



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**“CARACTERIZACIÓN DE AMONIÓMETRO USANDO PELÍCULAS PANI”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**ROBERTO CARLOS SÁNCHEZ CABAÑAS**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DRA. JOSEFINA ELIZALDE TORRES**

**ASESOR DE TESIS:**

**DR. MARIO FRANCISCO GONZÁLEZ CARDEL**



**CIUDAD DE MÉXICO A 1 MARZO DEL 2022**



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: I.Q. Arturo E. Méndez Gutiérrez**

**Vocal: Dra. Josefina Elizalde Torres**

**Secretario: I.Q. Consuelo Matías Garduño**

**1° suplente: M. en I. Ricardo Mendoza Vizcaya**

**2° suplente: Dr. Mario Francisco González Cardel**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología  
(Laboratorio de sensores optoquímicos en polímeros conductores).**

**Asesor del tema:**

\_\_\_\_\_  
**Dra. Josefina Elizalde Torres**

**Supervisor técnico:**

\_\_\_\_\_  
**Dr. Mario Francisco González Cardel**

**Sustentante:**

\_\_\_\_\_  
**Roberto Carlos Sánchez Cabañas**

## AGRADECIMIENTOS.

Mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y a sus dependencias, la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza e Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología por brindarme la oportunidad de estudiar una carrera universitaria y apoyarme con todo el equipo y material necesario para realizar esta investigación.

Mi gratitud y amor a mis padres, hermanos, abuelos y amigos por apoyarme para lograr esta meta personal en mi vida.

Toda mi agradecimiento y cariño a la Dra. Josefina Elizalde Torres y al Dr. Mario González Cardel, por todas las enseñanzas que brindaron durante estos años.

Mi agradecimiento al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) y al Laboratorio de Ingeniería de Precisión Metrología, así como a Dr. José Ocotlán Flores Flores, Dra. Selene Rubí Islas Sánchez y M. Sergio Padilla Olvera, por la capacitación y la ayuda en la realización de las técnicas de Infrarrojo, Raman e interferometría.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE105718.

**AGRADECIMIENTOS.**

*“El camino de la ciencia es la mejor opción para ser una persona libre”.*

## ÍNDICE.

Índice de figuras.....	VII
Índice de tablas y gráficas.....	IX
Nomenclatura.....	X
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.</b>	
1.1. Introducción.....	1
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.</b>	
2.1. Contaminación del aire.....	3
2.2. Efecto Invernadero.....	4
2.3. Amoníaco.....	5
2.4. Normatividad.....	7
2.5. Polímeros.....	8
2.6. Polianilina (PANI).....	9
2.7. Métodos de obtención de PANI.....	11
2.7.1. Ruta electroquímica.....	11
2.7.2. Ruta química.....	12
2.8. Mecanismo de polimerización de PANI.....	13
2.9. Dopado de PANI.....	14
2.10. Formación de películas PANI.....	16
2.11. La PANI como sensor de gases contaminantes.....	17
2.12. Técnicas de espectroscopía.....	18

2.13. Ley de Beer.....	19
2.14. Espectroscopía ultravioleta-visible.....	21
2.15. Espectroscopía Infrarrojo.....	22
2.16. Espectroscopía Raman.....	23
2.17. Difracción de Rayos X.....	24
2.18. Interferometría.....	26
2.19. Ruido.....	27

### **CAPÍTULO III. DEFINICIÓN DEL PROYECTO**

3.1. Planteamiento del problema.....	28
3.2. Hipótesis.....	28
3.3. Objetivo general.....	29
3.4. Objetivos específicos.....	29

### **CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

4.1. Amoniómetro.....	30
4.2. Características del Amoniómetro.....	31
4.3. Operación del Amoniómetro.....	32
4.4. Obtención del elemento sensor del Amoniómetro.....	33
4.4.1. Obtención de las películas PANI utilizando HCl.....	34
4.4.2. Obtención de las películas PANI utilizando TSA.....	34
4.4.3. Almacenamiento de las películas PANI.....	35
4.4.4. Sal de esmeraldina.....	35
4.4.5. Dimensiones del elemento sensor.....	36

4. 5. Caracterización del elemento sensor.....	37
4.6. Sistema óptico.....	38
4.6.1 Características y operación del sistema óptico.....	39
4.7. Pruebas con Amoniómetro.....	40
<b>CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	
5.1. UV-visible para las películas PANI dopadas con HCl.....	42
5.2. UV-visible para las películas PANI dopadas con TSA.....	43
5.3. Tiempo de vida en almacén del elemento sensor.....	44
5.4. Espectro infrarrojo de la PANI-HCl.....	45
5.5. Espectro infrarrojo de la PANI-TSA.....	46
5.6. Espectroscopía RAMAN de la PANI-HCl.....	47
5.7. Espectro RAMAN de la PANI-TSA .....	48
5.8. Difractogramas PANI-HCl y PANI-TSA.....	49
5.9. Interferometría óptica.....	50
5.10. Modelos matemáticos para el Amoniómetro.....	51
5.11. Tiempo de respuesta.....	53
<b>CONCLUSIÓN.....</b>	<b>54</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>55</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Molécula de amoníaco.....	5
Figura 2. Principales aplicaciones del amoníaco.....	6
Figura 3. Segmentos y-aril-amina y 1-y-quinona-imina .....	9
Figura 4. Estados de oxidación de PANI.....	10
Figura 5. Obtención de PANI.....	11
Figura 6. Reacción química de la PANI.....	12
Figura 7. Formación del radical sulfato.....	13
Figura 8. A) Formación del radical catión anilina. B) Resonancia .....	13
Figura 9. Formación del dímero y el polímero de PANI.....	14
Figura 10. Mecanismo de dopaje con HCl.....	15
Figura 11. Métodos para la formación de las películas de PANI.....	16
Figura 12. Sensibilidad de la PANI dopada.....	17
Figura 13. Regiones del espectro electromagnético.....	18
Figura 14. A) Perdidas por reflexión y dispersión. B) Explicación de la ley de Beer..	19
Figura 15. Absorción de un fotón.....	21
Figura 16. Movimientos vibracionales.....	22
Figura 17. Efecto Raman.....	23
Figura 18. Difracción de R-X por un cristal.....	25
Figura 19. Experimento doble rendija.....	26
Figura 20. Amoniómetro.....	30

Figura 21. Diagrama electrónico del Amoniómetro.....	31
Figura 22. Operación del Amoniómetro.....	32
Figura 23. a) Destilación de anilina y b) Deposito químico.....	33
Figura 24. Películas PANI en bolsas de plástico.....	35
Figura 25. Molienda de la sal de esmeraldina.....	35
Figura 26. Dimensiones del elemento sensor.....	36
Figura 27. Película PANI colocada en el portamuestras del Amoniómetro.....	36
Figura 28. Interferómetro Fizeau.....	37
Figura 29. Diagrama del sistema óptico.....	38
Figura 30. Cámara de gases del Sistema Óptico.....	39
Figura 31. Ecuación para determinar la altura del escalón .....	49

## ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICAS.

Gráfica 1. Enfermedades provocadas por la contaminación del aire interior.....	3
Tabla 1. Concentraciones permisibles de contaminantes en el aire por la OMS.....	7
Tabla 2. Límites permisibles de exposición a NH <sub>3</sub> por la OSHA.....	8
Tabla 3. Conductividad de los estados de oxidación de la PANI. ....	9
Gráfica 2. Espectros UV-visible para la PANI-HCl-Vidrio-1,2 y3 horas.....	41
Gráficas 3. Espectros UV-visible para la PANI-TSA-Vidrio-1, 2 y 3 horas.....	42
Gráfica 4. Espectros UV-visible de la película PANI-HCl-2 horas en 8 semanas.....	43
Gráfica 5. Espectro infrarrojo de la PANI-HCl.....	44
Gráfica 6. Espectro infrarrojo de PANI-TSA.....	45
Gráfica 7. Espectro Raman de PANI-HCl.....	46
Gráfica 9. Espectro Raman de PANI-TSA.....	47
Gráfica 9. Difractograma de la PANI-HCl.....	48
Gráfica 10. Difractograma de la PANI-TSA.....	48
Tabla 4. Espesores de las películas de PANI sobre sustratos de vidrio y policarbonato en función del tiempo.....	49
Gráfica 11. Cambio de voltaje en función de la concentración de NH <sub>3</sub> para películas de PANI-HCl.....	50
Gráfica 12. Cambio de voltaje en función de la concentración de NH <sub>3</sub> para películas de PANI-TSA.....	51
Figura 13. Voltaje en función del tiempo para película de PANI-HCl.....	52
Figura 14. Voltaje en función del tiempo para película de PANI-TSA.....	52

**NOMENCLATURA.**

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
PANI	Polianilina.
HCl	Ácido clorhídrico.
TSA	Ácido p-toluenosulfónico.
OMS	Organización Mundial de la Salud.
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno.
PM <sub>10</sub>	Partícula con diámetro menor o igual a 10 micrómetros.
PM <sub>2.5</sub>	Partícula con diámetro menor o igual a 2.5 micrómetros.
NOM	Norma Oficial Mexicana.
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
COFEPRIS	Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios.
OSHA	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional.
DRX	Difracción de rayos X.
ppm	Partes por millón.
IR	Infrarrojo.
V	Volts.
nm	Nanómetros.
NH <sub>3</sub>	Amoníaco.
TWA	Promedio ponderado en el tiempo.
STEL	Límite de exposición a corto plazo.
GEI	Gases de efecto invernadero.
SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.

# INTRODUCCIÓN. CAPÍTULO I.

## 1.1. INTRODUCCIÓN.

La contaminación atmosférica que enfrentan la tierra se debe a la presencia de gases como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>, estos se producen de forma natural o por actividades humanas. Una de las industrias que más contamina es la de fertilizantes, la cual emite grandes cantidades de amoníaco a la atmosfera. Cabe recalcar que el amoníaco es causante de forma indirecta del efecto invernadero.

El 14 mayo del 2019 la Comisión Ambiental de la Megalópolis (CAME) y el gobierno de la Ciudad de México comunicaron por medios locales la activación de la contingencia ambiental y el cierre de actividades durante una semana debido al aumento de contaminantes en el aire. Aunque se tomaron medidas de mitigación como prohibir la circulación de autos y las actividades al aire libre, no se mencionó los posibles efectos que traería la exposición prolongada a estos contaminantes o si las personas estaban seguras en sus casas, ya que también se tenía contacto con el aire contaminado.

En México la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) a través del Instituto de Ecología y Cambio Climático (INECC) son los encargados del registro, medición y control de los agentes contaminantes en el aire, para esto creo el Sistema de Cálculo de Indicadores de Calidad del Aire (SCICA) y posteriormente en el 2002 el Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire (SINAICA), que se encarga de recolectar la información de los diferentes centros de control ubicados en la república mexicana. SINAICA inició operaciones en 2016 y está vigente hasta el día de hoy. En la Ciudad de México la institución encargada del monitoreo de contaminantes atmosféricos es la secretaria de Medio Ambiente local, a través de Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT).

Para comunicar a la población sobre el grado de contaminación en las metrópolis como la Ciudad de México se utiliza el índice metropolitano de la calidad del aire IMECA, aunque en este trabajo es preferible el manejo en partes por millón o milgranos por metro cúbico para fines prácticos.

La contaminación del aire es un riesgo inminente para la salud de los seres humanos, ya que es el causante de enfermedades como el cáncer de pulmón, el asma, la neumonía, la bronquitis, etc. Cuando mejor es la calidad del aire estas enfermedades tienden a reducirse de forma considerable.

Los diferentes problemas de salud causados por los contaminantes atmosféricos llevan a la necesidad de crear e innovar en nuevos dispositivos de bajo costo, que sean capaces de monitorear en todo momento los contaminantes presentes en el aire, y así evitar los posibles efectos que puedan tener sobre la salud humana. Estos dispositivos se pueden utilizar para medir diferentes parámetros en las grandes metrópolis o como dispositivo de seguridad en las plantas industriales, donde se manejen gases que puedan provocar riesgos a la salud de los empleados. Hoy en día existen una gran variedad de sensores en el mercado, estos pueden medir temperatura, presión, humedad, gases de efecto invernadero, partículas, etc., pero cuentan con desventajas como: alto costo, gran tamaño, una mala precisión y son de difícil manejo.

El propósito principal de este trabajo es describir y probar el funcionamiento del prototipo de instrumento llamado Amoniómetro, el cual utiliza como elemento sensor películas de PANI, para medir concentraciones 20, 30 y 50 ppm de gas amoníaco. El Amoniómetro cuenta con una cubierta de plástico, un circuito electrónico, una tarjeta de ARDUINO-UNO, una pantalla, un botón de calibración, un botón de encendido, una pila, un porta muestras y un elemento sensor. El elemento sensor utilizado son películas de polianilina, las cuales se obtuvieron por el método de inmersión química y se caracterizaron por las técnicas RAMAN, IR, difracción R-X, UV-visible e interferometría.

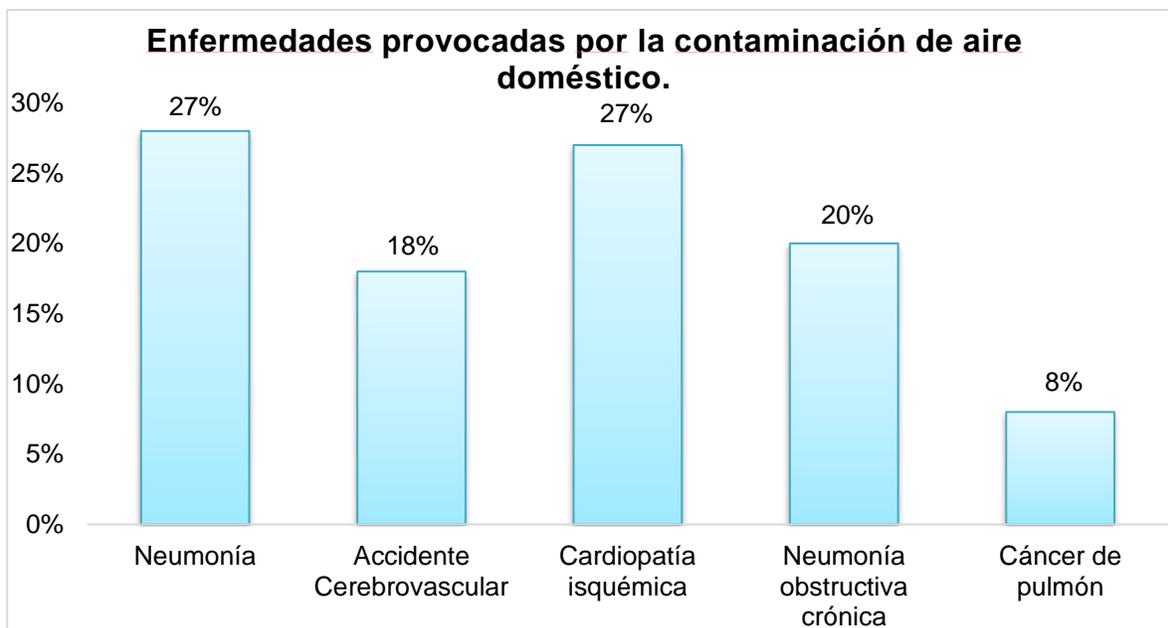
Por otra parte, se obtuvieron modelos matemáticos que relacionan la concentración del gas amoníaco con el cambio de voltaje obtenido por el cambio transmitancia de las películas de PANI. Los modelos se introdujeron en la tarjeta de ARDUINO-UNO del Amoniómetro, para que nos arrojarán una señal digital de la concentración de gas amoníaco a la que se encontraba presente la película de PANI.

# MARCO TEÓRICO. CAPÍTULO II.

## 2.1. CONTAMINACIÓN DEL AIRE.

La contaminación ambiental es la alteración nociva de las condiciones normales del medio, provocada por agentes químicos y físicos. El aire es uno de los medios más afectados, debido a que la mayoría de los procesos industriales y actividades humanas provocan desechos en estado gaseoso.

La OMS mencionó que las estimaciones del 2016 muestran que la contaminación atmosférica en ciudades y zonas rurales del todo el mundo causa la muerte prematura de 4.2 millones de personas cada año. En 2019, el 99% de la población mundial vivía en lugares donde no se respetaban las directrices de la OMS sobre la calidad del aire. En año 2013 el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer de la OMS determinó que el aire exterior contaminado está relacionado con la creciente incidencia de cáncer pulmón, de vías urinarias y de vejiga. El aire interior contaminado también causa enfermedades, ver gráfico 1.



Gráfica 1. Enfermedades provocadas por la contaminación del aire interior  
(Elaboración propia, datos de la OMS, 2021).

## 2.2. EFECTO INVERNADERO.

El calentamiento global ha generado una gran preocupación para toda la humanidad, este fenómeno es el incremento de la temperatura de la atmósfera terrestre asociado en parte a la emisión de gases de efecto invernadero, esto provoca el derretimiento de los polos árticos, variaciones en el clima y alteraciones en las formas de vida en el planeta. Para entender que es el efecto invernadero, se debe comprender como funciona un invernadero común, este es un lugar cubierto con un material traslúcido que permite la entrada de los rayos UV provenientes del sol, pero que impide la salida de los rayos infrarrojo, lo que permite mantener un clima deseado para el crecimiento de las plantas. El efecto invernadero sigue el mismo mecanismo sólo que ahora el material traslucido es sustituido por gas que absorbe el calor en la superficie de la tierra, algunos de los gases que contribuyen en gran medida al efecto invernadero son el vapor de agua,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  (Chang y Goldsby, 2017).

Sin embargo, existen otros gases como el amoníaco que de manera indirecta contribuyen al efecto invernadero, ya que pueden ayudar a la formación de óxidos de nitrógeno. Por ejemplo, en los sistemas agrícolas los fertilizantes naturales y sintéticos son fuentes importantes de  $\text{NO}_2$ , esto se debe a la volatilización de  $\text{NH}_3$  y emisión de  $\text{NO}$  a través de la nitrificación después de aplicar fertilizante, una gran parte de estos compuestos emitidos se convierten en  $\text{NO}_2$  (Mosier, 1998).

En 2019 la OMS menciona que durante los últimos 30 años cada década ha sido más cálida que cualquier década precedente desde 1850. Así también prevé, que el cambio climático causará anualmente unas 250 000 defunciones adicionales entre 2030 y 2050; 38 000 por exposición de personas ancianas al calor, 48 000 por diarrea, 60 000 por paludismo y 95 000 por desnutrición infantil. Las consecuencias del calentamiento global son alarmantes, y a esto hay que adicionar las variaciones en el clima de forma dramática como sequías, huracanes de mayor magnitud y nevadas extremas, etc.

### 2.3. AMONÍACO.

La primera persona en obtener  $\text{NH}_3$  sintético fue Dobereiner en 1823, el cual hizo reaccionar hidrógeno y aire en presencia de un catalizador de óxido de platino, cuando hay deficiencia de oxígeno, el hidrogeno sobrante reacciona con nitrógeno para formar amoníaco (Ahumada, 1994).

El gas amoníaco es incoloro, tiene un olor intenso desagradable, fuerte y penetrante. La molécula  $\text{NH}_3$  cuenta con tres hidrógenos unidos a un nitrógeno, formando un tetraedro con ángulo de  $107.8^\circ$ , ver figura 1. El gas de amoníaco anhidro es más ligero que el aire y se elevará en aire seco. Sin embargo, debido a la afinidad del amoníaco por el agua, reacciona con la humedad del aire y puede permanecer cerca del suelo, por lo que es peligroso (OSHA, 2019). Este gas es sumamente irritante y es soluble en sustancias como agua, alcohol y éter, además se licua fácilmente por presión, puede llegar a ser tóxico y corrosivo, ataca principalmente a metales como cobre, plata, zinc y aleaciones, aunque es muy estable a temperatura ambiente.

El amoníaco no es un veneno y la exposición repetida a él no produce efectos crónicos en el cuerpo humano. Sin embargo, incluso en pequeñas concentraciones en el aire puede ser extremadamente irritante para los ojos, la garganta y las vías respiratorias (OSHA, 2019).

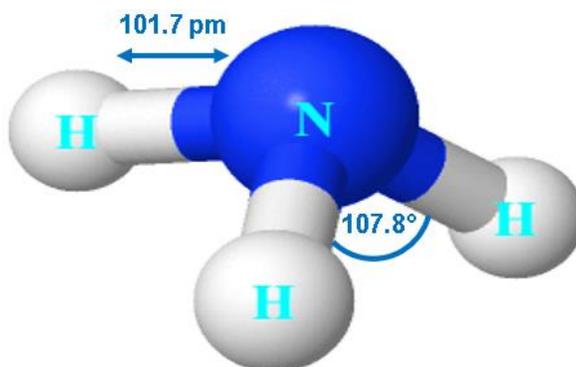


Figura 1. Molécula de amoníaco (elaboración propia, 2020).

Las fuentes principales de emisión de amoníaco provienen de la agricultura, ganadería e industria (observar anexo 3, 6 y 7), siendo la primera de estas la que más cantidad emite a la atmósfera. En la parte industrial el amoniaco tiene diferentes usos, por ejemplo, en la industria farmacéutica se utiliza como agente de proceso para la fabricación de medicamentos y en la industria química es la materia prima para la fabricación de desinfectantes y productos de limpieza. “En industria alimentaria el amoniaco es indispensable, ya que este es la materia prima principal para producir fertilizantes, como: nitrato de amonio, fosfato de amonio y urea, además, se ha encontrado que es la manera más económica de fijar el nitrógeno en la tierra” (Ahumada, 1994).

El NH<sub>3</sub> se obtiene en muchas plantas de proceso por el método de Proceso Haber Bosch a partir de gas natural a través de una reacción catalítica entre el nitrógeno y el hidrógeno, después de esto se obtiene acrilonitrilo, el cual se transforma en diferentes productos para las diferentes industrias de consumo final, ver figura 2.

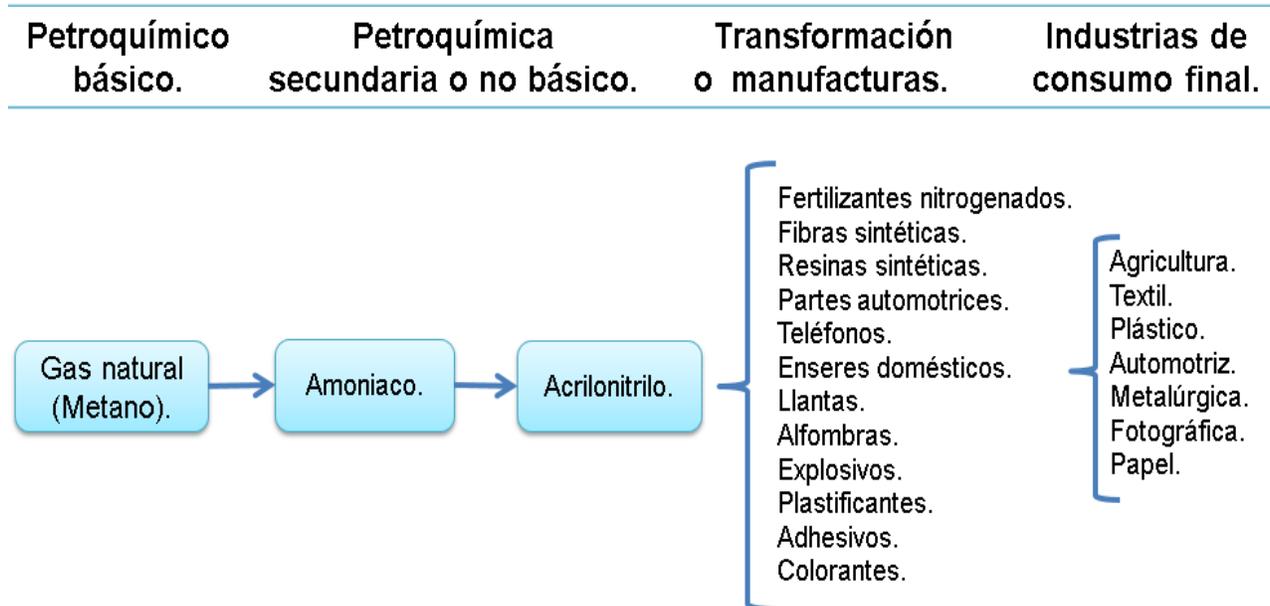


Figura 2. Principales aplicaciones del amoníaco (SEMARNAT, 2019).

## 2.4. NORMATIVIDAD.

En México la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es la institución encargada de regular, monitorear y emitir alertas por la presencia de gases contaminantes, para esto utiliza las Normas Oficiales Mexicanas, ver anexo 1. Para ambientes laborales se utiliza la norma NOM-010-STPS-2014.

La OMS se encarga de estudiar y prevenir los problemas de salud que son provocados por los contaminantes en el aire a nivel mundial, para esto utiliza como indicador las partículas (PM), estas pueden medir sulfatos, nitratos, amoníaco, cloruro de sodio, el hollín, polvos minerales y el agua. Las PM con un diámetro de 10 micrones o menos pueden penetrar y alojarse profundamente dentro de los pulmones, y las de diámetro de 2.5 micrones o menos pueden atravesar la barrera pulmonar y entrar en el sistema sanguíneo por lo que son más dañinas para la salud (OMS, 2019). En la tabla 1 se muestran la concentración permisible de contaminantes en el ambiente para personas en zonas urbanas como en rurales.

Tabla 1. Concentraciones permisibles de contaminantes en el aire por la OMS.

Componentes.	Concentración permisible
Partículas finas PM <sub>2.5</sub>	10 µg/m <sup>3</sup> como media anual.
	25 µg/m <sup>3</sup> de media de 24 horas.
Partículas gruesas PM <sub>10</sub>	20 µg/m <sup>3</sup> como media anual.
	50 µg/m <sup>3</sup> de media de 24 horas.
Ozono (O <sub>3</sub> )	100 µg/m <sup>3</sup> de media en 8 horas.
Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	40 µg/m <sup>3</sup> de media anual.
	200 µg/m <sup>3</sup> de media en 1 hora.
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	20 µg/m <sup>3</sup> media en 24 horas.
	500 µg/m <sup>3</sup> de media en 10 minutos.

Tabla 2. Límites permisibles de exposición a NH<sub>3</sub> por la OSHA.

Tolerancia	Indicador
Límite de exposición a corto plazo (STEL) por 15 minutos.	35 ppm o 20 mg/m <sup>3</sup>
Límite transición: Promedio ponderado en el tiempo (TWA) en un turno de 8 horas.	50 ppm o 34.74 mg/m <sup>3</sup>

En la tabla 2 se muestran límites permisibles de exposición a NH<sub>3</sub> para el ser humano en ambiente laboral emitidos por la Administración de Seguridad y Salud (OSHA), la cual es parte del Departamento de Trabajo de los Estados Unidos, y se encarga de garantizar condiciones seguras y saludables para los trabajadores al proporcionando capacitación, divulgación, etc.

## 2.5. POLÍMEROS.

Los polímeros han existido desde hace mucho tiempo atrás en la naturaleza, algunos de estos son el caucho, la celulosa y el algodón, este último se utilizaba para generar fibras con las cuales se fabricaban una gran variedad de prendas de vestir. La palabra polímero proviene del griego polys (muchos) y meros (segmentos o parte) que quiere decir compuesto de varias partes, este es un compuesto químico natural o sintético, formado por un proceso de polimerización y que consiste principalmente en unidades estructurales repetidas, formando cadenas de gran tamaño a las que también se le conoce como macromoléculas. Los polímeros sintéticos aparecen en el siglo XIX, con la creación del caucho en 1820 por Thomas Handcock. Los primeros polímeros conocidos fueron los homopolímeros, los cuales están constituidos por moléculas o monómeros de la misma naturaleza, como; la bakelita, la celulosa y el caucho. Pero no fue hasta 1915 cuando surgen los copolímeros, los cuales están constituidos con monómeros o unidades repetidas de naturaleza diferente, como lo son el poliestireno, el nylon y polipropileno.

## 2.6. POLIANILINA (PANI).

En el año 2000 los investigadores Heeger, H. Shirakawa y MacDiarmid fueron galardonados con el premio nobel de química por la síntesis de los primeros polímeros conductores los cuales mostraban ventajas como; sensibilidad a temperatura ambiente y una fácil síntesis.

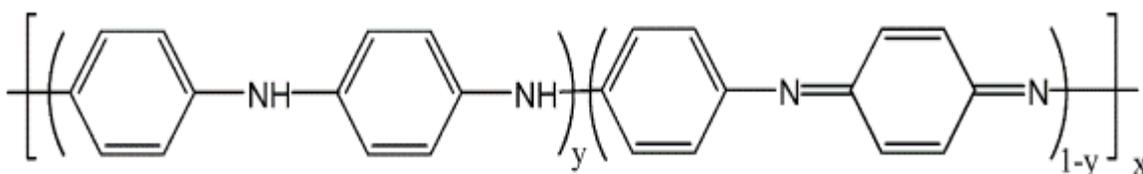


Figura 3. Segmentos y-aril-amina y 1-y-quinona-imina (Debarnot y Epailard, 2003).

Tabla 3. Conductividad de los estados de oxidación de la PANI.

Estado Valor de y	Nombre	Color	Conductividad Scm <sup>-1</sup>
1 (forma reducida)	Base de polileucoemeraldina	Transparente	<10 <sup>-5</sup>
	Base de poliprotoeraldina		<10 <sup>-5</sup>
0.5	Base de polyemeraldina	Azul	<10 <sup>-5</sup>
	Base de polinigranilina		<10 <sup>-5</sup>
0 (forma oxidada)	Base de polipernigranilina	Violeta o purpura	<10 <sup>-5</sup>
	Sal de esmeraldina	Verde	~15

En la actualidad la polianilina o anilina negra o PANI es un polímero muy estudiado por su fácil obtención, su estabilidad y sus amplias aplicaciones en biosensores, administración controlada de fármacos, ingeniería de tejidos, etc. (Balint, Cassidy y Cartmell, 2014). La PANI está compuesta por un segmento aril-amina y otro quinona-amina. En un estado completamente oxidado la mitad de los anillos son de tipo quinoide, si y=0 sólo se tendría fragmentos quinona-amina, ver figura 3.

La PANI tiene una alta conductividad eléctrica en su forma de sal de esmeraldina la cual es de color verde oscuro con una conductividad de 15 S/cm, ver tabla 3, en comparación con los metales es muy pequeña, ya que para estos es de alrededor de 1000 S/cm (Debarnot y Epailard, 2003).

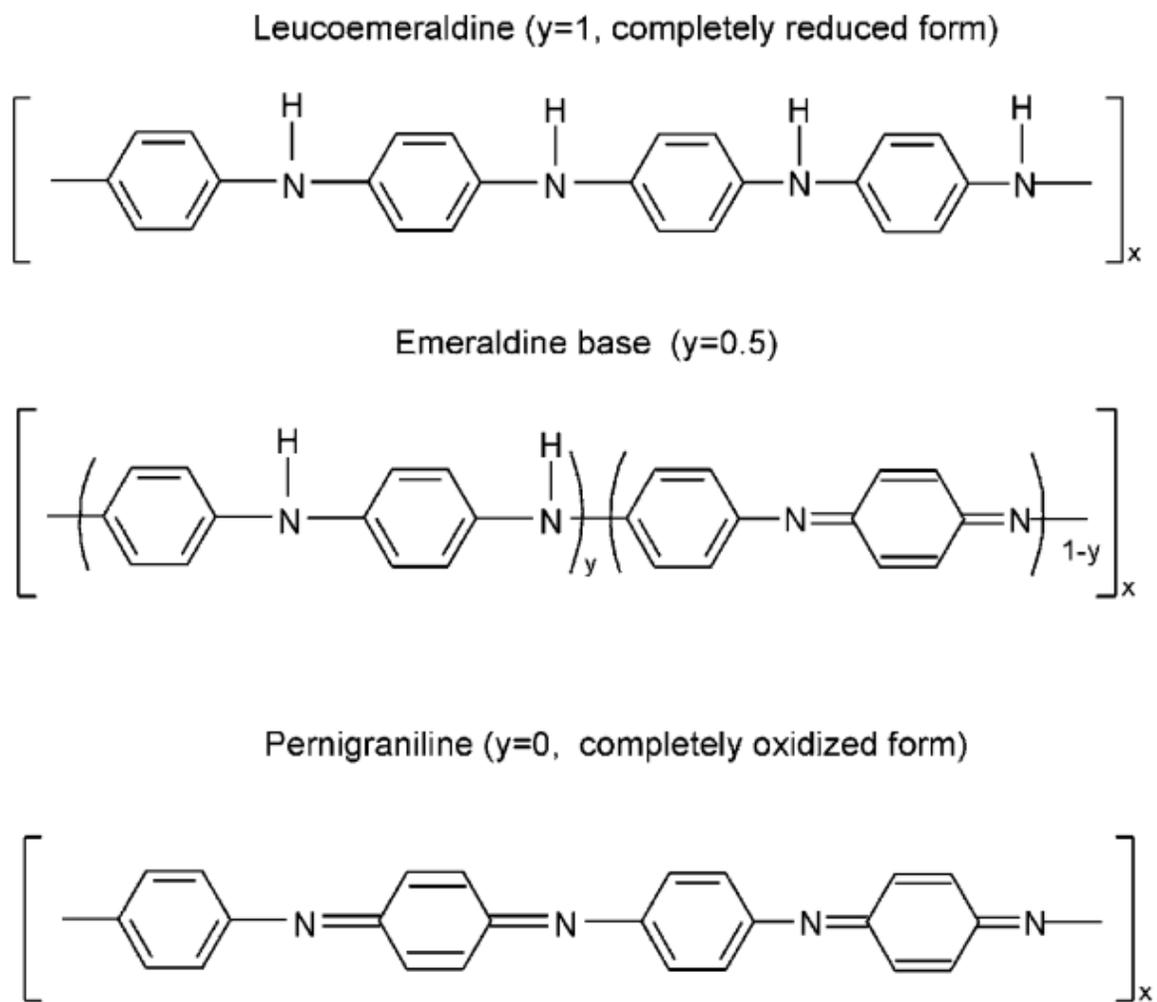


Figura 4. Estados de oxidación de la PANI (Pud, 2003).

La PANI se encuentra en tres estados de oxidación leucoemeraldina, emeraldina base y pernigranilina, en este trabajo se obtiene PANI en su estado completamente oxidado, ya que es más estable, ver figura 4. Otras ventajas que tiene la PANI, es que se pueden preparar una gran variedad de derivados mediante sustitución de los anillos o los átomos de nitrógeno y se puede dopar con un ácido protónico.

## 2.7. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PANI.

Una gran cantidad de métodos se han desarrollado para la obtención de PANI, que van desde los electroquímicos hasta los químicos, ver figura 5, este último es el más utilizado por ser un método más rápido y de bajo costo. Además, se pueden realizar una gran cantidad de variaciones en los reactivos, obteniendo así rendimientos más altos en la síntesis. Se ha demostrado que la PANI se puede sintetizar sobre la superficie de una gran variedad de materiales, como vidrio, policarbonato, etc.

### 2.7.1. RUTA ELECTROQUÍMICA.

Para este proceso se necesita un reactor vessel compuesto de tres electrodos, el electrodo de trabajo donde se depositará el polímero, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia o de calomel. La ruta electroquímica presenta algunas ventajas como el control de dopaje y espesor a través del potencial del electrodo y síntesis simultánea (Debarnot y Epailard, 2003).

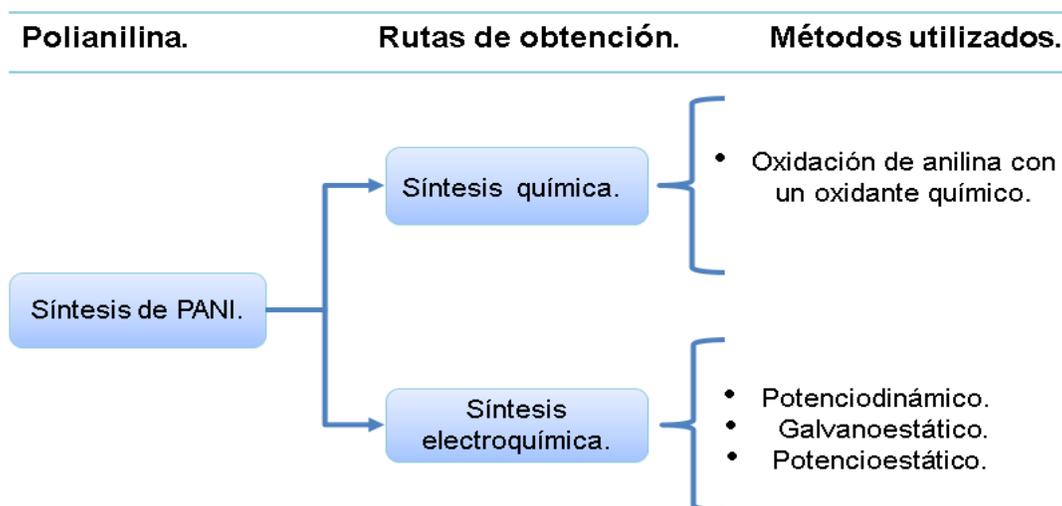


Figura 5. Rutas de obtención de PANI (elaboración propia, datos tomados de Debarnot y Epailard, 2003).

## 2.7.2. RUTA QUÍMICA.

La ruta química requiere de tres reactivos: anilina, un medio ácido, ya sea acuoso u orgánico como puede ser el ácido clorhídrico (HCl), Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o Ácido p-toluenosulfónico (TSA) y un oxidante que puede ser persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ), sulfato de cerio ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) o vanadato de sodio ( $\text{NaVO}_3$ ) (Debarnot y Epailard, 2003).

La síntesis química más popular se lleva cabo a una concentración 1 M en solución acuosa de HCl, anilina (solución ácida de anilina) y como oxidante ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), en una razón oxidante/anilina molar  $\leq 1.15$ . La concentración del monómero varía de  $10^{-2}$  a 1 M. La temperatura va desde 0 a 2 °C (temperatura baja para mayor obtención de PANI) y el tiempo de reacción de 1 a 2 horas. Se obtiene un producto insoluble en solución acuosa, un exceso de agente oxidante, subproductos u oligómeros solubles, ver figura 6 (Debarnot y Epailard, 2003).

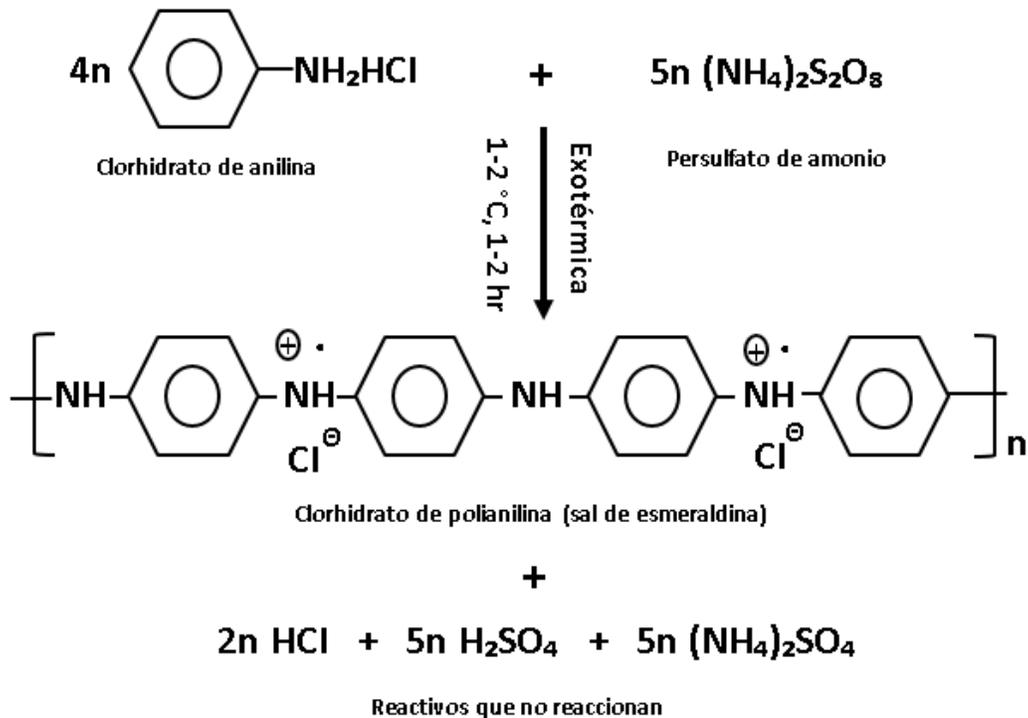


Figura 6. Reacción química de la PANI (Stejskal J. y Gilbert R. G. 2002).

## 2.8. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DE PANI.

El persulfato de amonio es el oxidante, y se disocia en radicales sulfatos, por lo que puede tomar un electrón de la anilina por su alta afinidad electrónica, ver figura 7.

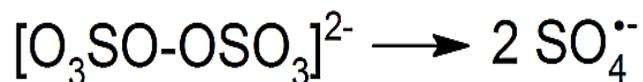
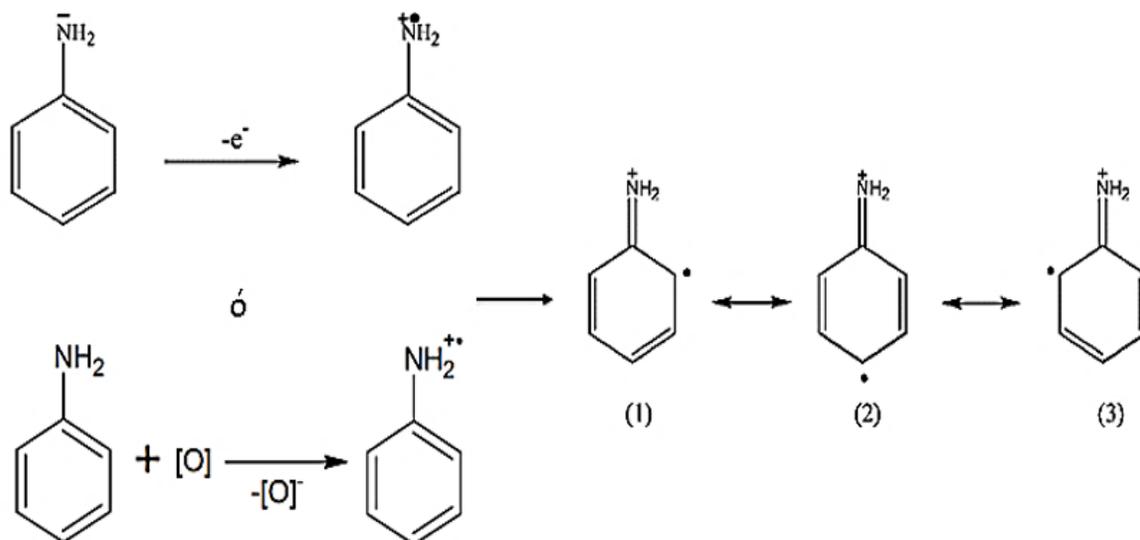


Figura 7. Formación del radical sulfato (Quora, 2020).

El primer caso más probable es la formación del radical catión, por la transferencia de un electrón al agente oxidante del nivel energético 2s del átomo de nitrógeno de la anilina, esta tiene tres formas de resonancia, pero el estado número dos es el más reactivo, esto se debe a su importante efecto inductivo sustituyente y a la ausencia de esfericidad en esta posición, ver figura 8.



A) Formación del radical catión anilina.

B) Resonancia.

Figura 8. A) Formación del radical catión anilina. B) Resonancia (Quora, 2020).

El medio ácido favorece a la reacción entre catión radical y la forma de resonancia p-anilina, formando un dímero. El dímero se oxida y reacciona con otro radical catión, y forma un trímero y esto se vuelve a repetir a hasta formar un polímero, ver figura 9, para ver paso a paso el mecanismo puede consultar el anexo 2.

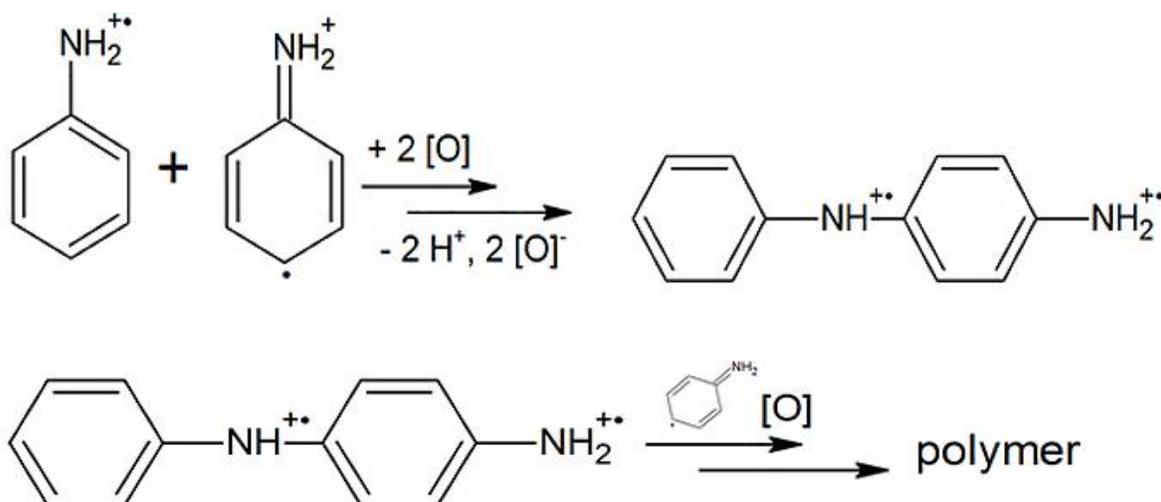


Figura 9. Formación del dímero y el polímero de PANI (Quora, 2020)

## 2.9. DOPADO DE PANI.

Los polímeros conductores pueden existir en dos formas; en forma no conductiva (polímero no dopado) y forma conductiva (polímero dopado). Todos los polímeros orgánicos conductores son aislantes o semiconductores en su forma neutral (no dopado). El proceso por el cual se convierte un polímero neutral a un sistema en el cual en su estructura principal hay una carga  $\pi$  conjugada, es conocido como dopaje. La conductividad eléctrica de un material dopado es 5 a 10 veces más alta que un material no dopado. Se tiene conocimiento que para que la PANI se vuelva conductora debe doparse. El dopado se lleva a cabo por oxidación (molécula aceptora de electrones) o reducción (molécula donadora de electrones), aunque, el dopado por oxidación no es muy común, porque las cargas positivas se encuentran más estabilizadas por la conjugación del anillo aromático.

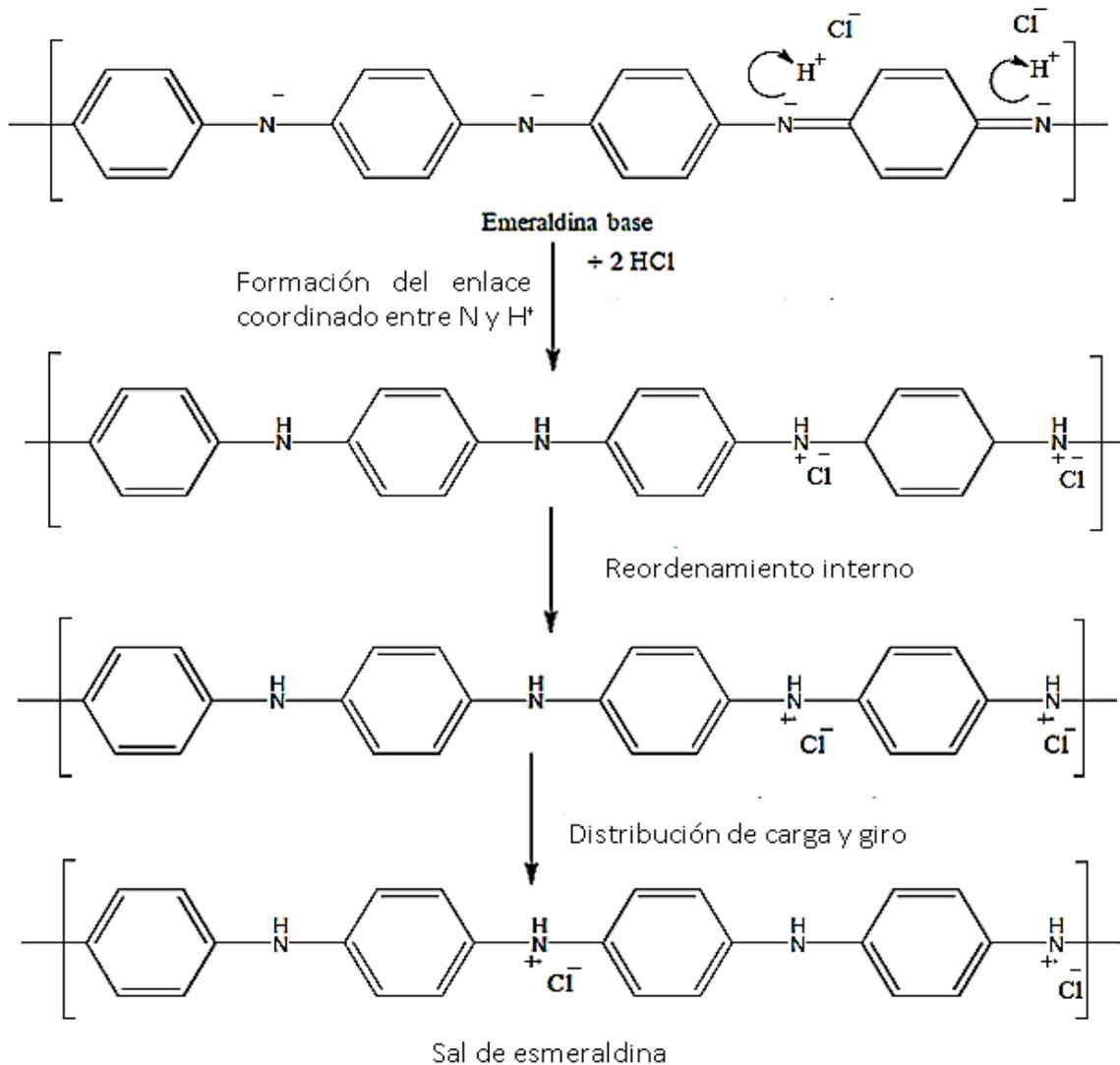


Figura 10. Mecanismo de dopaje con HCl (Debarnot y Epailard, 2003).

Existen dos rutas para que la PANI se vuelva conductor a partir de la oxidación de la base de polileucoemeraldina o por la protonación de la base de polimeraldina. El dopaje con ácido consiste en tratar la esmeraldina base con un ácido fuerte (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que inducen a la protonación de los sitios iminas para dar la sal de poli-emeraldina, ver figura 10, este último compuesto tiene la desventaja de ser muy poco soluble y su conductividad se altera con la humedad y la temperatura (Debarnot y Epailard, 2003).

2.10. FORMACIÓN DE PELÍCULAS PANI.

Existen diferentes métodos para depositar PANI en un sustrato, los más comunes son depósito electroquímico, recubrimiento por centrifugación, por inmersión y goteo, ver figura 11. Algunos de los disolventes en la cual es soluble la polimeraldina base son; N-metil-2-pirrolidona (NMP), meta-cresol y ácido sulfúrico concentrado (Debarnot y Epailard, 2003). Los sustratos utilizados pueden ser variados, el más común es el vidrio. El método que mejor resultados proporciona es el de inmersión, ya que la PANI se adhiere de una forma más uniforme que los demás métodos, además la manipulación del sustrato es de forma sencilla (sólo se sumerge). El depósito electroquímico muestra buenos resultados en la síntesis de la PANI, pero cuenta con más pasos para formación de películas, ya que la PANI queda adherida a un electrodo y se tiene que extraer, lo que conlleva tiempo y mayor manipulación.

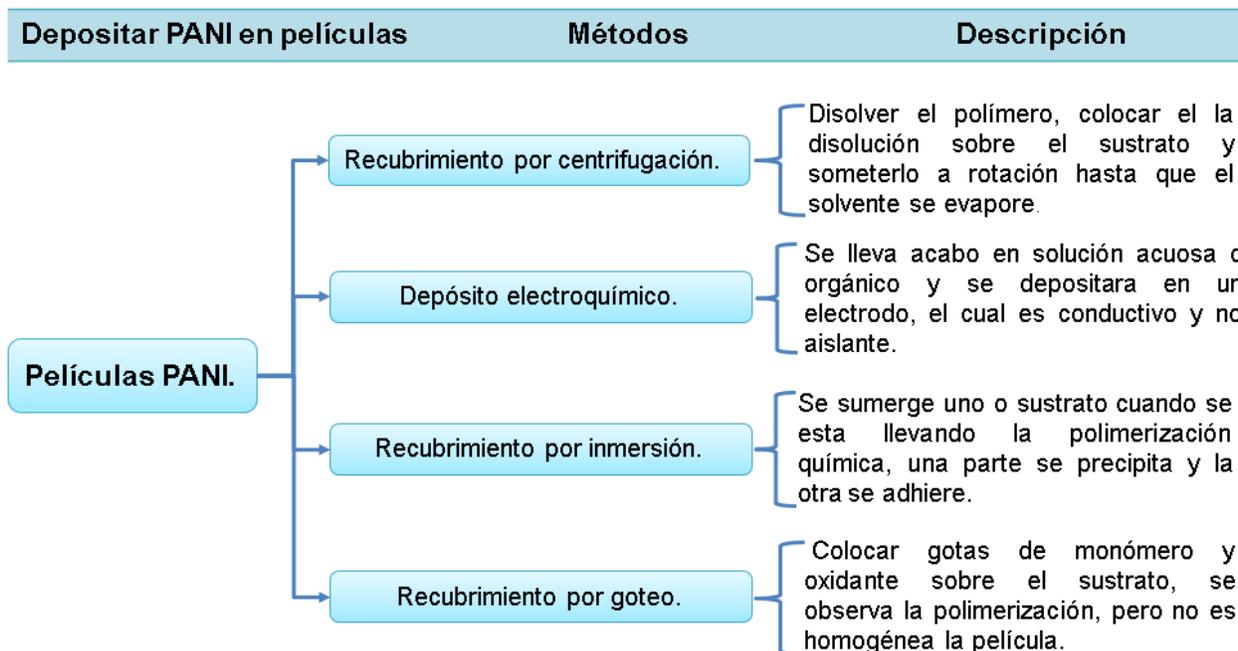


Figura 11. Métodos para la formación de las películas de PANI (elaboración propia, datos de Debarnot y Epailard, 2003).

### 2.11. LA PANI COMO SENSOR DE GASES CONTAMINANTES.

La PANI se ha utilizado como sensor para medir gases contaminantes debido a la gran cantidad de ventajas como; bajo costo de síntesis, sensibilidad a dichos gases, alta conductividad en comparación con otros polímeros, estabilidad a temperatura ambiente y que al aumento de temperatura favorece la desorción de los gases. Las desventajas de la PANI son la sensibilidad a la humedad (lo que favorece la formación de enlaces con el hidrógeno), el envejecimiento natural (se soluciona reactivando la película) y la acumulación irreversible de  $\text{NH}_3$  en la capa sensible (se soluciona calentando a  $104\text{-}107^\circ\text{C}$ ). El  $\text{NH}_3$  es un gas detectado por la PANI, esto se logra por la protonación y desprotonación, a través de un enlace de coordinación con el nitrógeno y el protón del dopante, a su vez puede ser reversible la eliminación del  $\text{NH}_3$  con la volatilización de este por la presencia del aire, ver figura 12 (Debarnot y Epailard, 2003).

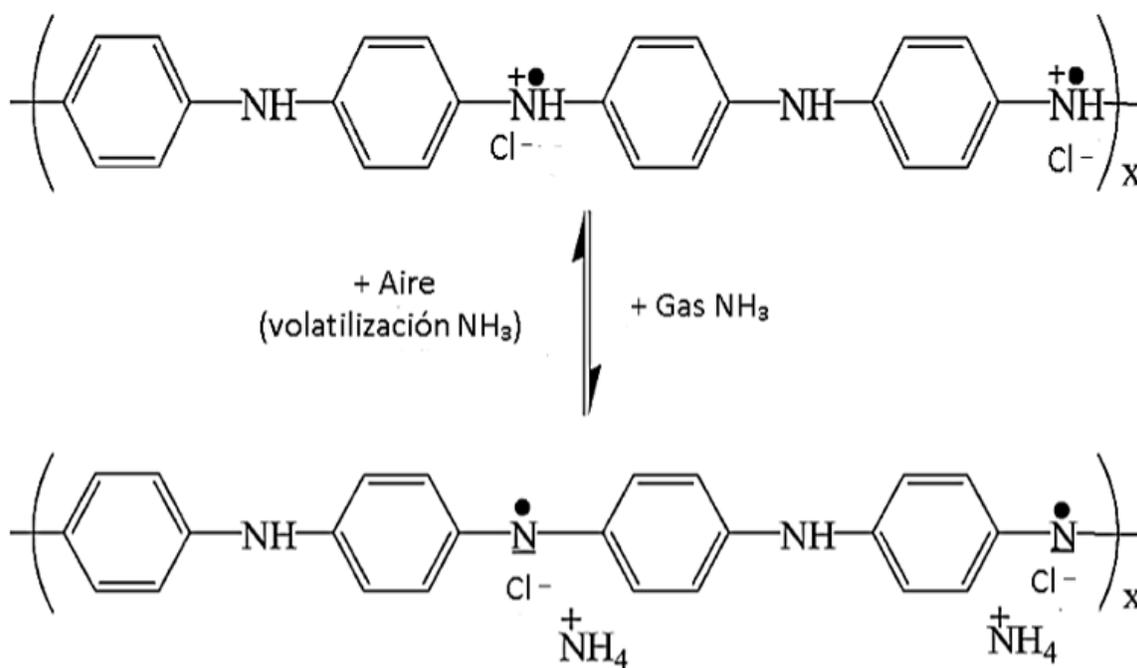


Figura 12. Sensibilidad de la PANI dopada (Debarnot y Epailard, 2003).

## 2.12. ESPECTROSCOPIA.

La espectroscopía es la interacción de varios tipos de radiación con la materia, los métodos más utilizados son los que se basan en la radiación electromagnética, estas técnicas tienen como objetivo principal determinar la estructura de especies moleculares y determinación cualitativa, tanto de sustancias orgánicas como de inorgánicas. Con la ayuda de espectroscopios para las diferentes regiones de la radiación electromagnética se pueden obtener los espectros de sustancias, en los cuales se puede observar información valiosa como: longitud de onda, frecuencia e intensidad de la radiación.

En la figura 13 se muestran las longitudes de onda y frecuencias de las principales regiones espectrales, la región visible es percibida por el ojo humano, es aquí donde se pueden distinguir los colores. Los métodos espectroquímicos (Raman, UV-visible, IR y Difracción de rayos X) utilizan las diferentes regiones del espectro electromagnético, no sólo la región visible.

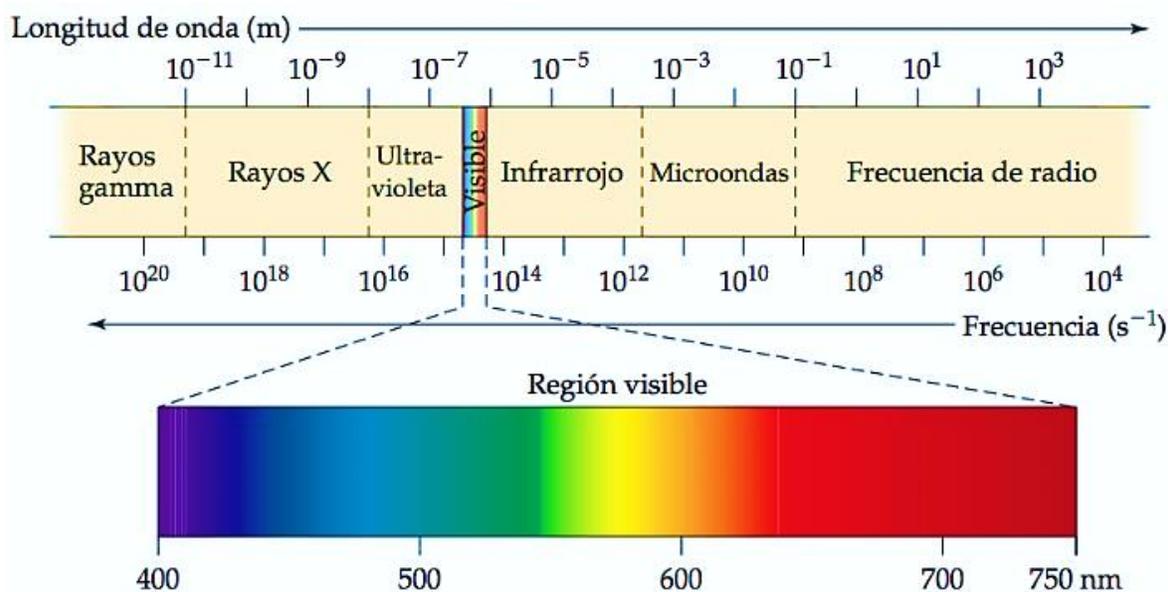


Figura 13. Regiones del espectro electromagnético (L. Brown Theodore, 2014).

## 2.13. LEY DE BEER.

En la figura 14 A) se muestra las pérdidas de energía por la reflexión, ocasionada por los límites que separan los materiales (aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire). En la figura 14 B) un haz de radiación monocromática choca contra superficie de un bloque de material absorbente (sólido, líquido o gas) con una potencia  $P_0$ , atraviesa una longitud  $b$ , que contiene  $n$  átomos o moléculas absorbentes, su potencia  $P$  disminuye por la absorción de las moléculas. Considere una sección transversal con área  $S$ , con espesor infinitesimal  $dx$  y con  $dn$  partículas. Si un fotón alcanza una de estas áreas, de inmediato tendrá lugar la absorción. El área total de la superficie de captura  $ds$ , en relación con el área total es  $dS/S$ , esta representa la probabilidad media de capturar fotones de la sección. La potencia del haz que entra a la sección  $Px$  es proporcional al número de fotones por unidad de área y  $dPx$  es la potencia adsorbida en la sección, el signo menos en la ecuación uno indica que la potencia disminuye al entrar en la sección. Se sabe que  $dS=adn$ , donde "a" es una constante de proporcionalidad llamada sección transversal de captura (Skoot, 2008).

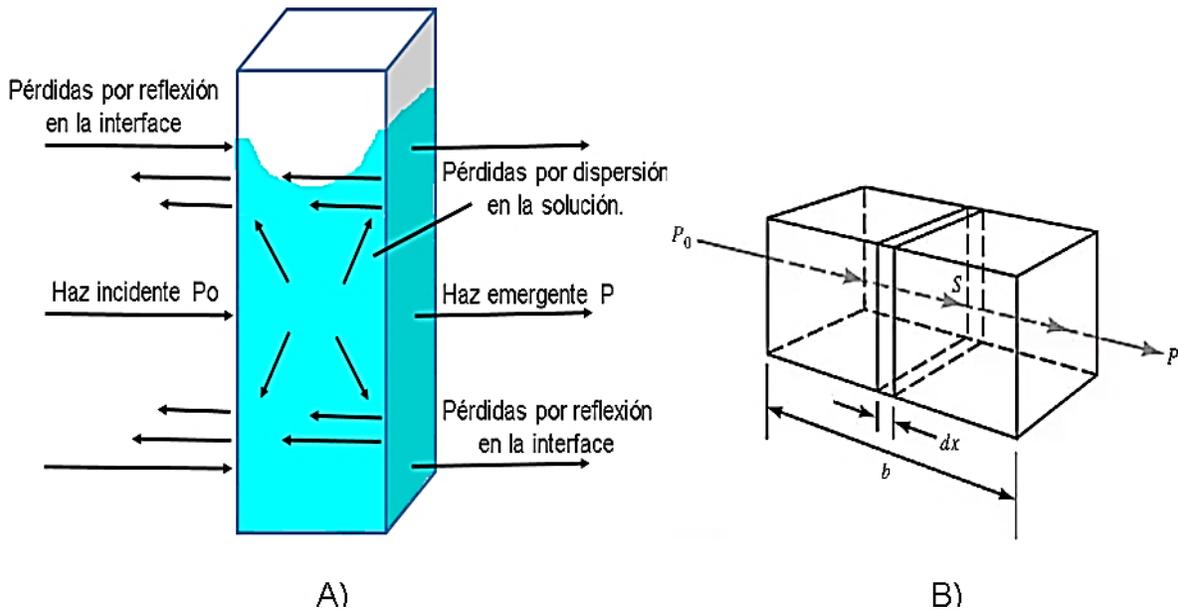


Figura 14. A) Pérdidas por reflexión y dispersión. B) Explicación de la ley de Beer (Skoot, 2008).

Lo anterior se expresa como:

$$-\frac{dP_X}{P_X} = \frac{dS}{S} = \frac{adn}{S} \dots \dots \dots (1)$$

Integramos y convertimos los logaritmos naturales a logaritmos decimales. El área de la sección está dada por  $S=V/b$ , donde el volumen se expresa  $\text{cm}^3$ .

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_X}{P_X} = \int_0^n \frac{adn}{S} = -(\ln P_0 - \ln P) = \frac{an}{S} = \ln \frac{P_0}{P} = \frac{an}{S} \dots \dots \dots (2)$$

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303S} = \frac{anb}{2.303V} \dots \dots \dots (3)$$

El cociente  $n/V$  es una unidad de concentración, lo convertiremos a moles por litro. El valor de 2.303 resulta del cambio de base  $\ln(10)$ . El valor obtenido es igual  $C$  y se despeja  $n/V$ .

$$\frac{n \text{ partículas}}{\text{Volumen cm}^3} \left( \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ partículas}} \right) \left( \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) = \frac{1000 n \text{ (mol)}}{6.022 \times 10^{23} V(\text{L})} = C$$

$$\frac{n}{V} = \frac{6.022 \times 10^{23} C \text{ L}}{1000 \text{ mol}} \dots \dots \dots (4)$$

Sustituimos  $n/V$  en la ecuación (3), el resultado es equivalente a la absorbancia y agrupamos las constantes en el término  $\epsilon$  y se despeja la absorbancia. Además, se puede incluir la definición de transmitancia (ecuación 5), por lo que se obtiene que la absorbancia es igual al menos logaritmo de la transmitancia (Skoog, 2008).

$$T = \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots (5)$$

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.02 \times 10^{23} abc}{2.303 \times 1000} = A = -\log T = \epsilon bc \dots \dots \dots (6)$$

## 2.14. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

La técnica de UV-visible se utiliza para identificar especie orgánicas e inorgánicas y determinar concentraciones, es las técnicas más utilizadas en el mundo, su rango de longitud de onda es entre 190 y 800 nm. Mide la cantidad de luz absorbida en función de su longitud de onda utilizada. La región UV ocupa un rango de 190 a 350 y la región visible de 350 a 800 nm (Skoot 2008).

Los fotones UV-visible pueden causar transiciones en los diferentes niveles de energía. La energía absorbida causa que un electrón pase de un nivel de menor energía a uno de mayor energía, ver figura 15, la energía de adsorción de un fotón coincide con la diferencia de la energía de un estado excitado y fundamental. Existen diferentes tipos de transiciones, en UV-visible la mayoría se basa en  $n$  (electrones no enlazantes) y  $\pi$  al estado de excitación  $\pi^*$ , estas dos transiciones requieren de un grupo funcional no saturado que aporte los orbitales  $\pi$ , a los que se llaman cromóforos (compuestos con insaturaciones y sistemas aromáticos multicíclicos).

El análisis cualitativo de UV-visible es identificar los máximos de energía a una determinada longitud de onda y con distinta intensidad, se podrá comparar con las señales características, así se podrán identificar y diferenciar sus elementos. Cabe mencionar que los espectros de cada elemento son únicos. Para el análisis cualitativo se lleva cabo midiendo la intensidad de absorción de cada longitud de onda, a mayor longitud de onda mayor es su concentración.

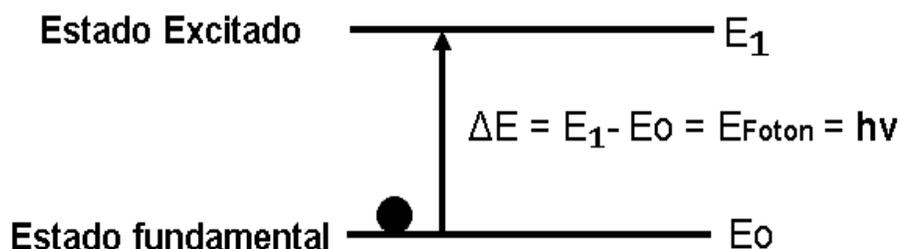


Figura 15. Absorción de un fotón (elaboración propia, 2020).

## 2.15. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La espectroscopia IR se encuentra en el espectro electromagnético entre 12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ , y se divide en tres regiones; la cercana, mediana y lejana. Esta técnica se basa en cambios energéticos producidos por movimientos vibraciones y rotacionales de las moléculas, ver figura 16. Para que una molécula pueda absorber radiación IR tiene que coincidir la frecuencia del cambio vibracional natural (momento dipolar) y la frecuencia de electromagnética de IR. Los movimientos de rotación de los centros de las moléculas producen cambios en el momento dipolar, provocando la interacción con la radiación. Algunas moléculas no interaccionan con la radiación IR, como lo son las especies homonúcleares como  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc., debido a que no forman momento dipolar cuando vibran o rotan (Skoot 2008). En la actualidad los espectrómetros más utilizados son los de transformadas de Fourier, porque tienen ventajas como mejorar la relación señal-ruido y funcionar en la región media ( $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ).

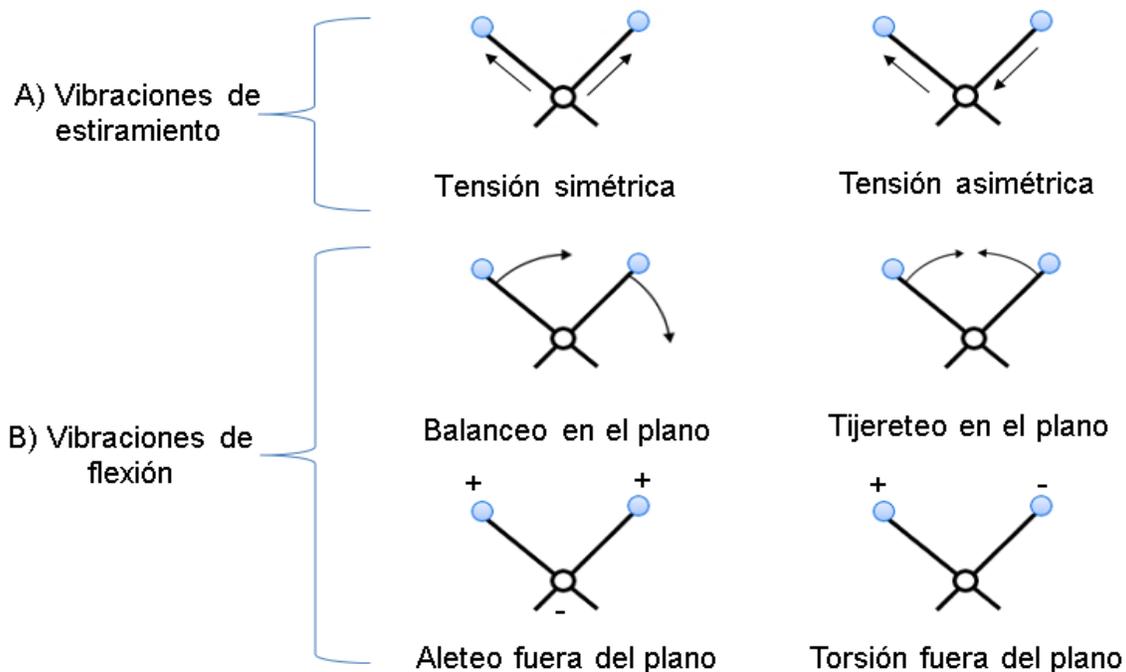


Figura 16. Movimientos vibracionales (Creación propia datos de Skoog, 2008).

## 2.16. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

En 1928 el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman descubrió que la onda visible de una pequeña fracción de radiación era dispersada por ciertas moléculas, y que los desplazamientos de longitud de onda dependían de la estructura química de las moléculas, por lo que en 1931 ganó el premio nobel de física (Skoog, 2008). La técnica Raman y la de IR son similares, aunque difieren en los grupos activos, además en Raman el agua es un solvente perfecto, no así en IR. No se puede decir que una es mejor que la otra, sino que son complementarias.

Cuando incide en una molécula un haz de luz visible o infrarrojo, una parte de la energía se dispersa, la cual puede ser de forma elástica e inelástica. La elástica no se sufre cambio alguno en su longitud de onda y es llamada dispersión Raleigh, mientras que en la inelástica hay cambios en su longitud de onda y ha este fenómeno se le conoce como efecto Raman. La dispersión Raman se divide en dispersión Stokes y anti-Stokes. La dispersión Stokes se produce porque la molécula obtiene energía y los fotones escapan con la energía reducida, y por lo tanto la  $\lambda$  aumenta y la frecuencia disminuye. En la dispersión anti-Stokes es lo contrario a la Stokes, la energía liberada es mayor a la de entrada y la  $\lambda$  disminuye y la frecuencia aumenta.

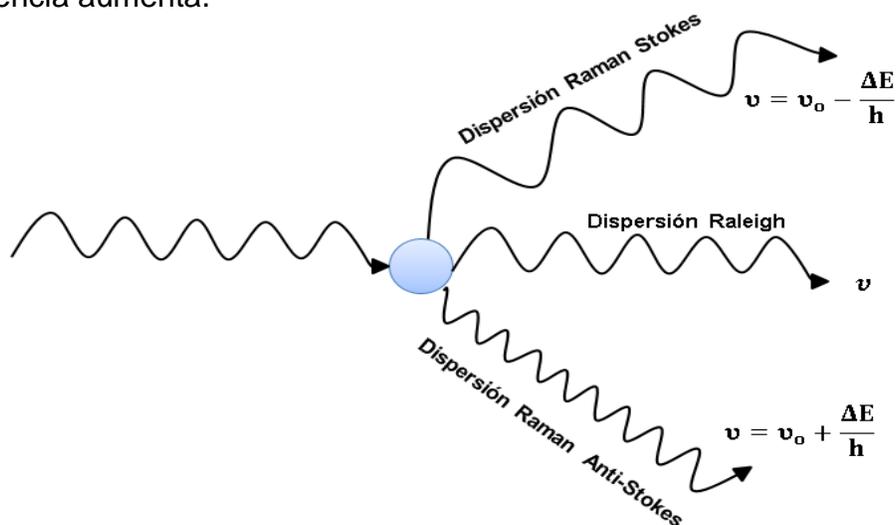


Figura 17. Efecto Raman (elaboración propia, datos de Pérez y Tovar, 2006).

### 2.17. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los Rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico Wilhelm Conrad Röntgen, por lo que fue galardonado con premio el Nobel de Física en 1901, y se llamaron así porque se desconocía su naturaleza. Los R-X son radiación electromagnética y su rango va de 0.1 a 25 Å, estos se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente por las transiciones de los electrones que están en los orbitales de los átomos. Los R-X son invisible para el ojo humano y tienen un sin fin de aplicaciones, una de las más comunes es captar estructura ósea en medicina, en química es muy común utilizarlos para identificar la estructura de ciertos materiales cristalinos.

Existen dos fenómenos de interacción de R-X con la materia. El primero es llamado difracción de R-X, el cual se ocasiona por la dispersión de los fotones sin pérdida de energía, por lo que su longitud de onda no cambia. El segundo se llama fluorescencia y se ocasiona por el choque inelástico de los fotones, adquiriendo energía y aumentando la temperatura.

Los espectros R-X (serie K y L) se deben a transiciones internas. La serie K (longitud onda más corta que la L) se produce cuando un electrón del material es arrancado por electrones de alta energía del cátodo, entonces los electrones externos sufren transiciones al intentar ocupar el lugar vacío. La serie L se produce cuando un segundo nivel cuántico pierde un electrón, ya sea por un electrón del cátodo o porque el electrón de la serie K salto a un nivel más bajo.

Para que la difracción se lleve a cabo, la energía dispersada tiene que entrar en fase (reforzarse mutuamente para formar rayos difractores), esto se logra cuando la energía que choca contra el material se dispersa, pero una parte penetra la primera capa y chocará con la segunda y así sucesivamente hasta formar un rayo, suponiendo que la separación de los centros es igual (forman una red cristalina, ver figura 18) (Skoog, 2008). De la difracción de R-X se obtiene un difractograma el cual nos ayudara a identificar el material.

La ley de Bragg explica la difracción de R-X menciona que cuando un haz choca contra la superficie de un cristal este se dispersa formando un ángulo  $\theta$  la difusión tiene lugar por la interacción de la radiación con los átomos O, P y R, ver figura 18, (Skoog, 2008). Si la distancia está dada por:

$$AP + PC = n\lambda \dots\dots\dots (7)$$

Donde n es un número entero, la radiación difundida parece estar en fase (Skoog, 2008), pero:

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta \dots\dots\dots (8)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva está dada por la siguiente ecuación conocida como ley de Bragg (Skoog, 2008):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \dots\dots\dots (10)$$

Si, se cumple la ecuación 9 y 10 se produce una interferencia constructiva. Donde  $2d \text{ sen}\theta \leq \lambda$ . Los R-X son reflejados por el cristal, si el ángulo cumple con la ecuación (10). Los ángulos que no cumplan con la ecuación (10) generan interferencias destructivas (Skoog, 2008).

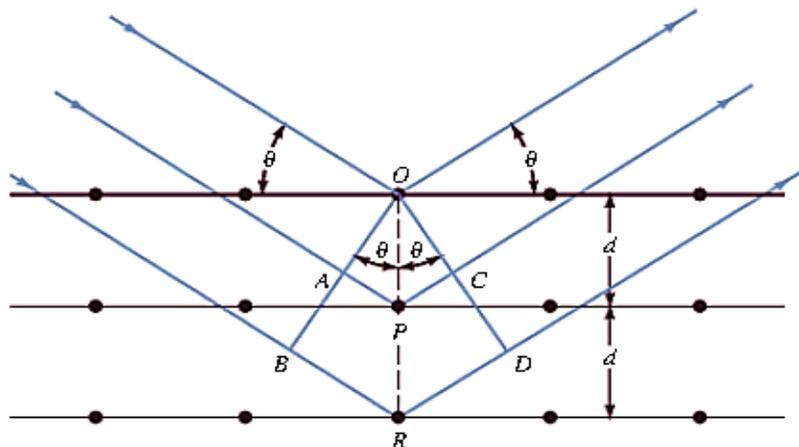


Figura 18. Difracción de r-x por un cristal (Skoot, 2008).

## 2.18. INTERFEROMETRÍA.

En la actualidad se entiende que la luz se comporta como onda y partícula. Uno de los fenómenos que se produce por el movimiento ondulatorio es la interferencia, que se presenta cuando dos o más trenes de onda se cruzan en un punto determinado. Algunas de las áreas en la que se aplica la interferencia son astronomía, climatología, metrología, química y física.

La interferencia se divide en dos; la interferencia constructiva y la destructiva. En la primera se presenta la superposición de dos o más ondas de frecuencia idéntica, en donde coinciden dos crestas, lo que provoca que se genere una onda con más intensidad, es decir se suman sus amplitudes, generando una luz más intensa. En la interferencia destructiva coincide una cresta y un valle, en este caso las amplitudes se restan o se anulan, provocando una zona oscura. Lo anterior fue demostrado por Thomas Young en 1801, ver figura 19.

La interferometría es un conjunto de técnicas que combinan la luz, para obtener una imagen de mayor resolución del principio superposición. Los equipos que utilizan este principio son el Interferómetro Fizeau y Michelson, los cuales arrojan interferogramas que se pueden analizar de una manera cualitativa, es decir de forma visual.

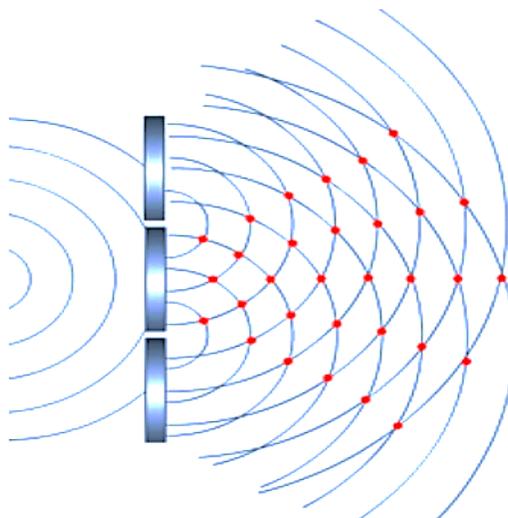


Figura 19. Experimento doble rendija (Aviles, 2020).

### 2.19. RUIDO.

La medición analítica está compuesta por dos componentes, la señal (información) y el ruido (información extraña que degrada la exactitud y precisión del análisis), de este último existen diferentes tipos. La calidad de un instrumento se mide con la relación señal/ruido, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\text{Magnitud del Ruido} = \frac{S(\text{señal})}{N(\text{ruido})} = \frac{\bar{x}(\text{media de mediciones})}{s(\text{desviación estandar mediciones})} \dots (11)$$

$$\frac{S}{N} = \frac{1}{RSD(\text{desviación estandar relativa})} \dots \dots \dots (12)$$

Ruido químico: Una serie de variables incontrolables que afectan las características químicas de la muestra (variación en temperatura, humedad relativa o presión, etc.).

Ruido instrumental: Surge por los componentes del instrumento (fuente, transductor de entrada y salida y elementos que procesan la señal) y puede ser de varios tipos y surgir de varias fuentes. Los siguientes son algunos de los ruidos instrumentales:

- Ruido térmico Johnson: Causado por la agitación térmica de los electrones y portadores de carga (resistores, capacitores, etc.), que provocan variaciones en el voltaje y aparece en la lectura, se disminuye por enfriamiento.
- Ruido ambiental: Las diferentes radiaciones electromagnéticas en los alrededores (líneas eléctricas, estación de radio, etc.) que puede ser captado por partes del equipo.
- Ruido de disparo: Surge cuando los electrones u otras partículas cargadas se cruzan una unión (transferencia de electrones a través de la unión), esto sucede al azar. En las fotoceldas y tubos de vacío la unión es el espacio evacuado entre el ánodo y el cátodo
- Ruido fluctuante: No se conoce del todo, pero es reconocido por qué depende de la frecuencia (inversamente proporcional a la frecuencia), este se presenta en voltímetros, medidores de corriente y fuentes de luz (Skoog, 2008).

# DEFINICIÓN DEL PROYECTO. CAPÍTULO III.

### 3.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Todos los días se emiten diferentes tipos de gases a la atmosfera, de una forma natural o no, estos no asumen un riesgo para el ambiente y tampoco para el ser humano cuando las cantidades son pequeñas y digeribles, el problema surge cuando la cantidad de estos gases aumenta al extremo de causar problemas de salud o incluso la extinción del ser humano o de otras especies. En 2018 se emitieron 46931 toneladas de amoniaco (SIMAT, 2020), siendo el cuarto gas más contaminante de la Zona Metropolitana del Valle de México. Las principales fuentes son: emisiones domésticas, emisiones ganaderas, aplicación de fertilizantes, tratamientos biológicos de residuos y autos particulares. (anexo 3, 6 y 7). De lo anterior mencionado surge la necesidad de diseñar y optimizar nuevos instrumentos de medición de gases contaminantes como el amoniaco, que sirvan como medios de seguridad en ambientes laborales y ambientes externos, y así poder mitigar los posibles riesgos a la salud de la población.

### 3.2. HIPÓTESIS

Se espera que el prototipo de instrumento portátil llamado Amoniómetro desarrollado en el laboratorio sensores optoquímico del ICAT-UNAM mida diferentes concentraciones de gas amoniaco en un ambiente cerrado, y que este emplee como elemento sensor una película delgada de PANI.

### 3.3. OBJETIVO GENERAL

Diseñar, describir pruebas del funcionamiento del Amoniómetro, el cual utilizará las películas delgadas de polianilina como elemento sensor para medir diferentes concentraciones del gas amoniaco.

### 3.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Describir el prototipo y el procedimiento de operación del instrumento portátil denominado Amoniómetro.
- Describir el prototipo y el procedimiento de operación del dispositivo experimental.
- Preparación de películas PANI por inmersión química y su caracterización con las técnicas de UV-visible, IR, Raman, Difracción de Rayos X e Interferometría óptica.
- Obtener el tiempo de vida útil en almacén del elemento sensor del Amoniómetro.
- Obtención de modelos matemáticos que relacionen las concentraciones de amoniaco y el voltaje, y que se puedan utilizar para obtener una respuesta digital en el Amoniómetro.

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. CAPÍTULO IV.

#### 4.1. AMONIÓMETRO.

Las tendencias de la actualidad buscan métodos de análisis rápidos, baratos, con instrumentación sencilla y análisis en tiempo real, tales características están presentes en el Amoniómetro. El Amoniómetro es un prototipo de instrumento portátil desarrollado en el Laboratorio Sensores Optoquímicos Basados en Polímeros Conductores del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT-UNAM), diseñado para medir concentraciones de gas  $\text{NH}_3$  en un ambiente cerrado. El principio de operación de este instrumento se basa en medir cambio de transmitancia que se presenta en la película de PANI al ser expuesta al gas amoníaco a una determinada concentración (20, 30, 50 ppm, posibles riesgos a la salud).



Figura 20. Amoniómetro (Elizalde y González, 2019).

## 4.2. CARACTERÍSTICAS DEL AMONIÓMETRO.

Las dimensiones del Amoniómetro es 16 x 4.5 x 7 cm y tiene un peso de 600 gr. Está alojado en un chasis de plástico negro formado por una base y una cubierta. Cuenta con un circuito electrónico, y un portamuestras, ver figura 27, donde se coloca las películas de PANI. Al frente se tiene un botón de encendido, botón de calibración y una pantalla de cristal líquido que despliega la concentración en forma digital. El Amoniómetro es alimentado por una batería 9 Volt, lo cual lo hace un instrumento portátil y además puede conectarse a través de un adaptador a la corriente eléctrica.

El circuito electrónico del Amoniómetro se basa en una tarjeta de Arduino UNO y cuenta con un LED rojo ultrabrillante de  $\lambda=635$  nm, el cual es alimentado a través de una resistencia de 680 ohms y un fototransistor PT331C con una respuesta espectral de 400 a 1100 nm alimentado a través de una resistencia de 4700 ohm, este fototransistor genera un cambio de voltaje proporcional a la intensidad luminosa incidente, la cual es afectada por la reacción entre la PANI y el gas adsorbido. Ver figura 21.

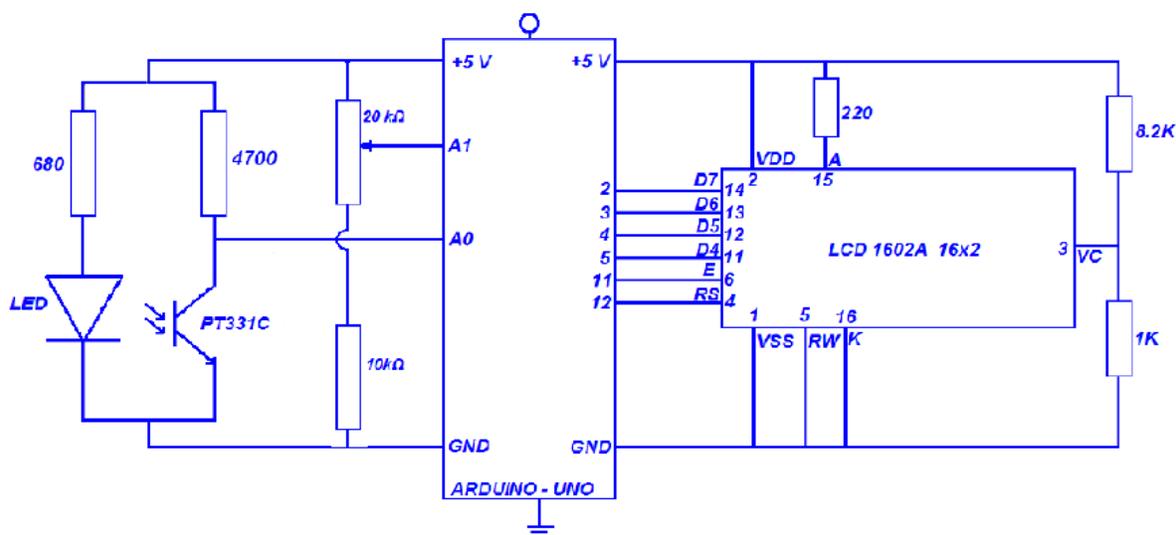


Figura 21. Diagrama electrónico del Amoniómetro.

### 4.3. OPERACIÓN DEL AMONIÓMETRO.

El Amoniómetro opera a una temperatura que se encuentra entre -10 a 40 grados Celsius. Además, la operación de este instrumento es sencilla, ver figura 22, la calibración se realiza periódicamente al inicio de una jornada de trabajo de 8 horas. Como primer paso se coloca el elemento sensor en el portamuestras del Amoniómetro. Como segundo paso se tiene que encender el Amoniómetro en una atmósfera libre de  $\text{NH}_3$ . Posteriormente esperar 15 minutos hasta que se alcance la temperatura de calibración y ajustar con la perilla de calibración hasta una lectura de  $0 \pm 1$  ppm. Entonces el Amoniómetro estará listo para utilizarse. En caso de que se detectara una concentración de  $\text{NH}_3$  por encima de la permisible, sonará una alarma indicando el riesgo inminente.



Figura 22. Operación del Amoniómetro.

#### 4.4. OBTENCIÓN DEL ELEMENTO SENSOR DEL AMONIÓMETRO.

En la síntesis de PANI la anilina desempeña un papel fundamental para la obtención de este polímero. Este monómero se oxida fácilmente, por lo tanto, se realizaron dos destilaciones simples, ver figura 23 a), para evitar la presencia de impurezas que puedan interferir en la síntesis de PANI. La destilación se realizó a una temperatura de 180 a 185 °C en una atmosfera de N<sub>2</sub>. La anilina destilada se dejó reposar durante 2 semanas antes de utilizarse en un frasco ámbar y en refrigeración.

El elemento sensor del Amoniómetro es una película delgada de polianilina, obtenido por el método de inmersión química, ver figura 23 b), en este trabajo se utilizó ácido clorhídrico (HCl) y ácido P-toluensulfónico (TSA) como reactivos de síntesis y dopantes. La reacción se lleva a cabo en un vaso precipitado, donde se generó un medio ácido y posteriormente se agregó por goteo el agente oxidante. Las películas se colocaron de forma vertical con agitación constante y se mantuvieron un respectivo tiempo. Por ultimo las películas fueron lavadas, secadas y guardadas.

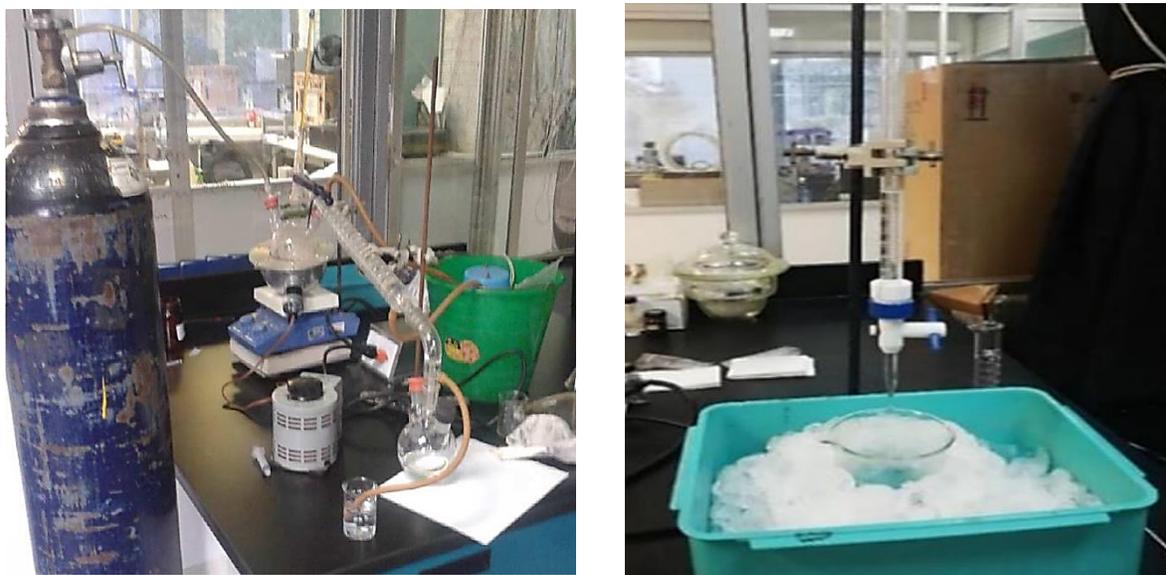


Figura 23. a) Destilación de anilina y b) Depósito químico.

#### 4.4.1. OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS PANI UTILIZANDO HCl.

Se colocó un vaso de precipitado en un recipiente con hielo para mantener una temperatura de 0-5 °C constante (a temperaturas más bajas mejor formación de las películas, la reacción es exotérmica). Posteriormente se agregan 30 ml de HCl al 2M y 0.4 ml de anilina, con agitación constante. El HCl y la anilina se mezclaron 2 minutos antes de agregar el oxidante. Enseguida por goteo se adiciona 60 ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  al 0.1M, cuando se presente el cambio de coloración se sumerge el sustrato vidrio (la coloración se presenta cuando se ha consumido alrededor de la mitad del  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) y esperar el tiempo respectivo. El procedimiento anterior se repite para tiempos de 1, 2 y 3 horas. Las películas se retiran para lavarse con agua destilada, se limpia su cara trasera (cara colocada hacia la pared del vaso), se sumergen en HCl al 0.1M, se seca con una pistola de aire y se almacenan.

#### 4.4.2. OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS PANI UTILIZANDO TSA.

Se colocó un vaso de precipitado en un recipiente con hielo para mantener una temperatura de 0-5 °C constante (a temperaturas más bajas mejor formación de las películas, la reacción es exotérmica). Posteriormente se agregan 25 ml de TSA al 0.5M y 0.3 ml de anilina, con agitación constante. El TSA y la anilina se mezclaron 2 minutos antes de agregar el oxidante. Enseguida por goteo se adiciona 60 ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  al 0.17M, cuando se presente el cambio de coloración se sumerge el sustrato vidrio (la coloración se presenta alrededor de 30 minutos después de agregar el  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) y esperar el tiempo respectivo. El procedimiento anterior se repite para tiempos de 1, 2 y 3 horas. Las películas se retiran para lavarse con agua destilada, se limpia su cara trasera (cara colocada hacia la pared del vaso), se sumergen en HCl al 0.1M, se seca con una pistola de aire y se almacenan.

#### 4.4.3. ALMACENAMIENTO DE PELÍCULAS PANI.

Las películas de PANI se colocan en bolsas de plástico y se guardan en un desecador para evitar su deterioro por la adsorción humedad y la de otros gases, ver figura 24. Estas, fueron monitoreadas durante 8 semanas con la técnica de UV-visible, para obtener su tiempo de vida en almacén.



Figura 24. Películas PANI en bolsas.

#### 4.4.4. SAL DE ESMERALDINA.

La sal esmeraldina no adherida al sustrato, precipita en el vaso de reacción, esta se filtra, se lava con HCl al 0.1 M o TSA al 0.17 M, se seca a 100 °C y se muele en un mortero de ágata, para su posterior caracterización, ver figura 25.

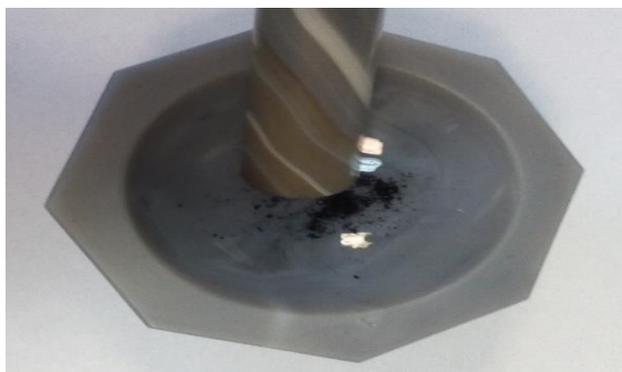


Figura 25. Molienda de la sal de esmeraldina.

#### 4.4.5. DIMENSIONES DEL ELEMENTO SENSOR.

Las películas PANI depositadas sobre sustrato de vidrio (portaobjetos) son demasiado grandes para ser utilizadas en el Amoniómetro, por lo tanto, las películas se cortaron a un tamaño de 1 x 2.5 cm, ver figura 26 el cual es compatible con el portamuestras del Amoniómetro, ver figura 27. Para el corte se utilizó un cortador de vidrio tipo alemán con cuchilla giratoria y cortador Dremel 3000.

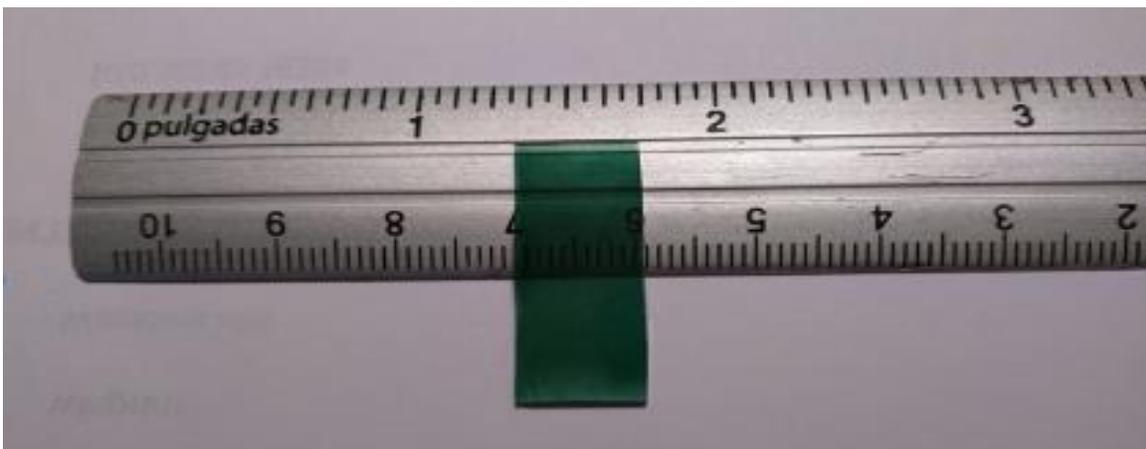


Figura 26. Dimensiones del elemento sensor.

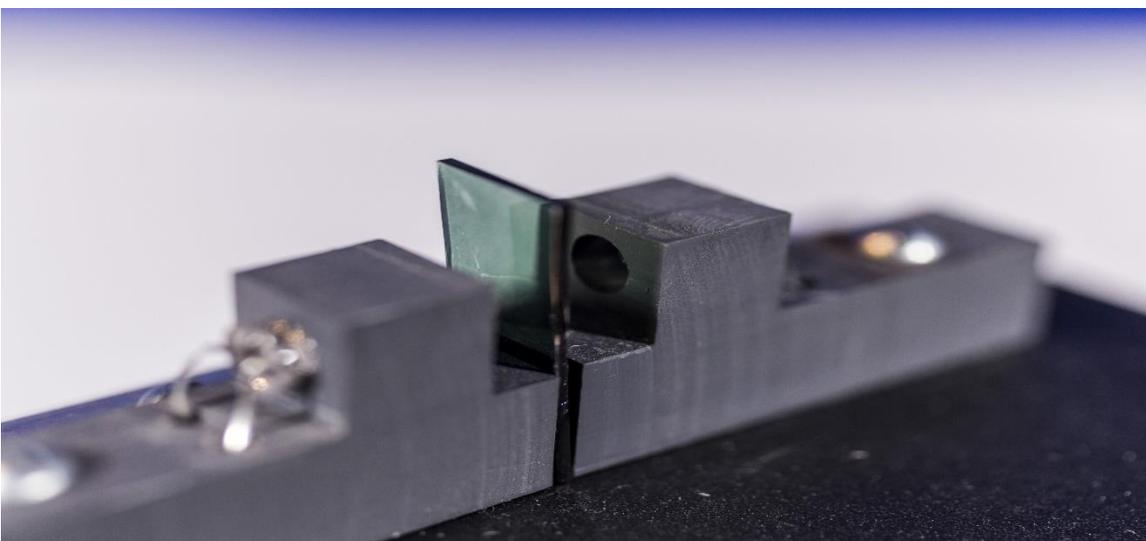


Figura 27. Película PANI colocada en el portamuestras del Amoniómetro.

#### 4. 5. CARACTERIZACIÓN DEL ELEMENTO SENSOR.

La caracterización de la PANI se realizó con técnicas de UV-visible, IR, RAMAN, difracción de R-X e interferometría óptica, los modelos de los equipos empleados se muestran en anexo 11. Las técnicas espectroscopia nos darán información cualitativa y cuantitativa, como; estructura química, grupo funcionales, absorbancias, longitudes de onda, tiempo de vida en almacén de las películas. Las técnicas de IR, RAMAN y difracción de R-X se realizaron con el precipitado de la PANI, ya que su manejo es más fácil. En los espectros UV-visible sólo se trabajó con la parte visible, en los cuales se compararon sus longitudes de onda y absorbancias, para los tiempos de depósitos de 1, 2 y 3 horas.

La técnica de interferometría, ver figura 28, proporcionará información sobre los espesores de las películas de PANI obtenidas a los diferentes tiempos de depósito. La PANI depositada sobre la superficie de vidrio y policarbonato forma un escalón, el patrón de interferencia se desplaza a una distancia proporcional al espesor del escalón.

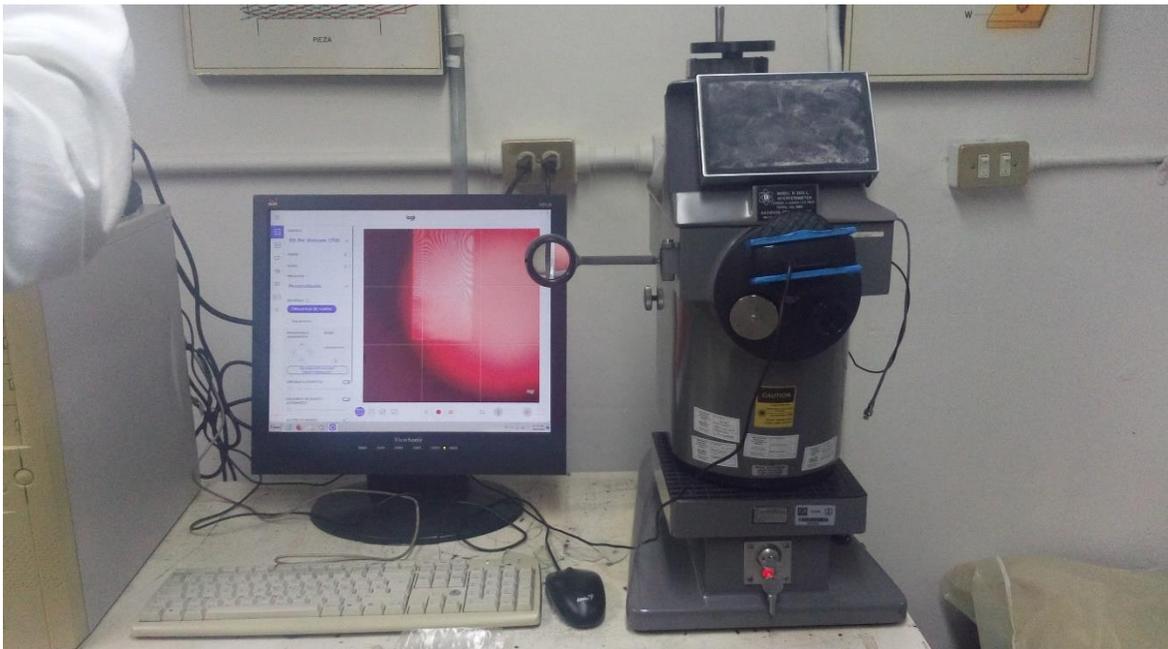


Figura 28. Interferómetro Fizeau.

## 4.6. SISTEMA ÓPTICO.

El Sistema Óptico, ver figura 29, es un arreglo experimental desarrollado en el Laboratorio Sensores Optoquímicos Basados en Polímeros Conductores del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT-UNAM). El Sistema Óptico cuenta con una cámara de gases en donde se genera una atmosfera de amoníaco, que nos permite hacer mediciones de las concentraciones del gas amoniaco entrante, con las que se desarrollaron los modelos matemáticos y posteriormente se utilizan en la tarjeta de Arduino Uno del Amoniómetro. Los modelos matemáticos obtenidos se ajustaron de manera lineal. Además, en la cámara de gases del Sistema Óptico se montará el sistema electrónico del Amoniómetro para probar el funcionamiento, ver figura 30.

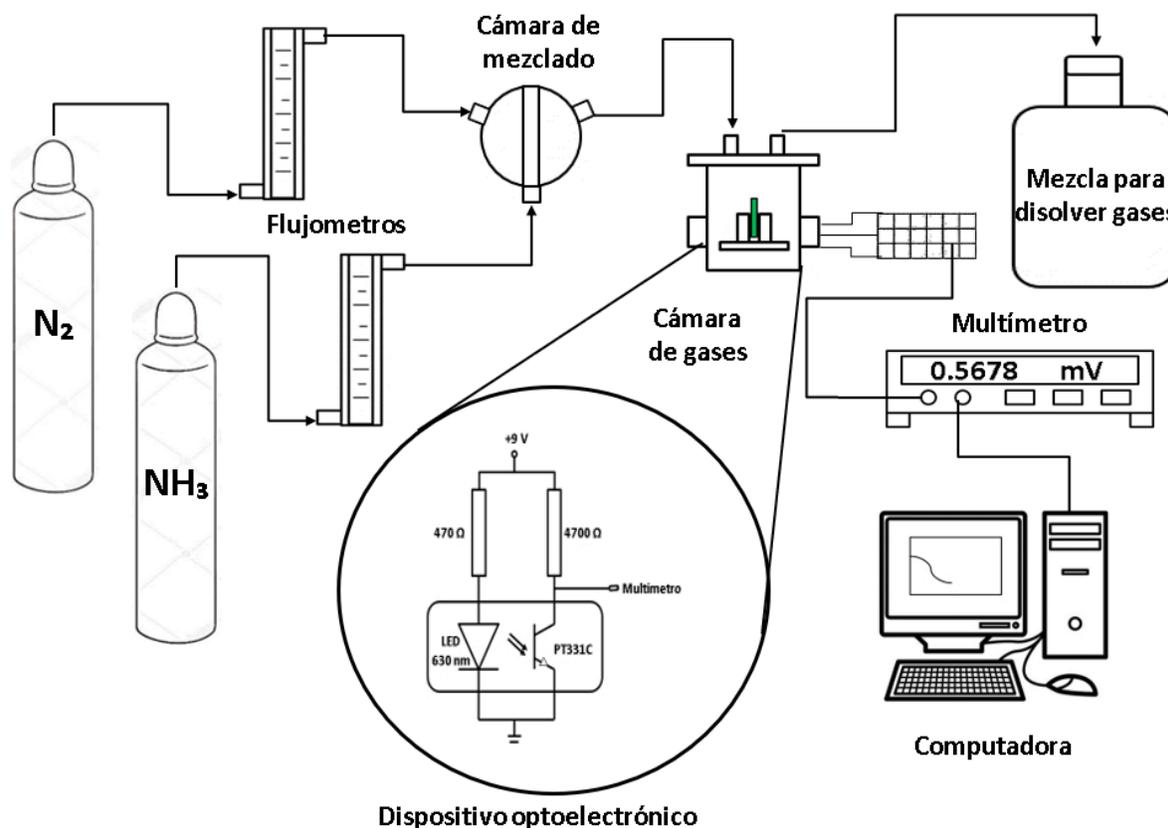


Figura 29. Diagrama del sistema óptico (Elaboración propia, 2021).

#### 4.6.1 CARACTERÍSTICAS Y OPERACIÓN DEL SISTEMA ÓPTICO.

El funcionamiento del Sistema Óptico es similar al del Amoniómetro, la diferencia radica en las dimensiones del instrumento, ya con todos sus complementos las dimensiones del Sistema óptico son 1.21x2.40 metros. La cámara de gases alberga el sistema óptico, ver figura 30, y cuenta con dos entradas provenientes de tanques comerciales  $N_2$  y  $NH_3$ , en el cual el flujo es controlado por 2 flujómetros de marca Gilmon (anexo 8 escala de los flujómetros, los cuales dependen de la concentración, el tanque de  $NH_3$  es de 500 ppm). Antes de que lleguen los gases provenientes de los tanques a la cámara principal, estos pasan por una cámara de mezclado fabricada de teflón.

La cámara de gases es de acero inoxidable de capacidad de 500 ml. Cuenta con un porta muestras, con un LED rojo de longitud de onda de 635 nm, alimentado con 9 Volt por una resistencia de 470 ohms en serie que permite limitar la corriente de LED y un fototransistor sensible a la misma frecuencia. Los cambios de transmitancia sufridos por la película son medidos por un multímetro de la marca Agilet 34401A, este multímetro posee un programa de computadora con el cual podemos registrar mediciones a razón de un dato por segundo. Por último, los gases llegarán a un frasco lavador donde serán disueltos.

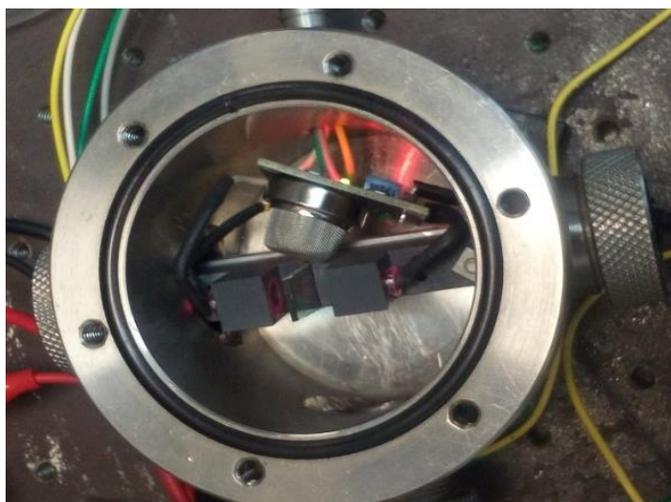


Figura 30. Cámara de gases del Sistema Óptico (tomada en el ICAT, 2020).

#### 4.7. PRUEBAS CON AMONIÓMETRO.

Las pruebas totales realizadas fueron 24, es decir 12 pruebas para la película de PANI dopadas con HCl y 12 pruebas para película de PANI dopadas con TSA. La duración de cada prueba fue de 2:50 horas (ver anexo 9), para concentraciones de 20, 30 y 50 ppm de gas  $\text{NH}_3$ . Las pruebas se inician colocando el elemento sensor en el portamuestras de la cámara de gases del sistema óptico y posteriormente esta cámara se cierra, evitando la entrada de gases del exterior. Enseguida se hace pasar un flujo 499 ml/min de  $\text{N}_2$  con una pureza de 99.9998% proveniente de un tanque comercial, esto se realiza para eliminar impurezas absorbidas por el elemento sensor y arrastrar el aire contenido dentro la cámara de gases. A continuación, se hace pasar un flujo de 20 ml/min de  $\text{NH}_3$  y 499 ml/min de  $\text{N}_2$ , esta mezcla corresponde a una concentración de 20 ppm  $\text{NH}_3$  (estos flujos cambiaran para concentraciones de 30 y 50 ppm de  $\text{NH}_3$ , ver anexo 8). Una vez lleno el sistema de amoníaco se corta el suministro de gas y se cierran la entradas y salidas, para obtener un estado estacionario. Asimismo, durante el experimento se registran los cambios de voltaje cada segundo con un multímetro y una computadora, como una medición indirecta de los cambios de transmitancia (cambio de coloración) de las películas por la presencia del gas  $\text{NH}_3$ . Por último, se hace pasar un flujo de 499 ml/min de  $\text{N}_2$ , para arrastrar el  $\text{NH}_3$  contenido dentro de la cámara y desorber el gas atrapado por la película. El procedimiento anterior se repite variando las películas de PANI (TSA y HCl) y las concentraciones de  $\text{NH}_3$ .

Los datos obtenidos generan gráficas de cambios voltaje en función del tiempo, de donde se pueden extraer las diferencias máximas de voltaje en función de la concentración. Los datos de cambio de voltaje en función de las concentraciones de 20, 30 y 50 ppm, respectivamente, se ajustan con el método de mínimos cuadrados. De aquí se puede determinar las gráficas voltaje en función de la concentración, la linealidad, el coeficiente de determinación y los modelos matemáticos.

Los modelos matemáticos se introducen en la tarjeta de ARDUINO-UNO del Amoniómetro, para que este muestre la concentración de  $\text{NH}_3$  en ppm de forma digital.

Una variable importante en el Amoniómetro es el tiempo de respuesta, el cual es tiempo que tardara el instrumento en mostrar una lectura de la concentración de  $\text{NH}_3$ . Esta se determina con los datos de cambios de voltaje en función del tiempo, y en donde se obtiene un promedio porcentaje de voltaje máximo estable y el tiempo que necesita para alcanzar este porcentaje.

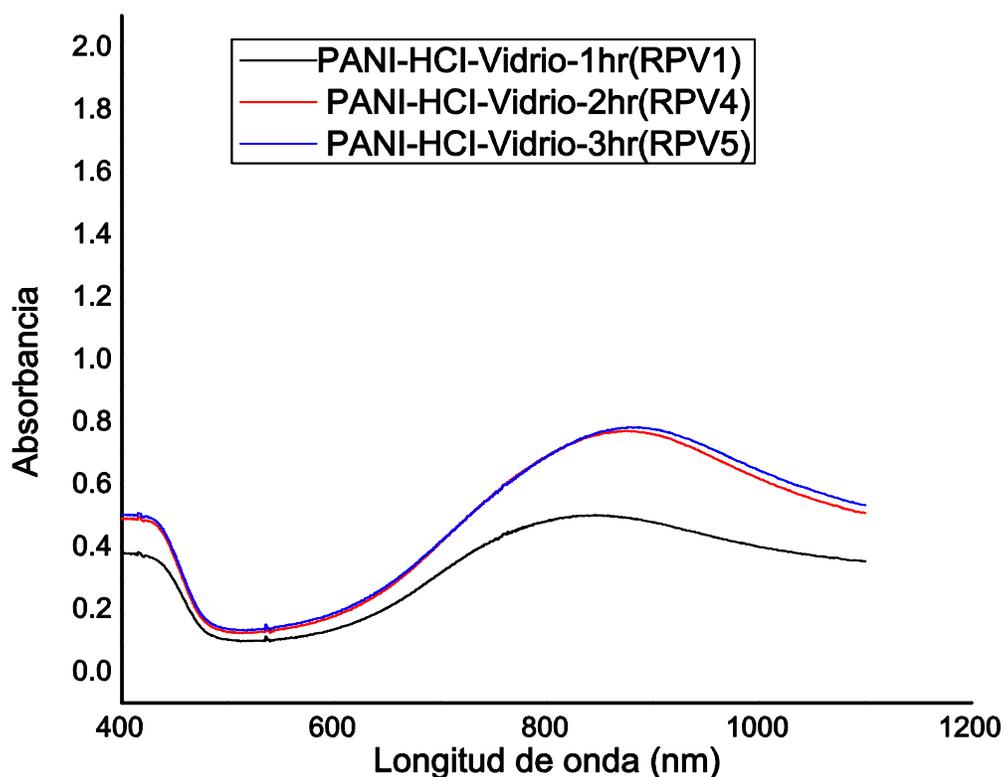
Otra variable a calcular en la sensibilidad, la cual es la razón entre el incremento de la señal de salida o de la lectura y el incremento de la variable que lo ocasiona, después de haberse alcanzado el estado de reposo (Creus A., 2010). Esta la obtenemos de forma directa de los modelos matemáticos, y es la pendiente de estos modelos.

Otras variables a determinar son intervalo dinámico y la resolución. El intervalo dinámico es el rango de concentraciones en el que opera el Amoniómetro y la resolución es la menor diferencia de valor que el instrumento puede distinguir (Creus A., 2010). El intervalo dinámico se obtiene de forma directa a partir de la información proporcionada por la OSHA y la resolución se calcula multiplicando la resolución de la tarjeta de ARDUINO-UNO ( $5/256 = 0.0195 \text{ V}$ ) entre la sensibilidad.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN. CAPÍTULO V.

### 5.1. UV-VISIBLE PARA LAS PELÍCULAS PANI DOPADAS CON HCl.

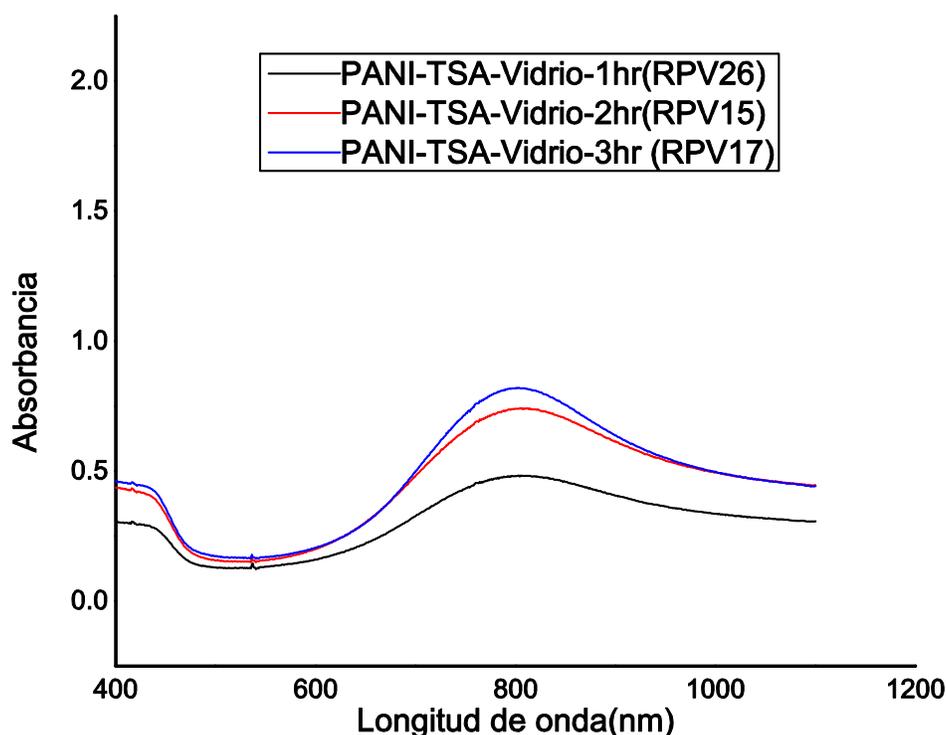
El análisis de los espectros UV-visible de PANI-HCl se realizó para parte visible, que comprende a la región de 400 a 1100 nm, la parte ultravioleta de 200 a 400 comprende a la región característica de material. Los espectros presentan un pico corto alrededor 420 nm, y pico ancho en alrededor de 800 nm. La banda de absorción de 420 nm está relacionada con la protonación del esqueleto de la PANI, mientras que la banda de absorción de 800 nm se asigna como banda de polarón, en el estado de sal de esmeraldina conductora de PANI aparece alrededor de 800 nm, ver Gráficas 2 y 3. También se observa que para el tiempo de depósito químico de 2 y 3 horas los valores de absorbancia son similares, sin embargo, para el depósito de 1 hora existe una variación bastante amplia.



Gráfica 2. Espectros UV-visible para la PANI-HCl-Vidrio-1,2 y3 horas.

## 5.2. UV-VISIBLE PARA LAS PELÍCULAS PANI DOPADAS CON TSA.

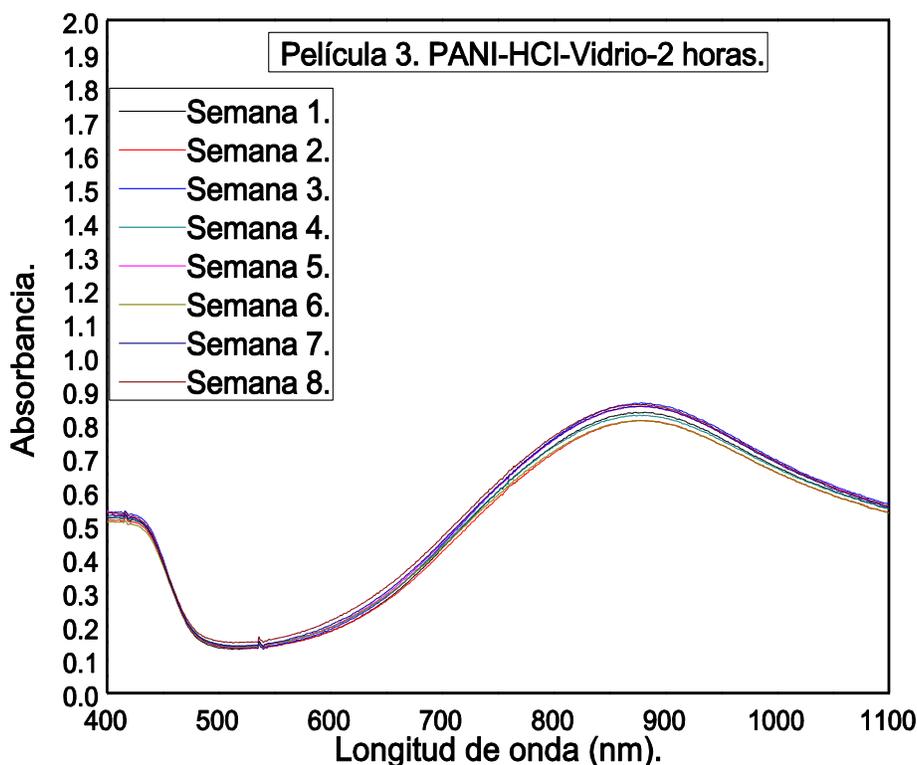
El análisis de los espectros UV-visible de PANI-TSA se realizó para parte visible, que comprende a la región de 400 a 1100 nm, la parte ultravioleta de 200 a 400 comprende a la región característica de material. El espectro presenta un pico corto alrededor de 420 nm, y picos anchos en alrededor de 800 nm. La banda de absorción de 420 nm está relacionada con la protonación del esqueleto de la PANI, mientras que la banda de absorción de 800 nm se asigna como banda de polarón, en el estado de sal de esmeraldina conductora de PANI aparece alrededor de 800 nm, ver gráficas 3. También se puede observar que existe una ligera variación en las absorbancias de las películas de 2 y 3 horas, mientras que, para 1 hora, la variación es bastante amplia.



Gráficas 3. Espectros UV-visible para la PANI-TSA-Vidrio-1, 2 y 3 horas.

### 5.3. TIEMPO DE VIDA EN ALMACÉN DEL ELEMENTO SENSOR.

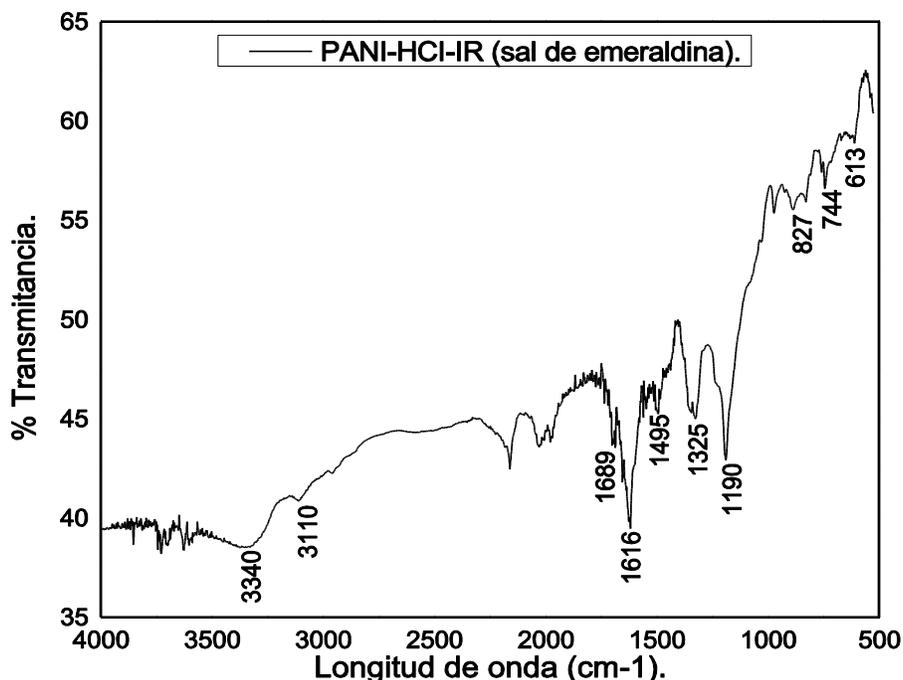
Se seleccionaron 4 películas de PANI, anexo 16, y se le practicaron la técnica de UV-visible durante 8 semana (2 meses), con la finalidad de obtener su tiempo de durabilidad en almacén del elemento sensor. Los resultados mostraron el mismo comportamiento para las 4 películas, es decir para películas dopadas con TSA y HCl sobre sustratos de vidrio y policarbonato presentan el mismo tiempo de vida en almacén. Aquí se muestra la película 3, ver gráfica 4, en donde se presentan variaciones pequeñas en su absorbancia y longitud de onda, observándose como si fuera uno solo espectro, por lo que es difícil medir estas variaciones. Por lo anterior se puede que asegurar que las películas de PANI con sustrato de vidrio, dopadas con HCl y con tiempo de depósito de 2 horas tendrán una durabilidad en almacén de 8 semanas (2 meses) como mínimo.



Gráfica 4. Espectros UV-visible de la película PANI-HCl-2 horas en 8 semanas.

#### 5.4. ESPECTRO INFRARROJO DE LA PANI-HCl.

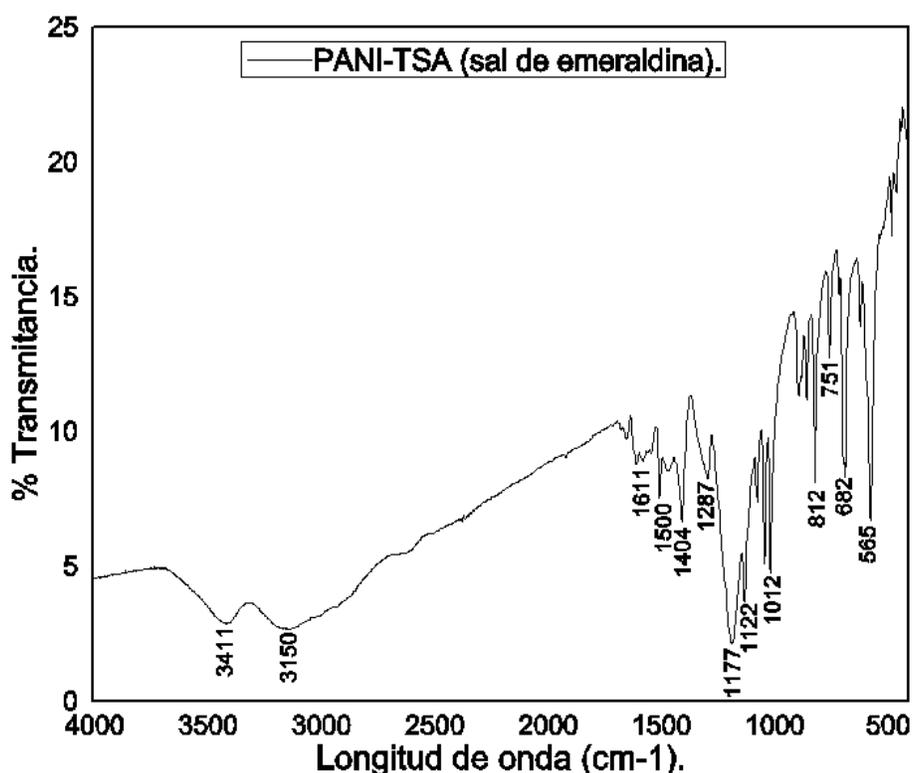
La espectroscopía infrarrojo, gráfica 5, nos muestra una banda entre  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  la cual se debe a la vibración de estiramiento del grupo funcional N-H de la amina aromática. La señal entre  $3110-2925\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del estiramiento del C-H aromático. El pico en  $1689\text{ cm}^{-1}$  se debe a la tensión en el grupo funcional C-N del anillo quinoide y las señales en  $1616$  y  $1495\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento de C=C de los anillos quinoides y bencenoides, respectivamente. La banda ubicada a  $1297\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento de C-N de la amina aromática secundaria. La banda en  $1160\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento vibracional de Q-NH<sup>+</sup>-B, donde Q representa los anillos quinoides, B representa a los anillos benzoicos. En  $812\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que indica que el anillo aromático se encuentra para-sustituido. Por último, se encuentran dos señales en  $744$  y  $613\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la torsión y flexión del grupo C-H aromático fuera del plano.



Grafica 5. Espectro infrarrojo de la PANI-HCl.

### 5.5. ESPECTRO INFRARROJO DE LA PANI-TSA.

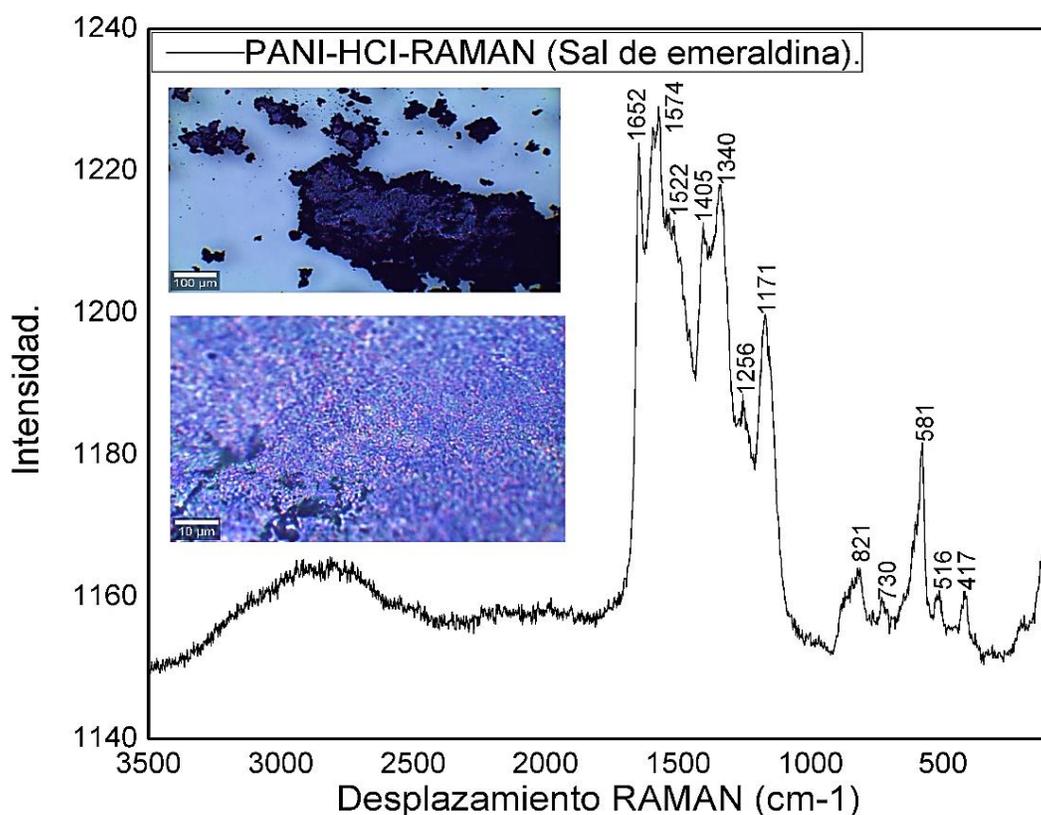
El espectro infrarrojo para la PANI obtenida a partir de TSA, gráfica 6 se observa en la gráfica 6 y sus señales en la tabla 9, en la cual las bandas anchas cercanas en  $3411$  y  $3150\text{ cm}^{-1}$  las cuales se deben a la vibración de N-H en la amina secundaria y vibración de C-H en el aromático. El pico en  $1611\text{ cm}^{-1}$  se debe a la tensión del grupo C-N en el anillo quinoide. Las señales  $1500$  y  $1404\text{ cm}^{-1}$  se asignan al grupo C=C del anillo quinoide y anillo benzoico, respectivamente. En  $1122\text{ cm}^{-1}$  se observa la señal característica de la cadena polimérica. Además, se encuentra el pico  $812\text{ cm}^{-1}$  del grupo C-H en el anillo aromático para-sustituido. Las señales  $751$  y  $682$  corresponde a la flexión y torsión del C-H aromático fuera del plano. Por último, encontramos los picos en  $1122$ ,  $1012$ ,  $565$  que corresponde de a la vibración de los grupos sulfónicos.



Gráfica 6. Espectro infrarrojo de PANI-TSA.

### 5.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN de la PANI-HCl.

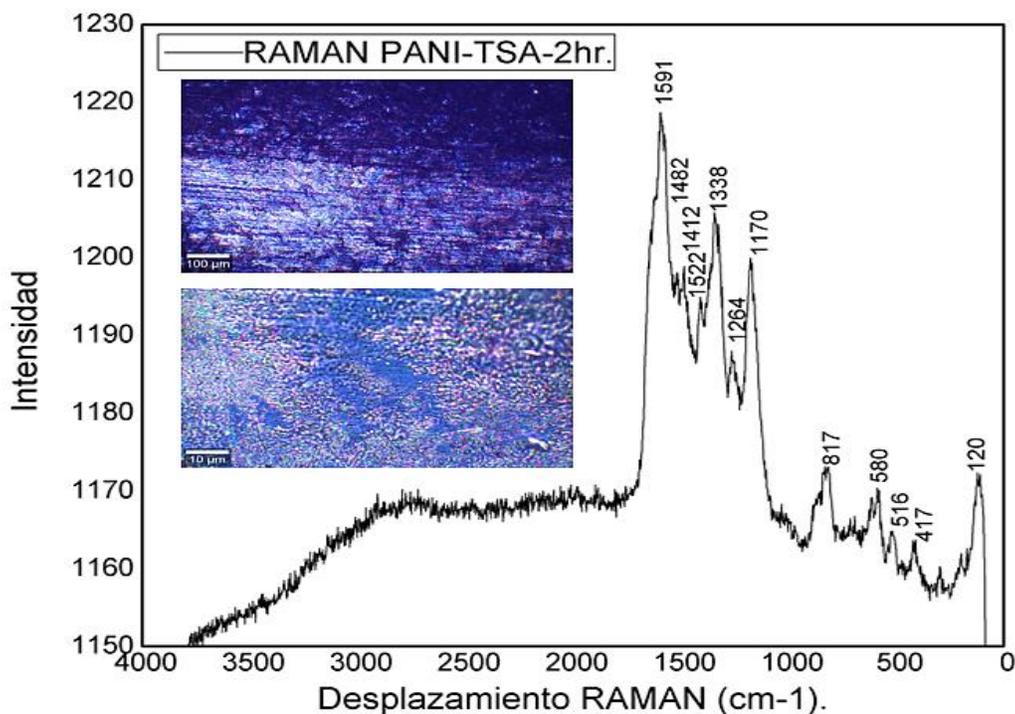
En la gráfica 7 se observa el espectro Raman de la PANI, el cual mostro una señal en 1552 la cual corresponde (C-C) Anillos benzoicos, así también 1774, 1522, 1405 correspondiente (C=C), (N-H) y (C-C) del anillo quinina, respectivamente. Por otra parte, también encontramos la seña 1340 que se debe (C-N<sup>+</sup>) Radical catión y las señales 1256 y 1171 al del (C-H) Anillo quinona. En la señal 821 se debe a (C-H) Deformación fuera del plano. La señal 730 se debe a (-N=) deformación de la imina. E la señal 581 se debe (-NH-) deformación de amina. Por último, la señal 417 Vibración de la estructura quinoide.



Gráfica 7. Espectro Raman de PANI-HCl.

### 5.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN de la PANI-TSA.

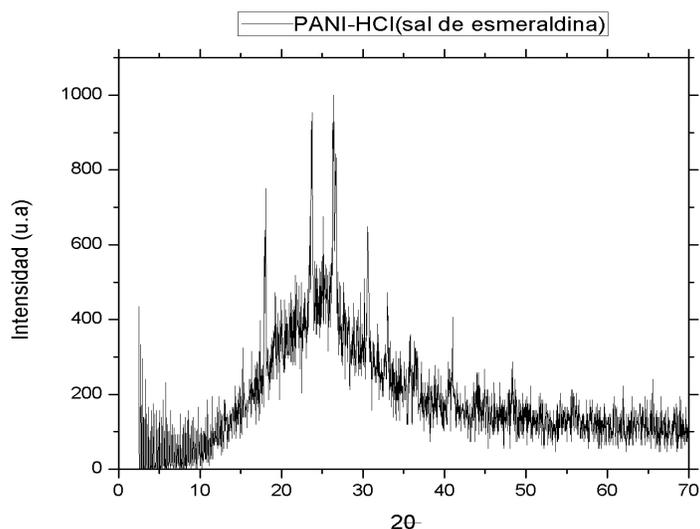
La señal que observamos a  $1616\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la vibración C-C de los anillos benzoicos, no se observa. La señal a  $1591$  a la corresponde a la vibración de C=C de los anillos quinoides, mientras que la señal que aparece en  $1482\text{ cm}^{-1}$  es por la vibración de N-H. La señal que se aparece en  $1412\text{ cm}^{-1}$  es una señal importante debido a que esa señal se debe a la vibración S-O del ATS, el cual es el agente dopante. En  $1338\text{ cm}^{-1}$  vemos la señal la cual corresponde a N-H+. que es el radical catión, el cual aparece cuando se forma la emeraldina sal. También apreciamos una señal en  $1264\text{ cm}^{-1}$  es por la vibración de C-H de los anillos quinoides. En  $1170\text{ cm}^{-1}$  está la señal que corresponde a la vibración de C-H en el plano de los anillos semiquinoides. Las señales que vemos en  $871$  y  $817\text{ cm}^{-1}$  se deben a la deformación de C-H fuera del plano y última señal la cual se encuentra en  $580\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la deformación de la imina, ver gráfica 8.



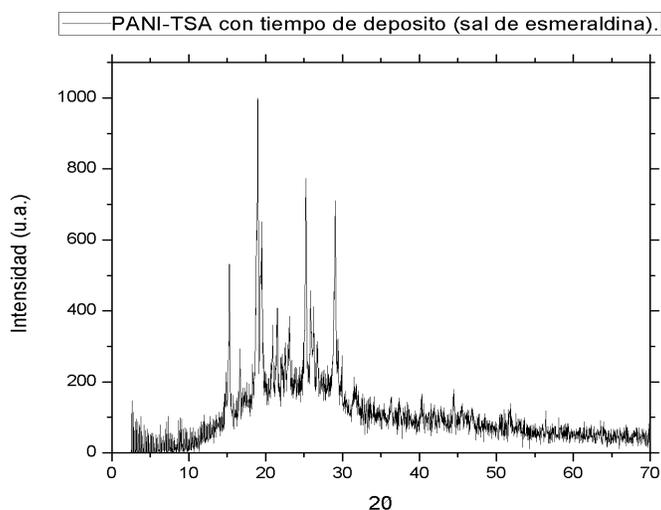
Gráfica 8. Espectro Raman de PANI-TSA.

### 5.8. DIFRACTOGRAMAS PANI-HCl Y PANI-TSA.

Los difractogramas, ver gráficas 9 y 10, de la PAN HCl y TSA se pueden observar dos señales anchas centradas entre  $2\theta=20$  y  $2\theta=25$ , en el cual se le atribuye a la periodicidad en el paralelo de la cadena del polímero (agente dopante) y la periodicidad a perpendicular de la cadena del polímero (formación de la cadena), respectivamente.



Gráfica 9. Difractograma de la PANI-HCl.



Gráfica 10. Difractograma de la PANI-TSA.

5.9. INTERFEROMETRÍA ÓPTICA.

La PANI depositada sobre la superficie de vidrio o policarbonato forma un escalón con respecto a la superficie del sustrato, el patrón de interferencia se desplaza a una distancia proporcional al espesor del escalón, figura 31. Con la expresión para un interferograma de una superficie en escalón se lograron obtener los espesores promedios de las películas de PANI para diferentes tiempos de depósito. Los espesores se observan en la tabla 4 y tienen una incertidumbre de 30 nm. Para películas depositadas 1 hora sobre policarbonato se forma una superficie tipo playa por lo que su espesor es menor a 30 nm, y no se logra medir.

Tabla 4. Espesores de las películas de PANI sobre sustratos de vidrio y policarbonato en función del tiempo.

Tiempo de depósito (horas).	Espesor para PANI sobre vidrio (nm).	Espesor para PANI sobre policarbonato (nm).
1	91	NA
2	118	96
3	158	125

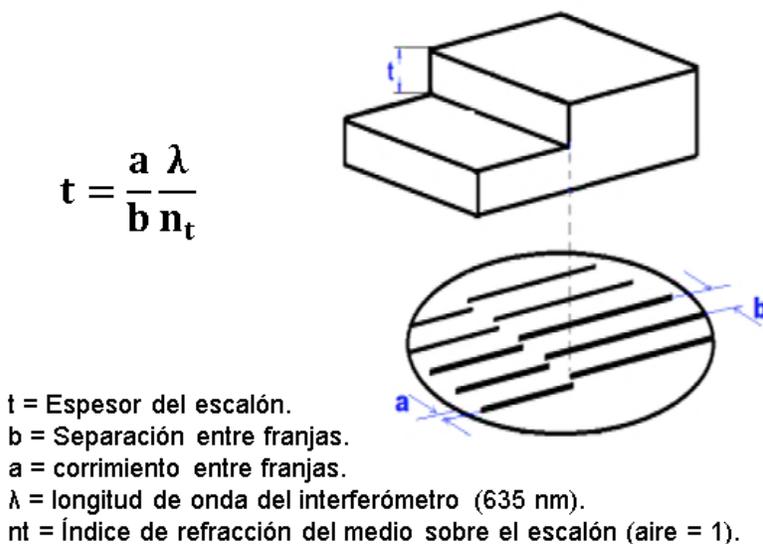
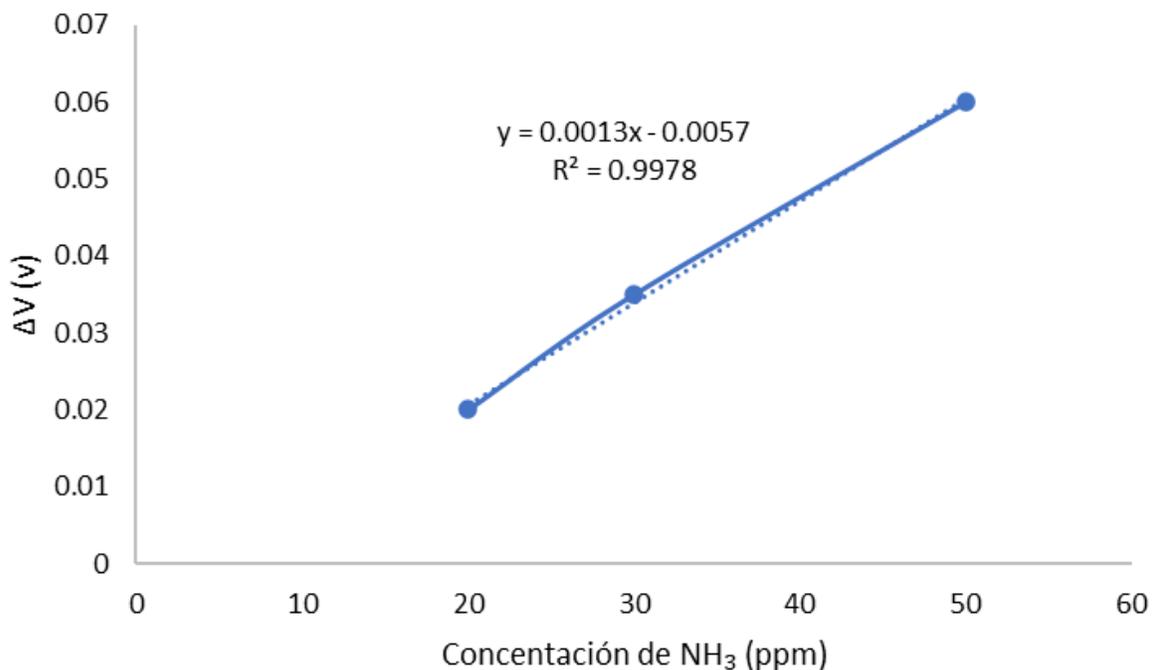


Figura 31. Ecuación para determinar la altura del escalón.

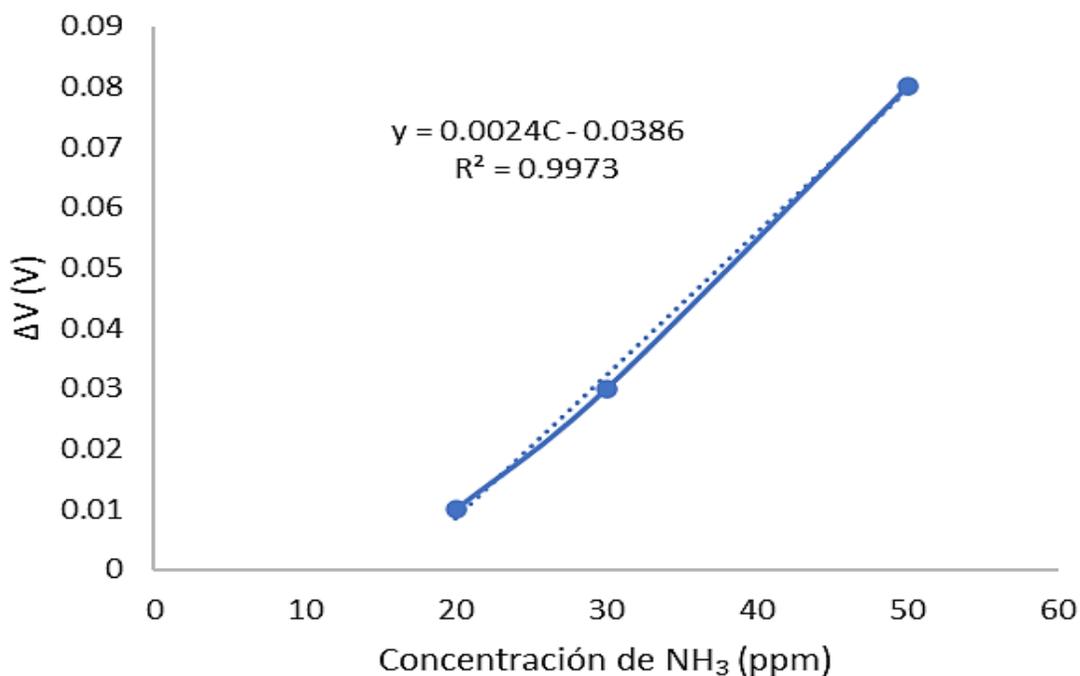
### 5.10. MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL AMONIÓMETRO.

El cambio de voltaje como medición indirecta del cambio de transmitancia de la película de PANI-HCl se comporta según el siguiente modelo matemático  $\Delta V = 0.0013C - 0.0057$  que se ajusta a un modelo lineal con un coeficiente de determinación de 0.99% y se relaciona con una linealidad del 90% a la concentración del gas  $\text{NH}_3$  en ppm con el cambio de voltaje medido, ver gráfica 11. La resolución obtenida fue de 15 ppm y una sensibilidad 1000 ppm/V en un intervalo dinámico 20 a 50 ppm.



Gráfica 11. Cambio de voltaje en función de la concentración de  $\text{NH}_3$  para películas de PANI-HCl.

El cambio de voltaje como medición indirecta del cambio de transmitancia de la película de PANI-TSA se comporta según el siguiente modelo matemático  $\Delta V = 0.0024C - 0.0386$  que se ajusta a un modelo lineal con un coeficiente de determinación de 0.99 y se relaciona con una linealidad del 90% a la concentración del gas  $\text{NH}_3$  en ppm con el cambio de voltaje medido, ver gráfica 12. La resolución obtenida fue de 8.125 ppm y una sensibilidad 0.0024 V/ppm en un intervalo dinámico 20 a 50 ppm.



Gráfica 12. Cambio de voltaje en función de la concentración de  $\text{NH}_3$  para películas de PANI-TSA.

### 5.11. TIEMPO DE RESPUESTA.

El tiempo de respuesta se obtuvo del promedio de diferencias de diferentes medidas de voltaje contra tiempo. Utilizando una película de PANI-HCl se alcanzan un tiempo de respuesta de 4.9 minutos el 90% de su voltaje máximo estable, ver grafica 13. Utilizando una película de PANI-TSA se alcanzan un tiempo de respuesta de 4.1 minutos el 90% de su voltaje máximo estable, ver grafica 14.

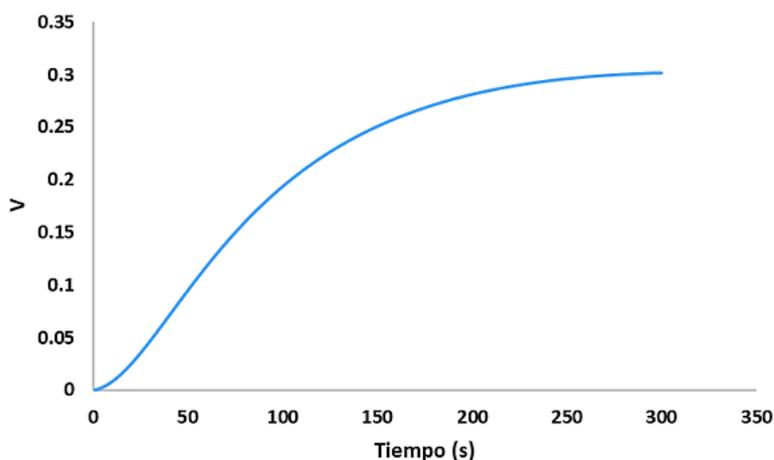


Figura 13. Voltaje en función del tiempo para película de PANI-HCl.

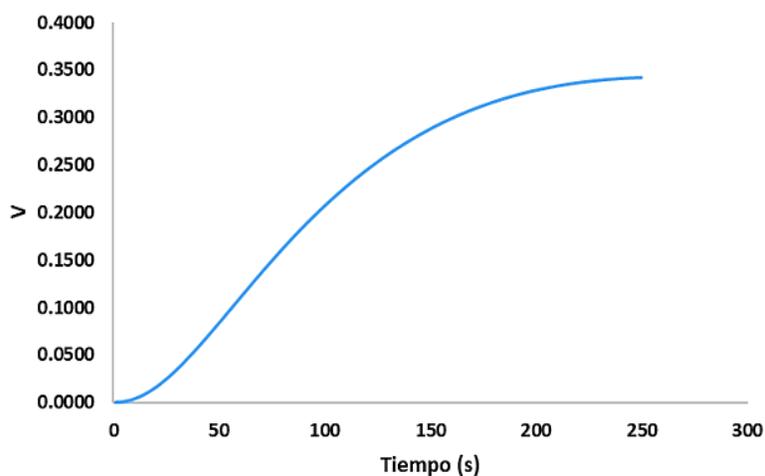


Figura 14. Voltaje en función del tiempo para película de PANI-TSA.

## CONCLUSIÓN

Las películas de PANI sirven como un buen elemento sensor para el Amoniómetro, ya que es sensible a la presencia de gas amoniaco. El tiempo de vida media en almacén del elemento sensor es de 8 semanas como mínimo.

Las técnicas de UV-visible, IR, Raman, Difracción de Rayos X e interferometría garantizan la presencia de la polianilina y del dopante.

La operación de Amoniómetro es sencilla y se logra en cuatro pasos: colocación del elemento sensor, encendido, tiempo para estabilizar y calibración.

El Amoniómetro con una película de PANI dopada con HCl cuenta con una resolución de 15 ppm, un rango dinámico 20 a 50 ppm, una sensibilidad 1000 ppm/V y tiempo de respuesta de 4.9 minutos. El Amoniómetro con una película de PANI dopada con TSA cuenta con una resolución de 8.125 ppm, un rango dinámico 20 a 50 ppm, una sensibilidad 500 ppm/V y tiempo de respuesta de 4.1 minutos. De lo anterior se puede afirmar que el Amoniómetro con una película de PANI dopada con TSA, muestra mejores características para la medición de gas amoníaco.

El Amoniómetro desarrollado en el ICAT es útil para determinar concentraciones de 20, 30 y 50 ppm de amoniaco en ambientes cerrados de trabajo, que pueden ser susceptibles a ser contaminados por este gas y que se encuentren dentro del rango de las normas de seguridad establecidas por la Administración de Seguridad y Salud de Estados Unidos (OSHA).

**BIBLIOGRAFÍA**

[1] Armes S. P. y Miller J. F. (1988) "Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate" *Synthetic Metals*. 22(4), pp. 385-393. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(88\)90109-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90109-9) Get rights and content [Consultado el 28 de enero del 2022].

[2] Balint R., Cassidy N. J. y Cartmell S. H. (2014) "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering" *ScienceDirect*. 10 (6), pp. 2341-2353. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[3] Asociación de academias de la lengua española (2019). "Real academia española", *Diccionario de la lengua española*. [En español]. España, disponible en: <https://dle.rae.es/?id=TYDU0uM> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[4] García S. (2009). "Referencias históricas y evolución de los plásticos". *Revista de iberoamericana de polímeros*. 10(1), pp. 71-80. <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/07/2009-garcia.pdf> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[5] Chang R., Goldsby K. A. (2017). *Química*. 12° edición México. Mc Graw Hill

[6] Ahumada Vargas A. O. (1994-1998) "*Perspectiva de la industria del amoniaco en México y el desarrollo de una mercadotecnia enfocada al agromexicano ante la crisis de los fertilizantes nitrogenados en el país*". (Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México). <http://132.248.9.195/pd2001/290631/Index.html> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[7] Petroquímica (2019) "SENER" [En español]. México, disponible en: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6970/Petroquimica\\_final.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6970/Petroquimica_final.pdf) [Consultado el 28 de enero del 2022].

[8] Blog (2019) "Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales" [En español]. México, disponible en: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/normas-oficiales-mexicanas-en-pro-de-la-calidad-del-aire> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[9] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición. CENGAGE Learning. [https://www.academia.edu/37326567/Principios\\_de\\_an%C3%A1lisis\\_instrumental\\_6ta\\_Edici%C3%B3n\\_Douglas\\_A\\_Skoog\\_LIBROSVIRTUAL](https://www.academia.edu/37326567/Principios_de_an%C3%A1lisis_instrumental_6ta_Edici%C3%B3n_Douglas_A_Skoog_LIBROSVIRTUAL) [Consultado el 28 de enero del 2022].

[10] Centro de prensa (2022) “Organización Mundial de la Salud” [En español]. México, disponible en: <https://www.who.int/es> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[11] Acciones y programas (2019). “Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS)”, *Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de Calidad del Aire Ambiente*. [En español]. México, disponible en: <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/4-normas-oficiales-mexicanas-nom-de-calidad-del-aire-ambiente> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[12] United States Department Of Labor (2019). “Occupational Safety and Health Administration (OSHA)”, *Ammonia in Workplace Atmospheres - Solid Sorbent*. [En inglés]. Estado Unidos, disponibles en: <https://www.osha.gov/chemicaldata/methods?letter=A> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[13] Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A. y Shapoval G. (2003) “Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers” *Progress in Polymer Science*. 28 (12), pp. 1702-1705. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001> [Consultado el 28 de enero del 2022].

[14] Debarnot D. N. y Epailard F. P. (2003) “Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors” *Analytica Chimica Acta*. 415, pp. 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01229-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01229-1) [Consultado el 28 de enero del 2022].

[15] Mosier A., Kroeze C., Nevison C., Oenema O., Seitzinger S. y Cleemput O. (1998) “Closing the global N<sub>2</sub>O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle” *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 52, pp. 225-248. [10.1023/A:1009740530221](https://doi.org/10.1023/A:1009740530221) [Consultado el 28 de enero del 2022].

- [16] Stejskal J. y Gilbert R. G. (2002) "Polyaniline. Preparation of conducting polymer" International Union Of Pure And Applied Chemistry. 5 (74), pp. 875-867. [//doi.org/10.1351/pac200274050857](https://doi.org/10.1351/pac200274050857) [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [17] Why does ammonium persulfate use in preparing polyaniline? (2020). "Quora". [En inglés]. México, disponible en: <https://www.quora.com/Why-does-ammonium-persulfate-use-in-preparing-polyaniline> [Consultado el 26 de marzo del 2020].
- [18] L. Brown Theodore, H. Eugene Lemay JR., y J. Murphy Catherine (2014), Química la ciencia central. 9° edición. Pearson. <https://academia.utp.edu.co/quimica2/files/2018/09/quc3admica-la-ciencia-central-brown.pdf> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [19] Pérez J. L., Murillo R. y Gómez R. Espectroscopia Infrarrojo y Raman. Disponible en: <http://sistemas.fcencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [20] Tovar R. M. G., Elizalde T. J., Sato B. R., Vázquez V. G. y García P. J. A. (2006), Banco de espectro Raman. UNAM-ICAT.
- [21] Aviles. "Física de 2° de Bachillerato". IES la magdalena. Disponible en: <https://fisquiweb.es/Apuntes/Apuntes2Fis/InterferenciasDifraccion.pdf> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [23] Gobierno de la Ciudad de México (2020). "Calidad del Aire". Inventario de emisiones". [En español]. México. Disponible en: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZKBhnmU=%27> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [24] Avila A. (2015). "Laboratorio de química orgánica". Universidad del Rosario. Disponible en: <https://rehip.unr.edu.ar/bitstream/handle/2133/4381/8502-15%20LABORATORIO%20DE%20QUIMICA%20ORGANICA.pdf?sequence=2&isAllowed=y> [Consultado el 28 de enero del 2022].

- [25] Elizalde T.J., González C. M., Padilla O. S. y Cabieres C. F. (2018). "Caracterización por interferometría óptica de películas delgadas". SOMI Congreso de Instrumentación. No. 01.
- [26] Elizalde Torres J. y González Cardel M. (2019), "Manual del Amoniómetro". Instituto de Ciencias Aplicada y Tecnología (ICAT-UNAM).
- [27] Elizalde J. y González C. M. (2017). "Dispositivo Optoelectrónico Para Sensado de Gas Amoníaco ". SOMI Congreso de Instrumentación. No. 01.
- [28] Hino T., Namiki T. y Kuramoto N. (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) pp. 1327-1332. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.10.001> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [29] Palaniappan S. y Narayana H. (1994). "Composition and Spectral Studies of Polyaniline Salts". *Polymers for Advanced Technologies*. (5) pp. 225-230. <https://doi.org/10.1002/pat.1994.220050404> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [30] Martínez Pina S. (2016). Síntesis de Materiales Moleculares: Polímeros Conductores. Universidad de Alacant. pp. 31-35. <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/56153> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [31] Anwar-ul-Haq Ali Shah (2007). Electrochemical Synthesis and Spectroelectrochemical Characterization of Conducting Copolymers of Aniline and o-Aminophenol. *Technischen Universität Chemnitz*. pp. 84. <https://monarch.qucosa.de/api/qucosa%3A18715/attachment/ATT-0/> [Consultado el 28 de enero del 2022].
- [32] Bober P., Trchová M., Prokes J., Varga M. y Stejskal J. (2011). Polyaniline-silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids. *Electrochimica Acta*. (56) pp. 3580-3585.
- [33] Creus A. (2010). Instrumentación industrial. Alfaomega. Octava edición. [https://www.academia.edu/31478892/Instrumentacion\\_Industrial\\_8\\_edicion\\_Antoni\\_o\\_Cruz\\_Sole](https://www.academia.edu/31478892/Instrumentacion_Industrial_8_edicion_Antoni_o_Cruz_Sole) [Consultado el 28 de enero del 2022].

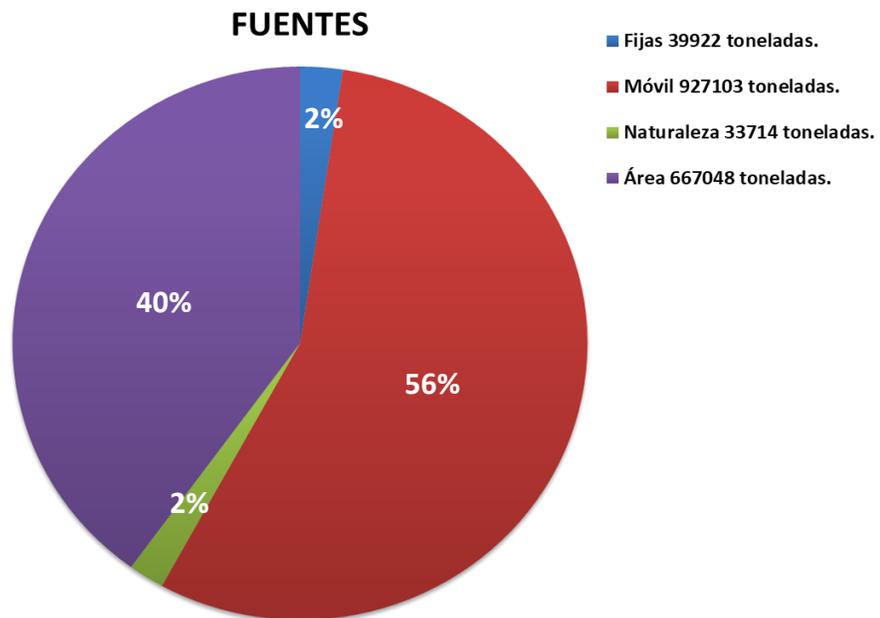
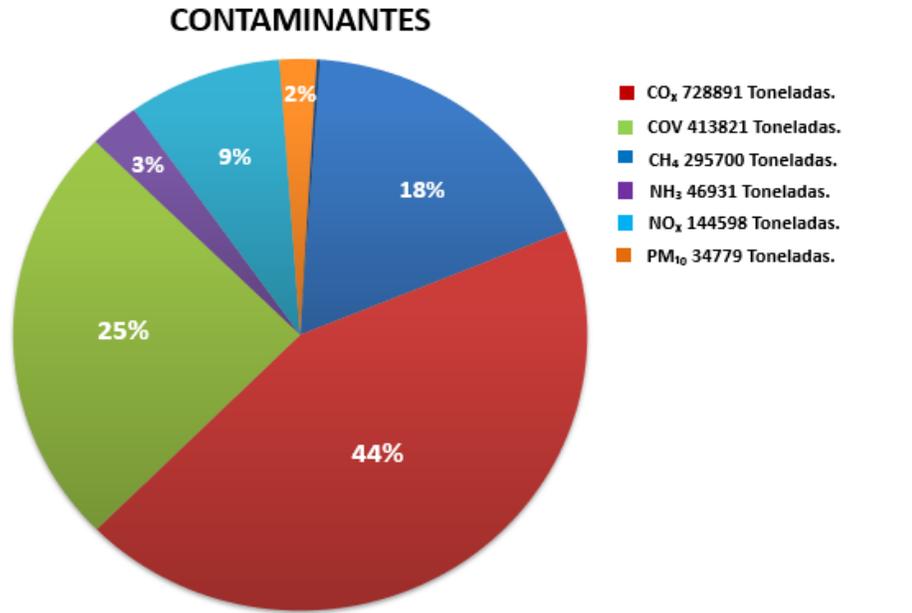
## ANEXO 1. NORMATIVIDAD.

Normatividad de salud			
Contaminante	NOM	Publicación	Descripción
SO <sub>2</sub>	NOM-022-SSA1-2019	20/08/2019	0.075 ppm, promedio aritmético de 3 años consecutivos de los percentiles 99 anuales como promedio horario. 0.040 ppm, máximo promedio de 24 horas.
CO	NOM-021-SSA1-1993	23/12/1994	11 ppm, máximo anual como promedio móvil de 8 horas.
NO <sub>2</sub>	NOM-023-SSA1-1993	23/12/1994	0.210 ppm, promedio horario.
O <sub>3</sub>	NOM-020-SSA1-2014	19/08/1994	0.095 ppm, promedio horario. 0.070 ppm, máximo anual del promedio móvil de 8 horas.
PM <sub>10</sub>	NOM-025-SSA1-2014	20/08/2014	75 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas. 40 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual.
PM <sub>2.5</sub>	NOM-025-SSA1-2014	20/08/2014	45 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas. 12 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual.
Pb	NOM-026-SSA1-1993	23/12/1994	1.5 µg/m <sup>3</sup> , en un periodo de 3 meses como promedio aritmético.
Ambientes laborales			
NH <sub>3</sub>	NOM-010-STPS-2014	28/04/2014	25 ppm promedio ponderado en el tiempo (PPT), para 8 horas. 35 ppm corto tiempo (CT), 15 minutos.
Normatividad en técnicas vigentes			
SO <sub>2</sub>	NOM-038-SEMARNAT-1993	18/10/1993	Método equivalente: fluorescencia ultravioleta.
CO	NOM-034-SEMARNAT-1993	18/10/1993	Método de referencia: absorción en infrarrojo.
NO <sub>2</sub>	NOM-037-SEMARNAT-1993	18/10/1993	Método de referencia: quimioluminiscencia en fase
PM <sub>10</sub>	No se cuenta.	Método equivalente US EPA	Gravimetría o atenuación de radiación beta.
PM <sub>2.5</sub>	No se cuenta.	Método equivalente US EPA	Gravimetría o atenuación de radiación beta.

Fuente: Tomada de la página del Gobierno de la CDMX, Calidad del Aire, 2020.



ANEXO 3. CONTAMINANTES EN ZONA METROPOLITANA EN AÑO 2018.



Fuente: Elaboración propia, datos de Calidad del Aire CDMX, 2018.

## ANEXO 4. PROPIEDADES DE LA PANI.

Propiedades físicas y químicas.	
Conductividad eléctrica.	30-200 S/cm.
Estado de oxidación.	Sal de esmeraldina.
Estabilidad.	Estable a temperatura ambiente.
Color.	Verde oscuro.
Estado agregación.	Solido en forma de polvo.
Punto de fusión.	>300°C.
Densidad relativa.	1.36 g/ml a 25°C.
Incompatibilidad.	Agentes oxidantes fuertes.
Productos de descomposición en caso de incendio.	Óxido de carbono y nitrógeno.

Fuente: Elaboración propia, 2020.

## ANEXO 5. CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE PANI.

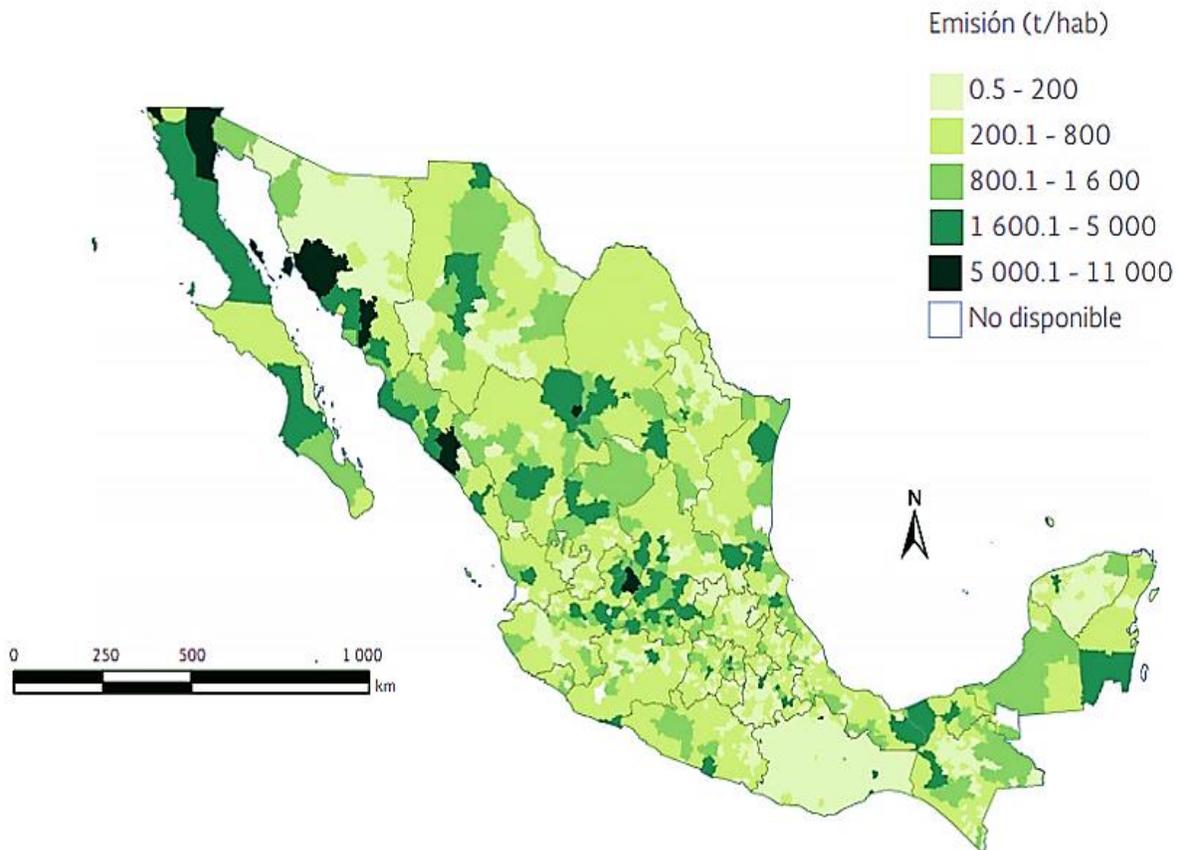
Nombre	Función	Fabricante	PM (g/mol)	Pureza (%)	Formula condensada.
Ácido clorhídrico.	Dopante.	Sigma-Aldrich	36.46	37	HCl
Acido p-toluensulfónico.	Dopante.	Sigma-Aldrich	172.2	98.5	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>3</sub>
Persulfató de amonio.	Oxidante.	J.T. Baker.	228.2	98.4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Anilina.	Monómero.	Sigma-Aldrich	93.13	99	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
Metanol.	Lavado.	Sigma-Aldrich	32.04	99.8	CH <sub>4</sub> O
Agua destilada.	Lavado.	Sigma-Aldrich	18	-----	H <sub>2</sub> O

Fuente: Elaboración propia, 2020.

**ANEXO 6. EMISIONES DE AMONIACO A NIVEL NACIONAL.**

El amoniaco (NH<sub>3</sub>) es un residuo de las actividades ganaderas. El 96% de los municipios produjeron entre 50 kilogramos y 1 600 toneladas, acumulando en conjunto poco más de 593 mil toneladas (esto es, el 69% del total de NH<sub>3</sub> emitido; Mapa 5.9). Los cinco municipios con las mayores emisiones fueron Mexicali (Baja California), Hermosillo (Sonora), Lagos de Moreno (Jalisco), Calihualá (Oaxaca) y Culiacán (Sinaloa), que emitieron entre 6 500 y 10 500 toneladas.

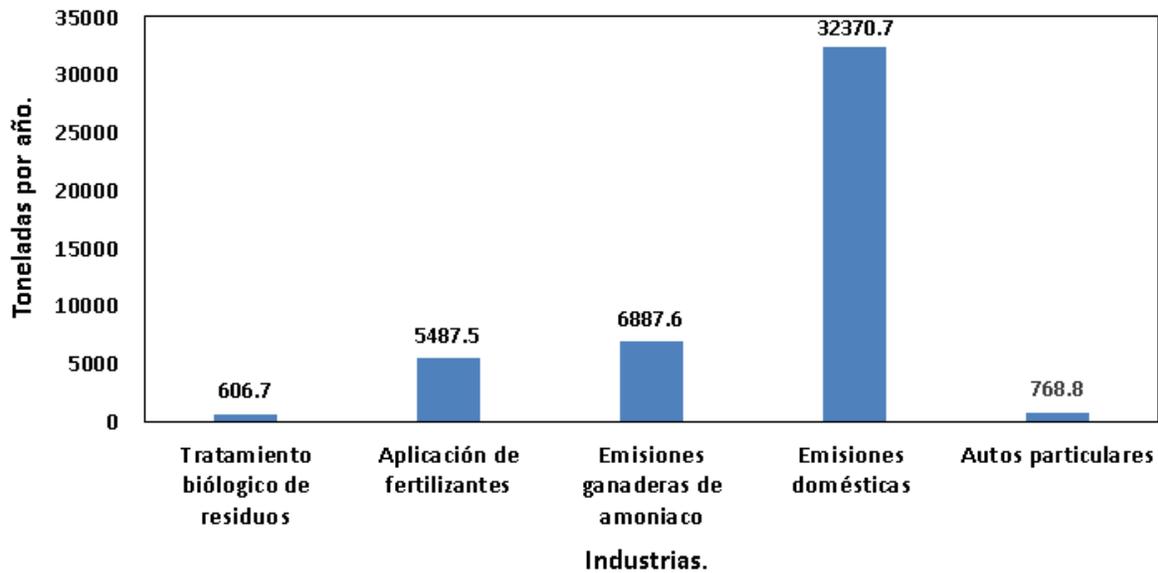
*Emisión de amoniaco (NH<sub>3</sub>) por municipio, 2008*



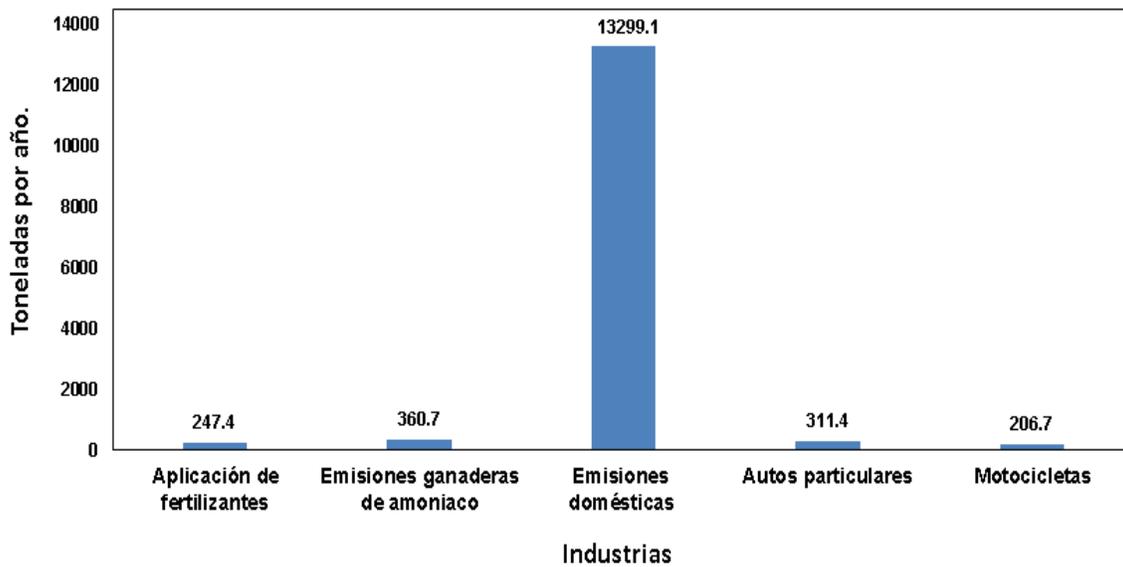
Fuente: Inventario Nacional de emisiones de México 2008, SEMARNAT.

ANEXO 7. PRINCIPALES INDUSTRIAS QUE EMITERON NH<sub>3</sub> EN EL AÑO 2016.

**Industrias que emiten NH<sub>3</sub> en la zona metropolitana del valle de Mexico**



**Industrias que emiten NH<sub>3</sub> en la Ciudad de México**



Fuente: Datos del Gobierno de la CDMX, Calidad del Aire, 2016.

**ANEXO 8. TABLA PARA EL MANEJO DE LOS FLUJÓMETROS DEL SISTEMA ÓPTICO.**

Tanque NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> ppm	Flujo NH <sub>3</sub>	Escala NH <sub>3</sub>	Flujo N <sub>2</sub>	Escala N <sub>2</sub>
Capacidad	Lo requerido	ml/min	Tubo 0 acero	ml/min	Tubo 2 acero
500	1	1		499	
500	2	2		498	
500	3	3		497	
500	4	4		496	
500	5	5	0.84	495	17
500	6	6	1.096	494	16.97
500	7	7	2.95	493	16.945
500	8	8	4.569	492	16.918
500	9	9	6.054	491	16.891
500	10	10	7.3827	490	16.864
500	20	20	16.46	480	16.5945
500	30	30	22.333	470	16.3243
500	40	40	27.47	460	16.054
500	50	50	32.086	450	15.7837
500	60	60	36.1923	440	15.5135
500	70	70	39.89	430	15.2432
500	80	80	43.32	420	14.972
500	90	90	46.53	410	14.694
500	100	100	49.57	400	14.4166
500	150	150	63	350	13.027
500	200	200	73.5	300	11.6388
500	250	250	82.5	250	10.2285
500	300	300	90.5	200	8.8
500	350	350	98	150	7.3478
500	400	400		100	
500	450	450		50	
500	500	500		0	0

Fuente: Datos proporcionados por el proveedor de los flujómetros, 2020.

### ANEXO 9. PROCEDIMIENTO PARA EL MANEJO DE TIEMPOS EN EL SISTEMA ÓPTICO.

Gas y función	Tiempo (minutos)	Tiempo (segundos)
Flujo de N <sub>2</sub> para la desorción de gases que la película de PANI adquiriera de los alrededores y estabilizar sistema.	20	1200
Flujo N <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> . Absorción de NH <sub>3</sub> por la película de PANI.	10	600
Estado estacionario. Se cierran las entradas y salidas de la cámara de gases.	20	1200
Flujo de N <sub>2</sub> para la desorción de NH <sub>3</sub> de la película de PANI	20	1200
Flujo N <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> . Absorción de NH <sub>3</sub> en la película de PANI	10	600
Estado estacionario. Se cierran las entradas y salidas de la cámara de gases.	20	1200
Flujo de N <sub>2</sub> para la desorción de NH <sub>3</sub> de la película de PANI	20	1200
Flujo N <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> . Absorción de NH <sub>3</sub> en la película de PANI	10	600
Estado estacionario. Se cierran las entradas y salidas de la cámara de gases.	20	1200
Flujo de N <sub>2</sub> para la desorción de NH <sub>3</sub> de la película de PANI	20	1200
Suma total del tiempo = 2:50 horas	170	10200

Fuente. Elaboración propia, 2020.

## ANEXO 10. PELÍCULAS PANI Y SUS CARACTERÍSTICAS DE OBTENCIÓN.

N° de Película.	Tiempo de depósito (hr).	Material.	Ácido utilizado.
1	1	Vidrio (marca 1).	HCl
2	1	Vidrio (marca 1).	HCl
3	2	Vidrio (marca1).	HCl
4	2	Vidrio (marca 1).	HCl
5	3	Vidrio (marca 1).	HCl
6	3	Vidrio (marca 1).	HCl
7	1	Policarbonato.	HCl
8	1	Policarbonato.	HCl
9	2	Policarbonato.	HCl
10	2	Policarbonato.	HCl
11	3	Policarbonato.	HCl
12	3	Policarbonato.	HCl
13	1	Vidrio (marca 1).	TSA
14	1	Vidrio (maraca 1).	TSA
15	2	Vidrio (marca 1).	TSA
16	2	Vidrio (marca 1).	TSA
17	3	Vidrio (marca 1).	TSA
18	3	Vidrio (marca 1).	TSA
19	1	Policarbonato.	TSA
20	1	Policarbonato.	TSA
21	2	Policarbonato.	TSA
22	2	Policarbonato.	TSA
23	3	Policarbonato.	TSA
24	3	Policarbonato.	TSA
25	1	Policarbonato.	TSA
26	1	Vidrio (marca 2).	TSA
27	2	Vidrio (marca 2).	HCl
28	2	Policarbonato.	HCl
29	2	Vidrio (marca 2).	TSA
30	2	Policarbonato.	TSA

Fuente. Elaboración propia, 2020.

**ANEXO 11. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE PANI.**

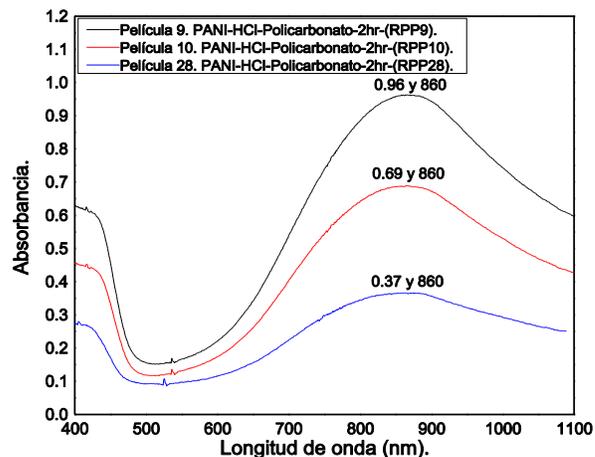
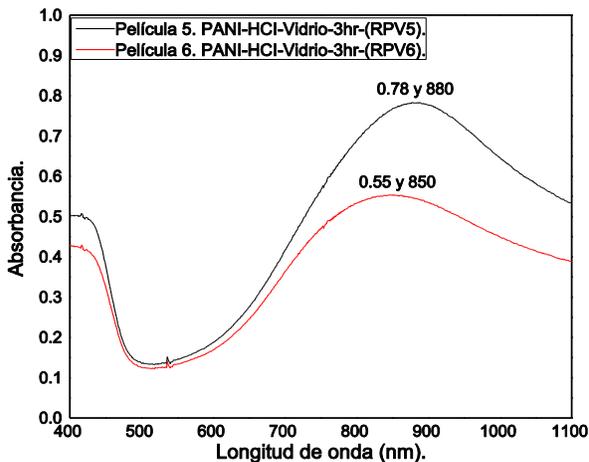
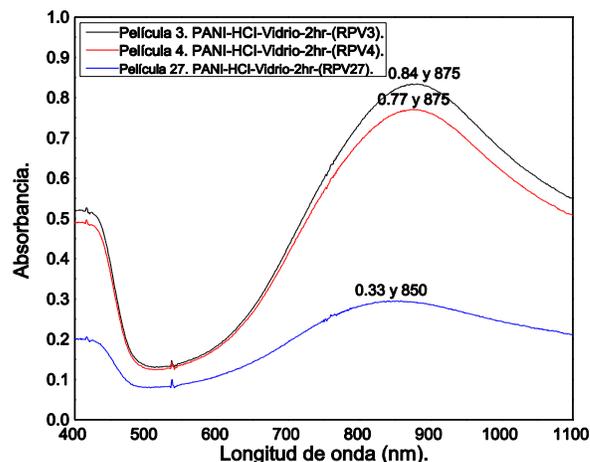
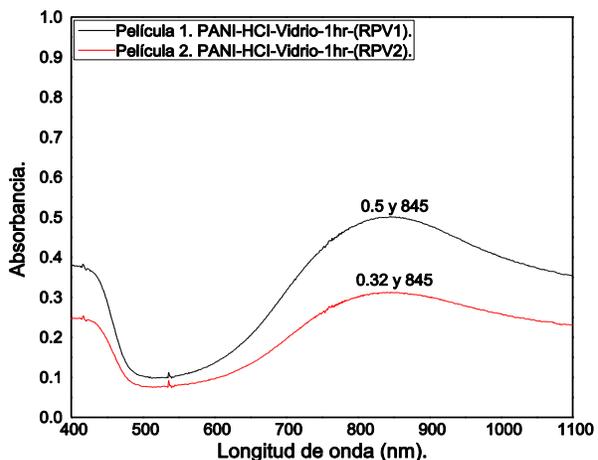
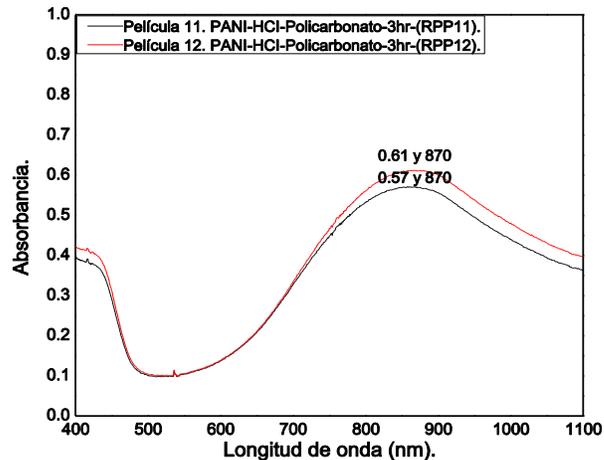
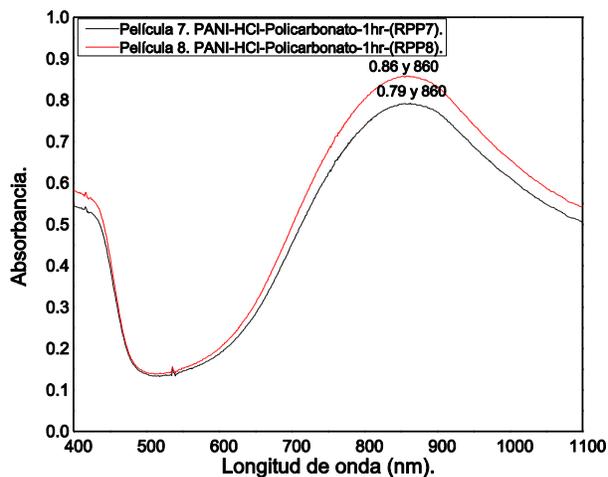
<b>Técnica</b>	<b>Modelo del equipo.</b>
UV-visible	Agilent Technologies Cary series UV-visible NIR.
IR	Nicole Nexus 670 FT-IR.
RAMAN	Microscopio Con focal Raman Alpha 300 R y Microscopio de la fuerza atómica Alpha 300 A de WITec. Software WITec Suite FIVE.
Difracción r-x	Bruker -D8 Advance.
Interferometría	Interferómetro Fizeau comercial Davidson Optronics D305 con fuente de luz monocromática de $\lambda=635$ nm y una precisión 25 nm.

**ANEXO 12. COMPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PANI-HCL CON MISMO SUSTRATO Y MISMO TIEMPO DE DEPÓSITO QUÍMICO.**

<b>Película.</b>	<b>Tiempo. (hr)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Absorbancia.</b>	<b>Diferencia en la <math>\lambda</math></b>	<b>Diferencia de absorbancia.</b>
1	1	845	0.5	(Película 1 y 2) 0	(Película 1 y 2) 0.18
2	1	845	0.32		
3	2	875	0.84	(Película 3 y 4) 0	(Película 3 y 4) 0.07
4	2	875	0.77	(Película 4 y 27) 25	(Película 4 y 27) 0.44
27	2	850	0.33	(Película 3 y 27) 25	(Película 3 y 27) 0.51
5	3	880	0.78		
6	3	850	0.55	(Película 5 y 6) 30	(Película 5 y 6) 0.23
7	1	860	0.79		
8	1	860	0.86	(Película 7 y 8) 0	(Película 7 y 8) 0.07
9	2	860	0.96	(Película 9 y 10) 0	(Película 9 y 10) 0.27
10	2	860	0.69	(Película 9 y 28) 0	(Película 9 y 28) 0.59
28	2	860	0.37	(Película 10 y 28) 0	(Película 10 y 28) 0.32
11	3	870	0.57		
12	3	870	0.61	(Película 11 y 12) 0	(Película 11 y 12) 0.04

Fuente. Elaboración propia, 2020.

ANEXO 13. ESPECTROS UV-VISIBLE DE LAS PELÍCULAS PANI-HCL VIDRIO Y POLICARBONATO.



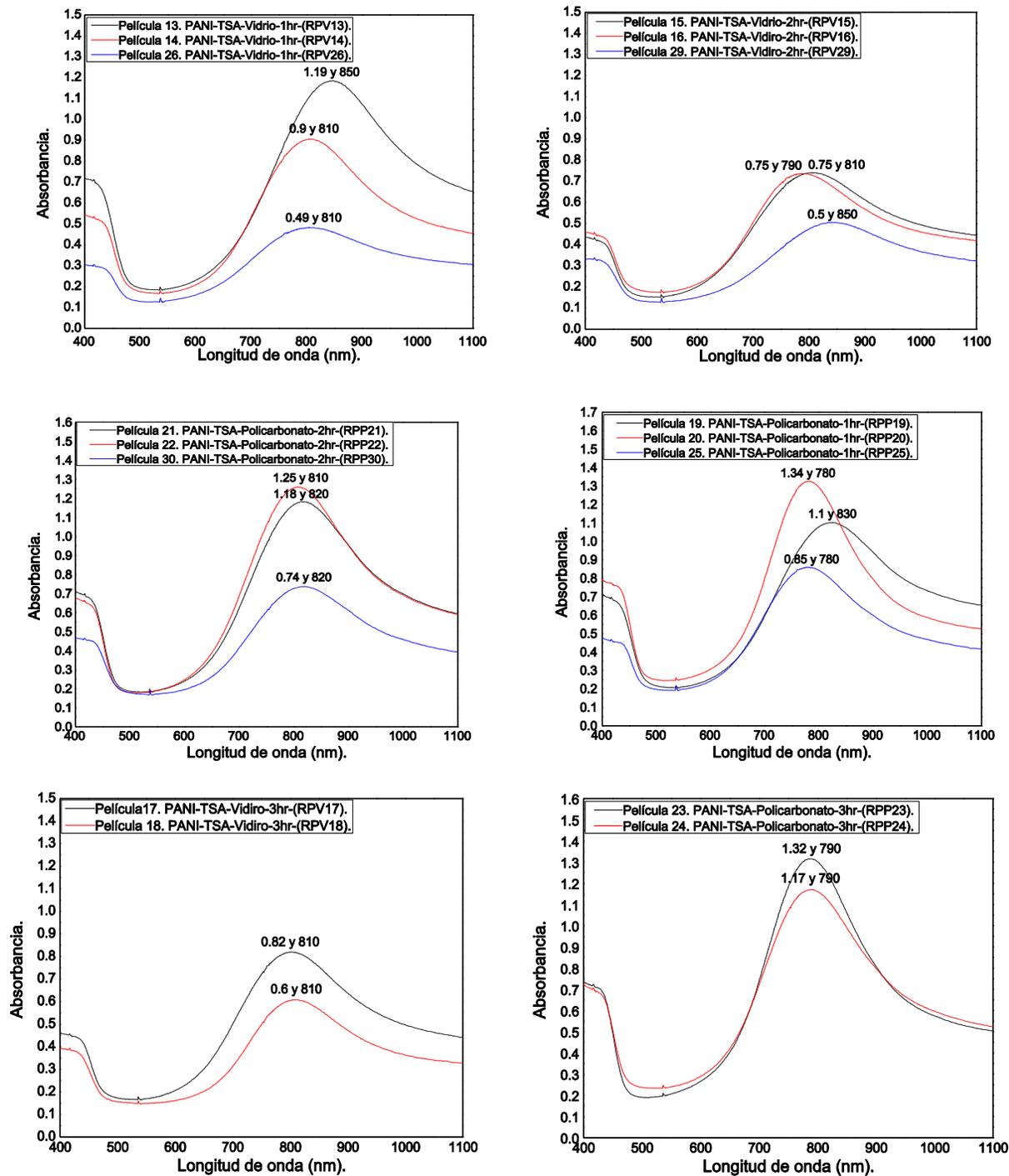
Fuente. Elaboración propia, 2020.

**ANEXO 14. COMPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PANI-TSA CON MISMO  
SUSTRATO Y MISMO TIEMPO DE DEPÓSITO QUÍMICO.**

Película.	Tiempo. (hr)	$\lambda$ (nm)	Absorbancia	Diferencia en la $\lambda$	Diferencia de absorbancia.
13	1	850	1.19	(Película 13 y 14) 40	(Película 13 y 14) 0.29
14	1	810	0.9	(Película 14 y 29) 40	(Película 14 y 29) 0.41
26	1	810	0.49	(Película 13 y 29) 0	(Película 13 y 29) 0.7
15	2	810	0.75	(Película 15 y 16) 20	(Película 15 y 16) 0
16	2	790	0.75	(Película 16 y 29) 60	(Películas 16 y 29) 0.25
29	2	850	0.5	(Película 15 y 29) 40	(Película 15 y 29) 0.25
17	3	810	0.82		
18	3	810	0.6	(Película 17 y 18) 0	(Película 17 y 18) 0.22
19	1	830	1.1	(Película 19 y 20) 50	(Película 19 y 20) 0.24
20	1	780	1.34	Película 20 y 25) 0	(Película 20 y 25) 0.49
25	1	780	0.85	(Película 19 y 25) 50	(Película 19 y 25) 0.25
21	2	820	1.18	(Película 21 y 22) 10	(Película 21 y 22) 0.07
22	2	810	1.25	(Película 22 y 30) 10	(Película 22 y 30) 0.51
30	2	820	0.74	(Película 21 y 30) 0	(Película 21 y 30) 0.44
23	3	790	1.32		
24	3	790	1.17	(Película 23 y 24) 0	(Película 23 y 24) 0.15

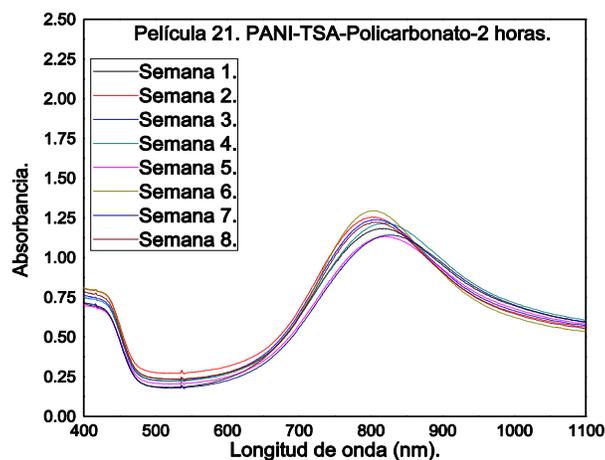
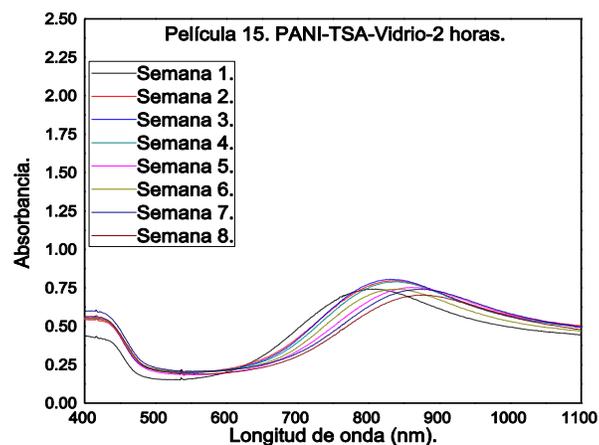
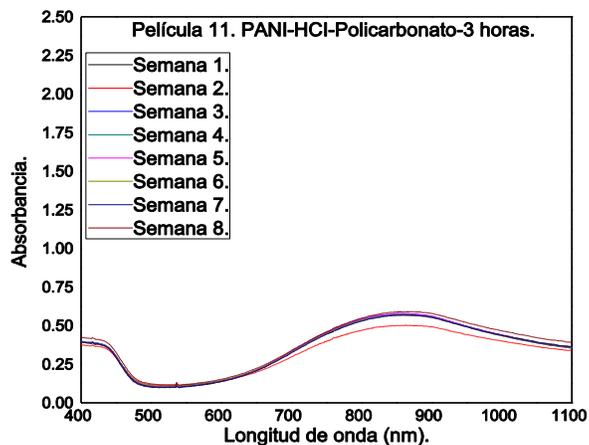
Fuente. Elaboración propia, 2020.

ANEXO 15. ESPECTROS UV-VISIBLE DE LAS PELÍCULAS PANI-TSA VIDRIO Y POLICARBONATO.



Fuente. Elaboración propia, 2020.

**ANEXO 16. ESPECTROS UV-VISIBLE DE LAS PELÍCULAS PANI EN DIFERENTES SEMANAS.**



Fuente. Elaboración propia, 2020.