



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE PELÍCULAS
DELGADAS DE POLIANILINA DOPADA CON ÁCIDO
CANFORSULFÓNICO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO, PARA LA
DETECCION DE GASES NH_3 y CO_2**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

IGNACIO CASTILLO GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Josefina Elizalde Torres**

SECRETARIO: **Profesor: Blas Flores Pérez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Silvia Citlalli Gama González**

2° SUPLENTE: **Profesor: Patricia Díaz Arista**

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 FRANCISCO GONZALEZ CARDEL

SUSTENTANTE: IGNACIO CASTILLO GONZÁLEZ

ÍNDICE GENERAL.

ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
NOMENCLATURA.....	8

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Introducción.....	10
1.2 Hipótesis.....	14
1.3 Objetivo.....	14
1.3.1 Objetivos generales.	14

CAPITULO II. ANTECEDENTES.

2.1 Polímero.....	15
2.2 Historia de los polímeros conductores.....	15
2.2.1 Polímeros conductores.....	16
2.2.2 Métodos de polimerización.....	18
2.2.2.1 Síntesis química.....	19
2.2.2.2 Síntesis Electroquímica.....	19
2.2.3 Propiedades de polímeros conductores.....	20
2.2.3.1 Propiedad óptica.....	20
2.2.3.2 Propiedades eléctricas.	21
2.2.4 Aplicaciones.....	21
2.3 Polianilina.	22
2.3.1 Estructura química y estados de oxidación de la PANI.....	23
2.3.2 Método de síntesis química.....	28
2.3.3 Mecanismo de polimerización.....	29

2.3.4 Dopado.	32
2.3.5 Influencia de ácidos próticos como agentes dopantes y mecanismo.....	34
2.4 Métodos de caracterización.	37
2.4.1 Espectroscopía UV-Vis	37
2.4.2 Espectroscopía Infrarroja IR.	37
2.4.3 Espectroscopía Raman.....	39
2.4.4 Difracción de Rayos X	40
2.4.5 Microscopia de fuerza atómica.	41
2.4.6 Perfilometría.	41

CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1 Diagrama de flujo experimental.	42
3.2 Reactivos y equipos.	44
3.3 Síntesis de polianilina.	45
3.3.1 Destilación del monómero de anilina.	45
3.3.2 Depósito químico.	45
3.3.3 Dopaje.	46
3.4 Sistema Óptico.	48
3.4.1 Componentes del sistema óptico.	48
3.4.1.1 Fuente luminosa (LED).....	50
3.4.1.2 Polarizador.	50
3.4.1.3 Lente convergente.	51
3.4.1.4 Cubo divisor de haz.	51
3.4.1.5 Cámara de gases.	52
3.4.1.6 Detectores.	52
3.4.2 Sistema de alimentación de los gases.	53
3.4.2.1 Manejo de gases.	54
3.5 Alineación óptica.	55

3.6 Balanceo del puente óptico.57

CAPITULO IV. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

4.1 Análisis de resultados.58

4.2 Espectroscopia UV-VIS.59

4.3 Espectroscopia Infrarrojo.65

4.4 Espectroscopia Raman.....68

4.5 Difracción de Rayos X.....72

4.6 Microscopia de fuerza atómica.73

4.7 Perfilometría.76

4.8 Pruebas ópticas.....78

4.8.1 Tiempo de respuesta.79

4.8.2 Linealidad.....82

4.8.3 Transmitancia óptica.85

CONCLUSIONES.....89

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....90

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1 Estructura del poliacetileno, polímero conductor más simple.

Figura 2.2 Ejemplo de polímeros conductores.

Figura 2.3 Ejemplos de polimerización.

Figura 2.4 Estructura de las unidades repetitivas de la PANI.

Figura 2.5 Estructura general de la PANI. Fragmentos de tipo aril-amina (x), fragmentos de tipo quinona-imina (y).

Figura 2.6 Los tres estados de oxidación de la PANI.

Figura 2.7 Esquemas de las estructuras de la PANI según su estado de oxidación: a) Leucoemeraldina base, b) Leucoemeraldina sal, c) Emeraldina base, d) Emeraldina sal, e) Pernigranilina base, f) Pernigranilina sal.

Figura 2.8 Productos de protonación de la base emeraldina en los anillos a) amina y b) imina.

Figura 2.9 a) Estructura sal emeraldina, b) Bloques representativos presentes en la sal de esmeraldina.

Figura 2.10 Estequiometría de la formación de polianilina por oxidación con persulfato de amonio (APS) en medio ácido.

Figura 2.11 Formación del catión radical anilina.

Figura 2.12 Formas resonantes del catión radical anilina.

Figura 2.13 Formación del dímero *para*-aminodifenilamina.

Figura 2.14 Formación del dímero como catión radical.

Figura 2.15 Síntesis de polianilina.

Figura 2.16 Efecto de dopaje en la estructura electrónica.

Figura 2.17 Mecanismo de formación de polarones partiendo de unidades quinona-imina protonadas y su deslocalización en la estructura para dar lugar a la estructura polarónica.

Figura 2.18 Estructura ácido canforsulfónico.

Figura 2.19 Dopado de emeraldina sal con ácido clorhídrico.

Figura 2.20 Dopado de emeraldina sal con ácido canforsulfónico.

Figura 2.21 Tipos de vibraciones moleculares.

Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental del dopado de películas.

Figura 3.2. Diagrama de flujo de caracterización, así como el análisis de las pruebas con el equipo óptico de puente nulo.

Figura 3.3 Sistema simple de destilación de anilina.

Figura 3.4 Película depositada sobre el sustrato de vidrio.

Figura 3.5 Deposito químico para la formación de películas de PANI.

Figura 3.6. Formación de la película delgada de PANI por etapas a) inicio de la polimerización, b) formación del polímero y c) fin de la polimerización.

Figura 3.7 Esquema del sistema óptico de puente nulo.

Figura 3.8 Led rojo de alta intensidad.

Figura 3.9 Polarizador sobre engrane de nylon usado en el sistema óptico.

Figura 3.10 Lentes convergentes del sistema.

Figura 3.11 Cubo divisor de haz 50-50 polarizado.

Figura 3.12 a) Cámara de gases para contener la película de PANI. b) Soporte en el interior de la cámara.

Figura 3.13 Detectores de referencia y medición Edmund Optics u54-034.

Figura 3.14 Flujómetros y mezclador de gases.

Figura 3.15 Componentes del sistema óptico montadas sobre el riel.

Figura 3.16 Equipo óptico.

Figura 3.17 Vista frontal y superior del dispositivo que permite la alineación del puente óptico.

Figura 4.1. Espectros UV-Vis de películas de PANI dopados con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico.

Figura 4.2. Espectros UV-Vis de la película de PANI-HCl, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de 3 días al ser expuesta a un flujo de gas NH_3 .

Figura 4.3. Espectros UV-Vis de la película de PANI-CSA, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de 3 días al ser expuesta a un flujo de gas NH_3 . Figura 4.4. Espectros UV-Vis de la película de PANI-HCl, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de 3 días al ser expuesta a un flujo de gas CO_2 .

Figura 4.5. Espectros UV-Vis de la película de PANI-CSA, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de 3 días al ser expuesta a un flujo de gas CO_2 .

Figura 4.6. Espectro IR de PANI-HCl.

Figura 4.7. Espectro IR de PANI-CSA.

Figura 4.8. Espectro Raman de la película de PANI-HCl.

Figura 4.9. Espectro Raman de la película de PANI-CSA.

Figura 4.10. Difracción de Rayos X de (a) PANI-HCl y (b) PANI-CSA.

Figura 4.11. Microscopía de fuerza atómica de PANI-HCl.

Figura 4.12. Microscopía de fuerza atómica de PANI-CSA.

Figura 4.13. Gráfica de la perfilometría de la película de PANI-HCl.

Figura 4.14. Gráfica de la perfilometría de la película de PANI-CSA.

Figura 4.15. Diagrama de Flujo de las pruebas de PANI en el sistema óptico de puente nulo.

Figura 4.16. Tiempo de respuesta al 63% de las películas de PANI a) HCl y b) CSA al pasar NH_3 .

Figura 4.17. Tiempo de respuesta al 63% de las películas de PANI a) HCl y b) CSA al pasar CO_2 .

Figura 4.18. Gráfica de linealidad de películas de PANI-HCl y PANI-CSA sensadas con gas NH_3 , Voltaje contra Concentración.

Figura 4.19. Gráfica de linealidad de películas de PANI-HCl y PANI-CSA sensadas con gas CO_2 , Voltaje contra Concentración.

Figura 4.20. Gráfica normalizada a diferentes concentraciones de gas NH_3 de PANI-HCl.

Figura 4.21. Gráficas normalizadas a diferentes concentraciones de gas NH_3 de PANI-CSA.

Figura 4.22. Gráfica normalizada a diferentes concentraciones de gas CO_2 de PANI-HCl.

Figura 4.23. Gráfica normalizada a diferentes concentraciones de gas CO_2 de PANI-CSA.

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1. Cambio de coloración de polímeros conductores.

Tabla 3.1. Reactivos empleados para la síntesis de la PANI y sus características.

Tabla 3.2 Equipos empleados para caracterización de películas delgadas de polianilina.

Tabla 3.3 Concentración máxima de cada gas utilizado.

Tabla 4.1. Longitud de onda de las bandas observadas en el espectro UV-Vis.

Tabla 4.2. Valores del FTIR de las películas PANI-HCl.

Tabla 4.3. Valores del FTIR de las películas PANI-CSA.

Tabla 4.4. Desplazamientos y grupos funcionales observados en el espectro Raman de las películas de PANI-HCl.

Tabla 4.5. Desplazamientos y grupos funcionales observados en el espectro Raman de las películas de PANI-CSA.

Tabla 4.6. Promedios obtenidos de PANI por medio de AFM.

Tabla 4.7. Valores obtenidos de las películas de PANI en el perfilómetro.

Tabla 4.8. Tiempo de Respuesta de Películas PANI al pasar gas NH_3 .

Tabla 4.9. Tiempo de Respuesta de Películas PANI al pasar gas CO_2 .

Tabla 4.10. Linealidad de las películas de PANI expuestas al gas NH_3 .

Tabla 4.11. Coeficiente de determinación de las películas de PANI expuestas a NH_3 .

Tabla 4.12. Linealidad de las películas de PANI expuestas a CO_2 .

Tabla 4.13. Coeficiente de determinación de las películas de PANI expuestas a CO_2 .

NOMENCLATURA.

PANI	Polianilina.
CSA	Ácido canforsulfónico.
HCl	Ácido clorhídrico.
PANI-HCl	Polianilina dopada con ácido clorhídrico.
PANI-CSA	Polianilina dopada con ácido canforsulfónico.
LED	Diodo emisor de luz.
APS	Persulfato de amonio.
NH ₃	Amoníaco.
CO ₂	Dióxido de carbono.
UV-VIS	Ultra violeta visible.
IR	Infrarrojo.
KBr	Bromuro de potasio.
M	Molaridad.
V	Voltaje.
nm	Nanómetro.
ppm	Partes por millón.
dc-OB	Puente óptico de corriente directa.
AFM	Microscopia de fuerza atómica.
(SN) _x	Polisulfuro-nitruro.
(E _g)	Estados energéticos.
(BV)	Banda de valencia.
(BC)	Banda de conducción.
CO	Monóxido de carbono.
NO	Monóxido de nitrógeno.
NO ₂	Bióxido de nitrógeno.
SO ₂	Bióxido de azufre.
CH ₄	Metano.

PM	Partículas en suspensión.
EB	Emeraldina base.
ES	Emeraldina sal.
PADPA	<i>para</i> – aminodifenilamina.
Mcd	Milicandelas.

Capítulo I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Introducción

Uno de los problemas ambientales que hoy daña a la población, es el incremento desmedido de la contaminación atmosférica, esto debido a la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad que implica molestias o riesgo para la salud de las personas y los demás seres vivos.

Las sustancias que el ser humano emite al aire mediante fuentes como las plantas de energía, industrias químicas, refinerías de petróleo, fábricas, fuentes móviles, además de las actividades humanas como son los fenómenos naturales, la vida animal y vegetal pueden jugar un papel importante en el problema de la contaminación del aire estos son gases nocivos que implican riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza, así estos puedan atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y la calefacción residencial, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado combustión completa.

A continuación se describen específicamente en términos de su impacto en la salud y el ambiente de gases emitidos.

- **Hidrocarburos (HC):** Las emisiones de hidrocarburos resultan cuando no se quema completamente el combustible en el motor. Existe una gran variedad de hidrocarburos emitidos a la atmósfera y de ellos los de mayor interés, por sus impactos en la salud y el ambiente, son los compuestos orgánicos volátiles (COV). Estos compuestos son precursores del ozono y algunos de ellos, como el benceno, formaldehído y acetaldehído, tienen una alta toxicidad para el ser humano.
- **Monóxido de carbono (CO):** El monóxido de carbono es un producto de la combustión incompleta y ocurre cuando el carbono en el combustible se oxida sólo parcialmente. El monóxido de carbono se adhiere con facilidad a la hemoglobina de la sangre y reduce el flujo de oxígeno en el torrente sanguíneo ocasionando alteraciones en los sistemas nervioso y cardiovascular.
- **Óxidos de nitrógeno (NOx):** Bajo las condiciones de alta temperatura y presión que imperan en el motor, los átomos de nitrógeno y oxígeno del aire reaccionan para formar monóxido de nitrógeno (NO), bióxido de nitrógeno (NO₂) y otros óxidos de nitrógeno menos comunes, que se conocen de manera colectiva como NOx. Los óxidos de nitrógeno, al igual que los hidrocarburos, son precursores de ozono. Así

mismo, con la presencia de humedad en la atmósfera se convierten en ácido nítrico, contribuyendo de esta forma al fenómeno conocido como lluvia ácida. La exposición aguda al NO_2 puede incrementar las enfermedades respiratorias, especialmente en niños y personas asmáticas. La exposición crónica a este contaminante puede disminuir las defensas contra infecciones respiratorias.

- Dióxido de azufre (SO_2): El SO_2 es un gas incoloro de fuerte olor, que se produce debido a la presencia de azufre en el combustible. Al oxidarse en la atmósfera produce sulfatos, que forman parte del material particulado. Este compuesto es irritante para los ojos, nariz y garganta, y agrava los síntomas del asma y la bronquitis. La exposición prolongada al dióxido de azufre reduce el funcionamiento pulmonar y causa enfermedades respiratorias.

- Partículas en suspensión (PM): Las partículas también son producto de los procesos de combustión en el motor de los vehículos. Este contaminante es uno de los que tiene mayores impactos en la salud humana; ha sido asociado con un aumento de síntomas de enfermedades respiratorias, reducción de la función pulmonar, agravamiento del asma, y muertes prematuras por afecciones respiratorias y cardiovasculares.

- Plomo (Pb) y otros aditivos metálicos: Su empleo como antidetonante en la gasolina ha propiciado durante mucho tiempo emisiones que han demostrado tener impactos nocivos en el coeficiente intelectual de los niños. Sin embargo, desde 1998 las gasolinas que se comercializan en México no contienen plomo.

- Metano (CH_4): El metano es también un gas de efecto invernadero generado durante los procesos de combustión en los vehículos. Tiene un potencial de calentamiento 21 veces mayor al del dióxido de carbono.

Óxido nitroso (N_2O): Este contaminante, que pertenece a la familia de los óxidos de nitrógeno, también contribuye al efecto invernadero y su potencial de calentamiento es 310 veces mayor que el dióxido de carbono.

- Amoníaco (NH_3): Las emisiones de amoníaco cobran importancia ambiental por el hecho de que este contaminante suele reaccionar con SO_x y NO_x para formar partículas secundarias tales como el sulfato de amonio [$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$] y el nitrato de amonio ($\text{NH}_4 \text{NO}_3$), las cuales tienen un impacto significativo en la reducción de la visibilidad. La exposición a concentraciones de 50 ppm de este contaminante puede provocar irritación de la piel, inflamación pulmonar e incluso edema pulmonar.

- Dióxido de carbono (CO_2): El dióxido de carbono no atenta contra la salud pero es un gas con importante efecto invernadero que atrapa el calor de la tierra y contribuye seriamente al calentamiento global.

El problema mencionado anteriormente ha generado desde ya hace mucho tiempo el desarrollo de múltiples investigaciones.

Una de las investigaciones que ha tenido gran interés durante muchos años es el trabajar con polímeros conductores tales como polipirrol, polianilina y politiofeno, ya que han sido ampliamente investigado como materiales para sensores químicos (Matsuguchi et al 2002). En trabajos anteriores se expone que los polímeros conductores tienen grandes ventajas de mayor sensibilidad hacia los gases tóxicos. Desde Heeger, MacDiarmid y Shirakawa, se demostró que el arreglo molecular en los polímeros conductores contiene enlaces simples y dobles alternados con el fin de permitir la formación de estados electrónicos deslocalizados (Janata, 2003).

La polianilina es uno de los polímeros que ha sobresalido y ha sido objeto de estudio desde hace más de tres décadas, esto debido a que es fácil de oxidar y reducir, así como también es muy sencilla la forma de sintetizar, ya que puede ser por un método químico o un método electroquímico.

La polianilina (PANI) ha sido ampliamente utilizada como un material electrocrómico y como un material de detección. La alta sensibilidad que presenta la PANI a la modificación de sus propiedades ópticas y de conductividad hace que sea más prometedor para su uso en sensores empleados en la detección de gases. Por otra parte, la estabilidad química y sobre todo los múltiples estados de oxidación de PANI son propiedades atractivas para su uso en sensores de gas (Arenas et al 2012). Si este polímero está totalmente reducido, se llama leucoemeraldina, que es formada por sólo unidades bencenoides y grupos amina, si la PANI está totalmente oxidado se llama pernigranilina, que se compone de anillos quinooides y grupos imina. La emeraldina base (EB) es el estado semi-oxidado de la polianilina y es no conductor. En cambio la emeraldina sal (ES) es el estado semi-oxidado y forma protonada de la PANI, y es la única estructura que se comporta como conductora. La protonación o dopaje es un proceso que se realiza durante la polimerización del monómero en presencia de ácidos.

El presente trabajo muestra cómo se obtienen a partir de un método de síntesis química, películas delgadas de polianilina dopadas con ácidos. Usando ácido clorhídrico (HCl), que ya ha sido utilizado en trabajos anteriores (Copado, 2014), y probar un segundo dopaje con ácido canforsulfónico (CSA) (Arenas et al. 2012).

En este trabajo se pretende obtener películas delgadas de polianilina dopadas con dos diferentes ácidos (dopantes), con las películas delgadas obtenidas se pretende probar su estabilidad química y su comportamiento como elemento sensor de gases mediante su transmitancia óptica.

Las películas formadas serán caracterizadas por técnicas espectroscópicas como FT-IR, Raman, UV-Vis, DRX, también su morfología será analizada por AFM y perfilometría.

Por último en este trabajo se pretende observar la respuesta óptica de cada película al pasar un flujo de gas contaminante como amoníaco o dióxido de carbono. Por ello cada película se pone en una cámara de gases que se encuentra dentro de un equipo óptico de puente nulo, ahí cada película es expuesta al gas contaminante midiendo indirectamente la adsorción del gas, esta respuesta se traduce en un cambio de voltaje y se mide con un multímetro.

La importancia del trabajo radica en ver si nuestras dos películas muestran sensibilidad a la adsorción del gas amoníaco y dióxido de carbono a bajas concentraciones reportadas en partes por millón (ppm).

1.2 Hipótesis.

Se espera que al dopar las películas de PANI con ácido canforsulfónico o ácido clorhídrico estas presenten respuesta selectiva a la detección de gases, al ser probadas en un sistema óptico de puente nulo.

1.3 Objetivo General.

Obtener películas delgadas de polianilina dopadas con ácido canforsulfónico y ácido clorhídrico en un sustrato de vidrio por medio de un método químico, caracterizarlas mediante diferentes técnicas espectroscópicas y mecánicas, para posteriormente probarlas mediante el uso de un sistema óptico de puente nulo en la detección de gas amoníaco y dióxido de carbono para comparar cual dopado tiene mayor respuesta a concentraciones bajas.

1.2.1 Objetivos Particulares.

- ❖ Obtener películas delgadas de polianilina dopada con CSA o HCl sobre un sustrato de vidrio, mediante una síntesis química.
- ❖ Caracterización mediante técnicas espectroscópicas y mecánicas de las películas delgadas de polianilina dopadas.
- ❖ Probar las películas de PANI dopadas con CSA y HCl en la detección de gas amoníaco y dióxido de carbono utilizando un sistema óptico de puente nulo.

Capítulo II. Antecedentes.

2.1 Polímeros.

La palabra polímero se deriva del griego poly- que significa varios y -meros que significa unidad. Un polímero es un conjunto químico, natural o sintético el cual consiste de unidades estructurales idénticas repetidas (Stevens 1990).

Durante muchos años se ha trabajado en la química de polímeros. Estos se caracterizan en general por ser materiales aislantes, pero desde hace mucho se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores de la electricidad, tan buenos que se han denominado metales sintéticos (Mohilner 1962). Los polímeros conductores reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos que tanta expectación despertaron en los años cuarenta. Una vez demostrada la posibilidad de conducir la electricidad de los polímeros, la idea se difundió rápidamente.

2.2 Historia de polímeros conductores.

Se considera a los polímeros conductores un grupo amplio y antiguo. Muchos de ellos fueron conocidos en sus formas no conductoras, antes de conocer su conductividad. Otros fueron conocidos en sus formas conductoras, pero mal caracterizados, por lo cual no despertaron interés (Ito 1974).

La primera síntesis se hizo en 1862 por H. Letheby, mediante la oxidación anódica de anilina en ácido sulfúrico, obteniendo un material parcialmente conductor que probablemente era polianilina. A esa sustancia se le llamó negro de anilina y fue muy utilizada en tintes de todo tipo de imprentas (Letheby 1862).

Casi un siglo después, en 1958, Ziegler y Natta sintetizaron poliacetileno mediante la polimerización de acetileno en hexano, usando además un catalizador (catalizador Ziegler- Natta). El material resultante era un polvo que tenía una estructura altamente cristalina y regular, y que también era negro.

En los años 70, fue el poliacetileno, que centró la atención en este campo de investigación. Fue Shirakawa quien quería sintetizar poliacetileno usando el método de Ziegler-Natta, pero debido a un error, uno de sus estudiantes, agregó mil veces más catalizador que el requerido. En lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, obtuvo una película con apariencia de aluminio y pegajosa. A partir de eso Shirakawa adaptó el método de Ziegler-Natta para la obtención de películas de poliacetileno, pese a su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor.

En 1975 Heeger y MacDiarmid estudiaban las posibles propiedades metálicas del polisulfuro-nitrato (SN)_x, pero después de conocer a Shirakawa se interesaron por el poliacetileno. Debido a la experiencia que tenían MacDiarmid con el (SN)_x, este quiso modificar el poliacetileno con vapor de yodo, cloro o bromo, al exponerlo

mostraba una conductividad eléctrica que representaba un incremento, de nueve órdenes de magnitud respecto al material original, especialmente en el caso del yodo. Al tratamiento con halógenos se le denominó dopado, debido a su analogía con el dopado de semiconductores. La forma dopada de poliacetileno tenía una conductividad de $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ el cual era un valor mayor que cualquier otro polímero hasta entonces conocido (Mohilner, 1962).

Debido a estas investigaciones se ha producido un gran desarrollo en el estudio de estos materiales poliméricos y en la búsqueda de polímeros conjugados de alta estabilidad y fácil procesado. Los polímeros que más se han estudiado debido a sus características son: poliacetileno, poliparafeno, politiofeno, polipirrol y la polianilina.

2.2.1 Polímeros conductores.

Los polímeros conductores son también llamados polímeros conjugados o conductores orgánicos poliméricos, estos consisten básicamente en una cadena carbonada muy larga que presenta una conjugación muy extendida de enlaces simples y dobles. Así se consigue que sus electrones tengan una cierta libertad de movimiento (MacDiarmid, A.G., 2001).

Los polímeros conductores son materiales intrínsecos que están conformados por C,H y heteroátomos como N y S, esto debido a su estructura de conjugación π , que es una conjugación deslocalizada y extensa originada por la superposición de los electrones π en sus cadenas poliméricas. De este tipo de polímeros los más comunes son el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina que poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 , esta hibridación crea enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado (generalmente p_z), estos orbitales se traslapan y forman un enlace. El poliacetileno es uno de los polímeros conductores más simple y en él es fácil de observar este tipo de estructura.

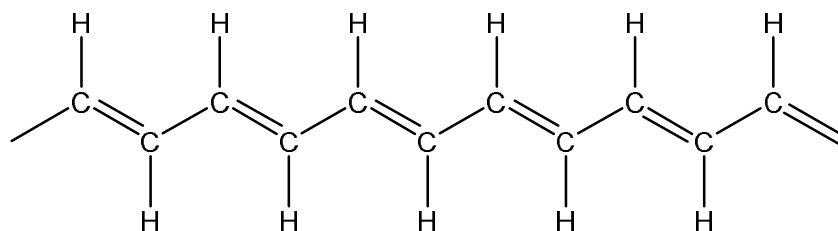
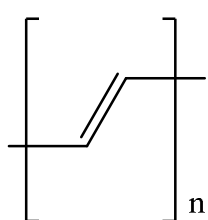
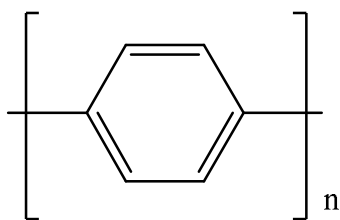


Figura 2.1. Estructura del poliacetileno, polímero conductor más simple.

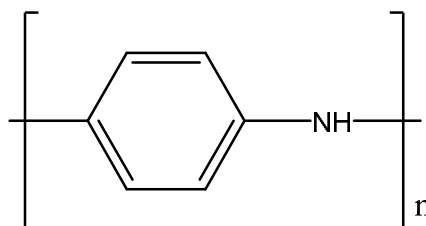
La conductividad de los polímeros conductores se produce a través de una oxidación, la cual puede ser química o electroquímica, en algunos casos a través de una reducción, esto con ayuda de especies aniónicas o catiónicas llamadas dopantes. Al hablar de polímeros conductores por lo general se trata de polímeros conductores en estado oxidado (Chiang, C.K. et al., 1978).



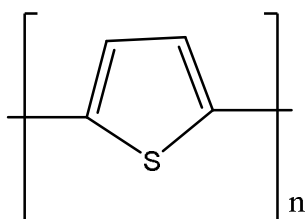
poliacetileno



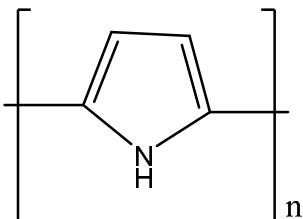
poli (p-fenileno)



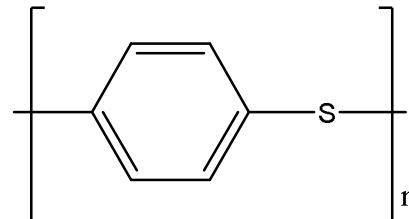
polianilina



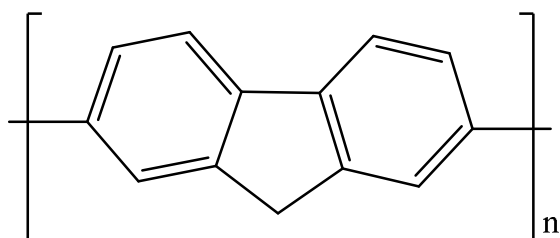
politiofeno



polipirrol



poli (p-fenilsulfuro)



polifluoreno

Figura 2.2. Ejemplo de polímeros conductores.

En la figura 2.2 se representan bloques monoméricos de polímeros conductores entre ellos la polianilina. Para todos los casos n es un entero muy grande que se refiere al grado de polimerización.

2.2.2 Métodos de polimerización.

La síntesis de polímeros conductores se lleva a cabo a partir de un monómero, el cual debe tener una característica principal, que es el de ser rico en electrones y tener dobles enlaces conjugados. Algunos ejemplos son los compuestos heterocíclicos como: el pirrol, tiofenos, anilinas, benceno y alquenos como el acetileno, figura 2.3.

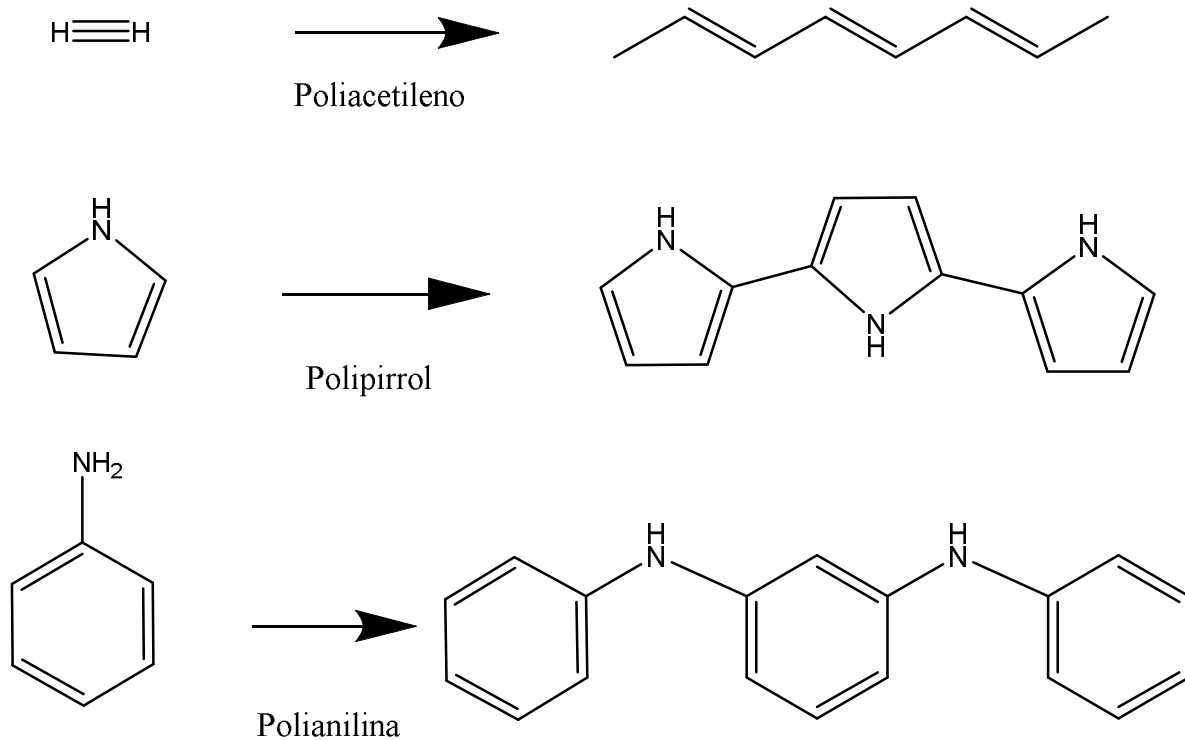


Figura 2.3. Ejemplos de polimerización.

Hay dos síntesis muy utilizadas para obtener polímeros conductores.

- Síntesis química.
- Síntesis electroquímica.

2.2.2.1 Síntesis química.

El método químico oxidativo es una ruta muy viable en la producción en masa y no necesita de un sustrato conductor, esto permite que el proceso sea viable en lo económico, lo que hace que sea más útil para sintetizar en nuestro caso polianilina, este proceso de síntesis se verá con más detalle en el apartado 2.3.2 (Palaniappan 2008).

Es un método oxidativo muy utilizado en la obtención de polímeros conductores. Se lleva a cabo la reacción de un monómero con un agente oxidante en disolución acuosa y manteniendo en un intervalo de pH 1-3 (Patil 1987).

2.2.2.2 Síntesis Electroquímica.

El método de polimerización electroquímica se lleva a cabo cuando se aplica un potencial donde ocurre la oxidación o reducción de cierto monómero, dando lugar a la formación de una especie, que se conoce como anión radical o catión radical y esta se forma sobre la superficie del electrodo. Además de que la especie activa reacciona con otras especies activas o con moléculas del monómero produciendo cadenas poliméricas.

Se conocen tres tipos de polimerización electroquímica: galvanostática, potencioestática y potenciodinámica. Cada una de ellas difiere de los resultados obtenidos. El método potencioestático permite que se obtengan películas delgadas, pero si se utiliza el método galvanostático se obtendrán con mayor grosor y aplicando el método potenciodinámico serán muy homogéneas (Cush 1993).

Si hay formación anódica, se deberá a la oxidación de monómero y si es catódica a una reducción del monómero, ambas en una interface electrodo-solución electrolítica. El proceso catódico presenta un problema debido a que el radical anión es más reactivo que el radical catión, esto lleva a una pasividad del electrodo por reacciones químicas que no favorecen la polimerización.

La síntesis por el método electroquímico es costosa debido al material que se ocupa para ella, por ejemplo el uso del potencioestato. En las reacciones de polimerización electroiniciada la celda contiene un gran volumen de disolución formada por un disolvente, una sal soluble y un monómero. La celda contiene el electrodo de trabajo (generalmente de menor tamaño) y un contraelectrodo (más grande). Al pasar una corriente constante haciendo de ánodo el electrodo de trabajo, éste se recubre de polímero. Para realizar polimerizaciones a potencial de trabajo constante necesitamos un electrodo de referencia. Este tercer electrodo sirve para fijar el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de equilibrio de la referencia; la corriente sigue pasando entre el electrodo y el contraelectrodo. Para estudiar la oxidación-reducción del polímero se emplea una celda análoga. La disolución sólo contiene un disolvente, que puede ser diferente del empleado en la síntesis y una sal, que también puede ser diferente. En los dispositivos la celda

tendrá una estructura diferente: los electrodos poliméricos pueden tener un área grande (en baterías o en ventanas electrocromicas) y el electrolito será una película de unas pocas micras de espesor entre los electrodos.

2.2.3 Propiedades de polímeros conductores.

Un polímero conductor se basa en su capacidad y facilidad para oxidarse o reducirse de manera reversible. En un cambio de estado redox puede efectuarse ya sea por medio de barrido o por pulsos de potencial (J. Heinze 1991), durante ese proceso la película del polímero conductor puede almacenar carga, propiedad eléctrica, así como también aumentar de volumen que es una propiedad mecánica y el cambiar de color una propiedad óptica. En este trabajo de tesis se aprovecha la propiedad del cambio de color midiéndolo como transmitancia óptica de la polianilina.

2.2.3.1 Propiedad óptica.

Cuando un polímero conductor se encuentra dopado, el dopante provoca cambios en las propiedades ópticas, ya que el estado neutro y el estado dopado no tienen la misma distribución electrónica. Las transiciones electrónicas que determinan la absorción de luz en el visible, son diferentes por cada estado del polímero y esto tendrá un color diferente. Si el cambio de nivel de dopado se realiza en una sola celda electroquímica, el cambio de color se denominará electrocromismo (Heeger 2001).

Con esta propiedad los polímeros pueden ser útiles en la construcción de visores electrónicos, espejos, ventanas inteligentes, paneles de control, diodos emisores de luz (LED).

En este trabajo se aplican una de las propiedades de la polianilina, la óptica, esta se da cuando ocurre un cambio en el estado de oxidación o reducción del polímero y depende de la cantidad de luz visible que se absorbe sobre la superficie de la película y físicamente se observa por el cambio de color de la película de polianilina.

En la tabla 2.1, se presentan ejemplos de los cambios de color que tienen lugar durante el proceso de óxido-reducción de algunos polímeros orgánicos comunes.

Tabla 2.1. Cambio de coloración de polímeros conductores.

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

2.2.3.2 Propiedades eléctricas.

Los polímeros conductores tienen propiedades electrodinámicas, es decir, que sus propiedades eléctricas cambian con su estado de óxido-reducción. De esa manera es posible controlar el comportamiento eléctrico del potencial con estímulos adecuados para cerrar o abrir el circuito eléctrico constituido parcial o totalmente por un polímero conductor determinado.

La capacidad conductora de estos polímeros radica en la deslocalización de la carga de los estados energéticos (polarón) radical anión-radical catión dentro de la cadena polimérica, (Cush 1993). La capacidad de almacenamiento depende mucho de las condiciones de síntesis, incluyendo la temperatura de polimerización, la concentración del monómero, el potencial de electropolimerización y el número de ciclos.

2.2.4 Aplicaciones.

Debido a las propiedades eléctricas de los polímeros conductores, pueden cambiar su estado de óxido-reducción haciendo posible que se controle el comportamiento eléctrico del potencial con estímulos. Esto para cerrar o abrir un circuito, la capacidad conductora permite que sean utilizados como capacitores, baterías, celdas solares, fototransistores entre otros.

Las propiedades eléctricas se aprovechan en la construcción de dispositivos de almacenamiento de energías como baterías y capacitores basados en polímeros conductores. Su principal desventaja es la baja estabilidad ante el ciclado, ya que después de varios ciclos, la película empieza a perder su reversibilidad, lo que ocasiona que todavía estos dispositivos no puedan reemplazar del todo a las baterías de óxidos metálicos (Cush 1993).

Otra forma es del tipo óptico donde se lleva a cabo la fabricación de diodos emisores de luz (LED), visores electrónicos, displays o paneles de electrónicos que se utilizan para el sensado de gases (Heeger 2001).

2.3 Polianilina.

En 1826, el alemán Otto Unverdorben separó por primera vez una sustancia líquida oleosa, por destilación seca del índigo (un colorante de origen vegetal), al que le llamó *Crystallin*, debido a que formaba cristales incoloros al reaccionar con ácidos como el sulfúrico o el fosfórico, en años siguientes este mismo compuesto fue aislado de diversas fuentes: por el alemán Friedrich Runge a partir del alquitrán de hulla, (Runge 1834) por el ruso Nikolai N. Zinin mediante la reducción de nitrobenzeno y por el alemán C. J. Fritzsche al tratar con potasa el índigo y separar un producto en forma de aceite que denominó *Anilin*, (Travis, 2006) nombre específico de la planta *Indigofera anil*, de la cual se extrae el colorante índigo.

Posteriormente en 1856, William Henry Perkin (Letheby 1862), llevó a cabo la síntesis del primer colorante sintético llamado púrpura de anilina mediante la oxidación química de anilina con dicromato de potasio en medio ácido, la cual hasta el momento es el método más usado para obtener polianilina.

En esos mismos años Henry Letheby obtuvo polianilina durante la electrólisis de sulfato de anilina (Willstatter 1907), considerándola una sustancia oscura y la cual después se identificó como negro de anilina. A mitad del siglo XIX e inicios del XX el negro de anilina se produjo en cantidades industriales como colorantes en la industria textil.

Con los estudios realizados, se dieron cuenta de que el negro de anilina podía estar en varios estados. Esto debido a su cambio de color siguiendo tratamientos de oxidación, reducción por adición de ácidos y bases. Dando nombre a estos estados diferentes como: emeraldina (Kobayashi 1984), por su color verde, leucoemeraldina del griego leuco: claro o blanco o negranilina por su color oscuro, casi negro de acuerdo a su estado de oxidación.

A inicio del siglo XX, se establecieron diferentes fórmulas moleculares del negro de anilina dando una relación C:N de 6:1, pero fue Willstater y Moore (Mengoli 1981), con la fórmula $C_{48}H_{36}N_8$ el más cercano a la realidad, esta fórmula corresponde a lo que conocemos ahora como sal emeraldina. Ellos propusieron anillos bencenoides o quinoides, enlazados por nitrógeno en posición "para".

Después de estos trabajos, el estudio de la polianilina (PANI) fue escaso hasta llegar a la década de los 80, donde comenzó a estudiarse ampliamente, algunos estudios evidenciaron que la PANI tiene dos estados de oxidación límite, el menos oxidado, de color amarillo claro, y el más oxidado de color prácticamente negro (DeBerry 1985). El hecho de que este cambio de estado estuviera muy relacionado con la conductividad eléctrica, hizo que comenzara a emplearse el término dopado.

De esta forma, se estudiaron las propiedades anticorrosivas de la PANI en hierro (MacDiarmid 1985 y 1986). En 1985 y 1986, Alan G. MacDiarmid y colaboradores (Travis 1994), reportaron sus descubrimientos sobre la estructura de la PANI, en lo que se describió el dopado mediante protonación con HCl del polímero,

observando un ascenso de la conductividad del orden de $10^{10} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ al variar el pH de 4 a 1.

Con esa investigación la PANI pasó de un estado aislante a uno metálico, este fue el primer ejemplo de dopado no redox en los polímeros conductores, este dopado a diferencia de otros estados de la PANI e incluso a diferencia de estados dopados de otros polímeros conductores, es más estable por que no se degrada en condiciones medioambientales (MacDiarmid 1985 y 1986). El estado dopado de la PANI se podía obtener por dos caminos, el oxidativo y el químico mediante ácidos próticos.

2.3.1 Estructura química y estado de oxidación de la PANI.

Dentro de los polímeros conductores, la PANI ha sobresalido gracias a que presenta propiedades conductoras en su forma dopada, su método de obtención es sencillo y fácil de preparar en el laboratorio, presenta notable estabilidad térmica y ambiental (MacDiarmid 1990), así como también excelentes propiedades ópticas.

La PANI es un polímero que se forma a partir de fenileno, el cual tiene un grupo amina $-\text{NH}-$ en cada lado del anillo. La oxidación y la reducción se lleva a cabo en este grupo $-\text{NH}-$, y se obtienen diversas formas debido al número de segmentos de $-\text{N}=\text{}$ imina y $-\text{NH}-$ amina de la cadena de PANI (Palaniappan 2008).

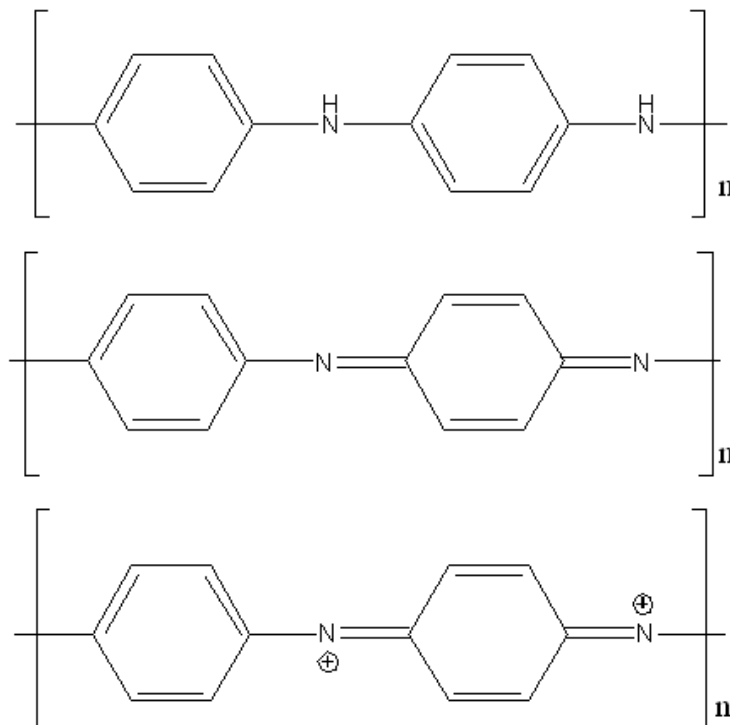


Figura 2.4. Estructura de las unidades repetitivas de la PANI.

La PANI puede estar formada por cualquier combinación de unidades estructurales que se observan en la figura 2.4, las cuales se transforman mediante la oxidación/reducción y protonación/desprotonación. La PANI en su estructura base se observa en la figura 2.5.

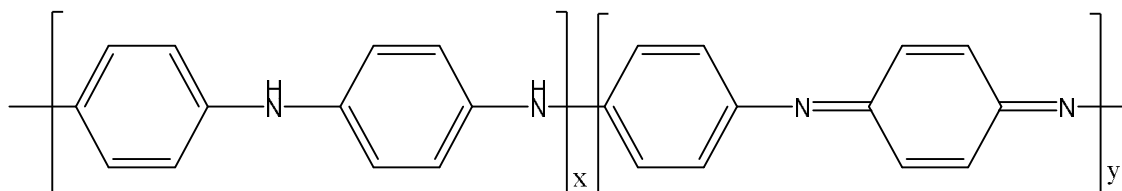
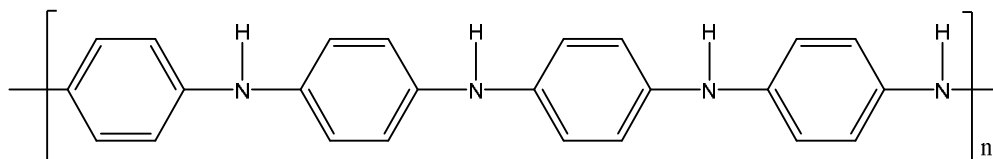
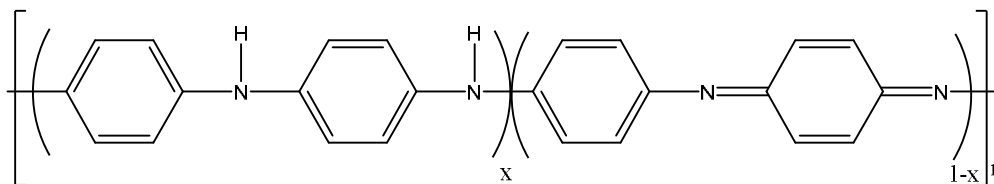


Figura 2.5. Estructura general de la PANI. Fragmentos de tipo aril-amina (x), fragmentos de tipo quinona-imina (y).

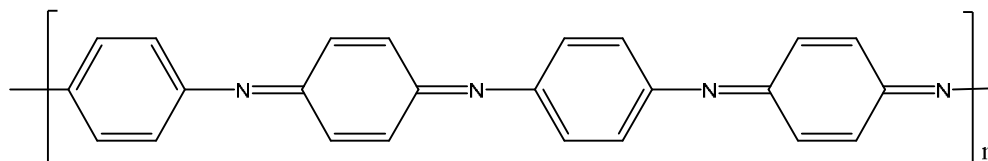
La PANI puede estar en tres diferentes estados de oxidación figura 2.6, en su forma completamente reducida recibe el nombre de base leucoemeraldina, en su forma semi-oxidada se denomina base emeraldina y en su forma totalmente oxidada se conoce como base pernigranilina. Tomando como referencia cuatro anillos de anilina de la cadena del polímero, la leucoemeraldina tiene en su totalidad los anillos en su forma bencenoide, la emeraldina conserva tres anillos en forma bencenoide y el cuarto anillo está en forma quinoide, mientras que para la pernigranilina tiene la mitad de los anillos en forma bencenoide y la otra mitad en forma quinoide (MacDiarmid 1986).



Leucoemeraldina $x=1, y=0$



Emeraldina $x=0.5, y=0.5$



Pernigranilina $x=0, y=1$

Figura 2.6. Los tres estados de oxidación de la PANI.

Cada una muestra diferente comportamiento. La base leucoemeraldina es muy reactiva e incluso reacciona con pequeñas cantidades de oxígeno, lo que la hace inestable en el medio ambiente. La emeraldina base es estable en el medio ambiente y no sufre ningún cambio en la estructura química en el almacenamiento prolongado. Su relación de benceno-quinona es de 3: 1. La base pernigranilina también es ambientalmente estable y la oxidación no es posible con los grupos totalmente imina. La relación de benceno-quinona es 1: 1. De los tres estados en los que podemos encontrar a la polianilina, sólo cuando se encuentra como emeraldina el polímero es conductor (Palaniappan 2008). Dependiendo de las unidades estructurales que conformen a la PANI se denominará base si está formada por unidades neutras o bien por sales con unidades protonadas puesto que estas deben estar acompañadas de aniones para compensar su carga positiva figura 2.7.

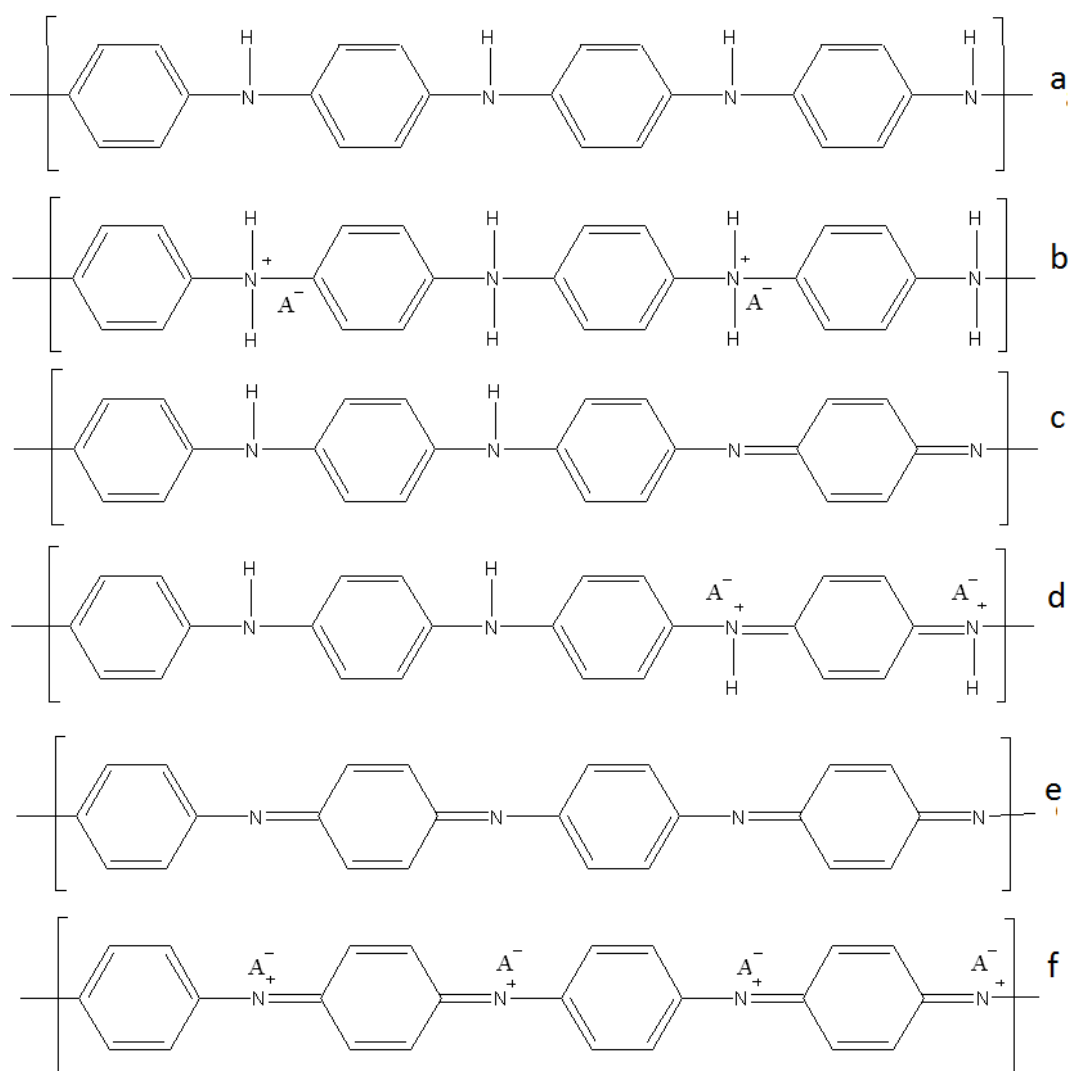


Figura 2.7. Esquemas de las estructuras de la PANI según su estado de oxidación: a) Leucoemeraldina base, b) Leucoemeraldina sal, c) Emeraldina base, d) Emeraldina sal, e) Pernigranilina base, f) Pernigranilina sal.

Como se ha mencionado, la única estructura que posee propiedades conductoras es la emeraldina. Dentro de la transición de emeraldina base a la protonada hay dos tipos de nitrógeno que pueden protonarse: los tipo amina e imina. Los nitrógenos del primer tipo pueden tener mayor basicidad por lo que se obtiene la estructura de la figura 2.8. Para MacDiarmid fue la que se muestra en la **figura 2.8 (b)**, con los nitrógenos tipo imina protonados, esta estructura explica la alta conductividad de la emeraldina protonada y muestra algunas formas de resonancia donde la carga positiva puede localizarse en cualquiera de los nitrógenos, esto explica su estabilidad energética y la deslocalización de las cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. En comparación con la estructura **2.8 (a)**, no admite ningún tipo de resonancia que origine desplazamiento de carga positiva por la presencia de nitrógenos cuaternarios con hibridación sp^3 .

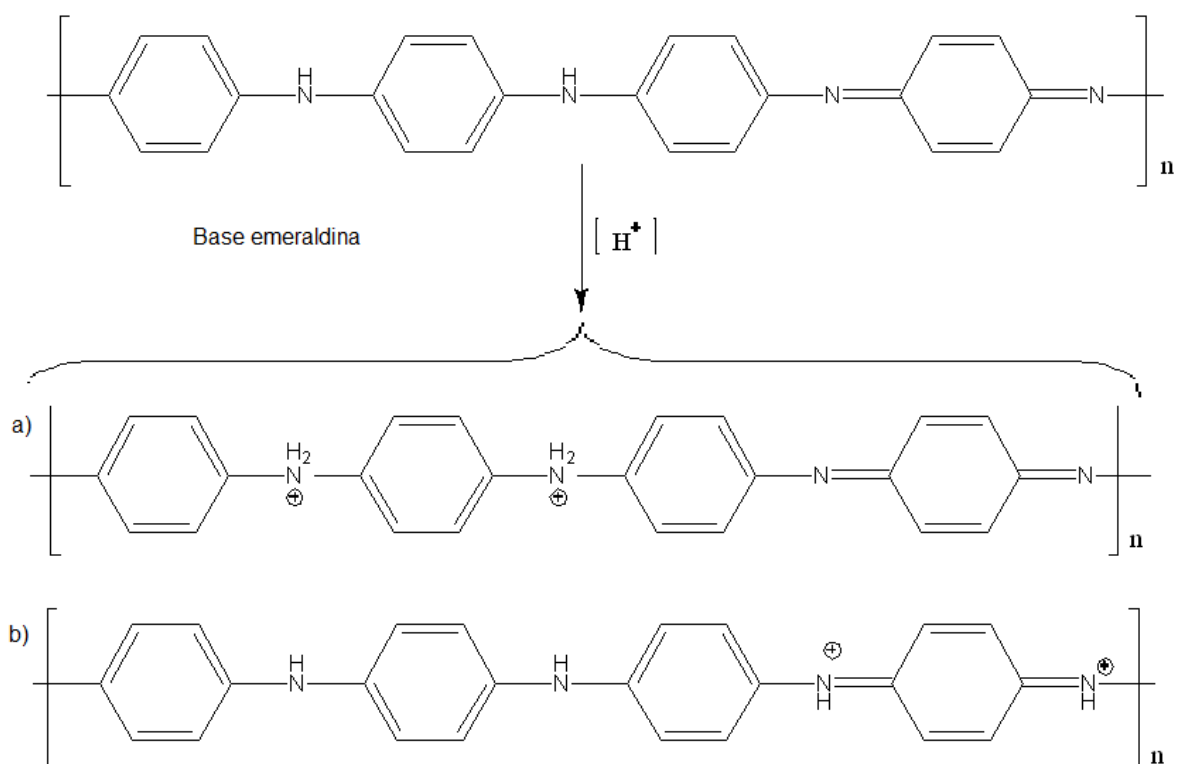


Figura 2.8. Productos de protonación de la base emeraldina en los nitrógenos a) amina y b) imina.

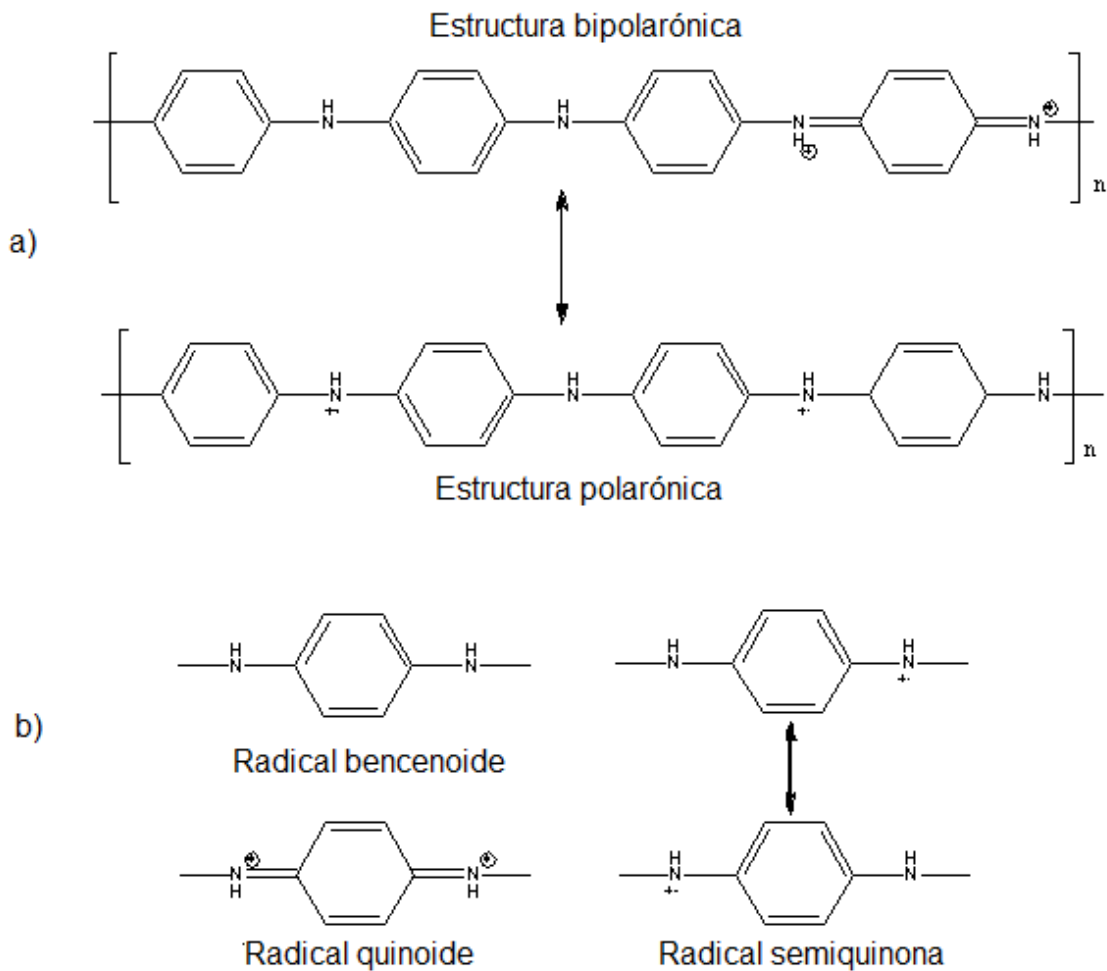


Figura 2.9. a) Estructura sal emeraldina. b) Bloques representativos presentes en la sal de emeraldina.

La estructura de sal emeraldina figura 2.8 b) se representa en otras formas de resonancia que se denominan radicales catiónicos (polarones), como se muestra en la figura 2.9 b), ello provoca mayor movilidad de las cargas debido a que no deben estar en pareja. Se llama radical semiquinona a la estructura polarónica con un número de electrones intermedios entre la estructura oxidada (quinoide) y la reducida (benzenoide) (Genies 1987, Monkman 1989). La estructura bipolarónica supone la existencia de cargas positivas en pareja figura 2.9 a).

2.3.2 Método de síntesis química.

La síntesis de la polianilina se lleva a cabo a partir de un monómero de anilina o de una sal de anilinio mediante una polimerización oxidativa, en general se distinguen dos métodos dependiendo del tipo de oxidación, ésta puede ser por polimerización electroquímica o polimerización química (Sapurina 2008). Otras síntesis se proponen a partir de una polimerización por plasma, autocatalítica o por emulsión.

Siendo una de las más utilizadas, la síntesis química consiste en utilizar una especie oxidante figura 2.10. El oxidante más común es el persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) (MacDiarmid 1986). El oxidante suele fijarse estequiometricamente respecto a la cantidad del monómero de anilina. Además de que la temperatura a la cual sucede la reacción debe estar entre 0-5 °C y en medio ácido.

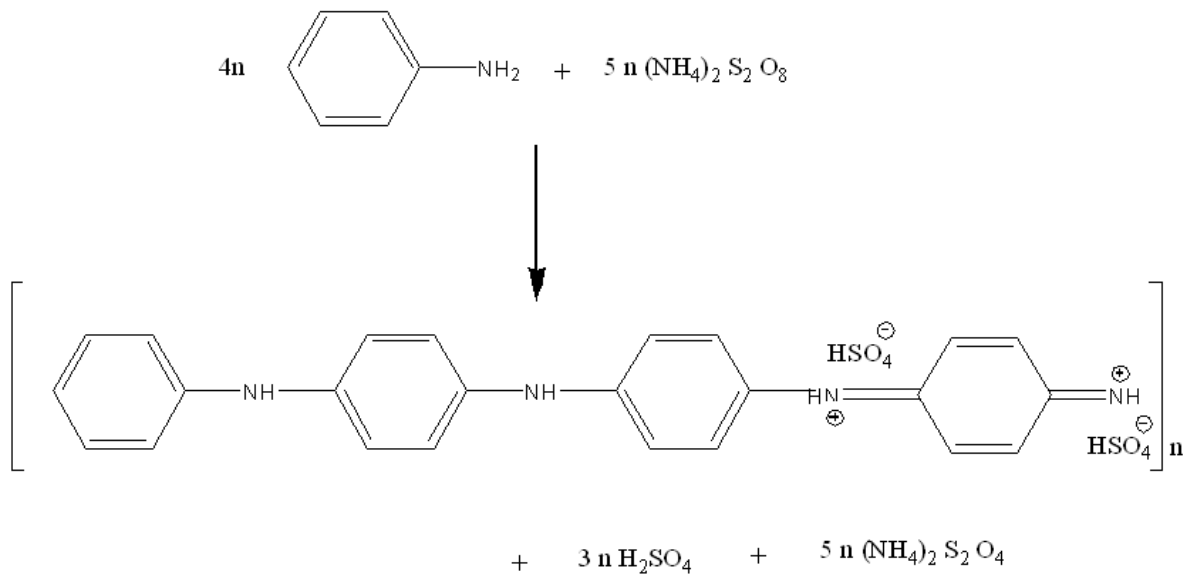


Figura 2.10. Estequiometría de la formación de polianilina por oxidación con persulfato de amonio (APS) en medio ácido.

La reacción de polimerización de la anilina en medio ácido consiste en dos fases: inducción y de polimerización rápida.

El primer paso es endotérmico y lento donde se generan oligómeros de anilina del tipo fenacina, en cambio el segundo es exotérmico y es donde se produce la sal emeraldina. El pH del medio desciende al transcurrir la polimerización debido a que se generan H⁺ al polimerizarse la anilina.

2.3.3 Mecanismo de polimerización.

Los diversos métodos de síntesis de polianilina inducen una multitud de mecanismos de polimerización de anilina. Sin embargo el mecanismo de polimerización electroquímica ha sido el más investigado, pero debido a la estrecha similitud provoca que también sea considerado para procesos químicos (Nicolas-Debarnot, 2003).

La primera parte corresponde a la etapa de oxidación y formación del catión radical de la anilina (catión anilinio), etapa de iniciación, figura 2.11. El catión radical de anilina se encuentra especialmente estabilizado por deslocalización electrónica del anillo, el cual es responsable del crecimiento polimérico, mediante reacciones de acoplamiento radical.

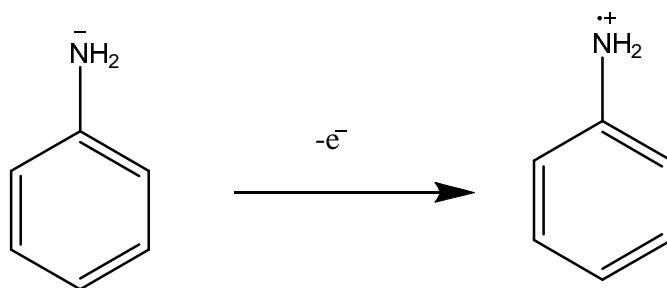


Figura 2.11. Formación del catión radical anilina.

El catión radical anilina tiene tres formas resonantes, figura 2.12 (a), (b) y (c), de estas tres formas, la especie (b) es la más reactiva debido a su importante efecto inductivo y debido a que no presenta impedimento estérico.

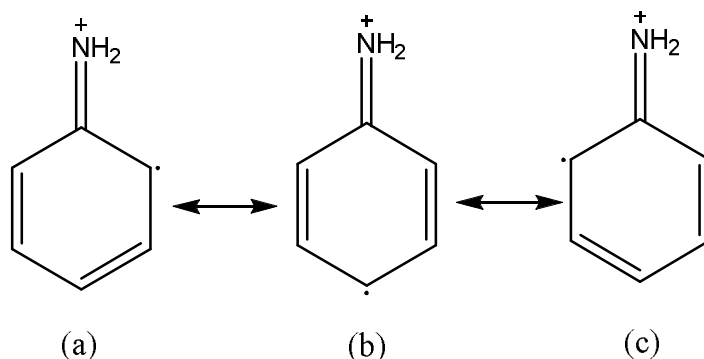


Figura 2.12. Formas resonantes del catión radical anilina.

El siguiente paso es la reacción entre el catión radical y la forma resonante (b) de la figura 2.12, esta lleva la formación de la especie aminodifenilamina (PADPA), que es el dímero resultante de la unión cabeza-cola de dos unidades de anilina por acoplamiento radical figura 2.13.

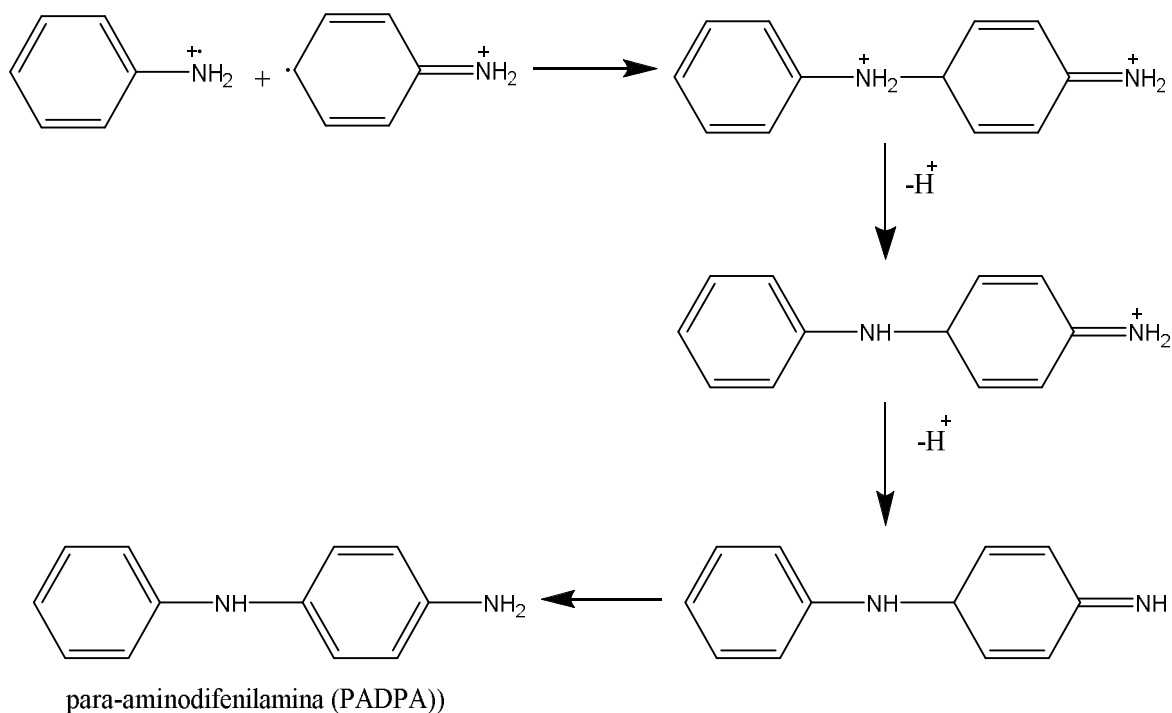


Figura 2.13. Formación del dímero para-aminodifenilamina.

Después el dímero para-aminodifenilamina se oxida para formar un nuevo radical catiónico, figura 2.14.

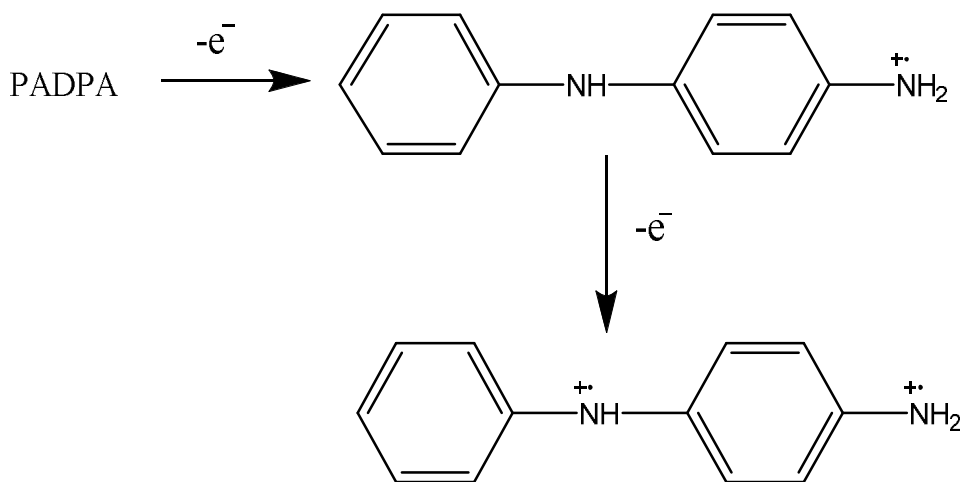


Figura 2.14. Formación del dímero como catión radical.

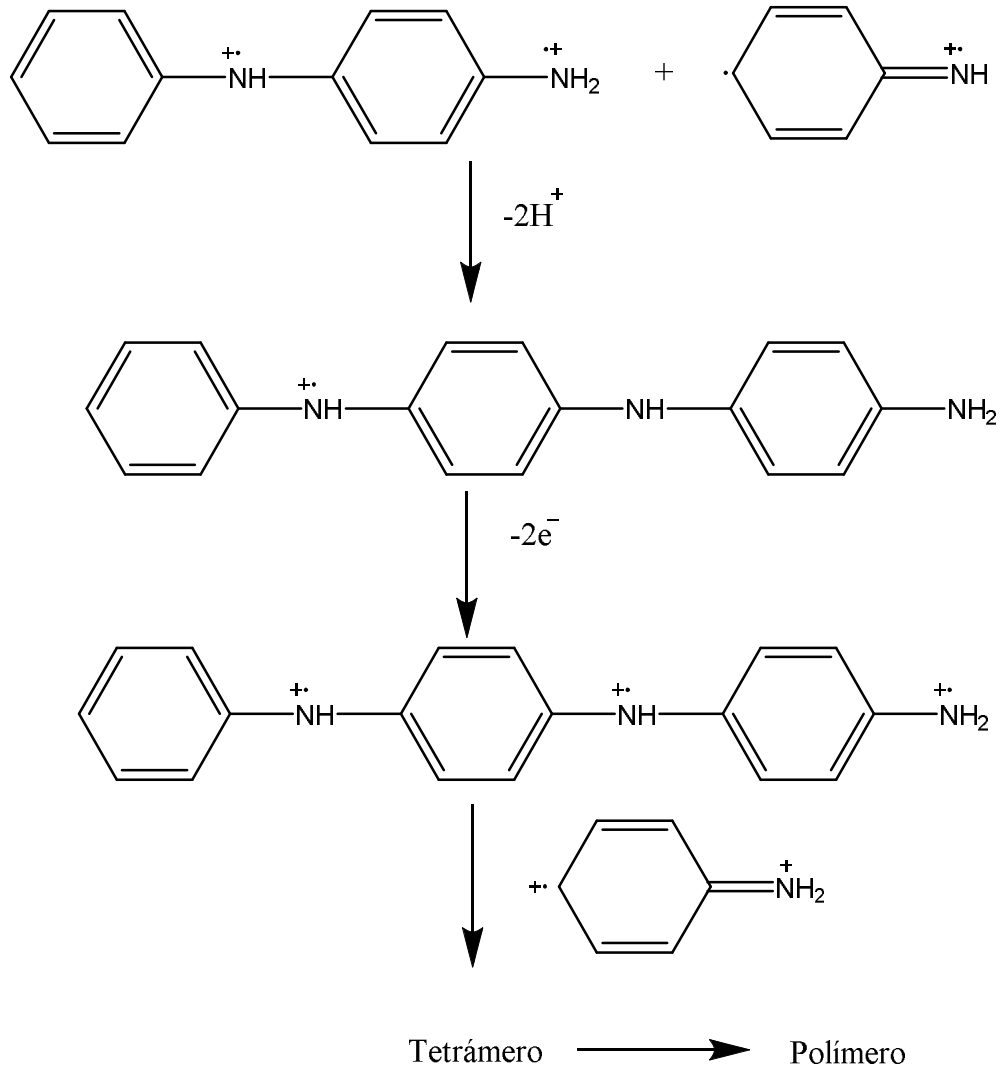


Figura 2.15. Síntesis de polianilina.

El catión radical formado puede reaccionar ya sea con el monómero del catión radical o con el dímero del catión radical para formar respectivamente un trímero o un tetrámero figura 2.15, hasta llegar a la formación del polímero de polianilina (Nicolas-Debarnot 2003).

2.3.4 Dopado.

El dopado, consiste en la adición de impurezas que aportan electrones, dopaje tipo “n”, o que quitan electrones formándose huecos, dopaje tipo “p”, que causan una fuerte distorsión en la estructura conjugada del polímero. Este efecto conduce a la generación de estados energéticos (E_g) discretos adicionales entre las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC), que facilitan el tránsito de electrones entre éstas, figura 2.16 (Callister 2002).

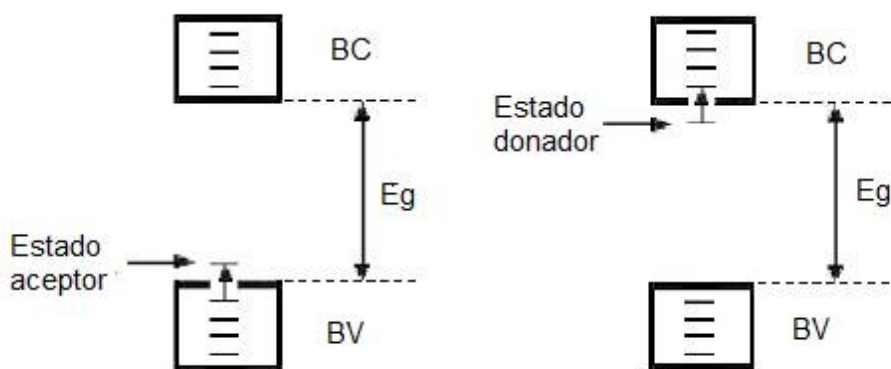


Figura 2.16. Efecto de dopaje en la estructura electrónica.

Los estados energéticos intermedios reciben, en la física de estado sólido, el nombre de polarones y bipolarones. La equivalencia en el lenguaje químico es el de catión-radical. Este se mueve, como una unidad a lo largo de la cadena polimérica y es responsable de la conductividad.

Lo habitual en polímeros conductores es que sea un dopaje tipo p, en el que se abstrae un electrón de la estructura del polímero, con lo que la molécula queda cargada positivamente

El polarón es un electrón desapareado asociado a una carga positiva o negativa, denominada catión radical o anión radical y el bipolarón que corresponde a dos cargas positivas o negativas confinadas en una pequeña región de la cadena polimérica, también en ocasiones se emplea el término dicatión o dianión; el bipolarón es el resultado de la asociación de 2 polarones (Scott 1980).

La introducción de cargas en el sistema π es acompañado de la distorsión de la geometría en las unidades monoméricas adyacentes, lo que contribuye a estabilizar la carga. En polímeros que tienen anillos aromáticos unidos directamente entre sí, la deslocalización de los polarones y los bipolarones involucra un número discreto de unidades monoméricas entre 4 y 8. Los anillos que contribuyen a deslocalizar las cargas se distorsionan adquiriendo una estructura tipo quinoide.

Las posibles aplicaciones de los polímeros conductores están en gran medida ligadas al fenómeno de dopado/desdopado.

La PANI es un polímero conductor que en comparación a la mayor parte de los polímeros aromáticos, únicamente admite un dopado tipo p, ya que sólo alberga portadores de cargas resultantes de la oxidación. Su peculiar estructura, con la presencia de un heteroátomo en la línea de conjugación, hace que las cargas positivas introducidas puedan ser neutralizadas por desprotonación del grupo amino, conduciendo automáticamente al desdopado del material.

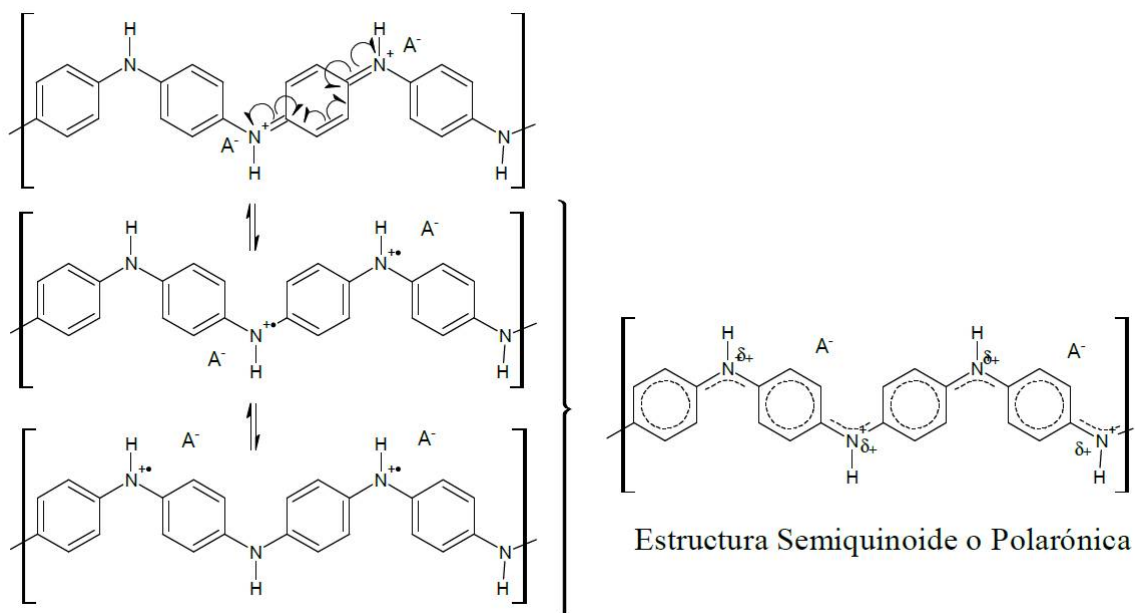


Figura 2.17. Mecanismo de formación de polarones partiendo de unidades quinona-imina protonadas y su deslocalización en la estructura para dar lugar a la estructura polarónica.

La estructura sal emeraldina alberga inicialmente polarones que seguidamente desaparecen para dar alguna otra ordenación de cargas (Ping 1997). La figura 2.17, muestra el mecanismo que da lugar a la formación de polarones, ésta se trata de la distribución de carga en la unidad quinona-imina protonada, que da lugar a la recuperación de la aromaticidad de forma simultánea a la aparición de dos cationes radicales (polarones) situados en los nitrógenos adyacentes, estos cationes radicales se encuentran estabilizados por deslocalización a lo largo de varios anillos.

A medida que la oxidación avanza, estos defectos o portadores se acumulan en la estructura hasta un máximo teórico de 2 polarones por cada segmento de 4 unidades. En estas condiciones los polarones forman una estructura totalmente conjugada conocida como estructura polarónica o semiquinoide (Ping 1997).

2.3.5 Influencia de ácidos próticos como agentes dopantes y mecanismo.

En trabajos reportados anteriormente, se ha estudiado el dopaje de la PANI con ácidos (HCl, p-TSA, CSA y TFA) y se ha encontrado que el dopaje con estos ácidos forman películas de PANI con diferente tipo de morfología ya que el agente dopante tiene una gran influencia en el polímero, haciendo que pueda variar su conductividad, su porosidad, el tamaño de la película y su superficie

Podemos decir que el polímero conductor depende de la cantidad de agentes dopantes presentes, los cuales modifican la cantidad de electrones en las bandas formadas por el traslape de orbitales.

El dopaje ácido consiste en tratar la emeraldina base con un ácido fuerte HCl que induzca la protonación de los sitios imina para dar la emeraldina sal (Nicolas-Debarnot 2003).

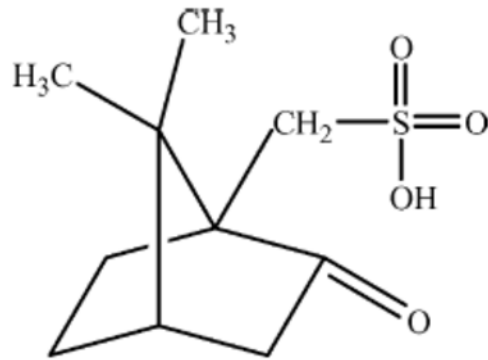


Figura 2.18. Estructura ácido canforsulfónico.

Sin embargo los inconvenientes que hay al estabilizar a la emeraldina sal con ion cloro es su escasa solubilidad en la mayoría de los disolventes comunes. Para mejorar la solubilidad y estabilidad del polímero conductor implica utilizar dopantes diferentes, como ácidos próticos funcionalizados. Estos ácidos poseen el grupo funcional sulfónico SO_3^- , figura 2.18, además que su estructura es bastante voluminosa, (Beyer 1993), que incrementa su procesabilidad, al disminuir el enrollamiento de la cadena del polímero debido al voluminoso tamaño del ión dopante, lo que da origen a un aumento en el ángulo de contacto entre la cadena polimérica y la molécula del disolvente.

El siguiente mecanismo muestra cómo se lleva a cabo el proceso de dopaje del polímero de polianilina (emeraldina sal) con el agente dopante HCl, figura 2.19.

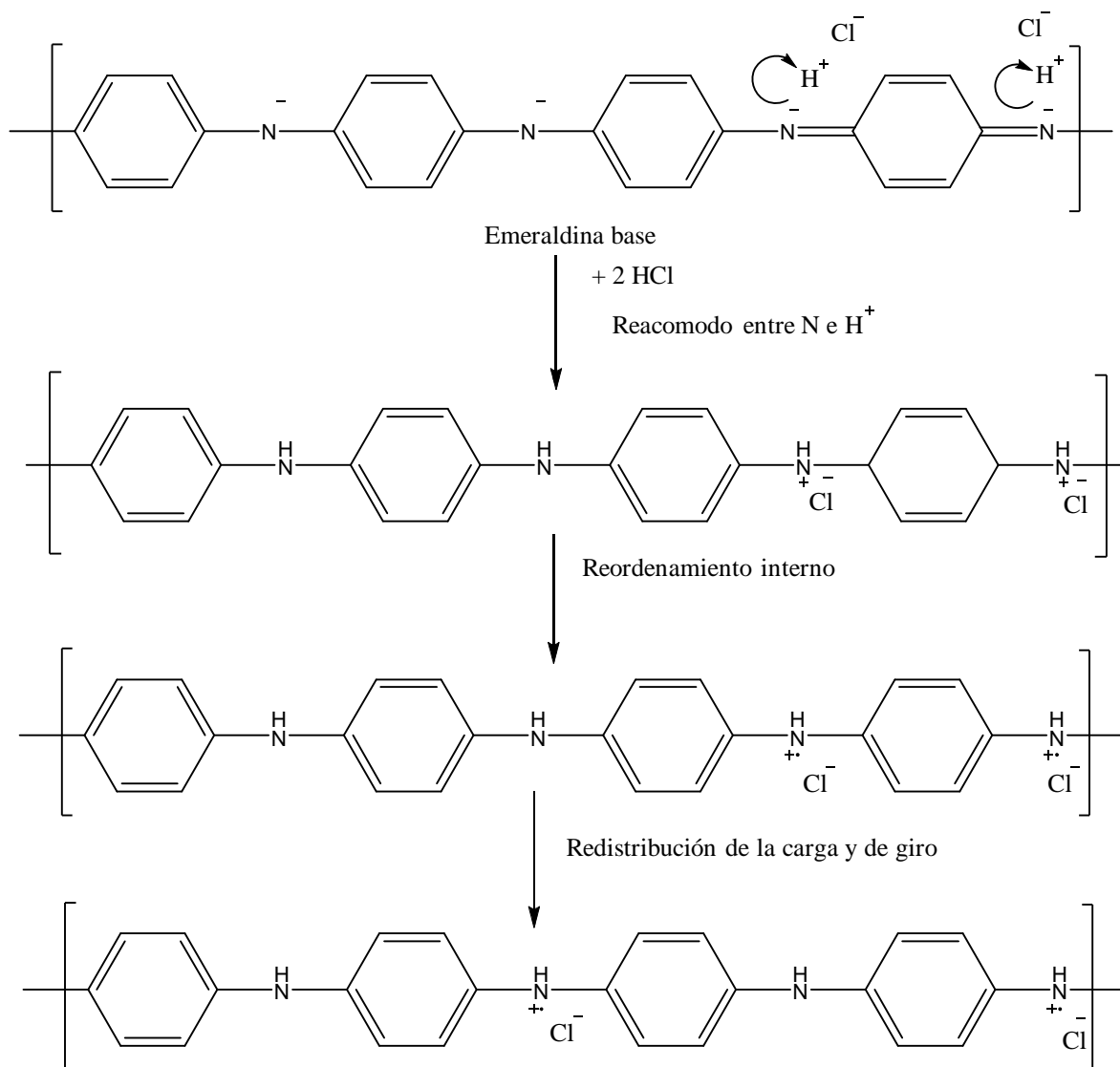


Figura 2.19. Dopado de emeraldina sal con ácido clorhídrico.

Se puede ver como los polarones se mueven a través de los enlaces π conjugados a los polarones deslocalizados y así se va dopando el polímero.

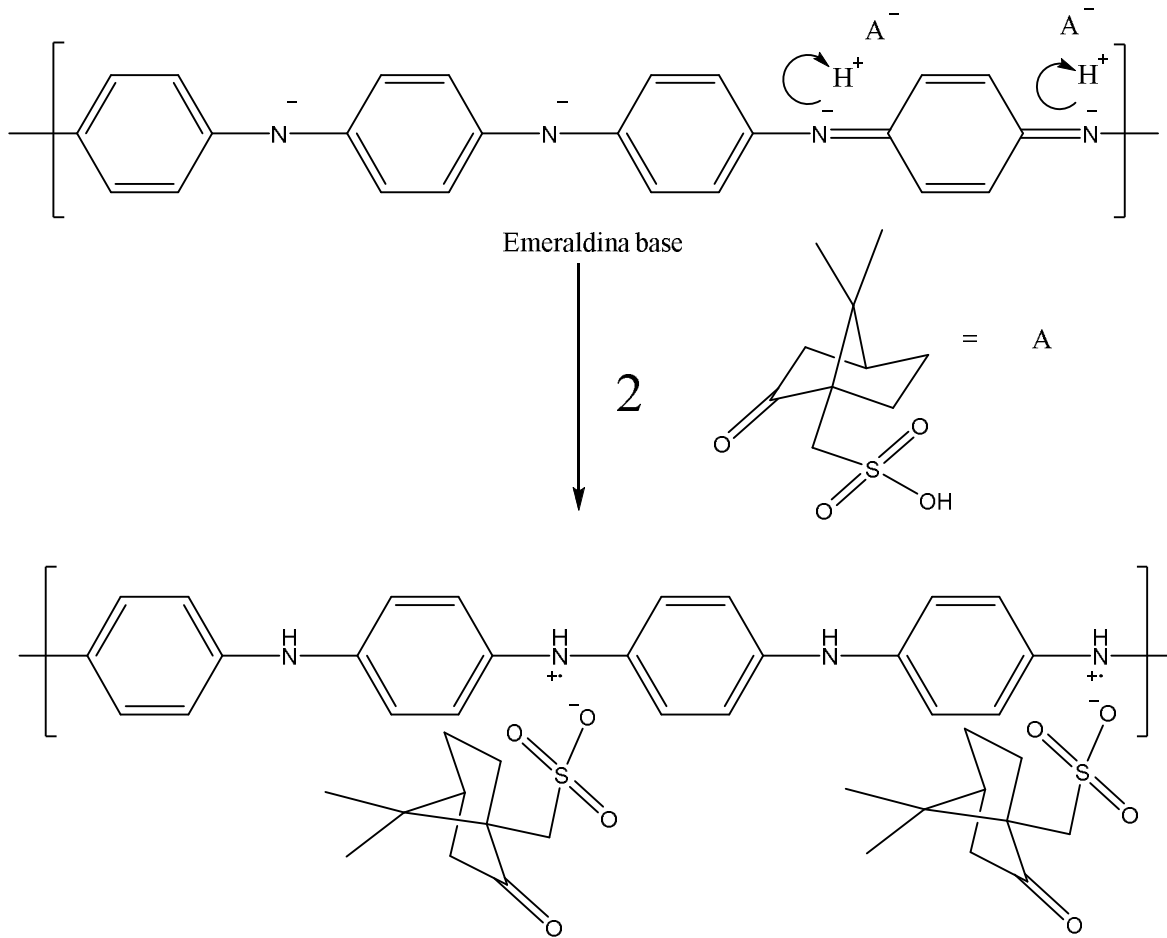


Figura 2.20. Dopado de emeraldina sal con ácido canforsulfónico.

En el caso del dopaje con el ácido canforsulfónico, figura 2.20, el mecanismo se lleva a cabo bajo el mismo procedimiento, sólo que ahora cambia el agente dopante y por ello sólo se muestran dos pasos.

2.4 Métodos de caracterización

El presente trabajo se apoya en distintos métodos espectroscópicos para la caracterización de cada muestra de PANI obtenida, el uso de ellos proporciona mediciones de radiación electromagnética emitida o absorbida.

2.4.1 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible 200-1100 nm, que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas. Se usa para la determinación cuantitativa de diferentes analitos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en solución, pero también pueden estudiarse sólidos.

La técnica de absorción supone que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia (átomo, molécula o ión), pasando ésta al estado excitado X^* ; el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra (Skoog 1998).

2.4.2 Espectroscopia infrarroja IR

El espectrofotómetro infrarrojo común es un instrumento que cubre un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} que se conoce como infrarrojo medio.

Los fotones infrarrojo se absorben provocando transiciones a estados excitados de los modos de vibración. La frecuencia de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependerá de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: estiramiento y de flexión.

Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace, figura 2.21.

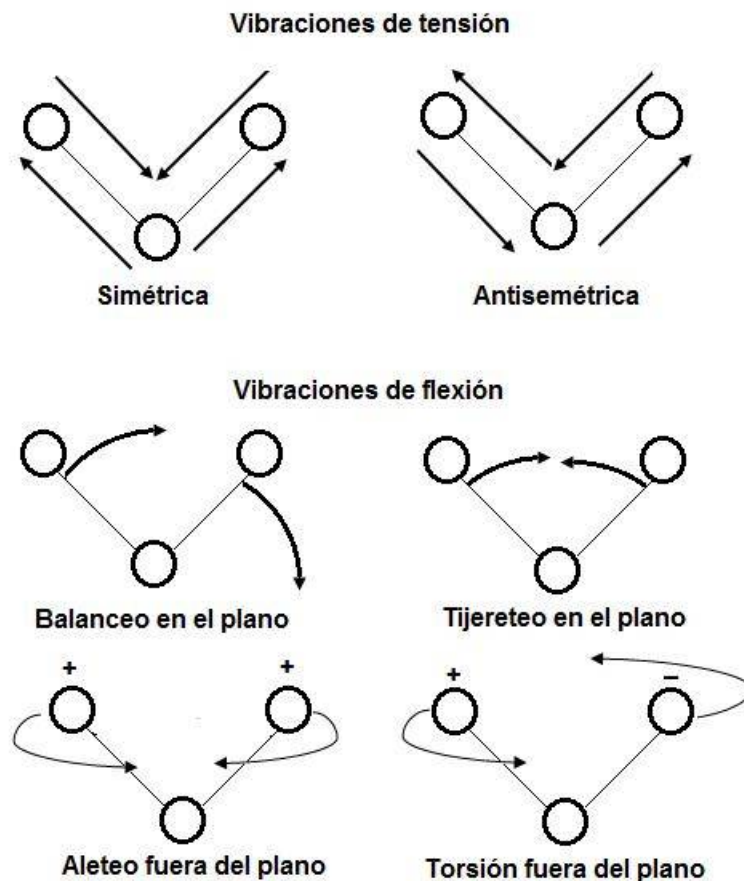


Figura 2.21. Tipos de vibraciones moleculares.

La absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a las moléculas en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda (Smith 1999).

El intervalo de frecuencia de 1400 a 4000 cm^{-1} , es de especial utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas. Las bandas de adsorción que aparecen en este intervalo, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento.

El intervalo de frecuencia de 1400 a 650 cm^{-1} es por lo general complejo, debido a que en el aparecen tanto vibraciones de alargamiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

2.4.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman fue descrita por el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, dando nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotación y vibraciones moleculares, considerando la radiación electromagnética como partícula (Nakamoto 2006).

Cuando un fotón interactúa con una molécula, éste puede ser dispersado de tres maneras:

- Dispersión elástica.

El fotón emitido tiene la misma longitud de onda que el fotón incidente

- Dispersión inelástica:

Hay un cambio en la frecuencia de energía y longitud de onda entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras:

-Cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente.

-Pero, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario. El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula.

La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos.

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La mayoría de las veces ambas energías se encuentran en la región del visible, aunque hay casos en los que se observa en la región del UV y la región cercana al IR (Ferraro 2012).

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos.

En todas las espectroscopias hay un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Como ya se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

2.4.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X nos proporciona la imagen más adecuada que podemos tener de las estructuras cristalinas. Los métodos de difracción de rayos X constituyen una herramienta que dispone el estudio de la estructura íntima de la materia cristalina de metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, material cerámicos, semiconductores e incluso fluidos. Es una técnica no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro.

De Broglie y Tompson demostraron que era posible difractar la luz. Ésta puede ser desdoblada en haces mediante una rejilla de difracción que consiste en una serie de líneas muy cercanas y regularmente espaciadas trazadas en una superficie plana. La difracción de la luz se produce si su longitud de onda es prácticamente la misma que la distancia que hay entre las líneas trazadas. La difracción de las ondas electromagnéticas se produce porque los elementos absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias, reemitiendo la radiación en todas direcciones.

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen descubrió accidentalmente los rayos X cuando experimentaba con la producción de rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro. Él observó que cuando el haz de electrones producido en el cátodo incidía en el vidrio del tubo, producía una radiación X de pequeña intensidad pero no determinó la longitud de onda de ese nuevo tipo de radiación electromagnética. Fue hasta 1912 que el físico alemán Max Von Laue y su equipo, sugirieron que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia tan pequeña que les permite servir como elementos de una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X (Pecharsky 2005).

Los rayos X interaccionan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersa, por lo que si se incide un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos, haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la radiación incidente y actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X, con la misma longitud de onda y frecuencia (Duarte 2001).

2.4.5 Microscopia de fuerza atómica

Desde su invención en 1986, por Binnig y colaboradores, el microscopio de fuerza atómica (AFM) se ha convertido en una herramienta básica en el estudio de la materia a micro y nano escala. A diferencia de otras técnicas de obtención de imágenes, no utiliza ondas electromagnéticas ni haces de partículas, ni está restringida su aplicación al estudio de muestras conductoras. Se puede utilizar en condiciones ambientales en aire o líquidos y también en vacío (Giz et al. 2000).

Este microscopio utiliza una punta fina como sensor para rastrear la superficie de moléculas individuales y, en algunos casos, átomos individuales. El microscopio de fuerza atómica (AFM) sondea la superficie de una muestra con una punta afilada de un par de micrones de largo y menos de 100 °Å de diámetro. La punta está situada en el extremo libre de un cantiléver o micro viga, que es aproximadamente de 100 a 200 μm de largo. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra causan que el cantiléver se dobla o deflécte. Un detector mide la deflexión del cantiléver y la forma como la punta escanea la superficie de la muestra. Las medidas de deflexión del cantiléver permiten a un computador generar un mapa de la topografía de la superficie. La sencillez del sistema permite que puedan ser estudiados una gran cantidad de materiales, debido a que las muestras no requieren una preparación especial. El microscopio de fuerza atómica se ha convertido en una herramienta muy versátil en diferentes campos de la ciencia e ingeniería.

2.4.6 Perfilometría

La perfilometría mecánica, o de contacto, es una técnica de análisis superficial 2D, basada en un estilote. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilote, mientras se realiza un barrido lineal, manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical (Virji et al. 2004). Existen numerosos estilotes, diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50nm a 25 μm , y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas. Con él se pueden hacer mediciones sobre espesores de películas delgadas planas, altura de cráteres y detalles topográficos de interés en la superficie.

Capítulo III. Metodología.

3.1 Diagrama de flujo experimental

En el presente capítulo se menciona el proceso que se lleva a cabo para la formación de las películas delgadas de polianilina sobre un sustrato de vidrio (porta objetos). La síntesis es por un método químico a partir de un monómero de anilina con una pureza del 99%, dopándola con agentes como: ácido clorhídrico al 37 %, o ácido canforsulfónico al 99% de pureza, y agregando un agente oxidante que tiene una pureza del 99.8%. En las figuras 3.1 y 3.2 se representan los diagramas de flujo para el procedimiento experimental de obtención de PANI y del dopado de películas, así como las técnicas de caracterización y pruebas en el equipo óptico que son aplicadas en la parte de metodología.

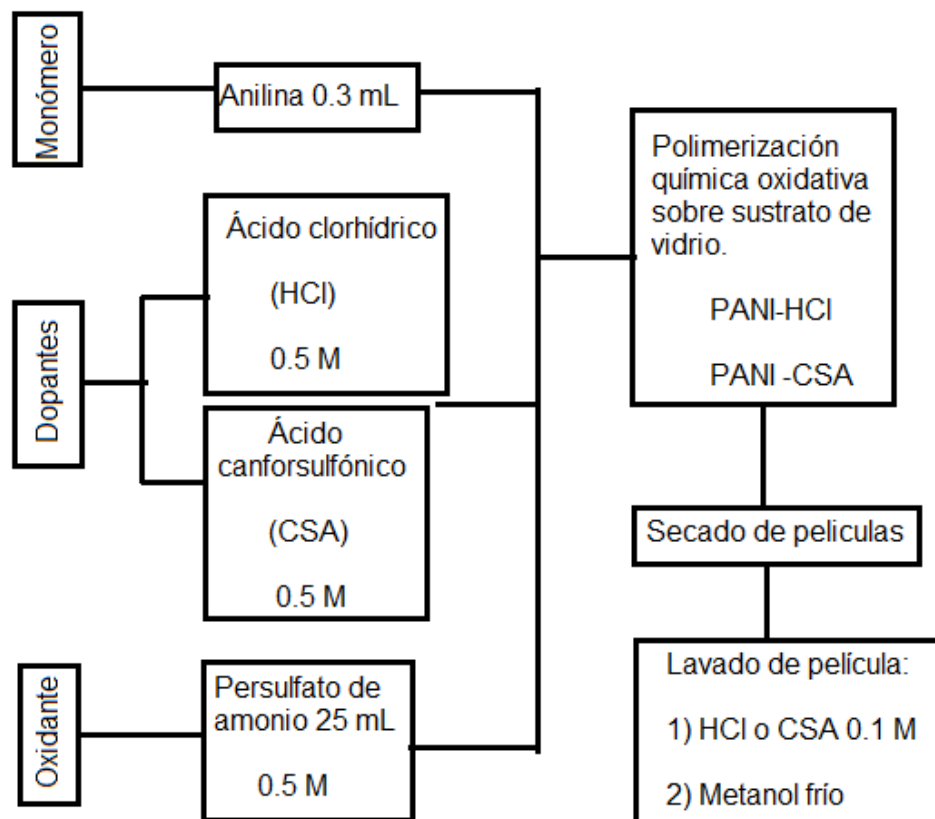


Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental del dopado de películas.

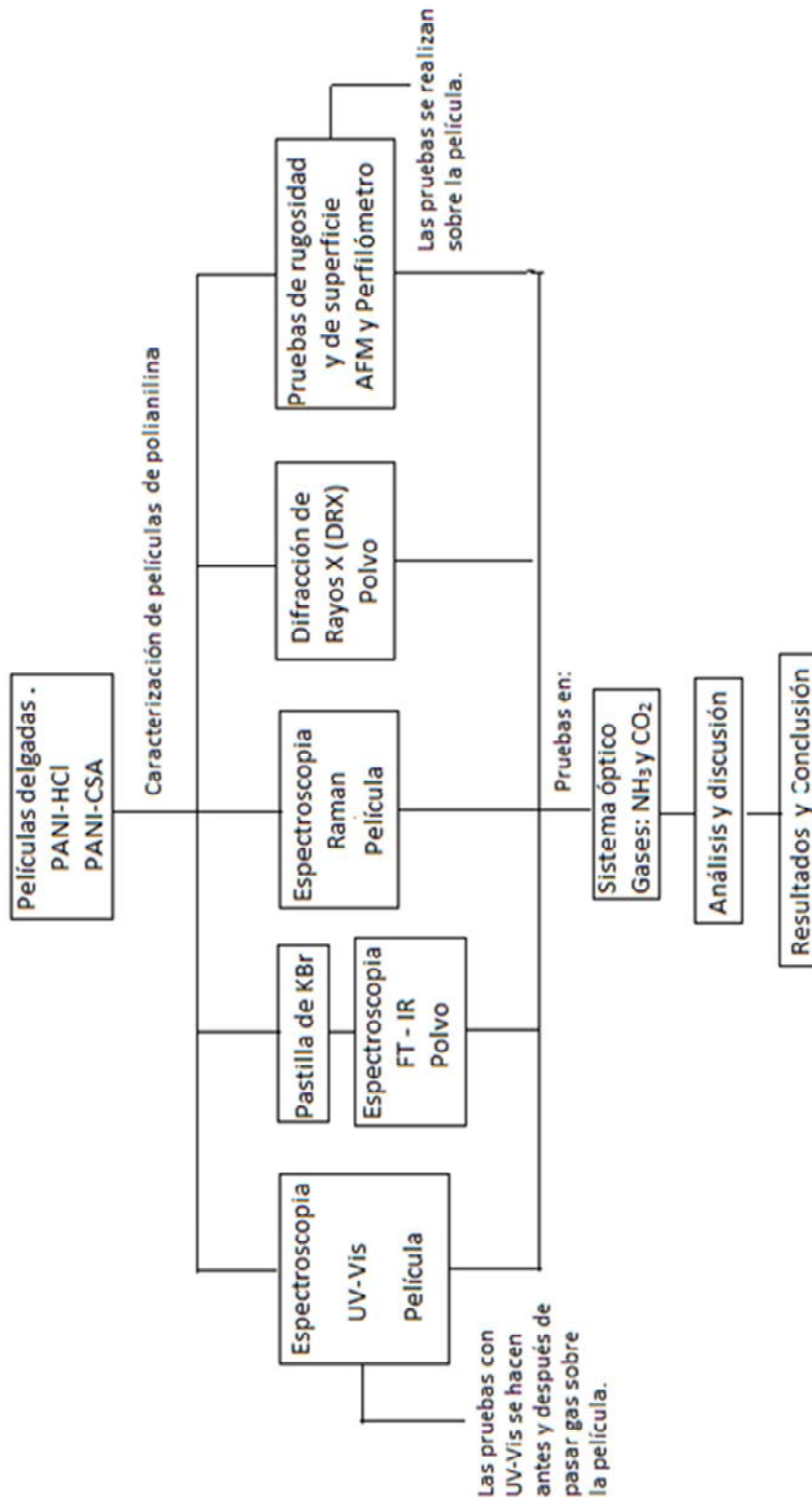


Figura 3.2. Diagrama de flujo de caracterización, así como el análisis de las pruebas con el equipo óptico de puente nulo.

3.2 Reactivos y equipos.

Los reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis de las películas delgadas de PANI dopadas con CSA y HCl, se enlistan en la tabla 3.1, además de mostrar las características más representativas.

Tabla 3.1. Reactivos empleados para la síntesis de la PANI y sus características.

Nombre	Función	Marca	Peso molecular (g/mol)	Grado	Pureza (%)	Fórmula química condensada
Ácido clorhídrico	Dopante	Sigma - Aldrich	36.46	Reactivo	37	HCl
Ácido canforsulfónico	Dopante	Sigma - Aldrich	232.30	Reactivo	99	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ S
Persulfato de amonio	Oxidante	J.T. Baker	228.20	Reactivo	98.4	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Anilina	Monómero	Sigma - Aldrich	93.13	Reactivo	99	C ₆ H ₇ N
Metanol	Agente de lavado	Sigma - Aldrich	99.8	Reactivo	99.8	CH ₄ O

En la tabla 3.2, se enlistan los equipos de cada técnica utilizada para la caracterización de películas delgadas de PANI dopadas con CSA y HCl.

Tabla 3.2. Equipos empleados para caracterización de películas delgadas de polianilina.

Equipo	Marca y Modelo
UV-Vis	Agilent Technologies Cary series UV-Vis NIR
IR	Nicolet Nexus 670 FT-IR
Raman	Nicolet Almega XR dispersive Raman
RX	Bruker-D8 Advance
Perfilometría	Detak IIA Sloan
Microscopio de fuerza atómica	Park Scientific Instruments Autoprobe Cp
Multímetro	Agilent 34401 ^a

3.3 Síntesis de polianilina

3.3.1 Destilación del monómero de anilina.

Uno de los problemas que se tiene al trabajar con anilina es que se oxida fácilmente al estar expuesta al medio ambiente, por ello es necesario realizar una destilación simple antes de utilizarla como se muestra en la figura 3.3.

La destilación del monómero de anilina experimentalmente se lleva a cabo a una temperatura entre 180°C-185°C en una atmósfera de nitrógeno, durante una hora. El monómero destilado se colecta en un matraz de tres bocas, para después ser depositado en un frasco ámbar y este colocado a una temperatura de 5°C aproximadamente antes de usarse. Dentro de la síntesis de la polianilina este reactivo es el único que necesita de un tratamiento previo antes de que se lleve a cabo la polimerización.

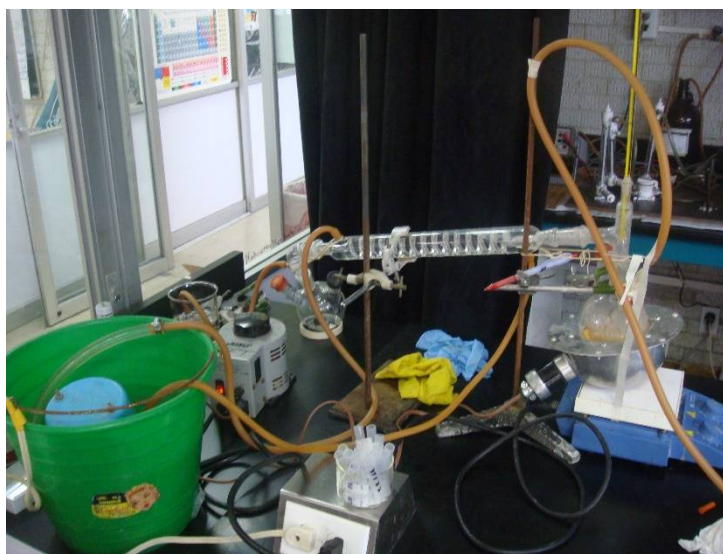


Figura 3.3. Sistema simple de destilación de anilina.

3.3.2 Depósito químico.

El depósito químico es un método oxidativo que se utiliza en este trabajo para llevar a cabo la formación de películas delgadas de polianilina y que estas sirvan como elemento sensor. La película es depositada sobre un sustrato de vidrio o porta objetos. Para llevar a cabo esta síntesis se necesita de un agente oxidante, como el persulfato de amonio (APS), y un medio acuoso donde se ocupa HCl o CSA, para tener un medio ácido con un pH menor a 3. El proceso se conoce como depósito químico debido a que la reacción se desarrolla sobre un sustrato donde se va depositando poco a poco la película de polianilina y va creciendo sobre la superficie de la misma, figura 3.4, el depósito del sustrato se puede observar en las

dos caras del porta objetos pero sólo en una de las caras la película poseé mayor adherencia y en la otra se remueve con facilidad.



Figura 3.4 Película depositada sobre el sustrato de vidrio.

3.3.3 Dopaje.

La síntesis de polianilina se lleva a cabo a partir de un método químico oxidativo en medio acuoso. Utilizando como dopantes el ácido canforsulfónico (CSA) o ácido clorhídrico (HCl).

El polímero dopado se forma sobre sustratos de vidrio (porta objetos) previamente lavado con agua y jabón, estos se sumergen donde se llevara a cabo el baño químico como se muestra en la figura 3.5.

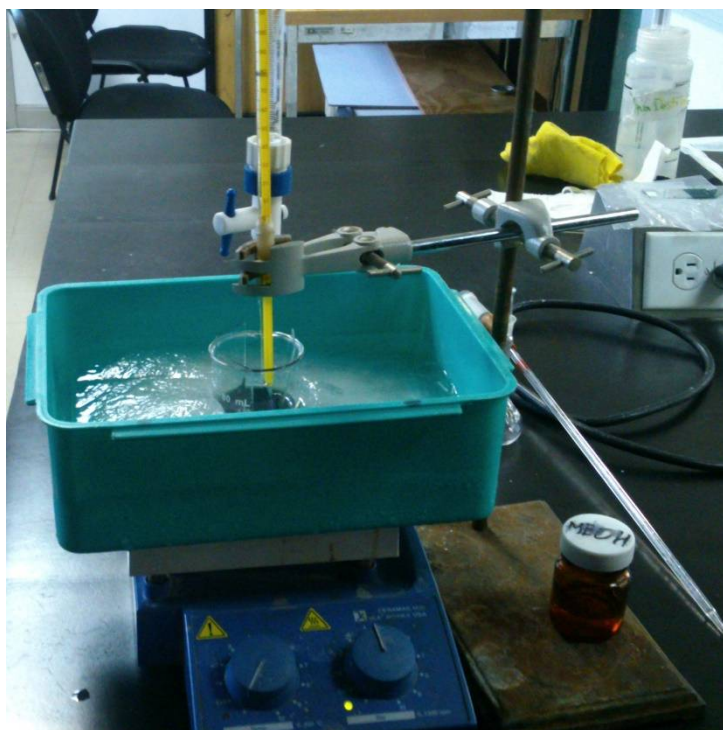


Figura 3.5. Depósito químico para la formación de películas de PANI.

El depósito químico es el proceso de síntesis para la formación de películas delgadas de polianilina. Se preparan 25 mL de una disolución del agente dopante a una concentración 0.5 M en un vaso de precipitado de 100 mL, a la disolución se le agregan 3 mL de monómero de anilina (3 mmol) y se deja en agitación durante 30 minutos. Después se pesan 0.75g (4 mmol) de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidante), disolviéndolo en 25 mL de agua destilada, éste se agrega por goteo lentamente con ayuda de una bureta al vaso, que contiene el monómero y el agente dopante, hasta alcanzar un pH de 1-3. Al caer la última gota se hace la inmersión de los sustratos de vidrio, siendo allí donde se lleva a cabo la formación de la película de polianilina. La relación molar que se establece entre el monómero:oxidante es de 1:1.25, esto ayuda a minimizar los residuos de anilina en la polimerización (Armes & Miller 1988). La polimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 0-5°C en agitación constante durante 3 horas.

La formación y oxidación de la polianilina se puede ver visualmente al ocurrir un cambio de color en la disolución de incolora a verde, este proceso se observa en la figura 3.6, el cambio ocurre entre los 15 o 20 minutos después de caer la última gota del oxidante.

Después de haber terminado el tiempo de formación del polímero, se mide de nuevo el pH, el cual está entre 1-3 igual que al inicio del proceso. Se retiran las películas delgadas de PANI y se realiza el lavado de ellas. El primer paso es retirar el lado falso de la película, el cual es el que se encuentra hacia el centro del vaso, se sumerge en metanol frío para quitar todos los oligómeros y subproductos formados, y al final se sumerge en una disolución del ácido dopante a una concentración 0.1 M, que sirve para homogeneizar el dopado de nuestra película de PANI. Las películas se secan con una secadora y se guardan en un desecador para su previo uso. El precipitado obtenido en la formación del polímero se filtra y se lava con la disolución utilizada para homogeneizar el dopado de las películas, éste se guarda y se utiliza para la caracterización del polímero.

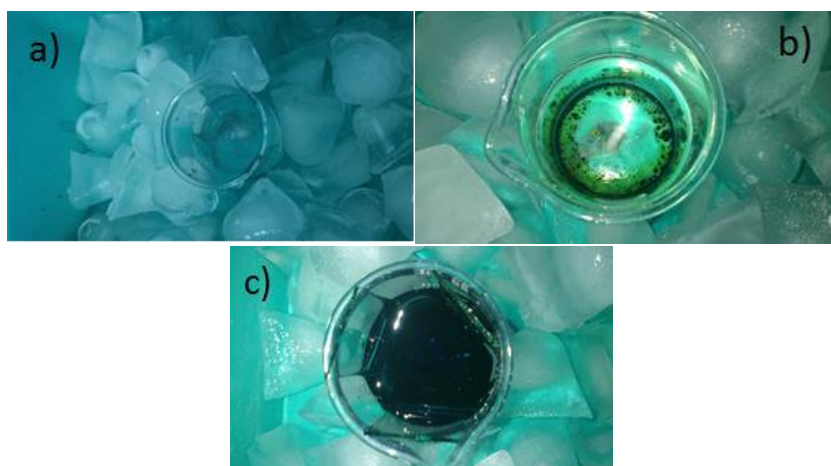


Figura 3.6. Formación de la película delgada de PANI por etapas a) inicio de la polimerización, b) formación del polímero y c) fin de la polimerización.

3.4 Sistema Óptico.

Aplicando las propiedades de las películas delgadas de PANI en la detección de gases tóxicos y/o contaminantes, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET, UNAM), se desarrolló un dispositivo con este fin, el cual fue modificado (Vázquez, 2009).

El dispositivo es un sistema óptico, el cual se basa en un puente óptico nulo que mide los cambios de transmitancia óptica que presentan las películas delgadas de PANI. Este sistema es un arreglo de componentes ópticos, mecánicos y electrónicos los cuales permiten medir los cambios de transmitancia óptica de una muestra usando sólo una fuente luminosa.

3.4.1 Componentes del sistema óptico.

Ahora bien, el puente óptico nulo se conoce como dc-OB (Argueta 2000). Este consiste en un haz luminoso monocromático de intensidad constante en el tiempo, el cual es dividido en dos, cada uno de ellos es detectado por un fotodiodo, las fotocorrientes generadas por ellos se restan y la diferencia es convertida a voltaje y amplificada.

El sistema óptico de puente nulo con el que se trabaja, se encuentra montado sobre una carcasa de computadora, que se acondicionó para soportar los componentes del sistema que se muestra en el esquema de la figura 3.7. Más adelante se menciona a cada uno con una breve descripción puntual de sus características y funcionamiento dentro del equipo, estos se encuentran montados sobre un riel óptico, con la finalidad de que los componentes del sistema se puedan alinear fácilmente.

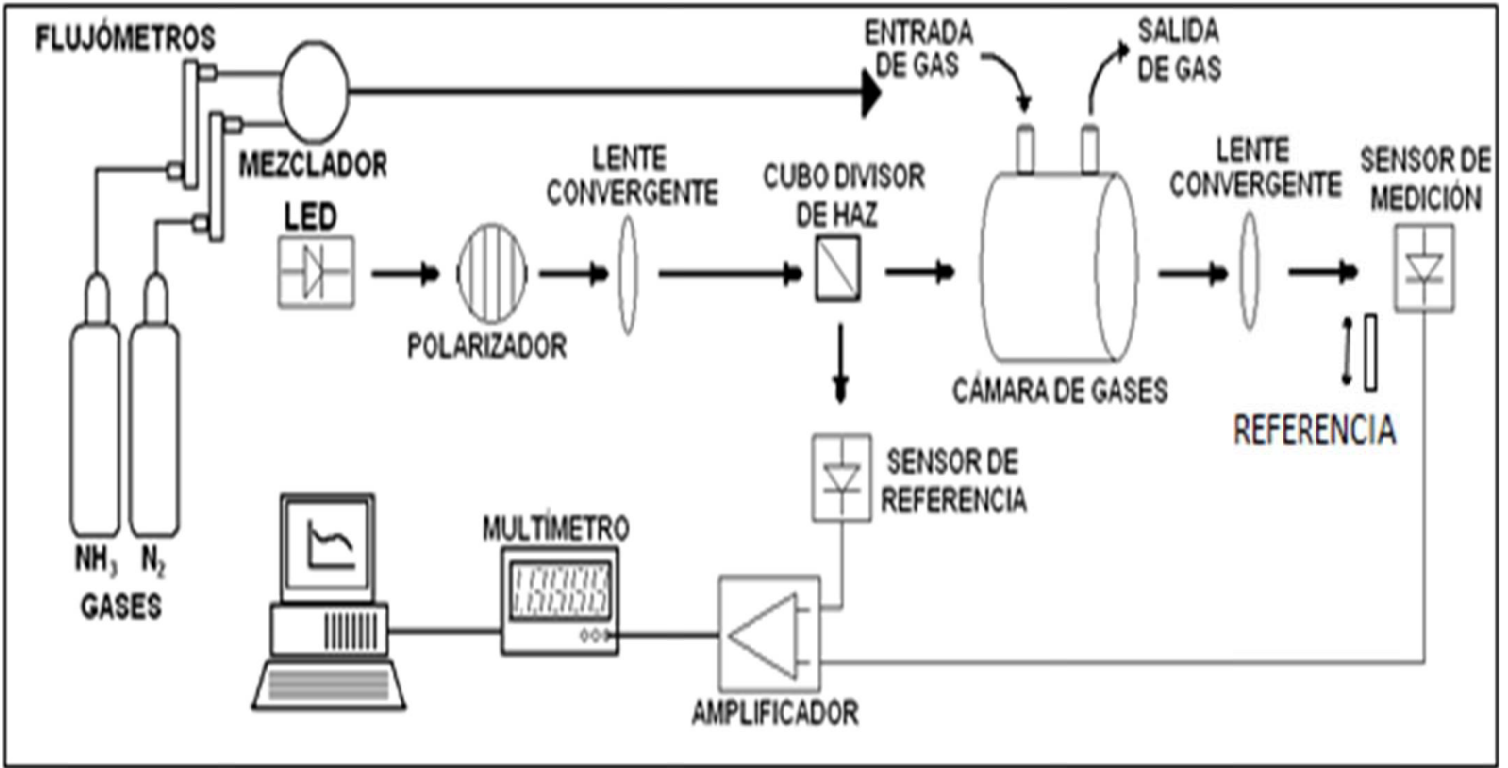


Figura 3.7. Esquema del sistema óptico de puente nulo.

3.4.1.1 Fuente luminosa (LED).

Se utiliza un diodo emisor de luz LED por sus siglas en inglés (Light-Emitting Diode) de color rojo que incide sobre la película para medir la transmitancia óptica. El LED se observa en la figura 3.8, el cual dentro del espectro electromagnético ocupa la región de $\lambda = 632 \text{ nm}$ a 1200 mcd .

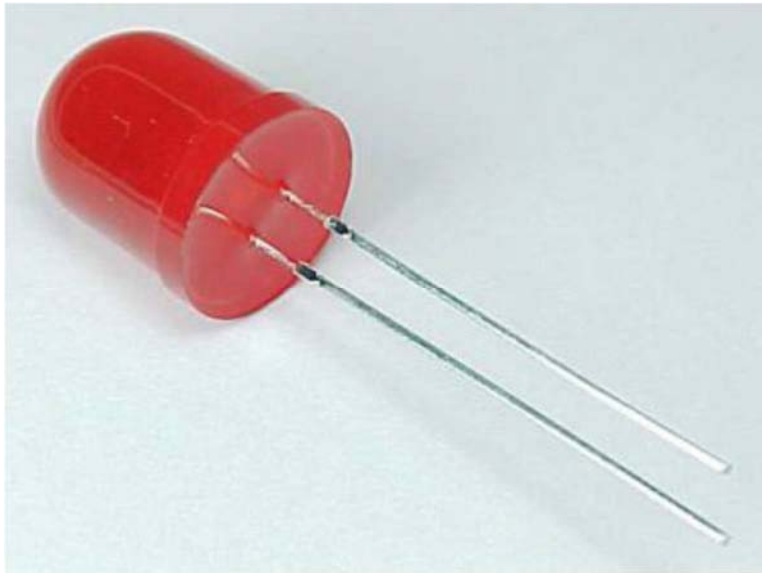


Figura 3.8. Led rojo de alta intensidad.

3.4.1.2 Polarizador.

El polarizador, figura 3.9, permite seleccionar un ángulo de polarización que combinado con los ejes de polarización del cubo divisor de haz permite compensar las diferencias de camino óptico, haciendo que las intensidades de los haces incidentes sobre los fotodetectores sean iguales, a este proceso se le denomina balanceo del puente óptico.



Figura 3.9. Polarizador sobre engrane de nylon usado en el sistema óptico.

3.4.1.3 Lente convergente.

El equipo cuenta con dos lentes convergentes con distancia focal de 4cm, figura 3.10, cada uno ayuda a enfocar el haz haciéndolo más puntual y no permitiendo la dispersión de luz. El primero enfoca el haz sobre una de las caras de un cubo divisor de haz y el segundo enfoca en un fotodetector.

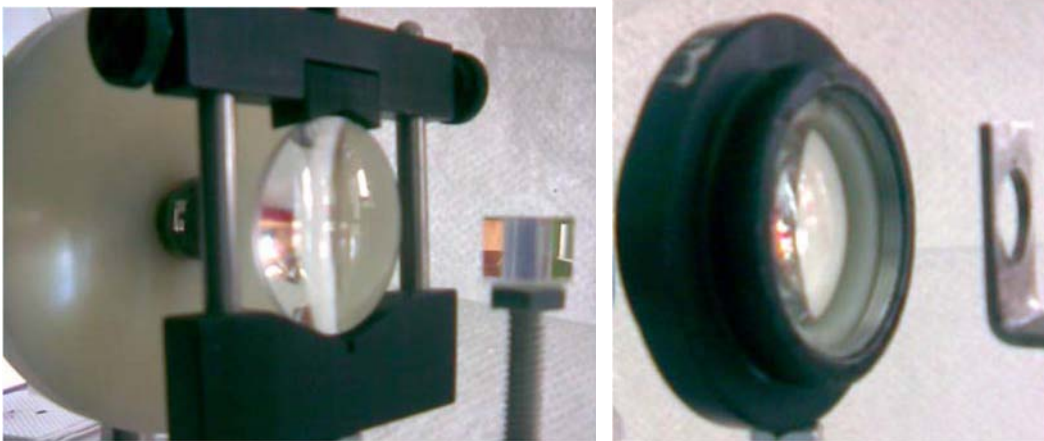


Figura 3.10. Lentes convergentes del sistema.

3.4.1.4 Cubo divisor de haz.

Con el cubo divisor de haz, 50-50 figura 3.11, se crea una señal de referencia, con una parte del haz el cual incide en un detector, (fotodiodo) y la otra parte continua su camino hacia el resto del sistema.



Figura 3.11. Cubo divisor de haz 50-50 polarizado.

3.4.1.5 Cámara de gases.

La porción del haz de luz que continua el trayecto pasa por una cámara de gases, fabricada en acrílico, con un volumen de 30 mL, esta se puede observar en la figura 3.12 a), dentro se encuentra un soporte cilíndrico de 1 cm de diámetro y fabricado en PVC el cual fue diseñado para poder sostener la película de PANI, figura 3.12 b).

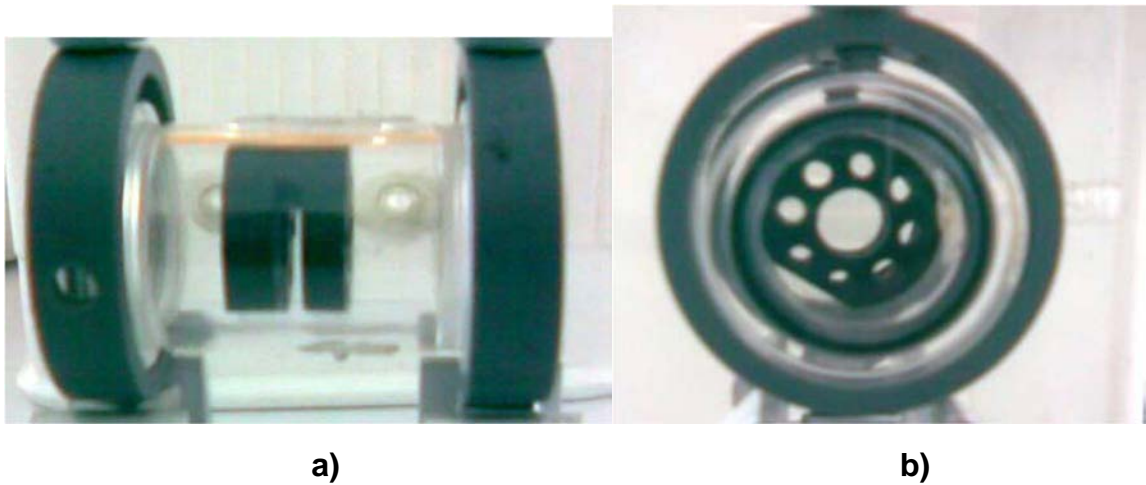


Figura 3.12. a) Cámara de gases para contener la película de PANI. b) Soporte en el interior de la cámara.

3.4.1.6 Detectores

El sistema óptico cuenta con dos detectores o fotodiodos de la marca Edmund Optics u54 -034, estos responden a la presencia de partículas de alta energía y fotones, el primer detector se le denomina detector de referencia, se encuentra fuera del riel en una posición de 90° con respecto al prisma y el segundo como detector de medición, figura 3.13, que se encuentra alineado sobre el riel óptico, éste se encarga de recibir el segundo haz de luz, el cual es absorbido por la muestra. Las dos señales ya mencionadas se restan y producen una diferencia de voltaje proporcional al cambio de transmitancia que sufre la película de PANI, posteriormente es amplificado y registrado por el multímetro.



Figura 3.13. Detector de referencia y medición Edmund Optics u54-034.

3.4.2 Sistema de alimentación de los gases.

Los niveles permitidos de emisión de amoniaco son de 25 a 35 ppm según Praxair reportada en su hoja de seguridad (Praxair, 2015). En los humanos, el CO₂ sólo es tóxico en altas concentraciones (Infra, 2015). A partir de 1000 ppm, el CO₂ se convierte en uno de los factores de asma, esta concentración es la máxima permitida para el diseño de sistemas de aire acondicionado, a concentraciones de 2 a 10% (2000 a 10000 ppm), el dióxido de carbono puede ocasionar náusea, mareo, dolor de cabeza, confusión, aumento de la presión arterial y la frecuencia respiratoria y se ha demostrado que un nivel de CO₂ del 5% actúa de manera sinérgica e incrementa la toxicidad de otros gases (CO, NO₂).

Es necesario probar nuestras películas como elemento sensor de gases para conocer la concentración de los gases a los cuales será expuesto el ser humano, así como también el conocer los límites de detección que lo afectan. Para esta parte experimental se utiliza un flujo de gas a sensar de amoniaco o dióxido de carbono, diluidos en gas nitrógeno.

En la tabla 3.3 se registran los gases utilizados en este trabajo, así como la concentración máxima que tiene cada tanque de gas. Se debe mencionar que el amoniaco y el dióxido de carbono se encuentran diluidos en nitrógeno.

El flujo de gas que entra por la cámara es de 83 mL/min en flujo constante durante el sensado de las películas y el flujo de gas saliente es burbujeado a una disolución que lo neutraliza, esta disolución varía de acuerdo al tipo de gas que se esté utilizando. En el caso de NH₃ se burbujeó en una disolución de bicarbonato de sodio y el CO₂ simplemente en agua.

Tabla 3.3. Concentración máxima de cada gas utilizado.

Gas	Marca	Concentración
NH ₃ /Nitrógeno	PRAXAIR	1000ppm
CO ₂ /Nitrógeno	INFRA	1000ppm
N ₂	INFRA	Alta pureza (99.9997%)

Los tanques que contienen los gases a sensar son conectados a un medidor de flujo (flujómetro), figura 3.14, este permiten regular el flujo del gas a una concentración deseada.

Conectando el tanque de NH₃ o CO₂ a uno de los flujómetros y el otro se conecta al tanque de N₂ (gas empleado para diluir la mezcla) y dependiendo de la concentración que se deseé del gas, se prepara la mezcla, haciendo pasar el flujo sobre una pequeña probeta, figura 3.14, de ahí la mezcla pasa hacia la cámara donde se encuentra la película de PANI.

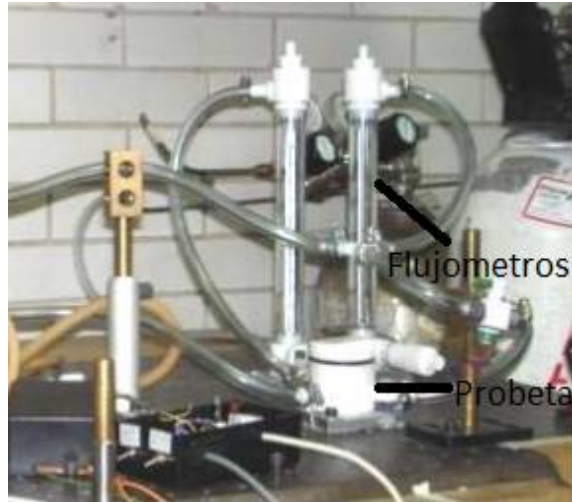


Figura 3.14. Flujómetros y probeta de gases.

3.4.2.1 Manejo de gases.

Los medidores de flujo son de la marca Gilmont Instruments Inc., de dos diferentes tamaños de tubo (número de catálogo 2 y 200), los cuales cuentan con un software (Gilmont Flow) que nos permite establecer las escalas a utilizar dependiendo el tipo de gas a medir, así como de las condiciones a las que se estén operando estos medidores de flujo.

Cada vez que se establece una concentración del gas a sensor por las películas delgadas de PANI, se realiza un cálculo para establecer el flujo de cada uno de los gases (N_2 y NH_3 o CO_2) para mezclar en una probeta.

Los pasos son:

- Fijar el flujo total a entrar en la cámara, flujo de la mezcla del gas a sensor y de N_2 , en este caso se estableció un flujo de 83 mL/min.
- Como se conoce la concentración del gas proveniente del tanque, la concentración requerida y el flujo total, se aplica la siguiente fórmula: $C_1V_1 = C_2V_2$, donde C es la concentración y V el volumen (para este caso el flujo de la mezcla). Sustituyendo valores, por ejemplo para una concentración de 500 ppm de NH_3 o CO_2 , tenemos: $(1000 \text{ ppm})(83 \text{ mL/min}) = (500 \text{ ppm}) V_2$
- Si despejamos V_2 , obtendremos el valor del flujo que se permite pasar a través del medidor de flujo, para el ejemplo anterior será de 41.5 mL/min.
- Se busca este valor en la tabla desplegada por el software y se obtiene la escala que es equivalente en el flujómetro.

Para obtener el flujo de N_2 que se debe suministrar, se resta al flujo total (83 mL/min) el flujo del gas a sensar, el cual se obtuvo en los pasos anteriores, por ejemplo, $83 - 41.5 = 41.5$ (mL/min)

- Una vez obtenido el flujo de N_2 , se busca su correspondencia en la escala del medidor del flujo.

Una vez conocidos los flujos necesarios de cada uno de los gases, dependiendo de la concentración que se requiere, se procede a realizar la mezcla de gas dentro de la probeta que se representa en la figura 3.14. Mientras se manipulan los flujos para realizar la mezcla, estos no pasan al sistema, son burbujeados en la disolución de bicarbonato de sodio o de agua y sólo cuando ya se tiene el flujo estable y con la concentración deseada se hace pasar al sistema.

3.5 Alineación óptica.

Las partes mencionadas se encuentran montadas sobre un riel óptico hecho de aluminio y puesto sobre una carcasa figura 3.15, es necesario alinear los componentes para que el haz de luz alcance la película y los dos detectores.

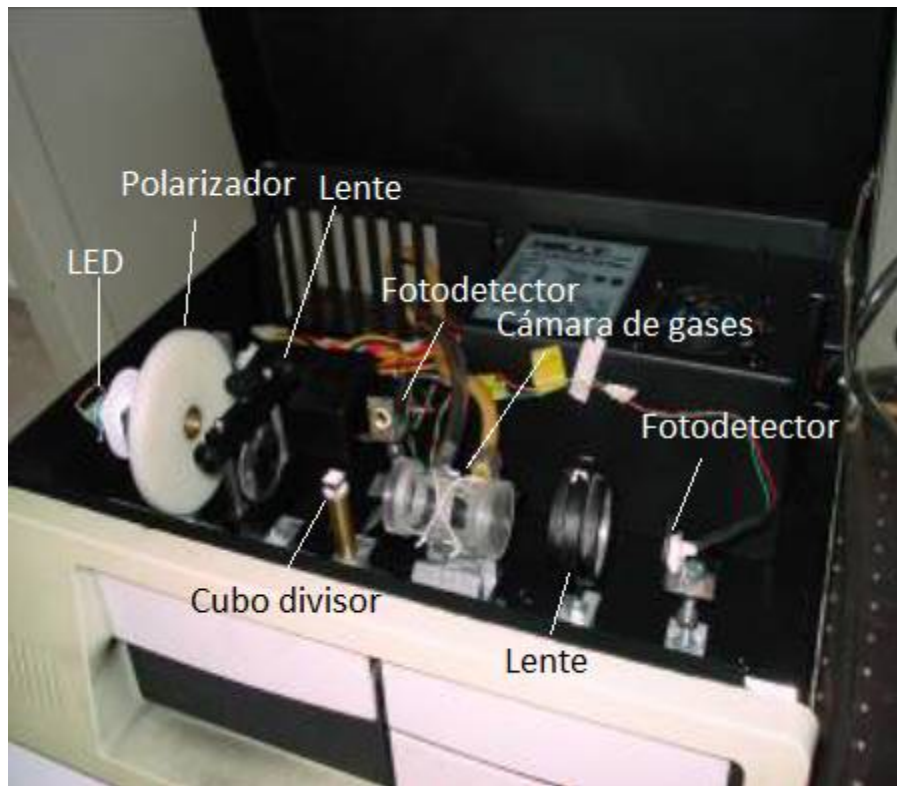


Figura 3.15. Equipo óptico.

La ventaja que da el tener estas bases montadas sobre el riel óptico es que se puede evitar el desplazamiento de los componentes fuera de la línea que nos marca el riel,

como se muestra en la figura 3.16. De esta manera sólo se ajustan las alturas y las distancias entre los componentes.



Figura 3.16. Componentes del sistema óptico montadas sobre el riel.

La alineación del sistema no tiene que realizarse antes de cada una de las pruebas, sólo si se realizan cambios en alguno de los componentes o varios componentes son retirados, sin embargo, es conveniente que antes de la realización de las pruebas se verifique que los componentes no tengan desviaciones de esta alineación que puedan ser significativas en los resultados obtenidos.

La altura de los componentes está condicionada a la altura que tiene el LED, el cual se encuentra justo en el centro del polarizador, ya fijados se enciende el LED y se sigue el camino del haz a través de cada uno de los componentes, el siguiente componente que se ajusta es la lente convergente de modo que el haz pase por la parte central de la lente y se coloca a la distancia del cubo divisor donde se aprecia que el haz que incide sobre una de sus caras se convierte en el punto más pequeño y claro.

Ya ajustado el divisor se continúa con la alineación de la cámara donde se deposita la película de PANI la cual no es necesario que contenga la película en ese momento, pero sí que se encuentre colocado el soporte donde va la película, de tal manera que se haga coincidir el paso del haz con el orificio del soporte, evitando la pérdida en la intensidad del haz o dispersiones de este.

Debido a que a través del paso por los diferentes componentes, el haz comienza a dispersarse, se hace necesario el paso por una segunda lente convergente, éste a comparación del primero, se alinea conjuntamente con la base del segundo fotodetector (medición). Se ajusta la altura de la lente convergente y antes de fijarla al riel, se ajusta la altura de la base del fotodetector y se fijan las distancias entre ambas donde se aprecie el punto más pequeño en el detector.

El único que queda fuera es el fotodetector de referencia, el cual no se encuentra montado sobre el riel óptico, este simplemente se alinea con respecto al divisor de haz de manera que coincida el haz con el centro del fotodetector.

3.6 Balanceo del puente óptico.

El balanceo del puente se lleva a cabo cuando la película ya está dentro de la cámara de gases y consiste en hacer que las intensidades de luz que llegan a los fotodetectores sean la misma o lo más parecidas posible, esto para que al ser conectados al circuito que realiza la diferencia de estas señales, se obtenga un valor de 0 V o un valor muy cercano, el cual va a ser leído por un multímetro de la marca Agilet 34401A.

El multímetro tiene un programa de computadora con el cual se registran las mediciones a razón de un dato por segundo que pasa el gas en la prueba, éste se programa antes de iniciar la prueba con el tiempo que va a durar la medición, se registran y grafican los datos de la prueba.

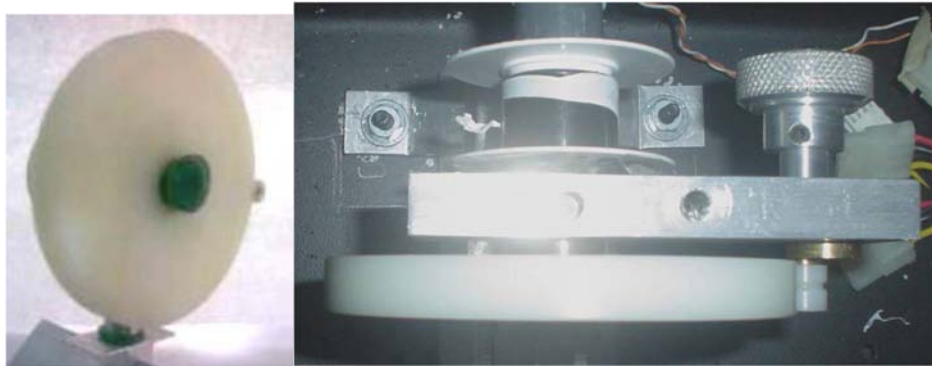


Figura 3.17. Vista frontal y superior del dispositivo que permite la alineación del puente óptico.

El balanceo se realiza mediante el dispositivo en el que se encuentran montados el LED y el polarizador, observado en la figura 3.17.

Capítulo IV. Resultados y discusión.

4.1 Análisis de resultados

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos, desde la caracterización de las películas delgadas de polianilina dopadas con HCl y CSA hasta las pruebas con el equipo óptico de puente nulo.

Inicialmente para la caracterización de las películas de PANI se usaron cuatro técnicas analíticas que ayudaron a corroborar que la película de polianilina se había formado, así como también que se encontraba dopada, además se incluye el uso de dos técnicas mecánicas que nos permitieron conocer la morfología y el espesor de cada película.

Para el IR y DRX se emplea el precipitado obtenido de la formación de la polianilina, estas técnicas espectroscópicas muestran las bandas características de la formación de la polianilina, así como del dopaje, y la difracción de Rayos X muestra los picos de difracción que indican la formación de la cadena y del dopaje.

Las técnicas espectroscópicas de UV-Vis y Raman se aplican a la película delgada de PANI sobre el sustrato de vidrio. La espectroscopia UV-Vis se trabajó en un intervalo entre 200 – 1100 nm, esta muestra la estabilidad de la película antes de pasar el gas a sensar, así como también nos muestra cómo afecta a la película después de pasar el gas y cuál es el comportamiento de ésta después de varios días de dejarla expuesta al medio ambiente. Después con la espectroscopia Raman se ubican las bandas de formación de la polianilina y la presencia del estado dopado, esto es complementario con el análisis en la espectroscopia de Infrarrojo.

Después de que se realiza la caracterización de la formación del polímero, también se hace la caracterización para conocer la superficie que tiene la película formada sobre el sustrato de vidrio, utilizando la perfilometría se conoce el espesor y la microscopia de fuerza atómica nos muestra la morfología.

Una vez que las películas de PANI fueron caracterizadas, éstas se prueban en el sistema óptico de puente nulo, midiendo cambios de transmitancia óptica. Estas pruebas se hacen a partir de una concentración inicial de 1000 ppm, para la primera prueba, y así después para cada prueba a distintas concentraciones, ésta se va diluyendo con nitrógeno.

Con los resultados que se presentan más adelante en gráficas, tablas y diagramas se podrá determinar si ambas películas muestran respuesta a diferentes concentraciones al sensado de gas con amoníaco o dióxido de carbono.

4.2 Caracterización por espectroscopia UV-Visible de películas delgadas de PANI dopadas con HCl y CSA.

Las películas de PANI dopadas se analizan mediante espectroscopia UV-Vis, esto permite caracterizar el estado semi-oxidado de la polianilina llamado emeraldina sal protonada. La polianilina como sal esmeraldina protonada, muestra tres bandas de absorción características que se encuentran alrededor de 320, 420 y dentro de un intervalo de 700 – 850 nm (Hino & Kuramoto, 2006). Esta caracterización se realiza antes de someter la película a la exposición del gas a sensar.

En la figura 4.1 se comparan los espectros de UV-Visible, obtenidos de las películas de polianilina dopadas con ácido clorhídrico (HCl) y ácido canforsulfónico (CSA), antes de entrar en contacto con el gas a sensar.

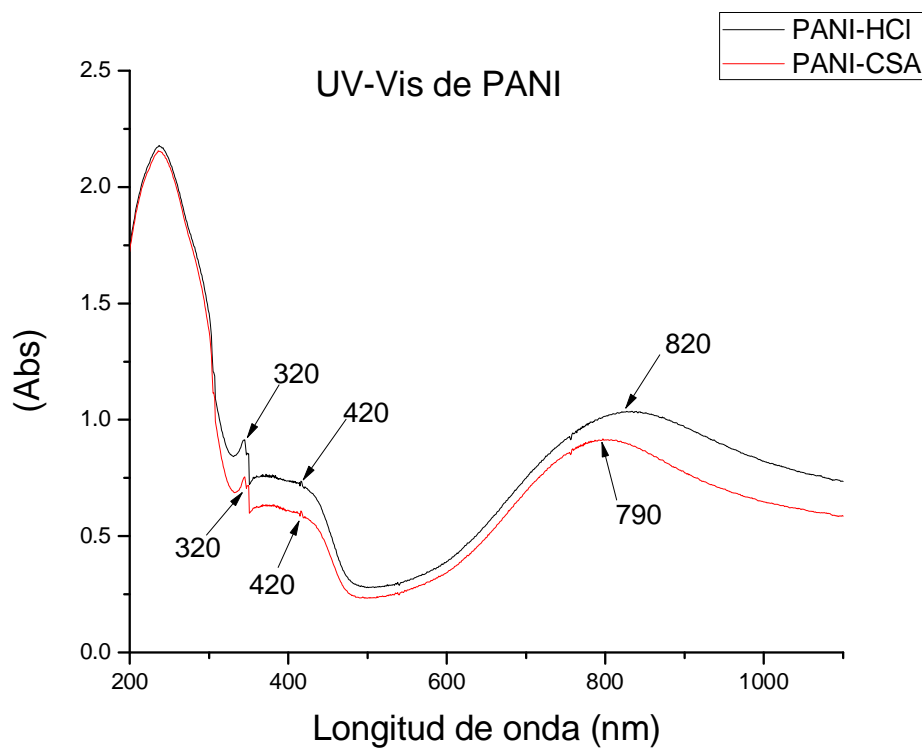


Figura 4.1. Espectros UV-Vis de películas de PANI dopados con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico.

Las películas de PANI dopadas con HCl y CSA, muestran bandas entre 320-330 nm, éstas se relacionan con la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro de los segmentos bencenoides y quinoides. Las longitudes de onda comprendidas entre 414 – 420 nm pertenecen a la protonación de la cadena principal de la PANI así

como la transición polarón $\rightarrow \pi^*$. Las bandas que se encuentran en 700-850 se conocen como banda del polarón, ésta confirma la formación de los polarones (defectos de carga) que son responsables de la conducción, ésta banda representa la transición enlace π -defecto de carga (polarón) de la estructura quinoide y se encuentra relacionada con el salto electrónico de los polarones entre las cadenas del polímero (Yin & Ruckenstein, 1999). La ausencia de bandas en 540 y 640 nm se debe a que la PANI se encuentra en un estado semi oxidado, dado que esas bandas se encuentran asociados a la pernigranilina, la cual es la forma totalmente oxidada de la PANI (Hino & Kuramoto, 2006).

En la tabla 4.1 se presentan los valores de longitud de onda de las bandas observadas en cada espectro.

Tabla 4.1. Longitud de onda de las bandas observadas en el espectro UV-Vis.

Longitud de onda (nm).			
Película	λ	λ	λ
PANI-HCl	324	414	805
PANI-CSA	328	427	787

Después de someter a las películas de polianilina dopadas a la exposición del gas amoníaco o dióxido de carbono, se les caracteriza una vez más con la espectroscopia UV-Vis, esto se realiza con la intención de poder tener un registro del comportamiento de la película antes y después de pasar el gas, así como también de como ésta se puede ver afectada con el paso de los días. Además de poder observar si hay un cambio en la superficie de las películas, esto producto de las interacciones de las moléculas de gas con la superficie.

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran los espectros UV-Vis de la película de PANI-HCl y PANI-CSA, estado inicial y final, al ser expuestos a un flujo de NH_3 , así como el comportamiento que presentan después de tres días.

En la figura 4.2 se muestra el espectro de UV-Vis de la película de PANI-HCl, en donde se observa que después de pasar el gas amoníaco, la película ya no absorbe como la película de PANI-HCl antes de pasar el gas, esto se debe a que la desorción y desprotonación del NH_4^+ en NH_3 es lenta en el aire con respecto al dopado con HCl. También se observa un ligero corrimiento hacia la izquierda después de los 800 nm y como esta banda va disminuyendo después de pasar el gas, durante tres días éstas no presentan un cambio tan drástico y mucho menos que empiecen a regresar al estado inicial, esto se debe a la disminución de polarones, y como consecuencia que la emeraldina sal (ES) pasa a emeraldina base (EB) a través de la desprotonación en lugar de llevarse a cabo un proceso redox (Elizalde et al. 2005).

También en el espectro se puede ver un ligero incremento alrededor de 520, que se creó que provenga de la transferencia de carga formada por la transición del bencenoide adyacente a un grupo quinoide.

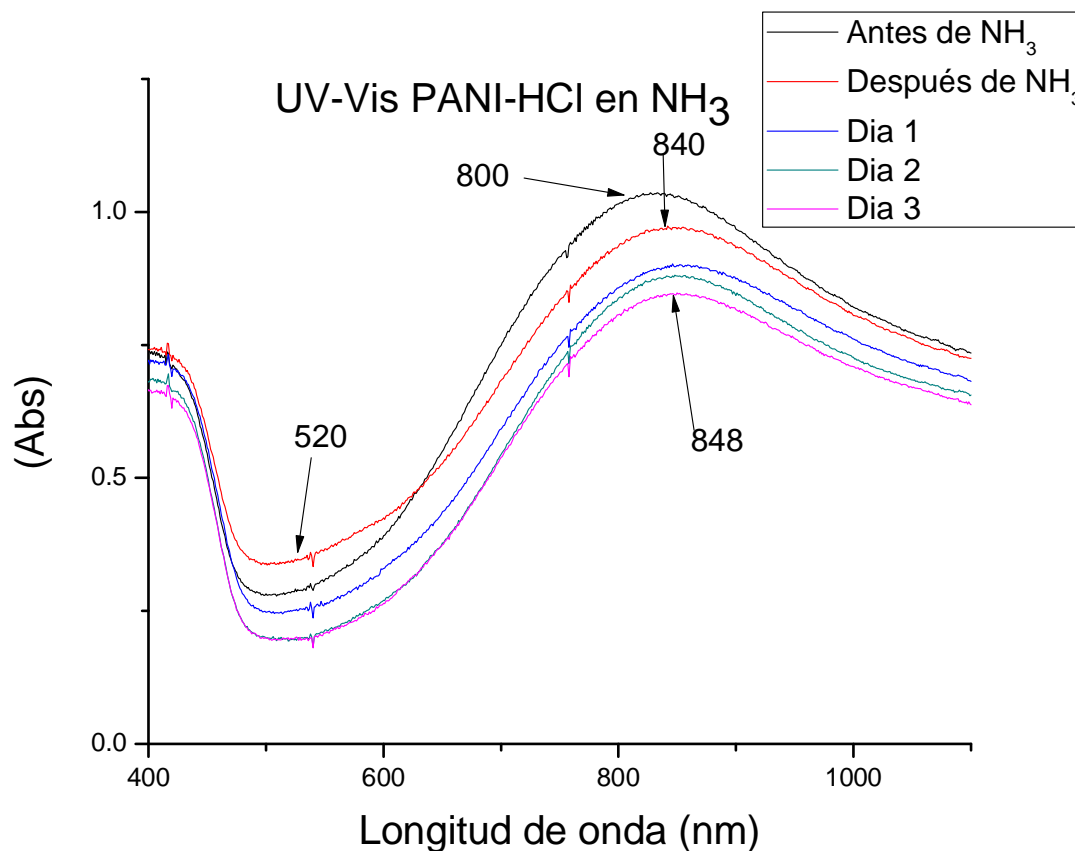


Figura 4.2. Espectros UV-Vis de la película de PANI-HCl, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de días al ser expuesta a un flujo de gas NH₃.

En el caso del espectro de la figura 4.3, que corresponde a la película de PANI-CSA, se distingue fácilmente que después de pasar el gas amoniacaco, ésta sufre una pequeña disminución en su absorción en comparación con la película de PANI-HCl, esto se debe a que la desorción y desprotonación es rápida de, NH₄⁺ en NH₃, en el aire. La disminución que se observa en 800 nm es consecuencia de una disminución en la población de polarones y el corrimiento, aunque es más pronunciado sigue siendo debido a que la emeraldina sal (ES) pasa a emeraldina base (EB), a través de la desprotonación en lugar de llevarse a cabo un proceso redox (Elizalde et al. 2005).

Así como también en el espectro se puede ver un ligero incremento alrededor de 530, que proviene de la transferencia de carga formado por la transición de la estructura bencenoide adyacente a un grupo quinoide.

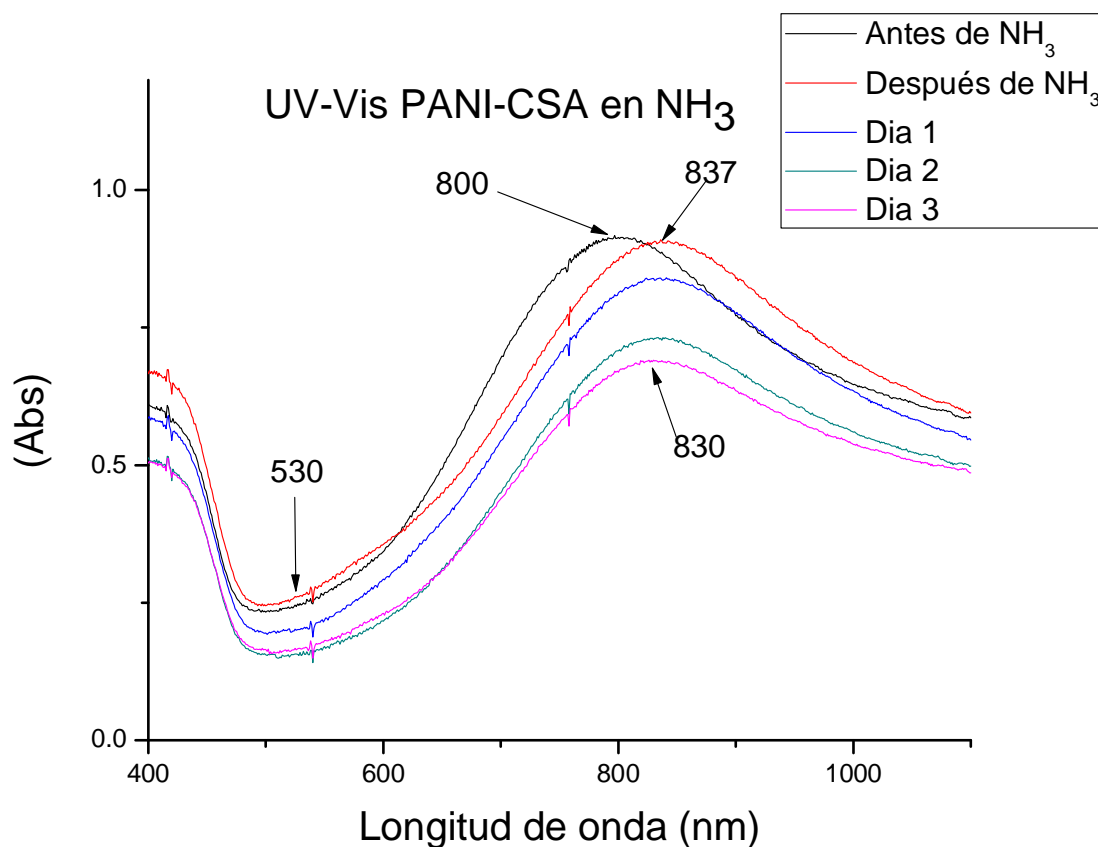


Figura 4.3. Espectros UV-Vis de la película de PANI-CSA, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de días al ser expuesta a un flujo de gas NH₃.

Lo que vemos en los espectros 4.2 y 4.3 es que después de tres días las dos películas delgadas de PANI dopadas muestran distinto comportamiento, esto se puede atribuir a que quedan moléculas de gas adheridas sobre la superficie de las películas de PANI-CSA y PANI-HCl, y por ello no regresan a su estado inicial.

En la figura 4. 4 y 4.5 se muestran los espectros UV-Vis de la película de PANI-HCl y PANI-CSA, estado inicial y final al ser expuesto a un flujo de CO₂, así como su comportamiento después de tres días.

Al saturar nuestra película de PANI-HCl con dióxido de carbono a 1000 ppm y caracterizarla con el espectro de UV-Vis que vemos en la figura 4.4, se observa que este muestra un ligero corrimiento de la banda de absorción hacia la izquierda, alrededor de los 840 nm, y que después de tres días éste sigue casi igual, esto se debe a que la intensidad de estas bandas en las películas de PANI-HCl se recupera casi parcialmente, lo que significa que el proceso de desorción de CO₂ sobre las películas de PANI es cinéticamente lenta.

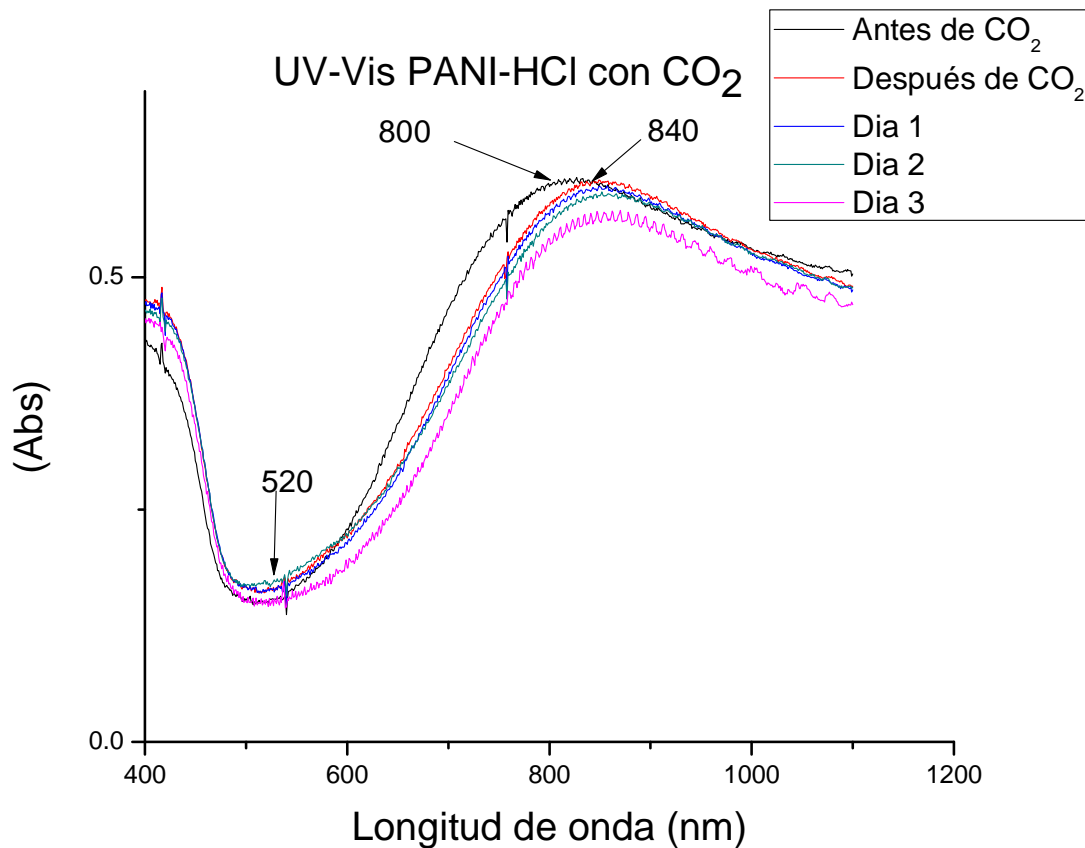


Figura 4.4. Espectros UV-Vis de la película de PANI-HCl, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de días al ser expuesta a un flujo de gas CO₂.

Además a 520 nm ocurre una ligera disminución en la intensidad de esa banda y esto es debido a la interacción entre los sitios del polarón y el electrón desapareado del oxígeno de la molécula de CO₂.

Ahora si observamos el espectro UV-Vis de la película de PANI-CSA, antes y después de haber sido saturado con gas CO₂ a 1000 ppm, se ve una mayor absorción después de pasar el gas, así como un corrimiento alrededor de 810-830 nm hacia la izquierda, después de tres días se puede observar que al almacenarlas en condiciones ambientales, la intensidad de estas bandas en las muestras de PANI-CSA va disminuyendo, para regresar a su estado inicial, lo que nos demuestra que el proceso de desorción de CO₂ es un poco más rápido que el de la película de PANI-HCl.

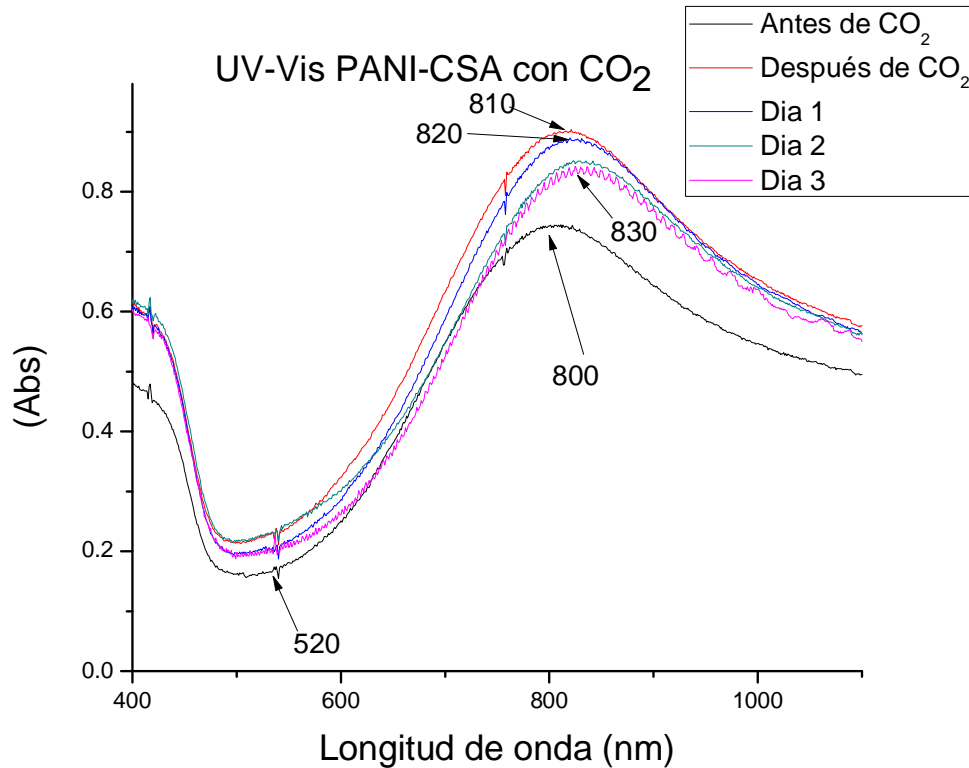


Figura 4.5. Espectros UV-Vis de la película de PANI-CSA, que muestra el estado inicial y final, así como una secuencia de días al ser expuesta a un flujo de gas CO₂.

Se puede ver que alrededor de 500-550 hay un incremento en la intensidad de esa banda y esto, como en el caso de las películas de PANI-HCl, se debe a la interacción entre los sitios del polarón y el electrón desapareado del oxígeno de la molécula de CO₂.

Con lo observado en los espectros de la figura 4.4 y 4.5, queda claro que las películas de PANI-HCl y PANI-CSA al sensorlas con CO₂, éste tiene una alta afinidad a la superficie de las películas a concentraciones elevadas.

4.3 Caracterización por espectroscopia IR de películas delgadas de PANI dopadas con HCl y CSA.

Las películas delgadas de PANI se caracterizan por espectroscopia IR, empleando el método de pastilla con KBr, se utiliza el precipitado obtenido en la síntesis de polianilina, se coloca una pequeña cantidad del precipitado que se obtuvo de la síntesis de PANI-HCl o PANI-CSA con KBr grado analítico y con ayuda de una prensa se obtiene la pastilla.

El espectro IR de PANI-HCl se muestra en la figura 4.6.

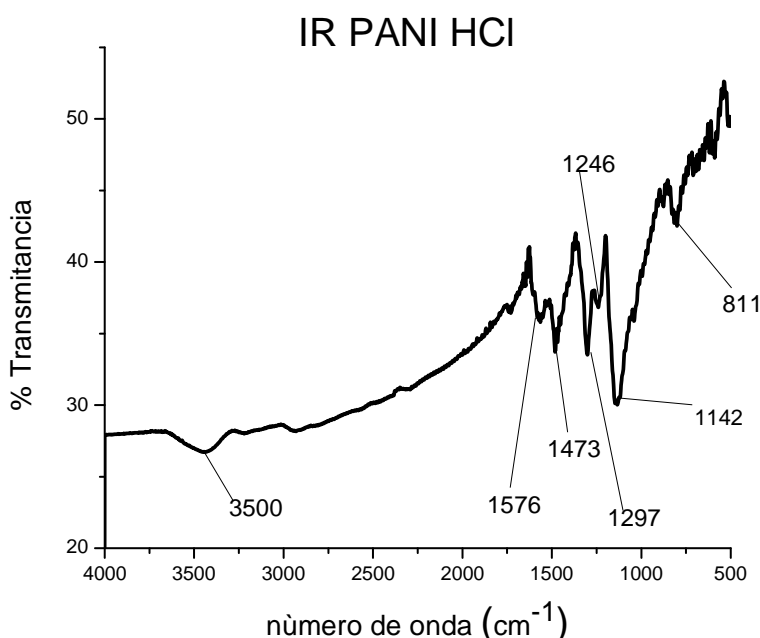


Figura 4.6. Espectro IR de PANI-HCl.

En el análisis de espectro podemos observar las frecuencias características de la PANI-HCl, observamos la primera alrededor de los 3500 cm⁻¹, que corresponde al estiramiento de N-H, las bandas localizadas en 1576 y 1473 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 (Hino et al. 2006).

Después observamos una banda que se encuentra en 1297 cm⁻¹, que corresponde al estiramiento de C-N de la amina aromática secundaria. La banda que está en 1246 cm⁻¹ corresponde al estiramiento de C-N⁺ y es donde se encuentra situada la carga del polarón que corresponde a la emeraldina sal (Gaikwad et al. 2006). La banda ubicada en 1142 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento vibracional de Q-NH⁺-B, donde hay que definir qué Q representa a los anillos quinoides y B representa a los anillos bencénicos.

La señal que se observa en el espectro IR alrededor de 811 cm^{-1} que corresponde a la deformación C-H fuera del plano en los anillos los cuales se encuentran disustituídos en las posiciones para "1-4".

En la tabla 4.2, se muestran las bandas características del espectro IR de PANI-HCl.

Tabla 4.2. Valores del FTIR de las películas PANI-HCl.

Numero de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Características
3500	C-N	Amina aromática
1576	C=C	Anillos quinoides
1473	C=C	Anillos bencénicos
1297	C-N	Amina secundaria
1246	C-N+	Carga del polarón
1142	Q-NH+-B	Cadena polimérica
811	C-H	Posición para (1-4)

En el espectro para la PANI-CSA se observan las señales características como en el caso anterior, así como las bandas características del grupo sulfónico que corresponde al CSA. El espectro IR de PANI-CSA se muestra en la figura 4.7.

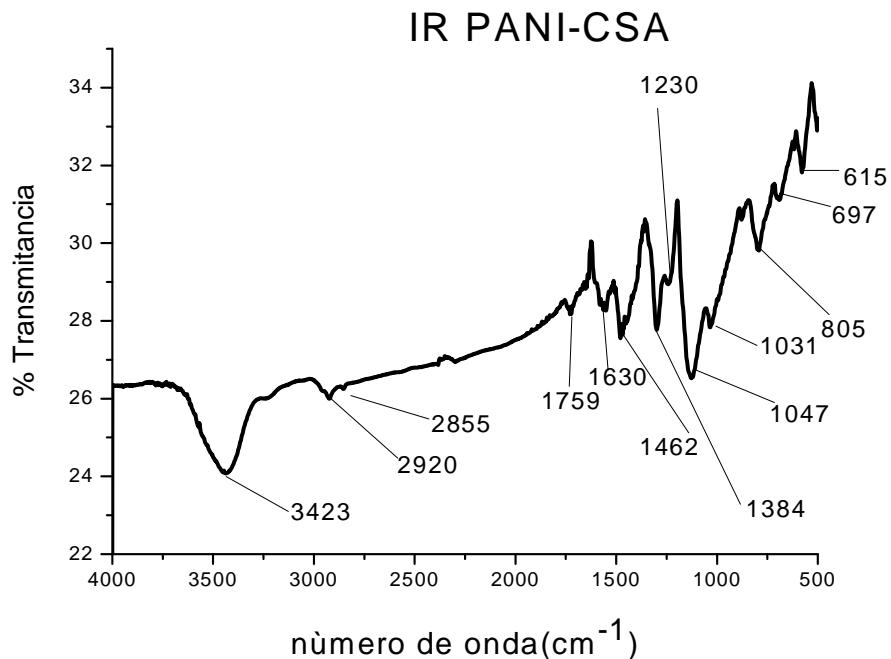


Figura 4.7. Espectro IR de PANI-CSA.

Al analizar el espectro de PANI-CSA observamos inicialmente una banda ubicada en 3409 cm^{-1} esta pertenece a la forma N-H y corresponde a la vibración de la amina aromática (Wang, 1992). El conjunto de bandas que se presenta en el rango de 2920 y 2855 cm^{-1} corresponde al estiramiento y deformación del grupo $-\text{CH}$, se confirma con la banda encontrada en 805 cm^{-1} , y nos indica una disustitución en los anillos en posición para “1-4”.

En relación al agente dopante las bandas características se encuentran ubicadas en 1031 cm^{-1} que es la simetría del $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. Después para el grupo sulfonato se observan las siguientes bandas que corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de la molécula y están ubicadas en 1384 , 1047 , 697 y en 615 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de nuestro agente dopante CSA (Arenas et al. 2012).

La vibración en 1230 cm^{-1} es característica de la sal protanada de la PANI ($\text{C}-\text{N}^+$) y se encuentra relacionada estrechamente con la vibración en 1462 cm^{-1} , la cual se debe a la flexión de estiramiento C-N de la amina secundaria (Baibarac et al. 2003). La banda en 1630 cm^{-1} es originada a partir del estiramiento $\text{C}=\text{C}$ en el anillo bencenoide, similarmente a las halladas en 1759 cm^{-1} , que se asignan al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ en el anillo quinoide, ver tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores del FTIR de las películas PANI-CSA.

Numero de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Características
3423	C-N	Amina aromática
2920, 2855, 805	C-H	Posición para (1-4)
1759	C=C	Anillos quinoides
1630	C=C	Anillos bencénicos
1462	C-N	Amina secundaria
1384, 1047, 697 y 615	S-O	Grupo sulfónico
1031	O=S=O	Grupo sulfónico
1230	C-N ⁺	Carga del polarón

4.4 Caracterización por espectroscopia Raman de películas delgadas de PANI dopadas con HCl y CSA.

La caracterización por el método Raman de las películas delgadas de PANI dopadas con HCl y CSA se hacen directamente sobre la película, a diferencia de las pruebas con IR.

El espectro Raman resultante de la película delgada de PANI-HCl se muestra en la figura 4.8.

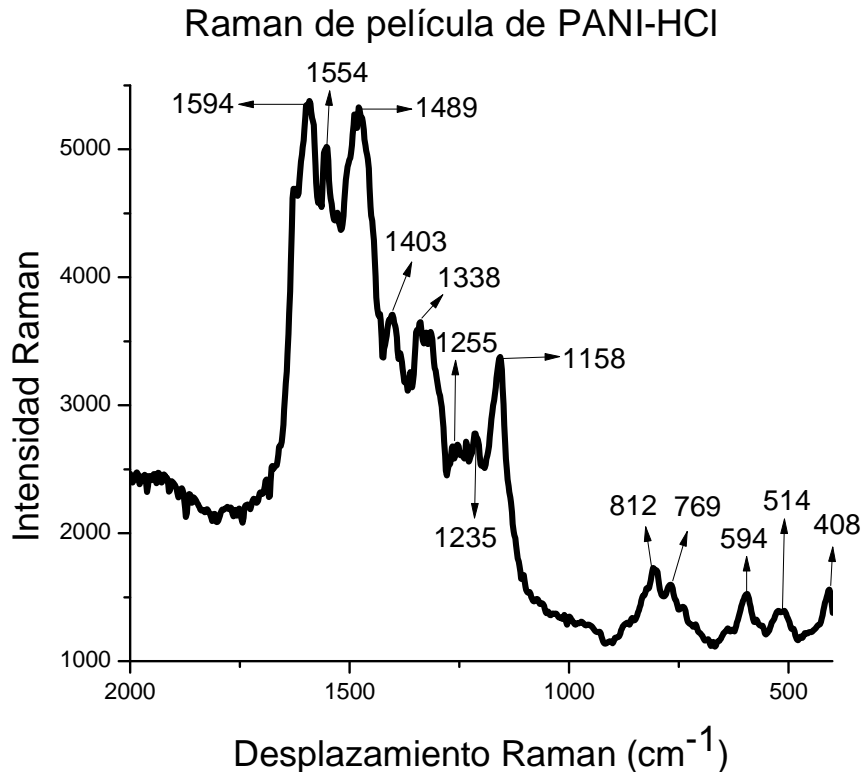


Figura 4.8. Espectro Raman de la película de PANI-HCl.

La interpretación que se da a partir del espectro Raman, sobre las señales características de la polianilina son: las que se ubican en 1594 cm⁻¹ y 1403 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de C-C de los anillos bencénicos y la vibración de C-C de los anillos quinona, respectivamente para la señal observada en 1554 cm⁻¹ se le atribuye a la vibración C=C de los anillos quinoides (Bernard et al. 1999).

La señal en 1489 cm⁻¹ se debe a la vibración N-H que se encuentra en los anillos quinoides, mientras la señal en 1338 cm⁻¹ se debe al C-N⁺, radical catiónico, que es donde se encuentra la carga deslocalizada (polarón). Las señales ubicadas en 1255 y 1158 cm⁻¹ es por la vibración de C-H de los anillos quinona, mientras que

para la señal localizada en 1235 cm^{-1} se debe a la deformación de los anillos en el plano.

En 812 cm^{-1} se encuentra la señal que corresponde a la deformación de C-H fuera del plano, la que se observa en 769 cm^{-1} se debe a la deformación de la parte imina, mientras que la que se encuentra en 594 cm^{-1} es la deformación de la amina. Las dos señales localizadas en 514 y 408 cm^{-1} se asignan al enlace C-N-C y al movimiento de la estructura quinoide respectivamente, característica de la formación de la polianilina (Tai et al. 2010). En la tabla 4.4, se observan las señales del espectro Raman que aparecen en la figura 4.8.

Tabla 4.4. Desplazamientos y grupos funcionales observados en el espectro Raman de las películas de PANI-HCl.

Número de onda (cm^{-1})	Vibraciones
1594	C-C Anillos bencénicos
1552	C=C Anillo quinona
1489	N-H Anillo quinona
1403	C-C Anillo quinona
1338	C-N ⁺ Radical catión
1255 y 1158	C-H Anillo quinona
1235	Deformación de los anillos
812	C-H Deformación fuera del plano
769	-N= Deformación de la imina
594	-N-H- Deformación de la amina
514	C-N-C
408	Vibración de la estructura quinoide

En el análisis del espectro Raman de la película de PANI-CSA, aparecen las señales características que nos confirman la formación de la polianilina así como las bandas que confirman el dopado con ácido canforsulfónico. En la figura 4.9, se observa el espectro Raman de la PANI-CSA.

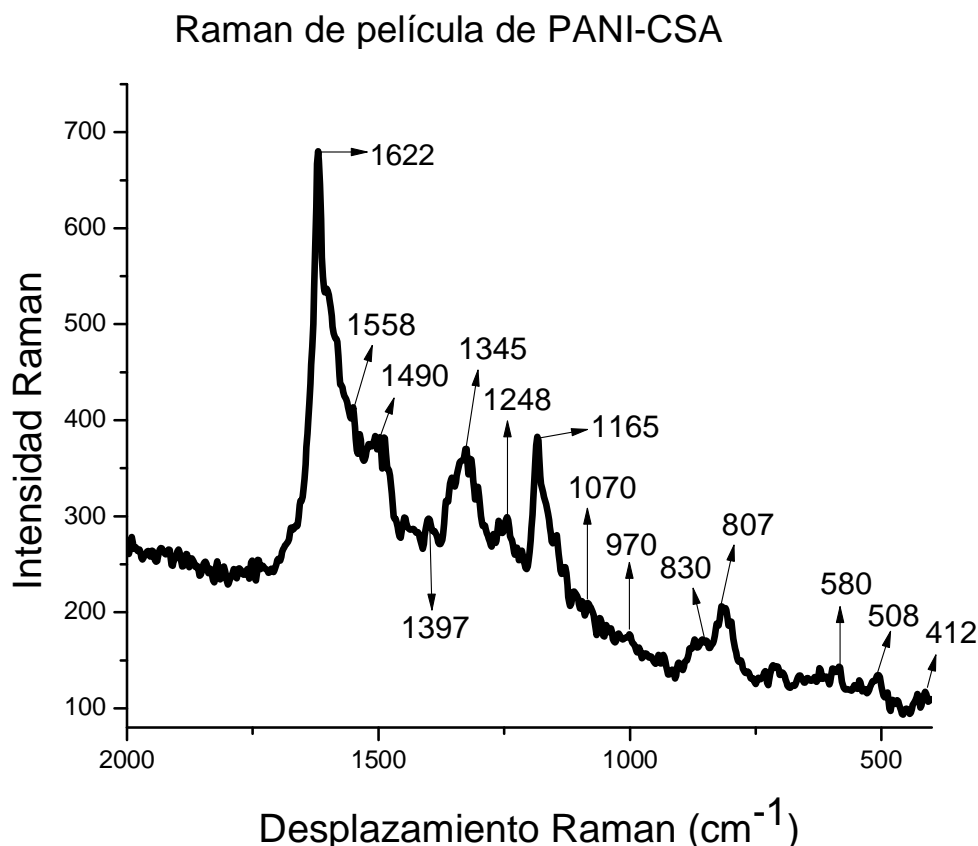


Figura 4.9. Espectro Raman de la película de PANI-CSA.

El espectro Raman obtenido nos muestra la señal en 1622 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento C-C del anillo bencenoide; en 1558 cm^{-1} se relaciona a la vibración C=C de estiramiento en el anillo quinoide y en 1490 cm^{-1} a la vibración C=N del estiramiento de las unidades quinoides (Izumi et al. 2006).

La señal que se encuentra en 1397 cm^{-1} es la vibración que hace referencia al estiramiento del grupo S-O de nuestro agente dopante CSA y que se confirma con la vibración ubicada en 830 cm^{-1} , también se encuentran en el espectro vibraciones en 1070 cm^{-1} así como en 970 cm^{-1} y pertenecen al grupo S=O y nos confirma la presencia del dopado (Bernard et al. 1999). En 1345 cm^{-1} se tiene la vibración de la estructura polarón deslocalizada C-N⁺ (radical catión).

La señal que se encuentra en 1248 cm^{-1} , pertenece a la vibración C-N y puede ser asignada a la estructura del polímero a la parte bencenoide, quinoide o a la formación polarónica y deformaciones de anillos de benceno. Finalizando tenemos a las bandas en $1165, 807, 580, 508$ y 412 cm^{-1} , que se asignan a la vibración C-H de flexión de los anillos de quinoide (Bober et al. 2011). En la tabla 4.5 se indica la asignación a cada desplazamiento ubicado en el espectro Raman.

Tabla 4.5. Desplazamientos y grupos funcionales observados en el espectro Raman de las películas de PANI-CSA.

Numero de onda (cm^{-1})	Vibraciones
1622	C-C Anillo bencenoide
1558	C=C Anillo quinoide
1490	C=N Anillo quinoide
1397, 830	S-O Agente dopante
1070, 970	S=O Agente dopante
1345	C-N ^{•+} Radical catión
1248	C-N
1165, 807, 580, 508, 412	C-H Flexión de anillos quinoide

4.5 Caracterización por Rayos X.

La prueba de difracción de Rayos X se realiza con el equipo Bruker-D8 Advance, allí se coloca el precipitado obtenido de la síntesis química para obtener los difractogramas correspondientes.

Los difractogramas de las películas delgadas de PANI-HCl y PANI-CSA se representan en la figura 4.10 a) y b).

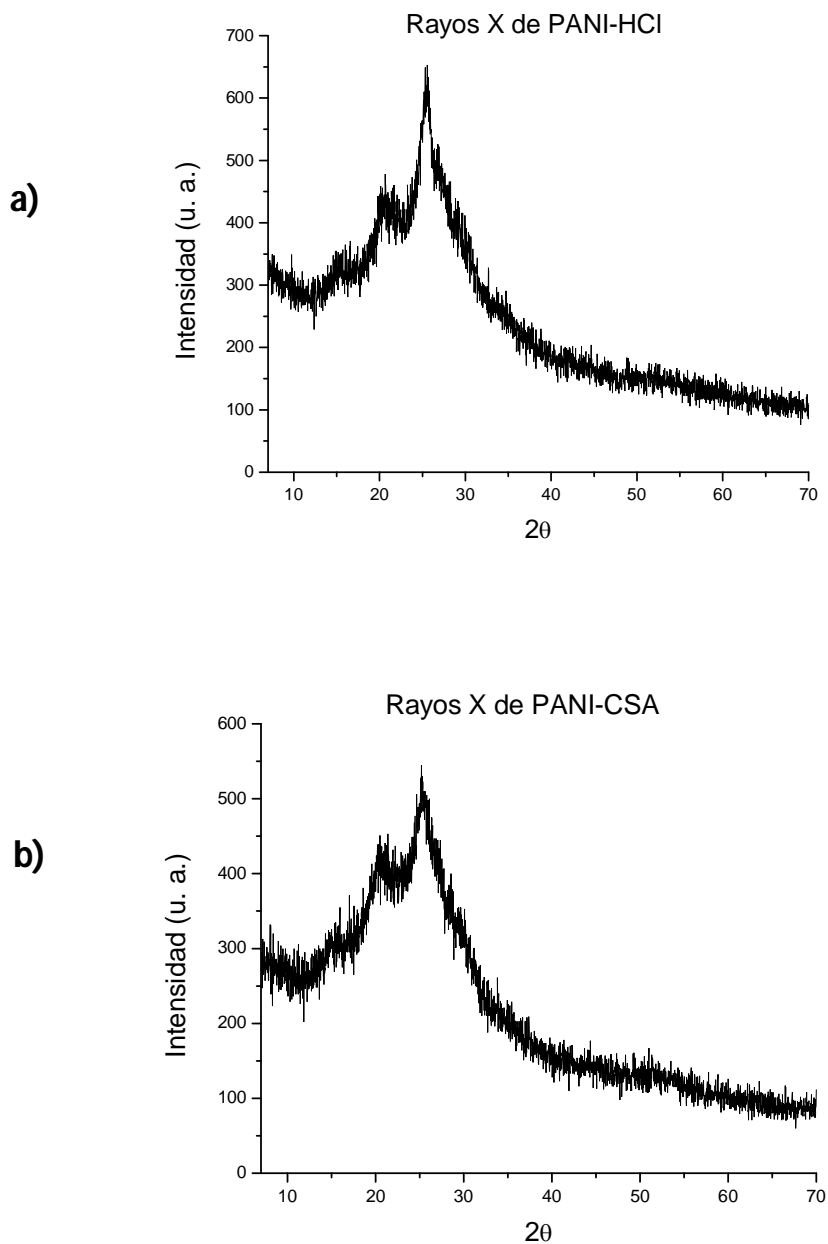


Figura 4.10. Difracción de Rayos X de (a) PANI-HCl y (b) PANI-CSA.

Los difractogramas de PANI-HCl y PANI-CSA muestra dos señales amplias centradas, uno en $2\theta = 20$, la cual se atribuye a la periodicidad en paralelo de la cadena del polímero, mientras que para el segundo pico $2\theta = 26$, pueden ser causadas por la periodicidad perpendicular a la cadena de polímero (Pouget et al. 1991).

Estas señales que observamos en el difractograma nos indica la forma de cómo se encuentra la estructura del polímero, la señal de periodicidad perpendicular indica la presencia del agente dopante y la señal de periodicidad paralela la formación de la cadena polimérica (Magnuson et al. 1999).

4.6 Microscopia de fuerza atómica.

Las imágenes que nos proporciona el microscopio de fuerza atómica se dan a partir de la medición de la fuerza sobre una punta afilada, ésta puede ser aislante o no, con ello se crea la proximidad sobre la superficie de la muestra, manteniendo la fuerza a nivel constante mediante un mecanismo de retroalimentación, la punta se mueve de un lado a otro, esto hace seguir los contornos de la superficie dando una imagen de su estructura a una escala nanométrica (Giz et al. 2000).

Nuestras películas de PANI son sometidas a un barrido de 0 a 8 μm , esto en 3 diferentes puntos A, B, y C. Éste nos proporciona un promedio de la altura final de la superficie la cual se reporta en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Promedios obtenidos de PANI por medio de AFM.

Altura promedio medido en el MFA (μm) de las películas de PANI dopadas.	
PANI-HCl	PANI-CSA
0.252	0.215

La topografía de películas PANI dopadas con HCl y CSA que se encuentra sobre sustratos de vidrio Corning se muestran en las figuras 4.11 y 4.12, la topografía de las películas PANI cambia de acuerdo a la naturaleza del anión dopante.

Todos los dopantes conducen a una morfología globular con diferentes tamaños dependiendo de la naturaleza química del anión. El polímero debe estar en su forma conductora y la tasa de formación de esta especie conductora está estrechamente relacionada con la movilidad de los aniones dentro de la película para compensar la carga positiva del polímero.

Para el caso de la película de PANI-HCl figura 4.11, se puede ver que las gráficas en los tres puntos A, B y C, que la superficie a medir es muy rugosa y que no es homogénea, esto se debe a que la eficiencia de deposición es baja debido a la alta solubilidad del HCl en el proceso de síntesis.

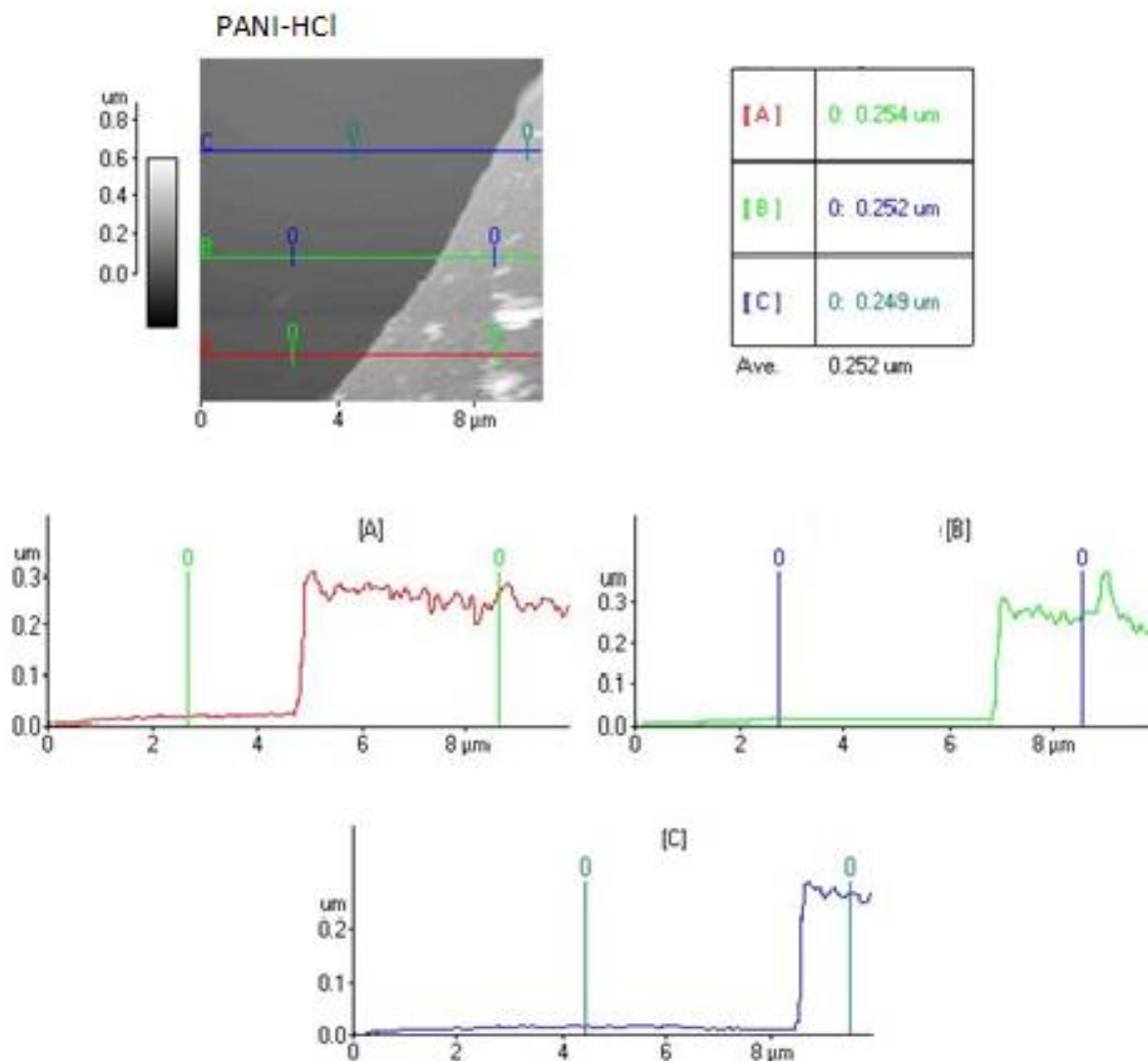


Figura 4.11. Microscopía de fuerza atómica de PANI-HCl.

En el caso de la película de PANI-CSA figura 4.12, se puede ver que las gráficas en los puntos A, B y C, muestran que esta película es más homogénea, además que la morfología de la película tiene una rugosidad superficial aproximadamente de 7nm, esto confirma una formación del polímero en forma de espiral extendida (Verma 2008).

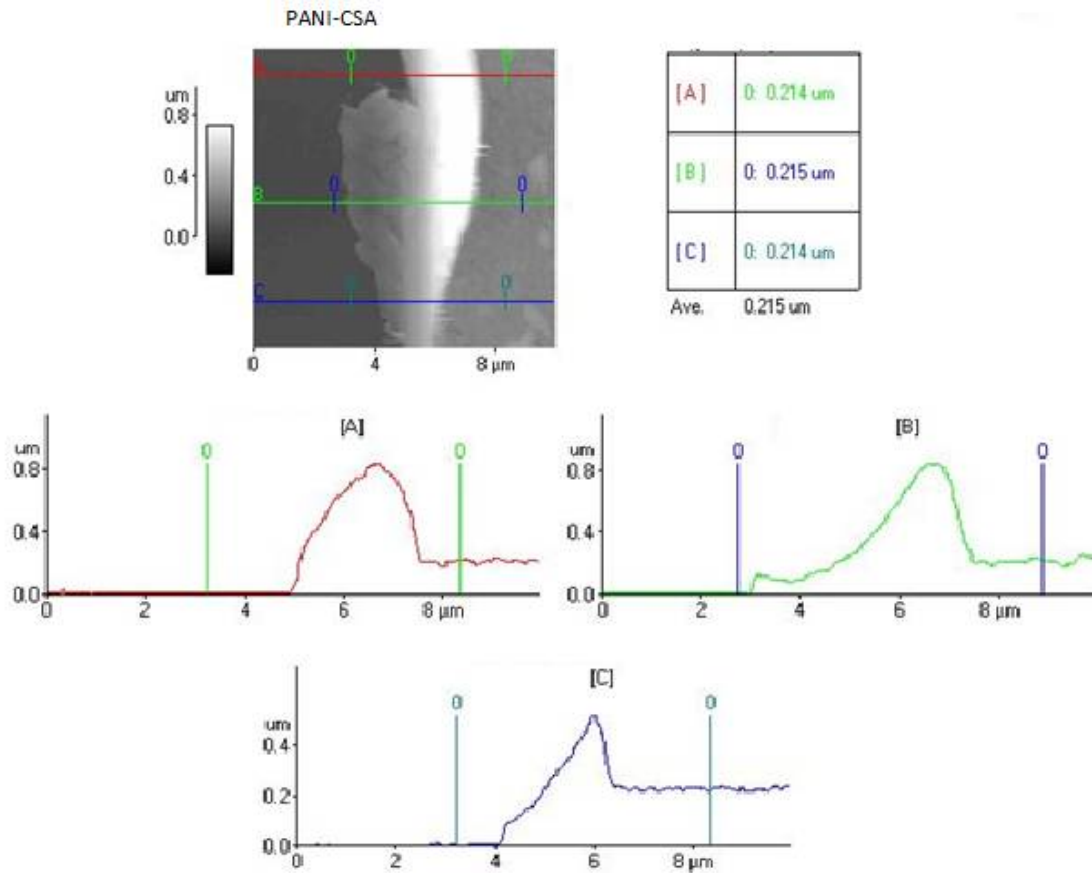


Fig. 4.12. Microscopía de fuerza atómica de PANI-CSA.

4.7 Perfilometría.

El perfilómetro nos ayuda a medir la rugosidad de la superficie de una película delgada plana, así como altura de cráteres y detalles topográficos de interés en la superficie. Complementando con técnica de microscopia de fuerza atómica, la perfilometría permite conocer el espesor que posee una película, para nuestro caso de las películas de PANI la cual está dopada con HCl y CSA (Virji et al. 2004).

Las películas de PANI dopadas con HCl y CSA presentan una superficie con una rugosidad menor de 300 nm, el barrido muestra una superficie para ambas de 2 mm de espesor, como se muestra en la figura 4.13 y 4.14. Cada toma se hace empezando en la superficie del sustrato hacia la película.



Figura 4.13. Gráfica de la perfilometría de la película de PANI-HCl.



Figura 4.14. Gráfica de la perfilometría de la película de PANI-CSA.

Al observar las gráficas correspondientes para cada caso PANI-HCl y PANI-CSA vemos que cada una presenta rugosidad pero al mismo tiempo presenta partes de una superficie casi lisa. Para el caso de la película de PANI-HCl está presenta irregularidades en su superficie, pero mantiene una altura constante de 156.2 nm, comparándola con la película dopada con CSA, la cual tiene una superficie más regular de 273.4 nm (Stockton, 1997).

Tabla 4.7. Valores obtenidos de las películas de PANI en el perfilómetro.

Perfilometría.		
Película	Altura (nm)	Distancia (mm)
PANI-HCl	156.2	0.87
PANI-CSA	273.4	1.19

En la tabla 4.7, se observa la comparación de nuestras películas donde se nota que nuestra película dopada con CSA muestra mayor altura, esto a consecuencia del anión dopante.

4.8 Pruebas ópticas.

Ya caracterizadas nuestras películas delgadas de PANI y corroborado que se llevó a cabo la formación de nuestro polímero además de su dopado, éstas se probaron como elemento sensor de gases a diferentes concentraciones. Para cada prueba óptica, se toma de la película depositada sobre el sustrato de vidrio (porta objetos) una unidad de aproximadamente un 1cm por lado, ésta se coloca dentro de la cámara de gases del sistema de puente óptico nulo para ser expuesta al flujo de gas a sensar.

Las pruebas que se realizan dentro del sistema óptico se llevan a cabo con la finalidad de poder observar la respuesta de las películas a la presencia de gases como NH_3 y CO_2 , a diferentes concentraciones. Cada prueba óptica tiene una duración de 4500 segundos (75 minutos), donde los primeros 900 segundos (15 minutos) se utilizan tanto para estabilizar el equipo, así como para introducir una referencia que sea el punto de comparación para saber que tanto adsorbe nuestra película, los siguientes 1800 segundos (30 minutos) son para introducir el gas NH_3 o CO_2 y los últimos 1800 segundos más (30 minutos) es para pasar el gas N_2 , esto para desorber el gas NH_3 de la película por medio de arrastre, además de desorber algún exceso que se encuentre adherido sobre la cámara de gases. Después se hace un registro de cada prueba, se calcula el tiempo de respuesta, además de hacer el cálculo de la linealidad de las películas. A continuación en la figura 4.15 se muestra un diagrama de flujo para mostrar brevemente como se lleva a cabo cada prueba dentro del sistema óptico.

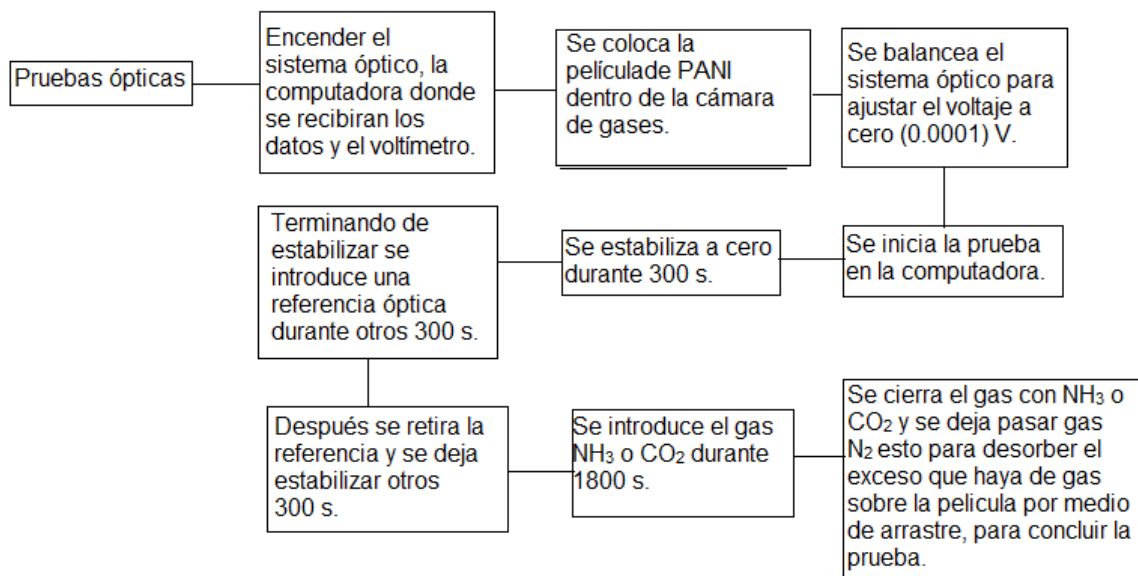


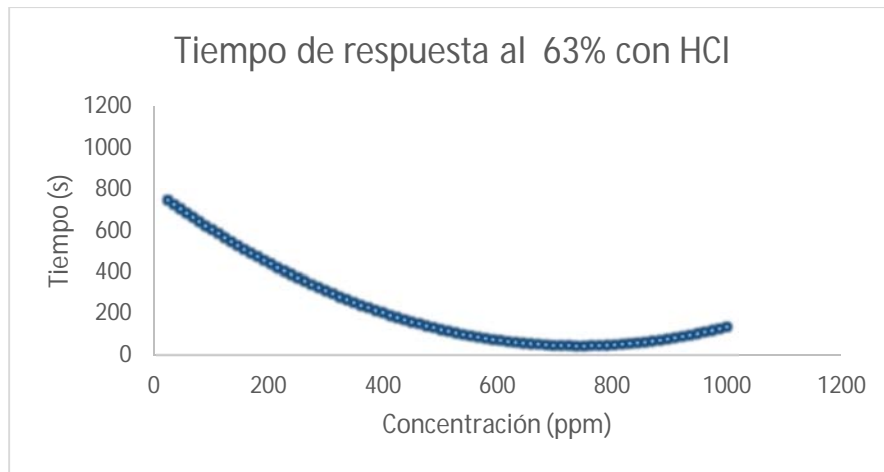
Figura 4.15. Diagrama de Flujo de las pruebas de PANI en el sistema óptico de puente nulo.

4.8.1 Tiempo de respuesta.

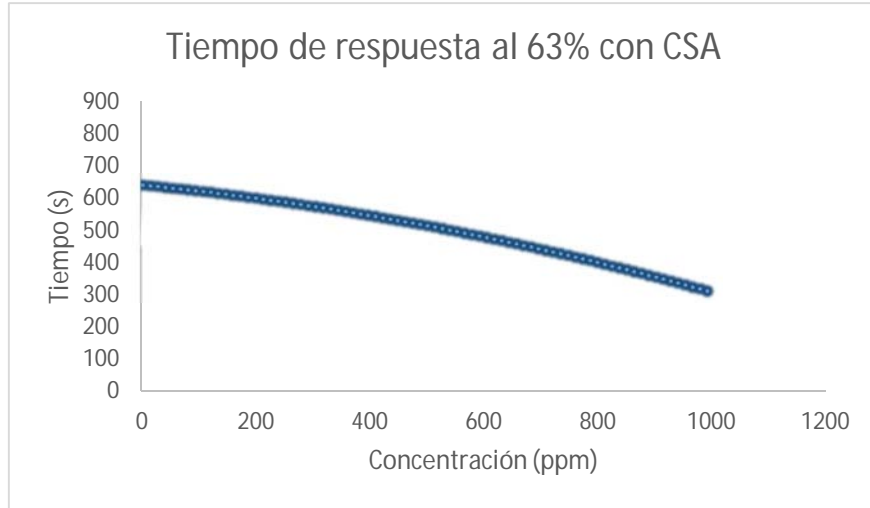
Una vez acabadas todas las pruebas se realiza el gráfico de voltaje en función del tiempo, con él se determina para cada una de las concentraciones el tiempo en que se alcanza el 63% del cambio máximo de voltaje para la adsorción de cada uno de los gases a trabajar. Para determinarlo se considera el voltaje máximo (V) de cada una de las curvas, se considera el 100%, se calcula 0.63 V, valor que corresponde al 63% y se busca en la gráfica el tiempo al cual se alcanzó dicho voltaje.

Tabla 4.8. Tiempo de Respuesta de Películas PANI al pasar gas NH₃.

Tiempo de respuesta al 63%.			
PANI-CSA		PANI-HCl	
Concentración	Tiempo(s)	Concentración	Tiempo (s)
2	457	25	1111
5	606	50	500
10	740	100	337
25	487	300	411
50	814	500	143
100	739	1000	129
300	681		
500	367		
1000	337		
Promedio	580.888889	Promedio	438.5



a)



b)

Figura 4.16. Tiempo de respuesta al 63% de las películas de PANI a) HCl y b) CSA al pasar NH₃.

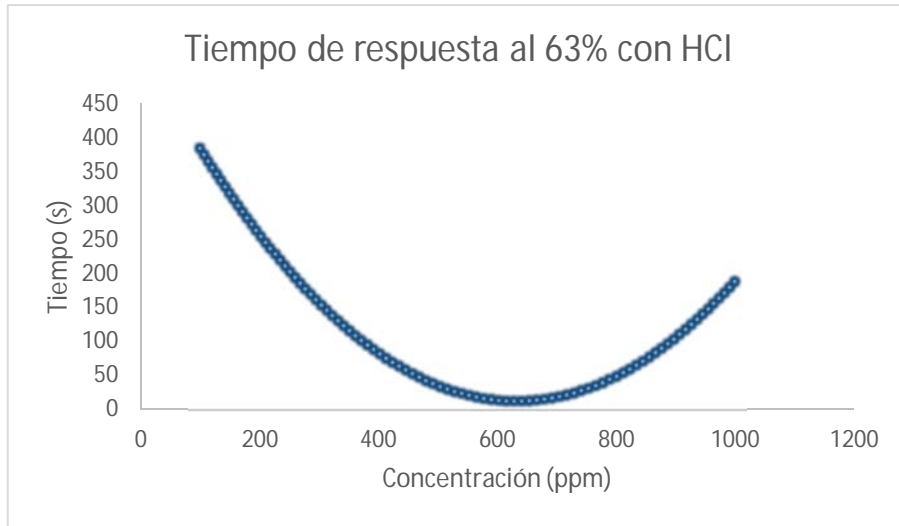
En la tabla 4.8 se muestran los tiempos de respuesta para cada película, este se considera como el tiempo obtenido de las concentraciones y es un estimado del tiempo en el que se recibe una respuesta para cualquier valor dentro del intervalo de medición.

Para la película de PANI-HCl el gráfico nos muestra como a concentraciones altas, el tiempo de respuesta es constante en la detección de gas amoníaco.

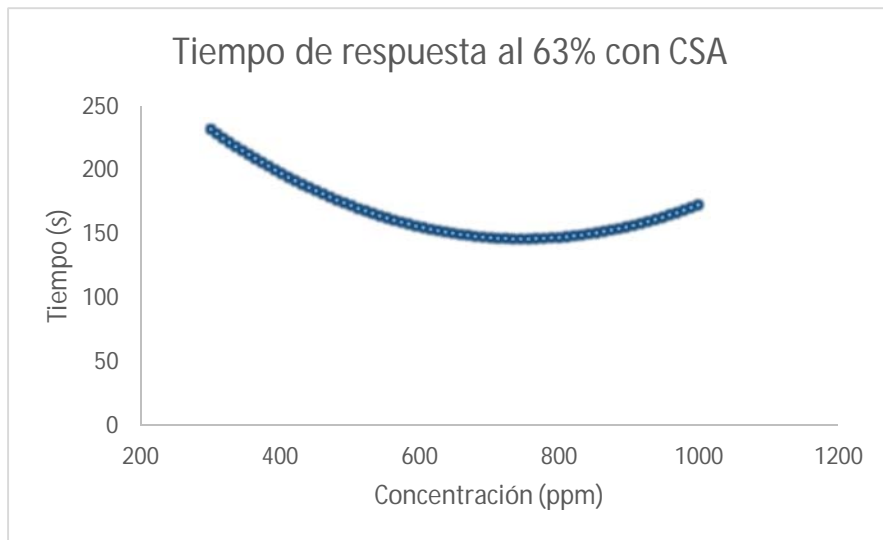
Con respecto a las películas de PANI-CSA, en el sensado con gas amoníaco, el tiempo de respuesta va disminuyendo conforme va uno aumentando de concentración, con esto podemos decir que la película de PANI-CSA tiene mayor sensibilidad al gas amoníaco a concentraciones altas.

Tabla 4.9. Tiempo de Respuesta de Películas PANI al pasar gas CO₂.

Tiempo de respuesta al 63%.			
PANI-CSA		PANI-HCl	
Concentración	Tiempo(s)	Concentración	Tiempo(s)
300	232	100	396
500	173	300	131
1000	174	500	55
		1000	189
Promedio	193	Promedio	192.75



a)



b)

Figura 4.17. Tiempo de respuesta al 63% de las películas de PANI a) HCl y b) CSA al pasar CO₂.

En el caso de las películas de PANI-CSA y PANI-HCl expuestas al gas CO₂ las dos muestran un comportamiento parecido, si observamos la gráfica de tiempo de respuesta vemos como estas son constantes a altas concentraciones, figura 4.17.

4.8.2 Linealidad.

La linealidad de cada película nos indica la respuesta que está dando el equipo y nos ayuda a conocer que película se muestra como mejor elemento sensor para el sistema óptico de puente nulo.

Para determinar la linealidad se consideran los voltajes normalizados pues cada uno de ellos muestra el valor más alto obtenido de las curvas de adsorción de las pruebas ópticas para cada concentración.

Para las películas de PANI-HCl y PANI-CSA expuestas al gas NH₃ se muestra los datos de voltajes normalizados en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Linealidad de las películas de PANI expuestas al gas NH₃.

PANI-CSA		PANI-HCl	
Concentración	Voltaje máx.	Concentración	Voltaje máx.
2	0.10274	25	0.023
5	0.14209	50	0.0462
10	0.15994119	100	0.0884
25	0.18108	300	0.2441
50	0.11290713	500	0.3831
100	0.25855	1000	0.6482
300	0.48771576		
500	0.80807978		
1000	1.12361079		

La figura 4.18 muestra la linealidad que tienen las películas de PANI dopada con HCl y CSA expuesta con amoníaco, además muestra el valor del coeficiente de determinación R² para cada una de ellas y que se representa en la tabla 4.11.

Si comparamos las dos, la película de PANI-HCl muestra mejor linealidad con respecto a la película de PANI-CSA, pero aun así las dos lineales, esto demuestra que las dos películas tienen una buena adsorción al gas amoníaco a distintas concentraciones lo cual las favorece para ser utilizadas como elemento sensor en el sistema óptico de puente nulo.

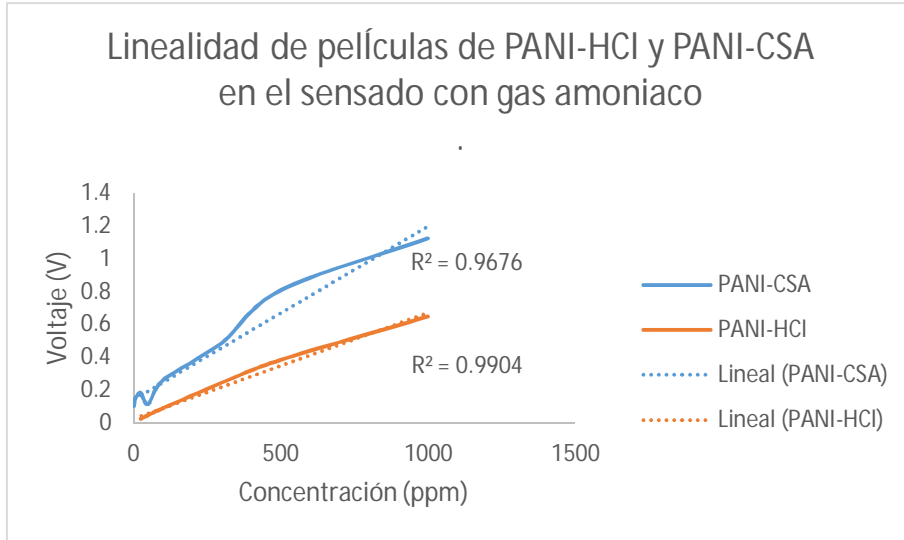


Figura 4.18. Gráfica de linealidad de películas de PANI-HCl y PANI-CSA sensadas con gas NH_3 , Voltaje contra Concentración.

Tabla 4.11. Coeficiente de determinación de las películas PANI expuestas con NH_3 .

Comparación de la linealidad de las películas PANI (R^2).	
HCl	CSA
0.9904	0.9676

Para las películas de PANI-HCl y PANI-CSA expuestas al gas CO_2 se muestra los datos de voltajes normalizados en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Linealidad de las películas de PANI expuestas a CO_2 .

PANI-CSA		PANI-HCl	
Concentración	Voltaje máx.	Concentración	Voltaje máx.
300	0.0684	100	0.05608
500	0.2509	300	0.12592
1000	0.3134	500	0.14453
		1000	0.17739

La figura 4.19 muestra la linealidad que tienen las películas de PANI dopadas con HCl y CSA expuestas al dióxido de carbono, así como también se muestra el valor del coeficiente de determinación R^2 en la tabla 4.13.

Para las dos películas de PANI dopadas, vemos que muestran bajo coeficiente de determinación y por lo tanto poca linealidad, pero aun así muestran adsorción de CO_2 a concentraciones por arriba de 100 ppm y nos indica que pueden ser utilizadas como elemento sensor en el sistema óptico de puente nulo.

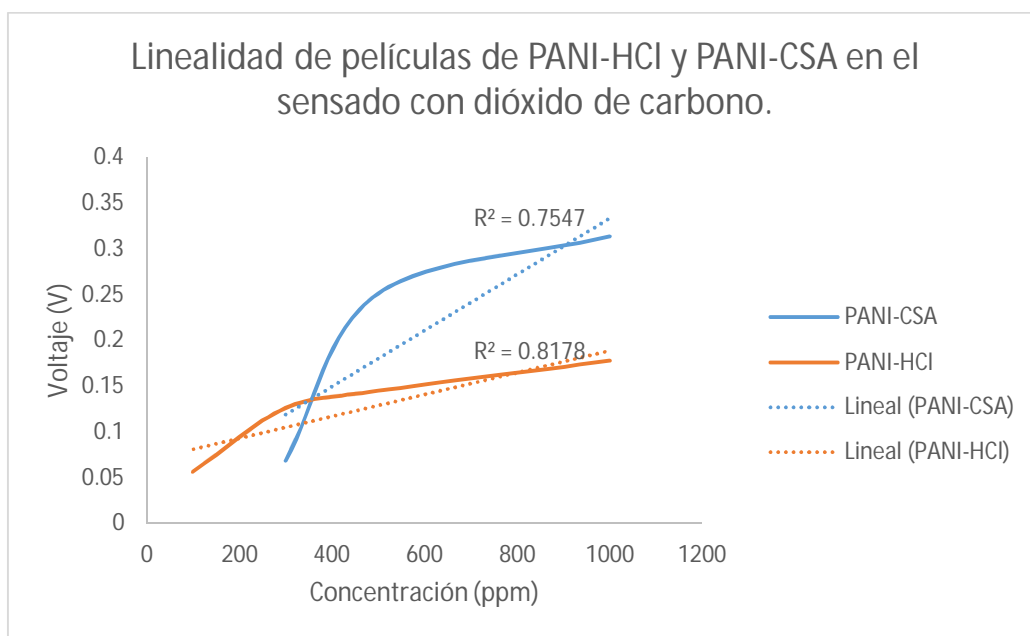


Figura 4.19. Gráfica de linealidad de películas de PANI-HCl y PANI-CSA sensadas con gas CO_2 , Voltaje contra Concentración.

Tabla 4.13. Coeficiente de determinación de las películas de PANI expuestas a CO_2 .

Comparación de la linealidad de las películas PANI (R^2).	
HCl	CSA
0.8178	0.7547

4.8.3 Transmitancia óptica.

En este apartado se muestra los resultados ya normalizados obtenidos de las pruebas realizadas a las películas de PANI-HCl y PANI-CSA en el sistema óptico de puente óptico nulo, y que nos servirán de comparación para poder determinar cuál de las películas se comporta mejor como elemento sensor.

Las pruebas se hacen con gas amoniaco a diferentes concentraciones que van desde 1000 a 5 ppm y con gas dióxido de carbono con concentraciones que van desde 1000 a 100 ppm.

En la figura 4.20, se muestra el comportamiento de la película de PANI-HCl expuesta a diferentes concentraciones de amoniaco, se observa inicialmente la adsorción a 1000 ppm que da una señal muy grande, si se compara la diferencia de voltaje es grande con respecto a la señal de 500 ppm, de allí se observa que el comportamiento para adsorber de la película empieza a descender conforme se va cambiando la concentración de gas, siendo la última concentración que alcanza a detectar la película de PANI-HCl 50 ppm.

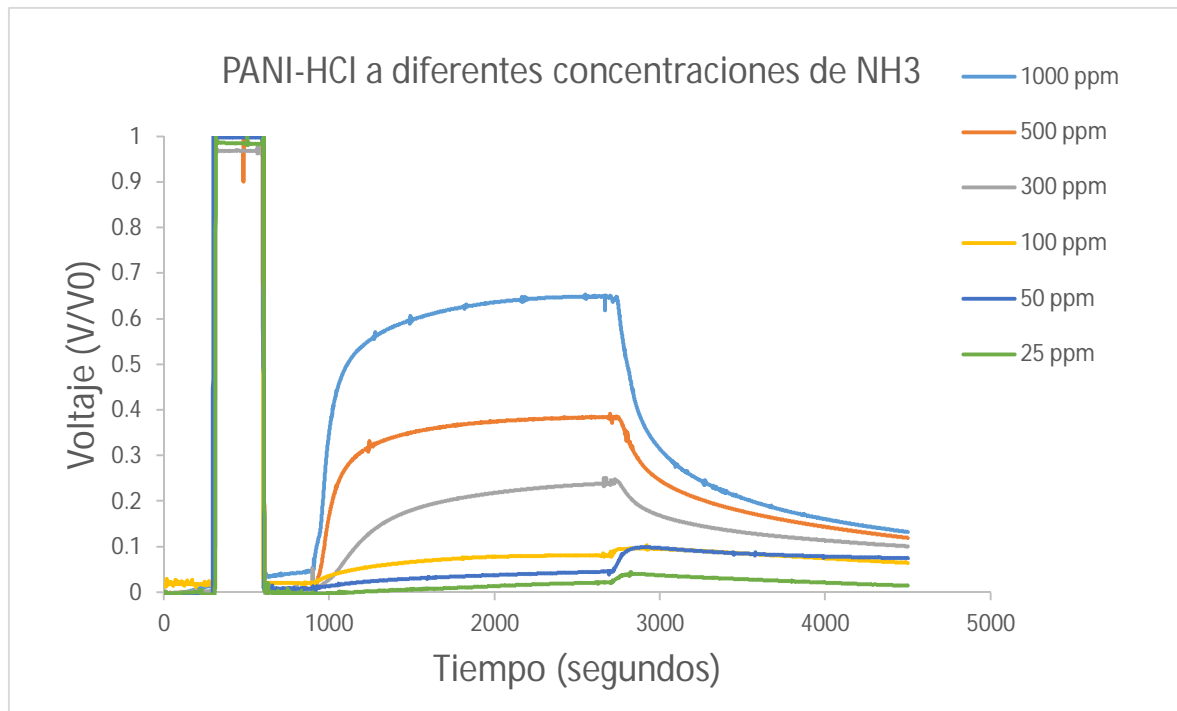


Figura 4.20. Gráfica normalizada a diferentes concentraciones de gas NH₃ de PANI-HCl.

Si comparamos la película de PANI-HCl con la película de PANI-CSA en el sentido de gas amoníaco, ésta sigue mostrando un comportamiento descendente conforme se disminuye la concentración de gas. En el caso de las películas de PANI-CSA se obtiene una mejor respuesta a la hora de sensar con el gas ya que se obtiene una señal de mayor voltaje que es en 1000 ppm y una más baja de concentración que se logró detectar a 2 ppm, por ello los resultados se separan en dos, una con las más altas concentraciones que la película pudo detectar y que se muestran en la figura 4.21 a) y otra con las menores concentraciones figura 4.21 b).

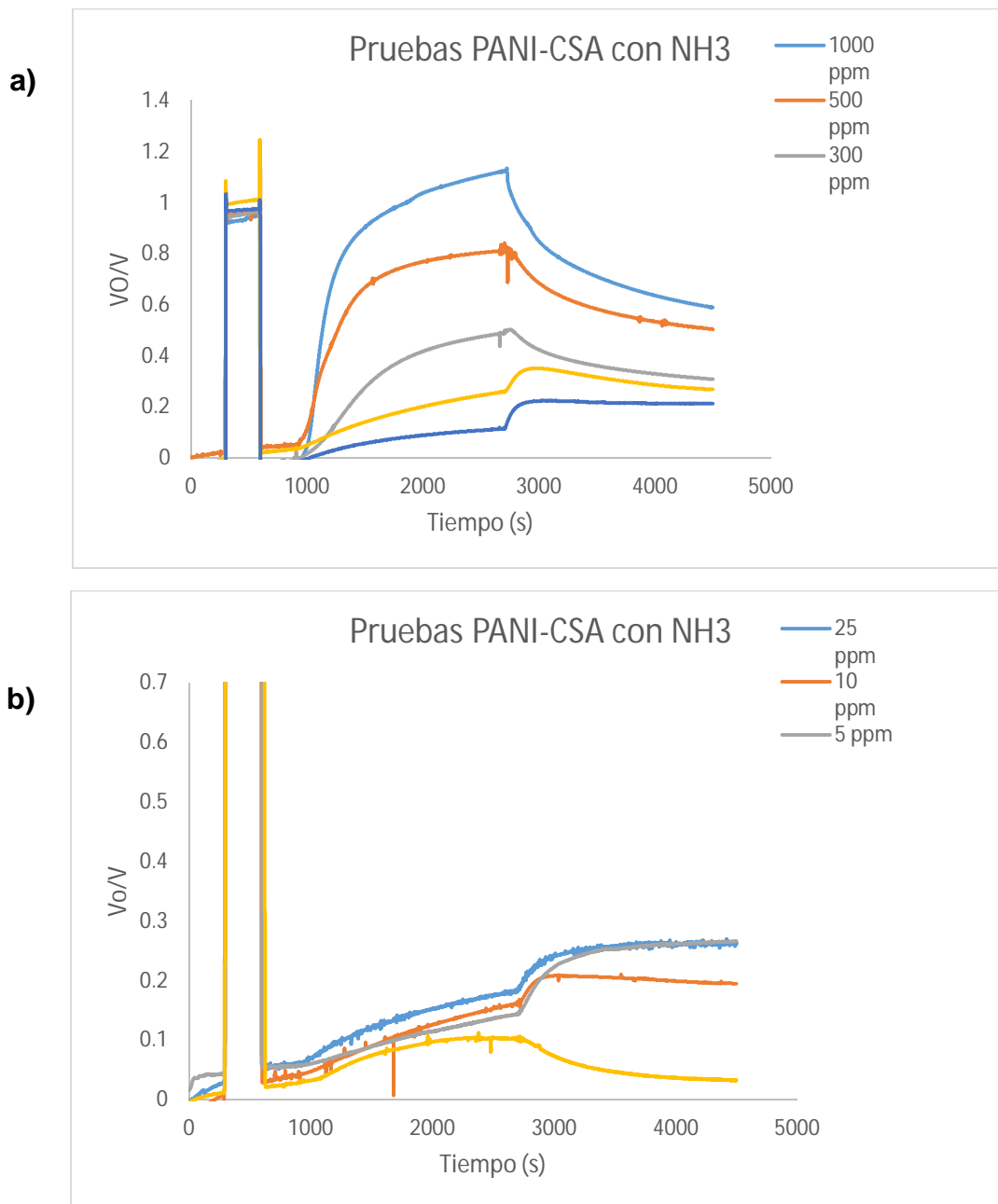


Figura 4.21. Gráficas normalizadas a diferentes concentraciones de gas NH₃ de PANI-CSA.

La figura 4.22, muestra los resultados obtenidos al sensar la película de PANI-HCl con CO₂, en comparación con el gas amoniaco, las señales no son tan pronunciadas, es por ello que las concentraciones que se pudieron detectar son de 1000 a 100 ppm con dicha película. Si comparamos ahora los resultados obtenidos al sensar la película de PANI-CSA, para este caso sólo se logra detectar de 1000 a 300 ppm como se muestra en la figura 4.23, por ello podemos decir que las dos muestras son aceptables a la hora de detectar dióxido de carbono.

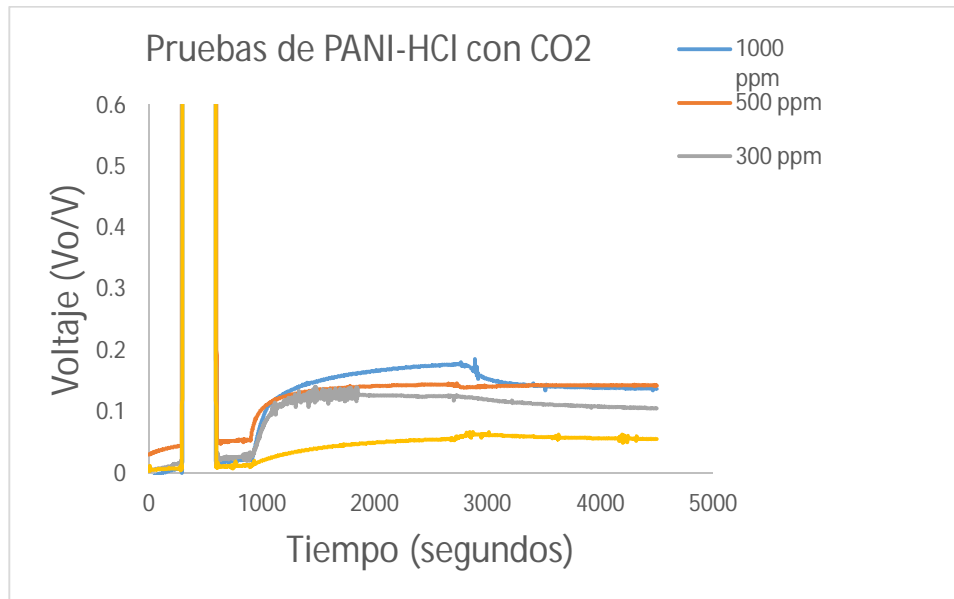


Figura 4.22. Gráfica normalizada a diferentes concentraciones de gas CO₂ de PANI-HCl.

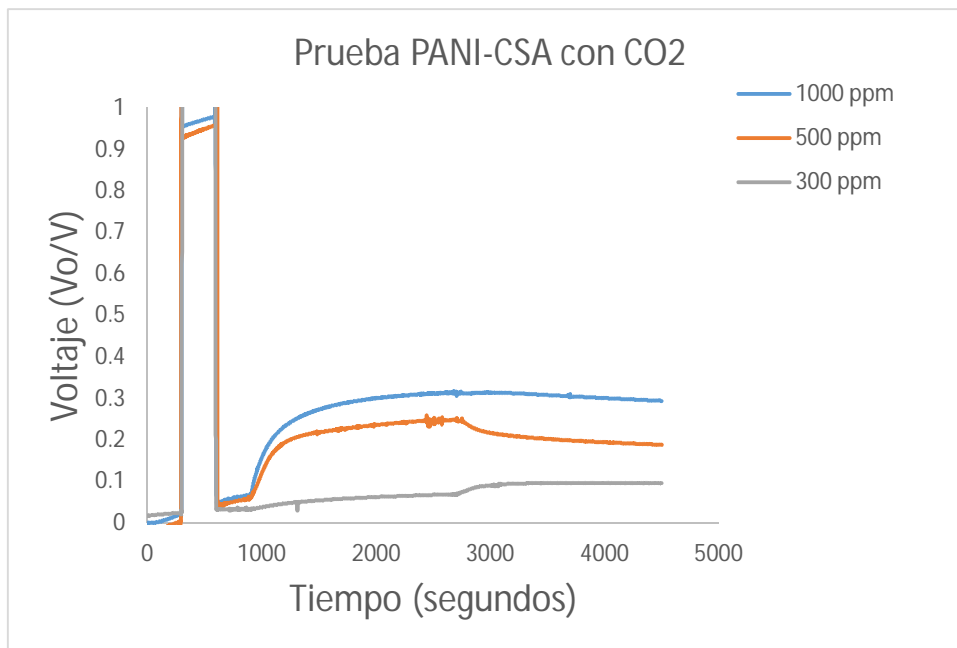


Figura 4.23. Gráfica normalizada a diferentes concentraciones de gas CO₂ de PANI-CSA.

En trabajos posteriores (Elizalde, 2008), se observó que la referencia representa un cambio de transmitancia del 5%.

En la figura 4.21 se representan las señales de voltaje obtenidas de la detección de gas amoniaco con la película de PANI-HCl en un rango de 25 - 1000 ppm, el cual representa sólo un cambio del 0.1 - 3.15 % de transmitancia.

Para la película de PANI-CSA en la detección de gas amoniaco la señal de voltaje se encuentra en un rango de 2-1000 ppm, figura 4.21, este representa un cambio del 0.4 - 5.67 % de transmitancia, mostrando ser más sensible a la detección de dicho gas dentro del equipo óptico de puente nulo.

Cuando se lleva a cabo la detección de dióxido de carbono en el equipo de puente óptico nulo, se observa que las películas de PANI-HCl tiene una señal de voltaje entre 100 - 1000 ppm dando un cambio del 0.30 - 0.85 % de transmitancia, figura 4.22. En el caso de las películas de PANI-CSA, figura 4.23, ésta sólo muestra una señal de voltaje entre 300 - 1000 ppm, que da un cambio de transmitancia del 0.34 - 1.55%. Ambas películas pueden ser usadas como elemento sensor debido a que lo reportado en la bibliografía acerca de la intoxicación por dióxido de carbono es por arriba de 1000 ppm.

Conclusiones.

- Mediante el proceso de síntesis química oxidativa se logró obtener películas delgadas de polianilina dopadas con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico, sobre un sustrato de vidrio.
- Por medio de técnicas espectroscópicas (IR, U-Vis, Rayos X y Raman), se caracterizó cada película, encontrando la presencia de CSA y HCl como agentes dopantes.
- Las características morfológicas de la película de PANI-CSA presentan una superficie más uniforme en comparación con la película de PANI-HCl, ya que el agente sulfonante hace un reajuste en la morfología de las películas de polianilina haciendo que tenga una mejor adsorción al ser usada como elemento sensor en la detección del gas amoníaco a diferentes concentraciones. Para la detección del dióxido de carbono esto no afecta ya que las dos películas muestran poca sensibilidad en su detección.
- Mediante la técnica espectroscopia de UV-Vis se pudo observar los cambios en la superficie de las películas de PANI dopadas con HCl y CSA, al adsorber cada una los gases. Así como también el comportamiento de la desorción de cada película con el paso de los días en el medio ambiente.
- Al probar como elemento sensor de gas amoníaco las películas delgadas de PANI dopadas con CSA y HCl, muestran ser más sensible las películas de PANI-CSA en un intervalo de 2 - 1000 ppm con un cambio de transmitancia óptica de 0.4 - 5.67 %, mientras que para la película de PANI-HCl el intervalo de detección es de 25 - 1000 ppm y la transmitancia del 0.1 - 3.15 %.
- Para la detección de dióxido de carbono con las películas delgadas de PANI dopadas con HCl y CSA sólo se pudo detectar a una concentración por arriba de 100 ppm, donde observamos que las películas de PANI-HCl son sensibles a la detección de este gas en un intervalo de 100 - 1000 ppm con un cambio de transmitancia del 0.30 - 0.85 %, en comparación de la película de PANI-CSA donde dan señal entre 300 – 1000 ppm y un cambio de transmitancia del 0.34 - 1.55%.

Bibliografía

Angelopoulos, M., & Furman, B. K. 1998. U.S. Patent No. 5,804,100. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Arenas, M. C., Sánchez, G., Nicho, M. E., Elizalde-Torres, J., & Castaño, V. M. 2012. Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N, N, dimethylformamide media. *Applied Physics A*, 106(4), 901-908.

Argueta Diaz V. Trejo Valdez M., García Valenzuela A, 2000. "dc and ac optical nulling bridges for sensitive transmittance measurements", *Rev. Sci. Instrum.*, 71(8). Pp.2995-3003.]

Armes, S.P. & Miller, J.F. 1988. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synthetic Metals*, 22(4), 1988, pp.385–393.

Avlyanov, J. K., Josefowicz, J. Y., & MacDiarmid, A. G. 1995. Atomic force microscopy surface morphology studies of 'in situ'deposited polyaniline thin films. *Synthetic metals*, 73(3), 205-208.

Baibarac, M., Baltog, I., Lefrant, S., Mevellec, J. Y., & Chauvet, O. 2003. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes. *Chemistry of Materials*, 15(21), 4149-4156.

Bernard, M. C., de Torresi, S. C., & Hugot-Le Goff, A. 1999. In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline. *Electrochimica Acta*, 44(12), 1989-1997.

Bernard, M. C., Bich, V. T., & Hugot-Le Goff, A. 1999. Resonant Raman identification of the polaronic organization in PANI. *Synthetic metals*, 101(1), 811-812.

Beyer, G. & Steckenbiegler, B. 1993. Improved conductivity of polyaniline by counter-ion-induced processability. *Synthetic Metals*, 60(2), pp.169–170.

Bober, P., Trchová, M., Prokeš, J., Varga, M., & Stejskal, J. 2011. Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids. *Electrochimica Acta*, 56(10), 3580-3585.

Callister, W.D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Reverte, 2002.

Copado, H. J. A. J. Elizalde-Torres 2014. Síntesis y caracterización de películas delgadas de PANI, dopadas con ácido p-toluen sulfónico para detección de gas amoníaco, tesis de licenciatura Facultad de Química, UNAM, México.

Cush, R., Cronin, J. M., Stewart, W. J., Maule, C. H., Molloy, J., & Goddard, N. J. 1993. The resonant mirror: a novel optical biosensor for direct sensing of biomolecular interactions Part I: Principle of operation and associated instrumentation. *Biosensors and Bioelectronics*, 8(7), 347-354.

Chiang, C. K., Gau, S. C., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., MacDiarmid, A. G., & Heeger, A. J. 1978. Polyacetylene,(CH) x: n-type and p-type doping and compensation. *Applied Physics Letters*, 33(1), 18-20.

Chiang, J. C. y Macdiarmid, A. G. 1986, Polyaniline- Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime; *Synthetic Metals*, 93-205.

DeBerry, D.W. 1985, Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. *Journal of The Electrochemical Society*, 132, pp.1022–1026.

Duarte, C.U. P. Difracción de Rayos X por polvos: Sociedad mexicana de cristalografía: Mexico, D.F., 2001.

Elizalde T. J. Detección de gas NO₂ por método de puente óptico nulo de película delgada de polianilina, tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (2008).

Elizalde, J. T., Saniger, J. M., & Hu, H. 2005. Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. *Revista Mexicana de Física*, 51(5), 482-487.

Ferraro, J. R. 2003. *Introductory Raman spectroscopy*. Academic press, Japón.

Gaikwad, P. D., Shirale, D. J., Gade, V. K., Savale, P. A., Kakde, K. P., Kharat, H. J., & Shirsat, M. D. 2006. Potentiometric study of polyaniline film synthesized with various dopants and composite-dopant: A comparative study. *Bulletin of Materials Science*, 29(4), 417-420.

Genies, E.M. & Lapkowski, M. 1987. Electrochemical in situ epr evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 236(1–2), pp.199–208.

Giz, M. J., de Albuquerque Maranhao, S. L., & Torresi, R. M. 2000. AFM morphological study of electropolymerised polyaniline films modified by surfactant and large anions. *Electrochemistry communications*, 2(6), 377-381.

Heeger, A.J. 2001, *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, pp.8475–8491.

Hino, Tetsuo, Takumi Namiki, and Noriyuki Kuramoto, 2006. "Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers." *Synthetic metals* 156.21: 1327-1332.

Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S. 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12, pp.11–20.

Izumi, C. M., Constantino, V. R., Ferreira, A. M. C., & Temperini, M. L. 2006. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synthetic metals*, 156(9), 654-663.

Janata, J., & Josowicz, M. 2003. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature materials*, 2(1), 19-24.

J. Heinze. *Synth Metals*, 1991, pp. 43, 2805.

Kobayashi, T., Yoneyama, H. & Tamura, H. 1984, Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 177(1-2), pp.281-291.

Letheby, H. 1862. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15, pp.161-163.

Macdiarmid, A.G. 1985, "Polyaniline": Interconversion of Metallic and Insulating Forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4), pp.173-180.

MacDiarmid, A.G., Chiang, J. C. 1986, "Polyaniline": Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13, pp.193-205.

MacDiarmid, A.G., 2001. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, 125(1), pp.11-22.

Magnuson, M., Guo, J. H., Butorin, S. M., Agui, A., Sâthe, C., Nordgren, J., & Monkman, A. P. 1999. The electronic structure of polyaniline and doped phases studied by soft X-ray absorption and emission spectroscopies. *The Journal of chemical physics*, 111(10), 4756-4761.

Matsuguchi, M., Io, J., Sugiyama, G., & Sakai, Y. (2002). Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. *Synthetic metals*, 128(1), 15-19.

Mengoli, G. 1981, Anodic synthesis of polyaniline coatings onto fe sheets. *Journal of Applied Polymer Science*, 26, pp.4247-4257.

Mohilner D. M. Adams R. N., Argersinger, W J. 1962. Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 84, pp. 3618-3622.

Monkman, A.P. et al. 1989. Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline. *Synthetic Metals*, 29(1), pp.277-284

Moon Gyu Han, S. S. I, 1999. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyimide blends. *Journal of Applied Polymer Science* 71, 2169 - 2178.

Nakamoto, K. 2006. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons, Ltd.

Nicolas-Debarnot, D. & Poncin-Epaillard, F. 2003, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, 475(1-2), pp.1-15.

Palaniappan, S. & John, A. 2008, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Progress in Polymer Science*, pp.732-758.

Patil, A. O., Ikenoue, Y., Basescu, N., Colaneri, N., Chen, J., Wudl, F., & Heeger, A. J. 1987. Self-doped conducting polymers. *Synthetic metals*, 20(2), 151-159.

Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. 2005. *Fundamentals of diffraction and structural characterization of materials*; Springer: New York.

Ping, Z. 1997. Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(1), pp.121–129.

Pouget, J. P., Jozefowicz, M. E., Epstein, A. E. A., Tang, X., & MacDiarmid, A. G. 1991. X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules*, 24(3), 779-789.

Runge, F.F. 1834, Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation. *Annalen der Physik*, 107, pp.65–78.

Runge, F. F. 1834, Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation. *Annalen der Physik und Chemie*, 108, 328-333.

Sapurina, I., Setjskal, J. 2008. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polym.Int.* 57, 1295-1325.

Scott, J.C. 1980. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons. *Physical Review B*, 28(4), pp.2140–2145.

SKOOG, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; *PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL*, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998), págs. 353-367.

Smith, B. C. 1999. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press.

Stevens, M. P.1990. *Polymer chemistry*. New York: Oxford univ. press.

Stockton, W. B., & Rubner, M. F. 1997. Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*, 30(9), 2717-2725.

Tai, H., Jiang, Y., Xie, G., & Yu, J. 2010. Preparation, characterization and comparative NH₃-sensing characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(7), 605-613.

Travis, A.S., Mauve, 1856. Perkin's purple and where it led. *AATCC Review* 6, 2006, 28-31.

Travis, A.S. 1994, From Manchester to Massachusetts via Mulhouse: The Transatlantic Voyage of Aniline Black. *Technology and Culture*, 35, pp.70–99.

Vazquez V. G., J. Elizalde-Torres, 2009. Escalamiento de un sistema sensor de gases tóxicos basado en películas delgadas de polianilina, tesis de licenciatura Facultad de Química, UNAM, México.

Verma, D., & Dutta, V. 2008. Role of novel microstructure of polyaniline-CSA thin film in ammonia sensing at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 373-376.

Virji, S., Huang, J., Kaner, R. B., & Weiller, B. H. 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. *Nano letters*, 4(3), 491-496.

Wang, Y., & Rubner, M. F. 1992. An investigation of the conductivity stability of acid-doped polyanilines. *Synthetic metals*, 47(3), 255-266.

Willard, H. H., Merrit Jr., L. L., Dean, J. A. 1984. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Cia Editorial Continental, S. A. de C. V.: México.

Willstatter, R. Moore, C. W. 1907. Uber Anilinschwarz. I. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 40, 2665-2689.

Yin, W., & Ruckenstein, E. 2000. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid. *Synthetic metals*, 108(1), 39-46.

Infra, Hoja de datos de seguridad (HDS) dióxido de carbono- CO₂ (GAS LICUADO) [http://www.infra.com.mx/wp-content/uploads/2013/09/dioxido_carbono.pdf]. (Acceso septiembre 2015).

Praxair, Hoja de seguridad de productos praxair, (2001). [<http://www.praxair.com.mx/~media/North%20America/Mexico/Documents/Safety%20Data%20Sheets/Mezcla%20de%20Amoniaco%20y%20Nitrogeno%20HDS%20P180140%202001.pdf>]. (Acceso septiembre 2015).