases, es a través del dopaje con ácidos, debido a la formación de polarones los cuales generan cargas ocasionando una adsorción del gas en la superficie de la película, permitiendo utilizar películas delgadas para sensores de gases. [6]

El propósito principal de este trabajo es obtener películas delgadas dopadas con ácidos orgánicos buscando la adecuada elección del dopante, las condiciones de reacción y la mejor concentración del monómero, para así obtener películas que posean una estabilidad química, transmitancia óptica y área superficial grande para su aplicación en la adsorción de gases contaminantes.

Así, en este proyecto estamos proponiendo la preparación de películas delgadas de polianilina dopadas con ácido p-toluensulfónico (ATS) variando las condiciones de síntesis. La idea de dopar este polímero es aprovechar las cargas que se generan entre el polímero y el ácido para incrementar su capacidad de adsorción del gas amoniac. Por su parte, el ácido p-toluensulfónico y el ácido clorhídrico (HCl) le proporcionan al polímero estabilidad química y la conductividad que se requiere para su aplicación en el sensado de gases. [7]

La formación de las películas de PANI dopadas con HCl y ATS son caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas de IR, Raman, UV-Vis y DRX y son probadas como elementos sensores de gas amoniacado mediante un sistema óptico de puente nulo. [6]

## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES.**

#### **2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES.**

Polímero se deriva del griego poly y meros que significa muchos y partes respectivamente. [9]

La ciencia de los polímeros surge a principio de los años 20's cuando Staudinger formuló el concepto de macromolécula como estructura de los plásticos. El primer polímero sintético fue la resina de fenol-formaldehído (baquelita) en 1905.

En la década de los años treinta aparecen los primeros polímeros comerciales como poliestirenos, cloruro de polivinilo, silicones, hule sintético y teflón. [8]

La ciencia de los polímeros conductores se ha desarrollado enormemente en las últimas décadas, y la producción de polímeros y plásticos ha aumentado a un ritmo notable. [9]

Polímeros conductores se refieren a materiales poliméricos con conductividad eléctrica en el intervalo de  $10^{-12}$  a  $100 \text{ (Ohm cm)}^{-1}$  [10]. Existen al menos cuatro

clases principales de polímeros semiconductores: Polímeros conductores cargados, polímeros conductores iónicos, polímeros conductores conjugados y polímeros conductores con carga de transferencia. Los dos primeros polímeros conductores han tenido una amplia gama de aplicaciones comerciales, los últimos no tanto. [11]

Los polímeros cargados se inventaron en 1930 para la prevención de la descarga de corona y se han utilizado en trazados de circuitos impresos avanzados. El uso de los polímeros conductores cargados como materiales semiconductores se atribuye a su facilidad de procesamiento y amplia gama de propiedades eléctricas. [12]

Los polímeros conductores iónicamente cargados han sido investigados desde 1975 y han tenido una amplia gama de aplicaciones electrónicas como baterías recargables [13]. Los polímeros conductores iónicamente cargados tienen la ventaja de ser altamente procesables pero tienen la desventaja que son sensibles a la humedad. [14]

Se inicio el campo de los polímeros conductores por el descubrimiento de la conductividad eléctrica en los complejos de transferencia de carga molecular en los años 50's [15]. Se observó algo similar a mediados de los años 60's cuando se dopó el polímero poli-(vinil carbazol) con yodo.[16]

El descubrimiento en 1977 de A.G. Mac Diarmid, A. J. Heeger y H. Shirakawa los cuales sintetizaron el primer polímero conductor siendo el poliacetileno impurificado, el cual presentó una excelente conductividad. El poliacetileno dopado generó una gran excitación por los polímeros conductores conjugados.[17]

Después del descubrimiento de los complejos superconductores de transferencia de carga molecular en 1980 [18], el campo de los semiconductores orgánicos

finalmente había evolucionado de la búsqueda fenomenológica a la investigación impulsada por las aplicaciones de los complejos. [19]

Los polímeros conductores conjugados y los polímeros conductores con carga de transferencia constituyen dos importantes subgrupos de los polímeros semiconductores orgánicos. [20,21]

Hay un gran número de polímeros inorgánicos-orgánicos que tienen un gran potencial. Las porciones inorgánicas pueden existir en forma de óxidos ó sales. Además de tener diferentes estados de oxidación y diferentes geometrías. [8]

Hoy en día la aplicación de los polímeros semiconductores como elementos activos en los dispositivos electrónicos se ha convertido en un punto importante [22], además de tener varios enfoques prácticos, que han salido recientemente, tanto para polímeros conjugados como para polímeros de transferencia de carga.

### **2.1.1 Métodos de polimerización**

Para poder llevar a cabo la síntesis de los polímeros conductores es necesario partir de un monómero, el cual debe ser rico en electrones, además de tener dobles enlaces conjugados, tales como: pirrol, tiofenos, anilina, benceno, alquenos o también una combinación entre ambos, como se muestra en la figura 1.[7]

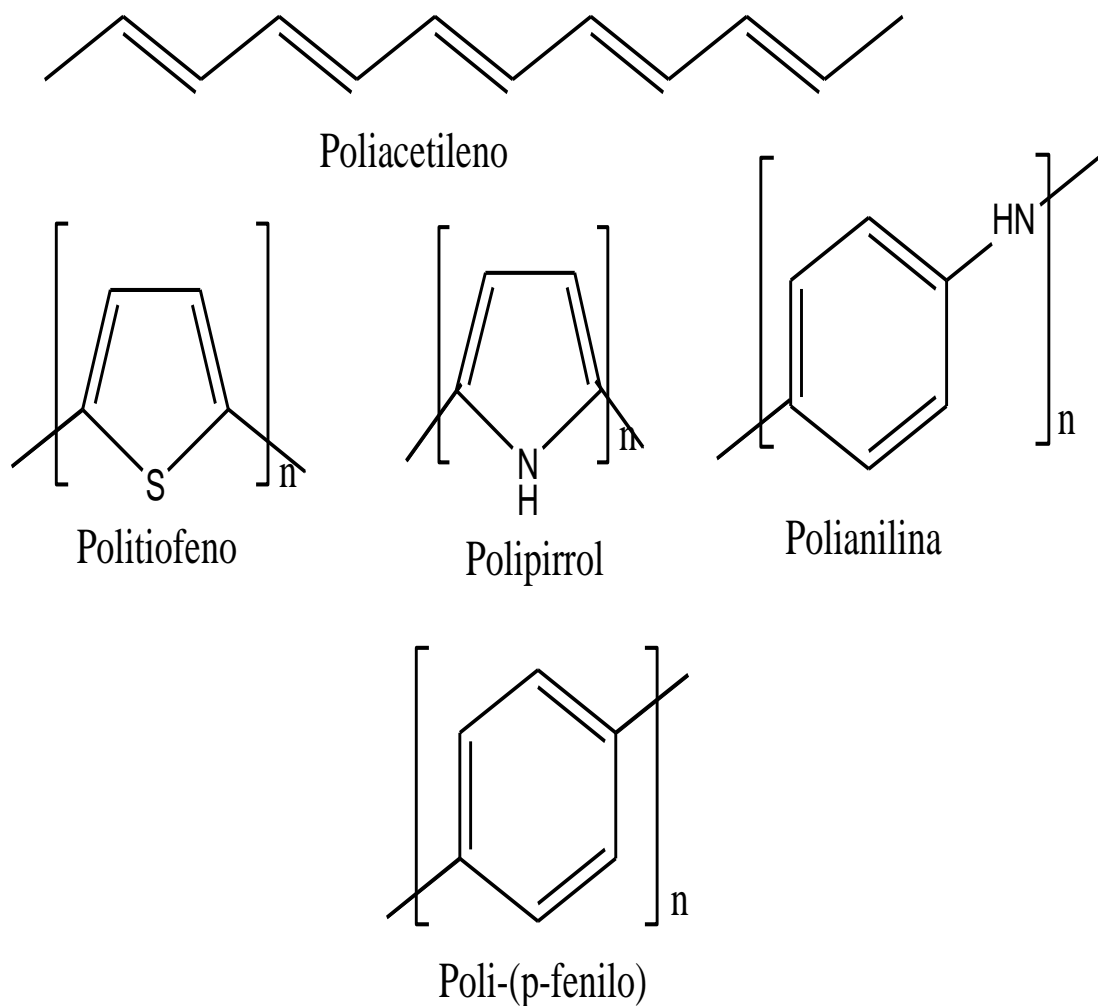


Fig. 1. Esquema de la estructura química de diversos polímeros conductores. [2]

Las síntesis que se utilizan para la obtención de los polímeros conductores son dos: la síntesis química y la síntesis electroquímica.

### 2.1.1.1 Síntesis Química.

La síntesis química es la más utilizada hasta el momento para la obtención de polímeros conductores, la cual, es por método oxidativo. Se basa en una reacción del monómero con el agente oxidante en solución acuosa, teniendo un pH en un intervalo de 1-3. [23]



La oxidación del monómero en solución ácida generalmente se realiza con facilidad obteniendo buenos rendimientos. [24] La síntesis química es la más adecuada cuando se desea obtener una gran cantidad de material al mismo tiempo. La polimerización mediante la oxidación química es más útil para sintetizar polianilina con otros materiales que la síntesis electroquímica. [25]

La síntesis química es una ruta muy viable para la producción en masa y no necesita de un sustrato conductor lo que ocasiona que el proceso sea viable en el tema económico. La polimerización por la síntesis química resulta una vía mucho más práctica en cuestiones tecnológicas a gran escala que la síntesis electroquímica. [3]

La catálisis de Ziegler-Natta es también un método de síntesis química que utiliza catalizadores. Los catalizadores utilizados en esta síntesis fueron diseñados para ser utilizados en la polimerización de olefinas y otros hidrocarburos.

Un ejemplo de esta síntesis fue la que realizó Shirakawa *et al* [26] en donde el catalizador Ziegler-Natta se deposita en las paredes de vidrio, después hizo pasar acetileno mezclado con algún gas inerte sobre la superficie del catalizador en presencia de tolueno y hexadecano, con lo que se formó una película de poliacetileno.

### **2.1.1.2 Síntesis Electroquímica.**

Existen varios tipos de síntesis electroquímica en donde la electropolimerización puede ser de tres tipos: galvanostática, potencioestática y potenciodinámica. La electropolimerización galvanostática consiste en aplicar una corriente constante durante la síntesis, mientras que la potencioestática se debe aplicar un potencial constante durante el procedimiento y la polimerización potenciodinámica consiste en un barrido constante. La polimerización comienza cuando se aplica un potencial lo que provoca una oxidación o reducción del monómero. [27,28]

La polimerización anódica provoca que el monómero se oxide, e inversamente, la polimerización catódica ocasiona la reducción del monómero, ambas polimerizaciones se realizan en una interfase electrodo-solución electrolítica.

El problema que se tiene con la polimerización catódica es que el radical anión es más reactivo que el radical catión lo que ocasiona una pasivación del electrodo provocando que no se favorezca la polimerización. [29,30]

La síntesis electroquímica para la obtención de polímeros conductores presenta varias desventajas para su realización, como son:

- ❖ La síntesis resulta ser poco practica para la realización de tecnologías a gran escala.
- ❖ Se necesitan condiciones muy específicas para que la polimerización se lleve adecuadamente.
- ❖ El costo para la realización de esta síntesis es mucho más elevado que el de la síntesis química.

## **2.1.2 Propiedades y Aplicaciones**

Las propiedades de los polímeros conductores se basan en su capacidad para oxidarse o reducirse, en este proceso el polímero conductor puede almacenar carga, aumentar volumen y cambiar de color. [31]

Las propiedades eléctricas de los polímeros conductores cambian con su estado de óxido-reducción, la capacidad conductora radica en la deslocalización de la carga de los polarones, esta propiedad depende de las condiciones en que se realiza la síntesis como temperatura y concentración del monómero. [32]

Las propiedades mecánicas están relacionadas al movimiento de iones, el cual está relacionado con los cambios conformacionales y al volumen de la cadena polimérica, ocasionando que se incremente su volumen o disminuya el volumen al oxidarse o reducirse. Este cambio ocasiona un cambio reversible en la longitud y el espesor. [33]

### **2.1.2.1 Propiedades Ópticas.**

La transmitancia óptica también está relacionada con el cambio de estado en el proceso de óxido-reducción, debido a los cambios en la distribución electrónica que existe en cada estado. Las transiciones electrónicas que determinan la absorción de la luz en el visible son diferentes para cada estado de oxidación de los polímeros, por lo que tendrán un color diferente en cada estado. [34]

Tabla 1 Cambio de coloración asociados a algunos polímeros conductores. [7]

<b>Polímero</b>	<b>Color/forma no dopada</b>	<b>Color /forma dopada</b>
<b>Politiofeno</b>	Rojo	Azul
<b>Polipirrol</b>	Amarillo-verdoso	Azul oscuro
<b>Polianilina</b>	Amarillo	Verde
<b>Poliisotianafteno</b>	Azul	Amarillo brillante

Se presentan algunos polímeros y su cambio de color en el proceso de óxido-reducción en la tabla 1.[35]

### **2.1.2.2. Aplicaciones**

Las aplicaciones que pueden tener los polímeros conductores son muy diversas y dependen de las propiedades que presente el polímero, así tenemos las propiedades eléctricas que permiten ser utilizados en baterías, capacitores y celdas solares [32]. Tenemos también las propiedades ópticas que permiten utilizar los polímeros en la fabricación de visores electrónicos, paneles electrónicos y LED'S [34]. Además si cuenta con propiedades mecánicas, como elasticidad, son utilizados para la construcción de músculos artificiales [32]. Entre muchas otras aplicaciones.

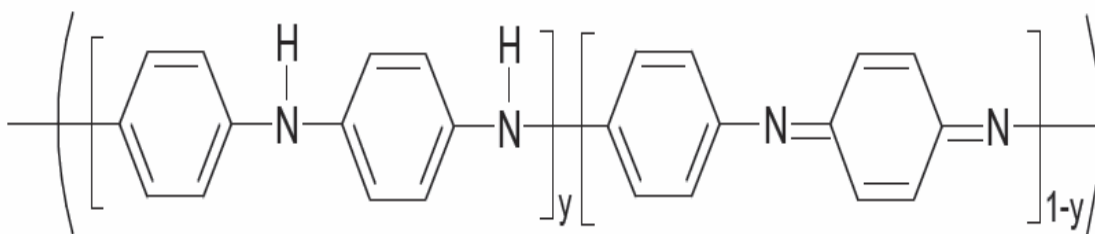
## **2.2 Polianilina (PANI)**

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores mas prometedores y más investigado debido a su sencilla polimerización, fácil de dopar o desdopar con

ácidos proticos, presenta excelentes propiedades eléctricas y ópticas, excelente estabilidad química combinada con niveles relativamente altos de conductividad eléctrica. [4,36]

La PANI es un polímero a base de fenileno que tiene grupo  $-NH-$  (Amina) en posición para- del anillo, como se muestra en la figura 2. La oxidación y la reducción se lleva a cabo en este grupo  $-NH-$ , y se obtienen diversos estados de oxidación debido al número de segmentos de  $-N=$  (imina) y amina en la cadena de PANI, como se muestra en la figura 3. La anilina básicamente se somete a polimerización oxidativa en presencia de un ácido protónico. El producto formado es un simple 1,4-acoplamiento del monómero. La protonación induce una transición aislante a conductor, mientras que el número de  $\pi$ -electrones en la cadena se mantiene constante. [2]

Entre los diversos polímeros conductores resultó ser una mejor opción la PANI para sensor de gases debido a mayor sensibilidad, respuesta reversible y mejor respuesta en comparación con polipirrol. [37]



*Fig. 2 Estructura de la unidad de repetición de la PANI.[35]*

### 2.2.1 Estructura y estado de oxidación de PANI.

Existen tres tipos de estados de oxidación de la polianilina, se observan en la figura 3, debido al comportamiento óxido-reducción que tienen. Uno de ellos es la

leucoemeraldina base la cual es muy reactiva, incluso reacciona con el oxígeno lo que la hace muy inestable con el medio ambiente. Otro estado de oxidación es la emeraldina base la cual se encuentra parcialmente oxidada, es estable con el medio ambiente y no sufre ningún cambio en la estructura química en el almacenamiento prolongado, tiene una relación benceno-quinona de 3:1. La pernigranilina base se encuentra totalmente oxidada y también es estable con el medio ambiente y la oxidación adicional no es posible por los grupos imina, su relación de benceno-quinona es de 1:1, el estado de leucoemeraldina y pernigranilina son estados no conductores. [2]

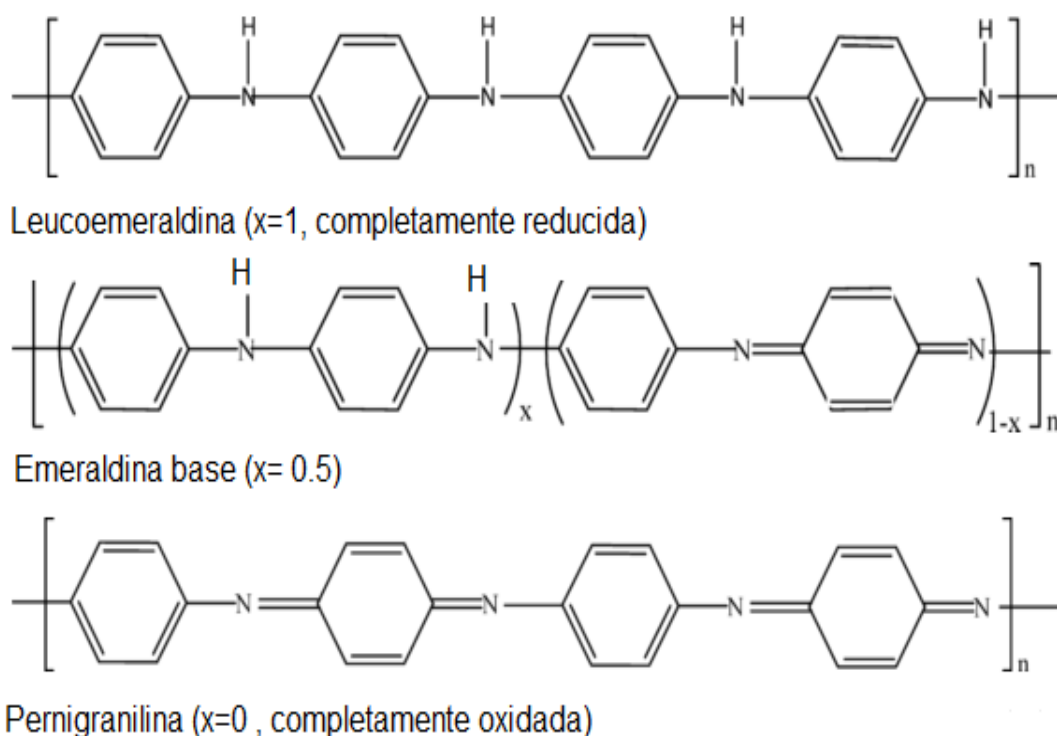


Fig. 3. Los tres estados de oxidación de la polianilina. [38]

Cada uno de los estados de oxidación se puede encontrar como base libre o como sal protonada, se observa en la figura 4, la emeraldina en su forma de sal protonada es conductora y presenta un color verde, mientras que la emeraldina base es azul. La pernigranilina cuando esta como base es de color violeta

mientras que como sal protonada es de color azul. La leucoemeraldina no es conductora y presenta un ligero color amarillo cuando esta como sal protonada e incolora como base. [39]

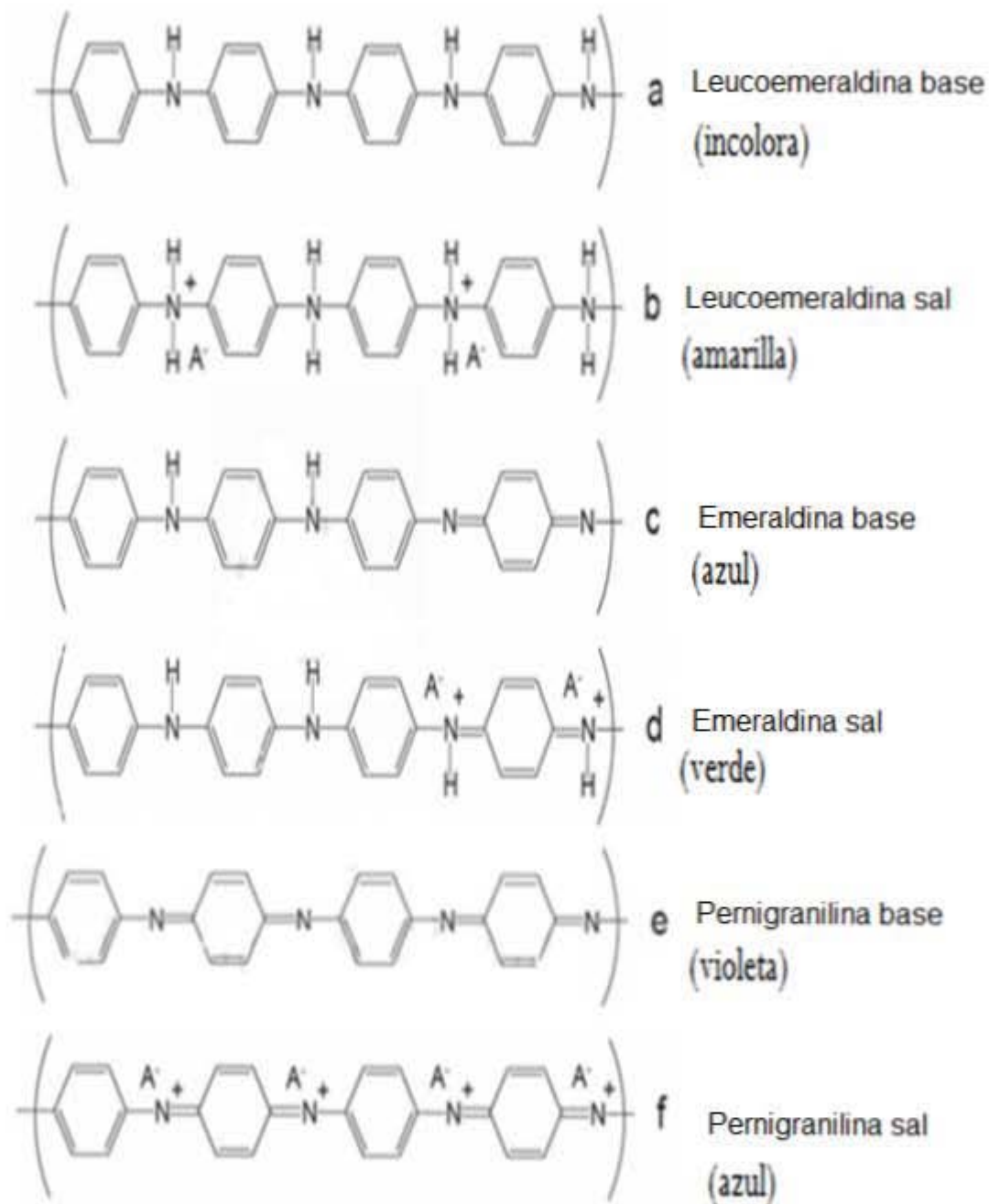


Fig. 4: Esquema de las diferentes estructuras de la PANI según su estado de oxidación y color. [35]

Los cambios de color que sufre la polianilina por su propiedad de óxido-reducción la hacen un material muy prometedor para utilizarlo como sensor de gases.

### **2.2.2 Métodos de Síntesis.**

Generalmente la PANI se sintetiza por la técnica polimerización química oxidativa de la anilina, de la cual existen diversas variantes tales como: solución acuosa, dispersión, emulsión, emulsión invertida, vía de polimerización interfacial y también puede ser por técnica de polimerización electroquímica [2]. Ambas técnicas se realizan en un medio orgánico o acuoso, generalmente se recomienda tener un pH bajo ( $\text{pH} < 3$ ) para que sea conductora.

Para la polimerización química oxidativa se utiliza generalmente persulfato de amonio (APS) como agente oxidante, a una temperatura entre 0-5 °C y en un medio ácido comúnmente se usa ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. [35]

La técnica de electropolimerización también se realiza en un medio ácido y no se utiliza un agente oxidante y se pueden ir variando durante la síntesis a potencial constante, a corriente constante y variaciones de potencial.

### **2.2.3 Mecanismo de polimerización de la anilina.**

La polimerización se lleva a cabo por medio de un mecanismo de polimerización de cadena, figura 5, inicia con la pérdida de dos electrones y un protón de anilina para formar el ion anilinio, el cual ataca a otra molécula de anilina por sustitución electrofílica. La propagación sucede en una forma similar. La oxidación de la amina primaria culmina con el crecimiento de la cadena polimérica [40]. El



mecanismo de reacción se compone de una fase inicial lenta, seguida por el crecimiento de la cadena, la cual es exotérmica. [39]

El producto que se forma directamente de la polimerización oxidativa es la estructura no neutra, el polímero tiene la estructura cargada positivamente y esta se conoce como emeraldina sal. [40]

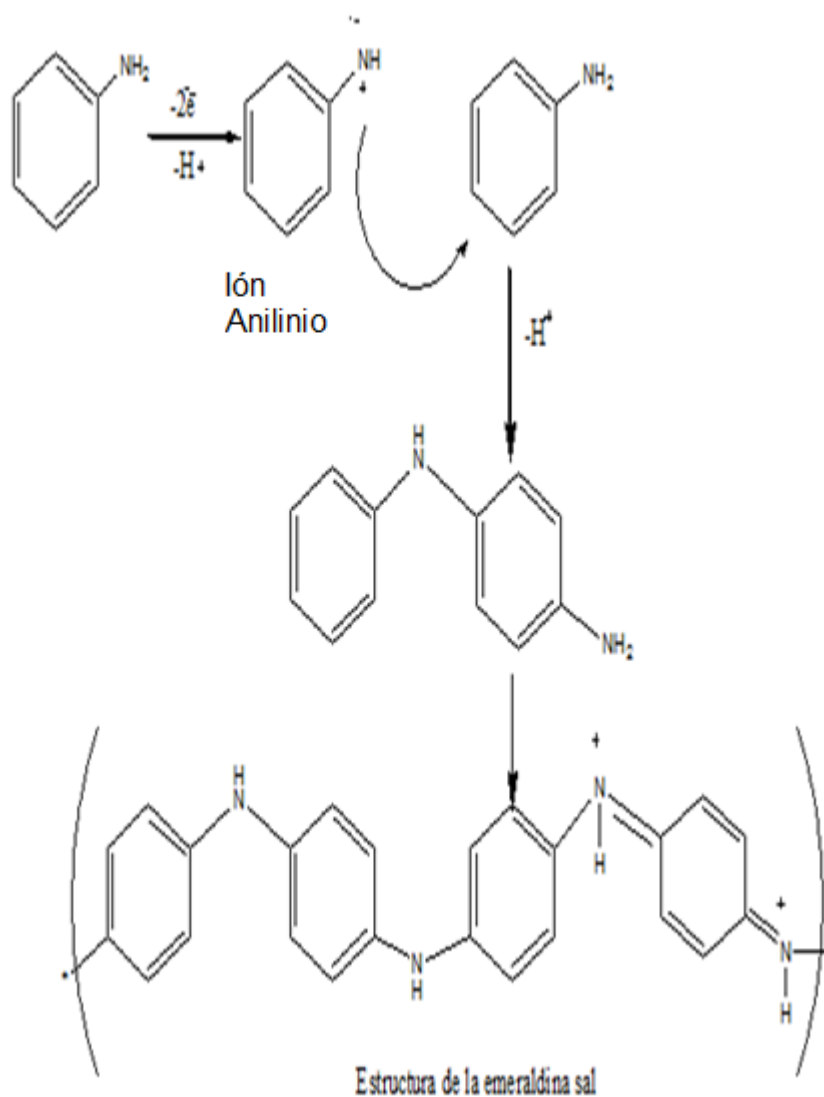


Fig 5. Mecanismo de polimerización de la polianilina.

#### 2.2.4 Dopado

El dopaje consiste en la contaminación atómica con átomos diferentes a los de la estructura original alterando el perfil energético de las bandas captando o cediendo electrones, esto favorece la formación de islas de carga llamadas solitones, polarones y bipolarones.

Los solitones son ondas aisladas que se propagan sin disipar energía sobre regiones cada vez más grandes del espacio, los polarones y bipolarones se tratan cuando un electrón de la banda de conducción deforma la red cristalina de un aislante o un semiconductor. Las moléculas contaminantes no reemplazan átomos del polímero, sólo actúan como dadores/aceptores de carga que se reparte por el resto de la cadena. [35]

Una de las particularidades del procedimiento de dopaje es que es reversible por lo que significa que puede desdoparse sin degradar la cadena del polímero y se puede realizar tanto química como electroquímicamente.

El dopaje con materiales orgánicos permite la adecuación de las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas de acuerdo a las necesidades y requerimientos de la aplicación en la cual se quiere utilizar el material. [41]

Existen dos tipos de dopaje cuando se realizan mediante el procedimiento de óxido-reducción (redox) y se les conoce como dopaje tipo “n” y dopaje tipo “p”.

El dopaje tipo “p” se realiza oxidando parcialmente la cadena principal del polímero conjugado [42], esto quiere decir, que se captan electrones a la cadena del polímero y son estables al medioambiente en su mayoría. [43]

El dopaje tipo “n” (reducción) implica el utilizar un agente reductor para así, poder reducir la cadena principal del polímero conjugado, esto quiere decir que se ceden electrones de la cadena del polímero. [41] La inestabilidad de los aniones en el dopaje “n” ocasiona que sean oxidados fácilmente en contacto con el aire o el agua, por lo que se debe realizar en un ambiente inerte. [43]

### **2.2.5 Influencia del agente dopante.**

La polimerización y el dopaje son procedimientos que se encuentran unidos. Durante el proceso de dopaje con el ATS y el HCl hay dos factores que influyen en este, los cuales son: tipo y tamaño del anión utilizado y el mecanismo que se utiliza para llevar a cabo la síntesis. [44,45]

Estos dos factores son importantes ya que dependiendo del tamaño del anión será la morfología del polímero, por ejemplo, puede variar la porosidad, tamaño de cúmulos y la forma de la superficie del polímero. [45,46]

El ATS el cual es el agente dopante, está muy relacionado con las propiedades eléctricas del polímero, la conductividad eléctrica depende del número y/o tipo de aniones que se encuentren incorporados a la estructura polimérica, al tener pocos aniones incorporados a la estructura polimérica la conductividad disminuye, pero si aumenta la cantidad de aniones incorporados la conductividad aumenta. [45]

### 2.2.6 Mecanismo de dopado de polianilina.

El producto obtenido de la polimerización es la emeraldina sal figura 6, la cual tiene carga positiva, por lo que cuando se dopan con un ácido protónico forman un enlace iónico, la protonación se lleva a cabo sobre los sitios de nitrógeno iminicos e inicialmente se forman bipolarones, los cuales son inestables con respecto a la reacción redox, por lo que lleva a la formación de polarones.

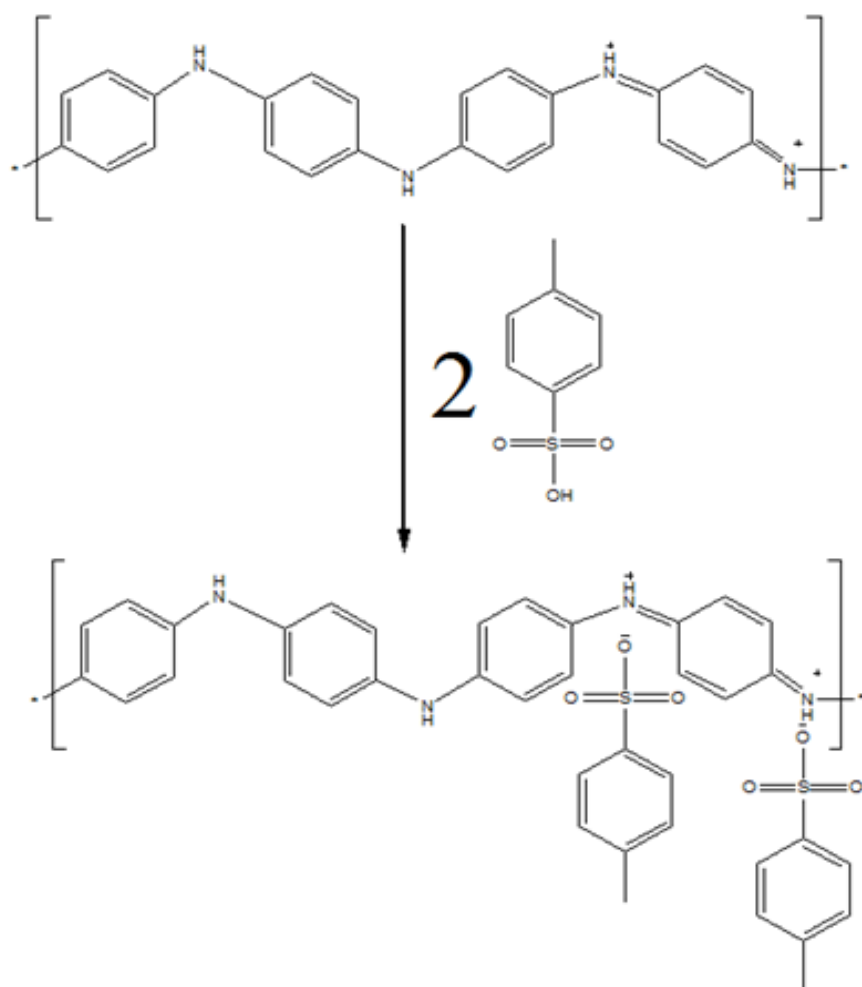


Fig. 6 Reacción de dopado de la emeraldina sal con el ATS.

Los dos polarones adyacentes se separan para minimizar las repulsiones electrostáticas entre las cargas positivas, lo cual, resulta en una banda de conducción.

La polianilina dopada es conductora debido a que los polarones se mueven a través de los enlaces conjugados  $\pi$  a los polarones deslocalizados. En nuestro caso nos interesa doparla para lograr mejor sensibilidad a la presencia de gases.

## **CAPITULO 3**

### **DEFINICIÓN DEL PROYECTO.**

#### **3.1 Hipótesis**

Mediante el proceso de dopado con el p-ATS se obtendrá una respuesta selectiva a la detección de un gas a bajas concentraciones. Obteniendo un polímero con buena respuesta óptica al exponerse a la presencia de gases.

#### **3.2 Objetivo General**

Optimizar la síntesis de películas delgadas de polianilina dopadas con ácido p-toluensulfónico, caracterizarlas por medio de diferentes técnicas espectroscópicas y probarlas en la detección de gas amoniacado mediante el uso de un puente óptico nulo.

### **3.3. Objetivos Específicos.**

- ❖ Determinar la cantidad de monómero más adecuada para la síntesis de películas delgadas de PANI dopadas con ATS.
- ❖ Hacer una comparación de la síntesis cuando se realiza a una temperatura de 0-5 C° y a temperatura ambiente utilizando como dopantes ácido clorhídrico y ATS.
- ❖ Analizar mediante técnicas espectroscópicas las películas delgadas dopadas con ATS y las películas delgadas dopadas con ácido clorhídrico y comparar las diferencias entre ellas.
- ❖ Probar las películas de PANI dopadas con ATS y HCl en la detección del gas amoníaco usando un sistema óptico de puente nulo y comparar los resultados entre ellas.

## **CAPITULO 4**

### **Sección experimental**

#### **4.1 Material y equipo.**

El material que se utilizó para llevar a cabo la síntesis de las películas delgadas de PANI dopadas con ATS ó con HCl, se enlistan en la tabla 2. Asimismo, se muestran algunas de las características de los reactivos utilizados.



*Tabla 2. Materiales empleados en la experimentación y sus características.*

Nombre	Función	Fabricante	Peso mol. (g/mol)	Pureza (%)	Fórmula condensada
ácido clorhídrico	Dopante	Sigma- Aldrich	36.46	37	HCl
ácido p- toluensulfónico	Dopante	Sigma- Aldrich	172.2	98.5	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>3</sub>
Persulfato de amonio	Oxidante	J.T. Baker	228.20	98.4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Anilina	Monómero	Sigma- Aldrich	93.13	99	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
Metanol	Agente de lavado	Sigma- Aldrich	32.04	99.8	CH <sub>4</sub> O

Para la caracterización de las películas dopadas con ATS ó HCl se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas por lo que en la tabla 3 se enlistan los equipos utilizados para cada técnica.

*Tabla 3 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las películas.*

Prueba	Modelo
UV-vis	Agilent Technologies Cary series UV-vis NIR
IR	Nicolet Nexus 670 FT-IR
Raman	Nicolet Almega XR dispersive Raman
Rayos X	Bruker-D8 Advance

## **4.2 Sistema Óptico.**

Probar las películas delgadas de PANI-ATS ya obtenidas como elemento sensor de gas (amoníaco) es el punto modular de este trabajo de tesis, se comenzará describiendo brevemente las partes que componen el sistema óptico de puente nulo empleado para sensar gas, el equipo con el cual se lleva a cabo el sensado del gas se fabricó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), el cual se basa en un puente óptico nulo aprovechando los cambios de transmitancia óptica que presentan las películas delgadas de PANI.

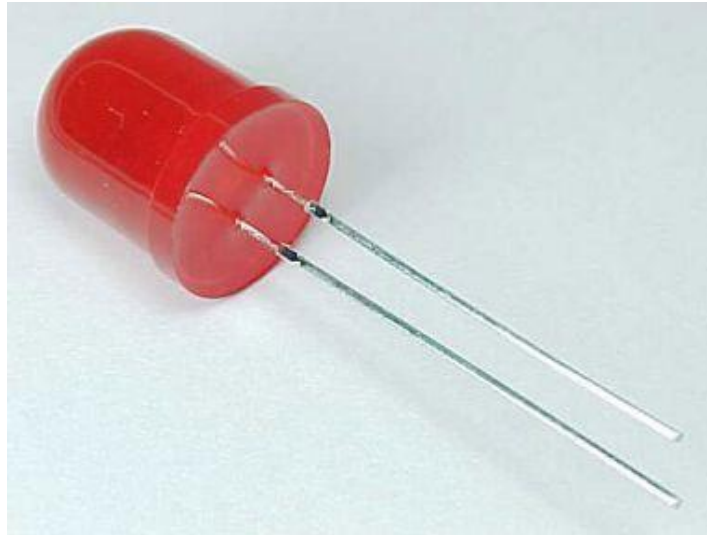
El sistema óptico es un arreglo de componentes ópticas, mecánicas y electrónicas que permiten medir cambios en la transmitancia óptica de una muestra utilizando una sola fuente luminosa por medio de un puente óptico nulo.

El tipo de puente óptico nulo utilizado en el sistema es conocido como dc-OB [54], el cual consiste en un haz luminoso monocromático de intensidad constante en el tiempo, es dividido en dos, una mitad del haz es detectada por un fotodiodo y la otra mitad por un segundo fotodiodo, las fotocorrientes son restadas y la diferencia es amplificada. Los cambios en la intensidad recibida de los haces es proporcional a los cambios de transmitancia.

### **4.2.1 Partes del Sistema óptico.**

A continuación se enlistan las partes que integran el sistema óptico y se describirá brevemente las características y funcionamiento de los componentes en el sistema.

- ❖ La fuente de emisión del haz que se utiliza es un diodo emisor de luz (LED por sus siglas en ingles) de color rojo, como se muestra en la figura 7, el cual en el espectro electromagnético ocupa la región  $\lambda = 632 \text{ nm}$ .



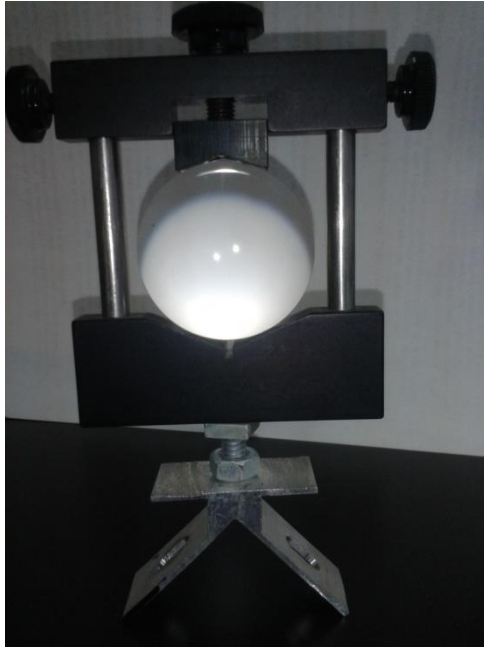
*Fig. 7. LED rojo de alta intensidad*

- ❖ El polarizador, como se muestra en la figura 8, nos permite seleccionar la componente de la luz y de la intensidad de que se requiere, además de que permite el balanceo del puente óptico.



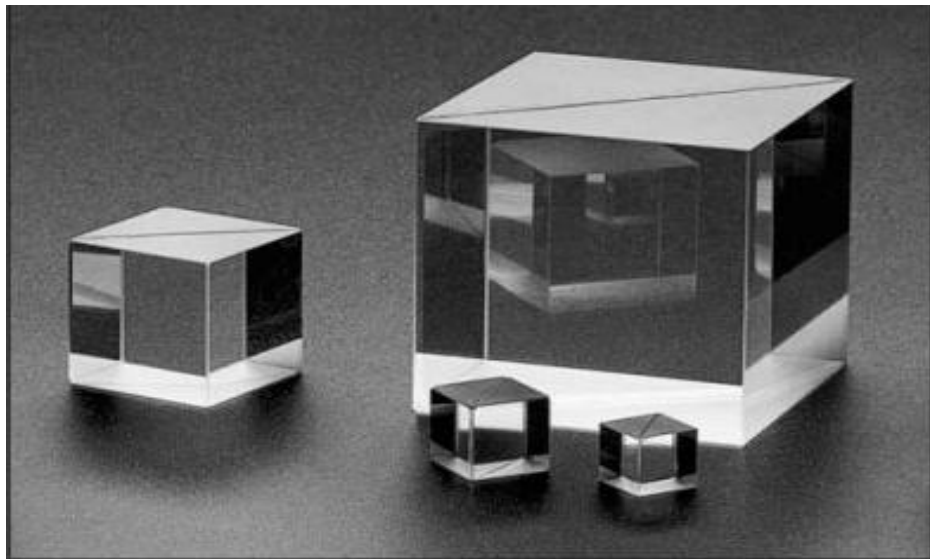
*Fig. 8 Polarizador utilizado en el sistema óptico.*

- ❖ El sistema óptico cuenta con dos lentes convergentes de distancia focal de 4 cm, como el mostrado en la figura 9, los cuales ayudan a enfocar el haz para reducir la dispersión de luz. Uno enfoca el haz sobre una de las caras de un cubo divisor de haz, mientras que el otro lente lo enfoca en un detector.



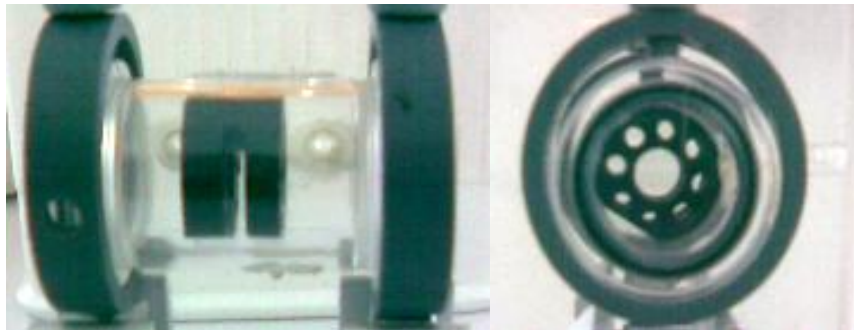
*Fig. 9 Lentes convergentes del sistema óptico.*

- ❖ El cubo divisor de haz 50-50 está polarizado, como el mostrado en la figura 10, esto quiere decir que manda la mitad del haz de luz a un detector al que se denomina de referencia y la otra mitad del haz continúa su camino hacia el resto del sistema.



*Fig. 10 Cubo divisor de haz 50-50.*

- ❖ La cámara de gases está fabricada en acrílico y tiene un volumen de 30 ml, cuenta con un porta muestras en PVC en su interior especialmente diseñado para sostener la película de PANI de 1x1 cm. sobre vidrio. Para el flujo de gas a sensar, la cámara cuenta con una entrada y una salida, figura 11.



a) b)  
*Fig. 11 a) Cámara de acrílico para contener la película de PANI. b) porta muestra en el interior de la cámara.*

- ❖ El sistema óptico también cuenta con dos detectores (fotodiodos), como los mostrados en la figura 12, que responde a la presencia de partículas de alta energía y fotones, uno de los detectores se le denomina detector de referencia y el segundo se le llama detector de medición.



*Fig. 12. Detectores de referencia y de medición.*

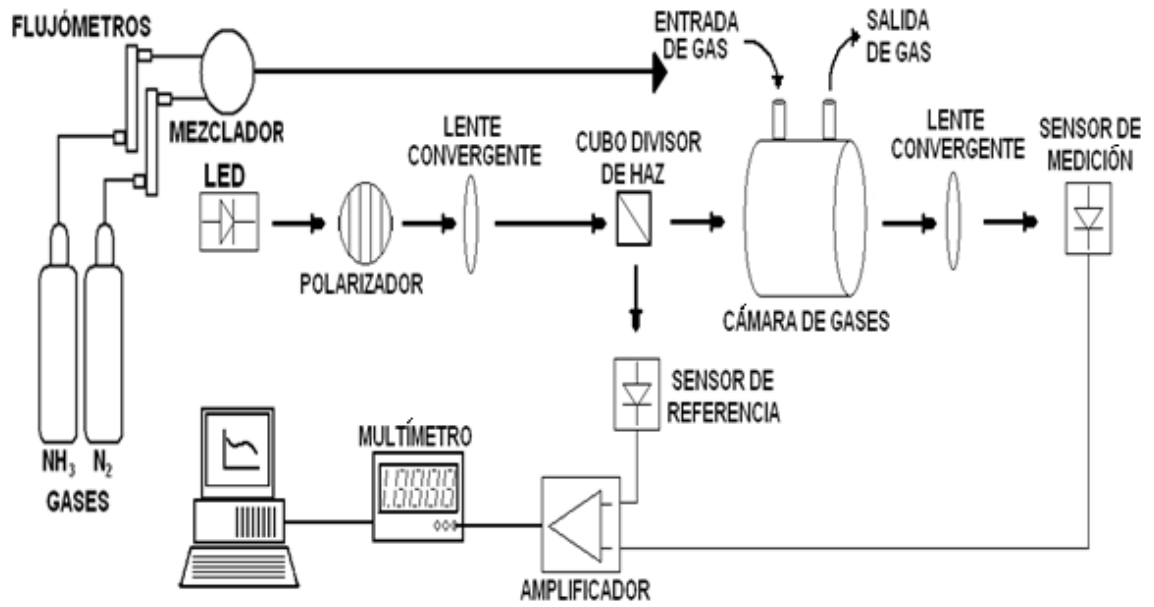


Fig. 13 Esquema del sistema óptico de puente nulo.

#### 4.2.2 Alineación del puente óptico.

Los componentes del sistema óptico se encuentran montados en un riel óptico, como se muestra en la figura 14, el cual fue diseñado para este sistema, se alinearon los componentes para evitar las dispersiones del haz de luz utilizado en el sensado de gases sobre las películas de PANI.

Para la alineación de los componentes ópticos se tienen bases de aluminio, las cuales pueden ser desplazadas a lo largo del riel óptico, además de poder ajustar las alturas de cada componente. El uso de un riel óptico evita el desplazamiento de los componentes fuera de la línea que determina el riel, por lo que para la alineación del sistema sólo se debe ajustar la distancia entre cada componente y la altura de cada uno.

La alineación del sistema óptico sólo se realiza cuando se cambia la película o alguno de los componentes.

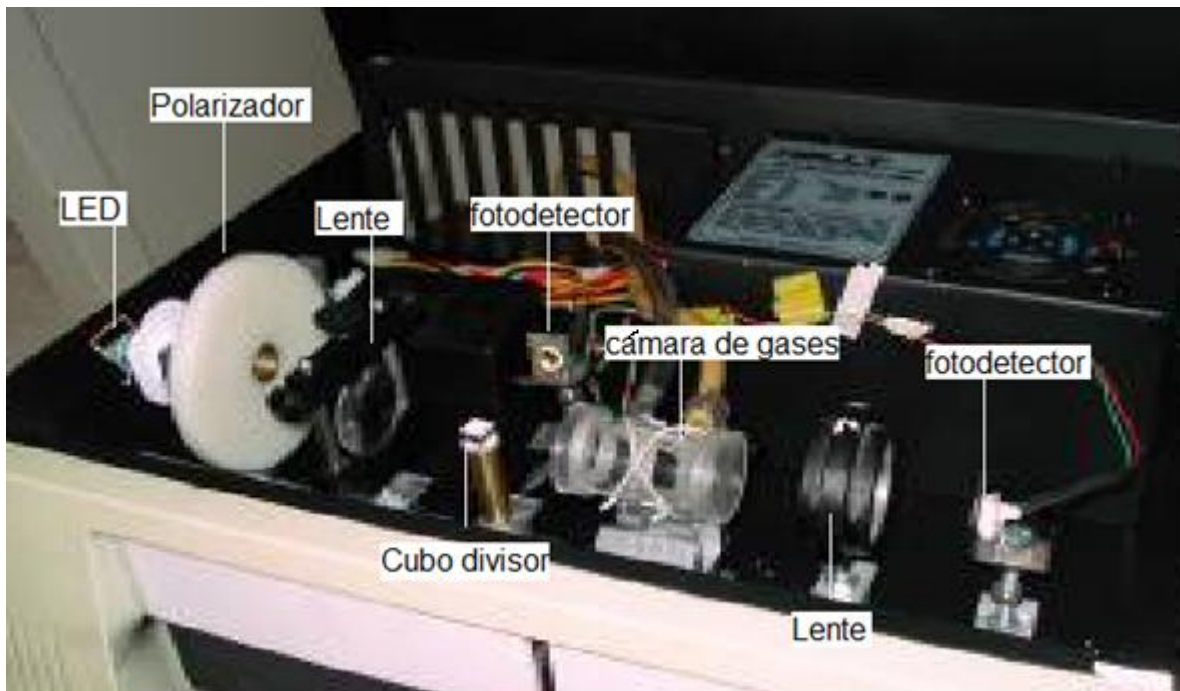
La altura de los componentes está condicionada a la altura que tiene el LED, por lo que se debe verificar que el haz pase por el centro de la primera lente convergente y colocada en una posición donde el haz se enfoque sobre la cara del cubo divisor de haz, el cual también se coloca a una altura en donde el haz de luz pase por la parte central del cubo.

La cámara de gases también se ajusta a la altura del haz, de tal manera que se haga coincidir el paso del haz con el orificio del porta muestras dentro de la cámara y se coloca a una distancia aproximadamente de 2 cm. del cubo divisor de haz.

El haz comienza a dispersarse debido a su paso por varios de los componentes por lo que es necesario el uso de una segunda lente convergente, el cual se alinea de la misma forma que el primer lente convergente, finalmente se alinea el fotodetector el cual se pone a la altura del haz de tal manera que incida en el centro del fotodetector y a la distancia focal de la segunda lente.

El fotodetector de referencia es el único componente que no se encuentra montado sobre el riel óptico, solamente se alinea con respecto al cubo divisor y a la altura donde el haz pase por el centro del fotodetector de referencia.





*Fig. 14 Componentes del sistema óptico montados en el riel óptico.*

#### **4.2.3 Balanceo de puente óptico.**

El procedimiento del balanceo de puente óptico consiste en hacer que las intensidades de luz que llegan a los fotodetectores sea la misma de tal manera que el multímetro nos dé una lectura de 0 V con la película de PANI ya montada en el porta muestras de la cámara de gases. El balanceo se realiza con el dispositivo donde se encuentra montado el polarizador que se observa en la figura 15, ya que al hacer girar el disco de nylon hacemos girar el polarizador, el cual tiene como finalidad de orientar el campo eléctrico del haz que emite el LED y así darnos la misma intensidad en los haces que llegan a cada uno de los fotodetectores.



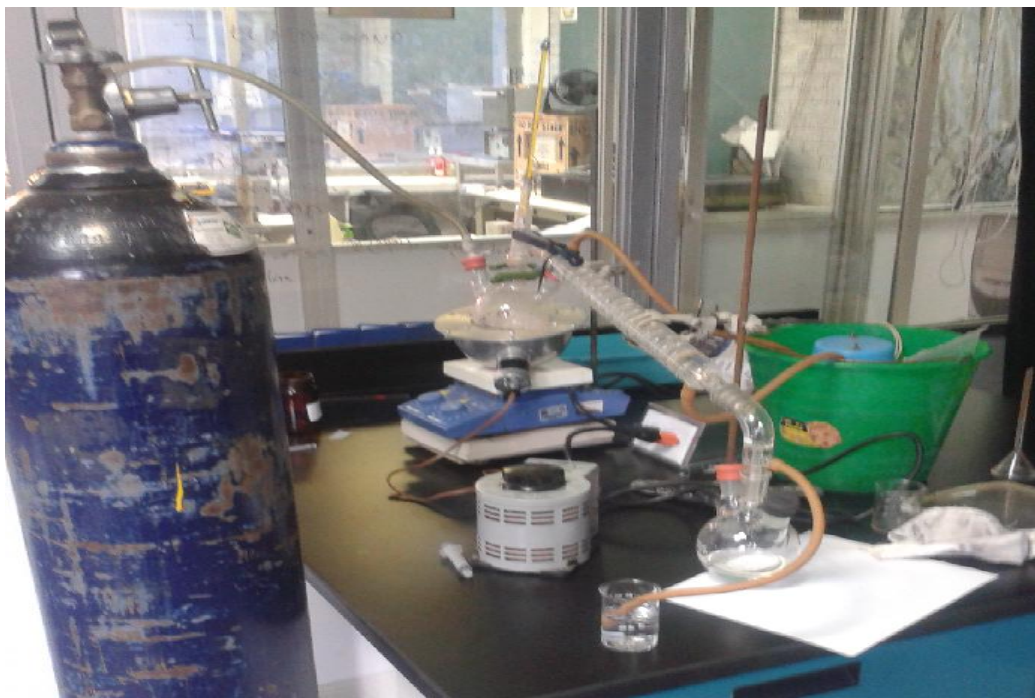
*Fig.15 Dispositivo que se utiliza para el balanceo de puente óptico.*

Una vez realizada la alineación y el balanceo del puente óptico se puede realizar las pruebas de sensado con los gases, con ayuda de dos flujómetros Gilmont para realizar las mezclas y poder regular las concentraciones del gas a sensar. Los datos son registrados por un multímetro Agilet 34401A y almacenados con ayuda de una computadora.

### 4.3 Metodología

#### 4.3.1 Destilación de la anilina.

El monómero anilina se debe destilar, debido a que fácilmente se oxida por lo que es necesario realizar una destilación simple, como se observa en la figura 16.



*Fig. 16 Dispositivo para la destilación del monómero de anilina.*

La destilación de la anilina se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura entre 180-185 °C, y en un tiempo estimado de una hora para 100 ml. de anilina. El monómero destilado se colecta en un matraz de tres bocas para después ser depositado en un frasco de color ámbar y se almacena a una temperatura de 5 °C, así se evita su oxidación por un periodo de 8 meses. El rendimiento fue de 80 ml. para 100 ml. de anilina. Este fue el único reactivo que necesitó de un tratamiento previo a su uso en la polimerización de las películas delgadas de PANI.

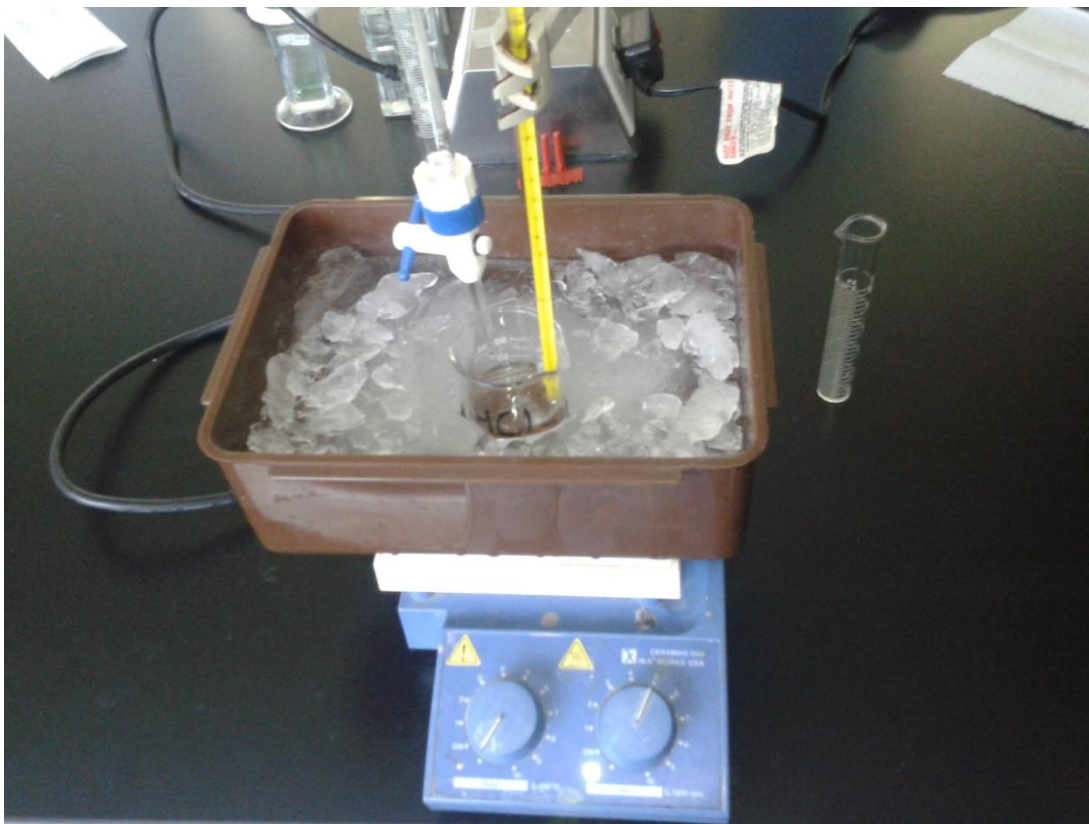
### 4.3.2 Depósito químico.

La síntesis de las películas delgadas de PANI se realizó por el método químico oxidativo en medio acuoso, como se muestra en la figura 17, utilizando p-ATS como agente dopante y persulfato de amonio (APS) como oxidante.

Para realizar la síntesis se preparó una disolución del agente dopante ATS a una concentración de 0.5 M y se agregaron 25 ml. de esta disolución a un vaso de precipitados de 100 ml., después se le adicionó 0.3 ml de anilina (equivalente a 3 mmol), en agitación constante por 30 minutos. Posteriormente se disolvió 1 g del oxidante APS en 25 ml. de agua destilada, equivalente a 4 mmol; y se agregan lentamente por goteo constante al vaso de 100 ml. que contiene al dopante y el monómero, alcanzando un pH de 1. Se estableció una relación molar monómero-oxidante de 1:1.25 para minimizar los residuos de anilina en la polimerización.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura entre 0-5°C y en agitación constante durante 3 horas. La formación de la película delgada de PANI se lleva a cabo sobre portaobjetos. La oxidación de la PANI se puede observar cuando la solución acuosa pasa de incoloro a verde esmeralda, este cambio de color ocurre en aproximadamente 20 minutos.

Una vez transcurrido el tiempo se sacan las películas delgadas de PANI y se realiza el lavado de las películas. Lo primero es limpiar el lado falso de la película, el cual es el que se encuentra hacia el centro del vaso, luego se sumerge en metanol frío para quitar todos los oligómeros y subproductos formados, al final se sumerge en una disolución del ácido dopante a una concentración 0.1M, para uniformizar el dopado de la película de PANI y se dejan secar a temperatura ambiente ó se puede secar con pistola de aire para después almacenar.



*Fig. 17 Depósito químico para la formación de las películas delgadas de PANI.*

Para la preparación de las películas delgadas de PANI dopadas con ácido clorhídrico (HCl) se sigue la misma metodología con una variante en lugar de usar los 25 ml de disolución de p-ATS a 0.5 M se sustituye por 25 ml de una disolución de HCl a una concentración 0.5M.

## **CAPITULO 5**

### **Resultados y discusión.**

#### **5.1 Cantidad del monómero.**

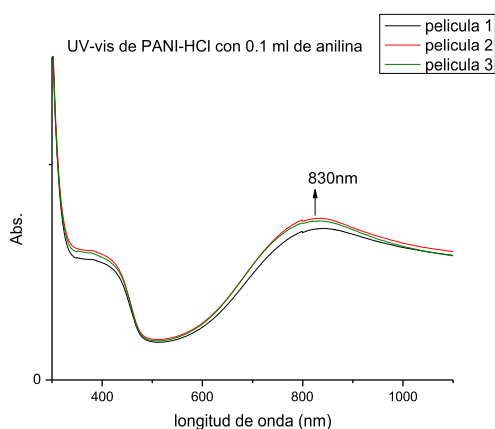
Para obtener unas películas delgadas de polianilina homogéneas de buena calidad se probó el monómero a diferentes concentraciones, por depósitos químicos en medio acuoso y utilizando como agentes dopantes tanto HCl como p-ATS, estos depósitos se realizaron a diferentes cantidades del monómero anilina: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ml.

-PANI-HCl.

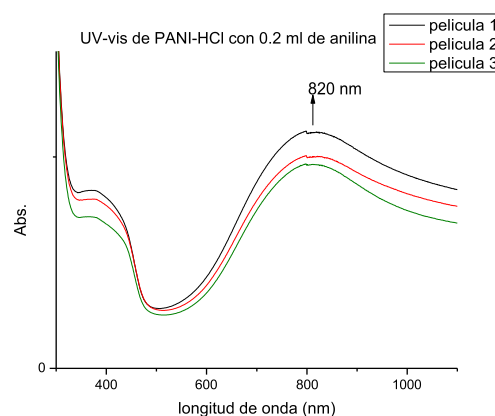
Para elegir la concentración del monómero se apoyó en la espectroscopia UV-Vis, además de probar su sensibilidad a la adsorción del gas con el sistema óptico. En la figura 18 se observan los espectros de UV-Vis en un intervalo de 300-1100 nm, las pruebas se realizaron por triplicado, empleando un espectrómetro de marca Agilent Technologies Cary series UV-Vis NIR.

De acuerdo a la literatura, cuando la PANI está en su estado de oxidación, conocido como emeraldina sal protonada, presenta tres señales características a este estado de oxidación, las primeras dos señales se encuentran alrededor de 320 y 420 nm, la tercera señal se debe localizar en un intervalo entre 700-850 nm. En el caso de la emeraldina base, no protonada, presenta solamente dos señales características las cuales se localizan a 350 nm y la otra en un intervalo de 630-650 nm.

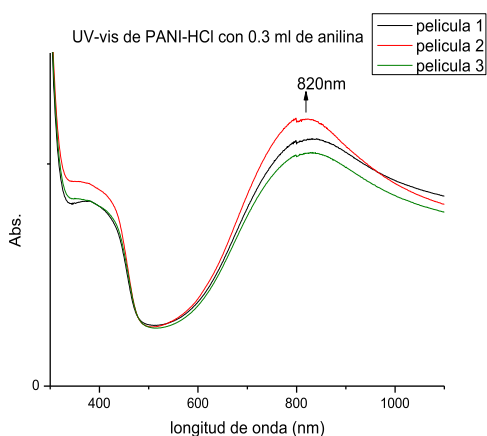
En las películas dopadas de PANI-HCl, debido a la cercanía de las señales se observa una señal ancha que se localiza en 360 nm y 420 nm, no se visualizan las señales por separado, así se presentan en los espectros ver Fig.18.



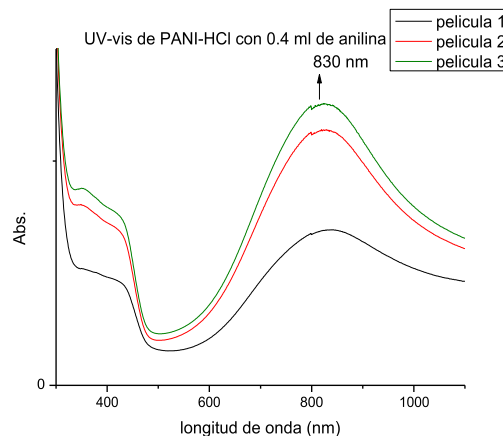
a)



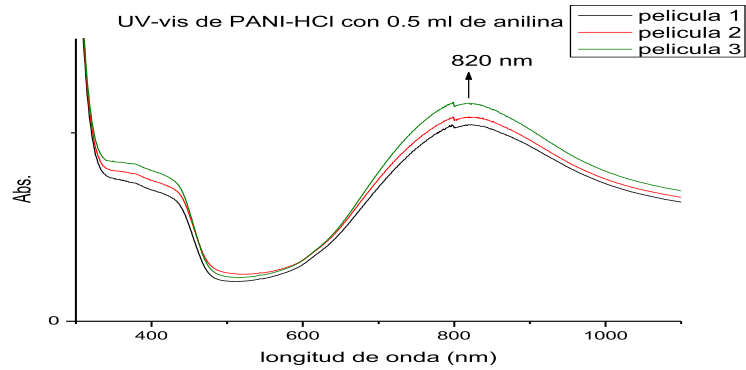
b)



c)



d)



e)

*Fig. 18 UV-Vis de películas de PANI-HCl a diferentes cantidades del monómero anilina a) 0.1 ml, b) 0.2 ml, c) 0.3 ml, d) 0.4 ml, e) 0.5 ml.*

La señal que se observa en el intervalo de 360 a 420 nm en los espectros corresponde a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos bencenoides y quinoides, de la protonación de la cadena y transición de  $\pi^* \rightarrow$  polarón (carga deslocalizada).

La tercera señal y la más grande que observamos en todos los espectros de la figura 18, la cual tiene su máximo de longitud de onda entre 820- 830 nm y teniendo su ancho en un intervalo de 700-900 nm, corresponde a la transición electrónica que se da de  $\pi \rightarrow$  polarón, además de que la posición y el ancho de esta señal es susceptible al tipo de anión utilizado para la síntesis de las películas de PANI. [4,24,25,47,48]

La segunda prueba que se utilizó para determinar la mejor cantidad de monómero en los depósitos fue la de probar las películas en el sistema óptico para determinar la mejor respuesta en trasmittancia óptica a la presencia del gas amoniaco a una concentración de 1000 ppm en base nitrógeno.

En la figura 19 se presentan las gráficas obtenidas en las pruebas que se realizaron con el sistema óptico, las cuales se normalizaron para poder hacer la



comparación entre las pruebas, estas pruebas duraron cada una un tiempo total de 4200 segundos (70 min), en donde los primeros 300 segundos (5 min) se utilizan para que el sistema se estabilice, los siguientes 300 segundos (5 min) se introduce una referencia de vidrio para determinar la intensidad del haz en la prueba que se está realizando, el flujo de gas  $\text{NH}_3$  se introduce durante 1800 segundos (30 min), el sistema monitorea la adsorción del gas en la película, después se introduce el gas  $\text{N}_2$  durante el mismo tiempo para desorber el gas  $\text{NH}_3$  de la película por medio de arrastre, así se realizaron por triplicado las pruebas en el sistema óptico. Se observa en las gráficas que la desorción no es total.

A continuación se presenta un diagrama de flujo de las pruebas ópticas:

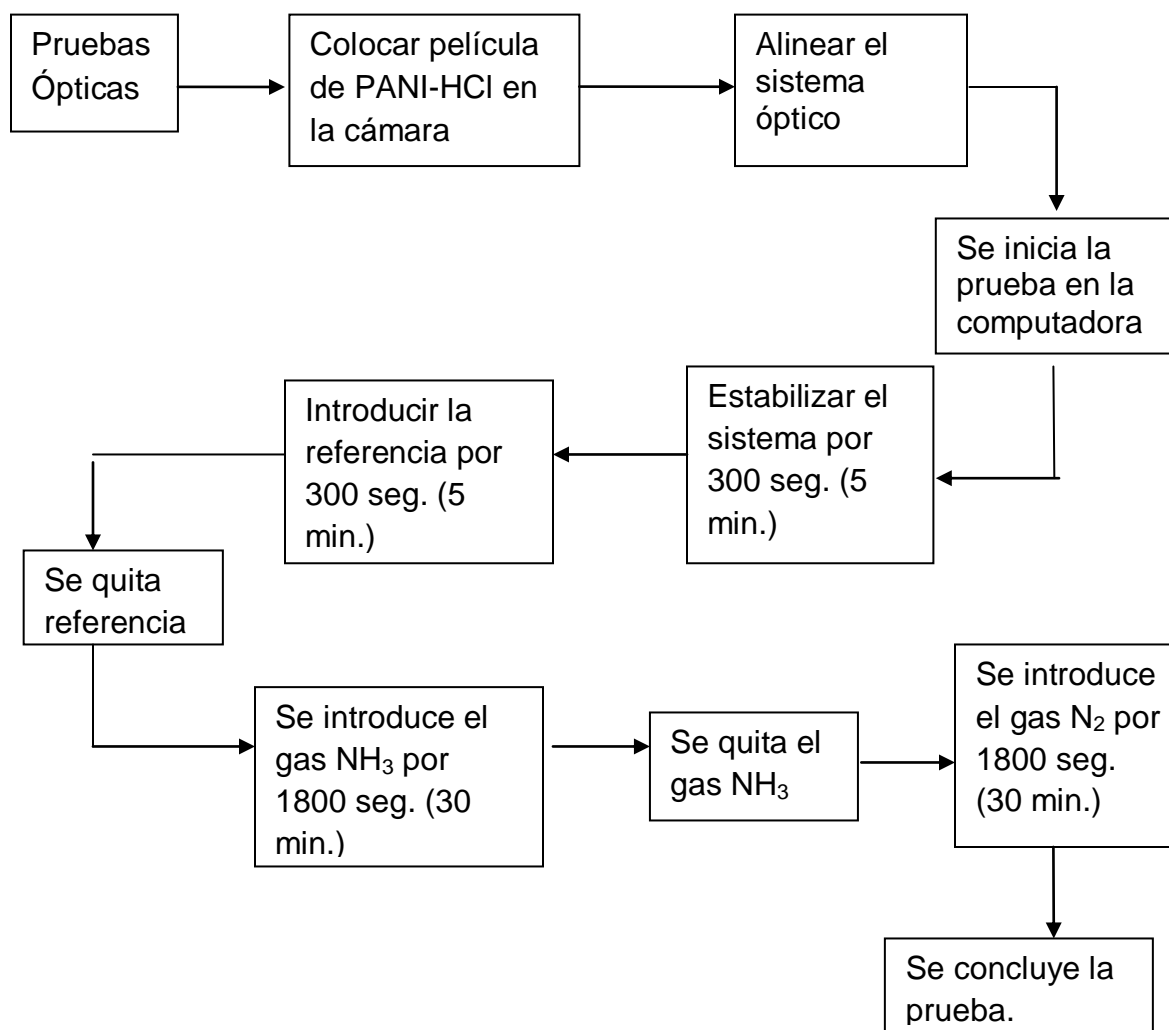
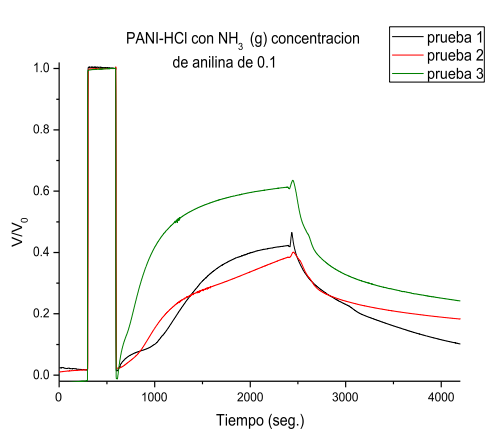
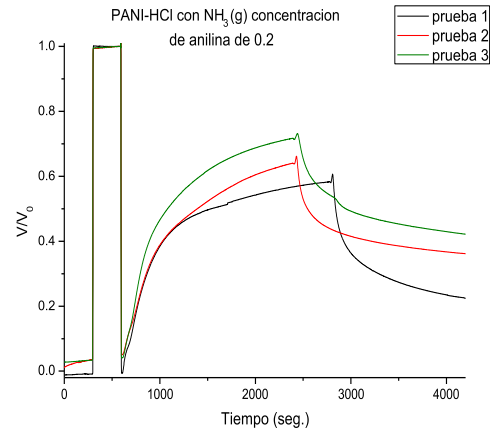


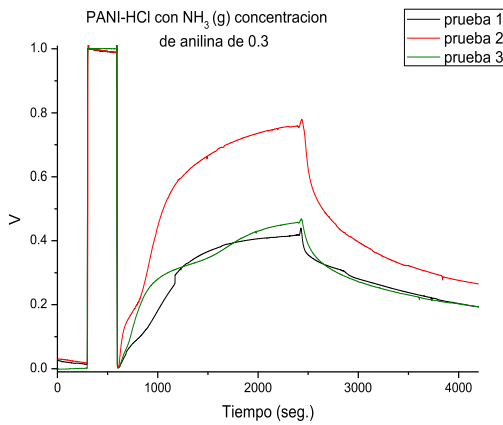
Diagrama 1. Diagrama de flujo de las pruebas ópticas con películas de PANI-HCl.



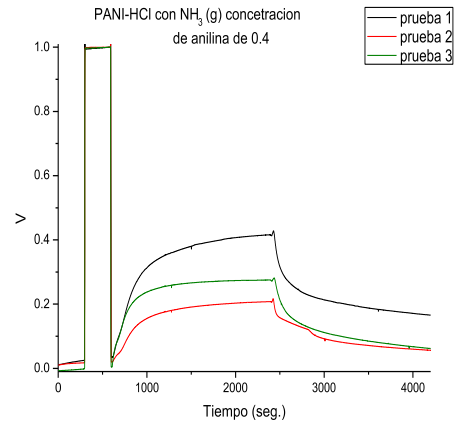
a)



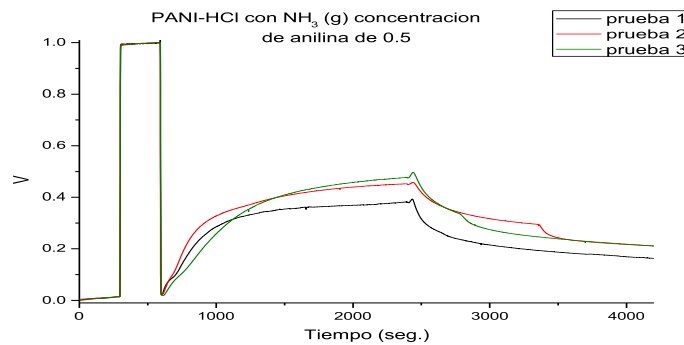
b)



c)



d)



e)

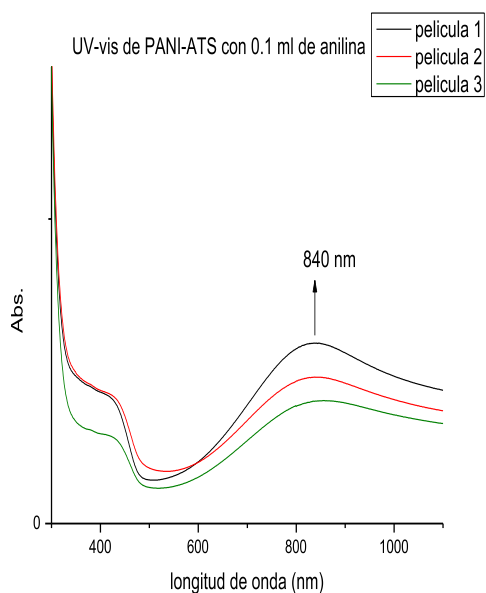
Fig. 19 Gráficas de las pruebas ópticas realizadas a las películas de PANI-HCl con diferentes cantidades de anilina a) 0.1 ml b) 0.2 ml c) 0.3 ml d) 0.4 ml e) 0.5 ml

De la gráfica de la fig. 18 podemos concluir que si se forma la película dopada con HCl, y en la fig. 19 se observa una repetitividad en las tres pruebas a la presencia del gas  $\text{NH}_3$  con las concentraciones de 0.2 y 0.5 del monómero anilina, siendo la mayor adsorción para las películas que se prepararon con 0.3 ml del monómero anilina.

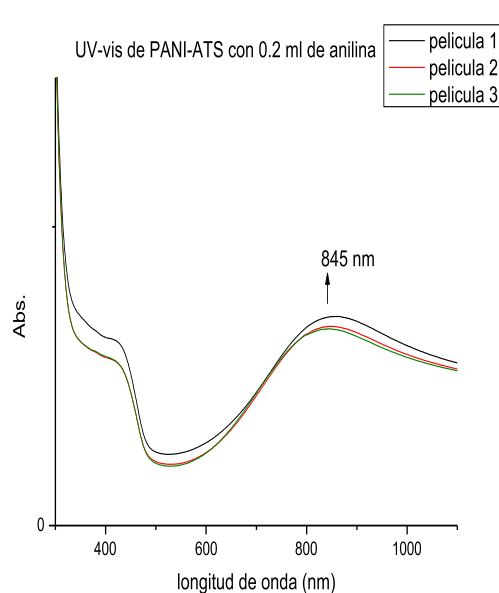
### -PANI-ATS

Para el segundo dopante ATS se realizaron las pruebas por triplicado para cada concentración del monómero anilina: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 ml y también se caracterizó por espectroscopia UV-Vis y se siguió con el sistema óptico la adsorción del gas amoniacado a una concentración de 1000 ppm en base nitrógeno.

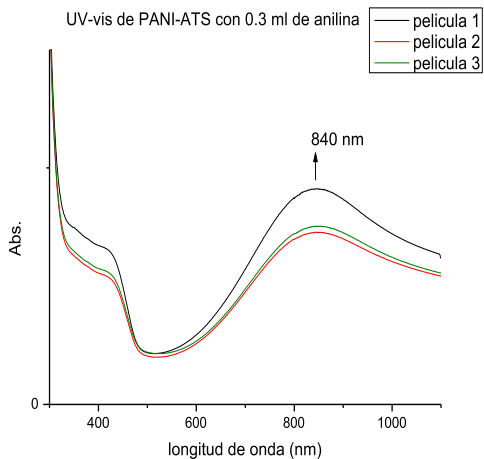
En la figura 20 se muestran los espectros de UV-Vis realizados a las películas de PANI-ATS, donde se observan las señales características de la polianilina en su estado oxidado de emeraldina sal, estas señales se encuentran en 320 nm, 420 nm y 700-850 nm respectivamente.



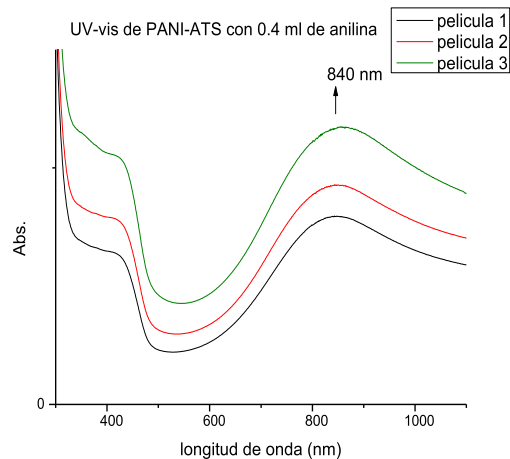
a)



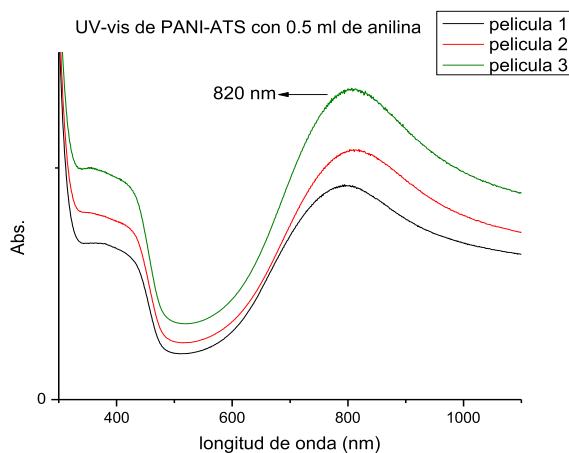
b)



c)



d)



e)

*Fig. 20 UV-vis de películas de PANI-TSA a diferentes cantidades de anilina a) 0.1 ml b) 0.2 ml c) 0.3 ml d) 0.4 ml e) 0.5 ml*

La señal que se observa en el intervalo de 360 a 420 nm en los espectros corresponde a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos bencenoides y quinoides, de la protonación de la cadena y transición de  $\pi^* \rightarrow$  polarón (carga deslocalizada).

La tercera señal y la más grande que observamos en todos los espectros de la figura 20, la cual tiene su máximo de longitud de onda entre 820- 845 nm y

teniendo su ancho en un intervalo de 700-900 nm, corresponde a la transición electrónica que se da de  $\pi \rightarrow$  polarón, además de que la posición y el ancho de esta señal es susceptible al tipo de anión utilizado para la síntesis de las películas de PANI, por eso se ve un desplazamiento de la señal de PANI-ATS con respecto a la de PANI-HCl.[4,24,25,37,47,48]

La prueba en el sistema óptico también se realizó para las películas de PANI-ATS, para poder observar la respuesta de las películas preparadas a diferentes cantidades de anilina, a la presencia del gas  $\text{NH}_3$  con este nuevo agente dopante y así determinar la mejor respuesta a la sensibilidad del gas amoniacó.

A continuación se presenta un diagrama de flujo de las pruebas ópticas:

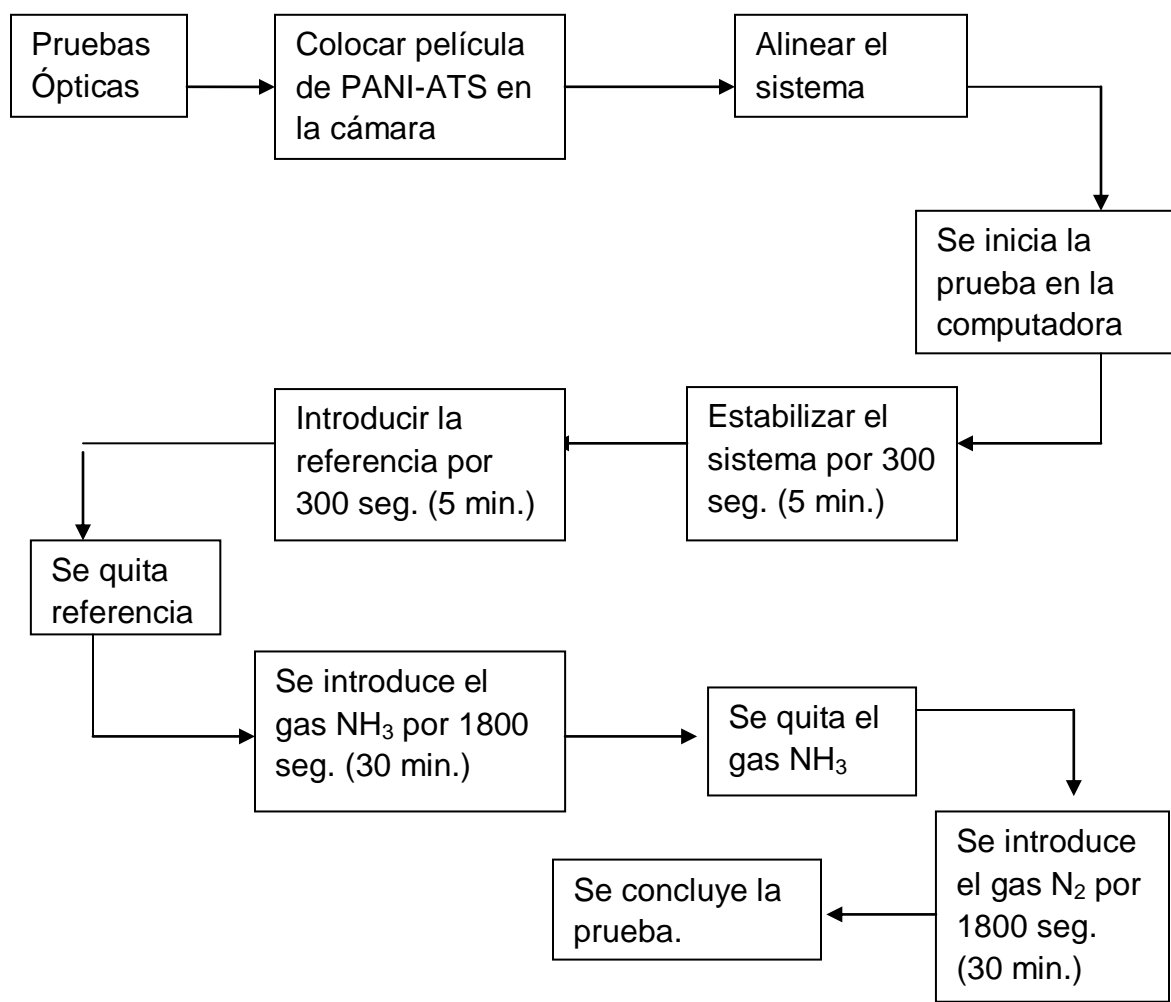
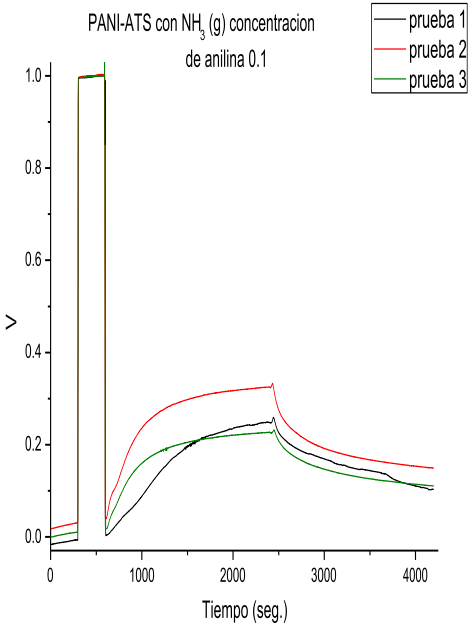
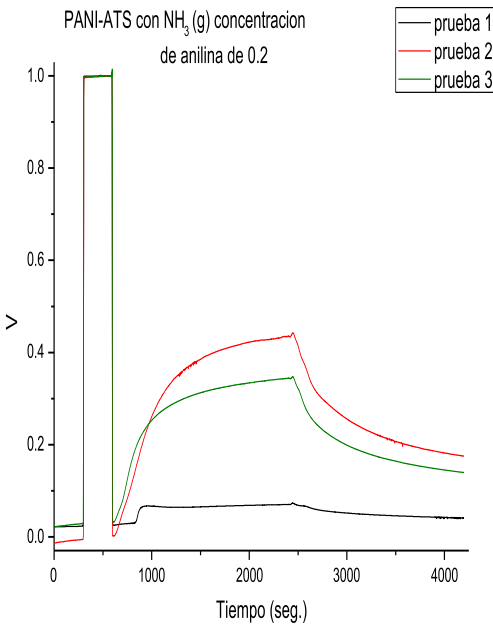


Diagrama 2. Diagrama de flujo de las pruebas ópticas con películas de PANI-ATS.

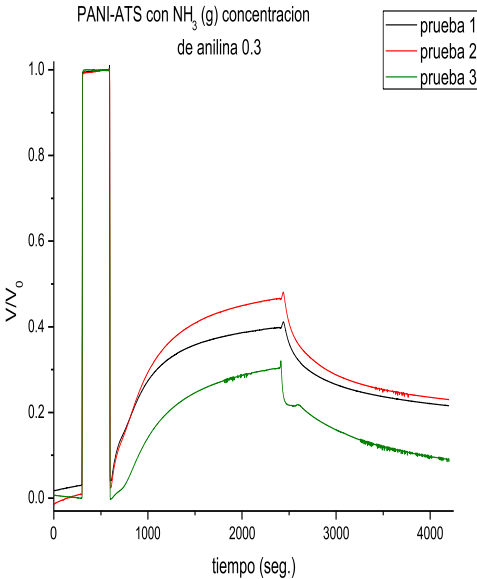
En la figura 21 podemos observar los resultados en las gráficas del sistema óptico a la sensibilidad al gas amoniaco a 1000 ppm, para cada una de las concentraciones del monómero de anilina.



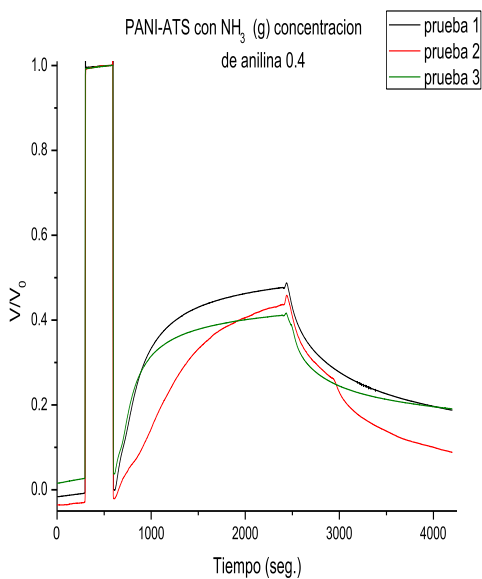
a)



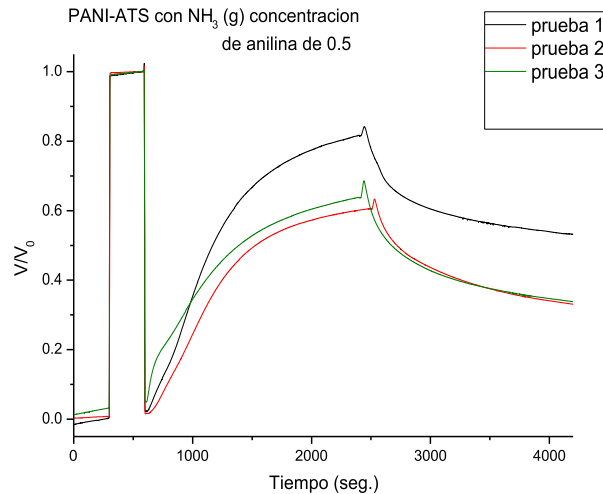
b)



c)



d)



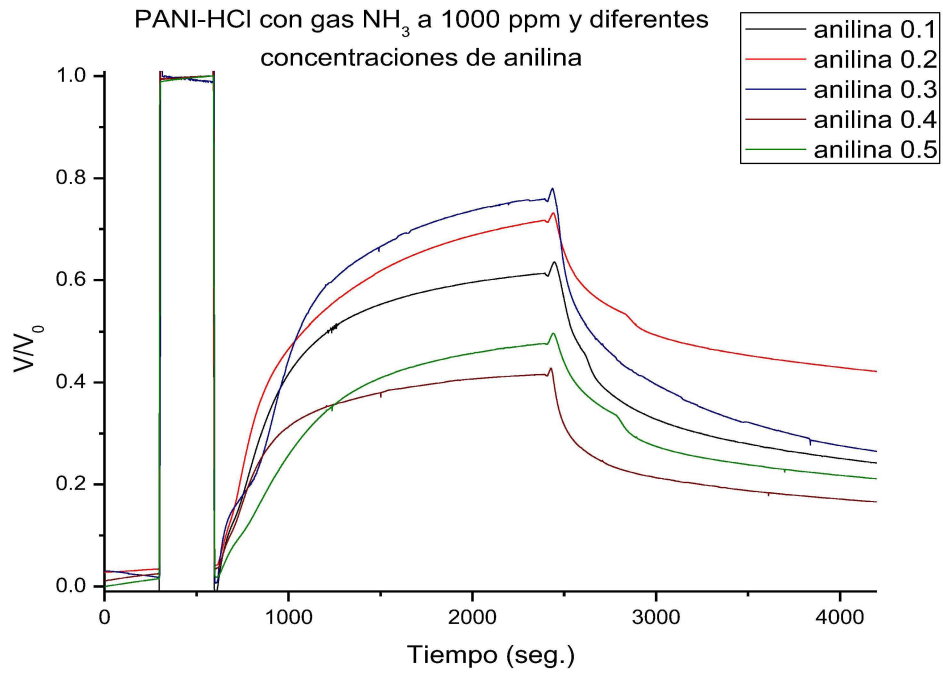
e)

*Fig. 21 Gráficas de las pruebas ópticas realizadas a las películas de PANI-TSA con diferentes cantidades de anilina a) 0.1 ml b) 0.2 ml c) 0.3 ml d) 0.4 ml e) 0.5 ml*

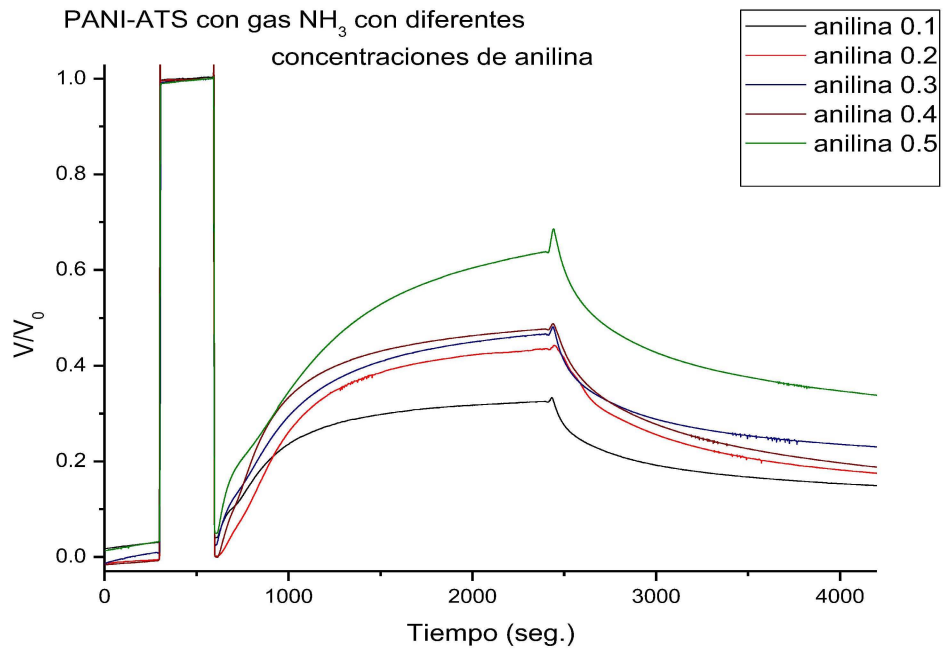
Observamos que en la Fig. 21 la mayoría de las respuestas en las gráficas son muy parecidas, la cual se encuentra alrededor de 0.4 V, tales son los casos de las gráficas a, b, c y d. Pero en la última gráfica nos da una respuesta mayor la cual se encuentra aproximadamente en 0.8 V, siendo esta la mejor respuesta de todas las películas, la cual tiene una cantidad de 0.5 ml de anilina.

En las pruebas de UV-vis tanto en las películas de PANI-HCl como en las películas de PANI-ATS se observaron las tres señales características de la PANI independientemente de la cantidad de anilina que se utilizó para la preparación de las películas, por lo que se determinó que en todas las síntesis se formó la polianilina protonada con el agente dopante HCl o ATS respectivamente.

Se realizó una comparación entre todas las pruebas que se realizaron a las películas de PANI en el sistema óptico, figura 22, tanto para PANI-HCl como para PANI-ATS en donde se deja ver claramente que la mejor cantidad de anilina para PANI-HCl es de 0.3 ml y que con las películas de PANI-ATS con la misma cantidad nos da una buena respuesta.



a)



b)

Fig. 22 Comparación de películas a diferentes concentraciones del monómero a) PANI-HCl b) PANI-ATS

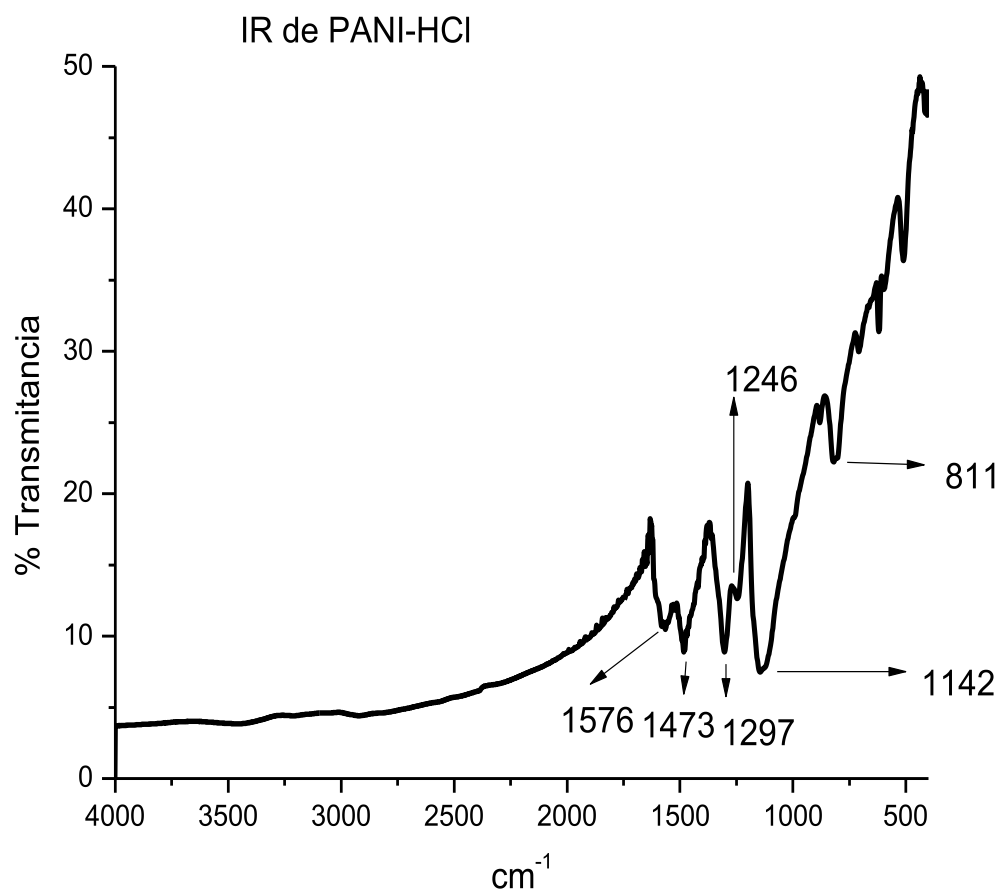


La cantidad de anilina que se eligió para realizar las películas de PANI fue de 0.3 ml de anilina, esta elección se tomó debido a que con las películas de PANI-HCl dio el mejor resultado con respecto a las demás y como uno de los objetivos del proyecto es comparar la sensibilidad de las películas y siendo la película de PANI-HCl la más reportada y como la síntesis debe ser igual se decidió realizar ambas películas con 0.3 ml de monómero de anilina.

## **5.2 Espectroscopia Infrarroja.**

La región infrarrojo (IR) se divide en tres regiones las cuales son: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. La región más utilizada es la del infrarrojo medio, la cual tiene sus límites de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ . La mayoría de los equipos utilizados son de tipo transformada de Fourier, ver tabla 3.

Las muestra de película delgada de PANI-HCl preparadas con 0.3 del monómero anilina se caracterizó por espectroscopía IR. Para estas pruebas de IR se utilizó el método de la pastilla de KBr, utilizando el precipitado que se obtiene durante la síntesis de las películas de PANI-HCl, colocando una pequeña cantidad de polvo de PANI-HCl en el KBr grado analítico y con ayuda de una prensa se obtiene la pastilla, el espectro se muestra en la figura 23.



*Fig. 23 Espectro IR de PANI-HCl*

Se analizó el espectro de IR de PANI-HCl para asignar las frecuencias características de polianilina en las pruebas de infrarrojo, en donde se encontraron seis bandas las cuales nos indican la formación de la película de polianilina. La banda ubicada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  es muy pequeña apenas se logra ver y se le atribuye al modo de estiramiento de N-H. Las bandas que se localizan en  $1576$  y  $1473\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de estiramiento de C=C de los anillos quinoides y a la vibración de estiramiento de C=C de los anillos bencenoides respectivamente.

La banda ubicada a  $1297\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento de C-N de la amina aromática secundaria. La banda situada a  $1246\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de C-N<sup>+</sup> que es donde se encuentra situada la carga del polaron que corresponde

a la emeraldina sal. La banda ubicada a 1142 se le atribuye al estiramiento vibracional de Q-NH<sup>+</sup>-B (donde Q representa a los anillos quinoides, B representa a los anillos benzoicos).

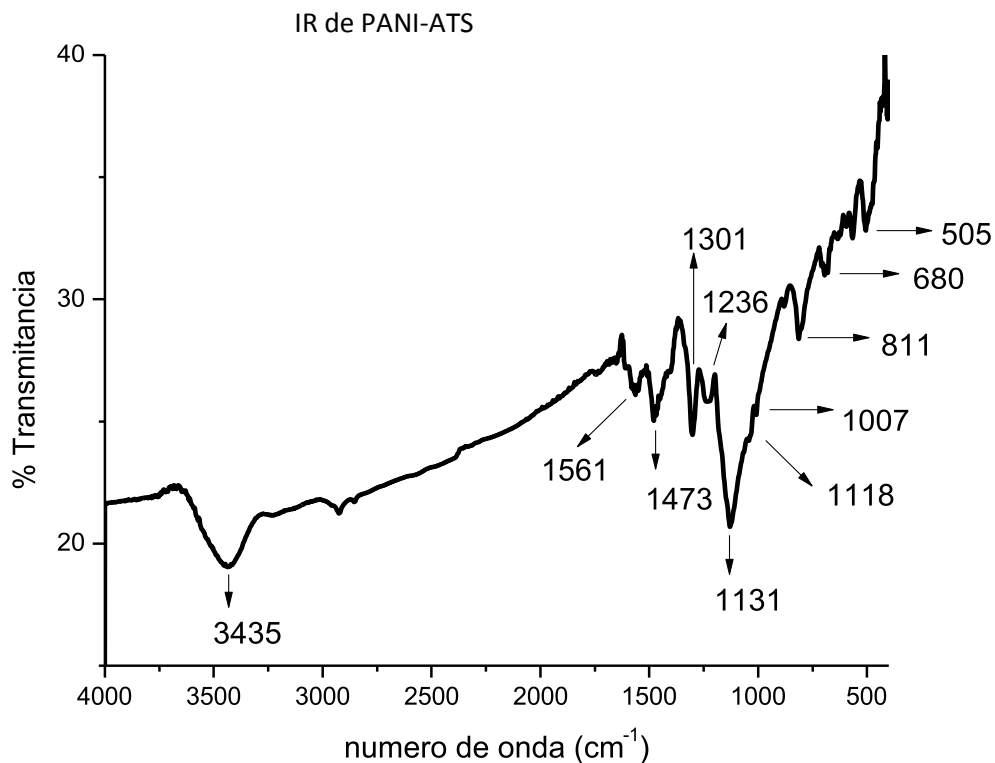
La última señal que observamos en el espectro IR la cual se ubica en 811 cm<sup>-1</sup> corresponde a la deformación de C-H fuera del plano en los anillos los cuales se encuentran disustituídos en las posiciones 1,4 (para), ver tabla 4. [4,24,25,37,48,49]

*Tabla 4 Números de onda y grupos funcionales observados para PANI-HCl.*

Número de onda	Grupo funcional	Características
1576	C=C	Anillos quinoides
1473	C=C	Anillos benzoicos
1297	C-N	Amina secundaria
1246	C-N <sup>+</sup>	Carga del polarón
1142	Q-NH <sup>+</sup> -B	Cadena polimérica
811	C-H	Posición para

En el análisis realizado al espectro de PANI-ATS se buscó las señales características al igual que en el espectro anterior con la diferencia de que ahora buscaremos también las señales características del grupo sulfónico, el cual pertenece al ATS que es nuestro agente dopante en este segundo caso.

El espectro correspondiente al depósito de PANI-ATS se puede observar en la figura 24.



*Fig. 24 Espectro IR de PANI-ATS*

En el espectro de PANI-ATS se logra ver una buena señal a  $3435\text{ cm}^{-1}$  la cual pertenece a N-H, que es la vibración de la amina aromática. Las señales que se observan en  $1561$  y  $1473\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de C=C de los anillos quinoides y a las vibraciones C=C de los anillos benzoicos respectivamente.

La señal que se ubica en  $1301\text{ cm}^{-1}$  corresponde a C-N lo que nos confirma la presencia de la amina secundaria de la cadena del polímero. En  $1236\text{ cm}^{-1}$  encontramos la señal que se le atribuye a C-N<sup>+</sup> que se debe a la carga del polarón que se forma en la emeraldina sal para realizar el dopado con el ATS. El espectro nos muestra una señal en  $1131\text{ cm}^{-1}$  la cual se debe a las vibraciones de Q-NH<sup>+</sup>-B (donde Q es el anillo quinona y B es el anillo benzoico).

Las señales ubicadas en  $1118$  y  $1007\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de S-O del grupo sulfónico del ATS, mientras que las señales que se ubican en  $680$  y  $505$

$\text{cm}^{-1}$  nos confirman la presencia de este grupo en el depósito que se realizó para la síntesis de las películas de PANI-ATS.

La señal localizada en  $811 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la deformación de C-H fuera del plano lo que nos indica una disustitución en los anillos las cuales están en posición 1,4 (para), ver tabla 5. [4,24,25,37,48]

*Tabla 5 Números de onda y grupos funcionales observados para PANI-ATS.*

Número de onda	Grupo funcional	Características
3435	C-N	Amina secundaria
1561	C=C	Anillos quinoídes
1473	C=C	Anillos benzoicos
1301	C-N	Amina secundaria
1236	C-N <sup>+</sup>	Carga del polarón
1131	Q-NH <sup>+</sup> -B	Cadena polimérica
1118	S-O	Grupo sulfónico
1007	S-O	Grupo sulfónico
811	C-H	Posición para
680	S-O	Grupo sulfónico
505	S-O	Grupo sulfónico

### 5.3 Espectroscopia Raman.

En 1928, el físico hindú C.V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz

incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. Raman es una técnica complementaria con la técnica de infrarrojo, ya que en el Raman el agua es un solvente muy útil y se puede usar celdas de vidrio o de cuarzo ya que las señales están en la región visible o en el infrarrojo cercano.

La prueba de Raman se realizó directamente a la película de PANI-HCl, a diferencia que en la prueba de infrarrojo que se utilizó el precipitado de la síntesis de la película, la prueba se realizó con un láser de 632.8 nm a 80% de su intensidad, ver Tabla 3.

El espectro Raman correspondiente a la película de PANI-HCl se presenta en la figura 25.

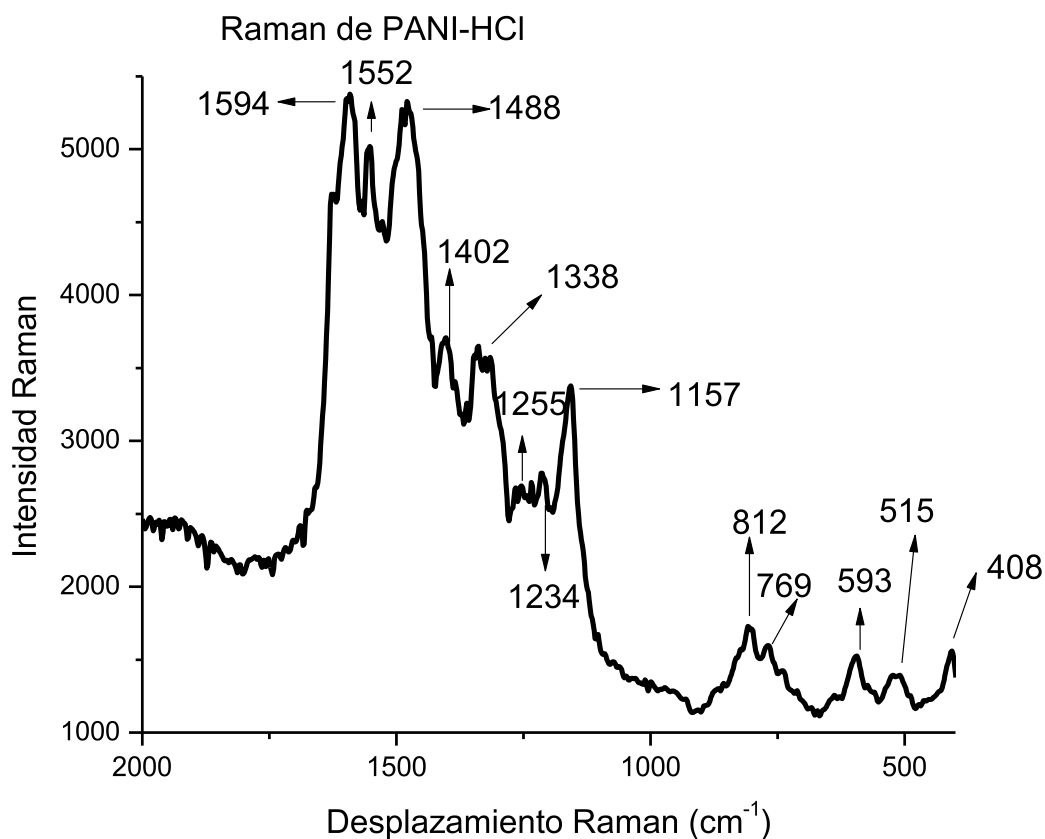


Fig. 25 Espectro Raman de la película de PANI-HCl

Se realizó la interpretación de los espectros Raman buscando las señales características de la polianilina. Las señales que se ubican en  $1594\text{ cm}^{-1}$  y  $1402\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de C-C de los anillos benzoicos y la vibración de C-C de los anillos quinona respectivamente, mientras que la señal localizada en  $1552\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la vibración de C=C de los anillos quinoides.

La señal que se observa en  $1488\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de N-H que se encuentran en los anillos quinoides, mientras que la señal que vemos en  $1338\text{ cm}^{-1}$  es responsabilidad de C-N<sup>+</sup>(radical catión) que es donde se encuentra la carga deslocalizada (polarón). Las señales ubicadas en  $1255$  y  $1157\text{ cm}^{-1}$  son por la vibración de C-H de los anillos quinona, mientras que la señal localizada en  $1234\text{ cm}^{-1}$  es por la deformación de los anillos en el plano.

En  $812\text{ cm}^{-1}$  está la señal que corresponde a la deformación de C-H fuera del plano, la que vemos en  $769\text{ cm}^{-1}$  se debe a la deformación de la imina mientras que la ubicada en  $593\text{ cm}^{-1}$  es la deformación de la amina. Las últimas dos señales localizadas en  $515$  y  $408\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a C-N-C y al meneo de la estructura quinoide respectivamente, características de la formación de la polianilina. [24,50,51,52,53]

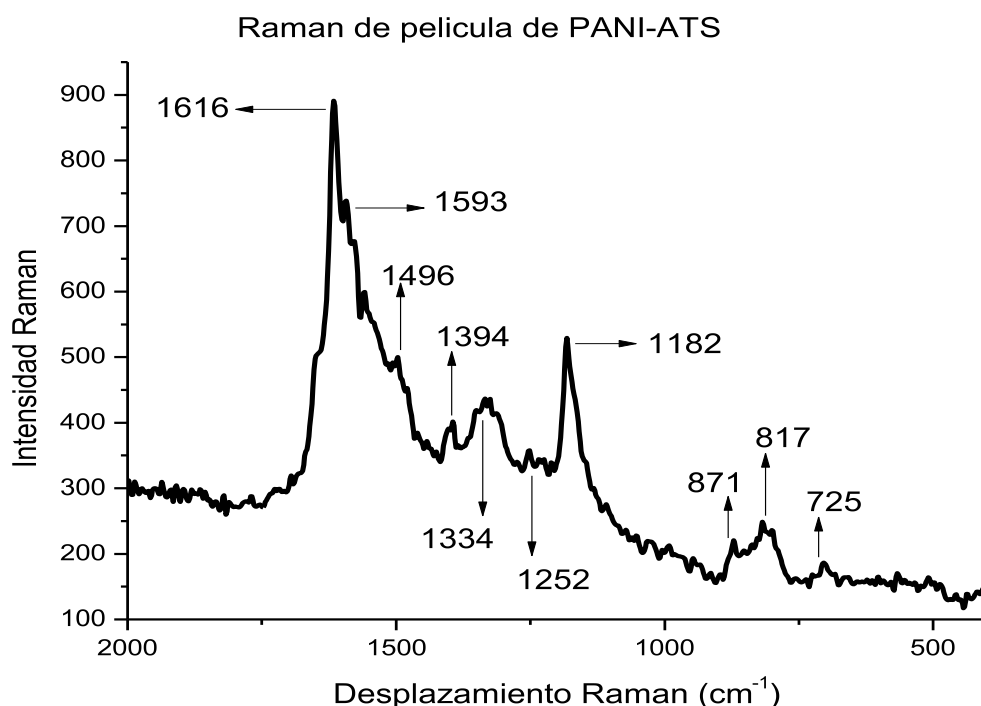
En la tabla 6 podemos observar todas las señales que aparecen en el espectro Raman de la figura 25.

Tabla 6 desplazamiento Raman y grupos funcionales observados en la película de PANI-HCl.

Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Características
1594	C-C	Anillos benzoicos
1552	C=C	Anillo quinona
1488	N-H	Anillo quinona
1402	C-C	Anillo quinona
1338	C-N <sup>+</sup>	Radical catión
1255 y 1157	C-H	Anillo quinona
1234		Deformación de los anillos
812	C-H	Deformación fuera del plano
769	-N=	Deformación de la imina
593	-NH-	Deformación de la amina
515	C-N-C	
408		Vibración de la estructura quinoide

También se analizó el espectro Raman de la película de PANI-ATS sobre el sustrato de vidrio, buscando las señales características de la polianilina que confirmen la formación de la PANI dopada con ATS. El espectro Raman de la película de PANI-ATS se puede observar en la figura 26.





*Fig. 26 Espectro Raman de la película de PANI-ATS.*

La señal que observamos a  $1616\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la vibración C-C de los anillos benzoicos. Se observa una señal a  $1593$  la cual corresponde a la vibración de C=C de los anillos quinoides, mientras que la señal que aparece en  $1496\text{ cm}^{-1}$  es por la vibración de N-H.

La señal que se aparece en  $1394\text{ cm}^{-1}$  es una señal importante debido a que esa señal se debe a la vibración S-O del ATS, el cual es el agente dopante. En  $1334\text{ cm}^{-1}$  vemos la señal la cual corresponde a  $\text{N-H}^+$  que es el radical catión, el cual aparece cuando se forma la emeraldina sal. También apreciamos una señal en  $1252\text{ cm}^{-1}$  es por la vibración de C-H de los anillos quinoides.

En  $1182\text{ cm}^{-1}$  está la señal que corresponde a la vibración de C-H en el plano de los anillos semiquinoides. Las señales que vemos en  $871$  y  $817\text{ cm}^{-1}$  se deben a la deformación de C-H fuera del plano y última señal la cual se encuentra en  $725\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la deformación de la imina, ver Tabla 7. [24,50,51,52,53]

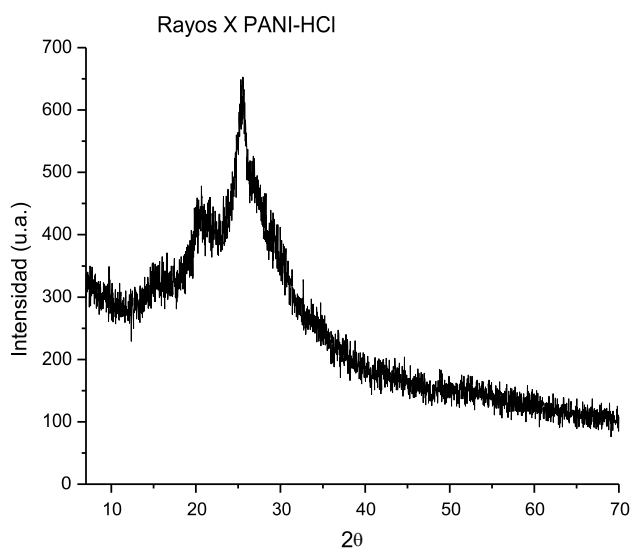
*Tabla 7 desplazamiento Raman y grupos funcionales observados en la película de PANI-ATS.*

Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Características
1616	C-C	Anillo benzoico
1593	C=C	Anillo quinona
1496	N-H	Vibración
1394	S-O	Agente dopante
1334	NH <sup>+</sup>	Radical catión
1252	C-H	Anillo quinona
1182	C-H	En el plano de anillo quinona
871 y 817	C-H	Deformación fuera del plano
725	-N=	Deformación de la imina

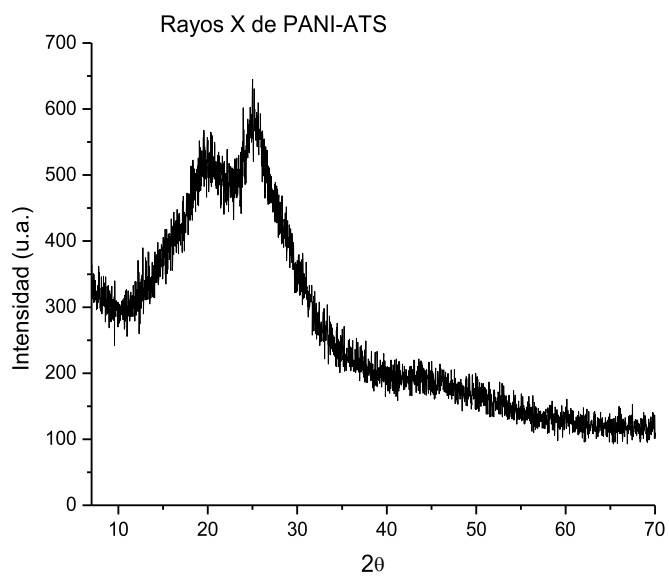
#### **5.4 Difracción de Rayos X.**

En 1912 Von Laue descubrió la difracción de rayos X que ha proporcionado una abundante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre la distribución y la separación de los átomos en los materiales cristalinos se han determinado directamente mediante estudios de difracción. Además, tales estudios han ayudado a entender con más claridad las propiedades físicas de los polímeros.

En la figura 27 se pueden observar los difractogramas que se obtuvieron con el precipitado de los depósitos en la síntesis de la película de PANI-HCl y PANI-ATS.



A)



B)

Fig.27 Difracción de rayos X de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS.

En los difractogramas tanto de PANI-HCl y PANI-ATS se pueden observar dos señales anchas centradas en  $2\theta = 20$ , el cual se les atribuye a la periodicidad en paralelo de la cadena del polímero y para el pico que se encuentra en  $2\theta = 25$  corresponde a la periodicidad perpendicular de la cadena del polímero.

Estas señales que observamos en el difractograma nos dice la forma en que se encuentra la estructura del polímero, la señal de periodicidad perpendicular nos indica la presencia del agente dopante y la señal de periodicidad paralelo la formación de la cadena polimérica. [50,48,52]

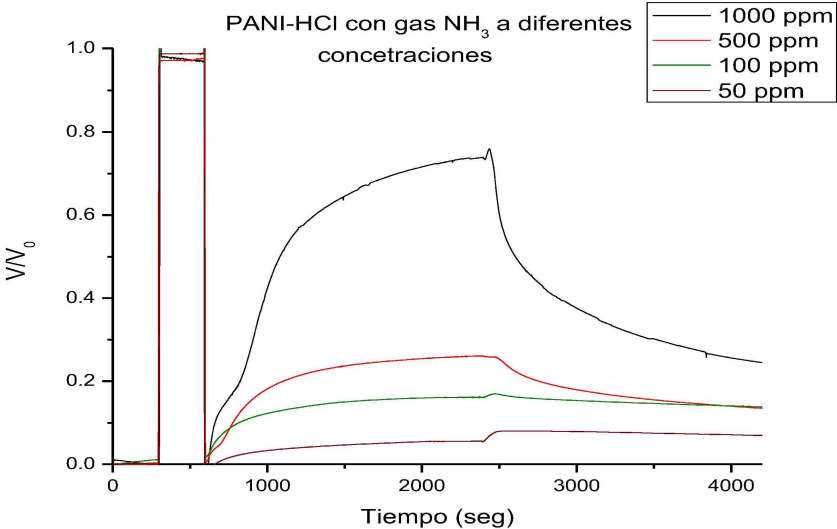
### **5.5 Pruebas Ópticas.**

Las anteriores pruebas de caracterización nos ayudaron a determinar la presencia del agente dopante y la formación del polímero en el sustrato de vidrio, por lo que se decidió probar las películas con el gas  $\text{NH}_3$  para observar su respuesta a la presencia de gas, mediante el sistema óptico, figura 13.

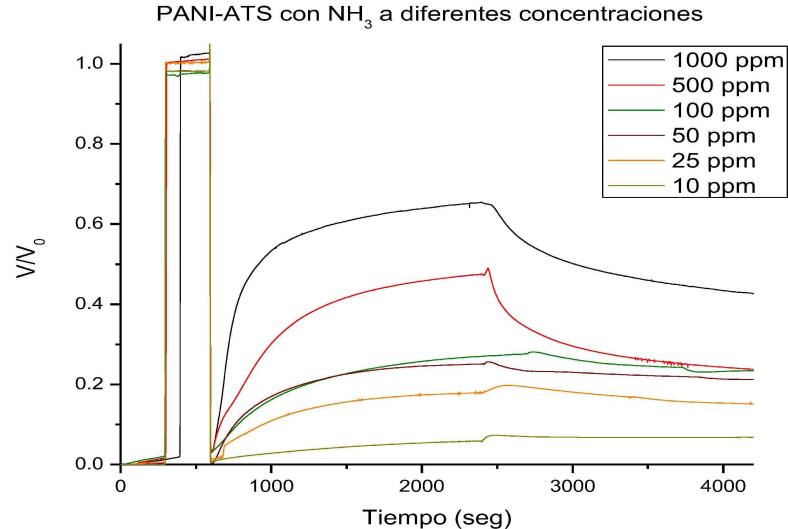
Las pruebas para sensado del gas amoniacó con películas dopadas de PANI-HCl y PANI-ATS se realizaron en un tiempo total de 4200 segundos (70 min). En donde los primeros 300 segundos (5 min) se destinan a la estabilización del sistema, para tener un patrón de transmitancia del haz luminoso, se hace interferir una referencia durante otros 300 segundos (5 min), se quita la referencia y se deja pasar el flujo del gas  $\text{NH}_3$  durante 1800 segundos (30 min), transcurrido este tiempo se quita el amoniacó y se le introduce el gas  $\text{N}_2$ , se deja el gas por 1800 segundos (30 min) para limpiar sistema y se concluye la prueba.

Las pruebas con el gas amoniacó se realizaron a diferentes concentraciones que van de 1000 a 10 ppm a una temperatura ambiente para probar la sensibilidad de la película.

Los datos obtenidos se normalizaron y graficaron para así poder comparar las pruebas a diferentes concentraciones tanto de PANI-HCl y PANI-ATS, lo podemos observar en la figura 28.



a)



b)

Fig. 28 Gráficas normalizadas a diferentes concentraciones de gas NH<sub>3</sub> de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS

En la gráfica de la fig. 28(a) de las películas de PANI-HCl podemos observar que la adsorción a 1000 ppm nos da una señal muy grande, la diferencia de voltaje es grande con la señal de 500 ppm siendo más pequeña esta última, el comportamiento para adsorber de la película es de orden descendente conforme se disminuye la concentración del gas, por lo que la última concentración que se logro detectar con las películas de PANI-HCl es a 50 ppm.

Se pudo observar en las gráficas que corresponden a las de PANI-ATS que también tienen un comportamiento descendente conforme se va disminuyendo la concentración del gas. Por lo que la señal de mayor voltaje es la correspondiente a 1000 ppm y desciende hasta 10 ppm, siendo esta la mínima concentración que lograron detectar las películas de PANI-ATS.

## **5.6 Síntesis a temperatura ambiente.**

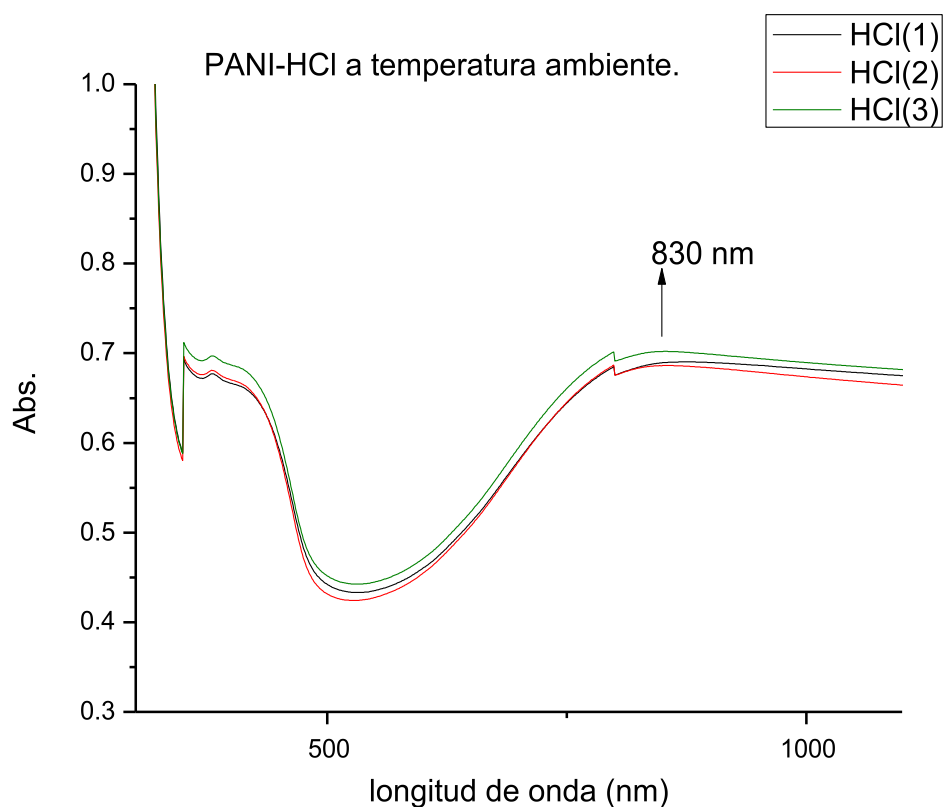
Se realizó la síntesis de las películas de PANI-HCl y PANI-ATS utilizando las mismas cantidades y concentraciones en los reactivos pero variando la temperatura de 0-5 °C a temperatura ambiente (20°C), se obtuvieron las películas delgadas de PANI-HCl y PANI-ATS en el sustrato de vidrio.

Las películas que se obtuvieron en la síntesis se caracterizaron también por las técnicas de Infrarrojo, Raman y UV-Vis para después ser probadas en el sistema óptico para ver su respuesta ante el gas NH<sub>3</sub>.

En la espectroscopia de Infrarrojo nos arrojaron las mismas señales de PANI-HCl y PANI-ATS como se muestran en la fig. 23 y fig. 24 respectivamente. En la técnica de Raman también se encontraron los mismos picos tanto para PANI-HCl como para PANI-ATS los cuales podemos observar en los espectros de la fig. 25 y fig. 26.

### 5.6.1 Espectroscopia UV-Vis.

La prueba de UV-Vis resultó un poco diferente a las pruebas realizadas a las películas de la síntesis de 0 - 5 °C, por lo que podemos observar el espectro de UV-Vis de las tres películas obtenidas a temperatura ambiente en la fig. 29.



*Fig.29 UV-Vis de películas de PANI-HCl sintetizadas a temperatura ambiente.*

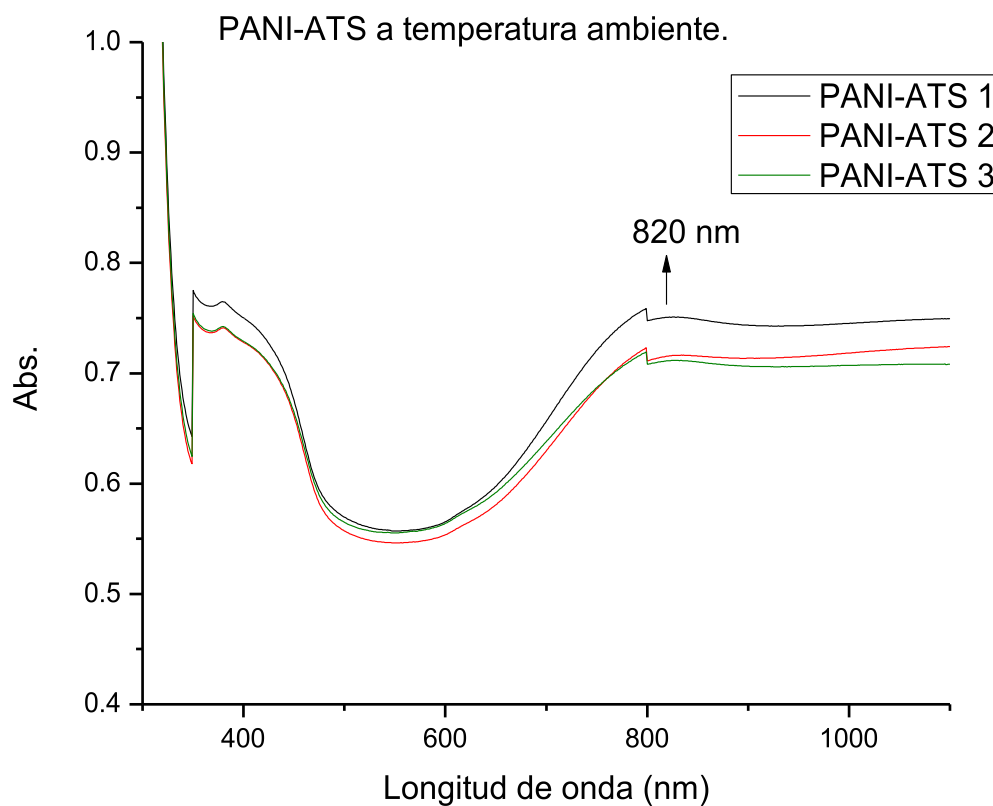
El UV-Vis nos muestra dos señales que se expresan como una sola debido a la cercanía de las señales, esas señales son las que se encuentran en 361 y 402 nm las cuales corresponde a la transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos benzoicos y a la transición del  $\pi^*$ -polarón respectivamente.

La diferencia que vemos en este espectro es en la tercera señal, donde observamos que cuando llega a su máximo de onda ya no decrece y se mantiene

constante en todo el espectro. Esta señal se le atribuye a la transición de  $\pi \rightarrow$  polarón, siendo las tres señales características de la polianilina que nos indican la formación de la misma.

En el espectro UV-Vis de las películas de PANI-ATS también se observa la ligera diferencia en la tercera señal como con el espectro de PANI-HCl que se observa en la figura 29.

En la figura 30 podemos observar el espectro que corresponde a las películas de PANI-ATS realizada a temperatura ambiente.



*Fig.30 UV-vis de películas de PANI-ATS sintetizadas a temperatura ambiente.*

En el espectro de UV-Vis de PANI-ATS a temperatura ambiente también se observan las tres señales características de polianilina. Las primeras dos señales



se expresan como una misma debido a la cercanía de las señales, la primera se encuentra en 380 nm y se le atribuye a la transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos benzoicos y la segunda señal está en 415 nm que se debe a la transición de  $\pi^* \rightarrow$  polarón.

La tercera señal la cual al llegar a su máximo de onda ya no decrece y se mantiene constante tiene su máximo de onda en 820 nm, la cual es de la transición de  $\pi \rightarrow$  polarón. Las señales son características de la polianilina y nos indican la formación de la misma en el sustrato de vidrio.

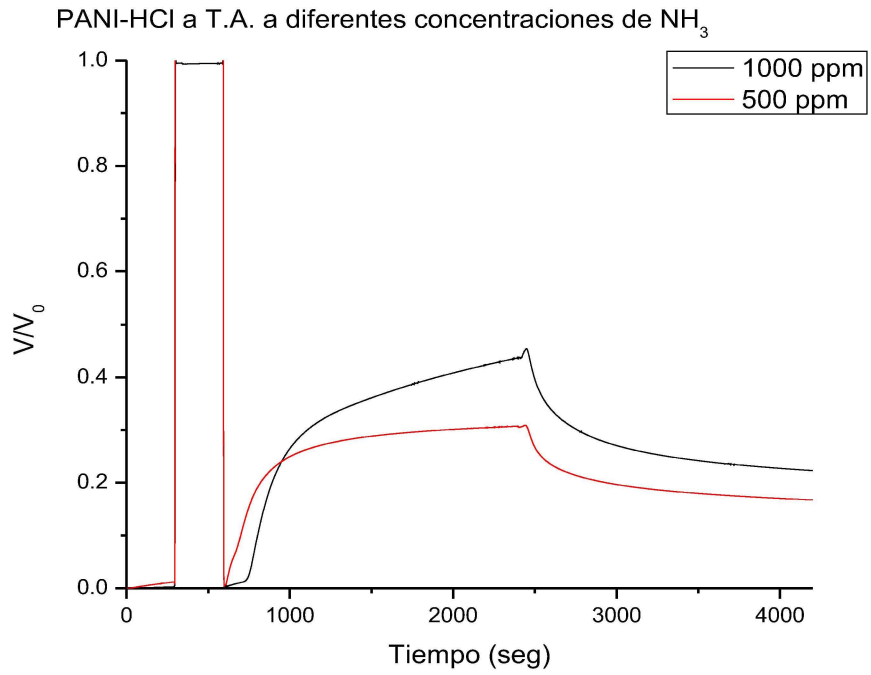
### 5.6.2 Pruebas Ópticas

Al llevar a cabo la caracterización de las películas, las cuales se sintetizaron a temperatura ambiente, se observó que las pruebas de Raman, IR y UV-Vis nos daban los mismos resultados, por lo que se decidió probar las películas en el sistema óptico para observar si hay alguna respuesta.

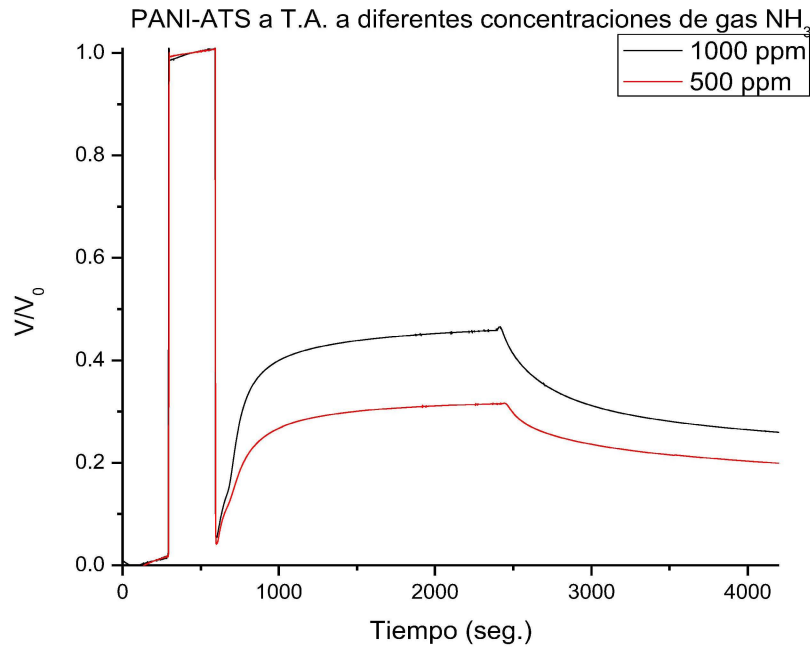
Las pruebas ópticas que se realizaron fueron bajo las mismas condiciones que las demás. Teniendo una duración de 4200 (70 min) segundos, introduciendo el gas  $\text{NH}_3$  por 1800 (30 min) segundos y dejando el gas  $\text{N}_2$  por otros 1800 (30 min) segundos.

Las respuestas que nos dieron las películas de PANI-ATS y PANI-HCl en el sistema óptico las podemos observar en la figura 31.

Las pruebas que se realizaron fueron sólo a dos concentraciones diferentes de  $\text{NH}_3$  a 1000 y 500 ppm, debido a que sólo se pretende obtener una respuesta y la amplitud de la respuesta.



a)



b)

Figura 31. Gráficas normalizadas de películas sintetizadas a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de gas  $\text{NH}_3$  de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS

Las películas sintetizadas a temperatura ambiente nos dieron señal en el sistema óptico, por lo que a pesar de modificar esta variable sigue existiendo la adsorción del gas sobre la superficie de la película.

Como podemos observar en las gráficas normalizadas de las películas en ambos casos la señal más grande es la que corresponde a 1000 ppm y se sitúan alrededor de 0.5, la señal más pequeña en las dos gráficas corresponde a la de 500 ppm situadas en 0.3, por lo que el comportamiento de las películas es igual al de la anteriores, por lo que la señal expresada desciende conforme disminuye la concentración del gas.

Se observó que las películas a temperatura ambiente nos dieron señal en el sistema óptico sin embargo la señal de 1000 ppm es pequeña en comparación a la señal de 1000 ppm que nos dieron las películas sintetizadas a un temperatura de 0-5°C, por lo que adsorción no es tan buena como lo es con la primer síntesis.

## Capítulo 6

### Conclusiones.

Se logró optimizar la síntesis de las películas de PANI dopadas con ácido p-toluensulfónico por el método químico oxidativo, ya que se encontró la cantidad mínima necesaria de 0,3 ml de monómero utilizado durante la síntesis para la formación de la película delgada sensible a la presencia de gas amoniacó.

Mediante las técnicas espectroscópicas se pudo determinar en las películas de PANI, la presencia de HCl y de ATS, como agente dopante.

Al comparar la respuesta a la presencia de gas  $\text{NH}_3$  de las películas sintetizadas en el intervalo de 0-5 °C contra las sintetizadas a temperatura ambiente se obtuvo respuesta óptica de mayor amplitud en las películas sintetizadas a baja temperatura

Al compararse en el sistema óptico de puente nulo las películas delgadas de PANI dopadas con HCl y ATS, como elementos sensores de gas amoniacó en base nitrógeno, los mejores resultados se obtuvieron para las películas PANI-ATS al tener un intervalo de detección de 1000 hasta 10 ppm, en tanto que para PANI-HCl el límite inferior es de 50 ppm.

## Referencias.

- [1] Josefina Elizalde Torres, Detección de gas NO<sub>2</sub> por método de puente óptico de película delgada de polianilina, tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (2008).
- [2] Srinivason Palaniappann, Amalraj John, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 732-758.
- [3]Mohamad M. Ayad, Eman A. Zaki, Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, European Polymer Journal 44 (2008) 3741-3747.
- [4] Luis F. Malmonge, Giovana de A. Lopes, Simone do C. Langiano, A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends, European Polymer Journal 42 (2006) 3108-3113.
- [5]Shaolin Mu, Jinqing Kan, Juntao Lu, Lin Zhuang, Journal of Electroanalytical Chemistry 446 (1998) 107-112.
- [6] María Elena Nicho Díaz, Desarrollo de películas de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases, Tesis doctoral, UNAM (2001).
- [7] Pablo Guillermo Juárez Valdez, Síntesis y estudio comparativo del comportamiento electroquímico de películas de polianilina y polianilina-nanotubos de carbono, Tesis de licenciatura, UNAM (2012).
- [8] B. Ranby, Conjugated polymers and related materials the interconnection of chemical and electronic structure, Proceeding of the eighty-first nobel symposium, Oxford University press, 1993, oxford, 15-26.
- [9]Charles E. Carraher Jr., Polymer Chemistry, sixth edition, Ed. Marcel Dekker Inc. 2003

- [10] C.C. Ku, R. Liepins, *Electrical properties of polymers: Chemical Principles*, Hanser publisher: Munich, 1987.
- [11] R.H. Norman, *Conductive rubbers and plastics*, Elsevier Amsterdam, 1970.
- [12] A.Eisenberg, *Ion-containing polymers*, Academic press: New York, 1977.
- [13] D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* 98, 359(1998)
- [14] T. Nakamura, T. Akutagawa, K. Honda, *Nature*, 394, 159(1998).
- [15] H. Akamoto, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, 173, 168 (1954).
- [16] A.H. Herman, A. Rembaum, *J. Polym Sci.*, 109 (1997).
- [17] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 578 (1977).
- [18] D. Jerome, M. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Let.* 41 (1980).
- [19] J. H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, A.B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
- [20] F. Gutmann, L.E. Lyons, *Organic semiconductors*, Wiley, New York (1964).
- [21] H.S. Nalwa, Ed. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Wiley: chichester (1997).
- [22] Anand, J. Palaniappan, S. Sathyanarayana, *Conducting polyaniline blends and composites*, *Prog. Polym.Sci.* 23,993 (1998).
- [23] M.S. Friend, B. Deore, *Self-Doped conducting polymers*, wiley: England. (2007).
- [24] Patrycja Bober, Miroslava Tichova, Jan Prokes, *Polyaniline silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids*, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3580-3585.

- [25] Mison Oh, Seok Kim, Synthesis and electrochemical analysis of polyaniline /TiO<sub>2</sub> composite prepared with various molar ratios between aniline monomer and para-toluenesulfonic acid, *Electrochimica Acta* 78, (2012) 279-285.
- [26] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 578, 1013(1978).
- [27] E. Riande, R. Díaz Calleja, *Electrical properties of polymers*, Marcel Dekker Inc. (2004).
- [28] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics* ,17, 345 (2002).
- [29] P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, *J. Electroanal. Chem.* 433, 223 (1997).
- [30] S. W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4671 (1984).
- [31] J. Heinze, *Synth. Metals*, 43, 2805(1991).
- [32] R. Dupon, D. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 715 (1981).
- [33] T. Fernández, Otero, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2003).
- [34] J. Heeger, *J. Phys. Chem.*, 36, 105 (2001).
- [35] Andablo Márquez Erika, Síntesis de polianilina nanoestructurada para el desarrollo de compuestos poliméricos, Tesis Licenciatura, Universidad Tecnológica de San Juan del Rio Qro. (2008).
- [36] Li-Ming Huang, Cheng- Houchen, Ten-Chin Wen, Effect of secondary dopants on electrochemical and a spectroelectrochemical properties of polyaniline, *Electrochimica Acta* 51 (2006), 2756-2764.



- [37] Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Influence of polymerization temperature on NH<sub>3</sub> response of PANI/TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor, *Sensor and Actuators B* 129 (2008) 319-326.
- [38] Alexander Pud, Nikolay Orgustov, Alexander Korzhenko, Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers, *Prog. Polym. Sci.* 28, (2003) 1701-1753.
- [39] I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.*, 1296, 57 (2008).
- [40] Stejskal, J. Riede, A. Hlavata, The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline, *Synth. Met.* 96 (1998) 55-61.
- [41] Mac Diarmid, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Synth Met.* 125 (2002) 11-22.
- [42] Kanatzidis, M. G. Conductive polymers, *Chem. And Eng. News* 36 (1990) 3.
- [43] Chmil, K.H. de Leeuw, D.M., Synthesis and properties of n-type doped semiconducting materials, *Synth. Met.* 84 (1997) 387-388.
- [44] A. Ohtani, T. Shimidzu, *Bull. Chem. Jpn.*, 62, 236 (1989).
- [45] G. Taurillan, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* 87, 2291 (1983)
- [46] H. Nguyen, K.E. Abbassi, J.L. Gautier, P. Chartier, *Electrochim, Acta.* 50, 1369 (2005).
- [47] Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Comparative NH<sub>3</sub> sensing characteristic studies of PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films doped with different acid, University of Electronic Science and Technology of china (2008).
- [48] Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Preparation, characterization and comparative NH<sub>3</sub> sensing characteristic studies of PANI/ inorganic oxides nanocomposite thin films, *J. Mater. Sci. Technol.* 2010, 26 (7), 605-6013.

- [49] S. Palaniappan, Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid, *European Polymer Journal* 37, (2001) 975-981.
- [50] Ting Wu, Xiang Cai, Shaozao Tan, Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid 1-naphthalene sulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 173, (2011) 144-149.
- [51] Baoyun Liu, Li Liu, Nanlin Shi, Sea cucumber like polyanilinenanofibers synthesized by aqueous solution method, *J. Mater. Sci. Technol.* 2010, 26 (1) 39-44.
- [52] Lijuan Zhang, Huri Peng, Paul Akilmortin, Self-assembled hollow polyaniline/Au nanospheres obtained by a one-step synthesis, *Macromol Rapid Commun* 2008, 29, 598-603.
- [53] Celly M. S. Izumi, Vera R. L. Constantino, Spectroscopic characterization of polianiline doped with transition metal salts, *Synthetic Metals* 156, (2006) 654-663.
- [54] Argueta Díaz V. Trejo Valdez M. and García-Valenzuela A., "dc and ac optical nulling bridges for sensitive transmittance measurements", *Rev. Sci. Instrum.*, (2000), 71(8), pp. 2995-3003.