



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CODOPADO DE PELÍCULAS DELGADAS DE PANI-TFA
CON LOS ÁCIDOS P-TOLUNSFONICO Y
CANFORSULFÓNICO PARA LA DETECCION DE GAS
AMONIACO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Mario Angel Rodríguez Flores



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Carlos Antonio Rius Alonso
VOCAL: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet
SECRETARIO: Profesor: Josefina Elizalde Torres
1er. SUPLENTE: Profesor: Francisco Rojo Callejas
2° SUPLENTE: Profesor: Gloria García Ramírez

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

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Josefina Elizalde Torres

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Mario González Cardel

SUSTENTANTE:

Mario Angel Rodríguez Flores

Índice.	1
Índice de figuras.	4
Índice de tablas y gráficas.	7
Abreviaturas y símbolos.	8
Capítulo 1. Introducción.	9
Capítulo 2. Antecedentes.	12
2.1. Polianilina (PANI).	12
.....2.1.1. Propiedades y Estructura.	14
.....2.1.2. Síntesis química.	16
.....2.1.2.1. Mecanismo de reacción de la polianilina.	18
.....2.1.3. Aplicaciones.	19
.....2.1.4. Sensores químicos ópticos.	20
2.2. Dopaje.	20
2.3. Segundo dopaje o co-dopado.	23
.....2.3.1. Propiedades del co-dopado.	25
.....2.3.2. Agentes dopantes.	25
.....2.3.3. Mecanismo de reacción co-dopado.	27

Capítulo 3. Definición del Proyecto.	29
3.1. Objetivo general.	29
3.2. Hipótesis.	30
3.3. Objetivos particulares.	31
Capítulo 4. Sección experimental.	32
4.1. Material y Equipo.	32
.....4.1.1. Sistema óptico.	34
.....4.1.1.1. Partes del sistema óptico.	35
.....4.1.1.2. Funcionamiento del sistema óptico.	40
4.2. Metodología.	43
.....4.2.1. Deposito químico.	43
.....4.2.2. Dopaje y co-dopaje.	43
Capítulo 5. Resultados y discusión.	45
5.1 Análisis de resultados.	45
.....5.1.1. UV-Vis.	47
.....5.1.2. FTIR.	53
.....5.1.3. Raman.	58
.....5.1.4. Microscopia de fuerza atómica.	64
.....5.1.5. Perfilometría.	69

.....5.1.6. Pruebas ópticas.	71
.....5.1.6.1. Normalización.	72
.....5.1.6.2. Tiempo de Respuesta.	74
.....5.1.6.3. Linealidad.	75
.....5.1.6.4. Datos obtenidos.	77
Capítulo 6. Conclusiones.	80
Referencias.	82

Índice de Figuras

Fig.1.1 Ácidos dopantes.	10
Figura 2.1. Diagrama de las diferentes estructuras de la polianilina dependiendo de su estado de oxidación.	13
Fig. 2.2. Esquema de Polianilina en sus tres estructuras, forma basal y sal protonada, “x” es Leucoemeraldina base y sal respectivamente, “y” es Emeraldina base y sal, y “z” es Pernigranilina base y sal.	15
Fig. 2.3. Formación del radical catión de anilina.	16
Fig.2.4. Diagrama de la formación del radical catión dímero.	17
Fig.2.5. Diagrama de mecanismo de reacción de polianilina.	18
Fig.2.6. Mecanismo de dopado ácido.	22
Fig. 2.7. Diagrama de los dopantes en la cadena polimérica.	28
Fig. 3.1 Diagrama de acoplamiento de dopantes.	30
Fig. 4.1 LED rojo de alta intensidad.	35
Fig. 4.2 Polarizador montado en tornillo de teflón.	36
Fig. 4.3 Lente convergente.	36
Fig. 4.4 Cubo divisor de haz 50-50.	37
Fig. 4.5 Cámara de gases de acrílico con porta muestras en el interior.	38
Fig. 4.6 Fotodetectores marca Edmund Optics tipo U54-034.	38
Fig. 4.7 Sistema óptico de puente nulo.	39

Fig. 4.8. Imagen del sistema óptico vista del polarizador hacia la cámara de gases.	41
Fig. 4.9 Imagen del sistema óptico vista de cámara de gases.	42
Fig. 5.1. Comparación de UV-Vis de PANIs dopada y co-dopada.	48
Fig. 5.2. UV-Vis de PANI TFA y muestra tomada con microscopio a 10x y 50x.	49
Fig. 5.3. UV-Vis de PANI TFA-TSA y muestra en microscopio a 10x y 50x.	50
Fig. 5.4. UV-Vis de PANI TFA-CSA y muestra en microscopio a 10x y 50x.	51
Fig. 5.5. Comparación de FTIR de las películas PANI.	53
Fig. 5.6. FTIR de la película PANI dopada con TFA.	55
Fig. 5.7. FTIR de la película PANI dopada con TFA-TSA.	56
Fig. 5.8. FTIR de la película PANI dopada con TFA-CSA.	57
Fig. 5.9. Espectros Raman en comparativa.	58
Fig. 5.10. Espectro Raman de PANI TFA.	60
Fig. 5.11. Espectro Raman de PANI TFA-TSA.	61
Fig. 5.12. Espectro Raman de PANI TFA-CSA.	62
Fig. 5.13. Microscopía de fuerza atómica de PANI TFA.	64
Fig. 5.14. Microscopía de fuerza atómica de PANI TFA-TSA.	66
Fig. 5.15. Microscopía de fuerza atómica de PANI TFA-CSA.	67
Fig. 5.16. Gráfica de la perfilometría de PANI dopada con TFA.	69
Fig. 5.17. Gráfica de la perfilometría de PANI TFA co-dopada con TSA	70
Fig. 5.18. Gráfica de la perfilometría de PANI TFA co-dopada con CSA	70

<i>Fig. 5.19. Diagrama de Flujo de las pruebas de PANI en el sistema óptico de puente nulo.</i>	71
<i>Fig. 5.20. Prueba con PANI TFA a 200 ppm de la respuesta dada por el sistema óptico.</i>	72
Fig. 5.21. Gráfica del tiempo de respuesta al 63% de las películas al gas NH ₃ .	74
Fig. 5.22. Gráfica de la linealidad de las pruebas, V/V ₀ contra Concentración.	75
Fig. 5.23. Pruebas de sensado con PANI TFA a diferentes concentraciones de gas amoniacó.	77
Fig. 5.24. Pruebas de sensado con PANI TFA a diferentes concentraciones de amoniacó co-dopadas con TSA.	78
Fig. 5.25. Pruebas de sensado con PANI TFA a diferentes concentraciones de amoniacó co-dopadas con CSA.	79

Índice de Tablas y Gráficas

Tabla 4.1 Reactivos y propiedades.	33
Tabla 4.2 Equipos y especificaciones.	33
Tabla 5.1. Nivel de dopaje.	52
Tabla 5.2. Desplazamientos de PANI en FTIR	55
Tabla 5.3. Desplazamientos de dopantes en FTIR.	56
Tabla 5.4. Estiramientos Raman en PANI.	59
Tabla 5.5. Bandas de desplazamiento de confirmación de dopantes.	63
Tabla 5.6. Promedios obtenidos de PANI por medio de MFA	67
Tabla 5.7. Comparativa de los promedios entre las películas de PANI.	70
Tabla 5.8. Voltajes normalizados contra su concentración.	73
Tabla 5.9. Tiempo de Respuesta de Películas PANI.	74
Tabla 5.10. Comparación de la linealidad de las películas PANI.	76

Abreviaturas y símbolos.

PANI	Polianilina.
p-TSA / TSA	Ácido para-toluensulfónico.
CSA	Ácido canforsulfónico.
TFA	Ácido trifluoro acético
LED	Diodo emisor de luz.
HOMO	Highest occupied molecular orbital.
LUMO	Lowest occupied molecular orbital.
V	Voltaje.
V/V_0	Voltaje normalizado
M	Molaridad.
UV-Vis	Ultra violeta visible.
nm	nanómetro.
PANI TFA-TSA	Polianilina co-dopada con ácido para-toluensulfónico y trifluoro acético
PANI TFA-CSA	Polianilina co-dopada con ácido canforsulfónico y trifluoro acético.
FTIR	Infrarrojo con transformada de fourier.
μm	micrómetros.
ppm	partes por millón.
dc-OB	punteo óptico de corriente directa.
λ	longitud de onda.
MFA	microscopía de fuerza atómica.

Capítulo 1

Introducción.

En la actualidad el problema de los gases de invernadero ha ido en aumento por lo que la importancia en la vigilancia y monitoreo de los mismos es un tópico primordial. La investigación basada en sensores de películas delgadas de polianilina ha sido un campo de investigación creciente por su aplicación a gases del medio ambiente y se ha centrado en torno al desarrollo de estos materiales sensibles a los gases de invernadero como por ejemplo CO_2 , CH_4 , NH_3 , entre otros (Yeh & Bai 1999).

La Polianilina (PANI) ha sido usada ampliamente como un material electroquímico y de detección (Sutar et al. 2007). La alta sensibilidad de la PANI por su uso en la modificación de su conductividad o sus propiedades ópticas hacen que sea más prometedora detección de gases con efecto invernadero (Matsuguchi et al. 2003). Por otra parte, la estabilidad química y sobre todo los múltiples estados de oxidación de PANI son propiedades que se pueden usar en sensores de gases oxidantes. Si este polímero está totalmente reducido, se llama leucoesmeraldina, que se forma con unidades bencenoides y grupos amina, y si la PANI está totalmente oxidada se le llama pernigranilina, que se compone de anillos quinoides y grupos de imina (Virji et al. 2004).

Por otro lado la polianilina es uno de los polímeros más estudiados en las últimas décadas, debido a su facilidad de oxidar y reducir, adicionalmente es sencillo de sintetizar por métodos químicos o electroquímicos (Agbor et al. 1995).

La estructura de la polianilina al doparla con ácidos orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido canforsulfónico, el ácido p-Toluensulfónico, o para este caso, el estudio con ácido trifluoro acético (siendo este ácido el objeto de este trabajo), generan cargas que ocasionan una adsorción del gas en la película cambiando sus propiedades ópticas como la transmitancia, medida indirectamente a partir de un cambio de voltaje en un puente óptico nulo.

El propósito principal de este trabajo es lograr una mayor adsorción en las películas delgadas de PANI para la detección de gases, esto se puede lograr al realizar un segundo dopado o co-dopado a partir de un método de síntesis químico de películas delgadas de polianilina, utilizando como base de un primer dopado con el ácido trifluoro acético (TFA), para posteriormente co-doparlas con los ácidos Toluensulfónico (TSA) o Canforsulfónico (CSA) (Ver Fig. 1.1) de manera tal que la película formada posea dos ácidos una con TFA-TSA y otra con TFA-CSA de esta forma obtener una película de polianilina usando dos dopantes, para obtener una mejoría en su transmitancia óptica para poder ser utilizada como elemento sensor, y obtener una superficie más uniforme para lograr una mayor adsorción del gas sobre la película (Sadek et al. 2007).

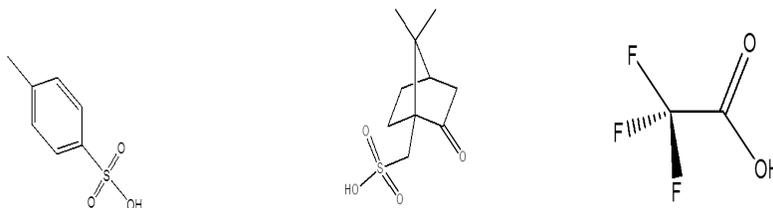


Figura 1.1 ácidos dopantes.

Este proyecto se basa en estudios anteriores con dopaje de las películas de polianilina, utilizando ácidos como único dopante TSA, CSA y TFA; en el actual trabajo las películas se someten a un segundo dopaje, para que las películas tengan una mayor capacidad de adsorción del gas, utilizando en este caso el amoníaco. Se conoce que las películas dopadas con TFA adsorben el gas amoníaco, es por esa razón que se usará como base de primer dopado para construir una película uniforme y en el segundo dopado se agregará TSA y CSA respectivamente, para tener una película co-dopada de PANI TFA-TSA y PANI TFA-CSA (Arenas et al. 2011).

Una vez formadas las películas serán caracterizadas con técnicas espectroscópicas como el IR, Raman, UV-Vis, Perfilometría y Microscopía de fuerza atómica (MFA), posteriormente se medirá su capacidad de adsorción en un equipo previamente utilizado y desarrollado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), el cual es un sistema del tipo óptico de puente nulo que nos traduce la adsorción del gas a un cambio de voltaje.

Capítulo 2

Antecedentes.

2.1 Polianilina.

Los polímeros conductores son una nueva clase de materiales con aplicaciones en tecnologías, tales como almacenamiento de energía (Sengupta et al. 2006), el reconocimiento molecular, las interferencias electromagnéticas, dispositivos optoelectrónicos y sensores (Ziadan 2012). En virtud de su estructura química y las características de conducción eléctrica, los polímeros conductores orgánicos han ganado importancia. Entre todos los polímeros conductores, la polianilina (PANI) ha logrado una gran importancia debido a su mecanismo de conducción, su fácil síntesis, estabilidad ambiental, y procesabilidad en su forma de base no conductora.

El interés en la Polianilina (PANI) surgió a mediados de la época de 1980, la PANI es el resultado de la polimerización oxidativa de la anilina, consiste en reducir (B-NH-B-NH) y oxidar (B-N=Q=N) unidades repetitivas, donde B denota un bencenoide y Q indica un anillo quinoide (Nicolas-Debarnot & Poncin-Epaillard 2003). Por lo tanto, la relación de amina a unidades de imina proporciona diversas

estructuras: la forma de polímero totalmente reducida "leucoemeraldina", la forma oxidada medio "emeraldina", y la forma completamente oxidada "pernigranilina". (Ver figura 2.1.).

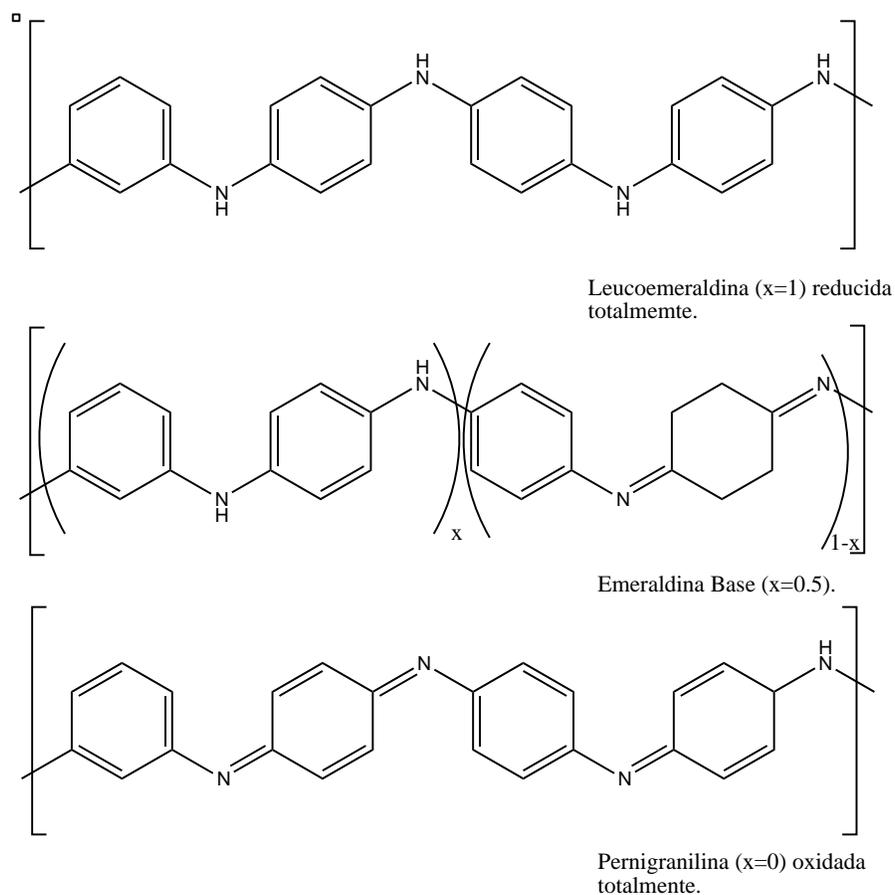


Figura 2.1. Diagrama de las diferentes estructuras de la polianilina dependiendo de su estado de oxidación.

La polianilina se ha utilizado como un material de detección para la identificación de diversos vapores tales como metanol, etanol, acetona, y benceno. El primer detector práctico para la detección de amoníaco fue desarrollado a partir de un polímero conductor de polipirrol; sin embargo presentaba inconvenientes de baja sensibilidad y un tiempo de respuesta muy largo (Segupta.G. et al 2009).

Se han utilizado películas de polianilina dopadas con HCl para la detección remota de gases de amoníaco por medición óptica simple. Se mostró el comportamiento de la detección de amoníaco de una película de polianilina con una respuesta

rápida y una buena reproducibilidad (El-Sherif 2003). En el presente trabajo se estudió el efecto del ácido dopante en la síntesis de la polianilina.

2.1.1 Propiedades y estructura.

Las propiedades de la polianilina se basan en su capacidad para oxidarse o reducirse, la polianilina puede aumentar su carga, aumentar su volumen e incluso cambiar de color.

Posee también propiedades ópticas, las cuales se han utilizado como base en este trabajo, de igual manera están relacionadas con el cambio de estado oxidado o reducido en el cual se encuentra la polianilina, ya que de estas propiedades depende la cantidad de luz visible adsorbida en la superficie de la película y físicamente se pueden observar debido al cambio de color de la película de polianilina (Nicolas-Debarnot & Poncin-Epaillard 2003).

Hay tres tipos de estado de oxidación de las polianilinas los cuales dependen de la oxidación de la cadena polimérica primaria. La primera de ellas es la Leucoemeraldina Base (Véase figura 2.2), esta es muy reactiva inclusive llega a reaccionar con el oxígeno del medio ambiente lo cual la hace muy inestable. La segunda es la Emeraldina Base esta se obtiene a partir de seguir oxidando la Leucoemeraldina obteniendo así una estructura parcialmente oxidada, es más estable e incluso se puede almacenar debido a que no reacciona con el medio ambiente, posee una relación de benceno-quinona de 3:1.

Por último la Pernigranilina se obtiene a partir de la completa oxidación de la cadena polimérica esta también es muy estable y no es reactiva con el medio ambiente, incluso se puede utilizar como elemento detector de gases afines que reduzcan su estructura, su relación benceno-quinona es de 1:1; los estados oxidados de la polianilina como son la Leucoemeraldina y la Pernigranilina son estados no conductores (Baeza 2000).

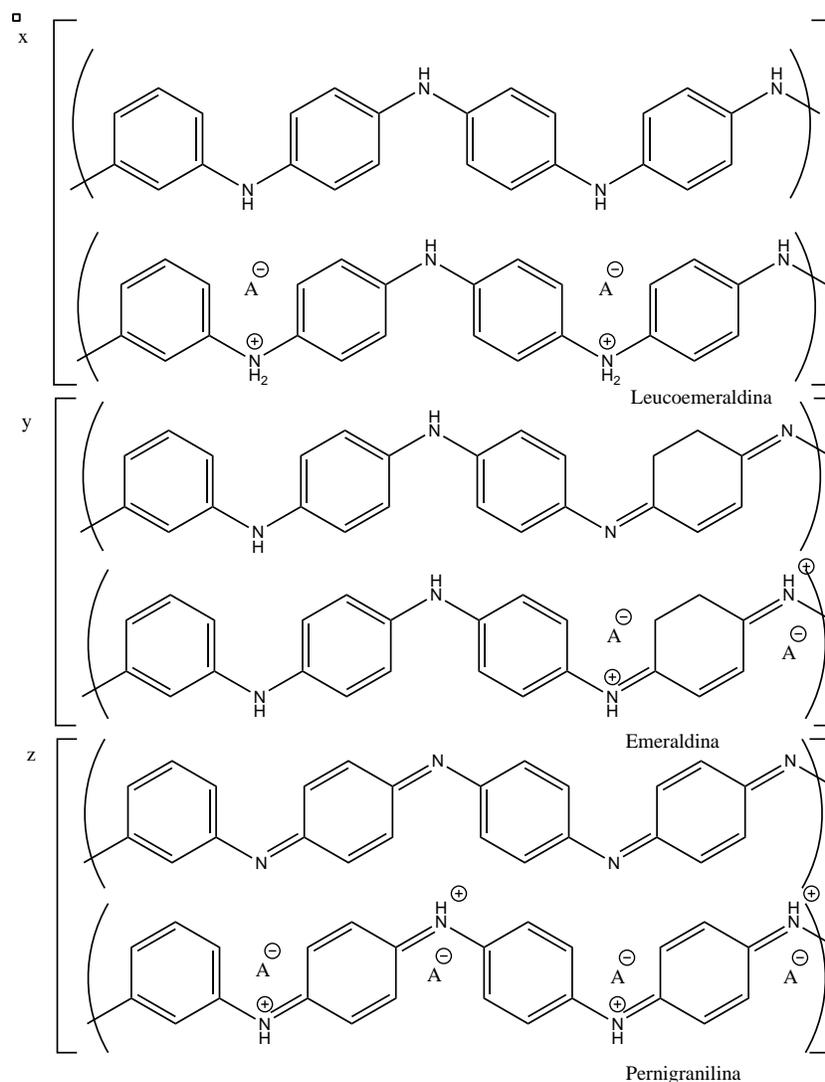


Fig. 2.2. Esquema de Polianilina en sus tres estructuras, forma basal y sal protonada, "x" es Leucoemeraldina base y sal respectivamente, "y" es Emeraldina base y sal, y "z" es Pernigranilina base y sal (Osorio 2009).

Los estados de oxidación se pueden encontrar en estado *Basal* o en su forma como *Sal protonada*, que esta última es la más común, la leucoemeraldina en su estado basal es transparente o incolora, su estado de sal protonada es de color amarillo-ambar. La emeraldina su estado de sal protonada es la de verde-azulado, el de la Pernigranilina se puede observar un estado de sal protonada de Azul-Violeta (Nicolas-Debarnot & Poncin-Epaillard 2003).

2.1.2 Síntesis química.

En la actualidad existen diferentes formas de síntesis química para la obtención de polímeros conductores como polimerización por plasma, la polimerización autocatalítica o polimerización en emulsión inversa (Nicolas-Debarnot & Poncin-Epaillard 2003)

La síntesis utilizada en este proyecto es por oxidación de un monómero. En el presente trabajo se utiliza la anilina la cual al tener contacto con un agente oxidante como el persulfato de amonio (APS), se presenta una reacción de oxidación donde la anilina va generando cationes de anilina (Ver fig. 2.3),

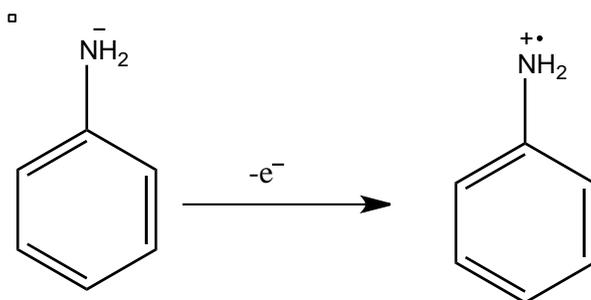


Fig. 2.3. Formación del radical catión de anilina.

El siguiente paso sería la formación de isómeros resonantes del radical catión, esta reacción es altamente favorecida en un medio ácido manteniendo un pH entre 1 y 3, una temperatura entre 0° y 5° C ya que la reacción es exotérmica, en este mismo paso se presenta la formación de un dímero que eventualmente se oxida formando otro radical, este radical ataca un monómero o un dímero para formar trímeros o tetrámeros hasta llegar a una cadena de “n” sustituyentes lo que eventualmente forma el polímero, (Ver fig. 2.4.).

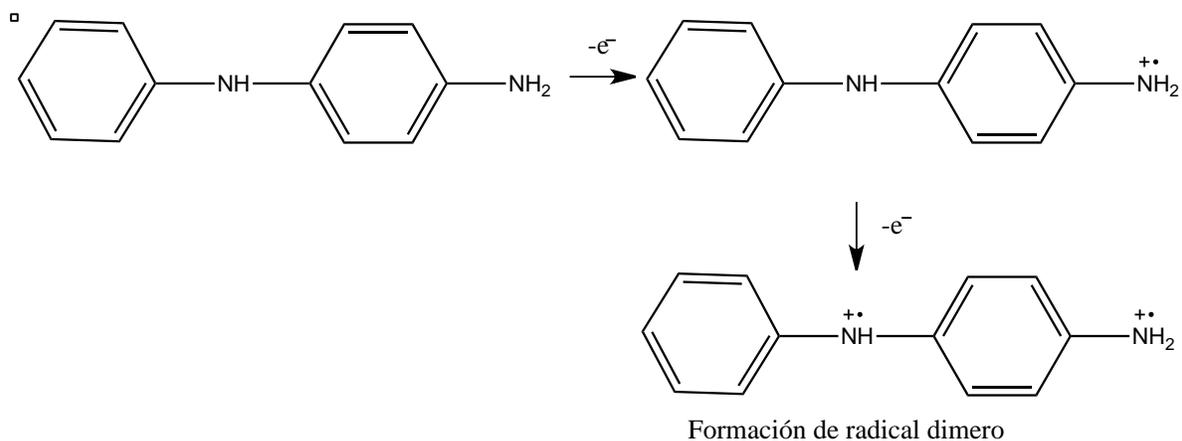


Fig.2.4. Diagrama de la formación del radical catión dímero.

Las propiedades de los productos de oxidación y su morfología son controlados por la acidez inicial del medio, el excedente de protones facilita la polimerización dando buenos rendimientos en la formación del polímero. La síntesis química de polianilina resulta ser más viable por el método químico, ya que sólo requiere de un baño de hielo y un control de la acidez con su agente dopante en este caso el TFA y su agente oxidante el APS.

2.1.2.1 Mecanismo de reacción de polianilina.

La polianilina es el producto de oxidación de la anilina en condiciones ácidas cuya síntesis se conoce desde 1862, el mecanismo de polimerización llevado a cabo empieza por la deslocalización de un electrón de par conjugado en la imina de la anilina, el cual se deslocaliza en el anillo bencénico formando un ion nitronio (Ver fig. 2.3.), esto implica que un ion nitronio ataca a otro monómero en una sustitución eletrofilica, para este caso como la molécula es grande la sustitución que se favorece es la -para- del anillo bencénico de anilina; para esta etapa y dentro de la reacción, ya tendremos monómeros y dímeros tanto protonados como basales, los cuales seguirán interactuando entre si hacia la reacción más favorecida, formando la cadena polimérica llamada polianilina (Nicolas-Debarnot & Poncin-Epaillard 2003) (Ver fig.2.5.).

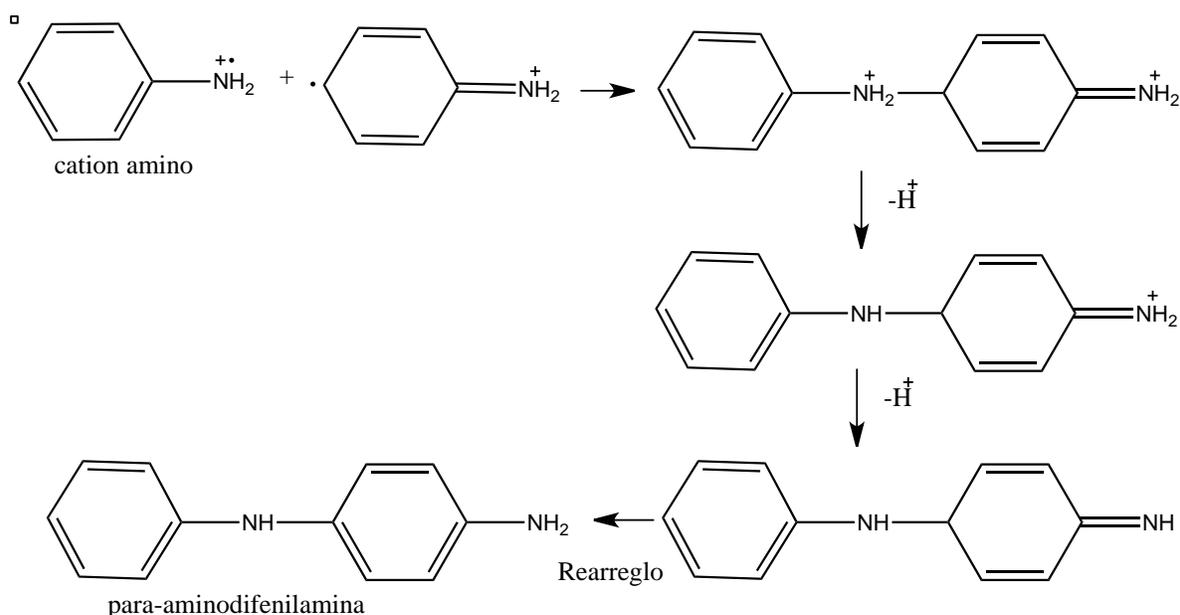


Fig.2.5. Diagrama de mecanismo de reacción de polianilina.

La primer parte de la reacción se conoce como el paso lento, donde se empiezan a formar los iones nitronio, pero al cabo de unos minutos la reacción pasa a exotérmica, al ir en crecimiento la cadena. Al estar presente un ácido fuerte, su base conjugada interactúa en los espacios internos, que la cadena favorece solvatando así nuestro polímero en cuestión, para formar una sal; en este caso, se quiere obtener la emeraldina tipo sal (Perera 2001).

2.1.3 Aplicaciones.

Existe una gran cantidad de polímeros, incluso naturales de gran importancia en la biología, como son carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos, los polímeros sintetizados químicamente han cambiado de manera paulatina, a la manera en la que vivimos en la actualidad, como son los plásticos, que por sus propiedades mecánicas, aislantes y térmicas han sido de gran utilidad en la industria; también podemos señalar otro tipo de polímeros, que por sus propiedades eléctricas cambia su estado de oxidación-reducción es posible controlar el comportamiento eléctrico del potencial con estímulos para cerrar o abrir un circuito, la capacidad conductora de estos polímeros permiten ser utilizados como capacitores, baterías, celdas solares, fototransistores entre otros; existen también del tipo óptico donde su uso se ha desarrollado en la fabricación de diodos emisores de luz (LED), monitores o visualizadores electrónicos por mencionar algunos y en este trabajo se utilizan para la detección de gases (Ziadan 2012).

2.1.4. Sensores químicos ópticos.

Los sensores químicos ópticos poseen características que los hacen adecuados para monitorear contaminación, control de procesos industriales, monitoreo, etc. Los sensores químicos ópticos tienen que cumplir con dos funciones, la primera es cómo reconocer el analito de las muestras y la segunda es convertir tal proceso en la detección de los cambios en las propiedades ópticas (Ziadan 2012).

Un sensor químico óptico, se basa en el hecho de que las especies químicas que forman el transductor, afectan o se ven involucradas en la propagación de luz, ya sea en un dispositivo de óptica integrada o material óptico, de esta manera cuando el gas interactuar con el sensor químico, los fenómenos que ocurren en el detector, pueden ser cambios en el índice de refracción, del coeficiente de adsorción, de la luminiscencia o de la polarización. Si estos cambios se miden adecuadamente se puede tener una medida de la cantidad de gas que esta interactuando con el sensor (Nicho. M. 2001).

2.2 Dopaje.

Se conoce como dopaje, a la contaminación atómica parcial o total de un compuesto con átomos de diferente naturaleza a los de la estructura original. El dopaje altera su perfil energético, deformando los valores de ancho de banda, permitiendo al material ser un semiconductor o aislante según sea el objetivo. El agente dopante, no altera de ninguna manera la estructura del polímero, su única labor es la de ceder o aceptar electrones, repartiendo así la carga por el resto de la cadena (Sutar et al. 2007).

En el caso de los materiales orgánicos, una de las particularidades más significativas del dopaje en los polímeros, es que se puede revertir, esto significa que la cadena polimérica se puede dopar o desdopar sin alterar la estructura de la misma, el dopaje en los polímeros involucran los contra iones del dopante, cationes o aniones dependiendo de lo que necesite la molécula los cuales estabilizan el estado dopado, estas reacciones pueden llevarse a cabo mediante procesos químicos o electroquímicos. Si el estado dopado se cuida minuciosamente durante la reacción, se puede obtener una conductividad que puede ir desde el estado no dopado el cual se caracteriza por ser aislante o semiconductor, hasta el totalmente dopado que se caracteriza por ser altamente conductor (Huang & Wan 1998).

El dopaje en los polímeros permite la adecuación de las propiedades eléctricas, electrónicas, ópticas, magnéticas y mecánicas adecuadas al propósito de la aplicación a la cual el material se pretende emplear.

La polianilina, se sintetiza en medio ácido acuoso, el agente dopante que se une a la cadena polimérica es aniónico (Ver fig.2.6.), existen dos factores que afectan el proceso de este dopado; el tipo y el tamaño del anión que se incorpora a la estructura polimérica (Sengupta et al. 2009). El anión juega un papel importante en el polímero, ya que dependiendo del tamaño se pueden observar cambios en la morfología del polímero, esto puede variar la porosidad, el tamaño de cúmulos y la forma de la superficie (Chung et al. 2005); los métodos de dopaje reportados son implantación de iones, dopaje por radiación y los más utilizados por su facilidad y bajo costo, son el electroquímico y el químico para este trabajo se utilizó este último (Zhou et al. 2008).

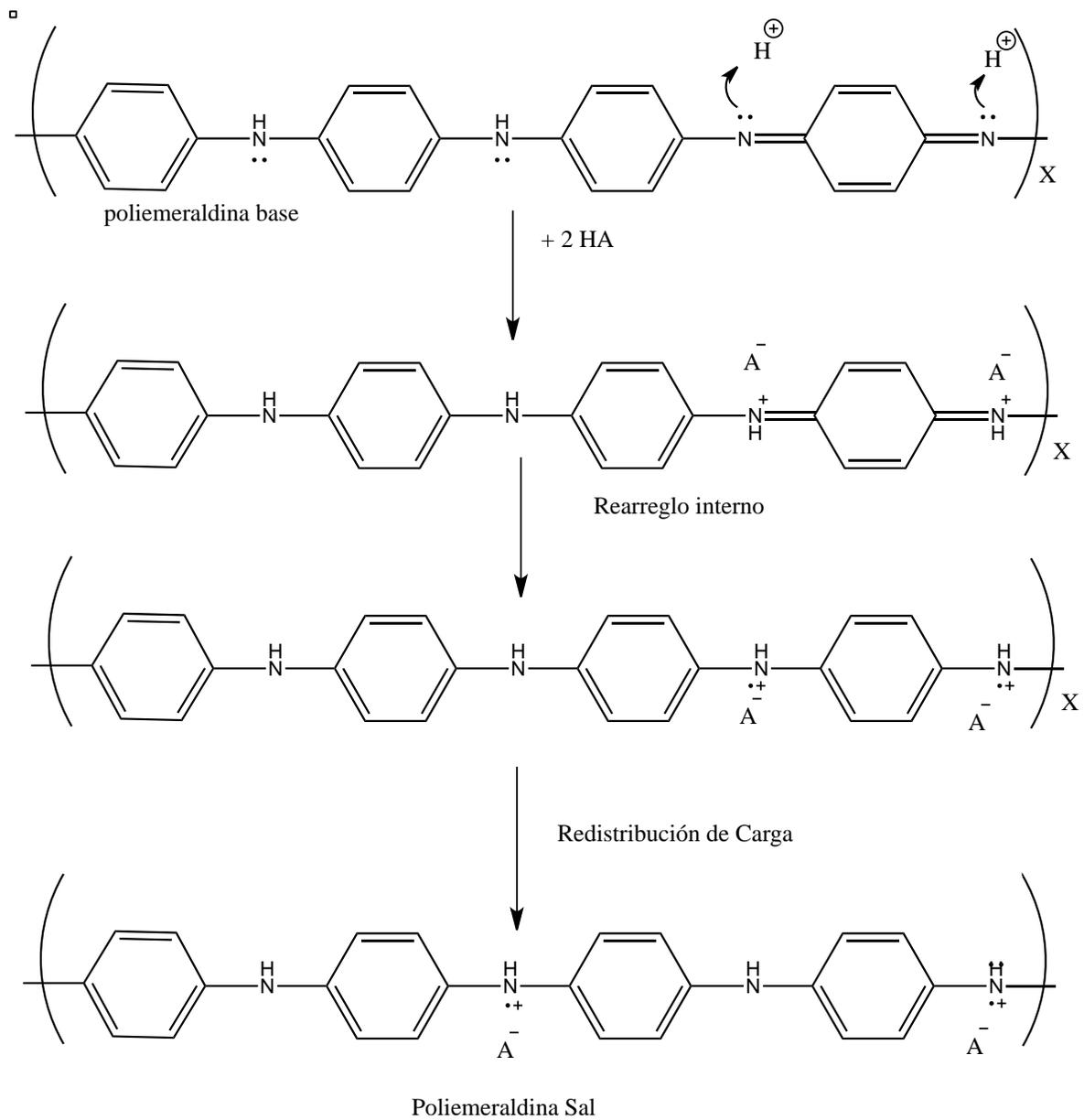


Fig.2.6. Mecanismo de dopado ácido (Osorio 2009).

El concepto de dopaje es el tema único, central, unificador que distingue a los polímeros conductores de todos los otros tipos de polímeros. En el campo de los polímeros la realización de un dopaje químico es la adición una sustancia en una cantidad muy pequeña a partir de la cual cambia drásticamente las propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas o estructurales del polímero y se acompaña de un gran aumento en la conductividad (Huang & Wan 1998). Dos formas comunes de dopaje están actualmente bien establecidos en el campo de polímeros conductores (Sadek et al. 2007), "Dopaje redox" mediante el cual los agentes oxidante o reductor quitan o añaden respectivamente electrones desde o hacia la cadena polimérica. "Dopaje p- o n- de $(CH)_x$, y ácido/base", mediante el cual el número de electrones asociados a la cadena del polímero permanecen sin carga. Ambos grupos de dopaje se consideran primarios.

2.3 Segundo dopaje o co-dopado.

El co-dopado, es un dopaje secundario que es producir modificaciones en las propiedades originales del polímero dopado, fenomenológicamente un dopaje secundario es una sustancia aparentemente inerte que cuando se aplica a un polímero de dopado primario, induce aún más los cambios en las propiedades anteriores, incluyendo un aumento en la conductividad (Sadek et al. 2007).

Se diferencia de un dopaje primario en que las propiedades recién mejoradas pueden persistir, en algunos casos producen una reducción, depende de la cantidad de la combinación primario y secundario, estos cambios pueden permanecer incluso después de la retirada completa del dopante secundario (MacDiarmid & Epstein 1995).

La síntesis del codopado supone una formación de la cadena polimérica con polarones y bipolarones (Ver fig. 2.7), las cargas positivas, se mantienen deslocalizadas en la estructura polimérica y son contrarrestados los iones aniónicos que proporcionan los ácidos dopantes en su formación (Tigelaar et al. 2002); la teoría supone que la proporción de dopante agregado en cantidades iguales será la misma proporción que se encuentre en la formación de la cadena esto quiere decir que si la cantidad de ácido del primer dopado con respecto a la del co-dopado es una relación de 50:50, se mantendrá esta proporción en la cantidad de aniones que solvaten la cadena polimérica de la película.

El efecto del dopado secundario es muy similar en muchas maneras respecto al dopado primario, fenológicamente el tratamiento de un dopado con una sustancia diferente o segundo dopante, puede incrementar la conductividad del polímero por muchos ordenes de magnitud esto afecta a sus propiedades espectroscópicas y frecuentemente al grado de cristalinidad que posee, se diferencia del dopado primario en estos cambios y sus características dependen de la combinación de dopantes empleados en su preparación (Zhou et al. 2008).

2.3.1 Propiedades del co-dopado.

Se ha encontrado también que el co-dopado induce un incremento o decremento en la masa, al igual que incrementa sus propiedades ópticas, eléctricas y electrónicas; el co-dopado mejora el grado de oxidación y la relación del dopaje.

2.3.2 Agentes dopantes.

En trabajos anteriores se ha estudiado el dopaje de la PANI con diferentes ácidos orgánicos (HCl, p-TSA, CSA y TFA), se ha encontrado que el dopaje con estos ácidos forman películas de PANI con diferente tipo de morfología ya que el agente dopante tiene una gran influencia en el polímero este puede variar su conductividad, su porosidad, el tamaño de la película y su superficie (Sengupta et al. 2009).

Un polímero conductor depende primordialmente de la cantidad de agentes dopantes presentes, los cuales modifican la cantidad de electrones en las bandas formadas por el traslape de orbitales. Los dopantes tipo “p”, o receptores de electrones remueven electrones del HOMO con mayor energía todos los orbitales completos tienen dos electrones por lo que la molécula queda cargada positivamente. Los dopantes “n”, o donadores de electrones agregan electrones al LUMO con menor energía, quedando la molécula cargada negativamente. La adición o remoción de cargas ocasionadas por el dopaje produce pares electrónicos, lo que resulta en la aparición de “islas” o defectos de carga, que se clasifican en: solitones, polarones y bipolarones. Estas “islas” se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante. Conforme aumenta el nivel de dopado, las “islas” empiezan a traslaparse, lo cual da como resultado la aparición de bandas de intercambio, a través de las cuales los electrones pueden moverse libremente. Los cambios inducidos en el material debido al dopado producen, estados electrónicos (semiconductor o aislante), electrocromismo (cambio de color) y cambios volumétricos (Osorio 2009).

Se ha encontrado que los ácidos p-TSA y CSA forman una superficie más porosa y con muchas rugosidades, en comparación el HCl y el TFA forman una superficie casi lisa, en cuanto a conductividad eléctrica y propiedades ópticas se ha encontrado que el CSA y el TFA poseen mejores cualidades que el HCl y el p-TSA (Arenas et al. 2011).

También se ha encontrado que la combinación de dos ácidos en una película, es decir, un co-dopaje, por ejemplo, el ácido CSA y el TFA en conjunto forman una superficie uniforme y de gran conductividad, esto ha demostrado que un co-dopado entre los dos ácidos aprovecha las propiedades de cada uno para su propio beneficio.

2.3.3. Mecanismo de co-dopado.

El mecanismo de acción del dopado parte desde que se incorpora el monómero de anilina al ácido orgánico, pues la base conjugada ($AB \rightarrow A^+ + B^-$) del ácido tratado solvata las cargas generadas por los polarones de los electrones conjugados en los nitrógenos dentro de la cadena polimérica formada, el segundo dopaje es insertado en una proporción 50:50 o 70:30 dependiendo la cantidad de ácido adicionado, dando combinaciones de TFA:TSA o TFA:CSA, el segundo dopante se agrega en una dilución con APS, añadiéndose al monómero gota a gota en la reacción; al mismo tiempo que este se oxida el polímero resultante tiene una combinación de dos bases (B^-) conjugadas, en la misma proporción en la que fueron utilizadas (Arenas et al. 2011; MacDiarmid & Epstein 1995) .

El mecanismo de reacción se lleva acabo de la misma forma que el del primer dopado (Ver fig. 2.6), pero la diferencia está en los aniones solvatantes, la cantidad de ellos está regulada en la proporción con la que se añadieron al inicio de la reacción dando para este trabajo una relación del 50:50 la cadena polimérica esperada deberá poseer igual cantidad de aniones de dopante TFA como de TSA o CSA (Ver fig.2.7).

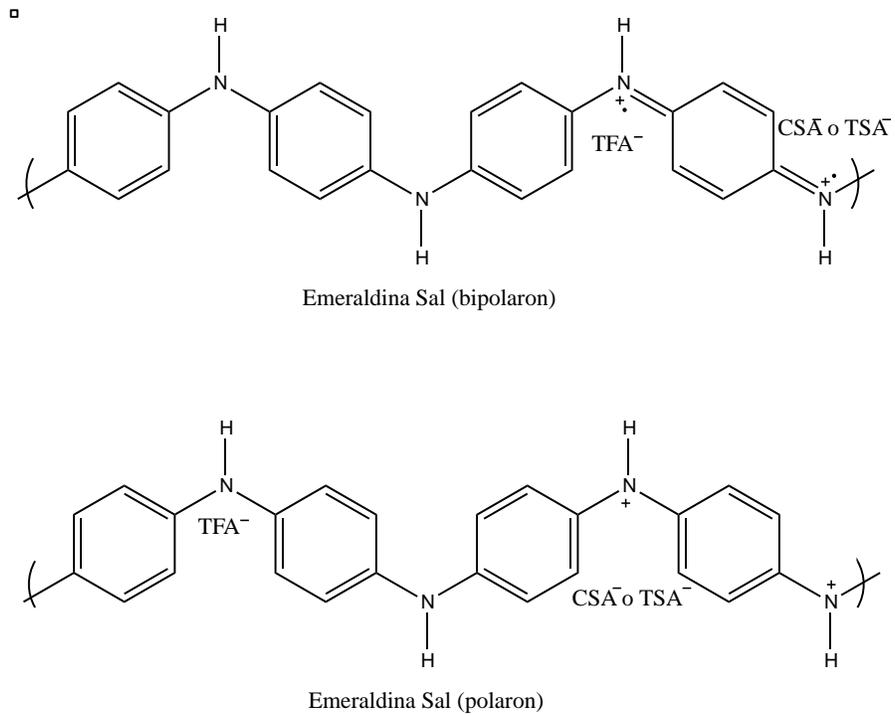


Fig. 2.7. Diagrama de los dopantes en la cadena polimérica.

La polianilina es conductora debido a que los polarones se mueven a través de los enlaces π conjugados a los polarones deslocalizados. El dopaje formado es de gran importancia para el trabajo debido a que logramos una mejor sensibilidad a la presencia del gas (Matsuguchi, et al. 2001).

Capítulo 3.

Definición del Proyecto.

3.1 Objetivo General.

Realizar la síntesis de una película delgada de polianilina co-dopada con dos ácidos orgánicos en un sustrato de vidrio, teniendo como base del primer dopado TFA y como segundo dopante p-TSA o CSA, obteniendo así una película 50:50 TFA-TSA o TFA-CSA, caracterizarlas mediante diferentes técnicas espectroscópicas probando la aparición de una segunda base conjugada en la película (Fig. 3.1) y posteriormente probarlas en la detección de gas amoníaco mediante el uso de un sistema óptico de puente nulo.

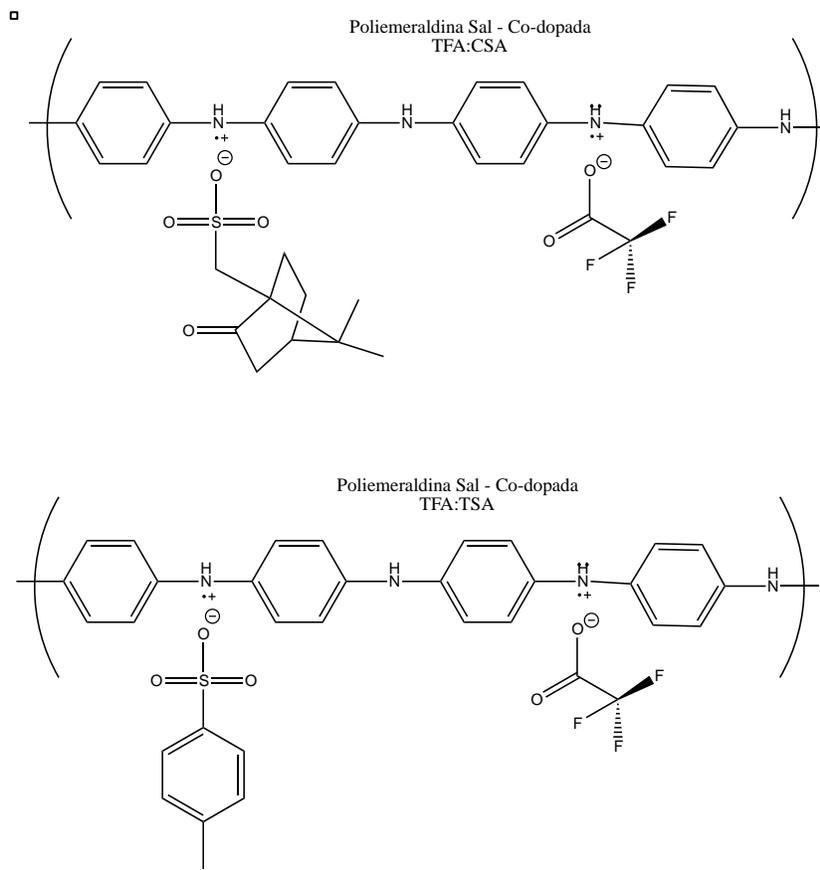


Fig. 3.1 Diagrama de acoplamiento de dopantes.

3.2 Hipótesis.

Se espera que la película co-dopada de polianilina tenga una superficie homogénea para la adsorción de gas amoníaco a bajas concentraciones (menor que 50 ppm.), y poder así tener respuesta ante el sistema óptico de puente nulo.

3.3 Objetivos Particulares.

- Formar una película delgada de polianilina sobre un sustrato de vidrio, con un dopaje primario de TFA y un dopaje secundario de TSA.
- Formar una película delgada de polianilina sobre un sustrato de vidrio, con un dopaje primario de TFA y un dopaje secundario de CSA.
- Comparar las características morfológicas y espectroscópicas de las películas formadas, en comparación con una película que tenga un dopado primario con TFA; así como su respuesta en la detección de gas usando el sistema óptico de puente nulo.
- Probar la respuesta de las películas de polianilina co-dopadas en la detección de gas amoníaco usando el sistema óptico de puente nulo.

Capítulo 4

Sección experimental.

4.1 Material y Equipo.

Para llevar a cabo la síntesis de las películas delgadas de PANI, se utilizó anilina con una pureza del 99% destilada previamente para eliminar impurezas, el ácido Trifluoroacético 98% de pureza que es nuestro dopado primario, el ácido p-Toluensulfónico al 98.5%, el ácido Canforsulfónico al 98.5% que actúan como dopantes secundarios; también se utilizó persulfato de amonio como oxidante para la reacción de polimerización; por último utilizamos metanol al 99.8% de pureza y destilado, para lavar los oligómeros formados en la reacción (Ver tabla 4.1).

Tabla 4.1 Reactivos y propiedades.

Reactivo	Función	Fabricante	Peso mol. (g/mol)	Pureza (%)	Fórmula condensada
ácido Trifluoroacético	Dopante	Sigma-Aldrich	114.02	98	C ₂ HO ₂ F ₃
ácido p-Toluensulfónico	Co-dopante	Sigma-Aldrich	172.2	98.5	C ₇ H ₈ SO ₃
ácido Canforsulfónico	Co-dopante	Sigma-Aldrich	232.3	99	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ S
Persulfato de amonio	Oxidante	J.T. Baker	228.2	98.4	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Anilina	Monómero	Sigma-Aldrich	93.13	99	C ₆ H ₇ N
Metanol	Agente de lavado	Sigma-Aldrich	32.04	99.8	CH ₄ O

Para la caracterización de las películas formadas se optó por usar técnicas espectroscópicas de las cuales destacan el uso de espectroscopia Raman, uso de espectroscopia infrarroja, y absorción espectroscópica en UV-Vis; como técnicas complementarias se utilizó la microscopia de fuerza atómica y perfilometría (Ver tabla 4.2).

Tabla 4.2 Equipos y especificaciones.

Equipo	Modelo
UV-vis	Agilent Technologies Cary series UV-vis NIR
IR	Nicolet Nexus 670 FT-IR
Raman	Nicolet Almega XR dispersive Raman
Perfilometría	Detak IIA Sloan
Microscopia de fuerza atómica	Park Scientific Instruments Autoprobe Cp

4.1.1. Sistema óptico.

Previamente se desarrolló en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) un sistema óptico de puente nulo, en el cual se usan como elemento sensor de gases las películas delgadas de polianilina, aprovechando los cambios en la transmitancia óptica de las mismas.

El sistema está compuesto por diferentes componentes, mecánicos, electrónicos y ópticos. El tipo de puente óptico nulo utilizado es del tipo dc-OB (Nicho et al. 2001; Argueta-Díaz et al. 2000), este consiste en un diodo emisor de luz, el haz es dividido en dos por un prisma cúbico divisor de haz, la mitad del haz es detectada por un fotodiodo, denominado de referencia y la segunda mitad pasa a través de la cámara de gases en dirección al segundo fotodiodo de medición, ambos generan fotocorrientes que son restadas entre sí, la diferencia es convertida a voltaje por un amplificador electrónico, éste voltaje es una medida indirecta del cambio de transmitancia sufrido por la película al ser expuesta a la presencia de un gas y es medido con un multímetro Agilent 34401A, enviado a una computadora para su procesamiento y almacenamiento. Con estos voltajes se obtiene una gráfica de la evolución temporal de la transmitancia de la película durante los procesos de adsorción y desorción.

4.1.1.1. Partes del sistema óptico.

En esta sección se describe con más detalle los componentes mecánicos, electrónicos y ópticos que componen al sistema. Así como sus características y una breve descripción de su funcionamiento.

- La fuente luminosa está compuesta por un diodo emisor de luz comúnmente conocido como LED, este es de color rojo, el cual posee una longitud de onda que se encuentra en los 632 nm (Fig. 4.1). Se utilizó dicha longitud de onda debido a que las películas de polianilina tienen una banda de absorción en esa región del espectro electromagnético.

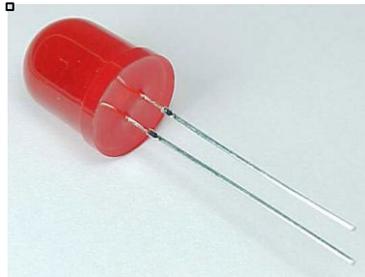


Fig. 4.1 LED rojo de alta intensidad

- Un polarizador de luz nos permite polarizar parcialmente el haz proveniente del LED y también nos permite enviar haces de diferentes intensidades a cada brazo del puente óptico para compensar las pérdidas por diferencias en el camino óptico (Fig. 4.2). A este proceso se le llama balanceo del puente óptico y se ajusta de manera que al principio de la experimentación la cantidad de voltaje que registre el multímetro sea cero.



Fig. 4.2 Polarizador montado en tornillo de teflón.

- El sistema óptico cuenta con dos lentes convergentes cuya distancia focal es de 4 cm, cada una, estas ayudan a dirigir y enfocar el haz hacia un punto específico reduciendo la dispersión de la luz emitida por el LED, una se encuentra entre el polarizador y el cubo divisor de haz, la otra se ubica entre la cámara de gases y el fotodetector. Fig. 4.3



Fig. 4.3 Lente convergente.

- El cubo divisor de haz 50-50 polarizado es un pequeño prisma de 1 cm, de cada lado; el cual tiene una interface por la mitad, la cual nos permite dividir el haz en dos, formando un ángulo de 90° entre ellos, y con ejes de polarización a 90° uno de otro, uno de ellos es enviado hacia un detector de referencia y el otro atraviesa la cámara de gases y es dirigido hacia un segundo detector utilizado como detector de medición. Fig. 4.4.

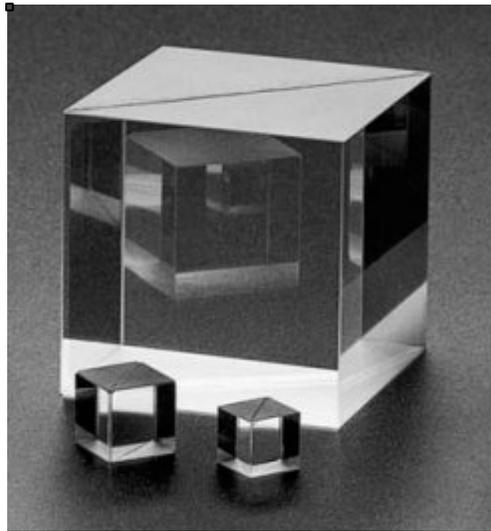


Fig. 4.4 Cubo divisor de haz 50-50.

- La cámara en la que se realizan las pruebas de gas es cilíndrica, totalmente de acrílico y posee un volumen de 30 ml. en su interior se coloca un porta muestras de 3 cm. de diámetro, las tapas de la cámara se sellan con empaques de hule y su diámetro es de 3.5 cm. Se coloca sobre dos soportes alineados al riel óptico del sistema. En el porta muestras se coloca en forma vertical y perpendicular al haz luminoso, una película de PANI de 1 cm x 1 cm. Fig.4.5.

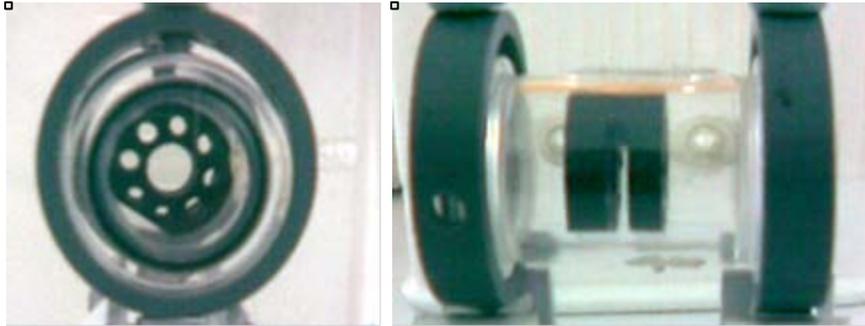


Fig. 4.5 Cámara de gases de acrílico con porta muestras en el interior.

- Los fotodetectores se encuentran alineados uno al final del riel óptico y otro fuera del riel a 90° del prisma divisor éste se denomina el detector de referencia el cual recibe uno de los haces de la luz emitida, el segundo es el detector de medición, éste recibe al segundo haz de luz el cuál será absorbido por la muestra, las dos señales se restan y producen una diferencia de voltaje que es proporcional al cambio de transmitancia sufrido por la película de PANI. Fig. 4.6.



Fig. 4.6 Fotodetectores marca Edmund Optics tipo U54-034.

- Todo el sistema óptico se insertó en una caja metálica, su interior se pintó de color negro, para evitar reflexiones parasitas, así como la luz ambiental que afectan la respuesta de los fotodetectores, la caja se diseñó para que fuera un sistema cerrado, únicamente cuenta con dos tornillos para la manipulación interna del equipo el primero consta de un diámetro de una pulgada el cual esta conectado al tornillo micrométrico del polarizador con el que se puede ajustar y balancear el puente óptico, alcanzando un valor inicial de 0.00001 mV, el segundo tornillo se encarga de deslizar una placa de vidrio hacia el haz usada como referencia óptica cortándolo perpendicularmente, antes de que alcance el detector de medición, lo que permite contar con una referencia de transmitancia óptica y así cuantificar los cambios en la película de PANI y nos permite también su posterior análisis como elemento sensor de gas. Fig. 4.7.

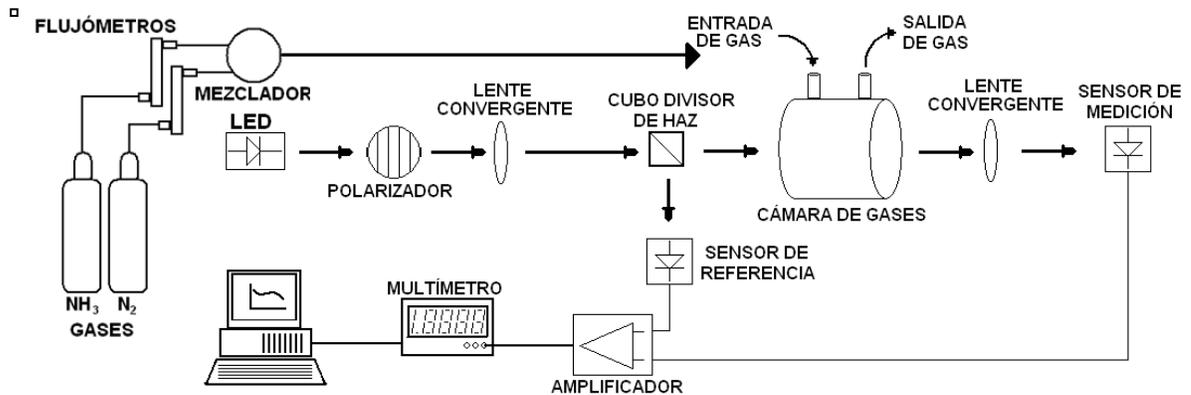


Figura 4.7 Sistema óptico de puente nulo.

4.1.1.2. Funcionamiento del sistema óptico.

El sistema consta de tres partes para poder realizar las mediciones correspondientes.

La primera de ellas va en función a su alineación para esto el sistema óptico es montado sobre un riel óptico construido con ángulo de aluminio de 40 cm. de largo y 1 pulgada de lado en donde se colocan todas las componentes del sistema y facilita su alineación, para sujetar los componente al riel se utilizaron unos soportes de aluminio que permiten su movimiento a lo largo del riel.

El riel permite a los componentes moverse en una sola dirección, esto facilita la alineación al mover los componentes a diferentes distancias uno de otro, una vez alineadas se pueden fijar al riel por medio de mariposas y tornillos. Esto permite la fácil introducción de las muestras. Cabe destacar que la altura de cada componente está alineado con la altura del LED; para balancear este se fija el haz luminoso en un punto que quede centrado en el prisma, para enfocar el haz se hace uso de un primer lente convergente, una vez dirigido el haz al centro del prisma, donde se divide la luz a 90° hacia el detector de referencia en cual se verifica que el haz de luz cubra el centro del detector; este detector es el único que no se encuentra montado sobre la superficie del riel, está posicionado paralelo al prisma rectangular.

La componente del haz de luz restante atraviesa la cámara de gases, el haz de luz emitida cubre la película dentro de la cámara, después de atravesar la cámara pasa por un segundo lente convergente que enfoca el haz sobre el detector de medición (Argueta-Diaz et al. 2000).

La única manera de revisar la alineación en esta parte es que cada uno de los fotodetectores se encuentren recibiendo haz de luz en su superficie, para lograr eso se mueven las partes antes mencionadas de manera que se logre iluminar su superficie. Fig. 4.8.



Fig. 4.8. Imagen del sistema óptico vista del polarizador hacia la cámara de gases.

La segunda parte del funcionamiento va directamente relacionada con el polarizador de luz, el objetivo en esta parte de la alineación es que la luz que emite el LED incida sobre los fotodetectores y con la película de polianilina ya montada dentro del porta muestras en la cámara de gases genere un voltaje de 0 V. para lograr esto, se gira el polarizador de izquierda a derecha para emitir un haz de luz que cumpla con este requisito (Ver Fig. 4.9), se debe tener una respuesta de 0.000V. el polarizador de luz esta montado sobre un disco de nylon que actúa como un tornillo macrométrico aunado a él hay un tornillo micrométrico que nos facilita variar la polarización de luz de manera más fina. El polarizador tiene como objeto la polarización parcial de luz emitida por el LED de manera que regula la

intensidad de luz para poder darnos haces de luz de una misma intensidad en cada uno de los fotodetectores (Argueta-Diaz et al. 2000).

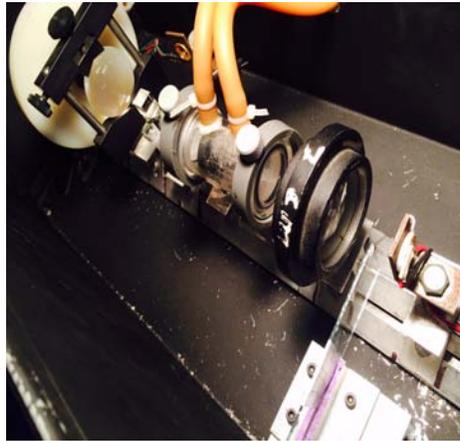


Fig. 4.9 Imagen del sistema óptico vista de cámara de gases.

La tercera parte del funcionamiento del equipo va ligada a la cantidad de gas que pasa por la cámara de gases y el registro de datos, para esto es necesario contar con la ayuda de dos flujómetros de la marca Gilmont los cuales regulan el flujo de gas proveniente de los tanques y de manera conjunta mezclar amoníaco y nitrógeno para su dilución, de esta manera nos permite ingresar a la cámara de gases concentraciones de gas que van desde las 1000 ppm. hasta las 20 ppm.

En cuanto a la los datos recibidos por el sistema óptico se toma su lectura en un multímetro de la marca Agilet 34401A, este multímetro poseé un programa de computadora con el cual podemos registrar mediciones a razón de un dato por cada segundo que pasa el gas en la prueba, sólo se tiene que programar con anterioridad el tiempo que va a durar la medición, se registran y grafican los datos de la prueba.

4.2 Metodología.

4.2.1 Depósito químico.

En el presente trabajo se utiliza como elemento sensor una película de polianilina la cual está depositada sobre una placa de vidrio o porta objetos esta película se realizó por un método químico oxidativo o comúnmente conocido como baño químico en el cual fue utilizado como agente oxidante el APS y medio acuoso donde se ocupó el TFA para tener un medio ácido con un pH menor a 3. El proceso es conocido como depósito químico debido a que la reacción se va desarrollando sobre un sustrato en el cual se va depositando poco a poco la película de polianilina va creciendo sobre la superficie de la misma, el depósito del sustrato ocurre en las dos caras del mismo sustrato pero sólo en una de las caras la formación de la película posee una mayor adherencia y en la otra cara se remueve con facilidad.

4.2.2 Dopaje y co-dopaje.

Para realizar la síntesis química de la película de polianilina primero se desarrolló el primer dopado de la película la cual se preparó a una concentración de 0.5 M de APS en una disolución de 25 ml., y se introdujo a una solución de 0.5 M de TFA en 25 ml. donde se disuelve la anilina para este caso se introdujo una cantidad de 0.3 ml. de anilina, posteriormente la solución de persulfato se adicionó con un goteo constante a nuestra disolución previamente preparada en un vaso de precipitados

de 100 ml. la solución final tiene como objetivo mantener nuestro sistema acuoso con un pH que esté en un intervalo de 1 a 3 a una relación de APS y anilina de 1:1.25.

Como la reacción de polimerización de la PANI es exotérmica se procura un depósito dentro de un baño de hielo donde la temperatura se regula de 0 a 5°C y en una agitación constante en un periodo de 3 horas. Debido a que el sustrato es una placa de vidrio se debe previamente lavar con agua destilada y mucho jabón para limpiar la superficie de grasas o partículas que afecten la formación de la película, se introducen los porta objetos dentro de la solución; el cambio de color de la reacción de transparente a verde esmeralda es una señal de que la reacción se esta llevando acabo de manera correcta; una vez pasadas las tres horas si la reacción no se detiene puede tornarse azulada lo que significaría que la película se oxidó demasiado y paso a otro estado de oxidación.

En el caso del co-dopaje se realizó la misma tarea con unas ligeras diferencias, se preparan simultáneamente dos soluciones de los ácidos ya sea el TFA/TSA o TFA/CSA la preparación de estos ácidos va a ser de 0.5 M, el ácido tomado como base se da preferencia al TFA en el cual se va a disolver los 0.3 ml. de anilina y en el caso del persulfato se disuelve en el TSA o CSA, y se colocan por goteo las disoluciones de persulfato diluido en ácido, se introducen nuevamente en un baño de hielo y agitación por 3 horas (Arenas et al. 2011).

Posteriormente acabadas las 3 horas de reacción las películas formadas en los sustratos se van a lavar con metanol en frio para eliminar los oligomeros y subproductos formados en la reacción, al igual que se limpia el lado falso de la película que se deposita en el frente del sustrato, es decir, la cara que no está de frente al vaso y se dejan secar para su posterior utilización.

Capitulo 5

Resultados y discusión.

5.1. Análisis de resultados.

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la parte experimental, la preparación de las películas PANI-TFA y los co-dopados correspondientes con el PANI-TFA-TSA y PANI-TFA-CSA. La caracterización se realizó por espectroscopia de UV-Vis, las muestras fueron sometidas a un intervalo de 200 a 1100 nm debido a que las bandas más comunes de la polianilina se encuentran en ese intervalo; le sigue la espectroscopia por FTIR para encontrar las bandas más prominentes de la polianilina y del dopaje; seguido de una caracterización complementaria de espectroscopia Raman la cual confirma la presencia del estado dopado, también se uso el microscopio óptico del equipo Raman para obtener imágenes de la morfología de las películas, explicadas en el apartado de UV-Vis ; la perfilometría se utilizó para conocer el espesor de las películas y por último se utilizó la microscopia de fuerza atómica para conocer su morfología. Las técnicas espectroscópicas son esenciales para corroborar que la película está formada de acuerdo a las características que se esperaban, al igual que se utilizan

para detectar el estado dopado de la película, esto quiere decir que la estructura de la película verdaderamente este formada como una película de PANI y dopada o co-dopada con los ácidos TFA para el dopaje y TSA o CSA para el co-dopaje, una vez que las películas fueron caracterizadas se probaron en el sistema de puente óptico nulo para utilizarlas como elemento sensor de gas amoniaco midiendo cambios en la transmitancia óptica estos resultados se presentan en gráficas, tablas y diagramas.

5.1.1. UV-Vis

Las películas PANI dopadas y co-dopadas se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis, Es bien sabido que la PANI no conductora (Emeraldina base) presenta bandas en 350-380 nm y 630-650 nm correspondientes a las transiciones de excitación del anillo quinoide $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi$, respectivamente. La banda a 650 nm desaparece después del proceso de protonación y dos nuevas bandas aparecen en 400-425 nm y 750-800 nm, lo cual es indicativo de una sal totalmente protonada PANI (Duong et al. 2011).

El espectro de UV-Vis de películas delgadas de PANI dopadas, generalmente presentan dos amplias bandas centradas alrededor de 730-800 nm y 390-410 nm que se atribuyen al enlace $\pi \rightarrow$ polaron, polaron $\rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ transiciones de la PANI emeraldina sal. Las posiciones de las bandas corresponden a las concentraciones del TFA y del ácido empleado en segundo dopaje. El corrimiento de la banda de 630-650 nm a 730-800 nm indica una redistribución de la densidad del polaron en la PANI emeraldina (Arenas et al. 2011).

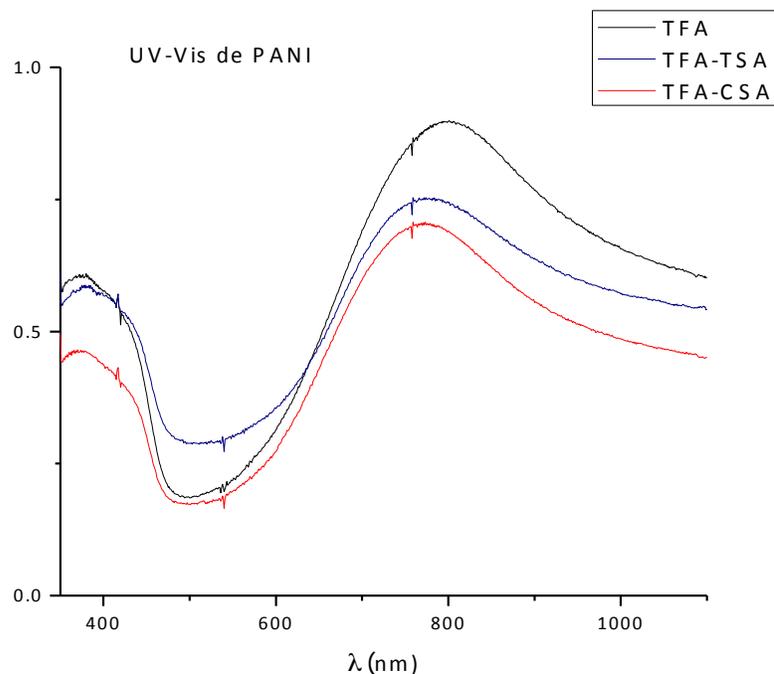


Fig. 5.1. Comparación de UV-Vis de PANIs dopada y co-dopada.

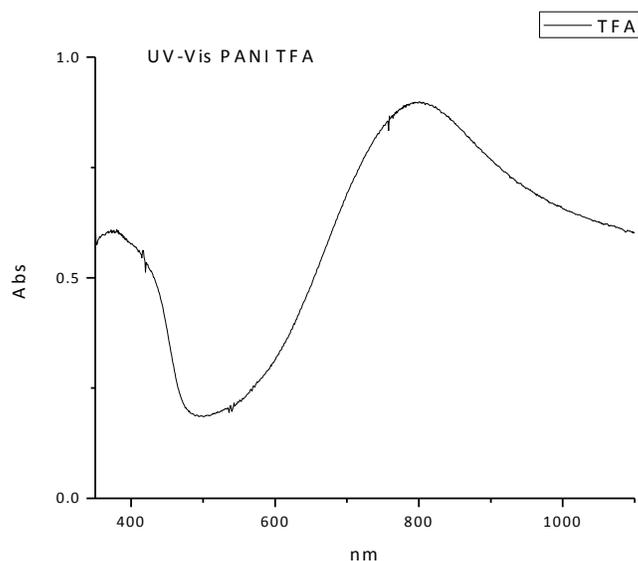
Los espectros de UV-Vis que se muestran en la Fig. 5.1 poseen tres bandas en 350-380 nm, 400-425 nm y 750-800 nm como resultado de las transiciones π a π^* , π a la banda polaronica y la última de la banda polaronica a π^* respectivamente, tabla 5.1. Las dos primeras bandas normalmente se mantienen sin cambios en todos los espectros de PANI registrados en la literatura (MacDiarmid & Epstein 1995).

Tabla 5.1. Bandas de UV-Vis en películas PANI

UV-Vis PANI (nm)			
Bandas	Banda 1	Banda 2	Banda 3
TFA	380	417	805
TFA-TSA	373	410	774
TFA-CSA	370	414	760

La posición, altura y ancho de las bandas son susceptibles a cambiar de acuerdo al tipo de aniones que se utilicen al dopar y co-dopar la estructura de la

emeraldina sal, se puede apreciar que las bandas co-dopadas con sulfonatos tienen un corrimiento similar en comparación con la dopada con TFA, Fig. 5.2, la tercera banda de los aniones de PANI TFA co-dopados con TSA y PANI TFA co-dopados con CSA aparecen en 774 nm y 760 nm respectivamente, en cambio la PANI dopada con TFA aparece en 805 nm (Tigelaar et al. 2002).



UV-Vis PANI TFA (nm)		
380	417	805

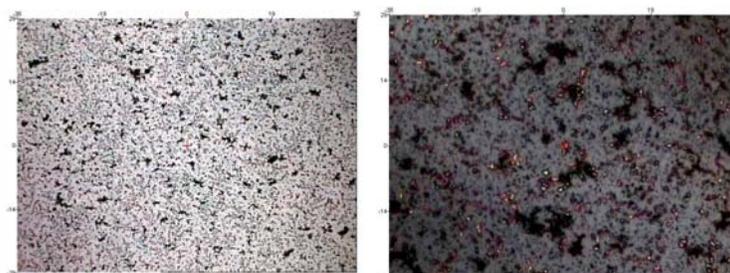
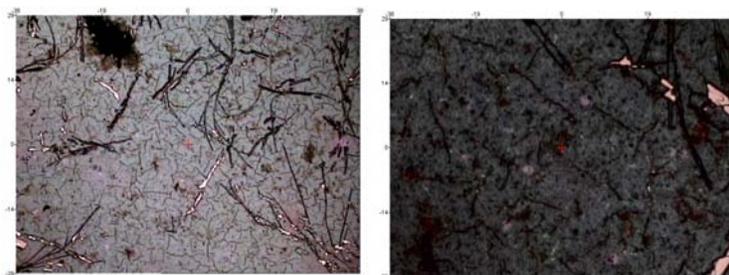
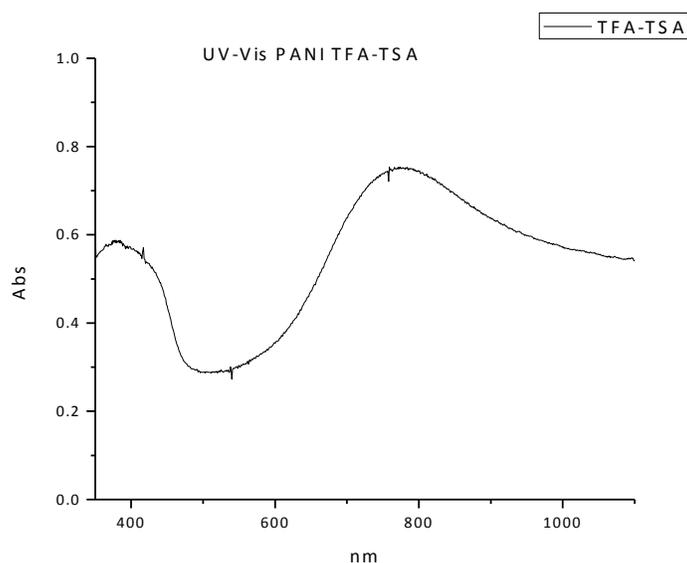


Fig. 5.2. UV-Vis de PANI TFA y muestra en microscopio óptico a 10x y 50x.

En la figura 5.2 se muestra la PANI sólo dopada con TFA donde se observa un cambio en la forma de la señal presentando un aumento en absorbancia y un estrechamiento en la base de la señal de la película de PANI TFA se desplaza

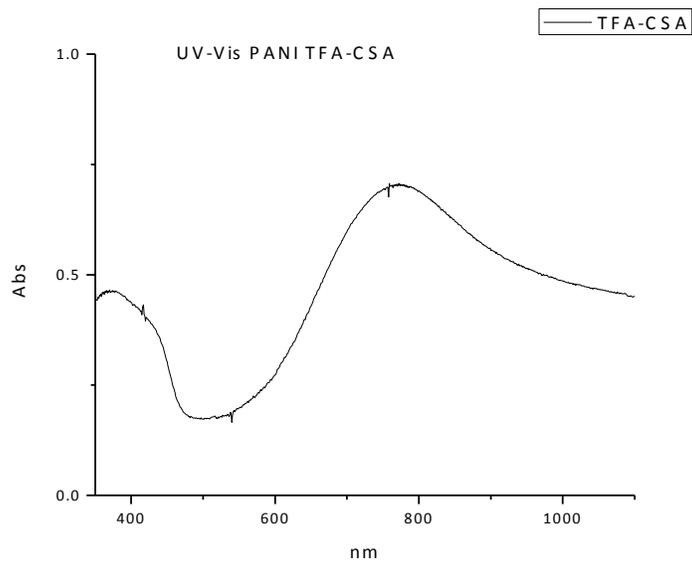
hacia el infrarrojo en 805 nm la cual también poseé una forma estructural de espiral expandido en la morfología de la cadena polimérica.



UV-Vis PANI TFA-TSA (nm)		
373	410	774

Fig. 5.3. UV-Vis de PANI TFA-TSA y muestra en microscopio óptico a 10x y 50x.

La cadena polimérica formada por la película de PANI TFA co-dopada con TSA mostrado en el espectro de UV-Vis. Fig. 5.3 donde se observa una reducción en la altura de la absorbancia y mayor ensanchamiento en la base, que la que muestra la película de PANI sólo dopada con TFA. Esto explica el desplazamiento al rojo con menor intensidad en la señal 774 nm y la forma estructural de espiral sencilla en la cadena morfológica del polímero.



UV-Vis PANI CSA (nm)		
370	414	760

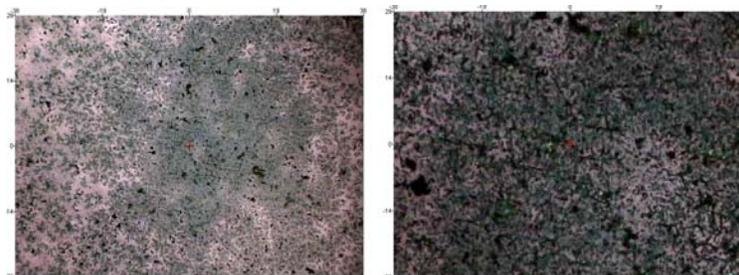


Fig. 5.4. UV-Vis de PANI TFA-CSA y muestra en microscopio óptico a 10x y 50x.

En la Fig. 5.4 se muestra el espectro de la película PANI TFA co-dopada con CSA la cual presenta un disminución en la altura de la absorbancia y un ensanchamiento de longitud de onda de la base. Presenta un desplazamiento al rojo de menor intensidad en 760 nm lo que conduce a la formación de una cadena embobinada del polímero.

El nivel de dopaje se calcula a través de la intensidad de la banda polaronica $\pi \rightarrow$ polaron y las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ se presenta en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Nivel de dopaje.

Nivel de Dopaje A(polaronica)/A(benzeno)		
TFA	TFA-TSA	TFA-CSA
1.0592	1.0375	1.0270

La alta conjugación causada por la repulsión estérica entre las moléculas PANI y TFA produce una morfología de la superficie plana y una forma estructural de espiral expandido, existe una buena alineación entre el TFA y cadenas del PANI. En contraste, el anión CSA al interactuar con PANI conduce a una cadena de conformación estructural de espiral sencillo y produce películas muy rugosas. El anión sulfonato de la TSA aromático promueve buenas propiedades ópticas y morfológicas en PANI en comparación con el anión sulfonato de CSA alifático bicíclico (Shahzad et al. 2012; Arenas et al. 2011).

5.1.2 FTIR.

Las muestras de PANI dopadas con TFA y co-dopadas con los ácidos TFA y CSA se sometieron a un análisis por espectroscopia Infrarroja (Ver fig. 5.5). De los espectros de FTIR dos bandas a $1556-1608\text{ cm}^{-1}$ y $1454-1523\text{ cm}^{-1}$ se asocian con el estado oxidación de la PANI, y tres señales principales se atribuyen a la protonación del proceso de dopaje en $1294-1299\text{ cm}^{-1}$, $1230-1240\text{ cm}^{-1}$ y $1130-1165\text{ cm}^{-1}$. En los espectros de PANI TFA, PANI TFA-TSA y PANI TFA-CSA de la Fig. 5.5, muestran el estiramiento ($-C=C-$) asociado con el bencenoide $1485-1496\text{ cm}^{-1}$ y quinoide en $1571-1587\text{ cm}^{-1}$ anillos ya definidos que indican que las películas PANI están compuestas de unidades amina e imina. Los cambios en las bandas de los espectros se atribuyen a la protonación de las películas PANI (Schrader 1995).

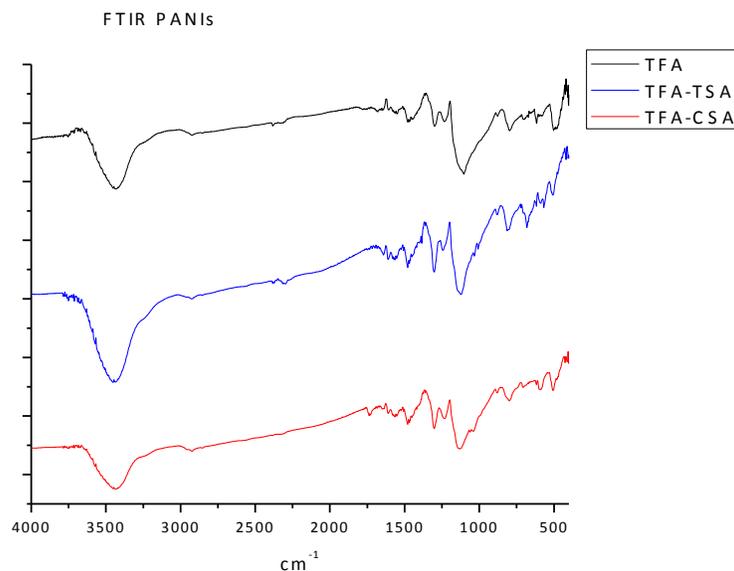
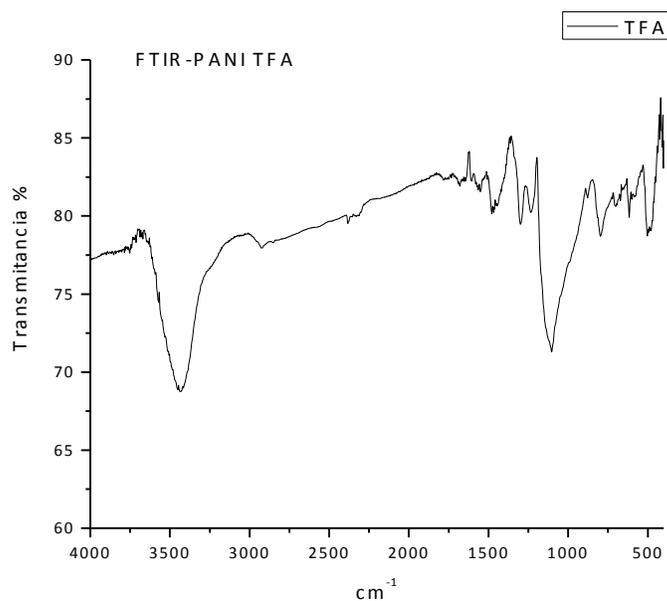


Fig. 5.5. Comparación de las películas PANI dopadas y co-dopadas por FTIR.

Por otro lado, la banda asignada a la señal de vibración en el plano de flexión de (C-H) en (N=Q=N), (Q-N⁺) y (B-N⁺) aparece como una banda ancha y fuerte en el intervalo de 1116 cm⁻¹ a 1141 cm⁻¹.



FTIR PANI TFA				
3748	2854	1547	1300	879
3434	1680	1480	1234	795
2927	1605	1361	1106	479

Fig. 5.6. FTIR de la película PANI dopada con TFA

La presencia de bandas a 1242-1257 cm⁻¹, relacionada con la (C-N⁺) o (C=N⁺) vibración de la señal en la estructura del polaron, confirman el co-dopaje de las películas PANI. La intensidad de estas bandas está relacionada con el grado de nivel de dopaje o codopaje. La intensidad más alta de esta banda se observa en la película PANI dopada con TFA Fig. 5.6. El desplazamiento de estas señales en

1234 y 1106 cm^{-1} muestran una alta protonación (C-N⁺-C) de la película PANI, las bandas asociadas a estos espectros se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Desplazamientos de confirmación del polimero PANI en FTIR

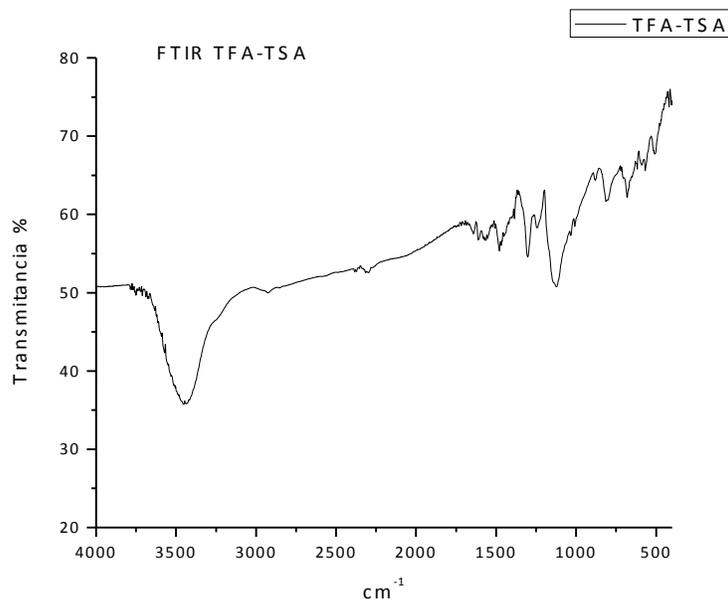
Desplazamiento FTIR (cm^{-1})
1556-1608 estiramiento -C=C- (N-Q-N)
1454-1523 estiramiento -C=C- (N-B-N)
1294-1300 estiramiento C-N amina secundaria aromática
1230-1240 estiramiento banda polaron C-N ⁺ *
790 estiramiento C-H anillo disustituido en benceno
510 estiramiento C-C quinona

La tabla 5.4 muestra las vibraciones que poseen los aniones del dopaje y codopaje, estas señales están asociadas a los radicales libres de las estructuras de los ácidos p-TSA, CSA y TFA como son O=S=O, SO⁻, CF₃⁻, C=O por mencionar algunos.

Tabla 5.4. Desplazamientos de confirmación de los radicales en FTIR

Desplazamiento FTIR (cm^{-1})
1670-1700 estiramiento C=O
1030-1050 estiramiento O=S=O y S-O simétrico y asimétrico
1420-1205 estiramiento -CF ₃
1120-1110 estiramientos CF ₃ -CO O-
595-485 confirmación estiramiento C-F
1610-1590 estiramiento -SO-O
1030 estiramiento RSO ₁ -M ⁺ sal sulfonada
617 estiramiento confirmación S-O

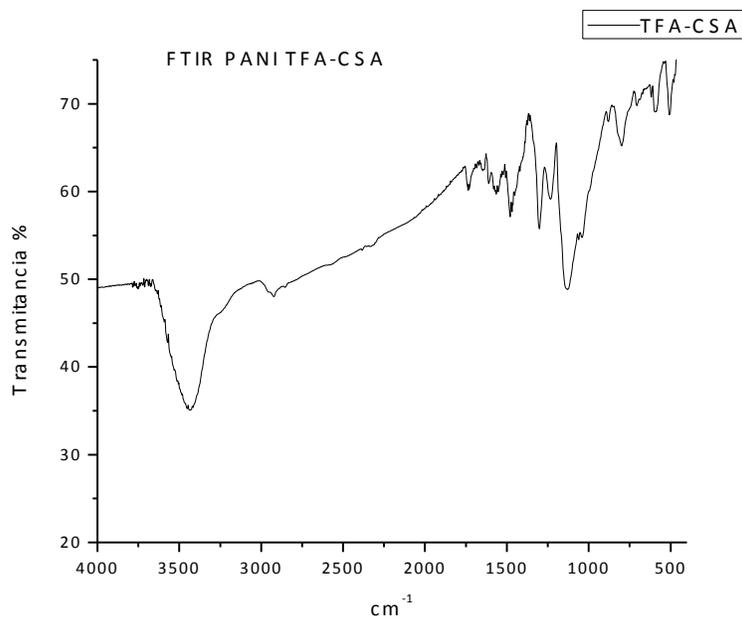
Los espectros mostrados en las Fig. 5.7 y 5.8 corresponden a los Infrarojos de las películas de PANI codopadas con TFA-TSA y TFA-CSA respectivamente.



FTIR PANI TFA-TSA					
3753	1683	1478	1142	879	508
3450	1644	1363	1123	812	479
2923	1612	1303	1031	682	
2850	1564	1241	1005	617	

Fig. 5.7. FTIR de la película PANI co-dopada con TFA-TSA

El espectro de PANI TFA –TSA, Fig. 5.7, muestra la banda a 1299-1303 cm^{-1} que se asigna al estiramiento (C-N) el modo de (-N=) grupo amina aromática secundaria para la unidad bencenoide o deslocalización de electrones π inducida en el polímero por protonación al igual que el espectro de PANI TFA-CSA de la Fig. 5.8. La absorción a partir del anión carboxílico (COO^-) del ácido TFA y el sulfonato (SO^-) de los ácidos CSA y TSA aparecen en 1676-1700 cm^{-1} (C=O) y en 1031 a 1047 cm^{-1} (O=S=O y S-O estiramiento simétrico y asimétrico).



FTIR PANI TFA-CSA					
3754	1682	1580	1374	1142	686
3450	1669	1564	1300	1130	617
2924	1646	1479	1232	1038	505
2854	1610	1460	1160	878	478

Fig. 5.8. FTIR de la película PANI co-dopada con TFA-CSA

Todos los espectros de PANI anteriormente mencionados poseen un dopaje base con TFA, el cual se esperan bandas asociadas al (C=O) 1680 a 1700 cm^{-1} y la banda que diferencia es la del sulfonato de co-dopaje la cual se observa como una banda ancha a 1030-1042 cm^{-1} en el co-dopado con CSA y el co-dopado con TSA. El CSA y p-TSA muestran un pico agudo a 617 cm^{-1} . La presencia de cada una de estas señales nos proporcionan información crucial para determinar el estado dopado y co-dopado de la película como son los carbonilos y sulfatos, así mismo la presencia de aminas quinonas e iminas bencenoides nos indican la conformación de la cadena polimérica PANI.

5.1.3. Raman.

La espectroscopia Raman nos da información de las vibraciones que supone una modificación de la polarizabilidad de los enlaces y estará en complemento con la espectroscopia Infrarroja donde las vibraciones suponen una modificación del momento dipolar del enlace. Así se tienen lecturas para las interacciones del dopante con la película delgada de polianilina. Las bandas se han descrito en publicaciones anteriores (Bernard et al. 1999). Los espectros Raman mostrados en la Fig. 5.9, presentan semejan y diferencias en las bandas correspondientes a los estiramientos de la amina y el anillo benzeno, el estiramiento a la banda del polaron y bipolaron, y los estiramientos de las bandas de los hidrógenos y el anillo benzeno (Bernarda et al. 1999). También presentan un cambio en su intensidad y deformación de las señales de las cuales se asocian a la presencia de diferentes dopantes. A lo largo de este apartado se mostraran de forma individual.

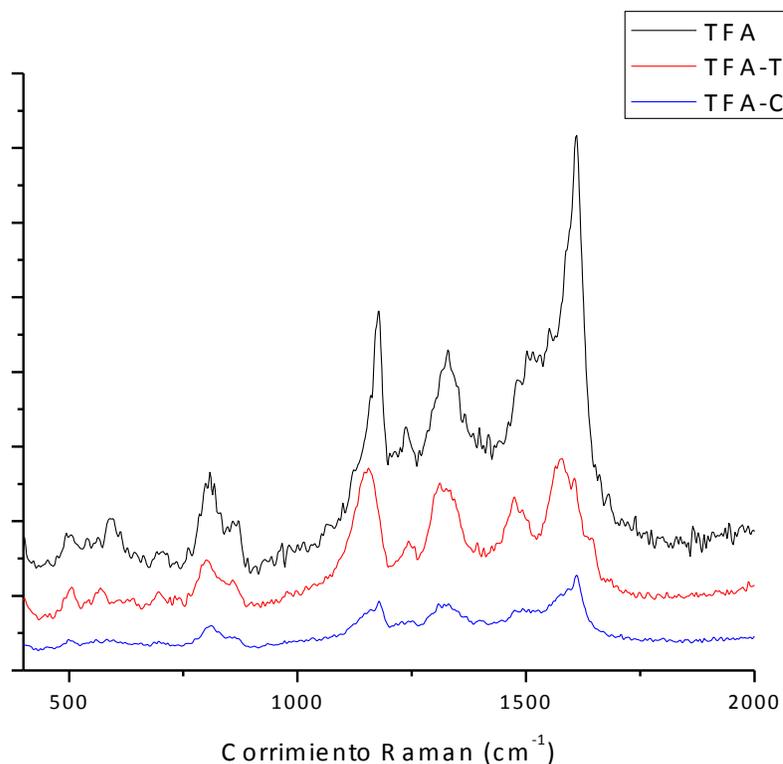
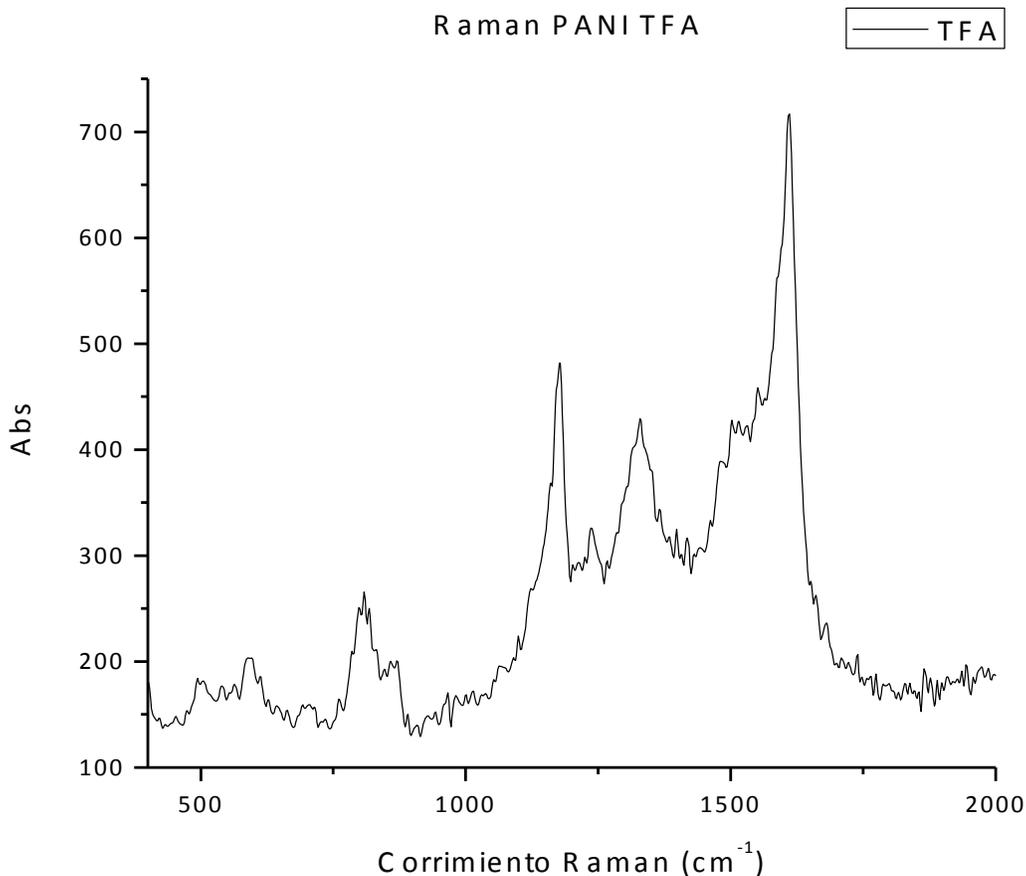


Fig. 5.9. Espectros Raman en comparativa del dopado y co-dopado de la PANI.

Tabla 5.4. Estiramientos Raman en PANI

Desplazamiento Raman (cm^{-1})
1610 C-C estiramiento de anillo Benceno
1491-1503 C-N estiramiento al anillo
1330-1332 C-N ⁺ * estiramiento del polaron o bipolaron
1175-1180 C-H vibración en el anillo

El Espectro Raman de la muestra obtenida en soluciones de ácidos contienen bandas fuertes a 1610 cm^{-1} (estiramiento del anillo bencenoide C-C), $1550-1576 \text{ cm}^{-1}$ (CC estiramiento de la vibración en el anillo quinonoide), $1491-1500 \text{ cm}^{-1}$ (N-H deformación de vibración asociado con las estructuras semi-quinonoide mezclado con la vibración C-N). Tabla 5.4.

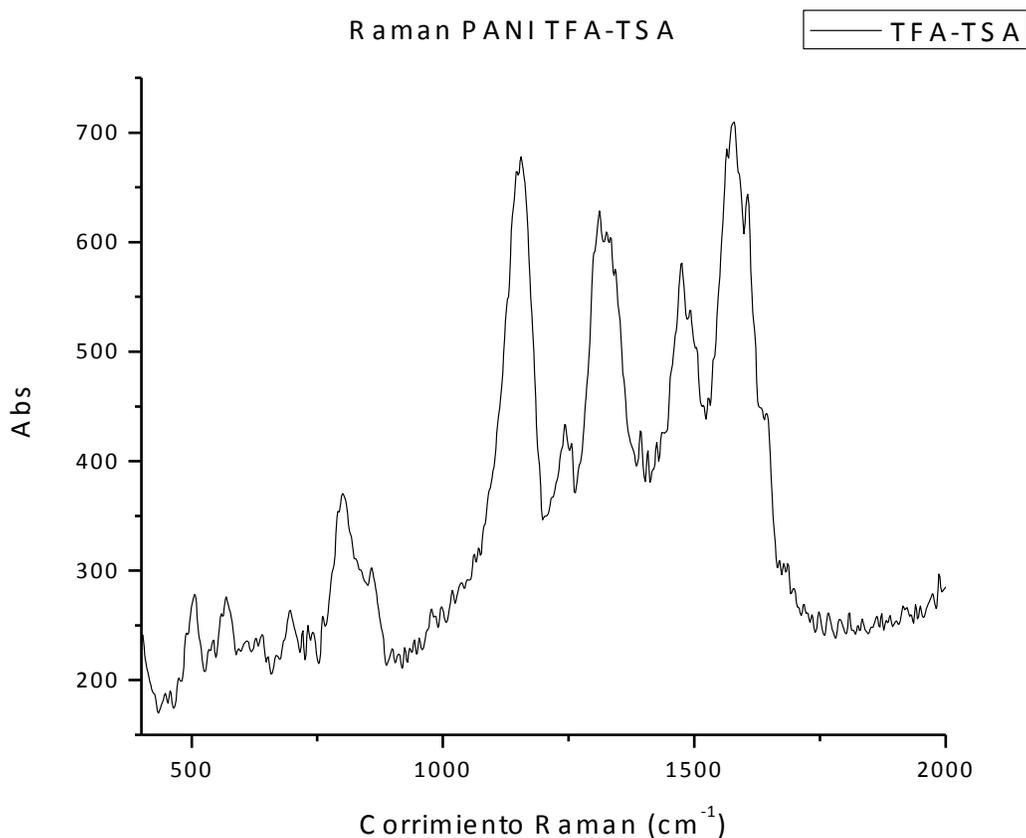


Raman PANI TFA					
493	628	783	857	1235	1530
504	642	798	869	1328	1550
540	661	807	890	1396	1610
564	690	818	966	1479	
594	704	831	1012	1503	
612	760	845	1176	1515	

Fig. 5.10. Espectro Raman del dopante de PANI con TFA

El espectro de PANI TFA (Fig. 5.10) presenta una banda de intensidad media en 1328 cm^{-1} la cual está asociada al estado dopado de la película, un desplazamiento en 1396 cm^{-1} asociada a la presencia de ácido carboxílico.

Las señales observadas en 1335 cm^{-1} (C-N⁺ vibración de estructuras polaronicas deslocalizadas), $1235\text{-}1243\text{ cm}^{-1}$ (C-N estiramiento vibraciones de diversas formas bencenoides, quinonoides o polaronica y deformaciones de anillos de benceno), $1175\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ (C-H vibración de flexión de los anillos quinonoides), $858\text{-}869\text{ cm}^{-1}$ (C-N-C o deformación en el anillo de benceno en forma polaronica o bipolaronica de la sal emeraldina), $800\text{-}811\text{ cm}^{-1}$ (deformaciones de anillos de benceno) y (deformaciones fuera del plano del anillo) $570\text{-}594\text{ cm}^{-1}$ (Bernard et al. 1999).



Raman PANI TFA-TSA					
506	640	858	1175	1462	1563
544	695	900	1237	1480	1610
558	721	922	1330	1502	
570	730	943	1365	1515	
610	760	977	1400	1530	
627	800	996	1418	1550	

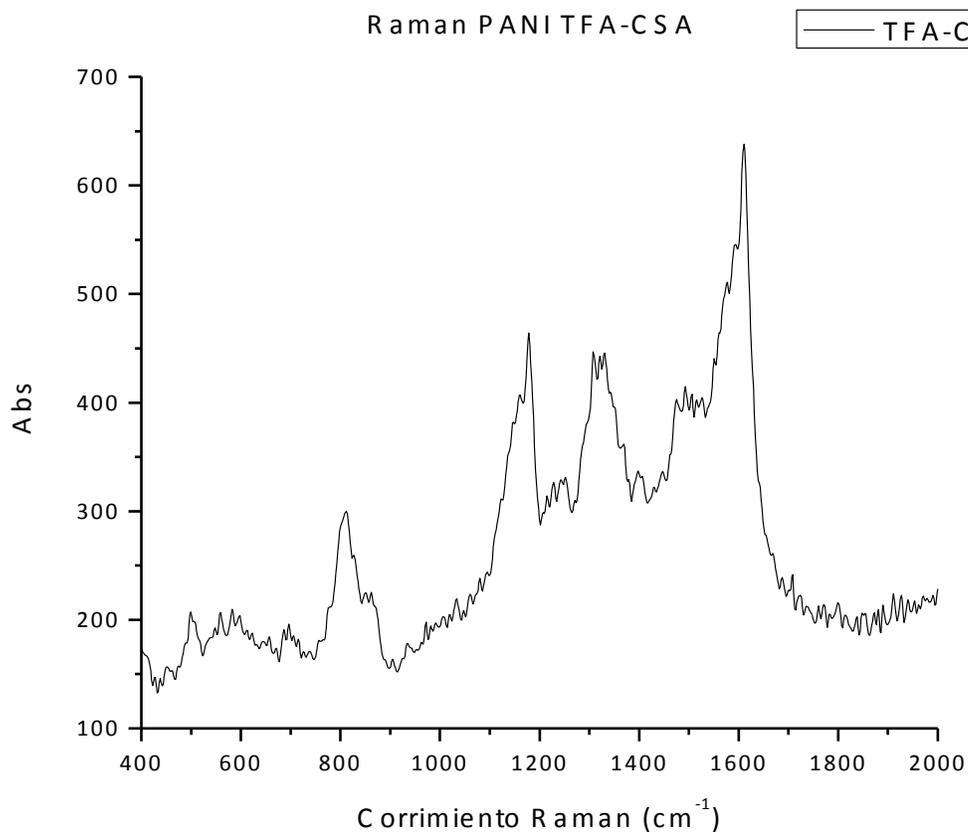
Fig. 5.11. Espectro Raman del co-dopaje de PANI TFA con TSA

Tabla 5.5. Bandas de desplazamiento de confirmación de radicales dopantes. .

Desplazamiento Raman (cm^{-1})
1071-1078 estiramiento simétrico S=O
970 vibración S=O
826-838 vibración S-O
1420 combinación de vibración C-O y O-H ácido carboxílico
922 OH fuera del plano
860 y 815 deformaciones de C-H fuera del plano
720 Deformación de -N= imina

La tabla 5.5 presenta las vibraciones que confirman la presencia de los agentes dopantes para el co-dopaje en donde encontramos los estiramientos de las bandas en 1070 cm^{-1} que se asocia al estiramiento simétrico del S=O, tiene una banda de confirmación en 970 cm^{-1} y una banda que presenta el estiramiento del S-O en 830 cm^{-1} ; la banda que nos indica la presencia de un anión carboxílico se puede encontrar alrededor de 1420 cm^{-1} y una confirmación en 920 cm^{-1} (Tao et al. 2007).

Las señales descritas anteriormente se presentan de igual manera en los espectros de PANI TFA-TSA (Fig. 5.11) y PANI TFA-CSA (Fig. 5.12) respectivamente, los cuales muestran una serie de vibraciones compartidas, la diferencia entre ellas es la intensidad y anchura de las señales, las bandas que tienen mayor cambio son las tres bandas en 1175 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} asociadas a la polianilina el cambio en estas bandas está ligado al tipo de dopante utilizado para formar la película.



Raman PANI TFA-CSA					
499	706	934	1252	1447	1593
560	715	972	1307	1475	1610
583	811	1033	1321	1491	
597	826	1180	1330	1527	
686	850	1228	1368	1550	
696	861	1243	1400	1576	

Fig. 5.12. Espectro Raman co-dopado de PANI TFA con CSA

El uso de la técnica Raman nos brinda información extra para determinar la conformación de la cadena polimérica PANI y del estado dopado y co-dopado confirmando las vibraciones de sulfatos y carbonilos.

5.1.4. Microscopia de fuerza atómica.

Las imágenes de MFA se obtienen por medición de la fuerza sobre una punta afilada (aislante o no), creado por la proximidad a la superficie de la muestra. Esta fuerza es mantenida a nivel constante con un mecanismo de retroalimentación. La punta se mueve de un lado a otro, lo que hace es seguir los contornos de la superficie dando una imagen de su estructura a escala nanométrica (Binnig & Quate 1986).

Las películas fueron sometidas a un barrido de 0 a 8 μm en 4 diferentes puntos A, B, C y D. Los cuales proporcionan un promedio de la altura final de la superficie (Tabla 5.6). Para la película de PANI dopada sólo con TFA (Fig. 5.13) se aprecia una superficie ligeramente uniforme con una altura promedio de 0.141 μm .

Tabla 5.6. Promedios obtenidos de PANI por medio de MFA

Alturas Promedio de películas de PANI dopadas y co-dopadas medido en MFA (μm)		
TFA	TFA-TSA	TFA-CSA
0.1415	0.1883	0.1883

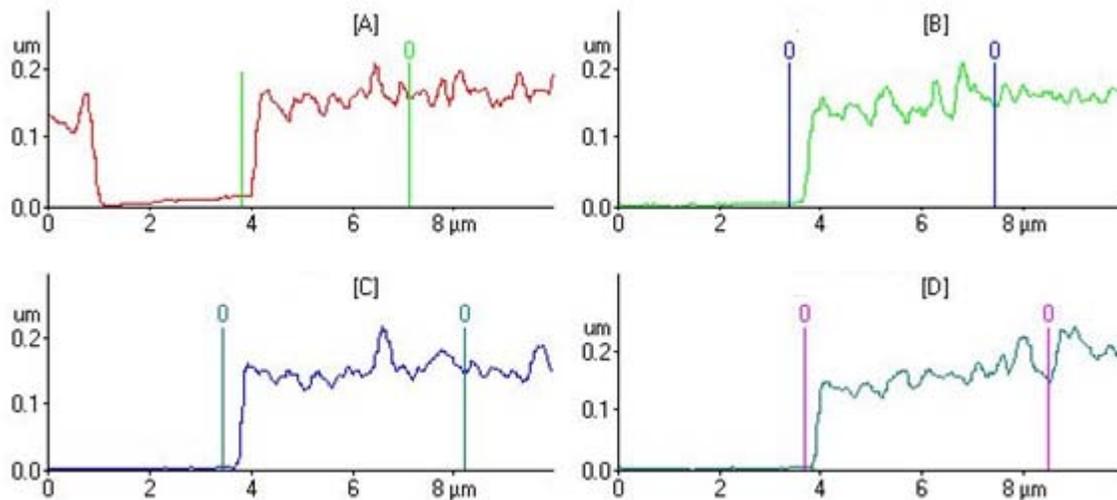
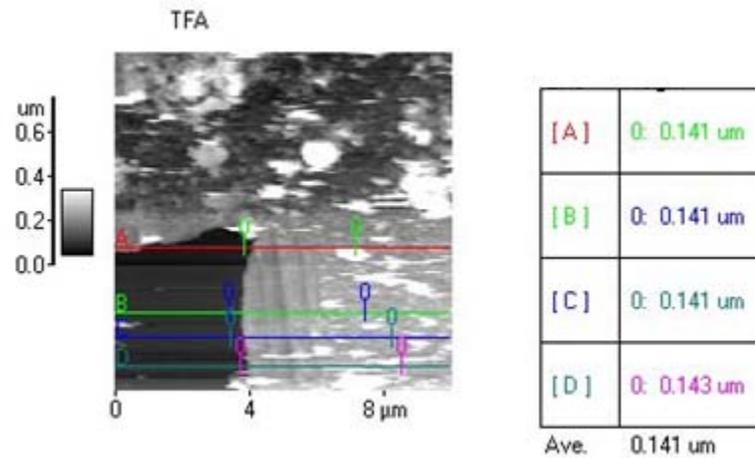


Fig. 5.13. Microscopía de fuerza atómica de PANI TFA

La topografía de las películas dopadas y co-dopadas de PANI soportadas sobre substratos de vidrio corning se muestran en las Fig. 5.13, 5.14 y 5.15.

Las imágenes muestran que la topografía de las películas de PANI cambia de acuerdo a la naturaleza del anión dopante. En el caso de la Fig. 5.13 se observan polímeros de diferentes tamaños a una altura máxima de 0.3 um.

Este tipo de morfología se modifica con el proceso de co-dopado del PANI TFA con TSA o CSA. El anión TFA-TSA produce películas de PANI con una mezcla de dos morfologías: microfibras e islas poliméricas aglomeradas (Arenas et al. 2011). La película co-dopada PANI TFA-TSA (Fig. 5.14) exhibe morfología similar a la película co-dopada PANI TFA-CSA (Fig. 5.15), pero las microfibras y aglomerados son más pequeños en tamaño. La estructura química del agente dopante y el co-dopaje influye claramente en la rugosidad de la película de PANI.

Una película más rugosa se obtiene dopando con el anión sulfonante de TSA o CSA y una película más lisa se obtiene usando anión carboxílico de TFA. La superficie rugosa de las películas también se modifica con la adición de un dopante secundario, lo que resulta en películas co-dopadas que disminuyan su rugosidad debido a que el primer dopante es una capa suave de TFA y el segundo dopaje un agente sulfonante, lo que resulta en una mejor adsorción en el gas a sensar (S.G. Pawar et al. 2009).

En el caso de la película de PANI co-dopada con TFA-TSA (Fig. 5.14) se puede ver que las gráficas presentan en los cuatro puntos A, B, C y D de la superficie a medir son un poco más rugosos debido a que su altura máxima es mayor a la del TFA siendo esta de 0.6 μm , pero hay puntos donde la película se vuelve más uniforme como el C y el D, y la altura promedio en de 0.188 μm .

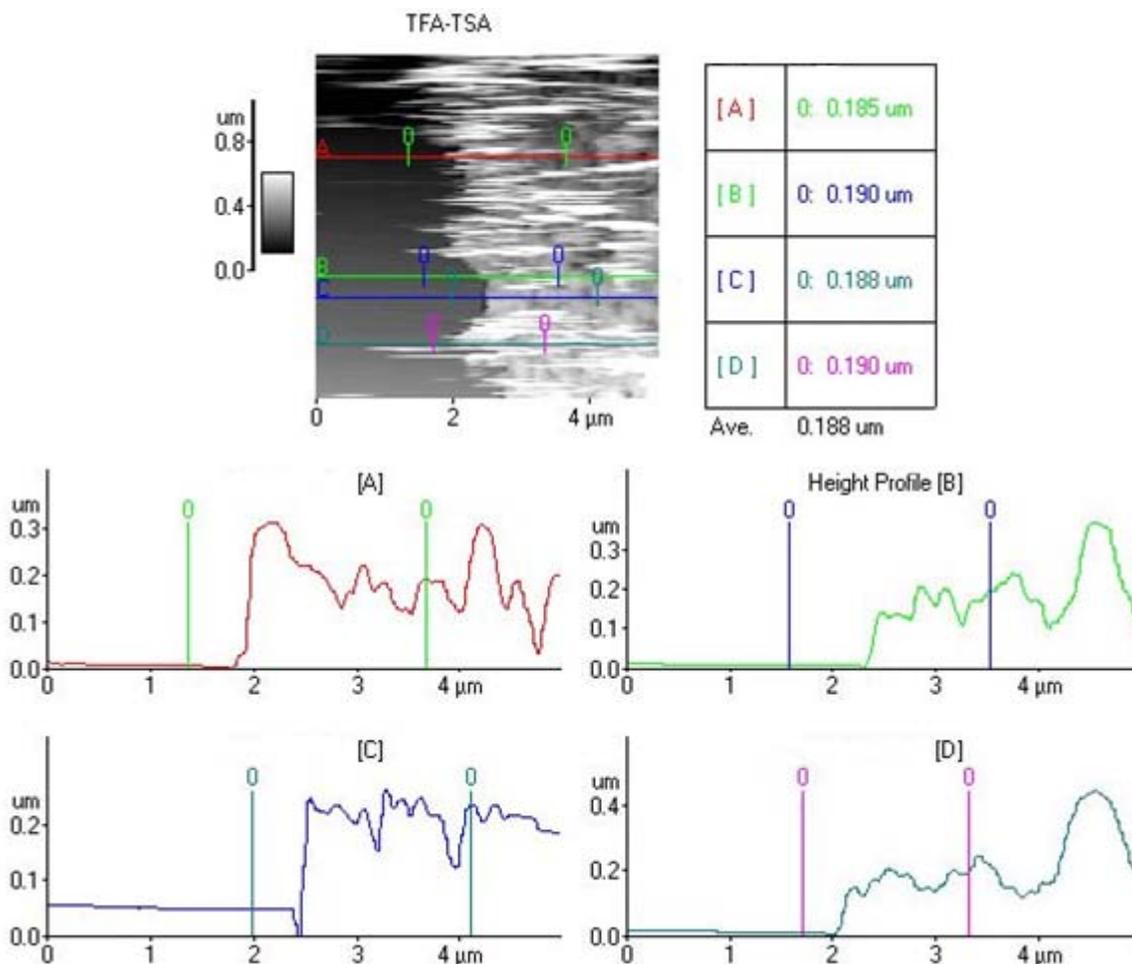


Fig. 5.14. Microscopía de fuerza atómica de PANI TFA-TSA

La morfología de la película de PANI co-dopada con TFA-CSA (Fig. 5.15) se puede apreciar que es más uniforme en sus cuatro puntos elegidos lo que corrobora que el primer dopaje de TFA modifica a la estructura de la PANI para

que las películas co-dopadas con agentes sulfonantes tengan una superficie uniforme, la altura promedio de esta película es de 0.158 μm .

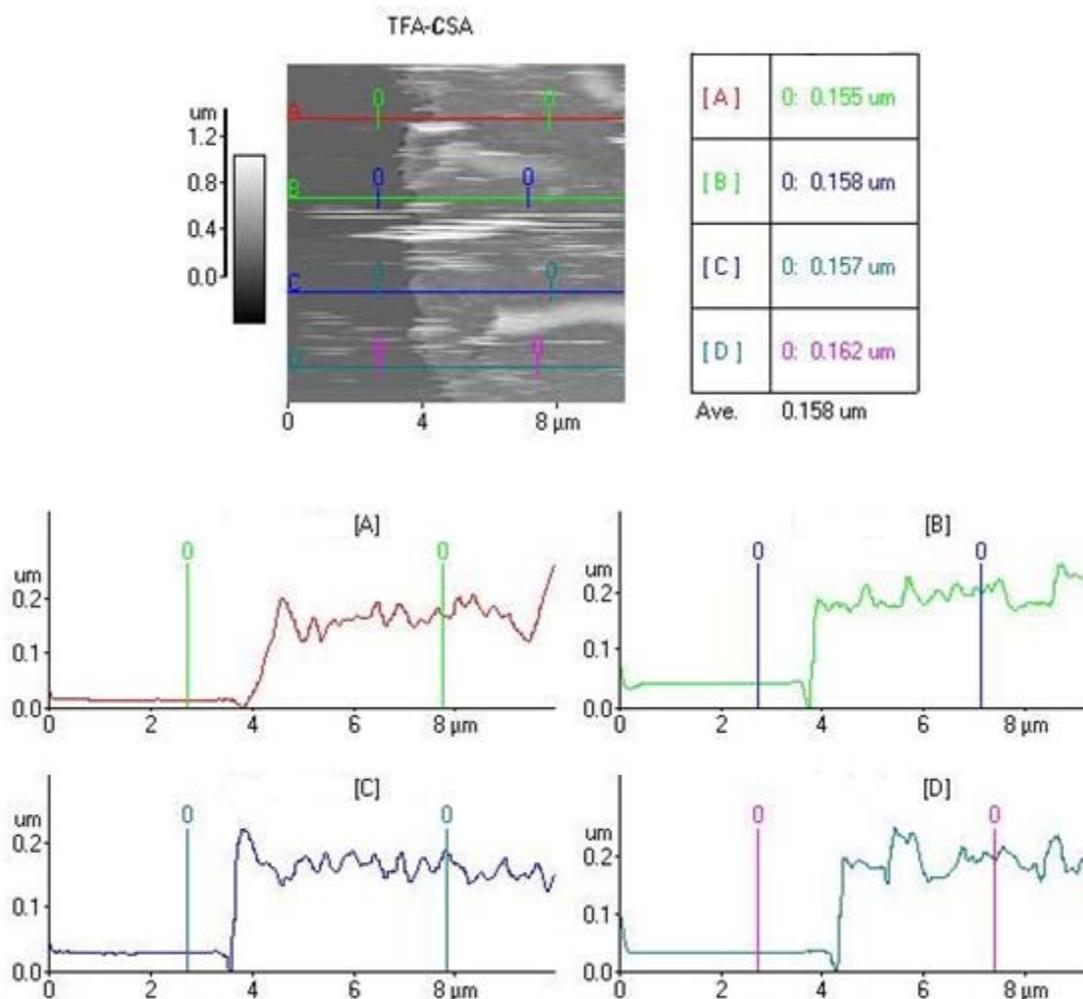


Fig. 5.15. Microscopía de fuerza atómica de PANI TFA-CSA

5.1.5. Perfilometría.

El perfilómetro es un instrumento de medida de apoyo usado únicamente para medir la rugosidad de la superficie de la película, éstas a diferencia de MFA nos permite hacernos una idea del espesor que posee la película de PANI ya que la MFA mide en un punto de $8\ \mu\text{m}$ y podemos visualizar la morfología estructural de la PANI, mas no de la película completa, el barrido es muy similar únicamente cambia las unidades de altura y la distancia para cada película (Binnig & Quate 1986).

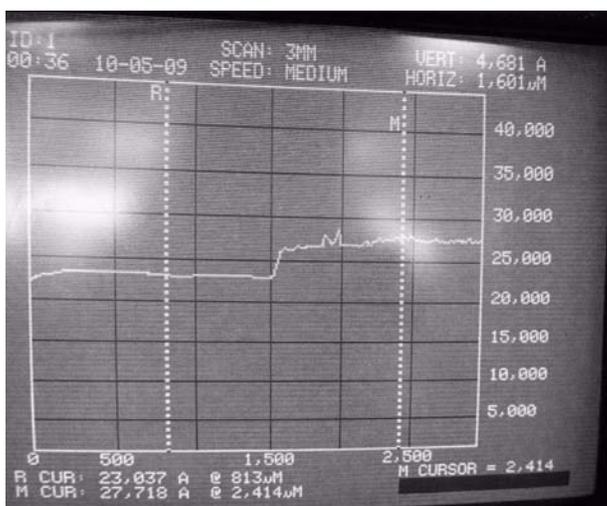


Fig. 5.16. Gráfica de la perfilometría de PANI dopada con TFA.

La película de PANI dopada con TFA como único dopante presenta una superficie con muy poca rugosidad, el barrido de la superficie de la muestra fue de 3 mm empezando en la superficie del sustrato hacia la película, la medición en el punto 1.6 mm una altura de 468.1 nm. Fig. 5.16.

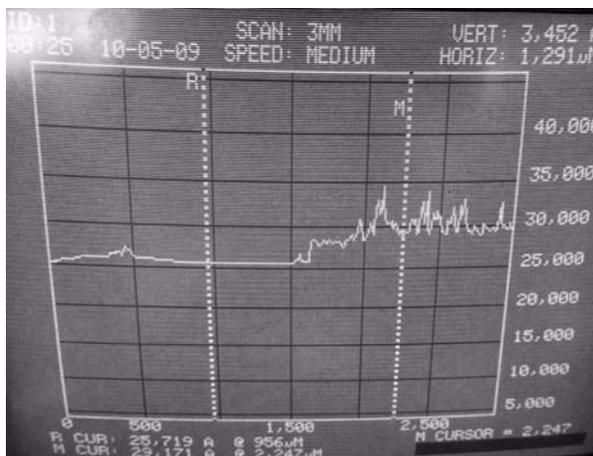


Fig. 5.17. Gráfica de la perfilometría de PANI TFA co-dopada con TSA

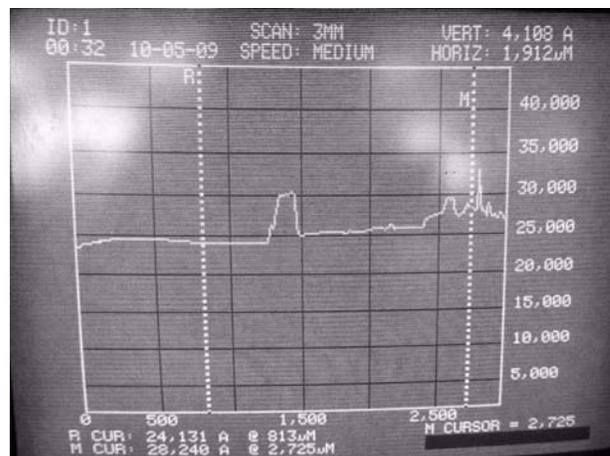


Fig. 5.18. Gráfica de la perfilometría de PANI TFA co-dopada con CSA

Se puede observar que las películas co-dopadas con TSA (Fig. 5.17) y CSA (Fig. 5.18) respectivamente presentan rugosidades pero también partes de una superficie casi lisa, la película co-dopada con TSA vuelve a presentar irregularidades en su superficie pero mantienen en una altura constante aproximada de 345.2 nm; comparada con la película co-dopada con CSA que tiene una superficie más regular con pequeñas deformidades a una altura aproximada de 410.8 nm.

Tabla 5.7. Comparativa de los promedios entre las películas de PANI.

Perfilometría		
PANI	Altura (nm)	Distancia (mm)
TFA	468.1	1.601
TFA-TSA	345.2	1.291
TFA-CSA	410.8	1.912

Se pueden apreciar las comparaciones en la tabla 5.7, donde se observa una mayor altura en la película con un sólo dopante.

5.1.6. Pruebas ópticas.

Después de caracterizar las películas para confirmar la presencia del agente copolante y la formación de la cadena polimérica sobre el sustrato de vidrio, las películas se cortaron en unidades de 1 cm x 1 cm y se probaron como elemento sensor de gases a diferentes concentraciones de 1000 a 20 ppm, introduciéndolas en la cámara de gases del sistema de puente óptico nulo, para ser expuestas al flujo de gas a sensor. fig.4.9.

Las pruebas en el sistema óptico de puente nulo se llevaron a cabo para poder observar la respuesta de las películas a la presencia de gas amónico como se probó con anterioridad (Elizalde-Torres et al. 2004), se utilizó como punto de comparación la respuesta óptica de la película con el dopante TFA, se llevaron a cabo las pruebas a diferentes concentraciones de 1000 ppm, 500 ppm, 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm y 20 ppm. Se registraron las pruebas y se calculó el tiempo de respuesta, también se hizo el cálculo de la linealidad de las películas. Se presenta el diagrama de flujo para probar las películas como elemento sensor Fig. 5.19.

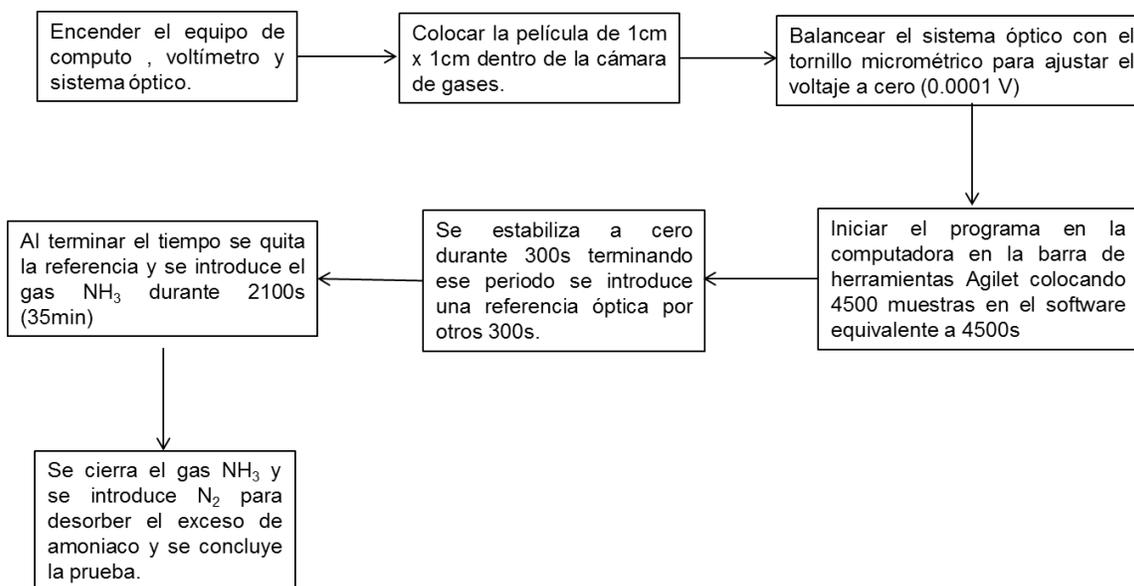


Fig. 5.19. Diagrama de Flujo de las pruebas de PANI en el sistema óptico de puente nulo.

5.1.6.1. Normalización.

Al adsorber el gas la película de PANI cambia de color verde a verde oscuro, disminuyendo su transmitancia y por lo tanto el voltaje también disminuye. Fig. 5.20. Para comparar con las gráficas reportadas en la literatura es necesario multiplicar todos los datos obtenidos por -1 . Para comparar los cambios de transmitancia durante el proceso de adsorción-desorción con la referencia óptica utilizada, se requiere dividir todos los datos, entre el valor absoluto máximo medido entre la referencia (V_0) de manera que ahora el nivel máximo de la referencia es 1 .

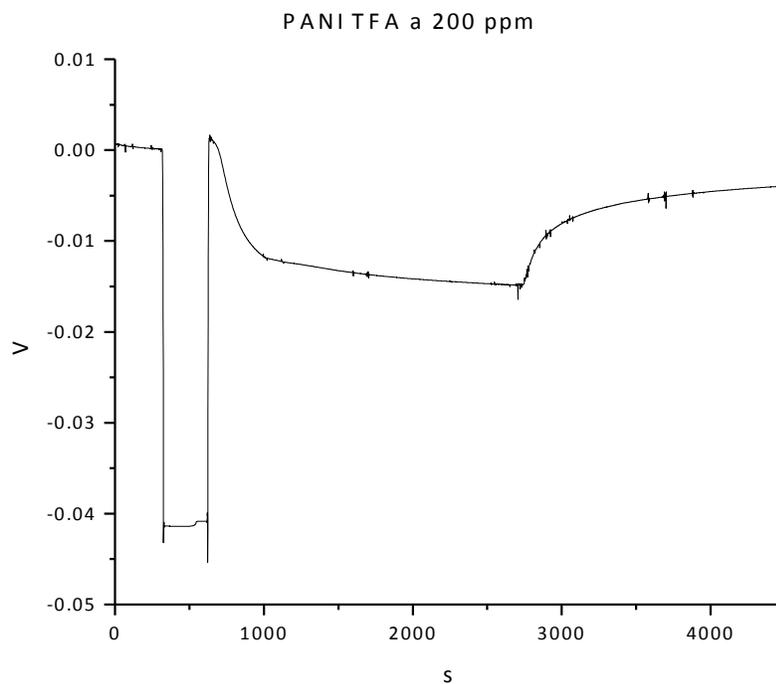


Fig. 5.20. Prueba con PANI TFA a 200 ppm de la respuesta dada por el sistema óptico.

Las pruebas en el sistema óptico se normalizaron como se puede observar en la tabla 5.8. Donde la película dopada únicamente con TFA muestra voltajes menores en comparación a la adsorción de las muestras de PANI TFA-TSA y TFA-CSA.

Tabla 5.8. Voltajes normalizados contra su concentración

TFA	TFA-TSA	TFA-CSA	Concentración (ppm)
0.01126	0.119	0.04544	20
0.04962	0.2469	0.07976	50
0.21899	0.34158	0.10457	100
0.3898	0.4505	0.34213	200
0.46452	0.59826	0.63869	500
0.5295	0.8923	0.98583	1000

Para las películas de PANI TFA se obtuvo una adsorción máxima de 0.5295 V/V_0 la cual ha sido comparable con la de trabajos anteriores con películas de PANI dopadas como único agente el HCl o el TSA, donde también esta lectura ha sido parecida para las concentraciones de amoníaco presentes en este trabajo (Copado, 2014; Elizalde-torres et al. 2005) . Como se puede observar la lectura normalizada apenas está por encima del 0.5, la cual cambia agregando un agente co-dopante alcanzando un valor aproximado de 0.9, lo que muestra una mayor sensibilidad a la presencia de gas NH_3 como se tenía esperado.

5.1.6.2. Tiempo de respuesta.

Otro parámetro importante es su tiempo de respuesta al 63%, para determinarlo se considera el máximo voltaje (V_c) de cada una de las curvas, éste se considera el 100%, se calcula $0.63 V_c$, valor que corresponde al 63% y se busca en la gráfica el tiempo al cual se alcanzó dicho voltaje.

Tabla 5.9. Tiempo de Respuesta de Películas PANI.

Tiempo de respuesta al 63% (s).			
TFA	TFA-TSA	TFA-CSA	Concentración (ppm)
6	57	13	20
82	62	15	50
131	64	17	100
188	71	18	200
220	73	23	500
265	106	41	1000

En la Fig. 5.21 se muestran los valores de tiempo de respuesta de las películas de PANI obtenidos a diferentes concentraciones de amoníaco, dando una mejor respuesta para las películas co-dopadas con los aniones de TSA y CSA en comparación contra las películas de PANI TFA, siendo un resultado favorable y esperado para las películas de PANI co-dopadas. Tabla 5.9.

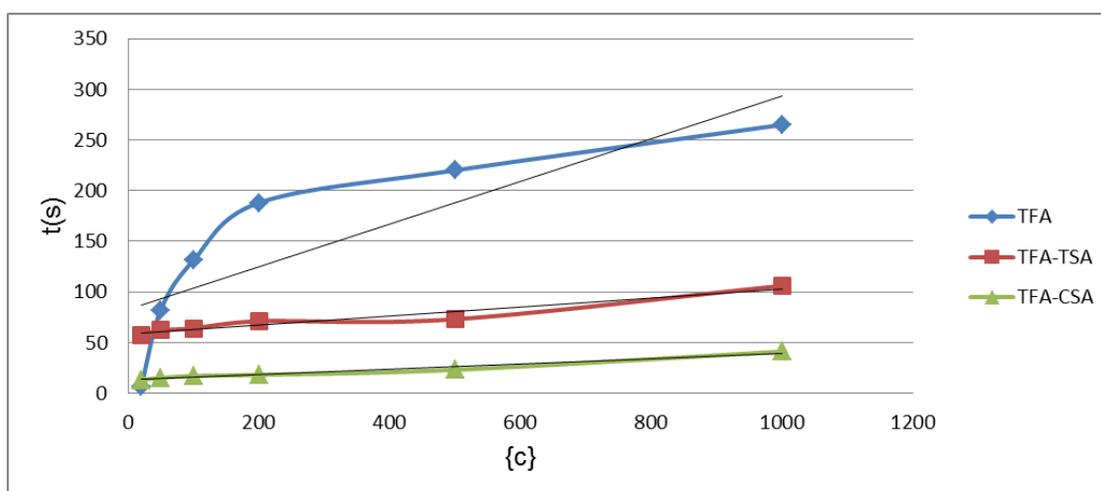


Fig.5.21. Gráfica del tiempo de respuesta al 63% de las películas al gas NH_3 .

5.1.6.3. Linealidad.

Para determinar la linealidad de las películas de PANI se consideran los datos de la tabla 5.8, con los voltajes normalizados pues cada uno de ellos muestra el valor más alto obtenido de las curvas de adsorción de las pruebas ópticas para cada concentración, al graficarlas podemos observar la linealidad que tiene cada película de PANI y la respuesta que está dando en el equipo para conocer qué película sirve como mejor elemento sensor para el sistema óptico de puente nulo.

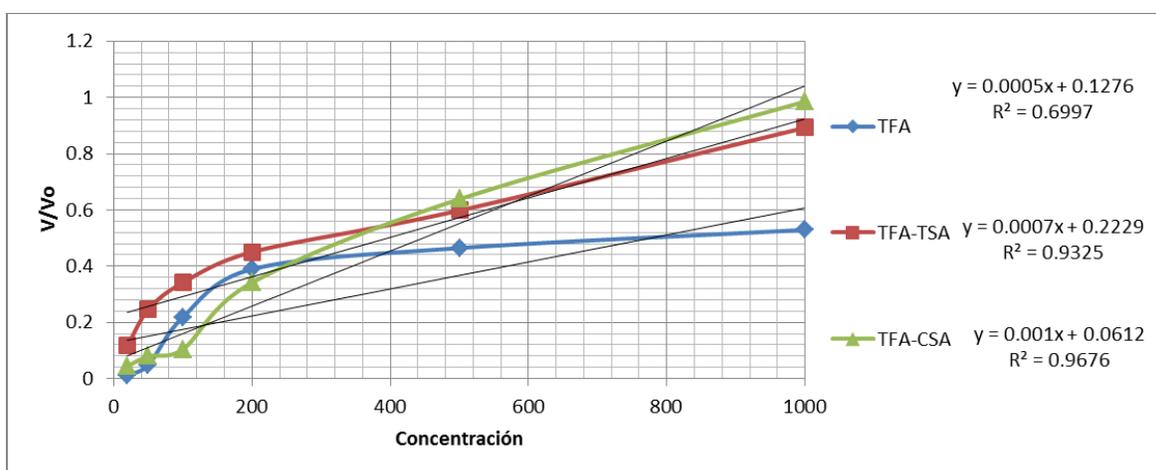


Fig. 5.22. Gráfica de la linealidad de las pruebas, V/V_0 contra Concentración.

La figura 5.22 muestra la linealidad que tienen las películas de PANI dopadas y co-dopadas, también se muestra el valor del coeficiente de determinación R^2 mostrando que las películas co-dopadas con CSA y TSA presenta una mejor linealidad, en comparación con la película patrón de TFA, la cual tiene un valor bastante bajo del 0.7 lo que nos indica que las películas co-dopadas muestran una mejoría en la adsorción de gas amoníaco a distintas concentraciones lo cual las favorece para utilizarlas como elemento sensor en el sistema óptico de puente nulo.

Podemos observar en la figura 5.22 la respuesta de las películas de PANI TFA, TFA-TSA y TFA-CSA, donde se grafica el voltaje normalizado contra concentración, se aprecia en las gráficas que el valor del coeficiente de determinación, para el co-dopaje con CSA es de 0.97, el del TSA es de 0.93 y el de TFA es de 0.69 como se puede observar en la tabla 5.10.

Tabla 5.10. Comparación de la linealidad de las películas PANI.

Comparación de la linealidad de las películas PANI (R^2)		
TFA	TFA-TSA	TFA-CSA
0.6997	0.9325	0.9676

El coeficiente de determinación R^2 para las películas PANI co-dopadas a dos ácidos TFA-TSA y TFA-CSA, muestran una linealidad superior en comparación con la película PANI dopada sólo con un ácido, esto significa que las películas co-dopadas adsorben de mejor manera el gas amoníaco y prometen ser una opción más factible para ser elemento sensor.

5.1.6.4. Transmitancia óptica.

En esta sección se muestran los datos normalizados obtenidos de las pruebas realizadas con las películas de PANI utilizadas como elemento sensor en el sistema óptico de puente nulo. La figura 5.23 muestra los valores obtenidos con la película de PANI dopada únicamente con un ácido TFA; los resultados obtenidos aunque satisfactorios siguen sin ser óptimos para el sistema como se puede observar, la respuesta de adsorción al amoniacó está muy por debajo de la referencia óptica lo que indica que la película de PANI dopada con TFA no promete ser un buen elemento sensor por sí solo.

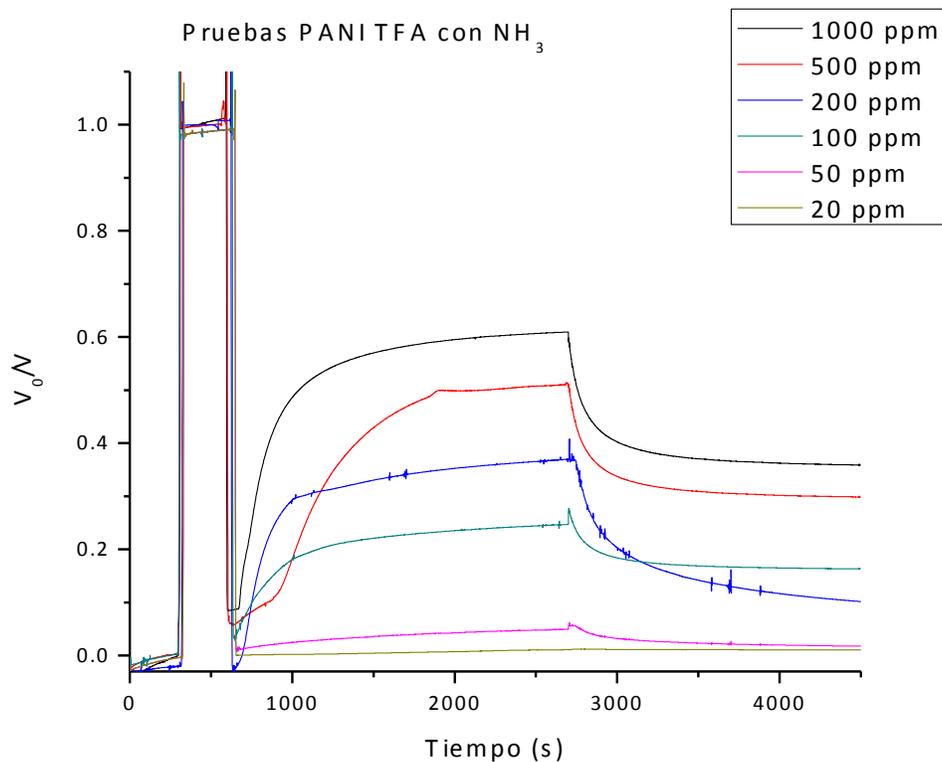


Fig. 5.23. Pruebas de sensado con PANI TFA a diferentes concentraciones de gas amoniacó.

En comparación la figura 5.24 nos muestra que la película PANI TFA co-dopadas con TSA presentan una mejor adsorción del gas amoniacó a diferentes concentraciones, se puede notar claramente que al formarse el co-dopaje cambian

sus propiedades, permitiendo así que la película PANI co-dopada sea una mejor opción como elemento sensor de gas.

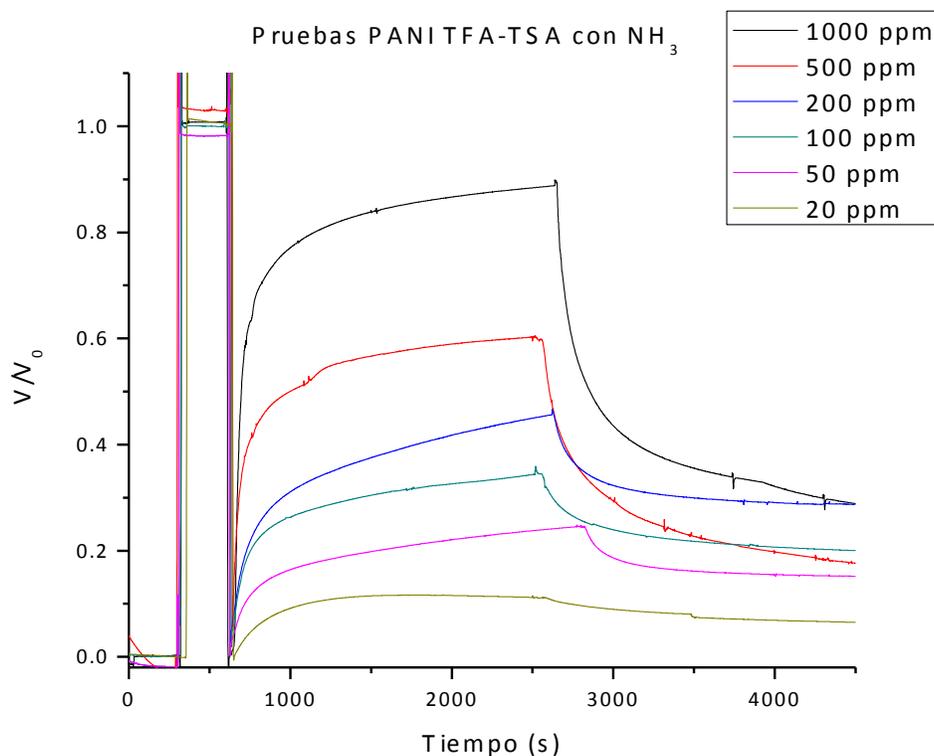


Fig. 5.24. Pruebas de sensado con PANI TFA a diferentes concentraciones de amoníaco co-dopadas con TSA.

En la figura 5.25 observamos los datos obtenidos para las películas de PANI TFA co-dopadas con CSA, si comparamos las tres gráficas podemos observar que los co-dopajes muestran mayor adsorción, durante la exposición a gas amoníaco, lo que los convierte en un buen elemento sensor de gas.

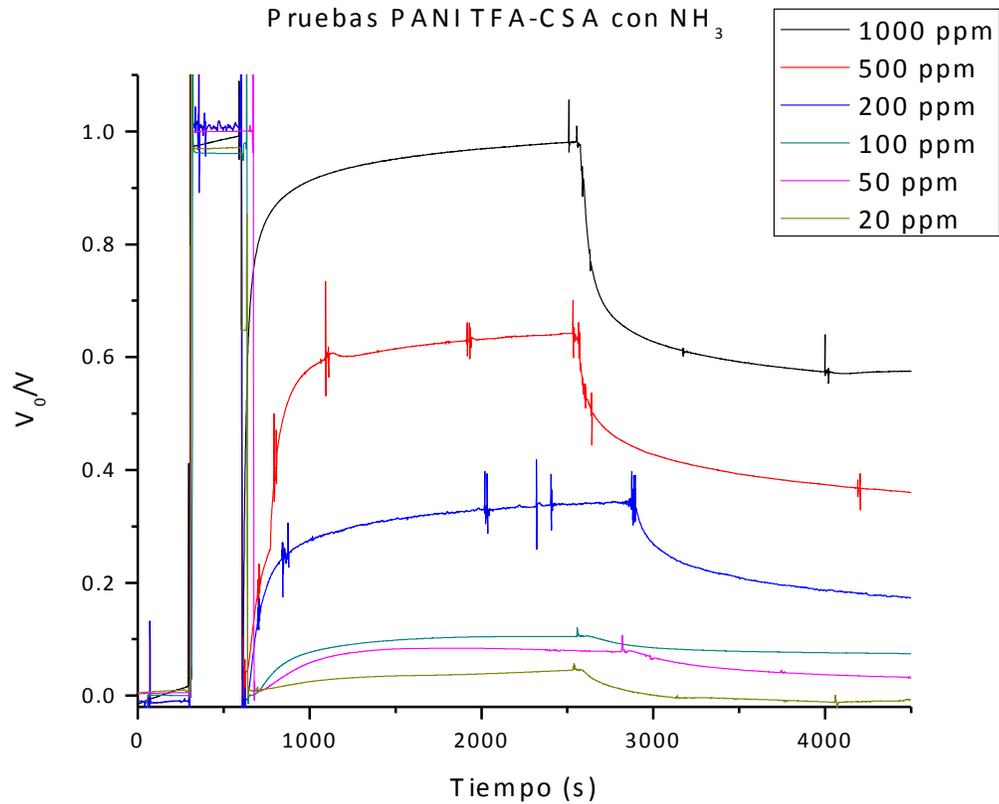


Fig. 5.25. Pruebas de sensado con PANI TFA a diferentes concentraciones de amoníaco co-dopadas con CSA.

A simple vista podemos observar que la película de PANI co-dopada con CSA presenta un incremento del 59% en voltaje respecto a la dopada únicamente con TFA, la película de PANI TFA co-dopada con TSA presenta un incremento del 54% en voltaje contra la película de PANI dopada con TFA, se puede ver gráficamente un incremento en la adsorción de gas NH₃ para los co-dopajes en las distintas concentraciones comparadas con la película que únicamente tiene un dopaje, demostrando así que las películas co-dopadas mejoran las características ópticas anteriormente mencionadas, lo cual nos proporciona una mejoría en el elemento sensor para la detección de gas amoníaco.

Capítulo 6

Conclusiones.

Se logró realizar la síntesis de las películas co-dopadas con los ácidos p-toluensulfónico y canforsulfónico como segundo agente dopante de la PANI dopada con ácido trifluoro acético, formando así una película delgada de polianilina sobre un sustrato de vidrio, que sirve como elemento detector de gas teniendo una mayor respuesta detectable por el sistema óptico de puente nulo.

Por medio de las técnicas espectroscópicas se pudo hacer un minucioso análisis de las bandas que están presentes en las películas delgadas de polianilina, las cuales confirman la existencia de un dopaje y también la presencia de co-dopaje en la estructura del polímero.

Las características morfológicas de las películas co-dopadas presentan una superficie más uniforme proporcionada por el primer agente dopante el ácido trifluoro acético, el cual mostró que al combinarse con los agentes sulfonantes reacomoda la morfología de las mismas para formar una película delgada de polianilina menos rugosa en la superficie, y así tener una mejor adsorción al ser utilizadas como elemento detector en la identificación de gas amoniac a diferentes concentraciones de 1000, 500, 200, 100, 50 y 20 ppm.

Las pruebas realizadas con el sistema óptico de puente nulo de las películas co-dopadas presentan un incremento notable de un 53.71% en la amplitud de las lecturas de medición de voltaje, así como una disminución en el tiempo de respuesta a 41 s que tienen las películas co-dopadas contra 265 s que presenta las películas con un solo dopante a 1000 ppm. Esto demuestra que las películas delgadas de PANI co-dopadas son un mejor elemento detector de gas amoníaco.

Referencias

- Agbor, N.E., Petty, M.C. & Monkman, a. P., 1995. Polyaniline thin films for gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 28(3), pp.173–179. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925400595017259>.
- Arenas, M.C. et al., 2011. Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N,N-dimethylformamide media. *Applied Physics A*, 106(4), pp.901–908. <http://link.springer.com/10.1007/s00339-011-6704-6>.
- Argueta-Diaz, V., Trejo-Valdez, M. & Garcia-Valenzuela, a, 2000. Dc and Ac Optical Nulling Bridges for Sensitive Transmittance Measurements. *Review of Scientific Instruments*, 71(2000), pp.2995–3003.
- Baeza, A., 2000. Polimeros conductores inteligentes. , pp.1–15. Facultad de Química. UNAM.
- Bernard, M. et al., 1999. In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline. , *Electrochemical Acta* 44, pp.1989–1997.
- Bernarda, M.C., Bichb, V.T. & Goffa, A.H., 1999. Resonant Raman identification of the polaronic organization in PANI. , *Synthetic Metals* 101, pp.811–812.
- Binnig, G. & Quate, C.F., 1986. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56, pp.930–933.
- Chung, S.-F., Wen, T.-C. & Gopalan, a., 2005. Influence of dopant size on the junction properties of polyaniline. *Materials Science and Engineering: B*, 116(2), pp.125–130. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510704004908>
- Duong, N.H. et al., 2011. Effect of TiO₂ on the gas sensing features of TiO₂/PANI nanocomposites. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 11(2), pp.1924–31. <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3274038&tool=pmc-entrez&rendertype=abstract>
- Elizalde-Torres, J., Hu, H. & García-Valenzuela, A., 2004. NO₂-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 98(2004), pp.218–226.
- Elizalde-torres, J., Hu, H. & Saniger, J.M., 2005. Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. , 51(5), pp.482–487.

- El-Sherif, M. a., 2003. Fiber-optic chemical sensor using polyaniline as modified cladding material. *IEEE Sensors Journal*, 3(1), pp.5–12. <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1194388>.
- Huang, J.I.E. & Wan, M., 1998. Polyaniline Doped with Different Sulfonic Acids by in Situ Doping Polymerization. , pp.1277–1284.
- MacDiarmid, A.G. & Epstein, A.J., 1995. Secondary doping in polyaniline. *Synthetic Metals*, 69(1-3), pp.85–92. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677994023748>.
- Matsuguchi, M., Okamoto, a. & Sakai, Y., 2003. Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94(1), pp.46–52. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400503003253>
- Matsuguchi, M., J. Io, G. Sugiyama, Y.S., 2001. Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. *Synthetic Metals*, pp.16–19.
- Nicho, M. et al., 2001. Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 76(1-3), pp.18–24. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400501005627>.
- Nicolas-Debarnot, D. & Poncin-Epaillard, F., 2003. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, 475(1-2), pp.1–15. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267002012291>.
- Osorio, I.J.E., 2009. *Compósitos polianilina/alcohol polivinílico codopados con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico*. Instituto Politecnico Nacional.
- Perera, C., 2001. Polyaniline retained glass templates as sensors for acidic/ basic and/or redox gases r.m.g. rajapakse', , 28(4), pp.277–285.
- S.G. Pawar, S.L.Patil, A.T.Mane, B.T.Raut, V.B.P., 2009. Growth, characterization and gas sensing properties of polyaniline thin films. *Scholars Research Library*, 1(2), pp.109–114.
- Sadek, a. Z. et al., 2007. Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 139(1-2), pp.53–57. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424706007485>.
- Schrader, B., 1995. *Infrared and Raman Spectroscopy* B. Schrader, ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH.: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527615438>.

- Sengupta, P.P., Barik, S. & Adhikari, B., 2006. Polyaniline as a Gas-Sensor Material. *Materials and Manufacturing Processes*, 21(3), pp.263–270. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426910500464602>
- Sengupta, P.P., Kar, P. & Adhikari, B., 2009. Influence of dopant in the synthesis, characteristics and ammonia sensing behavior of processable polyaniline. *Thin Solid Films*, 517(13), pp.3770–3775. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009000066>
- Shahzad, M. et al., 2012. Infrared surface plasmon polariton on polyaniline-graphite composite. , 8366, pp.836604–836604–6. <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1353797>
- Sutar, D.S. et al., 2007. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(1), pp.286–292. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507004170>
- Tao, S., Hong, B. & Kerong, Z., 2007. An infrared and Raman spectroscopic study of polyanilines co-doped with metal ions and H⁺. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 66(4-5), pp.1364–8. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16987697>
- Tigelaar, D.M. et al., 2002. Role of Solvent and Secondary Doping in Polyaniline Films Doped with Chiral Camphorsulfonic Acid: Preparation of a Chiral Metal. *Chemistry of Materials*, 14(3), pp.1430–1438. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm011567x>.
- Virji, S. et al., 2004. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms. *Nano Letters*, 4(3), pp.491–496. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl035122e>.
- Yeh, A.C. & Bai, H., 1999. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions. *Science of The Total Environment*, 228(2-3), pp.121–133. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896979900025X>.
- Zhou, Z. et al., 2008. Preparation and properties of polyaniline codoped with ionic liquid and dodecyl benzene sulfonic acid or hydrochloric acid. *Polymer Science Series B*, 50(7-8), pp.209–214. <http://link.springer.com/10.1134/S1560090408070130>
- Ziadan, K.M., 2012. Conducting Polymers Application. , University of Basrah, College of Science, Department of Physics, Basrah, Iraq pp.3–24.