



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en Nanotecnología

**Síntesis química de sal de polianilina mediante el método  
de polimerización oxidativa**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A :  
M A R T Í N C A R P I O M E D I N A

Director de tesis: Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo



SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO.

2 0 1 7



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA

TESIS

## Síntesis química de sal de polianilina mediante el método de polimerización oxidativa

Que para obtener el título de  
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta

MARTÍN CARPIO MEDINA

Dirigida por

DR. RODRIGO RAFAEL VELÁZQUEZ CASTILLO

La comisión revisora

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo  
Director de Tesis



Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar  
Sinodal



Firma

Dr. Alejandro Manzano Ramírez  
Sinodal



Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza  
Sinodal



Firma

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Marzo 2017

## RESUMEN

El creciente avance tecnológico en las áreas de dispositivos electrónicos, recubrimientos antioxidantes y celdas solares se caracteriza por desarrollar materiales cuyas propiedades físicas y químicas sean adecuadas para la aplicación en la vida cotidiana. El campo de los polímeros ha sido uno de los más explotados en las últimas décadas, debido a que las propiedades físicas y químicas de estos materiales son amplias, se considera que estos materiales poseen potencial aplicación. En los últimos años, los polímeros conductores de electricidad han sido parte fundamental en la investigación de materiales con propiedades eléctricas adecuadas que sirvan como recubrimiento de superficies. La conductividad de los polímeros conductores es la propiedad que los catapulta como materia de partida en el desarrollo de sensores químicos, baterías y películas anticorrosivas. Sin embargo, para desarrollar cualquier dispositivo que utilice polímeros conductores es necesario determinar la resistividad de esos materiales en una forma adecuada.

El presente estudio describe el proceso de deposición química de un polímero conductor eléctrico, constituido de sal de Polianilina en fase esmeraldina (PANI-ES) dopada con ácido *p*-toluensulfónico (ATS), sobre una superficie de vidrio; además, se menciona la medición de resistividad eléctrica del material utilizando el método de dos puntas con radiación ultravioleta y sin radiación.

Los resultados del estudio presentado permiten declarar que se obtuvieron deposiciones de un material polimérico conductor de electricidad cuya resistividad disminuye en un orden de magnitud al ser expuesto a radiación ultravioleta. Para las mediciones eléctricas del material se utilizó un equipo de dos puntas aplicando una diferencia de potencial eléctrico equivalente a 10 V y que además cuenta con un óhmetro de amplio rango de medición, al conocer las dimensiones de la muestra se determinó la resistividad del material. Para la caracterización se realizaron pruebas de Espectroscopía UV-Vis, Espectroscopía Infrarrojo con la técnica Reflectancia Total Atenuada (FTIR-RTA), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA), Difracción de rayos X (XRD). Para la medición del espesor del depósito del material sobre sustratos de vidrio se utilizó Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para determinar la morfología del material se realizaron pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

**Palabras Clave:** Polianilina, resistividad eléctrica, radiación UV, material fotoconductor.

## AGRADECIMIENTOS

Las siguientes líneas sirven como reconocimiento a las instituciones y personas que contribuyeron para la elaboración de esta tesis.

A la Universidad Autónoma de Querétaro a través de su Fondo de Proyectos Especiales de Rectoría que otorgó apoyo económico para gastos de equipo empleado en el proyecto.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro que sirvió como segunda casa de estudios y por contar con los equipos de caracterización empleados en esta investigación.

A la comisión revisora, como director de tesis el Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo y a mis asesores la Dra. Minerva Guerra Balcázar, el Dr. Rufino Nava Mendoza y al Dr. Alejandro Manzano Ramírez.

A la Dra. Rebeca Castanedo Pérez y al Dr. Gerardo Torres Delgado por su amplia colaboración en la obtención de las caracterizaciones principales de este estudio y por su tiempo de atención.

Al Dr. Alejandro Manzano por la facilitación de obtención de imágenes de microscopía de barrido electrónico, microscopía de fuerza atómica y otras técnicas de caracterización, pero principalmente por haber puesto esta investigación en una dirección correcta.

A la Q. A. Cyntia Ivette Zúñiga Romero por sus valiosas instrucciones en el laboratorio y por su entera disposición académica.

Al M. C. Joaquín Márquez Marín por su valiosa enseñanza en el manejo de equipos de medición de resistividad.

A la I.Q. Dinorah Coria y a la I.Q. Margarita Sepúlveda por su colaboración en el desarrollo de documentación.

Este trabajo está dedicado a mis padres, quienes me demuestran cada día que el valor de la vida se encuentra en la familia y que el éxito se logra trabajando, gracias por confiar en mí.

A mis hermanos quienes son mi inspiración y que siempre me apoyan.

# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	15
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	16
1. INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 Planteamiento del problema.....	19
1.2 Justificación.....	20
1.3 Objetivos .....	21
1.3.1 General .....	21
1.3.2 Específico.....	21
1.4 Hipótesis .....	21
2. ANTECEDENTES .....	22
2.1 Polímeros Intrínsecamente Conductores .....	22
2.1.1 Tipos de polímeros intrínsecamente conductores.....	24
2.2 Tipos de síntesis .....	25
2.2.1 Síntesis enzimática .....	25
2.2.2 Síntesis electroquímica .....	26
2.2.3 Síntesis mecanoquímica .....	27
2.2.4 Síntesis química.....	28
2.3 Proceso de dopado .....	30
2.4 Aplicaciones tecnológicas .....	31
2.5 Polianilina.....	32
2.5.1 Fases de la polianilina.....	33
2.5.2 Métodos químicos de síntesis de polianilina .....	35
2.5.2.1 Método en medio acuoso.....	36
2.5.2.2 Método de polimerización interfacial .....	36
2.5.2.3 Método de emulsión.....	37
2.5.3 Propiedades de la polianilina .....	38
2.5.3.1 Propiedades de óptica no lineal .....	38
2.5.3.2 Propiedades magnéticas.....	40
2.5.3.3 Solubilidad.....	41

2.5.4 Mecanismo de reacción de la polianilina.....	42
2.5.5 Estequiometría de la reacción de polimerización oxidativa .....	44
2.5.6 Dopado de la polianilina .....	45
2.5.6.1 Influencia del agente dopante .....	48
2.5.6.2 Mecanismo de dopado de la polianilina con ácido toluensulfónico .....	49
2.5.7 Mecanismo de conducción eléctrica de la polianilina .....	50
2.5.7.1 Formación de polarones.....	51
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	55
3.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	55
3.1.2 Preparación y análisis de las muestras .....	58
3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	59
3.2.1 Preparación y análisis de la muestra .....	61
3.3 Resistividad eléctrica .....	62
3.3.1 Preparación de la muestra por Van der Pauw.....	64
3.3.2 Preparación de las muestras por cuatro puntas y dos puntas.....	66
3.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS).....	68
3.4.1 Preparación de la muestra y análisis de datos.....	70
3.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	71
3.5.1 Preparación y análisis de muestras .....	73
3.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	73
3.6.1 Análisis y preparación de la muestra .....	74
3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	75
3.8 Difracción de rayos X (XRD) .....	77
3.8.1 Análisis y preparación de las muestras .....	79
4. METODOLOGÍA.....	81
4.1 Diagrama de flujo experimental.....	81
4.2 Materiales.....	83
4.3 Descripción experimental.....	83
4.3.1 Lavado de los sustratos de vidrio.....	83
4.3.2 Síntesis de película de sal de PANI- p-ATS sobre sustrato de vidrio.....	85
4.3.3 Recuperación de precipitado PANI ES. ....	86
4.4 Caracterizaciones .....	87

4.4.1	Caracterización de PANI esmeraldina mediante espectroscopia de infrarrojo.....	87
4.4.2	Caracterización mediante espectroscopía UV-Vis.....	87
4.4.3	Análisis termogravimétrico.....	88
4.4.3.1	Establecimiento de etapas para tratamiento térmico.....	88
4.4.4	Determinación de espesor en película por AFM.....	89
4.4.5	Medición de resistividad eléctrica.....	91
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	93
5.1	Temperaturas durante reacción y cambios de pH.....	93
5.2	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	94
5.3	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	99
5.4	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	106
5.5	Resistencia eléctrica.....	112
5.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	116
5.7	Análisis termogravimétrico (TGA).....	118
5.8	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	120
5.9	Difracción de rayos x (XRD).....	121
6.	CONCLUSIONES.....	123
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	125



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Escala de conductividad representada en unidades S/cm para diferentes materiales según su naturaleza eléctrica.	23
Figura 2. Estructura molecular del poliacetileno [11].	23
Figura 3. Estructuras trans y cis del poliacetileno.	24
Figura 4. Varios ejemplos de unidades repetitivas de polímeros intrínsecamente conductores. a) Poliacetileno, b) Polipirrol, c) Politiofeno, d) Polifenileno, e) Polifenilenvinileno, f) Polianilina.	25
Figura 5. Polvo de PANI sintetizado por la vía mecanoquímica. [11]	28
Figura 6. Esquema representativo de las formas de dopado para un PIC y en qué consisten cada una de ellas.	31
Figura 7. Aplicaciones potenciales de los polímeros intrínsecamente conductores según su propiedad de interés [14].	32
Figura 8. Unidad repetitiva de la polianilina. El monómero está constituido por anillos quinoides (Q) y bencenoides (B).	33
Figura 9. Unidades repetitivas de las fases de la polianilina. a) Leucoesmeraldina base (LEB), b) Pernigranilina base (PEB) y c) Esmeraldina base (EB).	34
Figura 10. Unidad repetitiva de a) Esmeraldina base (EB) y b) Esmeraldina sal (ES) indicando la transformación de una forma a otra mediante el tratamiento con un ácido. El color del polímero se indica también [45].	35
Figura 11. Método de emulsión con los componentes de síntesis para PANI ES. Dopante y surfactante: ATS, Monómero: Anilina, Oxidante: Persulfato de amonio (PSA), Medio dispersión: N, N-Dimetilformamida (DMF), Medio reacción: Cloroformo.	38
Figura 12. Estructura molecular de polianilina funcionalizada en los anillos con grupos sulfúrico, SPAN [11].	41
Figura 13. Mecanismo de polimerización de PANI por reactivación de cadena en un medio ácido [10].	43
Figura 14. Estructura química de la unidad repetitiva de sal de polianilina en fase esmeraldina (PANI ES) [10].	43

Figura 15. Estequiometria en la reacción química de anilina con Persulfato de amonio (PSA) para la síntesis de PANI en fase esmeraldina [71]. 44

Figura 16. Polianilina en fase esmeraldina a) en forma de Base (EB) y b) en forma de sal (ES). El dopado se realiza sobre los grupos imina de la unidad repetitiva. El proceso de dopado es reversible cuando 2 moléculas de ácido son incorporadas o removidas en la unidad repetitiva [11]. 45

Figura 17. Ejemplos de agentes dopantes de PANI por protonación: a) Ácido clorhídrico (HCl), b) Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), c) Ácido canforsulfónico (ACS), d) Ácido dodecilbencensulfónico (ADBS) y e) Ácido para-toluensulfónico (ATS)]. 46

Figura 18. Ácidos dopantes disociados en ion hidronio y sus bases conjugadas. a) Ácido clorhídrico (HCl), b) Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), c) Ácido canforsulfónico (ACS), d) Ácido dodecilbencensulfónico (ADBS) y e) Ácido para-toluensulfónico (ATS)]. 47

Figura 19. a) PANI en fase esmeraldina en su forma base, b) PANI ES en la estructura polarón y c) PANI ES en la estructura bipolarón [62]. 47

Figura 20. Molécula de Ácido toluensulfónico, su constante de disociación ácida es equivalente a 1.67 [7]. 48

Figura 21. Mecanismo de dopado de la PANI con ATS. Los grupos imina son los sitios donde se lleva a cabo la protonación [77]. 50

Figura 22. Enlaces conjugados en una estructura orgánica [78]. 51

Figura 23. Transición Franck-Condon que representa los cambios energéticos que sufre una molécula al cambiar su geometría por estimulaciones energéticas y distorsiones moleculares. 52

Figura 24. Diagrama de bandas en la formación de un polarón. a) Ubicación del HOMO y LUMO antes del aporte energético  $E_{IP-V}$ . b) Formación de un estado energético polarón debido a un desplazamiento  $\Delta\epsilon$  [79]. 52

Figura 25. Representación de la formación de un polarón por la acción del dopado de un polímero. a) Dopado del polímero con la participación de un electrón. b) Distorsión de las cadenas poliméricas por la incorporación de una carga. c) Formación de un polarón (P) [78]. 53

Figura 26. Estructura de bandas de una cadena polimérica con: a) un polarón (grado de dopado bajo), b) dos polarones (grado de dopado medio) y c) banda polarón (grado de dopado alto) [79]. 54

Figura 27. Modos vibracionales de tensión y de flexión para una molécula con más de dos átomos.	56
Figura 28. Espectro infrarrojo de una molécula poliatómica [81].	57
Figura 29. Esquema de la punta diamante recubierta con muestra de polianilina en polvo. El haz de luz incidente proviene del emisor de radiación, choca con la interfase diamante-PANI experimentando una atenuación y se refleja con un ángulo de salida idéntico al de incidencia. Luego de múltiples reflexiones el haz llega al detector.	59
Figura 30. Principio de operación de una muestra comercial de AFM para analizar sustratos pequeños [82].	60
Figura 31. Determinación de la altura de un escalón de la película de PANI ES sobre vidrio. a) Región de barrido por la punta de AFM en el límite PANI ES-vidrio y trazo de perfiles paralelos (la estrella indica el final del perfil). b) representación cartesiana de un perfil.	62
Figura 32. Definición de resistividad volumétrica determinada mediante dos puntas..	63
Figura 33. Formas de muestras para la medición de resistividad mediante la técnica de Van der Pauw. a) Cruz, b) disco, c) puente y d) cuadrado [83].	65
Figura 34. Distribución electrodos en método cuatro puntas	65
Figura 35. Método de cuatro puntas para determinación de resistividad. a) Representación de aplicación de contactos e indicación del sentido de la corriente eléctrica y b) circuito implicado en la medición de resistencia del material.	67
Figura 36. Método de dos puntas para determinación de resistividad. a) Representación de aplicación de contactos e indicación del sentido de la corriente eléctrica y b) circuito implicado en la medición de resistencia del material.	68
Figura 37. Esquema de las partes de un espectroscopio de UV-Vis.	69
Figura 38. Pérdidas de luz por efectos de dispersión y de reflexión.	70
Figura 39. Partes principales de un microscopio electrónico de barrido.	72
Figura 40. Equipo de análisis termogravimétrico Q500 TA Instruments.	75

Figura 41. Esquema de partes del equipo DSC de potencia compensada.	76
Figura 42. Difracción de Rayos X en un cristal [81].	78
Figura 43. Partes principales del equipo de difracción de rayos X para una muestra policristalina.	79
Figura 44. Diagrama de flujo de la metodología empleada en la síntesis y caracterización de PANI ES.	81
Figura 45. Caracterización de PANI en forma de polvo y en forma de película.	82
Figura 46. Acomodo de los sustratos de vidrio en un vaso de precipitado para el ataque químico. a) Vista superior del vaso de precipitado y b) Vista frontal del vaso de precipitados con sustratos de vidrio y ácido nítrico 25% V/V.	84
Figura 47. Diagrama representativo de las etapas llevadas a cabo en el proceso de lavado de sustratos de vidrio.	85
Figura 48. Cambio de aspecto de la solución con el tiempo de reacción en la polimerización oxidativa de la anilina. Tiempo de reacción: a) 5 minutos, b) 40 minutos, c) 70 minutos y d) 90 minutos.	86
Figura 49. Diagrama de variación de temperatura en el horno para la evaporación de solventes orgánicos de las capas de PANI ES sobre sustratos de vidrio.	89
Figura 50. Corte del sustrato de vidrio recubierto en varias secciones para la determinación del espesor de la capa. a) Sustrato de vidrio recubierto, b) Secciones de corte del sustrato de vidrio y c) pedazos de sustrato con dimensiones específicas.	90
Figura 51. Formación del escalón vidrio-PANI mediante la inmersión del sustrato de vidrio cortado en ácido nítrico concentrado. a) Una sección del sustrato cortado fue sumergida, b) el sustrato permaneció sumergido durante algunos segundos y c) el sustrato fue retirado para formar el escalón.	90
Figura 52. Barrido del cantiléver con en la técnica de microscopía de fuerza atómica en una región del sustrato. a) Cantiléver ubicado sobre sustrato de vidrio, b) cantiléver ubicado sobre recubrimiento de PANI ES y c) región de 30 micras por 30 micras donde se realizó el barrido de AFM.	91
Figura 53. Preparación de contactos óhmicos hechos de pintura Plata-Tolueno sobre el recubrimiento de PANI ES sobre el sustrato de vidrio cortado. Las	

terminales de aplicación de corriente eléctrica fueron ubicados donde indican las flechas de color negro que apuntan hacia abajo.	92
Figura 54. Reactor discontinuo de polimerización oxidativa.	93
Figura 55. a) Gráfica de la variación de la temperatura del medio durante los primeros minutos de la reacción. b) Gráfica del cambio del pH del medio de la reacción.	94
Figura 56. Espectro de FTIR de polianilina esmeraldina dopada con ácido toluensulfónico.	95
Figura 57. Espectro infrarrojo de una película delgada de PANI ES sobre un sustrato de vidrio usando la técnica de ATR.	97
Figura 58. Espectro FTIR de Polianilina Esmeraldina base (PANI EB).	98
Figura 59. Espectro UV-Vis de PANI ES dopada con ATS analizada en forma de película sobre un sustrato de vidrio.	100
Figura 60. Espectro UV-Vis de una muestra de PANI ES en polvo.	102
Figura 61. PANI ES dispersa en 5, 10 y 15 mL de etanol.	103
Figura 62. PANI ES disuelta en 10 mL de DMF.	105
Figura 63. Espectro UV-Vis de una muestra de PANI EB en forma de polvo.	106
Figura 64. Imagen AFM de la región de barrido de la película y el vidrio, el límite entre esas dos fases corresponde al escalón.	107
Figura 65. Micrografía de fuerza atómica para un escalón de PANI ES sobre un sustrato de vidrio.	108
Figura 66. Trazo de 29 perfiles sobre la superficie de la película de PANI ES.	109
Figura 67. Perfil de altura de la película de PANI ES en las coordenadas P1 (5,10) y P2 (5,29).	109
Figura 68. Micrografía AFM de un segundo escalón.	110
Figura 69. Perfil de altura de una segunda película de PANI ES en las coordenadas P1 (1, 17) y P2 (25.5, 17).	110

Figura 70. a) Película de PANI ES depositada sobre un sustrato de vidrio. b) Corte de muestras de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo y preparación de contactos con pintura de plata.	113
Figura 71. Micrografía SEM de una muestra de PANI ES después de ser colocada en una cinta carbón, a 10,000 X, 5 eV.	116
Figura 72. Micrografía SEM de las muestras poliméricas de PANI esmeraldina dopada con ATS. a) 20,000 X y b) 25,000 X, con 5 eV.	117
Figura 73. Micrografía SEM de aglomerados de PANI ES con diferentes tamaños. a) 2,500 X y b) 500 X.	117
Figura 74. Termograma PANI ES en presencia de oxígeno.	118
Figura 75. Curva TGA de PANI ES en atmósfera inerte.	119
Figura 76. Curva DSC para una muestra de PANI ES polvo 4.8 mg con una taza de calentamiento de 10°C/min. en una atmósfera inerte de N <sub>2</sub> .	120
Figura 77. Difractograma de PAN ES	122

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Regiones del espectro infrarrojo.....	55
Tabla 2. Características principales de los reactivos utilizados en la síntesis de películas de PANI ES.....	83
Tabla 3. Etapas del tratamiento térmico aplicado a los sustratos de vidrio con la finalidad de retirar residuos de solventes orgánicos.....	88
Tabla 4. Cantidades de reactivos implicados en la reacción química. ....	93
Tabla 5. Números de onda y grupos funcionales presentes en la PANI esmeraldina dopada con Ácido toluensulfónico.....	95
Tabla 6 Números de onda y grupos funcionales correspondiente a la PANI ES en forma de película delgada y depositada en sustrato de vidrio.....	97
Tabla 7. Números de onda y grupos funcionales presentes en la PANI esmeraldina base.....	99
Tabla 8. Altura de cada perfil y sus respectivas coordenadas de posición.....	111
Tabla 9. Resultados de pruebas de resistencia eléctrica con espesor de $69 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ en las películas.....	113
Tabla 10. Resumen de resultados de resistencia eléctrica con espesor $69 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ . ....	114

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

PIC	Polímero intrínsecamente conductor
PANI	Polianilina
ES	Esmeraldina
<i>p</i> -ATS	Ácido para-toluensulfónico
APS	Persulfato de amonio
DMF	<i>N, N</i> -Dimetilformamida
CF	Cloroformo
PANI-ES	Sal de Polianilina en fase esmeraldina
PANI-EB	Polianilina en fase esmeraldina Base
PANI-LEB	Polianilina fase leucoesmeraldina Base
PANI-PEB	Polianilina fase pernigranlina Base
PANI-ATS	Sal de Polianilina en forma esmeraldina dopada con Ácido para-toluensulfónico
UV-Vis	Ultravioleta visible
M	Molaridad
nm	nanómetro
u.a.	Unidades arbitrarias
IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta
AFM	Microscopía de Fuerza atómica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
XRD	Difracción de Rayos X
$\Omega$	Ohm
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\rho$	Resistividad volumétrica



# 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los polímeros conductores (PCs) son materiales con potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos, su fácil síntesis, costo accesible, estabilidad química, y conductividad eléctrica, los vuelven una opción adecuada en los campos del desarrollo tecnológico de sensores químicos, celdas solares poliméricas, baterías recargables, recubrimientos anticorrosivos; sin embargo, los valores de resistividad eléctrica de los PCs difieren según el método de medición empleado, lo anterior causa que su utilización en la construcción de dispositivos no avance

La calidad de un dispositivo depende de que tan precisas sean sus mediciones, y eso solamente se logra si se conocen las propiedades de los materiales que se emplearon en su fabricación [1].

Para elaborar dispositivos, como un sensor de gases o una celda solar, construidos con polímeros conductores es necesario conocer las propiedades químicas, físicas, térmicas y eléctricas del PC, de esa manera se puede determinar la eficiencia del dispositivo descartando errores por la síntesis de los materiales seleccionados o del método de medición adquirido [2].

La resistividad volumétrica es una de las propiedades más relevantes de los materiales conductores eléctricos, el valor de esta propiedad indica que tan conductor eléctrico es un material y determina si el material será un buen componente de algún dispositivo. Un material cuya resistividad sea grande ( $>10^6 \Omega/\text{cm}$ ) no será un buen componente en un dispositivo que demande alta movilidad de electrones, pues las pérdidas por calentamiento del material pueden disminuir considerablemente la eficiencia del dispositivo.

La resistividad volumétrica de un material puede ser medida de varias formas, en las cuales se utilizan electrodos que hacen contacto con el material, el cual puede ser dañado al momento de ponerlo en contacto con las puntas de los electrodos, este fenómeno altera la medición de resistividad. Por lo anterior mencionado, es necesario determinar el valor de resistividad de los polímeros conductores en condiciones controladas para asegurar la repetitividad del experimento [3].

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más estudiados actualmente, su estabilidad química y térmica, sus múltiples estados de oxidación, la capacidad de cambio de fase, su bajo costo de producción, la facilidad de síntesis y su fotoconductividad la vuelven muy prometedora para su aplicación como sensor de gases, almacenamiento de energía, componente de celdas solares poliméricas y como recubrimiento antioxidante [4].

El propósito principal de este trabajo es obtener películas delgadas de polianilina dopadas con un ácido orgánico de manera *in-situ* para medir su resistividad eléctrica

mediante la técnica de dos puntas en ausencia de luz y en presencia de luz ultravioleta, con la finalidad de determinar el cambio en el orden de magnitud en estas dos condiciones y explicar la variación en los resultados en según sea llevada a cabo la medición.

De esta manera, se está proponiendo la elaboración de películas delgadas de polianilina dopadas con ácido *p*-toluensulfónico (ATS) de manera in-situ en una solución orgánica compuesta de cloroformo (CF) ( $\text{CHCl}_3$ ) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ). La idea de elaborar películas poliméricas conductoras radica en la facilidad que existe para medir la resistividad del material en múltiples equipos como los que emplean las siguientes técnicas: método de Van der Pauw, método de cuatro puntas y método de dos puntas [5].

Las películas delgadas de PANI tienen una amplia aplicación en el ámbito tecnológico, aparte de que facilitan la medición de la resistividad eléctrica por diferentes técnicas, pueden funcionar como superficies de anclaje de gases. Además, la PANI en forma de película puede servir como un sistema de soporte para células en dispositivos de interface artificial celular [6].

La razón por la cual es elegido un ácido orgánico como ATS para el proceso de dopado de la PANI es que este compuesto funciona como dopante y como estabilizador de reacción, además que le permite al polímero adherirse al sustrato de vidrio, lo que facilita su medición de resistividad eléctrica por el método de dos puntas [7].

El polímero sintetizado es caracterizado mediante técnicas de espectroscopía UV-Vis, FTIR, difracción de rayos x, Calorimetría diferencial de barrido, Análisis termogravimétrico. El espesor de la película fue medido elaborando un escalón cuyo nivel bajo es la superficie del sustrato de vidrio sobre el cual se depositó el material y la altura promedio se determina con Microscopía de Fuerza atómica. La medición de resistividad eléctrica se realizó por el método de dos puntas en ausencia de luz y con presencia de radiación UV.

## 1.1 Planteamiento del problema

La polianilina fase esmeraldina es un polvo que puede comprimirse en forma de pastilla circular utilizando equipo hidráulico, es posible medir la resistividad del material en esta configuración si se utilizan los contactos adecuados, pero la preparación de los contactos puede ser complicada, debido a que se requiere que tengan una geometría definida y que el contacto con la muestra no afecte la integridad química y física del material, como se trata de un polímero que no posee resistencia mecánica de compresión importante es posible que las pastillas se fracturen al ejercer presión de los electrodos sobre el material; además, la pastilla no es un sólido uniforme pues en su estructura existen poros de diámetro variable. A pesar de poder obtener estructuras geométricas de pastillas con dimensiones específicas dependiendo del molde que se emplee los defectos descritos conllevan a poner en duda la credibilidad de las mediciones de resistividad de la polianilina en fase esmeraldina en forma de pastilla. Por otro lado, el depósito de polianilina en un sustrato de vidrio es una ruta alterna para la medición de la resistividad del material considerando que una película, cuyo espesor puede ser del orden de nanómetros, posee una cantidad menor de poros que una pastilla cuyo espesor puede ser del orden de milímetros (dependiendo de la presión aplicada y de la cantidad de material utilizado).

La preparación de películas de polianilina esmeraldina sobre sustratos de vidrio para la medición de la resistividad eléctrica posee algunas ventajas como las siguientes:

- La preparación de contactos es sencilla, se puede utilizar pintura de plata-tolueno que no ofrece una resistencia extra por estar elaboradas de un material altamente conductor.
- La geometría de la película (prisma cuadrangular) permite aplicar la ley de Ohm como modelo matemático para encontrar la resistencia y posteriormente calcular su resistividad.
- Cuando se manipula la muestra de la película de PANI sobre sustrato de vidrio difícilmente puede fracturarse, lo cual no sucede con las pastillas que pueden romperse fácilmente.
- Las películas de PANI transparentes tienen mayor aplicación como dispositivos sensores de gas que las pastillas, pues el área de contacto es mayor o cual permite una mayor interacción química entre el polímero y gases oxidantes.

A pesar de contar con algunas ventajas este método de trabajo no está ausente de desventajas:

- La película puede ser dañada si sufre ralladuras.
- No es posible eliminar todo el solvente de la película mediante evaporación, ya que al aplicar lavados se corre el riesgo de desprendimiento de la película.

La medición de resistividad de polianilina esmeraldina en forma de película sobre sustrato de vidrio es una ruta alterna, pero es necesario vencer algunos problemas como los siguientes: el espesor pequeño de la película, pues algunos equipos de medición de espesor como los perfilómetros de contacto tiene limitada resolución y solo pueden utilizarse para muestras cuyos espesores son del orden de micrómetros; la adherencia del polímero sobre el vidrio, se necesita conocer en que parte de la síntesis química se introduce el sustrato de vidrio a la solución reaccionante para que se deposite sobre el vidrio el polímero; la no uniformidad de la película, pues se obtienen películas de espesor no constante debido a que una vez adherido el polímero al vidrio el crecimiento de las cadenas no es parejo en todas las partes de la superficie por fenómenos de agitación de la solución reaccionante; la dificultad para retirar solventes empleados en síntesis mediante lavado, pues no es posible quitar los solventes como cloroformo de la película mediante aplicación directa de agua o algún otro compuesto debido a que el polímero se despega del sustrato con facilidad; finalmente, el cuidado en la manipulación y transporte de las muestras, pues es posible que los sustratos de vidrio al ser trasladadas sufran fracturas o daños por ser frotadas.

## 1.2 Justificación

La síntesis de sal de polianilina se efectuará en un solvente como medio reacción porque puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, además la temperatura se puede controlar con flujos de aire y regulación de suministro de reactantes, lo anterior representa una ventaja sobre la síntesis enzimática porque los cambios de temperatura, debido a la exotermia de la reacción, pueden afectar a las enzimas utilizadas. La síntesis química en un medio de reacción no es afectada por problemas de difusión de reactantes como así sucede en la síntesis mecanoquímica, donde existe una deficiencia en la polimerización debido a que no todos los monómeros van a formar a parte de cadenas poliméricas. Además, mantener en funcionamiento un reactor de balines requiere mayor inversión energética que mantener un reactor de propelas. La síntesis electroquímica tiene como desventaja polimerizar anilina en función de la superficie del electrodo utilizado, los electrodos grandes tienen mayores costos de adquisición; la síntesis química permite obtener mayores cantidades de polímero.

La polianilina fase esmeraldina será dopada con un ácido orgánico como el Ácido *p*-Toluensulfónico porque la parte alifática permitirá obtener soluciones de PANI-ES en solventes como Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), Dimetilsulfóxido (DMSO) y DMF. La capacidad de formar soluciones de PANI en solventes potencializa su aplicación como recubrimiento de superficies que tendrán la particularidad de conducir electricidad. Las aplicaciones de este material son múltiples pero las más prometedoras se encuentran en el campo de los dispositivos electrónicos como

detectores de especies químicas donde es necesario reemplazar algunos metales. También es viable utilizar la capacidad de cambio de estado de oxidación para el desarrollo de baterías recargables o modificar el color del polímero, según el nivel de dopado en el que se encuentre, para elaborar pantallas multicrómicas o ventanas electrocrómicas.

### 1.3 Objetivos

#### 1.3.1 General

Desarrollar películas poliméricas delgadas conductoras constituidas de polianilina esmeraldina dopada con ácido p-toluensulfónico que facilite la medición de la resistividad eléctrica del material sin provocarle daños importantes.

#### 1.3.2 Específico

- Desarrollar la metodología experimental para la síntesis del polímero conductor de polianilina dopado con ácido p-toluensulfónico.
- Desarrollar la metodología experimental para la deposición de las películas delgadas del polímero conductor de polianilina dopado con ácido p-toluensulfónico en la superficie de sustratos de vidrio.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas (interacciones químicas, perfil térmico, espesor y resistividad eléctrica) de películas delgadas del polímero conductor de polianilina dopado con ácido p-toluensulfónico.

### 1.4 Hipótesis

La conformación de películas poliméricas conductoras delgadas de polianilina dopado con ácido p-toluensulfónico, permitirán determinar la resistividad eléctrica del material de manera confiable si se deposita el polímero sobre un sustrato de vidrio, se obtienen películas uniformes aplicando tratamientos térmicos con la finalidad de eliminar el solvente empleado en la síntesis, sin llegar a la degradación del polímero, y si se realizan mediciones de resistividad en ausencia de luz y en presencia de radiación UV. Con lo anterior se esperaría que los valores de resistividad se encuentren en el intervalo entre 1 a  $10^4$  ohm/cm utilizando un equipo de resistividad de dos puntas.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Polímeros Intrínsecamente Conductores

La palabra “polímero” tiene sus raíces etimológicas griegas en las palabras *poly* que significa muchos, y *meros* que significa partes [8].

Los polímeros son macromoléculas formadas por el encadenamiento entre muchas moléculas más chicas. Las moléculas poliméricas pequeñas son denominadas *monómeros*, y la reacción en donde éstas se combinan es conocida como *polimerización*. Una cadena polimérica puede contener desde cientos hasta millones de monómeros, dependiendo de las condiciones de síntesis [9].

Los polímeros conjugados se caracterizan por poseer alternadamente enlaces dobles tanto tipo sigma ( $\sigma$ ) como tipo pi ( $\pi$ ) en su estructura química. Se considera que los enlaces  $\sigma$  se encuentran fijos e inmóviles debido a la naturaleza covalente del enlace entre los átomos de carbono. Por otro lado, los electrones de los enlaces  $\pi$  en los dobles enlaces conjugados del polímero están menor localizados respecto que los electrones de los enlaces  $\sigma$  [10, 11].

Los polímeros conjugados son aislantes eléctricos o semiconductores. La conjugación es el resultado de traslape de las funciones de onda de los electrones  $\pi$  en una estructura con dobles enlaces entre carbono-carbono. [10]

En la década de los años setenta se desató una amplia investigación en el campo de los polímeros, pues se encontró que existen polímeros eléctricamente conductores cuya deslocalización eléctrica, no es tan grande como la de un metal pero es considerable, permitía hacer pasar una corriente eléctrica a través de su estructura [10].

Existe una clase de polímeros conocidos como polímeros intrínsecamente conductores (PIC). Los PIC son polímeros orgánicos conjugados que poseen propiedades eléctricas, electrónicas y ópticas como las de un metal, pero que aún conservan las propiedades mecánicas y estructurales de un polímero convencional [11].

La conductividad eléctrica de los PIC es su propiedad más relevante y se encuentra en el rango de  $10^{-12}$  a  $10^2$  S/cm dependiendo de las condiciones de síntesis y del monómero utilizado [2].

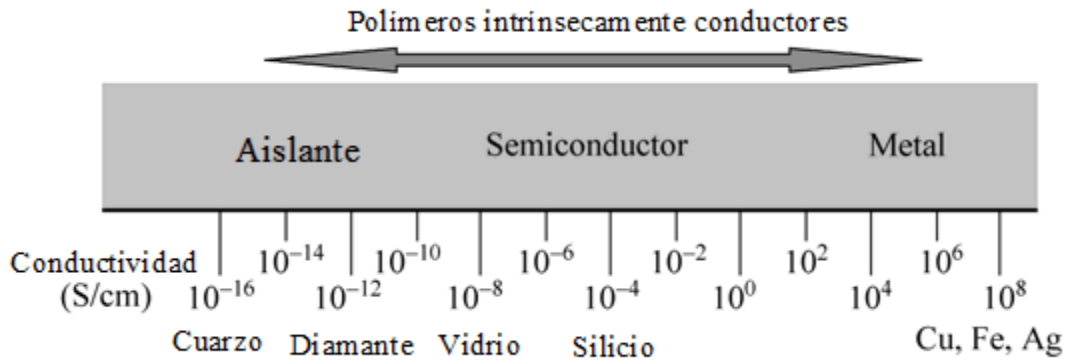


Figura 1. Escala de conductividad representada en unidades S/cm para diferentes materiales según su naturaleza eléctrica [12].

El primer polímero intrínsecamente conductor fue el poliacetileno, descubierto en 1977 por Hedeki Shirakawa en el Instituto de Tecnología de Tokio, Japón. Shirakawa intentaba polimerizar acetileno en plásticos utilizando un catalizador que fue creado por Zeigler-Natta [10, 13].

Durante el proceso de síntesis, Shirakawa observó que se formaba una película plateada en el recipiente donde trabajaba. En una visita a la Universidad de Pensilvania, Shirakawa junto con MacDiarmid pudieron determinar la conductividad eléctrica del poliacetileno medida con la técnica de cuatro puntas. La conductividad del poliacetileno resultó ser diez millones de veces mayor cuando se utilizaba el catalizador, que contenía Bromo, que cuando no se empleaba el reactivo. Sin embargo la comunidad científica perdió interés en el poliacetileno debido a su inestabilidad en presencia de oxígeno [14].

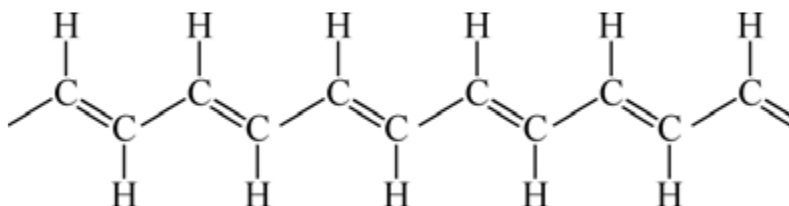


Figura 2. Estructura molecular del poliacetileno [10].

Luego del descubrimiento del poliacetileno como material conductor, numerosas investigaciones en el campo de los PIC fueron llevadas a cabo con la intención de encontrar aplicaciones de estos materiales en tecnología aprovechando sus propiedades eléctricas y estructurales. El área de estudio de los PIC es de gran interés para la comunidad científica de tal modo que en el año 2000 se otorgó el Premio Nobel de Química a los doctores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y

Hideki Shirakawa por “el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores” [10] [15]

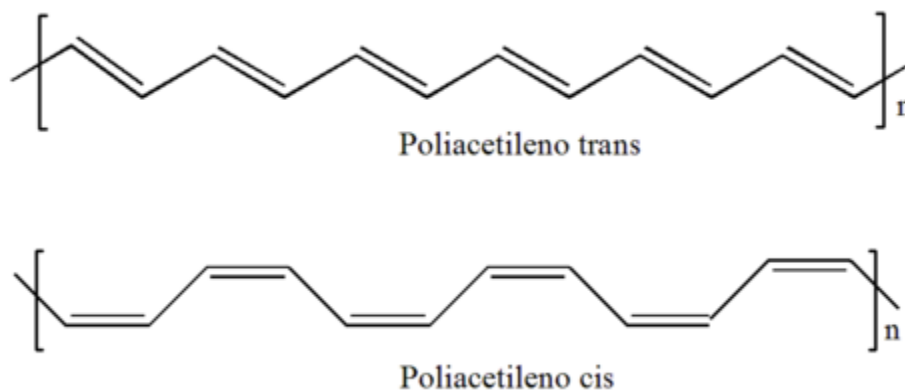


Figura 3. Estructuras trans y cis del poliacetileno.

### 2.1.1 Tipos de polímeros intrínsecamente conductores

Los PICs más estudiados son los siguientes: el poliacetileno, el politiofeno, el polipirrol, el poli (*p*-fenileno), el poli (*p*-fenilvinileno) y la polianilina. Estos polímeros poseen enlaces conjugados, es decir enlaces simples y dobles alternados entre carbono y carbono [14].

Existen dos tipos de PIC: los degenerados y los no degenerados. Los PIC degenerados se caracterizan por tener enlaces dobles alternados entre átomos de carbono, además la curva de energía total presenta varios estados de mínima energía cuando ocurre la resonancia electrónica de los dobles enlaces, un ejemplo de estos compuestos es el poliacetileno. Por otro lado los PIC no degenerados no tienen formas estructurales idénticas de mínima energía, el politiofeno, el polipirrol y la polianilina son ejemplos de esta categoría [10].

La mayoría de los PICs ya se conocían en su forma no conductora antes de encontrar su conductividad, y a otros se les había medido su conductividad eléctrica pero no estaban bien caracterizados [14] [16].

El interés de la polianilina se incrementó debido a su facilidad de síntesis, a su alto rendimiento de la polimerización y a su estabilidad en presencia de aire [16].



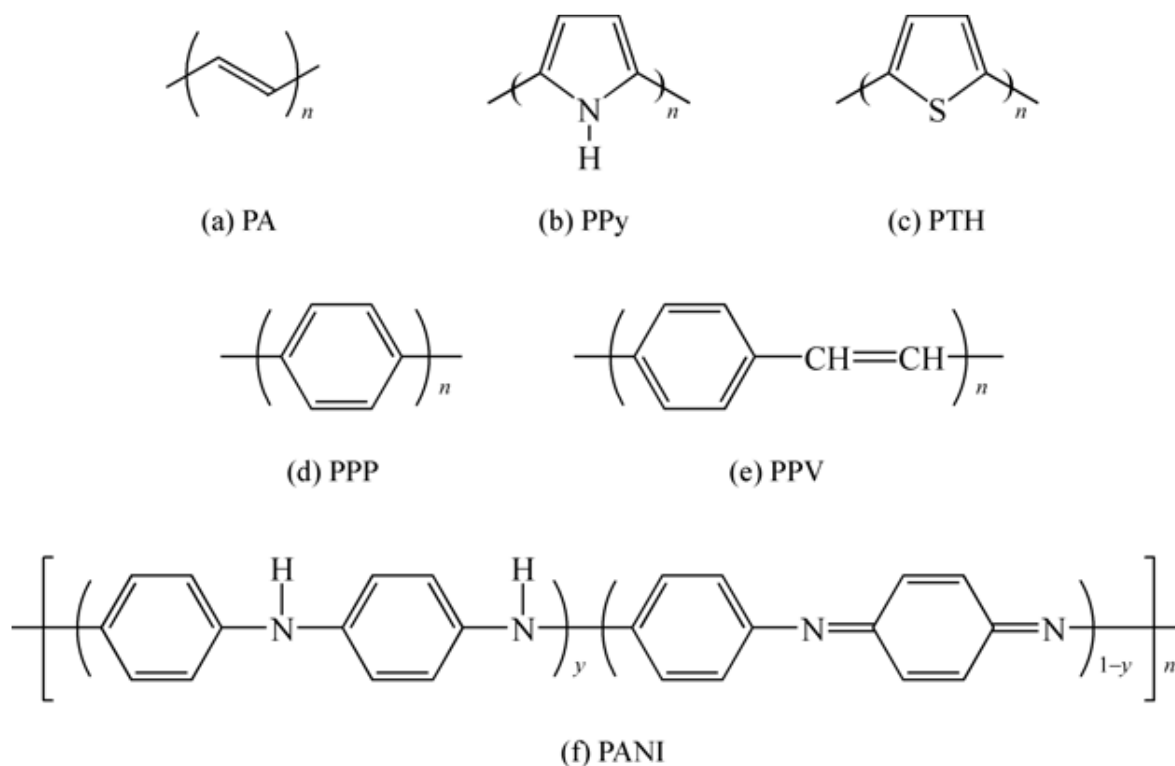


Figura 4. Varios ejemplos de unidades repetitivas de polímeros intrínsecamente conductores. a) Poliacetileno, b) Polipirrol, c) Politiofeno, d) Polifenileno, e) Polifenilenvinileno, f) Polianilina.

## 2.2 Tipos de síntesis

La elaboración de un PIC implica partir de un monómero que tenga deslocalización eléctrica en su estructura química, es decir, debe poseer enlaces conjugados. Los siguientes compuestos pueden funcionar como reactivos de partida para la elaboración de PICs: pirrol, tiofenos, benceno, alquenos y anilina [2].

Existen diferentes tipos de síntesis para la elaboración de PICs y son las siguientes: síntesis enzimática, síntesis electroquímica y síntesis química.

### 2.2.1 Síntesis enzimática

La síntesis enzimática es un método novedoso para la obtención de polímeros conductores, esta ruta de síntesis destaca por las presiones y temperaturas bajas que se necesitan para llevar a cabo la polimerización. En esta ruta es necesario emplear enzimas macromoleculares de origen natural con estabilidad dependiente de su estructura que catalizan la reacción y elevan la velocidad de reacción de dos a tres órdenes de magnitud mayor que con catalizadores inorgánicos [17]. Es importante destacar que este proceso genera pocos subproductos puesto que las

enzimas son selectivas y solamente actúan sobre especies químicas determinadas [14].

La síntesis enzimática es un proceso que permite controlar la estructura química del producto deseado y además se generan rendimientos buenos. A pesar de que esta ruta tiene algunas ventajas sobre los otros tipos de síntesis, se considera poco viable puesto que se requiere un riguroso control sobre variables como temperatura, pH y tipo de enzimas [17]. Debido a que las enzimas no pueden alcanzar temperaturas altas de trabajo porque se desnaturalizan o valores de pH extremistas es complicado su empleo como agentes oxidantes en la síntesis [14].

En el caso de la síntesis de Polianilina mediante síntesis enzimática, se utilizan enzimas del tipo oxidorreductasas para remover electrones del monómero de anilina, esto produce radicales libres durante el ciclo catalítico y el acoplamiento no enzimático de los radicales origina la polimerización [14, 17].

Entre las enzimas más comunes para la oxidación de la anilina se encuentran la bilirrubina oxidasa, lacasas y peroxidasas como la de rábano blanco (HRP), la de soya y la de palma. El proceso de catálisis de las lacasas es distinto al de las peroxidasas. En las primeras la oxidación de un electron es catalizada en los centros de cobre en presencia de oxígeno diatómico, mientras que en las segundas la oxidación ocurre en el centro ferriprotoporfirina oxidado por el  $H_2O_2$  [14].

Las variables que deben tomarse en cuenta para tener un control en la estructura del polímero son los siguientes: la temperatura, el pH, la naturaleza del medio de reacción. Si estas variables no son controladas es posible obtener polímeros ramificados con baja conductividad eléctrica [14].

### 2.2.2 Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica es una ruta que permite obtener información sobre el crecimiento del polímero, así como el mecanismo de conducción electrónica y el comportamiento redox del material [14]. Existen varias formas de síntesis electroquímica: la galvanostática, la potencioestática y la potenciodinámica [12]. En la forma galvanostática se aplica una corriente constante durante la síntesis, mientras que en la potencioestática se usa un potencial constante en el proceso de polimerización, en la potenciodinámica se aplica un barrido constante. La polimerización se aplica un potencial que produce una oxidación o reducción del monómero [2] [18].

La polimerización anódica produce que el monómero se oxide, mientras que la polimerización catódica involucra una reducción del monómero. Este proceso se realiza en una interfase electrodo-solución electrolítica [2, 19].

La polimerización catódica es complicada de llevar a cabo puesto que el radical anión es más reactivo que el radical catión lo que produce una pasivación en el cátodo provocando que no sea llevada a cabo la polimerización [2].

La síntesis electroquímica es fácil de controlar al cambiar la cantidad de corriente que pasa a través del electrodo de trabajo y del contra electrodo. El polímero se va depositando en la superficie del electrodo cuya dimensión es de algunos centímetros cuadrados [10].

Se sabe que el pirrol y la anilina pueden ser polimerizados electroquímicamente pero debido a que el monómero de anilina es más económico que el monómero de pirrol se ha restado interés en el pirrol respecto a la anilina para algunas aplicaciones tecnológicas [20].

La síntesis electroquímica para la polianilina se lleva a cabo en presencia de medios ácidos, normalmente ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico [21]

Algunas de las desventajas de la síntesis de PICs de manera electroquímica son las siguientes:

- El proceso es poco conveniente para la realización de tecnologías a gran escala.
- Las condiciones de reacción que se necesitan para la que la polimerización se lleve adecuadamente son muy específicas.
- Los electrodos de trabajo pueden ser fácilmente contaminados y es necesario realizar una limpieza previa la aplicación de potenciales de trabajo.
- El costo de realización de síntesis es mucho más elevado que con la síntesis química [2].
- La síntesis electroquímica de polianilina es lenta con técnicas potencioestáticas lo cual disminuye su interés en la comunidad científica [10].
- La síntesis electroquímica produce películas delgadas del polímero sobre los electrodos, los cuales dejan de reaccionar cuando se alcanza un grosor determinado, esto limita la cantidad de producto obtenido [22].

### 2.2.3 Síntesis mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica de PICs se refiere a la polimerización sin utilizar un medio acuoso u orgánico como ambiente de reacción, en esta síntesis la reacción se lleva a cabo utilizando un molino de balines donde son introducidos los reactivos y mediante movimientos continuos de los balines se logra una interacción química entre las especies [10].

Para la síntesis mecanoquímica de la PANI se debe utilizar el monómero de anilina y mezclarse con cantidades estequiométricas del agente dopante y agua, enseguida

se debe evaporar el agua para que se forme un complejo anilina/dopante. El complejo se mezcla con una cantidad estequiométrica de agente oxidante (Persulfato de amonio, Dicromato de potasio, Peróxido de hidrógeno, etc.) en un molino de balines y se aplica un movimiento para que las especies químicas comiencen a interactuar durante un periodo de tiempo definido [10].

Enseguida el producto debe ser lavado varias veces para retirar el exceso de residuos, finalmente el producto debe ser secado. [10]



*Figura 5. Polvo de PANI sintetizado por la vía mecanoquímica. [10]*

La síntesis mecanoquímica permite obtener polvos de PANI cuya conductividad se encuentra en el orden de  $10^{-2}$  S/cm y es posible producir una gran cantidad de material, sin embargo se requiere una cantidad de energía enorme para llevar el proceso a escala industrial debido a que es necesaria la activación de un reactor de balines de gran tamaño, lo anterior reduce el interés de la comunidad científica [10].

#### 2.2.4 Síntesis química

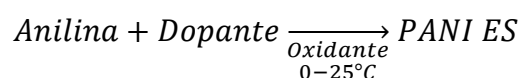
La síntesis química de PICs es la ruta más utilizada por la comunidad científica e industrial, y se basa en la polimerización oxidativa de los monómeros con sales en cantidades estequiométricas [3]. Una descripción general del proceso es la siguiente: el monómero debe ponerse en contacto directo con el agente dopante en un medio acuoso u orgánico, y el pH de la solución debe encontrarse en un rango de 1-3 [2, 23].

Una gran ventaja que ofrece esta ruta es la gran cantidad de material que puede obtenerse en una síntesis. A diferencia de la síntesis electroquímica, la síntesis química no necesita un sustrato conductor para la deposición y crecimiento del polímero. Lo anterior vuelve a la síntesis química un proceso más económico y

simple que las otras rutas, pues no se necesita más que instrumental de laboratorio de química simple para obtener polímeros [12].

A diferencia de la síntesis enzimática, la síntesis química de PANI no necesita soluciones amortiguadoras de pH para evitar la desnaturalización de las proteínas, los valores de pH bajos (1-3) en la solución promueven el crecimiento en la dirección *para* del polímero y esto favorece la conductividad eléctrica [24].

Para la síntesis química de PANI en su forma conductora (PANI ES) es necesario preparar una solución de anilina y un ácido en un medio acuoso u orgánico, la temperatura de reacción puede variar desde cero hasta veinticinco grados Celsius dependiendo de las propiedades que se requieran en el producto [25]. Enseguida debe agregarse una cantidad estequiométrica de agente oxidante para comenzar la polimerización, debe mantenerse agitada la solución por un determinado tiempo, al final el producto es lavado, secado y pulverizado para su posterior caracterización. El proceso anterior se representa en el siguiente esquema:



Para la elaboración de PANI existen diferentes dopantes entre los que destacan ácidos inorgánicos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y HF) y ácidos orgánicos (ADBS, ACS, ATS). Las características del dopante determinan características moleculares y propiedades de la PANI. Los oxidantes más comunes para la síntesis de PANI son los siguientes: persulfato de amonio, persulfato de tetrabutil amonio (PTBA), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), peróxido de benzoilo, cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), ácido cloroaurato (HAuCl<sub>4</sub>) [10, 26]. La mayoría de las investigaciones en la síntesis de PANI han utilizado APS debido al mayor rendimiento de la reacción [27, 28, 29, 30].

Es cierto que después de la síntesis química de PANI se generan residuos que contaminan el producto, pero estos pueden ser retirados mediante la aplicación de lavados o procesos de calentamiento para evaporar solventes. La elaboración de PICs por síntesis química es más práctica en cuestiones tecnológicas en una escala grande que las síntesis mecanoquímica, electroquímica y la enzimática [2].

Una ventaja de la síntesis química de PANI es que es posible obtener depósitos de polímero en diferentes sustratos conductores como metales o en aislantes como trozos de vidrio, la deposición de PANI sobre sustratos hace posible la aplicación tecnológica del material, además es posible determinar la resistividad del material mediante las técnicas de cuatro puntas o dos puntas, sin la necesidad de elaborar pastillas de polvo [31].

### 2.3 Proceso de dopado

Los PIC adquieren la conductividad eléctrica cuando son dopados. El proceso de dopado sucede cuando un PIC deja de ser aislante y se vuelve conductor eléctrico. El dopado en los polímeros intrínsecamente conductores es diferente al concepto de un dopado en los semiconductores inorgánicos [10].

Existen dos formas de dopado para los polímeros intrínsecamente conductores: el dopado por óxido reducción (redox) y el dopado por protonación [10]. En el dopado redox se introducen o se retiran electrones en la cadena polimérica, mientras que en el dopado por protonación no existe un cambio en el número de electrones de la cadena polimérica sino que se acerca un protón ( $H^+$  o  $H_3O^+$ ) a un par electrónico libre de la cadena polimérica, en ese momento el polímero adquiere una carga parcial positiva, enseguida un anión se incorpora a la cadena polimérica para equilibrar la carga del sistema [10]

En los polímeros intrínsecamente conductores, el proceso de dopado redox puede ser de dos tipos: de tipo  $n$  o de tipo  $p$ . El dopado de tipo  $p$  consiste en remover un electrón de la cadena polimérica y existe la incorporación de un contraión (catión) para equilibrar la carga eléctrica del sistema. El dopado tipo  $n$  consiste en introducir un electrón en la cadena polimérica y este fenómeno va acompañado de la incorporación de un anión para equilibrar la carga neta. En los semiconductores inorgánicos no existe una incorporación de un contraión [10, 32].

El proceso de dopado por protonación puede ser llevado a cabo mediante un método químico o electroquímico y consiste en poner en contacto al polímero con un ácido en un medio acuoso u orgánico durante determinado periodo bajo agitación. Un ácido en solución tiende a disociarse en un protón ( $H^+$ ) y una base conjugada ( $A^-$ ), los protones son agentes electrófilos y se dirigen hacia donde se encuentran electrones deslocalizado en la cadena polimérica, se establece un enlace débil y la carga neta del material se vuelve positiva, enseguida la base conjugada se incorpora a la parte cargada de la molécula y la carga neta se vuelve cero. Este proceso este proceso puede ser revertido para regresar al PIC a un estado aislante y se conoce como des-dopado. En los materiales semiconductores inorgánicos el des-dopado no existe [18, 33].

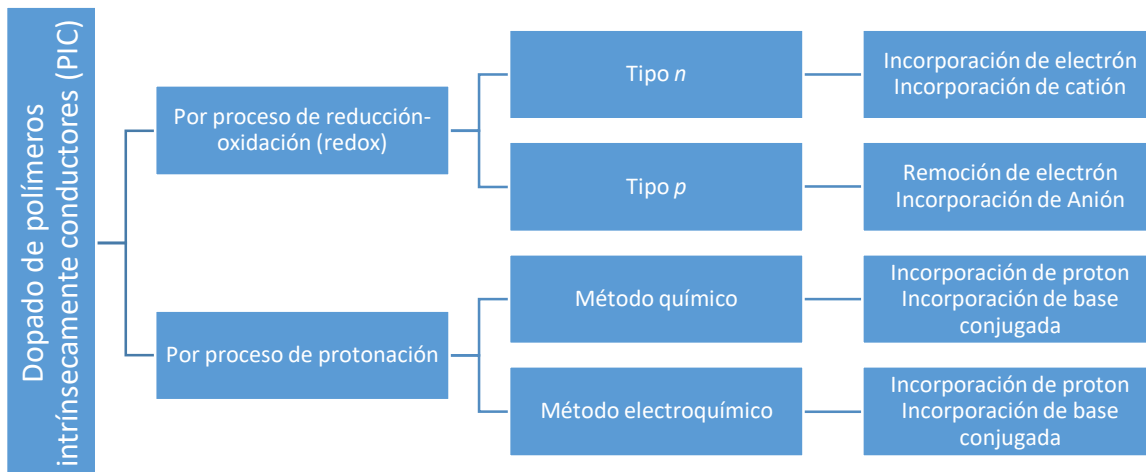


Figura 6. Esquema representativo de las formas de dopado para un PIC y en qué consisten cada una de ellas.

## 2.4 Aplicaciones tecnológicas

La principal característica de los polímeros conductores es su resistividad eléctrica que se encuentra en rango de los semiconductores ( $10^{-12}$  a  $10^{-1}$  S/cm), dicha naturaleza conductora se debe a la manera química en que sus cadenas poliméricas se encuentran unidas, es decir gracias a la presencia de dobles y simples enlaces entre átomos de carbono una corriente eléctrica puede pasar por el material [10, 34].

Factores como la alta conjugación en las cadenas poliméricas, el proceso de dopado que pueden sufrir, la capacidad de transformación de sus fases otorga a los PICs propiedades de conducción eléctrica y propiedades ópticas como las de los metales conservando las propiedades de los polímeros convencionales. Estas propiedades vuelven a los PICs materiales clave para el desarrollo tecnológico [10, 35].

Las aplicaciones potenciales de los PICs en la tecnología se basan en la propiedad de interés del polímero, por ejemplo, es posible aprovechar la capacidad de cambio de estado de oxidación de un PIC para el desarrollo de una batería recargable. Otra forma de encaminar el uso de los PIC en la tecnología es aprovechar su propiedad de cambio de color según el nivel de dopado en el que se encuentre para elaborar pantallas multicrómicas o ventanas electrocrómicas. Utilizando su carácter semiconductor es posible utilizar algún PIC para el desarrollo de una celda solar polimérica. El cambio en el valor de conductividad cuando el PIC es expuesto a

especies reductoras puede ser utilizado como un sensor químico. Todas estas aplicaciones y otras son resumidas en el siguiente diagrama.

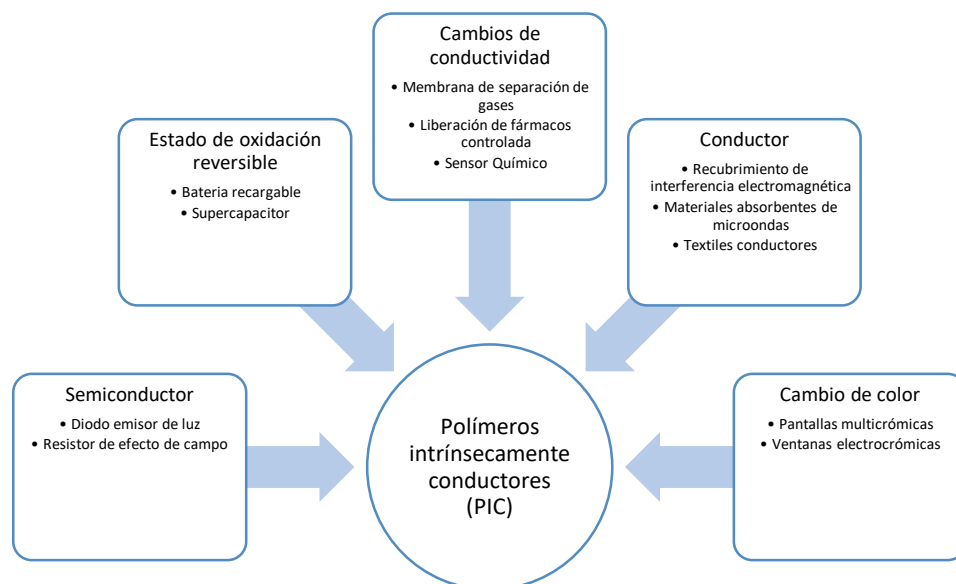


Figura 7. Aplicaciones potenciales de los polímeros intrínsecamente conductores según su propiedad de interés [13].

## 2.5 Polianilina

Alan MacDiarmid fue el primer investigador quien reportó que el monómero de anilina puede ser químicamente oxidado por la adición de un agente oxidante como el persulfato de amonio (APS) en un medio ácido como el ofrecido por el HCl en una concentración 1 M para obtener un polvo verde con una conductividad tan alta como 3 S/cm, esta medición se determinó por el método de cuatro puntas en 1985 [10, 36].

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros intrínsecamente conductores (PIC) más estudiados. La PANI se obtiene de la polimerización de monómeros de anilina en un medio ácido con la presencia de un agente oxidante. Algunas de sus características principales son su bajo costo de producción, facilidad de síntesis, estructura compleja, estabilidad química en el medio ambiente y control de sus propiedades físicas mediante su estado de oxidación [37, 38].

La estructura de la PANI propuesta por MacDiarmid consta de partes repetitivas alternadas reducidas y oxidadas [10, 13]. La estructura química de la PANI contiene grupos *amina* (-NH-) en la posición *para* del anillo. En el grupo amina se lleva a cabo la oxidación o la reducción y cuando el grupo amina es oxidado se transforma en un



grupo *imina* (-N=), dependiendo del número de estos grupos se determina la fase de la PANI [39].

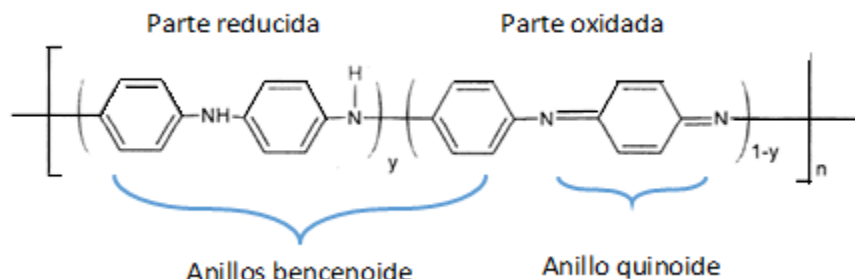


Figura 8. Unidad repetitiva de la polianilina. El monómero está constituido por anillos quinoideos (Q) y bencenoideos (B).

La PANI ha recibido mayor atención debido a su conductividad eléctrica, a que puede transformarse de un estado aislante a un estado conductor y viceversa en una solución acuosa, a su estabilidad ambiental y estabilidad térmica, a sus propiedades fotoconductoras y a su facilidad de síntesis [40].

### 2.5.1 Fases de la polianilina

Según su estado de oxidación, existen tres fases de PANI las cuales se distinguen unas de otras por el número de anillos quinoideos o bencenoideos que poseen y por el color del material una vez sintetizado [41]. Las fases de PANI son las siguientes:

La leucoesmeraldina base (LEB,  $y=1$ ) se encuentra totalmente reducida, se caracteriza por ser bastante reactiva, incluso con cantidades muy pequeñas de oxígeno. Esta fase se considera inestable, esta fase no contiene anillos quinoide y es un polvo oscuro ligeramente pálido [31].

La esmeraldina base (EB,  $y=0.5$ ) está parcialmente oxidada, es estable y no cambia su estructura química en el medioambiente o en almacenamiento prolongado, es un polvo azul oscuro, la proporción de los anillos bencenoide respecto a los anillos quinoide en su estructura química es 3:1. La EB es soluble en algunos solventes orgánicos polares como la N-metilpirrolidona (NMP) y el dimetilsulfóxido (DMSO) [10, 42].

La pernigranilina base (PEB,  $y=0$ ) es una fase completamente oxidada y también se considera estable en el medioambiente, la relación de sus anillos bencenoide

respecto a los quinoide es 1:1. Se ha reportado que es tiene la apariencia de un polvo oscuro violeta [31, 43].

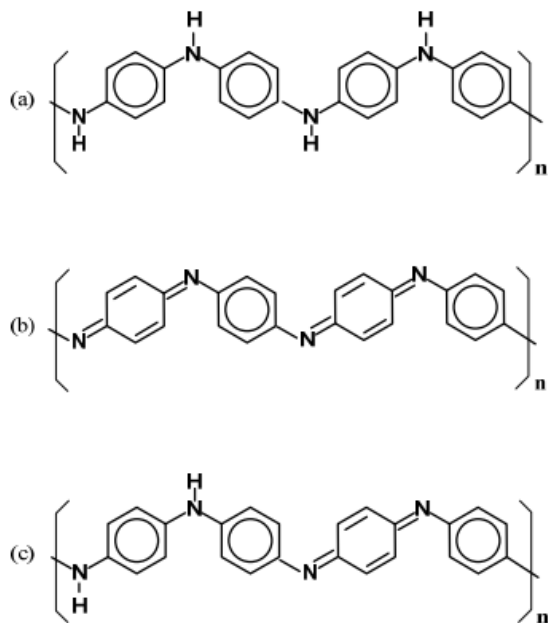


Figura 9. Unidades repetitivas de las fases de la polianilina. a) Leucoesmeraldina base (LEB), b) Pernigranilina base (PEB) y c) Esmeraldina base (EB).

Las fases LEB, EB, y PEB pueden estar en su forma dopada (sal) mediante el tratamiento del material con un ácido. La leucoesmeraldina sal (LES) es la forma dopada de la LEB, contiene solamente anillos bencenoide en su estructura química. De la misma forma la pernigranilina sal (PES) es la forma dopada de la pernigranilina base (PEB). La esmeraldina sal (ES) es la forma dopada de la esmeraldina base (EB) y se obtiene cuando la PANI-EB se pone en contacto con un medio ácido [31].

La esmeraldina sal es la única forma conductora de la polianilina es un polvo higroscópico de apariencia verde oscura, pero es insoluble en solventes comunes y si no es lavado correctamente para retirar el exceso de ácido dopante puede corroer las superficies metálicas. [42].

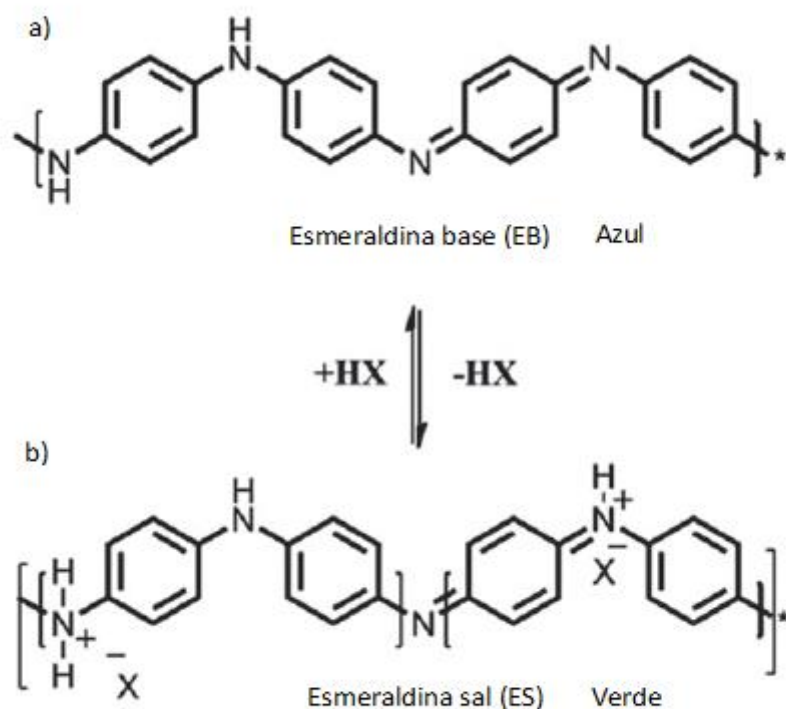


Figura 10. Unidad repetitiva de a) Esmeraldina base (EB) y b) Esmeraldina sal (ES) indicando la transformación de una forma a otra mediante el tratamiento con un ácido. El color del polímero se indica también [44].

La esmeraldina sal ha sido ampliamente estudiada debido a sus propiedades electrónicas y de óxido-reducción así como por el número de aplicaciones en varios campos. Algunas aplicaciones de la PANI-ES son como baterías secundarias, celdas solares, dispositivos de corrosión, diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), supercapacitores y sensores químicos, y biosensores [45, 27, 39].

Sin embargo la utilización de la PANI-ES está limitada debido a su insolubilidad, resultado de la rigidez de su cadena principal y la presencia de un sistema de electrones  $\pi$  conjugados. Con la finalidad de mejorar y extender sus funciones, el desarrollo de PANI se ha enfocado en el estudio de la manera de incrementar su solubilidad y su fusibilidad de la cadena principal [46].

### 2.5.2 Métodos químicos de síntesis de polianilina

Normalmente la PANI es sintetizada químicamente por la técnica de polimerización oxidativa del monómero de anilina pero existen varios métodos para obtener PANI

en su fase conductora entre los que destacan los siguientes: método en medio acuoso, método de polimerización interfacial y método por emulsión.

#### 2.5.2.1 Método en medio acuoso

Es el método de síntesis más empleado en la preparación de PANI en su forma conductora debido a la simplicidad del proceso que involucra. Consiste en colocar el monómero de anilina en un medio ácido acuoso y enseguida debe colocarse una cantidad estequiométrica de agente oxidante [20].

La temperatura de la solución en el reactor debe controlarse pues normalmente este proceso se lleva a cabo a temperaturas bajas para asegurar un rendimiento mayor. Una vez los reactivos han sido colocados en el reactor se debe mantener en agitación durante un tiempo de 3 a 6 horas para asegurar que el producto sea de alto peso molecular [11].

Una vez obtenido el producto este debe separarse por medios físicos como la filtración. Enseguida debe aplicarse un tratamiento térmico para asegurar la evaporación del agua sobrante y finalmente triturarse para obtener un polímero en forma de polvo [33].

Sin embargo, este proceso está en desuso porque los agentes dopantes normalmente deben ser ácidos inorgánicos que son solubles en agua pero que no ayudan en la procesabilidad del material una vez sintetizado. Es decir el producto final es un polvo que no puede ser soluble en solventes como DMF para su futura aplicación como películas delgadas [7].

#### 2.5.2.2 Método de polimerización interfacial

El método de polimerización interfacial es llevado a cabo en el límite de las dos fases de un sistema químico en solución, cada fase contiene los reactivos y la principal característica de este método es que puede realizarse a temperaturas relativamente bajas (0-50°C) [9].

Los reactivos se difunden para realizar la polimerización en la interfase del sistema, generalmente se forman fibras o películas delgadas en la interfase que deben retirarse continuamente para evitar que la reacción química se detenga. Las películas delgadas toman la forma transversal del recipiente que las contiene y es una manera conveniente para fabricar películas con forma circular [47].

Si un polímero no puede ser retirado del sistema interfacial a causa de su debilidad mecánica debe esperarse a que los reactivos sean consumidos en su mayor parte, es decir la velocidad de reacción llega a un punto mínimo en el cual ya no existe

transporte pasivo de los reactivos hacia el sitio de reacción y ya no es posible continuar polimerizando [48].

Una característica de este método es que no es necesario colocar una cantidad estequiométrica en el seno de la solución sino que los reactivos por medio de difusión entrarán en contacto de manera estequiométrica en la interfase automáticamente [49].

### 2.5.2.3 Método de emulsión

La polimerización por emulsión se refiere a un proceso empleado para reacciones de cadena de radicales, consiste en la polimerización de monómeros en forma de emulsiones. Una emulsión es una dispersión coloidal.

El método por emulsión ofrece algunas ventajas, el estado coloidal del sistema de emulsión hace más fácil el control del proceso, además, los problemas de viscosidad y térmicos son menos importantes que en métodos de síntesis como en fase acuosa. Este método es el único que no necesita reducir la velocidad de reacción para incrementar el peso molecular del polímero [9].

En este método de síntesis de PANI el monómero es dispersado en una fase acuosa para formar sistema de emulsión uniforme. El sistema debe estabilizarse mediante la incorporación de un agente que bien puede ser un surfactante o un ácido orgánico con una parte alifática de cadena larga, de esa manera se evita la aglomeración del monómero y se asegura una buena dispersión [9].

Durante la síntesis de PANI por emulsión, la anilina debe ser puesta en una solución con el ácido dopante y con el agente oxidante en una matriz de agua junto con un solvente polar o débilmente polar (xileno, tolueno o cloroformo son algunos ejemplos) [50].

Para la elaboración de sistemas por emulsión como se describió anteriormente, en algunas ocasiones es necesario utilizar agentes dopantes que funcionen como estabilizadores de la emulsión, esto reduce el número de reactivos empleados y disminuye la posibilidad de generación de residuos. Lo anterior permite llevar a cabo el proceso de síntesis a costos más bajos [51]

Después el producto debe ser recuperado pero no directamente, sino que es necesario aplicar lavados exhaustivos o métodos térmicos para la extracción de residuos de solvente y otros subproductos [52]

Cloroformo

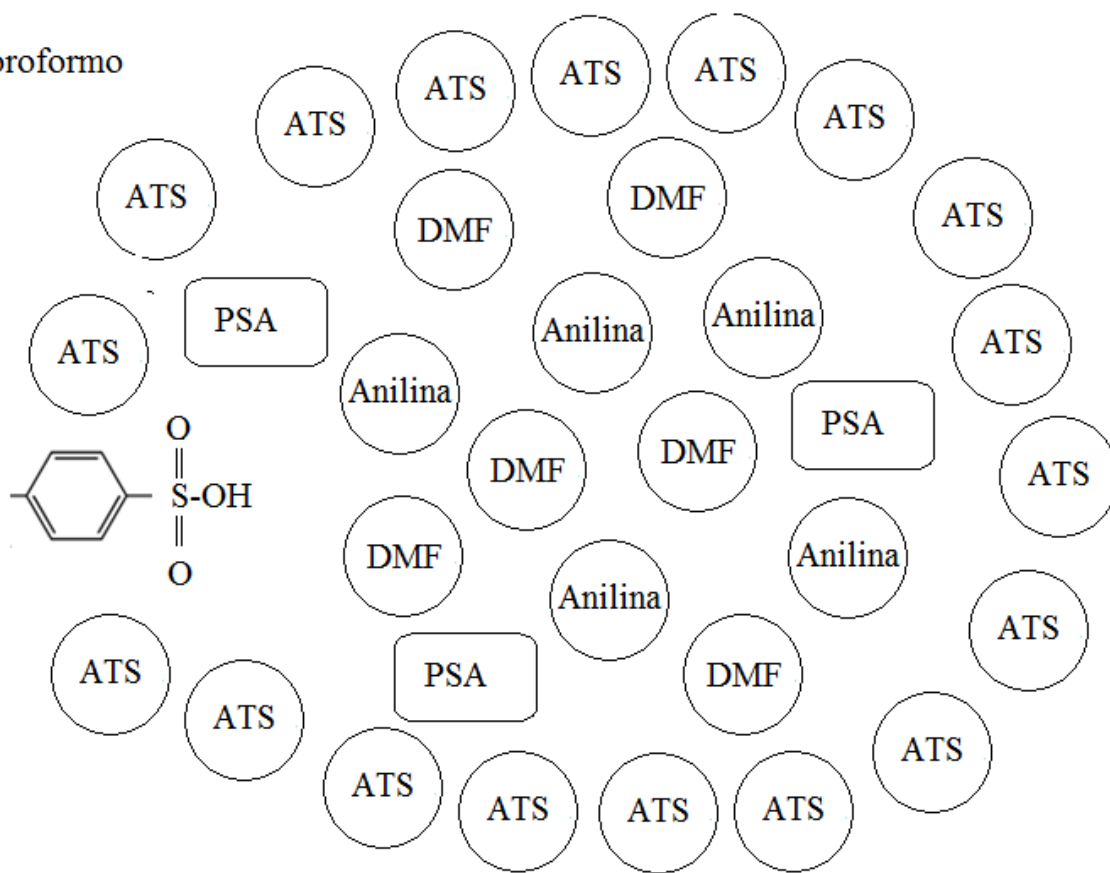


Figura 11. Método de emulsión con los componentes de síntesis para PANI ES. Dopante y surfactante: ATS, Monómero: Anilina, Oxidante: Persulfato de amonio (PSA), Medio dispersión: N, N-Dimetilformamida (DMF), Medio reacción: Cloroformo.

### 2.5.3 Propiedades de la polianilina

La PANI es un polímero con propiedades interesantes que la vuelven única para la comunidad científica y tecnológica, dichas propiedades tienen carácter óptico, eléctrico y magnético y serán discutidas en breve.

#### 2.5.3.1 Propiedades de óptica no lineal

El efecto de óptica no lineal ocurre cuando la luz pasa a través de un medio óptico no lineal activo y la frecuencia, la fase, la amplitud o transmisión de la luz saliente cambian [10, 53]. El efecto de la óptica no lineal es de gran importancia en los campos de la tecnología fotónica, la modulación de frecuencia y computación óptica. El efecto de la óptica no lineal se presenta en materiales inorgánicos y orgánicos como los PICs, pero la facilidad de síntesis, diseño y fabricación de estos

últimos los vuelven mejores candidatos para la aplicación tecnológica como la elaboración de películas delgadas [54].

Generalmente el efecto de la óptica no lineal se puede explicar por la polarización del material en términos moleculares y en términos de aglomerados. La polarización a nivel molecular de un material no óptico lineal en un campo eléctrico intenso se representa por la siguiente función:

$$\mu(E) = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3$$

Donde  $\mu$  representa el momento dipolar,  $\mu_0$  es el momento dipolar intrínseco de la molécula,  $E$  representa el vector de campo eléctrico; las constantes de polarizabilidad, hiperpolarizabilidad y la segunda hiperpolarizabilidad son  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente.

La polarización del material aglomerado se describe con la siguiente ecuación:

$$P(E) = P_0 + X^{(1)}E + X^{(2)}E^2 + X^{(3)}E^3$$

En la cual  $X^{(1)}$ ,  $X^{(2)}$  y  $X^{(3)}$  representan el primero, segundo y tercer orden de susceptibilidad de polarización, respectivamente.  $P$  es la polarización en el medio y  $P_0$  es el parámetro de polarización del material [10, 55].

Los PICs son catalogados como materiales de óptica no lineal de tercer orden debido a la alta polarizabilidad de los electrones en su cadena polimérica. El valor de  $X^{(3)}$  es equivalente al recíproco del valor de la banda prohibida elevado a la sexta potencia [10, 54].

La PANI es uno de los PICs más estudiados por poseer tres fases características (leucoesmeraldina, esmeraldina y pernigranilina) según la forma en la que se encuentre enlazada covalentemente el átomo de nitrógeno entre los anillos bencenoides y quinoides de la cadena polimérica. Del mismo modo, los átomos de nitrógeno son los sitios donde se lleva a cabo el proceso de dopado [56].

El proceso de protonación de los átomos de nitrógeno en la PANI (dopado) deja que los electrones puedan desplazarse a lo largo de la cadena polimérica. Esos electrones deslocalizados son los causantes de que la PANI sea considerada un material de óptica no lineal [57].

El índice de refracción y el valor de ancho de banda prohibida son parámetros importantes en un material para el diseño de dispositivos como interruptores,

moduladores y filtros. Ha sido reportado el índice de refracción de la PANI con un valor de 1.85 a una temperatura de 20 °C [58]. El valor de la energía de banda prohibida para la PANI en su fase esmeraldina en forma de sal (PANI ES) es equivalente a 1.5 eV y ocurre cuando la mitad de los electrones en la banda de valencia son removidos [59].

### 2.5.3.2 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de la PANI arrojan información importante sobre el fenómeno de traslado de carga y espines desapareados. Las propiedades magnéticas de la PANI están determinadas por el grado de dopado y la estructura química del agente dopante, así también como la estructura química de la cadena polimérica y la ruta de síntesis [10, 60].

Algo que es importante de resaltar es que las propiedades magnéticas de la PANI y sus derivados dependen de la localización de los sitios donde se lleva a cabo el dopado, es decir, de los polarones [10, 61].

La PANI puede poseer propiedades magnéticas si se encuentra en estado dopado, es decir, mientras se esté trabajando con la fase esmeraldina en su forma de sal (PANI ES), pero si el material sufre un proceso de purificación, el polímero es no magnético [60].

Cuando la PANI es dopada con algún ácido orgánico es posible observar propiedades ferromagnéticas en el material si se hace un estudio de histéresis, lo anterior se atribuye a la estructura helicoidal que la PANI posee cuando es dopada por un ácido orgánico como el ácido canforsulfónico (ACS) [62].

La PANI puede servir como material para elaborar compósitos con un material magnético como partículas de hierro, de esa manera es posible cambiar el valor de su permeabilidad para que funcione como un material absorbedor de ondas electromagnéticas [63, 64].

A pesar de los enormes esfuerzos que se han desarrollado para la comprensión del comportamiento de la PANI como material magnético, aun no existe un establecimiento de parámetros definidos que caractericen al polímero, pues la variedad de métodos de síntesis, el grado de dopado, la amplia gama de materiales que sirven como dopantes y la temperatura son factores que determinan las propiedades de la PANI y cada vez que se sintetiza es necesario estipular todos los detalles del proceso [10, 65].



### 2.5.3.3 Solubilidad

El procesamiento de la PANI como material en forma de películas o fibras es un problema que afecta el desarrollo tecnológico pues la insolubilidad de la PANI en solventes comunes es pobre si se compara con otros plásticos comunes y eso evita que se pueda fabricar recubrimientos de PANI en otros materiales y también limita la caracterización del material en algunas técnicas como en la de cromatografía en fase líquida [10, 66].

Se sabe que la PANI en fase esmeraldina base (PANI EB) puede ser disuelta en solventes como *N*-metilporrolidona (NMP), dimetil sulfóxido (DMSO) y en ácidos concentrados como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [33]. Sin embargo, se ha desarrollado interés en la comunidad científica por encontrar la manera en que la PANI ES (en la forma conductora) sea soluble en otros compuestos orgánicos y soluciones acuosas con la finalidad de aumentar la procesabilidad del material [66].

Recientemente se han investigado procesos para permitir disolver PANI ES en solventes orgánicos, dichos procesos consisten en reemplazar el agente dopante utilizado por ácidos orgánicos y cambiar el monómero anilina por un derivado que contenga grupos funcionales [66].

Entre esos procesos destacan los siguientes métodos:

- *Mezcla de PANI con polímeros termoplásticos*: se requiere llevar a cabo la polimerización in situ de anilina en presencia de otro polímero
- *Incorporación de grupos funcionales*: la finalidad de este método es incluir cadenas poliméricas o cadenas largas y flexibles de grupos alquilo las cuales deben ser solubles en agua o solventes orgánicos comunes [52]. También es posible introducir grupos sulfúricos en la cadena polimérica de PANI EB con soluciones fuertemente concentradas de ácido sulfúrico, canforsulfónico. De esta manera se obtiene PANI sulfonada (SPAN) [67].

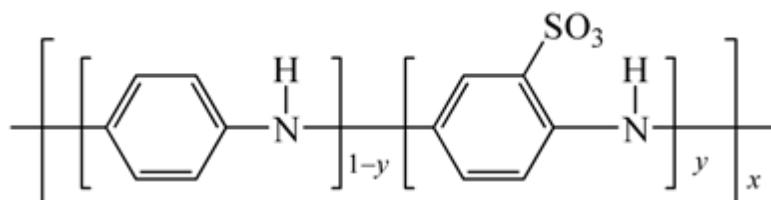


Figura 12. Estructura molecular de polianilina funcionalizada en los anillos con grupos sulfúrico, SPAN [10].

- *Incrementar solubilidad usando un ácido alternativo*: es posible utilizar un ácido prótico funcionalizado en el dopado de la PANI. Este proceso puede llevarse a cabo en un sistema de emulsión, y destaca entre los demás porque

no es necesario aplicar un tratamiento post-síntesis para dopar el material, además requiere menos pasos para obtener el producto deseado [7, 52].

#### 2.5.4 Mecanismo de reacción de la polianilina

Como anteriormente se mencionó, la síntesis química de anilina es un proceso que consiste en una polimerización oxidativa de anilina en un medio acuoso cuyo valor de pH es bajo (1-3) y utilizando un agente oxidante como el Persulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [68].

La anilina es el monómero de partida, se trata de una amina secundaria cuyo grupo -NH<sub>2</sub> actúa como activador poderoso en la dirección *orto* y *para* en el proceso de sustitución electrofílica aromática. Se considera que es un compuesto de carácter básico por poseer electrones libres en el nitrógeno que puede aceptar protones [69].

Sin embargo, es importante resaltar que la polimerización oxidativa se lleva a cabo por un mecanismo de reactivación de cadena. A grandes rasgos, el mecanismo comienza con una pérdida de dos electrones y la remoción de un protón del monómero de anilina, enseguida se lleva a cabo la formación del radical nitrenio (Ar-NH<sup>•</sup>) el cual sirve como agente químico que por sustitución electrofílica ataca a una especie rica en electrones, es decir, ataca al anillo aromático de otro monómero de anilina. Posteriormente se lleva a cabo la formación de un carbocatión. Esta etapa es lenta y por eso se vuelve la etapa determinante en la reacción química. Enseguida se lleva a cabo la extracción de un protón del carbocatión por alguna base y se forma un dímero. Se considera que esta etapa es rápida. Del mismo modo en cada caso existe una reacción ácido-base preliminar que genera a la especie atacante, pero la verdadera sustitución electrofílica se encuentra en los dos pasos mencionados [69].

El proceso de propagación procede en una forma parecida al anterior, pero esta vez la pérdida de los dos electrones y el protón se lleva a cabo en el dímero que actúa como agente atacante. De esa manera la cadena va creciendo porque se reactiva, es decir sirve como agente radical que ataca a los anillos aromáticos de los monómeros de anilina [9].

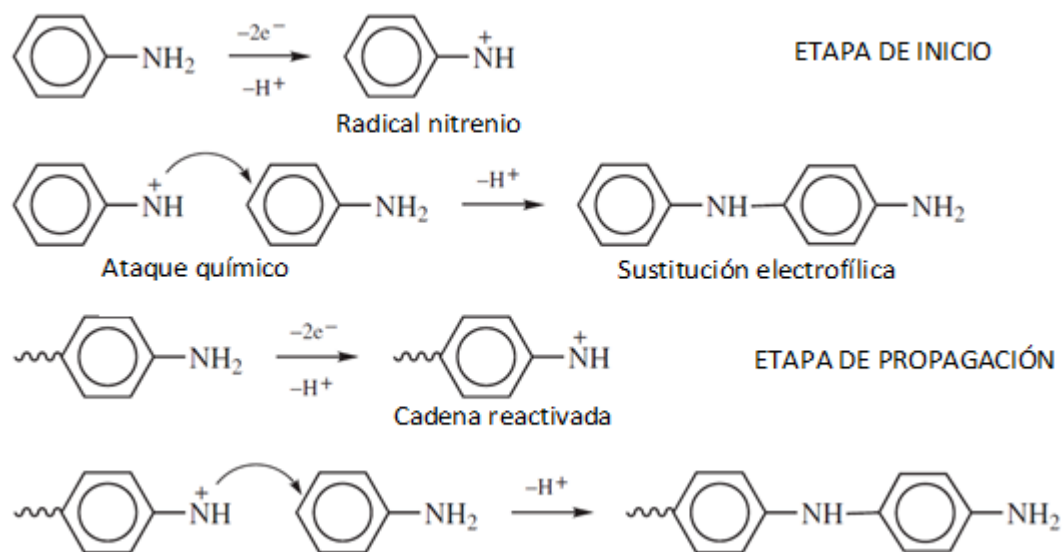


Figura 13. Mecanismo de polimerización de PANI por reactivación de cadena en un medio ácido [9].

La polianilina sintetizada tiene una estructura cargada positivamente, es decir se encuentra en la forma de sal de esmeraldina (PANI ES). Es posible sintetizar químicamente otras fases de la PANI si se aplican distintos valores de diferencia de potencial eléctrico en una síntesis electroquímica o haciendo uso de diferentes cantidades estequiométricas de agentes oxidantes o ajustando el valor de pH según se requiera [9, 2].

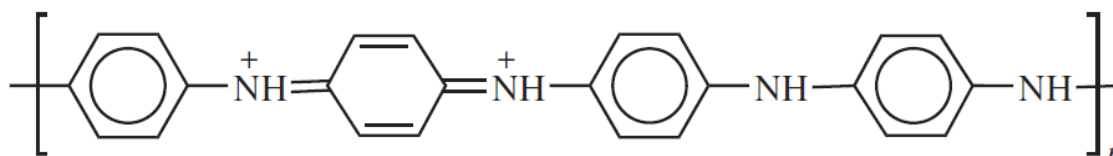


Figura 14. Estructura química de la unidad repetitiva de sal de polianilina en fase esmeraldina (PANI ES) [9].

Una de las condiciones de la síntesis química es que debe llevarse a cabo en valores de pH bajos (1-3) porque en estas delimitaciones se promueve el acoplamiento cabeza cola de la anilina en la cadena, es decir en la posición *para* del anillo aromático, de esa manera se puede obtener un polímero sin defectos de ramificaciones en la estructura química. El acoplamiento en la posición *para*, es decir posiciones 1-4 del anillo aromático, otorga a la polianilina sus buenas propiedades de conductividad eléctrica [70].

## 2.5.5 Estequiometría de la reacción de polimerización oxidativa

La síntesis química de PANI mediante la polimerización oxidativa permite utilizar muchos agentes oxidantes, entre los más comunes destacan el Dicromato de potasio y el Persulfato de amonio, siendo el último el más utilizado debido a la generación de residuos más compatibles con la síntesis. La reacción de síntesis se ve favorecida en solventes polares y a pH bajos, pero es necesario emplear las cantidades estequiométricas adecuadas para la obtención de sal de polianilina en fase esmeraldina (PANI ES) [70].

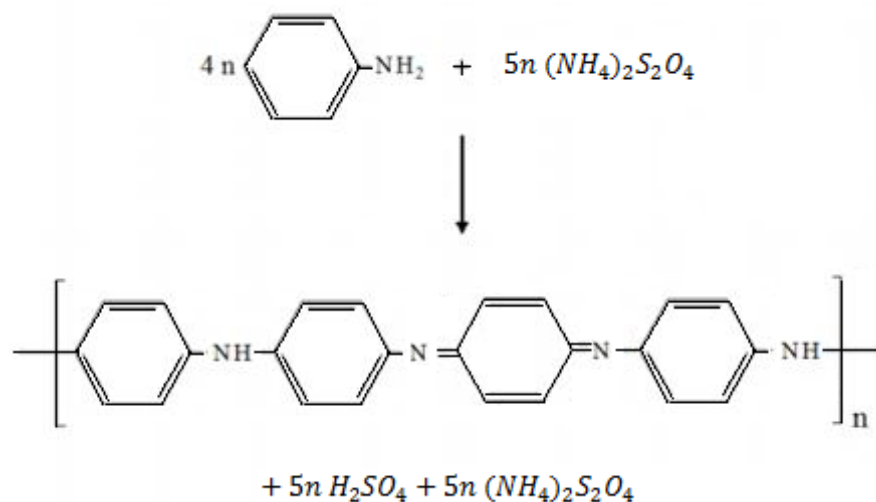


Figura 15. Estequiometría en la reacción química de anilina con Persulfato de amonio (PSA) para la síntesis de PANI en fase esmeraldina [70].

En la reacción de síntesis de PANI en fase esmeraldina, se necesita un mol de anilina para que sea oxidado por un mol de Persulfato de amonio, sin embargo es necesario que en los coeficientes de reacción aparezcan cuatro unidades para la anilina porque la unidad repetitiva del polímero consta de cuatro anillos orgánicos. El coeficiente de reacción para el Persulfato de amonio es cinco porque cuatro moles se destinan a la oxidación de cuatro moles de anilina y el quinto mol es puesto en exceso para asegurar la completa oxidación del polímero y aumentar rendimientos. Casi siempre se utilizan cuatro moles de Persulfato de amonio y la relación molar ANI/PSA (anilina/Persulfato de amonio) es uno puesto que el rendimiento para fines de investigación es suficiente con esa cantidad de PSA [7].

## 2.5.6 Dopado de la polianilina

El dopado consiste en la contaminación atómica de la estructura de la cadena polimérica con grupos químicos que alteran el carácter energético de las bandas de energía al aceptar o perder electrones para que se generen sitios activos denominados polarones [2].

Un bipolarón es una región de la estructura química de la cadena polimérica que ha sido deformada por la presencia de una carga positiva y una carga negativa en la cadena polimérica. En esas regiones se generan unas nuevas bandas de energía en un nivel que se considera prohibido entre la banda de conducción y la banda de valencia [2].

Un polímero no tiene la estructura tan ordenada como la de un cristal, y la cadena tiene un límite por eso es necesaria la presencia de un agente dopante para poder transmitir los electrones en el material. El proceso de dopado bien puede ser por protonación, es decir por la incorporación de una carga positiva en el par electrónico libre de los grupos imina (=N-) de la cadena polimérica.

Es importante resaltar que el proceso de dopado es reversible, es decir, se pueden retirar las cargas de la cadena polimérica química y electroquímicamente sin afectar la estructura del polímero. Al proceso de retirar los protones de los grupos imina de la cadena polimérica de la PANI se le denomina desdopado o purificación [71].

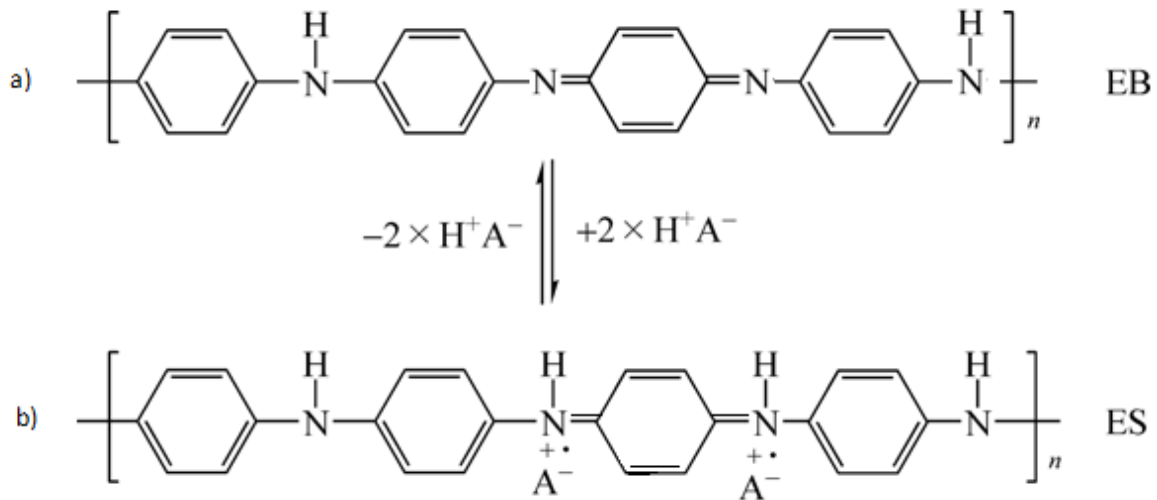


Figura 16. Polianilina en fase esmeraldina a) en forma de Base (EB) y b) en forma de sal (ES). El dopado se realiza sobre los grupos imina de la unidad repetitiva. El proceso de dopado es reversible cuando 2 moléculas de ácido son incorporadas o removidas en la unidad repetitiva [10].

El proceso de desdopado de forma química se lleva a cabo poniendo en contacto a la PANI ES con una solución de carácter básico, hidróxido de sodio e hidróxido de amonio son los compuestos más empleados porque los residuos que se generan son sales que no son extremadamente peligrosas [5].

Para el dopado de la PANI por protonación es necesario emplear un ácido prótico o diprótico, la elección del agente dopante va en función de las características del polvo de PANI que se quiera obtener, de la disponibilidad del reactivo y del medio en el que se lleva a cabo la reacción. Cuando PANI es dopada con Ácido clorhídrico HCl o Ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en un medio acuoso normalmente, el resultado es un polvo verde oscuro insoluble en *N,N*-dimetilformamida (DMF), mientras que cuando la PANI es dopada con Ácido dodecilbencensulfónico (ADBS) es posible obtener soluciones de PANI-ES en solventes como Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), Dimetilsulfóxido (DMSO) y DMF [52]. Los siguientes son ejemplos de ácidos que pueden ser agentes dopantes de la PANI: Ácido clorhídrico (HCl), Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Ácido canforsulfónico (ACS), Ácido dodecilbencensulfónico (ADBS) y Ácido *para*-toluensulfónico (ATS) [51].

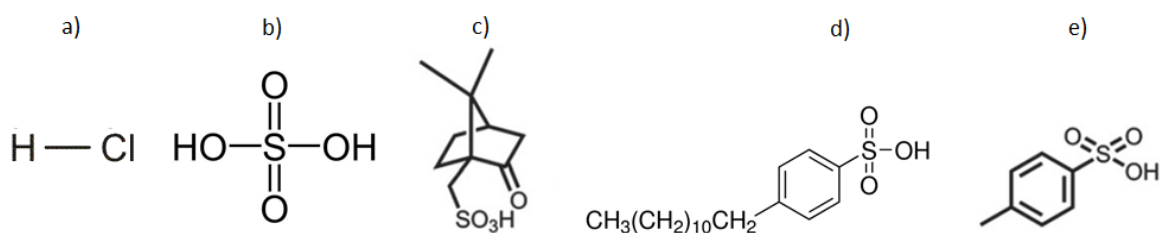


Figura 17. Ejemplos de agentes dopantes de PANI por protonación: a) Ácido clorhídrico (HCl), b) Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), c) Ácido canforsulfónico (ACS), d) Ácido dodecilbencensulfónico (ADBS) y e) Ácido *para*-toluensulfónico (ATS).

Cuando un ácido (HA) es puesto solución se disocia en un ion hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ó H<sup>+</sup> por conveniencia), si es prótico, y en una base conjugada (A<sup>-</sup>), de esa manera se obtienen dos especies químicas que forman parte del proceso de dopado [72].

Si los ácidos que funcionan como agentes dopantes anteriormente mencionados se colocan en una solución se disociarán en las siguientes especies:

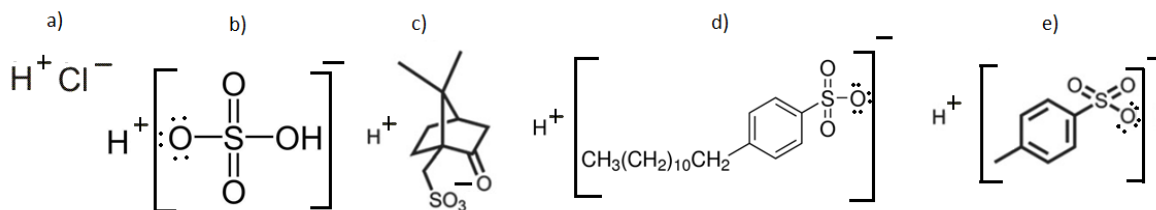


Figura 18. Ácidos dopantes disociados en ion hidronio y sus bases conjugadas. a) Ácido clorhídrico (HCl), b) Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), c) Ácido canforsulfónico (ACS), d) Ácido dodecilbencensulfónico (ADBS) y e) Ácido para-toluensulfónico (ATS)].

Cuando la PANI en fase esmeraldina es dopada con algún ácido pueden obtenerse dos tipos de estructuras, la primera se denomina *estructura polarón* y la segunda es *estructura bipolarón*. Ambas estructuras dopadas contienen dos bases conjugadas y dos protones por unidad repetitiva pero estudios en simulación computacional sugieren que la estructura bipolarón es la más estable y propicia a formarse. A la estructura bipolarón se le atribuyen las propiedades de conductividad y ópticas de la PANI ES [61].

La diferencia en las estructuras polarón y bipolarón es la distribución de las cargas, mientras que las cargas se encuentran distribuidas alternadamente entre los anillos en las primeras, en la estructura bipolarón las cargas se encuentran alrededor del anillo quinoide.

La estructura dopada en este estudio es la *estructura bipolarón* por ser la estructura más estable aceptada por la comunidad científica, todos los resultados se basan en la obtención de esa estructura.

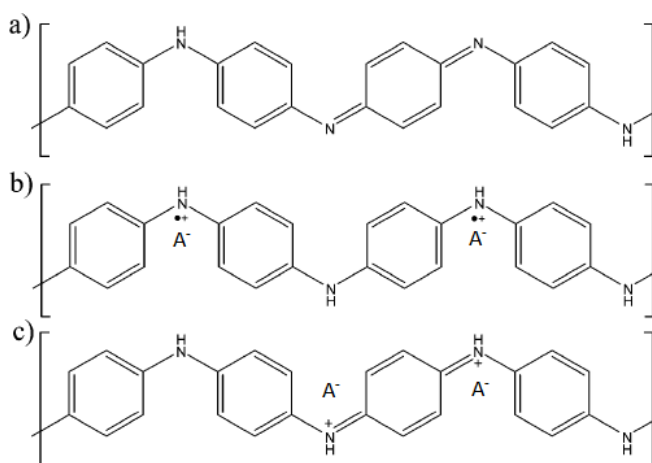


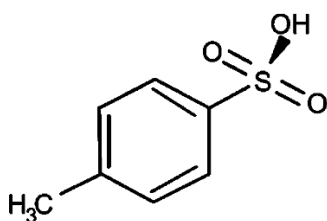
Figura 19. a) PANI en fase esmeraldina en su forma base, b) PANI ES en la estructura polarón y c) PANI ES en la estructura bipolarón [61].

### 2.5.6.1 Influencia del agente dopante

La polimerización y el dopado son procesos que se encuentran intrínsecamente unidos, cuando se lleva a cabo la síntesis de PANI en un medio acuoso con las cantidades estequiométricas correctas se lleva a cabo la protonación (dopado) de los grupos imina (-N=) y se obtiene la fase esmeraldina en forma de sal (PANI ES).

Como ya se mencionó, existen diferentes tipos de dopantes para la PANI, pero cada uno otorga al polímero características únicas por ejemplo morfología, porosidad, tamaño de cúmulos y la topografía. La elección del agente dopante dependerá de las características que se deseen obtener, pues la base conjugada de cada ácido disociado es única y su tamaño afectará el mecanismo de síntesis [2, 7].

El Ácido toluensulfónico (ATS) es un agente dopante que posee una parte polar en el grupo sulfúrico y una parte no polar en el grupo metilo. El ATS ha sido recientemente utilizado para preparar PANI ES con propiedades de dispersión y solubilidad en solventes orgánicos comunes [52].



**ATS**  
**(Ka = 1.67)**

*Figura 20. Molécula de Ácido toluensulfónico, su constante de disociación ácida es equivalente a 1.67 [7].*

La síntesis de PANI dopada con ATS permite obtener cúmulos de diferentes tamaños pero la mayoría en el orden de micras ( $10^{-6}$  m), en forma de polvo verde oscuro o como películas transparentes de color verde en sustratos de vidrio y la conductividad del polímero oscila entre los  $10^{-2}$  S/cm [7].

Las películas de PANI dopadas con ATS son ampliamente utilizadas en el campo de bioaplicaciones como biosensores, o como material de recubrimiento para dispositivos médicos, como plataformas poliméricas para cultivo de líneas celulares y como protector de aceros, además la preparación de películas de PANI ES sobre sustratos de vidrio facilita la medición de la resistividad eléctrica [73].

Durante el proceso de síntesis, la PANI ES debe ser lavada para retirar excesos de ácido o restos de monómeros, este proceso sirve para aumentar la pureza del



material y evitar posibles errores en la caracterización, sin embargo los lavados con agua o solventes orgánicos son la causa de desprotonación del material, así pues cuando la PANI ES es lavada con agua desionizada es posible que se retiren algunas moléculas del ácido de la cadena por mera interacción con las moléculas del solvente. Por lo anterior es necesario utilizar un tipo de dopante que por su carácter químico, como su hidrofobicidad, permitan mantener la integridad del material.

Dependiendo de la estructura química del ácido se obtendrán características únicas de la PANI ES, si el ácido contiene una parte hidrofóbica que impida la interacción con un solvente acuoso se evitará la pérdida de protones de la cadena polimérica y la conductividad del material permanecerá invariable. El uso de ácidos dopantes orgánicos, como el ATS, para la protonación de la PANI ofrece estabilidad al polímero cuando es lavado con agua desionizada o cloroformo [74].

#### 2.5.6.2 Mecanismo de dopado de la polianilina con ácido toluensulfónico

La polianilina en fase esmeraldina posee en su unidad repetitiva cuatro anillos orgánicos, tres de ellos son de carácter bencenoide (B) y uno es de tipo quinoide (Q). Los grupos imina (=N-) delimitan el anillo quinoide en la estructura y son los sitios donde se lleva a cabo el dopado [75].

Cuando la PANI es dopada con ATS se sigue el siguiente mecanismo: primero, el carácter ácido de la solución induce una difusión de los iones hidronio a los pares electrónicos libres del nitrógeno en los grupos imina, enseguida la cadena polimérica adquiere carga parcialmente positiva, finalmente la base conjugada del ácido que posee una carga parcial negativa interactúa con los sitios cargados de la cadena y se forma un enlace iónico entre la cadena y el grupo  $\text{SO}_3^-$  del ATS [2].

El mecanismo de dopado de la PANI incrementa considerablemente la conductividad, alrededor de diez órdenes de magnitud, y es un proceso que no involucra un intercambio de electrones entre las especies, es decir, no existe cambio en el número de electrones de la cadena polimérica [61].

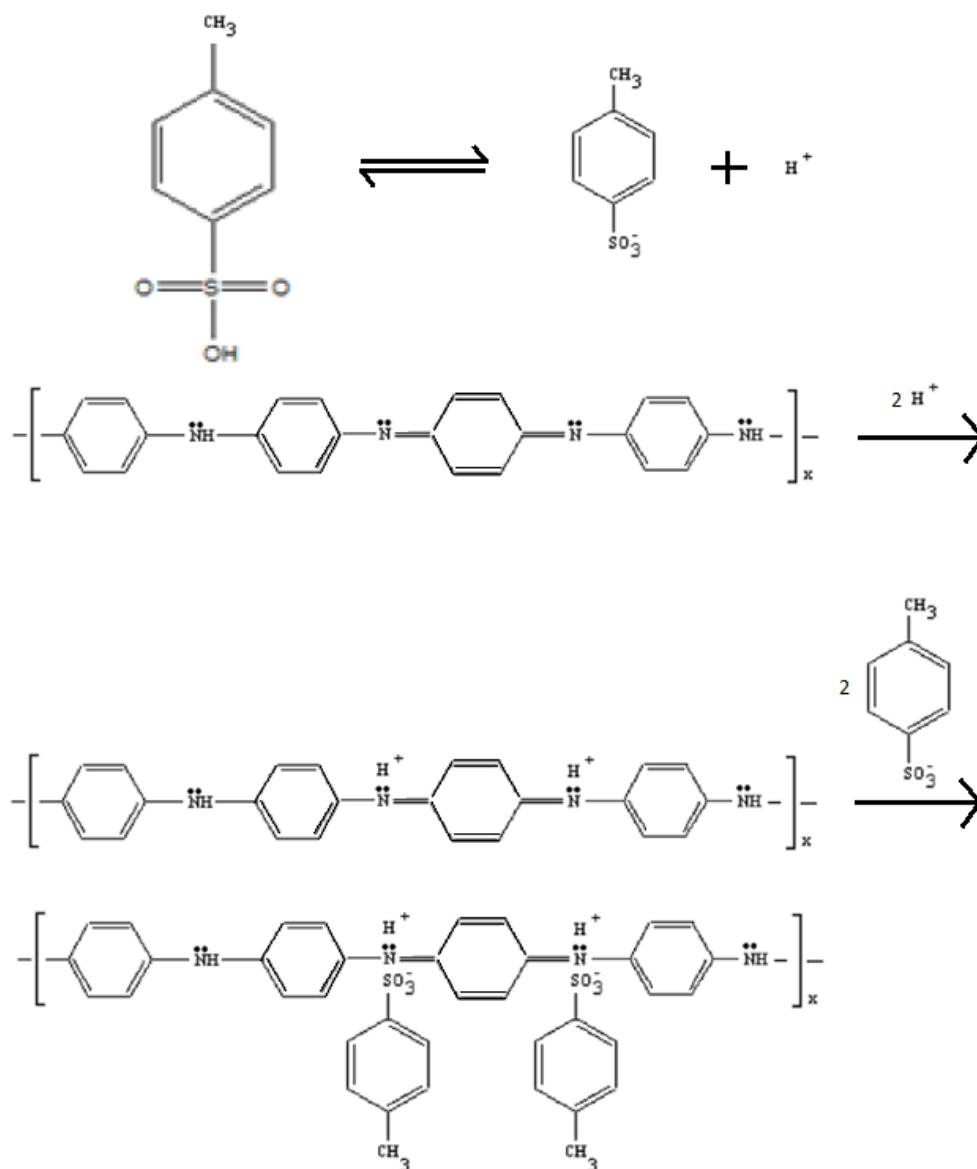


Figura 21. Mecanismo de dopado de la PANI con ATS. Los grupos imina son los sitios donde se lleva a cabo la protonación [76].

## 2.5.7 Mecanismo de conducción eléctrica de la polinailina

La naturaleza conductora de los PICs radica en la deslocalización electrónica existente en los dobles enlaces conjugados que se encuentran en su estructura química. Los enlaces conjugados se caracterizan porque enlaces dobles y enlaces simples se encuentran alternados. Los enlaces dobles están compuestos de enlaces sigma ( $\sigma$ ) y enlaces pi ( $\pi$ ). Los enlaces  $\pi$  poseen electrones menos

localizados que los enlaces  $\sigma$ , y estos últimos son mantienes la estructura del polímero [77].

Un enlace  $\pi$  está conformado por el traslape de los orbitales moleculares del tipo  $p$  de los átomos de carbono, de esa manera los electrones no se quedan unidos a un solo átomo sino a un grupo de átomos entre los cuales puede moverse libremente [77].

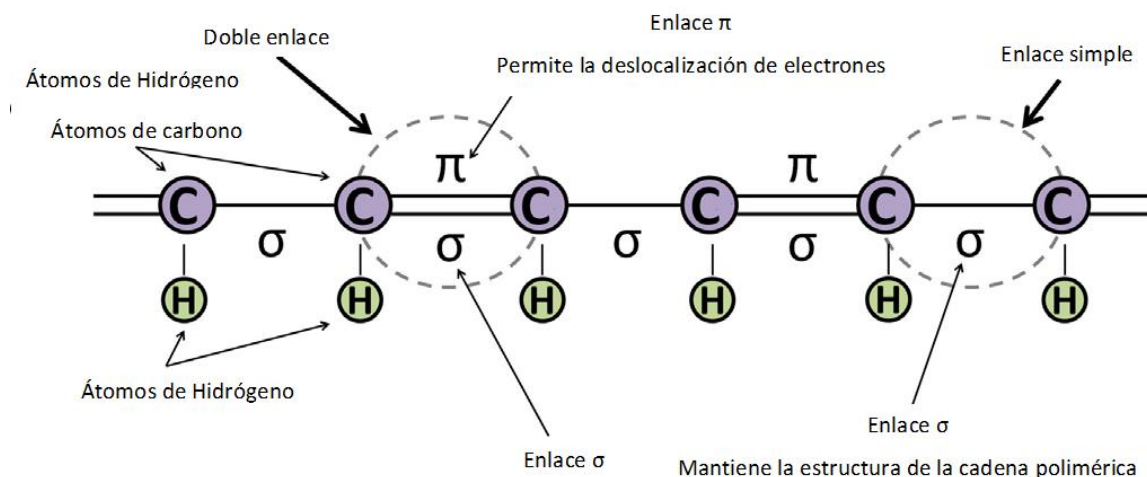


Figura 22. Enlaces conjugados en una estructura orgánica [77].

La PANI es un polímero que posee enlaces conjugados en su estructura química, sin embargo la deslocalización electrónica en los enlaces  $\pi$  no es el único factor responsable del carácter conductor del material. Cuando la PANI es dopada con algún ácido se involucra un electrón que puede distorsionar la estructura de las cadenas poliméricas [22].

### 2.5.7.1 Formación de polarones

Una molécula orgánica en un estado de ionización (estado excitado) posee una geometría distinta que cuando se encuentra en un estado basal. Para que una molécula alcance un estado excitado desde un estado basal es necesario un aporte energético equivalente a  $E_{IP-V}$ . Después ocurrirá una relajación molecular en el estado excitado con un decremento energético equivalente a  $E_{rel}$ , entonces la molécula cambia de geometría y se distorsionan [22].

Existe otra ruta energética para lograr la distorsión molecular, primero es necesario forzar a la molécula a tomar la geometría del estado excitado pero en el estado basal, para esto se requiere una distorsión de energía elástica  $E_{dis}$ . Esta distorsión

producirá un desplazamiento ascendente del HOMO en una cantidad  $\Delta\epsilon$  y uno descendente del LUMO. Pero aun es requerido un aporte energético equivalente a  $E_{IP-d}$  para mantener la molécula con esa geometría [78].

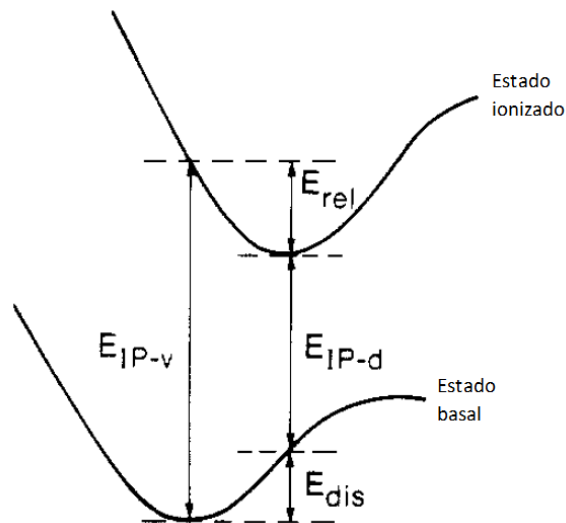


Figura 23. Transición Franck-Condon que representa los cambios energéticos que sufre una molécula al cambiar su geometría por estimulaciones energéticas y distorsiones moleculares.

El cambio energético del HOMO produce nuevos estados energéticos que se ubican en la banda prohibida, de esta manera se forma los polarones. El nivel de Fermi es tomado como base puesto que no hay electrones que puedan sobrepasar ese nivel a cero absoluto de temperatura [1].

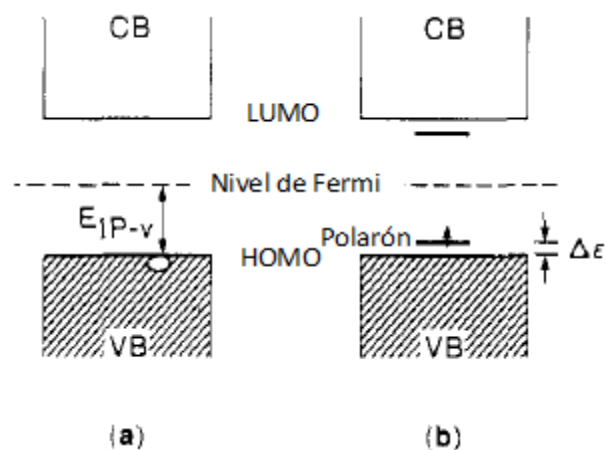


Figura 24. Diagrama de bandas en la formación de un polarón. a) Ubicación del HOMO y LUMO antes del aporte energético  $E_{IP-v}$ . b) Formación de un estado energético polarón debido a un desplazamiento  $\Delta\epsilon$  [78].

Un polarón es un ion radical cuyo espín es igual a  $\frac{1}{2}$  al que se le atribuye una distorsión de red y la formación de estados electrónicos localizados en la energía prohibida llamados estados polarón [78].

Cuando un polarón se forma en la PANI, la carga queda localizada en una región y se produce una distorsión en las cadenas poliméricas adjuntas, esto provoca una formación de estados electrónicos entre la banda de valencia y la banda de conducción. El electrón introducido se encuentra en los estados polarón, no en las bandas como en el caso de los metales [22].

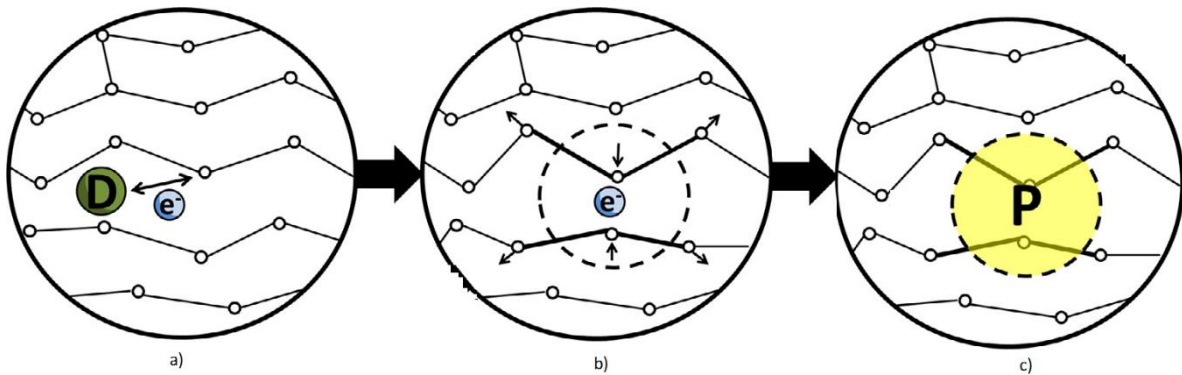


Figura 25. Representación de la formación de un polarón por la acción del dopado de un polímero. a) Dopado del polímero con la participación de un electrón. b) Distorsión de las cadenas poliméricas por la incorporación de una carga. c) Formación de un polarón (P) [77].

Si un segundo electrón es involucrado en el proceso de dopado de la PANI se forma otra distorsión en las cadenas y se produce otro polarón. En este caso se forma un bipolarón que se define como un par de cargas asociadas con una fuerte distorsión de las cadenas del material. Una vez formado el segundo polarón también se forma un segundo estado energético entre la banda de valencia y la banda de conducción [78].

Es posible la formación de bandas electrónicas polarónicas por el aumento del dopado del material, de esa manera los electrones pueden moverse no solo por la banda de conducción, sino que existen otros estados disponibles para poder llevar a cabo la conducción eléctrica [79].

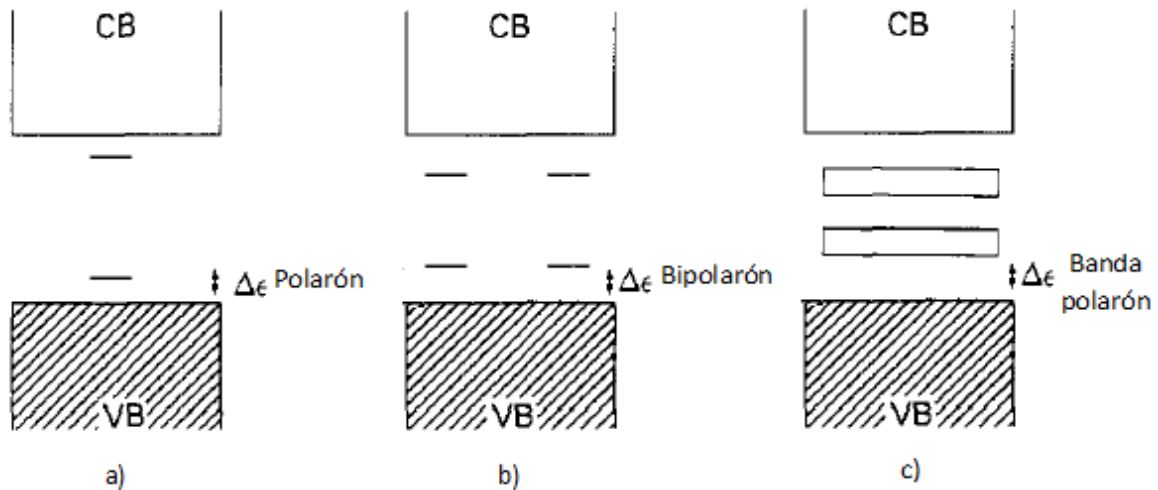


Figura 26. Estructura de bandas de una cadena polimérica con: a) un polarón (grado de dopado bajo), b) dos polarones (grado de dopado medio) y c) banda polarón (grado de dopado alto) [78].

En conclusión, la PANI debe sus propiedades de conducción al carácter de deslocalización de los electrones en los enlaces conjugados y a la formación de bandas polarón por el dopado. Otros factores que afectan a la conducción de la PANI son el grado de cristalinidad del polímero, el acomodo de las cadenas y la pureza del polímero [79].

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La interacción de la luz, de longitud de onda determinada, con la materia otorga comportamientos característicos a las moléculas. La espectroscopía infrarroja estudia la interacción de la energía radiante, cuya longitud de onda se encuentra en el rango de 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$  (radiación infrarroja), con la materia.

Tabla 1. Regiones del espectro infrarrojo.

Región Infrarrojo	Intervalo de longitud de onda	Intervalo de número de onda
	$\lambda$	$\tilde{\nu}$
	( $\mu\text{m}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000
Medio	2.5 a 50	4000 a 200
Lejano	50 a 1000	200 a 10
Más utilizada	2.5 a 15	4000 a 650

La radiación infrarroja, que incide sobre una molécula y es absorbida por ésta, produce un cambio neto en el momento dipolar de la molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. El momento dipolar de una molécula se representa matemáticamente como el producto de la diferencia de carga y la distancia entre los centros de carga. La diferencia de carga genera un campo eléctrico en la molécula, de esa manera, el campo eléctrico alterno de la radiación incidente interactúa con el campo eléctrico de la molécula y se produce una amplitud en alguno de los modos vibracionales o rotacionales. Durante la absorción, ocurre una transferencia neta de energía entre la radiación y la molécula solo si la frecuencia de la energía electromagnética incidente es similar a la frecuencia de algún tipo de vibración molecular. Las vibraciones moleculares pueden ser de dos tipos: vibraciones de tensión y vibraciones de flexión. Las vibraciones de tensión ocurren cuando existe una variación de la longitud entre los centros atómicos a lo largo del eje del enlace, mientras que las vibraciones de flexión se distinguen por el cambio del ángulo entre dos enlaces. Los principales tipos de vibraciones de flexión son los de tijereteo, de aleteo, de torsión y de balanceo [80].

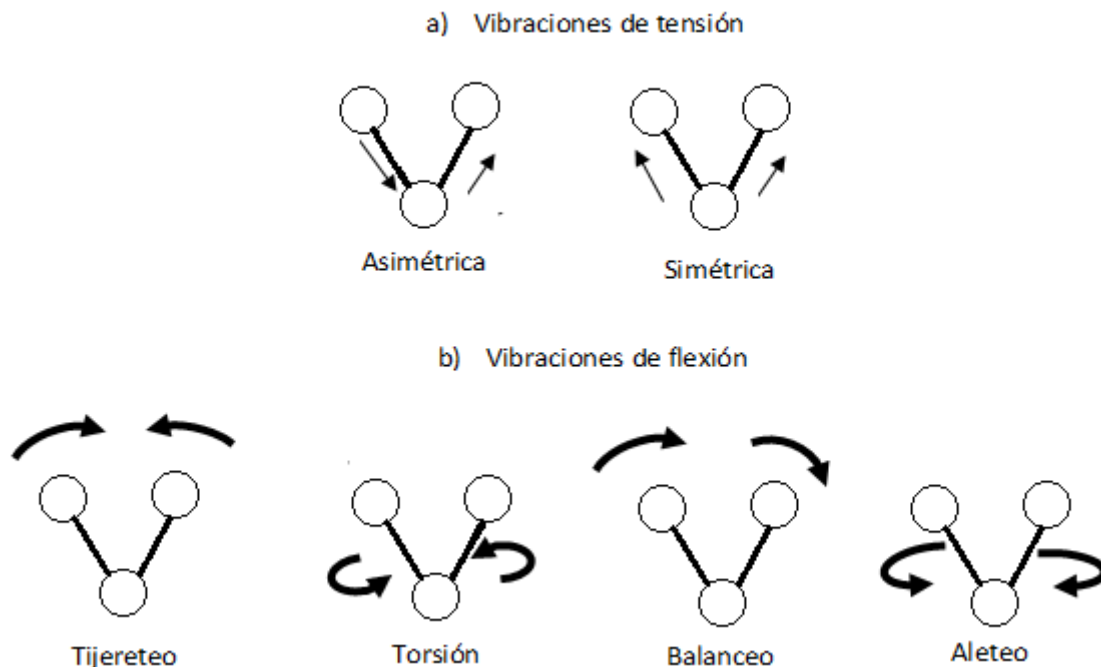


Figura 27. Modos vibracionales de tensión y de flexión para una molécula con más de dos átomos.

Los átomos de una molécula están vibrando continuamente y el modelo elegido para la representar su comportamiento es utilizando el modelo mecánico de dos masas unidas mediante un resorte. Un movimiento armónico simple es la perturbación de una de las masas del sistema mencionado y consiste en un desplazamiento de la posición de equilibrio del átomo cuando una fuerza es aplicada a lo largo del eje del resorte. Este modelo puede representarse matemáticamente con la expresión de la ley de Hooke:

$$F = -kx$$

Donde  $F$  es la fuerza de restauración,  $k$  es una constante de fuerza y  $x$  es el desplazamiento de la masa respecto a su punto de equilibrio. El signo negativo indica que la dirección de fuerza siempre se opuesta a la dirección del desplazamiento de la masa.

De esa manera se hace una aproximación de que el comportamiento de una vibración molecular es similar al modelo mecánico descrito anteriormente y la constante de fuerza es la constante de fuerza de un enlace químico. Utilizando mediciones en la región del infrarrojo se ha encontrado la fuerza de varios tipos de enlaces químicos, se calcula que los enlaces sencillos se encuentran en un valor de  $5 \times 10^2 \text{ N/m}$



Es importante destacar que el comportamiento vibracional de una molécula también es producto de interacciones de tipo electrostático, esto conlleva a variaciones en la energía potencial del enlace y por eso este sistema solamente sirve como una herramienta para deducir las curvas de energía potencial para las vibraciones moleculares de moléculas sencillas.

Para una molécula poliatómica lineal existe una cantidad de modos de vibración que puede calcularse por la ecuación **3N-5**, donde **N** es el número de centros vibracionales o átomos que existen en la molécula. El coeficiente **3** indica que el centro vibracional contiene tres tipos de movimiento en el espacio, es decir puede moverse en un espacio de tres dimensiones. Para una molécula poliatómica no lineal la cantidad de modos vibracionales puede calcularse mediante la expresión **3N-6**.

Cada uno de los modos vibracionales representa un pico en un espectro de absorción y cada pico de absorción indica la presencia de un determinado enlace en una molécula. La contribución de varias absorciones de una molécula aumenta la intensidad de los picos en un espectro.

Es posible que algunos picos en un espectro de absorción se aprecien anchos, esto se debe a que un fotón puede excitar simultáneamente dos modos de vibración, por eso se estima que la frecuencia de la banda que se genera es la suma o la diferencia de las frecuencias de cada pico.

En un espectro de absorción infrarroja se grafica la intensidad de absorción en el eje de las ordenadas contra la frecuencia a la cual incide la radiación (eje de las abscisas), cada modo vibracional aparece en forma de pico o de combinación de picos si es que se excitó de manera simultánea algunos enlaces. Generalmente se utiliza el porcentaje de transmitancia en el eje de las ordenadas [80].

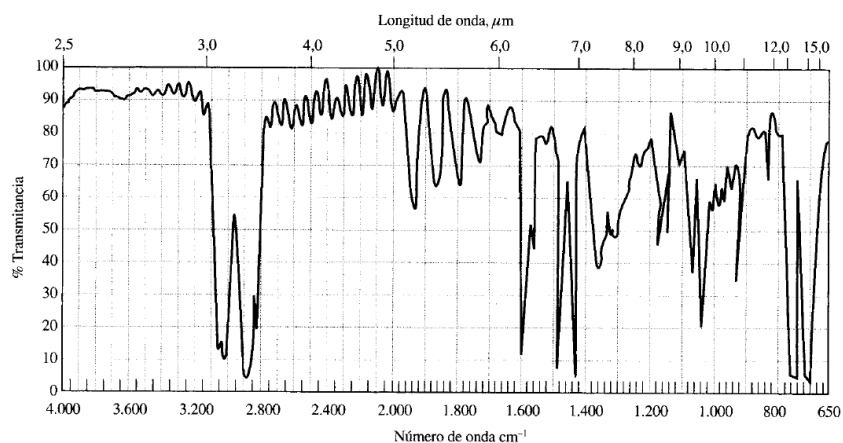


Figura 28. Espectro infrarrojo de una molécula poliatómica [80].

### 3.1.2 Preparación y análisis de las muestras

La espectrometría de absorción y reflexión en la región del infrarrojo es una manera común para determinar la estructura de especies orgánicas. Existen diversas formas de analizar una muestra por infrarrojo, una de ellas consiste en preparar soluciones de la muestra en un solvente pero la limitada disponibilidad de solventes que no absorban radiación en la región del infrarrojo hace de esta forma una técnica anticuada; otra forma consiste en preparar una pastilla que contenga 100 mg de muestra sólida pulverizada y un haluro alcalino como el KBr, el cual es una sal que no absorbe radiación en la región del infrarrojo medio, la mezcla se puede llevar a cabo en un mortero y utilizar una prensa hidráulica para la elaboración de la pastilla, esta técnica consiste en colocar la pastilla en la trayectoria del haz de luz entre el emisor de radiación y el detector, como el KBr es una sal que transmite hasta una frecuencia de aproximadamente  $400\text{ cm}^{-1}$  es posible obtener un espectro del material de interés. Esta técnica es la más utilizada pero involucra el pesado y secado previo del material de interés y de la sal KBr. Existen modernos equipos de espectroscopía infrarrojo los cuales utilizan una mínima cantidad de muestra y no involucran una gran preparación de la muestra, lo cual en algunas ocasiones es ventajoso para muestras que no pueden ser manipuladas o si la incorporación de la sal induce un cambio químico del material, por eso la técnica de reflexión total atenuada (ATR) es una de las más convenientes para muestras que no pueden ser manipuladas en exceso.

La parte importante del análisis de la información vibracional implica la aplicación de una operación matemática denominada transformada de Fourier a la señal que llega al detector. El procesamiento de la señal otorga un espectro que determina la fracción de la radiación infrarroja absorbida (%A) o transmitida (%T) en función de la energía de vibración expresada en frecuencia. Cada energía de vibración es una característica de cada enlace químico en el material analizado.

La técnica de reflexión total atenuada (ATR) permite la obtención de espectros de infrarrojo de muestras que poseen limitada solubilidad como para preparar soluciones, además es posible analizar películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos. El principio de funcionamiento de la técnica ATR se basa en la reflexión interna de la luz cuando pasa de un material de índice de refracción mayor a un material de índice de refracción menor. En el momento que la luz se encuentra en la interfase de los dos materiales experimenta un efecto de penetración en el material de menor índice de refracción. La radiación que penetra se denomina onda evanescente y es la causa de la atenuación del haz reflejado en las longitudes de onda de las bandas de absorción.

En la técnica de ATR, la modalidad de punta diamante es la más utilizada para obtener espectros de infrarrojo. La muestra a analizar se coloca sobre las caras del diamante. En este caso el diamante funciona como material cristalino transparente

de alto índice molecular y la muestra debe poseer un índice de refracción menor que el del diamante. El índice de refracción de la polianilina esmeraldina es generalmente menor a 2 [58] y el índice de refracción del diamante es 2.42.

El haz de radiación proviene del diamante y se ajusta el ángulo de incidencia hasta obtener múltiples reflexiones internas antes de pasar al detector. Cada una de las absorciones y atenuaciones forman parte de la serie de datos que se necesitan para obtener el espectro en el infrarrojo.

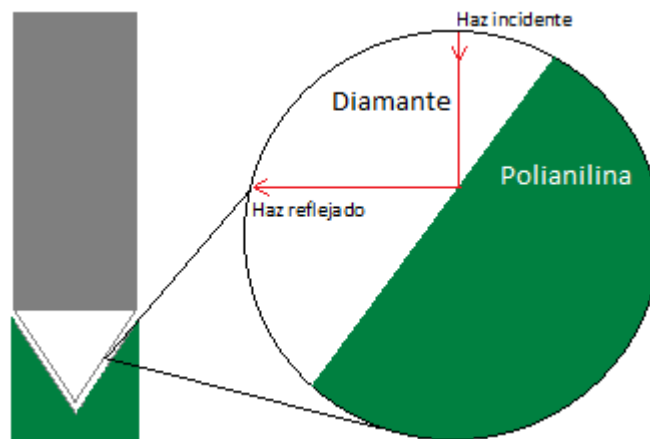


Figura 29. Esquema de la punta diamante recubierta con muestra de polianilina en polvo. El haz de luz incidente proviene del emisor de radiación, choca con la interfase diamante-PANI experimentando una atenuación y se refleja con un ángulo de salida idéntico al de incidencia. Luego de múltiples reflexiones el haz llega al detector.

Para el análisis de la polianilina se utiliza un rango perteneciente al infrarrojo medio y cercano, es decir, entre  $4000$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ , este rango es elegido porque el diamante no interfiere en las mediciones dentro de esos valores.

### 3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de análisis superficial perteneciente a la familia de técnicas denominada microscopía de sonda de barrido (Scanning Probe Microscopy, SPM). El rango de operación de análisis superficial mediante AFM abarca desde los milímetros hasta los nanómetros en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . La técnica de AFM puede determinar mediciones de superficies en prácticamente cualquier ambiente (aire, gases, líquidos, vacío, bajas temperaturas y temperaturas altas.)

AFM es una herramienta para determinar mediciones de todas las superficies de materiales ingenieriles no importando la naturaleza conductora del material. La

técnica de AFM es conocida como un poderoso instrumento para determinar perfiles de superficies y medidas topográficas en escalas de micrómetros o nanómetros.

Además de las medidas topográficas, la técnica de AFM permite hacer estudios de adhesión, lubricación, temperaturas de superficie, propiedades mecánicas, humedad y rugosidad sobre superficies de materiales.

Los equipos comerciales de AFM son de dos tipos principalmente: los de muestras grandes y los de muestras pequeñas, y los dos tipos pueden operar en el modo contacto. El funcionamiento básico del AFM es un escaneo de la muestra en un patrón de datos mientras sale una señal generada por la deflexión del cantiléver al detector. La deflexión del cantiléver o fuerza de cantiléver es determinada utilizando un láser que es reflejado de la superficie de la parte externa del cantiléver. Una parte importante del AFM es el procesador de señal digital (DSP) el cual calcula la separación deseada desde la punta hasta la muestra ajustando la corriente. El portamuestras del AFM es un dispositivo movable al cual se le puede aplicar una corriente eléctrica para ajustar el voltaje entre la punta y éste, de esa forma se mantiene invariable la altura de la punta. Existen dos maneras de operación del cantiléver: a altura constante y a fuerza constante. El DSP acomoda la altura de la muestra bajo la punta basándose en el error de la señal de deflexión.

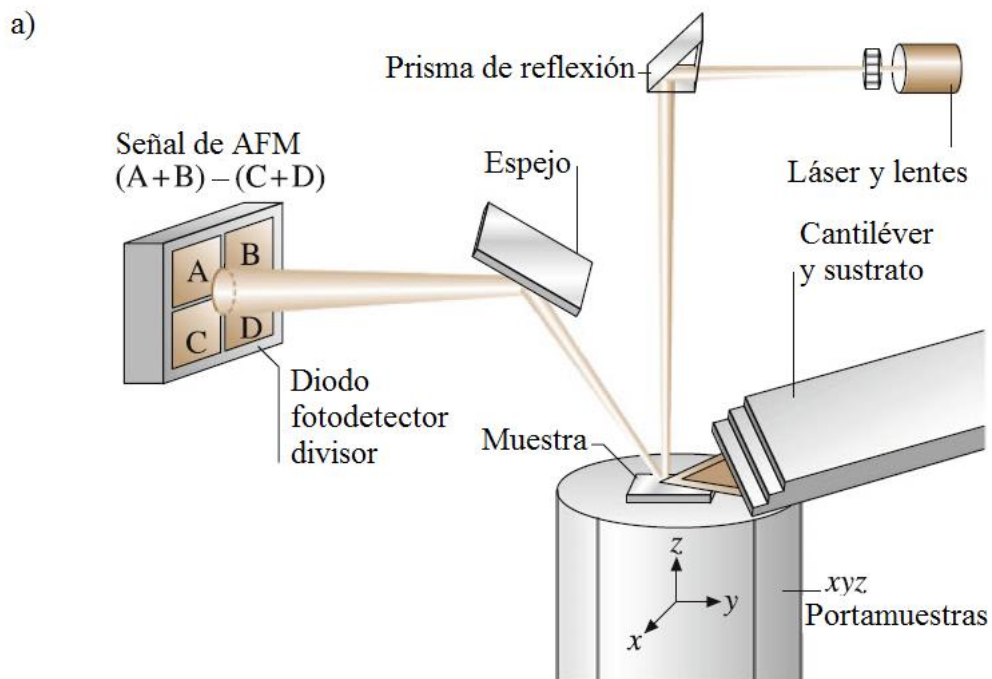


Figura 30. Principio de operación de una muestra comercial de AFM para analizar sustratos pequeños [81].

El funcionamiento del AFM para una muestra pequeña, de dimensiones no mayores a 10 mm x 10 mm, consiste en colocar la muestra en el portamuestras, el cual se encarga de mover en direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . La punta de un cantiléver flexible debe colocarse encima de la muestra haciendo contacto. Las características de la superficie de la muestra produce la deflexión vertical y lateralmente. Un láser, procedente de un diodo cuya longitud de onda es 670 nm, es dirigido por un prisma hasta la parte superior del cantiléver cerca de donde se encuentra la punta, la inclinación del cantiléver es de  $10^\circ$  respecto al plano horizontal. El haz reflejado desde el extremo libre del cantiléver se dirige hasta un espejo y luego choca con un fotodetector que consta de cuatro cuadrantes. La señal de diferencia desde arriba hasta el fondo en el fotodetector otorga una señal que indica la deflexión del cantiléver, la topografía de la muestra se encuentra cuando se hace un barrido en la superficie. Cuando el modo de operación es de *altura constante*, se utiliza un circuito de respaldo que se encarga de mantener el voltaje aplicado en el portamuestras y de esa manera se ajusta la altura para que permanezca invariable y el barrido pueda hacerse en toda la muestra.

### 3.2.1 Preparación y análisis de la muestra

El modo de operación empleado en este trabajo es el modo de operación de altura constante, con la finalidad de determinar el espesor de una película de PANI dispuesta sobre un sustrato de vidrio. La muestra debe ser cortada en un pedazo de 10 mm x 10 mm, por lo cual se considera que pertenece al análisis de muestras pequeñas. El área de barrido de la punta se hace de  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ , pero se tiene cuidado de que el barrido sea donde se encuentra en el borde de la película de PANI ES, el límite de la película se elaboró previamente y se denomina escalón. Al realizar el barrido de la muestra el sistema debe permanecer aislado de toda interferencia por ruido que cause una interferencia en las mediciones. El ajuste de la punta del cantiléver sobre la superficie deseada es consecuencia de la experiencia del operador en medición. La potencia del láser puede ser de 5 mW con una longitud de onda de 670 nm.

La serie de datos obtenida luego del barrido es analizada en el programa Gwyddion, pero el plano debe ser ajustado previamente para obtener una superficie nivelada, indicando que el cero de la altura corresponde a la superficie del vidrio que no tiene PANI ES encima. La determinación del espesor de la película puede hacerse de dos maneras, la primera consiste en trazar perfiles paralelos en la muestra por una separación conocida y constante que sean de la misma dimensión y luego alinear los perfiles para encontrar el espesor mediante un cálculo estadístico; la segunda forma consiste en utilizar la herramienta de *Cálculo de funciones estadísticas 1D* para elegir una región de análisis y posteriormente determinar la altura del escalón en una diferencia en la *Distribución de altura*.

En este trabajo se presentan las dos formas de cálculo descritas anteriormente para determinar la altura del escalón (PANI ES-vidrio) con la finalidad de corroborar resultados [81].

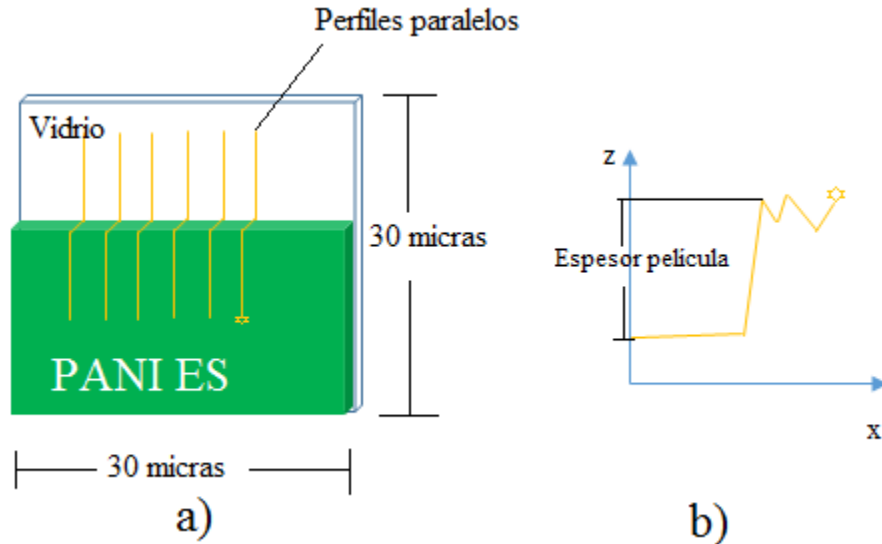


Figura 31. Determinación de la altura de un escalón de la película de PANI ES sobre vidrio. a) Región de barrido por la punta de AFM en el límite PANI ES-vidrio y trazo de perfiles paralelos (la estrella indica el final del perfil). b) representación cartesiana de un perfil.

### 3.3 Resistividad eléctrica

La conductividad eléctrica representa la facilidad del flujo eléctrico en un material, pero generalmente se utiliza la resistencia eléctrica como parámetro de referencia en los materiales. Cuando la resistencia se expresa en términos de unidad de volumen, es decir por  $1 \text{ cm}^3$ , el parámetro se convierte en propiedad y se denomina resistividad volumétrica cuyas unidades son Ohm por centímetro ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). El valor de la resistividad volumétrica es un valor específico para el material y se determina al medir una diferencia de potencial entre dos electrodos (dos puntas) separados una distancia (L) cuando una corriente constante (I) es aplicada y atraviesa una sección transversal de dimensiones conocidas cuya área se determina por el producto del valor del espesor de la muestra (t) y su ancho (w).

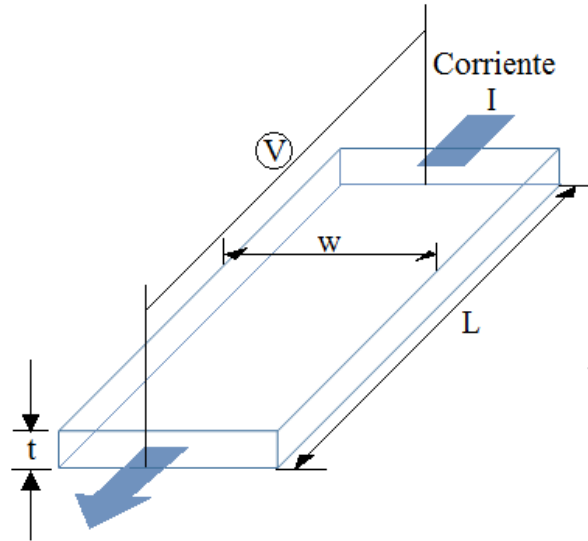


Figura 32. Definición de resistividad volumétrica determinada mediante dos puntas..

Existe una representación matemática que define a la resistividad volumétrica como producto de un factor geométrico ( $w$ ,  $t$ ,  $L$ ) por la resistencia eléctrica del material.

$$A = w * t$$

$$R = V/I$$

$$\rho_v = R * A/t$$

Donde  $A$  es el valor del área de sección transversal definida por el ancho y espesor de la muestra ( $w$  y  $t$ , respectivamente). La resistencia eléctrica del material es representada por  $R$  (definida por los valores de voltaje  $V$  y de intensidad eléctrica  $I$ ). La resistividad volumétrica,  $\rho_v$ , es una propiedad de los materiales pero en algunas ocasiones es conveniente representar en el valor inverso, es decir, en conductividad.

$$\sigma = 1/\rho_v$$

La medición de la resistividad puede realizarse por varias técnicas como las siguientes: técnica de Van der Pauw, técnica de cuatro puntas y técnica de dos puntas. Sin embargo, la elección de la técnica para hallar el valor de resistividad

volumétrica depende de la disposición del material para elaborarlo con una geometría sencilla y de la preparación de contactos.

La técnica de Van der Pauw fue descubierta en 1958 por L. J. van der Pauw permite la obtención de la resistividad volumétrica de materiales semiconductores. Esta técnica tiene la ventaja ser independiente de la geometría del material (siempre y cuando sean simétricas). La única condición que debe cumplirse para la utilización de esta técnica es que la muestra debe ser homogénea en composición y su espesor debe ser constante. Además debe considerarse que los contactos deben ser mucho más pequeños que el área total de la muestra y estar ubicados en el perímetro de ésta. Cuando las condiciones anteriores son permitidas se cumple la siguiente equivalencia [82].

$$e^{-\left(\pi \frac{d+R_{AB,CD}}{\rho}\right)} + e^{-\left(\pi \frac{d+R_{BC,AD}}{\rho}\right)} = 1$$

Donde  $R_{AB,CD}$  es la resistencia de la muestra cuando una corriente eléctrica es aplicada desde el contacto  $A$  al contacto  $B$  y el voltaje es medido en los contactos  $C$  y  $D$ . Después de cambiar la posición de los contactos de corriente y de voltaje,  $R_{BC,AD}$  es la resistencia de la muestra cuando la corriente eléctrica se aplica del contacto  $B$  y pasa al  $D$ . El espesor de la muestra es representado por  $d$  y la resistividad del material es  $\rho$ .

### 3.3.1 Preparación de la muestra por Van der Pauw

Las formas geométricas de las muestras que pueden ser utilizadas para la medición de la resistividad son varias, entre las que destacan son en forma de cruz, en forma de disco, en forma de puente y en forma de cuadrado. Debido a la dificultad de preparar muestras con las tres primeras formas, se utiliza la forma de cuadrado para la mayoría de las mediciones. La forma de cuadrado es la más cómoda de todas las formas permitidas, pues utilizando herramientas de corte de taller mecánico es posible obtenerla. El tamaño de la muestra en forma de cuadrado puede ser de 1 cm x 1 cm.



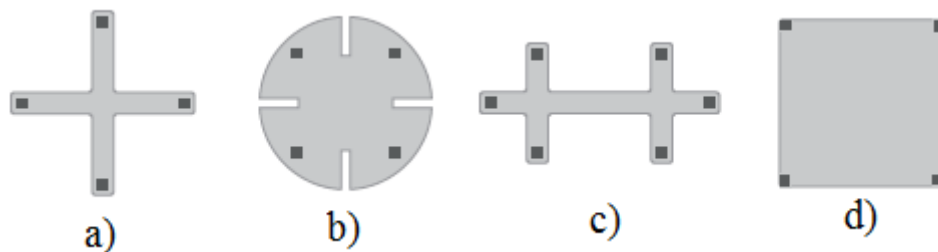


Figura 33. Formas de muestras para la medición de resistividad mediante la técnica de Van der Pauw. a) Cruz, b) disco, c) puente y d) cuadrado [82].

La técnica de Van der Pauw es conveniente porque no se requiere una gran preparación de contactos y la geometría cuadrada de la muestra puede ser obtenida fácilmente mediante corte mecánico. Sin embargo, la existencia de corrientes parásitas causa errores en las mediciones, este fenómeno es atribuido a la calidad de los relevadores que integran el circuito de los equipos. La presencia de luz es otro factor que impide obtener resultados confiables en algunos materiales que son fotoconductores pues las mediciones son llevadas a cabo dentro del laboratorio con una iluminación natural.

La técnica de cuatro puntas es otra técnica de medición de resistividad volumétrica. Esta técnica tiene la ventaja de eliminar la influencia de la resistencia de los contactos. Los contactos preparados sobre una muestra de una película conductora tienden a provocar una caída de voltaje en la interfase del contacto y el material de interés. La medición de resistividad usando esta técnica consiste en colocar encima de la muestra una sonda con cuatro electrodos, los cuales pueden estar dispuestos en forma lineal o en forma cuadrada, pasando una corriente eléctrica por dos electrodos externos y midiendo el voltaje con los electrodos internos.

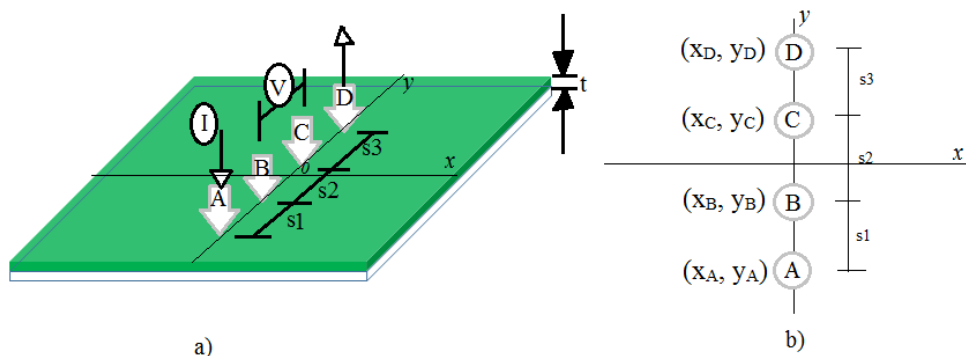


Figura 34. Distribución electrodos en método cuatro puntas

La separación de los electrodos (5 mm para algunos equipos) evita que se forme una resistencia de los contactos y de esa forma se elimina ese error. Sin embargo, es necesario que los electrodos internos posean una impedancia alta para evitar el flujo de corriente eléctrica a través de ellos cuando se realizan mediciones de voltaje. El valor de la resistividad volumétrica se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{V}{I} * t * RCF$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $V$  es el voltaje medido con los electrodos internos y donde  $I$  representa el valor de corriente eléctrica directa aplicada. El factor de corrección,  $RCF$ , representa el ajuste que se debe hacer por la medición en las coordenadas indicadas y de la relación existente entre los electrodos. Para esto cuando la relación  $d/s$  es mayor que 20, el valor de  $RCF$  es aproximadamente 4.54. Donde el diámetro de los electrodos es  $d$  y la separación entre ellos es  $s$ .

Para modernos equipos de medición de resistividad de cuatro puntas como el LORESTA-GP MCP-T600 el valor del factor de corrección es calculado antes de realizar la medición, solamente es necesario introducir las coordenadas donde se hará la medición con la sonda y las dimensiones de la película.

### 3.3.2 Preparación de las muestras por cuatro puntas y dos puntas

Las muestras que pueden ser medidas con esta técnica convenientemente deben ser películas delgadas de dimensiones conocidas, las cuales pueden estar colocadas sobre un sustrato de vidrio. El sustrato de vidrio puede ser cortado en forma rectangular y el espesor de la película puede ser determinado mediante técnicas de microscopia de fuerza atómica, en el mejor de los casos, o utilizando perfilometría de contacto. Enseguida es necesario determinar las coordenadas donde se ubicará la sonda con los cuatro electrodos. Una vez encontradas las dimensiones de la muestra y las coordenadas es posible introducir esos valores en el equipo de medición para obtener el factor de corrección. Finalmente, para comenzar con la medición se requiere la aplicación de una pequeña presión de la sonda sobre la muestra para establecer contacto de los electrodos y la muestra.

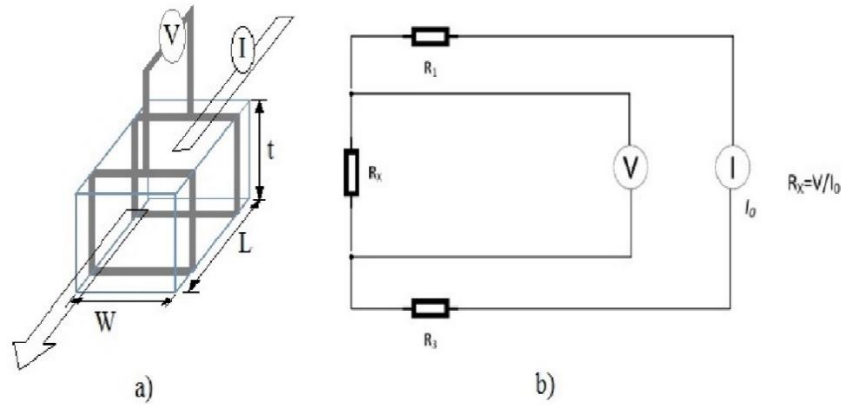


Figura 35. Método de cuatro puntas para determinación de resistividad. a) Representación de aplicación de contactos e indicación del sentido de la corriente eléctrica y b) circuito implicado en la medición de resistencia del material.

Como se observa en el circuito eléctrico de cuatro puntas, las resistencias  $R_1$  y  $R_3$  (resistencias de contactos) no están involucradas en la medición de voltaje en la muestra con resistencia  $R_x$ .

La técnica de dos puntas permite obtener la resistividad volumétrica de materiales cuando son dispuestos en forma de película y con dimensiones definidas. Es una técnica sencilla de implementar pues la preparación de los contactos no es muy complicada, además es posible obtener muestras con dimensiones conocidas mediante el corte mecánico. La técnica de dos puntas consiste en la aplicación de una corriente eléctrica en los extremos de una muestra, de la cual se conocen sus dimensiones como espesor, ancho y largo, y la medición del voltaje desde los mismos extremos donde se aplica la corriente eléctrica. Esta técnica involucra la resistencia de los contactos y la resistencia del material, aparentemente la resistencia extra debida a los contactos produce un incremento en la resistencia total, pero este valor puede ser despreciado si se utilizan materiales altamente conductores para la preparación de los contactos.

El valor de la resistividad volumétrica se puede determinar mediante la siguiente expresión matemática:

$$R_x = \frac{V}{I} - (R_1 + R_2)$$

Donde  $R_1$  y  $R_2$  representan los valores de resistencia de los contactos en los extremos de la muestra,  $V$  es el valor de la diferencia de potencial eléctrico aplicado

y donde  $I$  es la corriente eléctrica directa aplicada. Cuando los contactos son altamente conductores se considera que su resistencia eléctrica es muy pequeña y por eso la cantidad  $R_1 + R_2$  se considera despreciable de esa manera la expresión se simplifica en la ley de Ohm y se puede calcular la resistividad con los parámetros geométricos de la muestra.

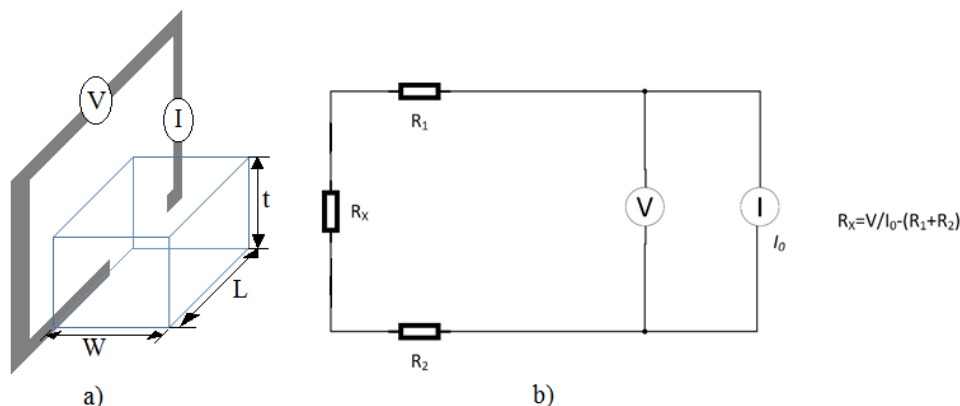


Figura 36. Método de dos puntas para determinación de resistividad. a) Representación de aplicación de contactos e indicación del sentido de la corriente eléctrica y b) circuito implicado en la medición de resistencia del material.

### 3.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

La técnica de espectroscopía de absorción molecular en el rango ultravioleta visible se basa en la medición de la atenuación que sufre un haz de luz luego de traspasar una muestra (modo transmisión) o enseguida de reflejarse sobre la superficie de la muestra (modo reflexión). El rango de operación de esta técnica es la radiación cuya longitud de onda se encuentra de 280 a 780 nm. La atenuación del haz se debe a la absorción de radiación de la muestra y electrónicamente se traduce en una promoción de un electrón desde un nivel basal a un nivel excitado.

Los equipos de obtención de espectros de UV-Vis (espectroscopios) constan de las siguientes partes:

**Soporte para muestras.** Normalmente se utilizan cubetas de cuarzo de 10 x 10 mm que permiten realizar mediciones de transmisión y de fluorescencia debido a que es posible realizar mediciones en un ángulo de 180°. En estas cubetas se analizan muestras que son disueltas en un solvente que no absorbe en la región 200 a 780 nm de longitud de onda de la radiación. También pueden ser medidas muestras en forma de polvo o en forma de película sobre sustratos de vidrio, pero se necesita un instrumento especial que consta de espejos colimadores para captar la luz para las primeras muestras y otro que redirija la luz de forma adecuada para las segundas.

*Fuente de luz.* La fuente de luz está equipada con una lámpara de deuterio y emite radiación ultravioleta. También debe ir acoplada una lámpara de halógeno como fuente de luz visible. Esta fuente compuesta produce un espectro de luz continuo desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano en un rango de 215 a 1500 nm. La luz de la lámpara se dirige hacia un *monocromador* que acomoda la radiación en la misma frecuencia y minimiza errores de incidencia.

*Detector de señales.* Este instrumento sirve para acaparar las radiaciones que han interactuado con la muestra y las envía a un sistema de cómputo para procesar los datos.

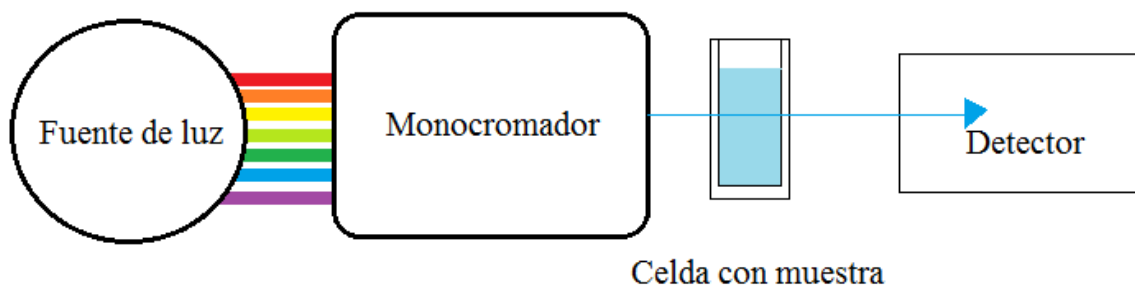


Figura 37. Esquema de las partes de un espectroscopio de UV-Vis.

La expresión matemática que se utiliza para establecer la absorbancia de la radiación UV-Vis de la muestra se conoce como la Ley de Beer y es aplicable para análisis de muestras en solución que se disponen en una cubeta de cuarzo.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

En la expresión se define como  $T$  a la transmitancia, la cual es equivalente a un coeficiente de la potencia radiante,  $P$ , entre la potencia inicial  $P_0$ . El coeficiente de absortividad molar está definido por  $\epsilon$ , mientras que el espesor de la cubeta de cuarzo es el camino óptico que atraviesa la radiación es  $b$  y la concentración del absorbente en el medio es  $c$ .

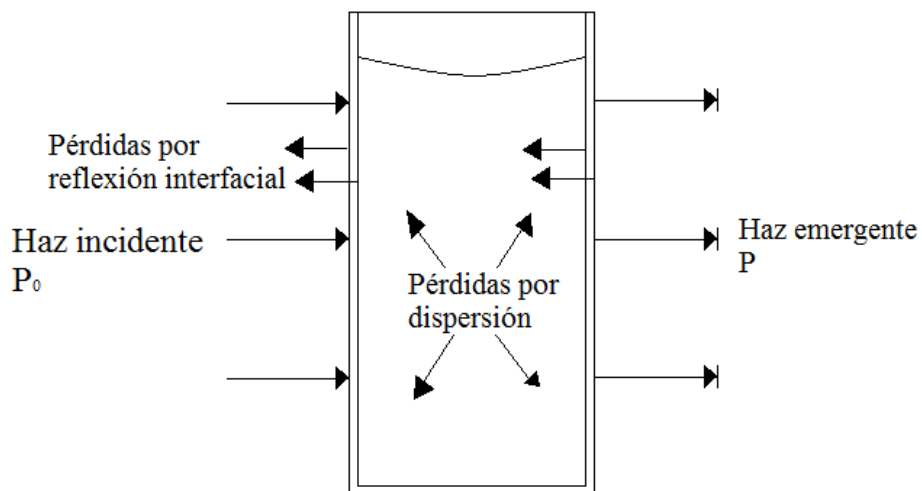


Figura 38. Pérdidas de luz por efectos de dispersión y de reflexión.

Cuando la luz atraviesa una celda de cuarzo con muestra dentro, pierde una fracción de intensidad debido a los efectos de reflexión. Para evitar estas alteraciones el análisis de UV-Vis se realiza con dos cubetas donde una de ellas contiene solamente solvente y la otra contiene solvente con muestra. De esa manera se define la transmitancia como el coeficiente de la intensidad de la luz con la disolución entre la intensidad de la luz del disolvente puro [80].

$$T = \frac{P_{disolución}}{P_{disolvente}}$$

### 3.4.1 Preparación de la muestra y análisis de datos

Para analizar un polímero intrínsecamente conductor mediante la técnica de UV-Vis es necesario definir la forma en la que se requiere hacer la prueba. La forma de polvo es la más sencilla para analizar un PIC, pues no involucra preparación alguna de la muestra más que una trituración de la muestra, además de que se requiere un accesorio que consta de espejos colimadores para detectar la mayoría de la radiación dispersa.

La película sobre sustratos de vidrio es otra forma en la que se puede analizar un PIC por espectroscopia UV-Vis, esta forma implica una preparación previa para depositar el material sobre vidrio. El único inconveniente que existe es que la absorbancia es pequeña para un estudio de absorción debido al mínimo camino

óptico que la radiación sigue al atravesar una película cuyo espesor es del orden de nanómetros o micrómetros.

La tercera manera de analizar un PIC es mediante su dispersión en un solvente que no absorba radiación en el rango el espectro Ultravioleta y visible. Esta manera implica preparar una solución donde la concentración del polímero de interés no sea excedente para permitir que la radiación atraviese la celda de cuarzo y obtener una señal definida de las bandas de transición electrónica. El límite de concentración es 0.01 M, encima de este nivel es poco probable observar bandas de absorción pues si existe una concentración alta de moléculas de polímero en una solución aparecerá un fenómeno de alteración de la distribución de carga de las moléculas vecinas.

Las bandas obtenidas en un espectro de UV-Vis ofrecen información de las transiciones existentes de los electrones en el material. Es preciso definir que transición corresponde a cada banda de esa manera se puede explicar cómo se excitan los electrones del material según la radiación absorbida.

### 3.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, SEM, se basa en la obtención de imágenes con alta resolución de la superficie de una muestra. Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, además es posible encontrar información morfológica del material analizado. Esta técnica consiste en aplicar una incidencia de un haz de electrones sobre una muestra, la dirección del barrido puede ser en un espacio bidimensional. Cuando el haz electrónico interactúa con el material se llevan a cabo algunos fenómenos como reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz de electrones secundarios y de rayos X.

El microscopio electrónico de barrido permite hacer incidir un haz delgado de electrones que son acelerados por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico de hasta decenas de keV, sobre la superficie de una muestra. El barrido de la muestra sólida se realiza con una sonda que se dirige en línea recta (dirección X), enseguida vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo (dirección Y) con un incremento definido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie se recibe una señal por encima de la muestra (dirección Z). La imagen de la superficie del material se obtiene analizando las señales, recibidas en la dirección Z, producidas por los electrones reemitidos, los secundarios y los de Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diferentes energías.

Los electrones reemitidos se producen por el choque elástico que éstos sufren cuando inciden sobre la muestra. La intensidad de estos electrones es influida por el número atómico del material (un número atómico alto implica mayor intensidad

de la señal) y esta señal permite obtener imágenes de distribución de materiales y no topográficas.

Los electrones secundarios contienen baja energía, menor que 50 keV, debido a la rapidez con la que pierden energía en las múltiples interacciones que les ocurren al tiempo que se acercan a la superficie. Solamente son detectados los que se originan en la capa superficial de la muestra, entre 50 y 100 Å, estas señales proporcionan información acerca de la topografía superficial.

Los rayos X que se generan tras hacer incidir un haz de electrones en la muestra ofrecen información importante que sirve para detectar los elementos químicos que se encuentran en el material, la detección de esta señal ofrece información de la composición de la muestra.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido son los siguientes:

*Fuente de luz.* Constituida por un filamento de wolframio que emite electrones y éstos son acelerados hasta llegar a la muestra. El haz de electrones es dirigido utilizando lentes condensadoras y objetivas, mientras que el barrido se lleva a cabo por la activación de unas bobinas.

*Portamuestras.* Son piezas que permiten colocar la muestra en forma de barrillas o depositadas en discos de silicio.

*Detectores.* Para los electrones secundarios se utiliza un detector del tipo centellador-fotomultiplicador con resolución de 3.5 nm, esto permite obtener imágenes de alta resolución. Para los electrones reemitidos se utiliza un detector hecho de un semiconductor con resolución de 5 nm, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie. Los rayos X son detectados por un sensor capaz de llevar a cabo un análisis de EDS y detecta elementos de número atómico comprendido entre 6 y 92 correspondientes al carbono y Uranio.

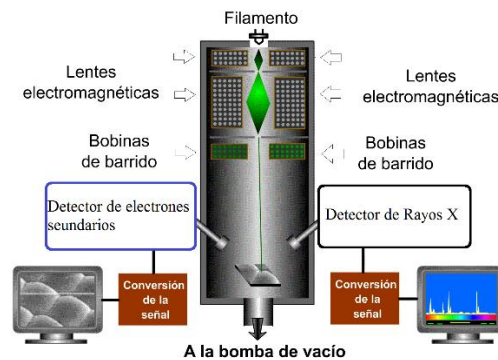


Figura 39. Partes principales de un microscopio electrónico de barrido.



### 3.5.1 Preparación y análisis de muestras

Para observar imágenes morfológicas de muestras en el microscopio electrónico de barrido es necesario fijarlas en un portamuestras cilíndrico metálico (Cu, Al, Latón) que debe ser pulido previamente y limpiado. Las muestras pueden ser dispuestas en una cara de cinta carbón o dispersados en un solvente que no altere su integridad química sobre una oblea de silicio. Las muestras pueden ser recubiertas con una capa de Au si no son suficientemente conductoras.

Para obtener las imágenes de PANI en este trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JXA - 8530F, las muestras no se recubrieron con Au debido a la naturaleza conductora del polímero.

### 3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas de caracterización mediante análisis térmicos permiten obtener propiedades físicas de compuestos en función de la temperatura al momento que es sometido a una tasa de calentamiento controlada. Las técnicas de métodos térmicos sirven para caracterizar una amplia variedad de compuestos entre los más importantes son los polímeros, arcillas, aleaciones.

El análisis termogravimétrico es una técnica de caracterización térmica que registra consecutivamente la masa de una muestra, en medio de una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo a medida que aumenta la temperatura de la muestra (generalmente creciendo de manera lineal). El gráfico que indica la masa en el eje de las ordenadas y el tiempo en el eje de las coordenadas se denomina curva de descomposición térmica o termograma.

Las partes principales de un equipo de análisis termogravimétrico son las siguientes:

*Balanza analítica.* Este dispositivo es capaz de proporcionar información cuantificada de la masa de las muestras. Este dispositivo debe encontrarse aislado térmicamente y está conectado a un circuito electrónico que activa o desactiva el suministro de calor a la muestra.

*Horno.* Es una cámara de calentamiento que permite hacer cambios de temperatura en una muestra a tasas de cambio desde cero hasta 200 °C/min. También es posible hacer enfriamientos de la cámara y después de su uso es necesario hacer purgas de la cámara con gas nitrógeno o argón para evitar oxidación de la muestra.

*Termopar.* Instrumento de medición de temperatura de la muestra, está localizado cerca de la charola que alberga la muestra. Las mediciones con este instrumento son temperaturas que no están en tiempo e indican si la temperatura real de la muestra aumentó o descendió.

*Ordenador.* Sistema de computación que controla la temperatura, su función es la de comparar automáticamente la tensión de salida del termopar con una tabla de datos relacionada con las tensiones de las temperaturas para después establecer un suministro de calor que ajuste la temperatura de la muestra.

Las principales aplicaciones del análisis termogravimétrico es la de determinar el cambio en la masa de la muestra respecto al cambio de temperatura en una atmósfera controlada, por eso las reacciones de descomposición, de oxidación y procesos de vaporización, sublimación y desorción son los principales intereses para aplicar esta técnica. Los polímeros son los materiales que más emplean esta técnica, pues es posible encontrar información acerca de los mecanismos de descomposición, pues cada polímero tiene un patrón de descomposición que puede asociarse a un método de identificación que debe ser complementado con otras técnicas.

### 3.6.1 Análisis y preparación de la muestra

La muestra del material, en este estudio fue un polímero, debe ser pulverizada antes de colocarse dentro de la charola de platino, el equipo permite determinar la masa utilizada de la muestra, enseguida se fija una tasa de calentamiento que puede ser de 5°C/min, 10°C/min o 15 °C/min, y se define la atmósfera del horno. Es necesario fijar una temperatura límite de calentamiento, algunos equipos permiten hacerlo hasta 1000°C. Al terminar el calentamiento se espera que la muestra haya sido descompuesta generalmente y se termina la caracterización.

El termograma que se obtiene del análisis indica la descomposición del material en porcentaje respecto a la temperatura de la muestra. De esa gráfica puede obtenerse información de la evaporación de componentes o pérdida de humedad, también es posible determinar la estabilidad térmica del material.

En este estudio se utilizó un equipo Q500 TA Instruments calentando a una tasa de 10 °C/min en atmósfera de aire.



Figura 40. Equipo de análisis termogravimétrico Q500 TA Instruments.

### 3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría de barrido diferencial es una técnica de caracterización térmica que permite medir la diferencia de la cantidad de calor suministrado a una sustancia respecto a una temperatura de referencia en función de la temperatura de la muestra cuando la muestra y la referencia se someten a un programa de temperatura controlado.

Existen dos tipos de análisis DSC, los de potencia compensada y los de flujo de calor. En los primeros, la muestra y el material de referencia son calentados individualmente pero cuidando que tengan la misma temperatura mientras aumenta o disminuye linealmente; mientras que en los segundos, es medida la diferencia de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se eleva.

Los componentes principales del equipo para DSC de potencia compensada son los siguientes.

*Hornos.* El equipo consta de dos cámaras de calentamiento individuales donde se calientan la muestra y el material de referencia. Estas cámaras de calentamiento son relativamente pequeñas con la finalidad de calentar y enfriar rápidamente. Los hornos se encuentran empotrados en un sumidero de calor de temperatura ajustada.

*Termómetros.* Estos instrumentos sirven para determinar la temperatura de los hornos, generalmente están elaborados de platino.

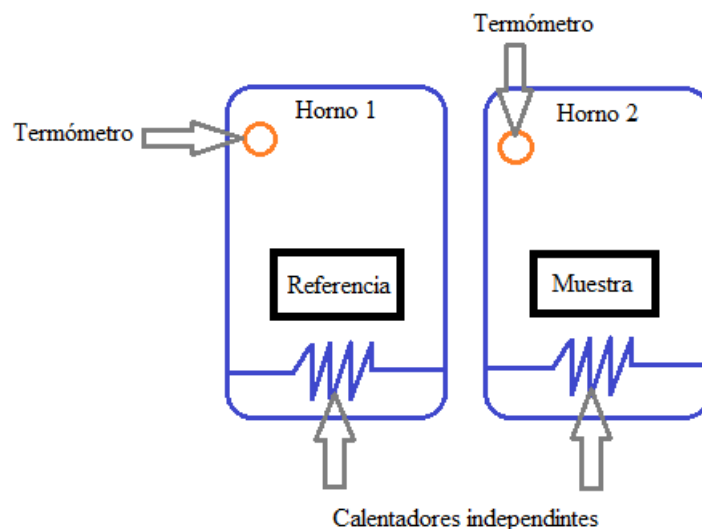


Figura 41. Esquema de partes del equipo DSC de potencia compensada.

Los circuitos de control son los encargados de procesar los datos de temperatura de cada horno, un circuito sirve para la temperatura promedio y otro para el control de la temperatura diferencial. En el circuito de temperatura promedio, el usuario fija una temperatura promedio deseada en los soportes de la muestra y la referencia en función del tiempo. Cuando existe una diferencia en la señal del usuario y en la señal promedio de los sensores se hace un ajuste de temperatura promedio de la muestra y de la referencia. La temperatura promedio se utiliza como abscisa en el termograma. En el circuito de temperatura diferencial las señales de los termómetros alimentan un amplificador y se determina cuál es mayor. La salida del amplificador ajusta la potencia de entrada de los hornos para asegurar que ambos se encuentren a la misma temperatura. Esa diferencia de entrada de los hornos es computada y se representa en el termograma en unidades de miliwatts (mW) en función de la temperatura de la muestra.

El equipo de DSC de flujo de calor contiene un horno únicamente y el calor fluye a la muestra y al material de referencia mediante un disco termoeléctrico. La diferencia de calor que se trasfiere hacia la muestra y hacia el material de referencia es controlado por unos termopares. La temperatura de la muestra se calcula por la diferencia de temperaturas del termopar que se encuentra debajo del disco que sostiene la muestra.

En los experimentos calorimétricos de barrido diferencial se llevan a cabo en modo de barrido de temperatura de forma lineal. El área que existe debajo de un pico exotérmico se puede determinar para estimar el grado de cristalinidad del material, así como otras señales indican la temperatura de cambio de fase por oxidación y la temperatura de transición vítrea.

El equipo de DSC utilizado para la elaboración de este estudio fue el Q2000 a una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

### 3.8 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de rayos X (XRD) permite estudiar la estructura cristalina de los materiales, es decir la forma en la que los átomos y las moléculas se ordenan. Para algunos materiales la naturaleza periódica de su estructura cristalina es factor de algunas propiedades como la conductividad eléctrica.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda pequeña y son originados por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones internas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El rango de las longitudes de onda de los rayos X es de  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å, pero normalmente se emplea la región de 0.1 Å hasta 25 Å.

Una manera de producir rayos X es mediante el calentamiento de un cátodo caliente para acelerar electrones aplicando un potencial elevado (100 kV), cuando los electrones colisionan una parte de la energía del haz se convierte en rayos X.

La técnica de XRD consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra a un ángulo  $\theta$  y con un sensor registra la intensidad del haz dispersado respecto a la orientación del haz incidente, la cual cambia debido al acomodo de los átomos de la muestra.

La interacción de la radiación electromagnética con la materia produce una dispersión de la luz, es decir, una reemisión de la radiación. Cuando no existe pérdida de energía entre el haz incidente y el haz dispersado se dice que la dispersión es elástica, donde la longitud de onda permanece invariable y el cambio de fase corresponde a  $\lambda/2$ . En el momento en que el haz incidente llega a la muestra, aparece una oscilación de los electrones, esto produce una emisión de radiación.

Si en la incidencia del haz de rayos X no se dispersa radiación, entonces el haz pasa a la segunda capa de átomos donde nuevamente ocurre dispersión de átomos y la parte que no es dispersa se dirige hasta la siguiente capa de átomos. El efecto de acumulación de la dispersión se denomina difracción.

La ley de Brag establece que la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones periódicas debe ser equivalente a un número entero de longitudes de onda, pues debido a la dispersión elástica la radiación no debe sufrir cambio neto en su frecuencia.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Donde  $d$  representa la distancia entre una familia de planos cristalinos, el ángulo de incidencia se representa por  $\theta$  y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X. Además, los vectores unitarios son representados por  $h, k$  y  $l$ .

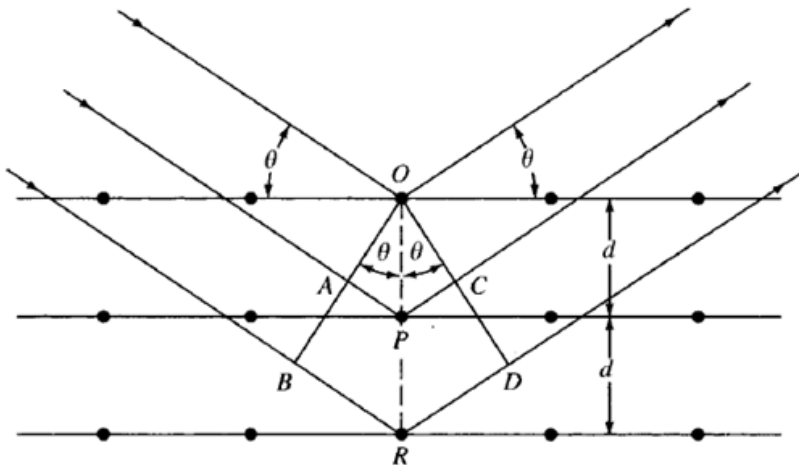


Figura 42. Difracción de Rayos X en un cristal [80].

De esa manera la técnica de difracción de rayos X consiste en encontrar aquellos puntos en el espacio donde se cumple la ley de Bragg. El resultado es un gráfico que tiene por eje de ordenadas la intensidad de los rayos de luz difractados y por eje de ordenadas el ángulo  $2\theta$  donde se ubican los picos que corresponden a los planos cristalinos que cumplen con la ley de Bragg.

En un difractograma se puede observar la naturaleza cristalina de un material, cuando un material es cristalino la difracción de los rayos X es buena y no existen desviaciones del haz, de esa manera se pueden observar picos correspondientes a planos muy bien definidos. Cuando un material es amorfo, el haz difractado casi no se detecta por los sensores y existe una gran cantidad de ruido debido a las interacciones del haz con átomos en posiciones no periódicas, en este modo no se observan picos de difracción sino que se aprecian bandas anchas que no permiten calcular el tamaño del dominio cristalino del material.

Las partes más importantes de un difractómetro son las siguientes:

*Fuente de Rayos X.* Normalmente esta parte consiste en un tubo de rayos X llamado tubo Coolidge, es un tubo que se encuentra a alto vacío en donde se encuentra instalado un cátodo de filamento de Wolframio y un ánodo sólido, generalmente hecho de cobre. La fuente contiene un circuito de calentamiento que permite controlar la intensidad de los rayos X que son emitidos.

*Filtros de rayos X.* Estas partes tienen la función de dirigir un haz de rayos X con un intervalo de longitudes de onda característico, es decir es necesario que el haz empleado sea monocromático. Los filtros pueden estar hechos de circonio.

*Monocromadores.* Son partes que están constituidas por un elemento dispersante y de un par de colimadores los cuales tienen la función de crear un patrón de difracción. El detector del haz de rayos X se encuentra ubicado a un ángulo  $2\theta$ , es decir al doble del ángulo entre el haz incidente y la cara de la muestra.

*Detectores de rayos X.* Estos sensores convierten la energía radiante en una señal eléctrica. Cuando la intensidad del haz incrementa, los impulsos generan una corriente estable que puede promediarse para encontrar un valor medio de impulsos por segundo. Los datos son procesados por un computador y se obtiene un difractograma.

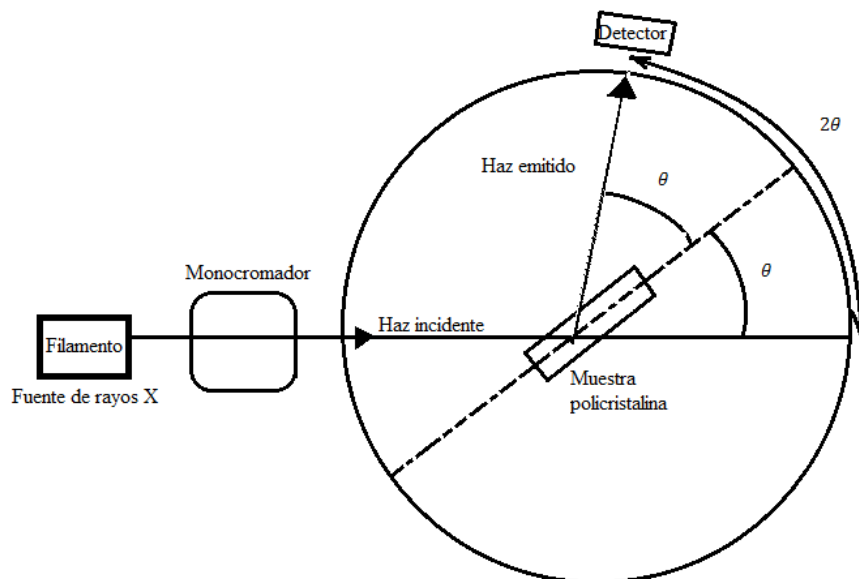


Figura 43. Partes principales del equipo de difracción de rayos X para una muestra policristalina.

### 3.8.1 Análisis y preparación de las muestras

Las muestras deben ser pulverizadas antes de ser introducidas al difractómetro, el material debe colocarse en una charola de cuarzo en forma de polvo o en forma de pastilla. Enseguida se indica en el equipo el rango de ángulos  $2\theta$  que se debe seguir para la difracción.

El equipo utilizado para fines de estudio en este trabajo fue el Difractómetro de rayos X marca Rigaku, modelo Dmax2100, con la finalidad de comprobar el carácter

amorfo de la polianilina esmeraldina pulverizada y las regiones con cierto dominio cristalino. La radiación utilizada fue de 1.54 Å correspondiente a Cu  $\alpha$ .



## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Diagrama de flujo experimental

En las figuras siguientes se esquematiza el procedimiento experimental descrito en forma de diagrama, se mencionan además las técnicas de caracterización utilizadas en la realización de la investigación.

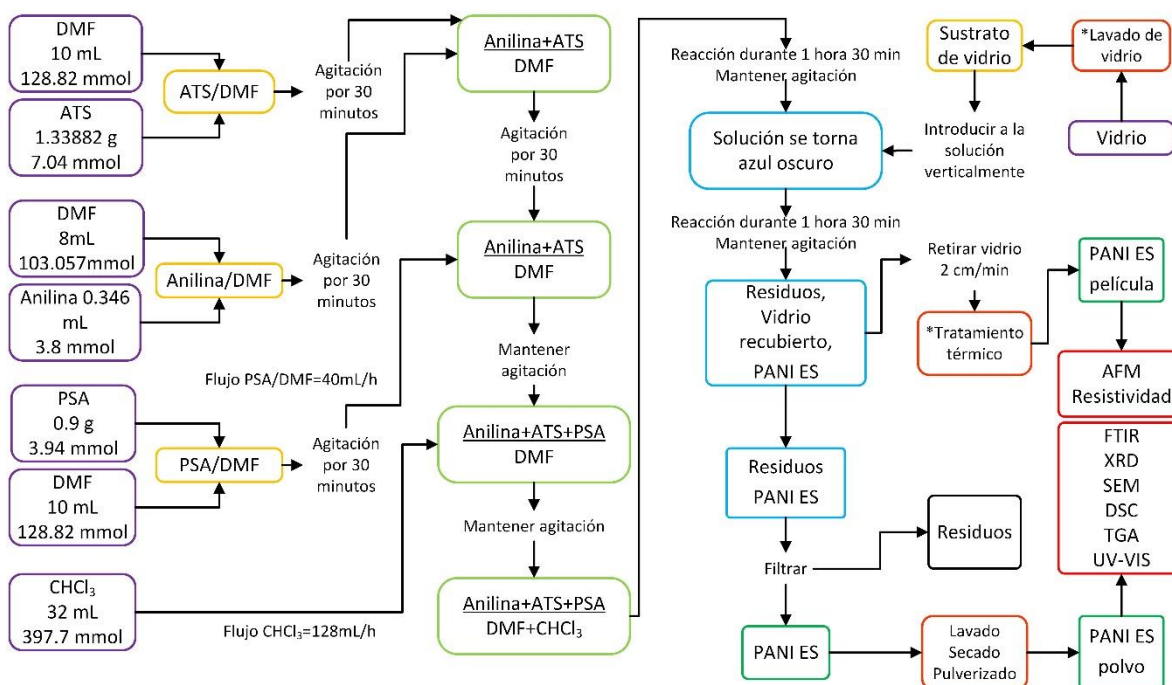


Figura 44. Diagrama de flujo de la metodología empleada en la síntesis y caracterización de PANI ES.

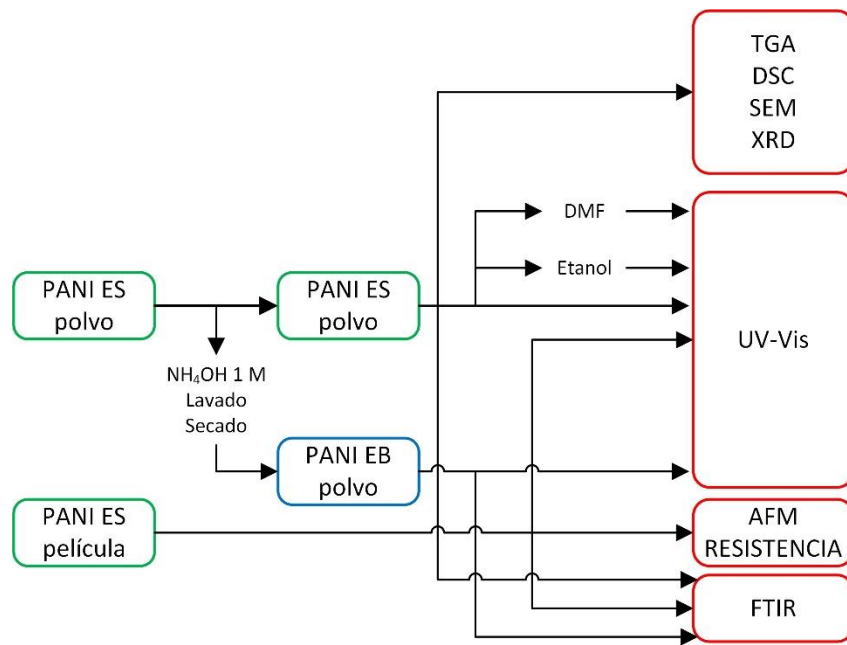


Figura 45. Caracterización de PANI en forma de polvo y en forma de película.

## 4.2 Materiales

En la siguiente tabla se enlistan los materiales utilizados en el desarrollo del experimento, se mencionan las funciones que tiene cada reactivo en la mezcla de reacción.

Tabla 2. Características principales de los reactivos utilizados en la síntesis de películas de PANI ES.

Nombre del reactivo	Función	Fabricante	Peso molecular (g/mol)	Grado	Pureza (%)	Fórmula química
Anilina	Monómero	Sigma-Aldrich	93.13	ACS	99.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
Ácido <i>p</i> -toluensulfónico monohidratado	Dopante	Sigma-Aldrich	190.22	ACS	98.0	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S · H <sub>2</sub> O
Persulfato de amonio	Oxidante	Golden Bell	228.2	ACS	98	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	Medio dispersión	Golden Bell	73.09	ACS	98	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO
Cloroformo	Medio de dispersión	J. T. Baker	119.38	ACS	98-100	CHCl <sub>3</sub>
Hidróxido de amonio	Purificante	J. T. Baker	35.04	ASC	98	NH <sub>4</sub> OH

Materiales y equipo. Bomba dosificadora. Jeringas de plástico diferentes capacidades. Parrilla. Agitador magnético. Matraces de aforado 50 y 100 mL. Vaso de precipitado 250 mL. Termómetro. Indicadores de pH. Balanza analítica. Bomba de filtración. Papel filtro. Horno. Soporte universal. Desecador.

## 4.3 Descripción experimental

### 4.3.1 Lavado de los sustratos de vidrio.

El recubrimiento de sustratos de vidrio con PANI ES consiste en colocar una cantidad mínima de material polimérico en las superficie del vidrio, sin embargo, la superficie del vidrio no tratado es por lo general muy lisa, por esa razón es necesario aplicar un tratamiento especial a los sustratos de vidrio que serán recubiertos, este tratamiento consta de dos etapas principales, la primera etapa consiste en limpiar el vidrio para dejarlo sin residuos de grasa o algún otro contaminante que interfiera en la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato, y la segunda etapa se destaca

por la generación de rugosidad en la superficie del vidrio mediante el contacto con una solución ácida caliente.

*Limpieza de vidrio.* Antes de emplear sustratos de vidrio como soportes de materiales es necesario aplicar un intenso lavado para evitar la contaminación del material y la alteración de sus propiedades. Los sustratos de vidrio fueron lavados con jabón y abundante agua corriente, utilizando una esponja para evitar rayarlos. Enseguida fueron acomodados en una caja Coplin que se relleno con mezcla crómica hasta que los sustratos fueron cubiertos por completo. La caja Coplin fue cerrada y etiquetada con la fecha de cierre, permaneciendo así durante 24 horas. Después de ese periodo, la mezcla crómica fue retirada del recipiente y los sustratos de vidrio fueron retirados de la caja Coplin individualmente. Cada sustrato de vidrio fue enjuagado con agua destilada para retirar restos de mezcla crómica.

*Ataque químico.* Los sustratos de vidrio son puestos en contacto con un ácido para crear una superficie más rugosa y propiciar la adherencia de la PANI. Los sustratos de vidrio, ya lavados, fueron acomodados en un vaso de precipitados de 1 L de tal manera que no se empalmaran (el empalme de los sustratos produce ralladuras en su superficie) como se puede observar en la siguiente imagen.

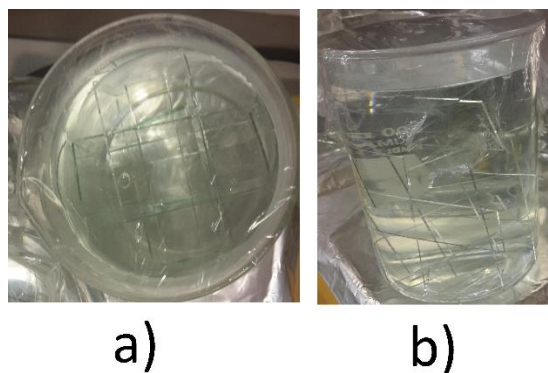


Figura 46. Acomodo de los sustratos de vidrio en un vaso de precipitado para el ataque químico. a) Vista superior del vaso de precipitado y b) Vista frontal del vaso de precipitados con sustratos de vidrio y ácido nítrico 25% V/V.

Enseguida se introdujeron 700 mL de Ácido Nítrico 25% V/V al vaso de precipitados, asegurando la inmersión completa de los sustratos de vidrio en la solución ácida. Más adelante y de manera gradual, se aplicó energía para calentar la solución hasta que se apreció evaporación de la solución del ácido nítrico, cuando se alcanzó este nivel (80°C aproximadamente) se mantuvo la temperatura en ese valor durante 3 horas. Fue necesario aplicar vigilancia constante de la temperatura para evitar la ebullición de la solución de ácido nítrico y causar accidentes. Una vez trascurrieron el periodo de tres horas, el calentamiento fue cesado y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los sustratos de vidrio fueron retirados de la solución ácida

individualmente, empleando pinzas de plástico. Finalmente los sustratos de vidrio fueron enjuagados con agua destilada y acomodados en un recipiente de vidrio en un medio de etanol.

El sustrato de vidrio fue sacado de la solución de etanol y secado al aire libre para su posterior recubrimiento con PANI ES.

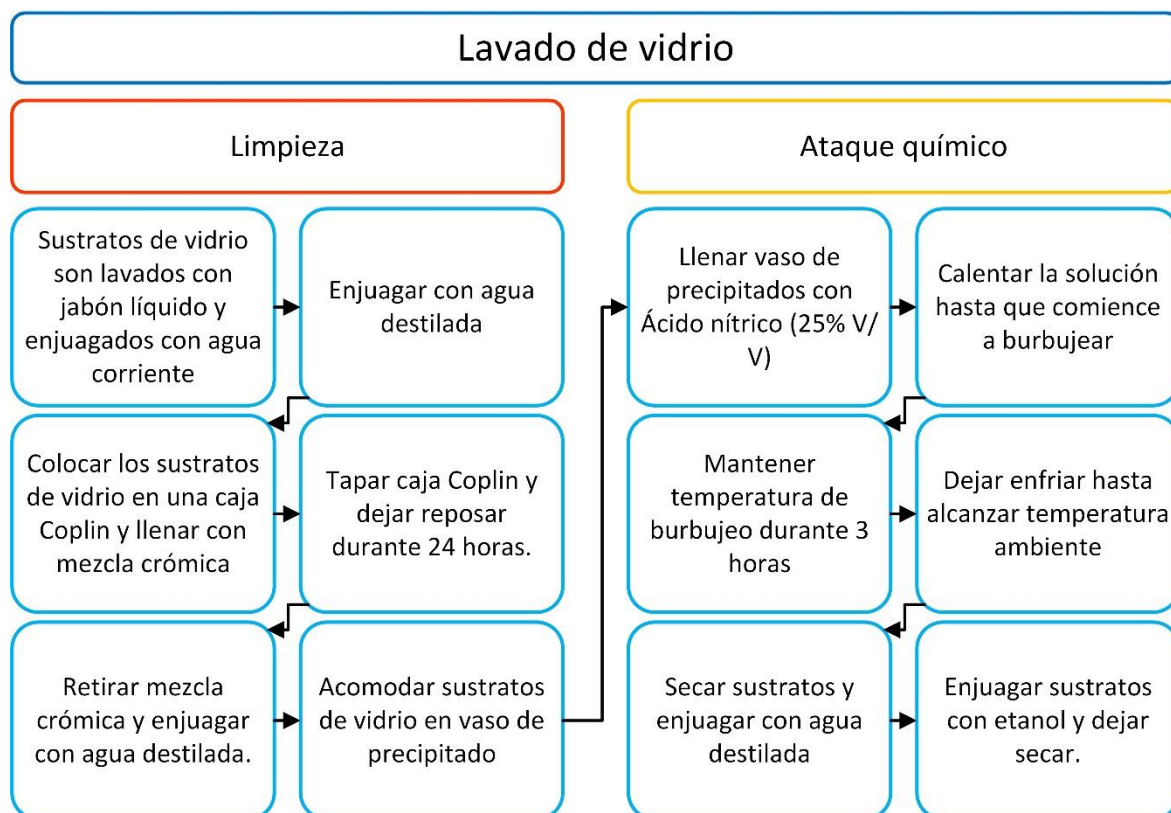


Figura 47. Diagrama representativo de las etapas llevadas a cabo en el proceso de lavado de sustratos de vidrio.

#### 4.3.2 Síntesis de película de sal de PANI- p-ATS sobre sustrato de vidrio

**Elaboración de soluciones de partida.** Se preparó una solución (A) con 7.04 mmol de p-ATS \* 1H<sub>2</sub>O disueltos en 10 ml de DMF y se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Otra solución (B) con 3.8 mmol de Anilina en 8 ml de DMF fue preparada, del mismo modo se mantuvo en agitación durante un periodo de 30 minutos. Una tercera solución (C) fue preparada y contenía 3.94 mmol de Persulfato de amonio en 10 ml de DMF, también se mantuvo en agitación durante 30 minutos hasta que se obtuvo una suspensión blanca opaca.

**Interacción de soluciones.** La solución A y la solución B fueron introducidas en un reactor de vidrio y se mantuvieron en agitación durante 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se agregó la solución C al reactor utilizando una bomba

de flujo controlado a 40 mL/h, la agitación permaneció funcionando hasta el final de la síntesis. Enseguida se suministraron 32 ml de Cloroformo al reactor por las paredes del recipiente y de manera lenta, es decir con un flujo de 128 ml/h, utilizando una bomba de flujo. Una vez las tres soluciones han sido introducidas al reactor, la solución tiene un aspecto pálido que cambia de color con el paso del tiempo, pasa por un color café, hasta llegar a un azul oscuro. Este es el indicador de que la reacción de polimerización oxidativa se está llevando a cabo.

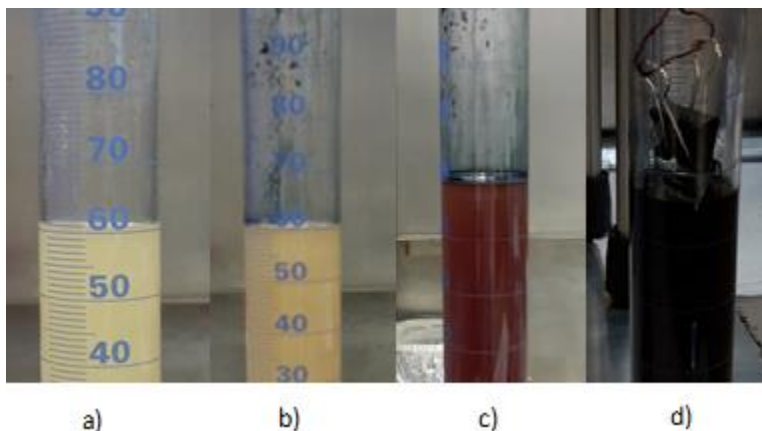


Figura 48. Cambio de aspecto de la solución con el tiempo de reacción en la polimerización oxidativa de la anilina. Tiempo de reacción: a) 5 minutos, b) 40 minutos, c) 70 minutos y d) 90 minutos.

**Recubrimiento de vidrio.** Cuando la solución se tornó color azul oscuro se introdujo verticalmente el sustrato de vidrio dejándolo en esa posición durante una hora y media. Enseguida el sustrato de vidrio fue retirado lentamente utilizando un equipo de inmersión-remoción a una tasa de 2 cm/minuto, de esa manera se evitó el escurrimiento del medio de dispersión en el recubrimiento y se obtuvo una capa de PANI ES opaca. Finalmente el sustrato de vidrio fue colocado horizontalmente durante 30 minutos con la finalidad de secar el recubrimiento para su posterior tratamiento térmico.

#### 4.3.3 Recuperación de precipitado PANI ES.

La solución que se quedó en el reactor después de retirar el sustrato de vidrio fue filtrada utilizando papel Whatman #1 y una bomba de vacío para acelerar el proceso. Enseguida, se llevaron a cabo varios lavados con agua destilada hasta que el filtrado fue incoloro y su pH era equivalente a 7, de esa manera se retiró la mayor parte de restos de solventes, monómeros y partes ácidas de la PANI ES precipitada que quedó retenida en el papel filtro.

Después de aplicar los lavados, la PANI ES fue secada a temperatura ambiente durante 24 horas, enseguida fue triturada usando un mortero y se obtuvo un polvo

oscuro con una ligera tonalidad verde al ser visto con iluminación solar. Con la finalidad de retirar el exceso de humedad, el polvo de PANI ES fue sometido a un proceso de calentamiento hasta 60° C durante 12 horas. Finalmente el polvo fue colocado en un recipiente cerrado herméticamente.

#### 4.4 Caracterizaciones

##### 4.4.1 Caracterización de PANI esmeraldina mediante espectroscopia de infrarrojo.

El polímero obtenido se dividió en dos partes para la caracterización con espectroscopía IR. La primera parte fue PANI ES dopada con ATS, sin hacer algún cambio, mientras que la segunda parte fue sometida a un proceso de purificación y se realizó de la siguiente manera:

La segunda parte de PANI ES fue introducida en un matraz Erlenmeyer y se vertieron 100 mL de una solución de Hidróxido de amonio 1 M, se cerró el matraz con un tapón y se mantuvo en agitación mecánica durante 24 horas. Luego de ese tiempo, la solución fue filtrada y se recuperó el polímero. Se aplicaron lavados con agua desionizada hasta que el pH del filtrado fue equivalente a 7. Una vez alcanzado el pH neutro, se aplicó un proceso de secado a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalmente el material fue pulverizado.

Los polvos de PANI ES y PANI purificada fueron secados individualmente a 60°C durante 12 horas con la finalidad de retirar el exceso de humedad dentro en su estructura. De esa manera se aseguró la obtención de los espectros de infrarrojo utilizando la técnica de Reflexión total atenuada (ATR) con punta diamante, donde se utilizó un equipo Spectrum GX de Perkin Elmer con una región del infrarrojo cercano y medio ( $650\text{ cm}^{-1}$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ).

##### 4.4.2 Caracterización mediante espectroscopía UV-Vis.

El polímero fue analizado mediante espectroscopia en el rango de 200 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR CARY 5000. El polímero fue analizado en forma de polvo y disperso en un solvente. Para las mediciones en forma de polvo, se utilizó una cantidad de aproximadamente 5 mg de PANI ES para el relleno de la cubeta de pruebas en equipo. Debido a que no se observaron todas las bandas características de la PANI ES en forma de polvo a causa de un desajuste en el equipo y a numerosas interferencias por reflexión difusa, se optó por analizar el polímero en forma de solución empleando como solvente DMF y etanol. Se prepararon soluciones con 5 mg de PANI ES en 20 mL de DMF y 5 mg de PANI ES en 10, 15 y 20 mL de etanol.



#### 4.4.3 Análisis termogravimétrico

Para determinar posibles etapas de tratamiento térmico del polímero, éste fue sometido a análisis termogravimétrico (TGA) con el propósito de determinar las temperaturas de referencia en tratamiento térmico de las películas y asegurar la evaporación de los solventes, de esa manera se obtuvieron películas transparentes debido a la remoción de solventes el cual producía opacidad en la película. El estudio reveló información de la temperatura que no debería ser sobrepasada para evitar la degradación del polímero. Se utilizó un equipo TGA Q-500 a una rapidez de calentamiento de 10°C min desde una temperatura ambiente (25°C) hasta 1000 °C empleando una atmósfera de nitrógeno, para el análisis se empleó una cantidad aproximada de 5 mg de muestra.

##### 4.4.3.1 Establecimiento de etapas para tratamiento térmico

Basándose en la información obtenida por el análisis termogravimétrico se establecieron 5 etapas que forman parte del tratamiento térmico de los sustratos de vidrio. El sustrato de vidrio fue ubicado en el interior de un horno de manera horizontal soportado de los extremos para evitar contacto con la superficie interna del horno y evitar maltratar la capa de PANI ES. Enseguida se aplicó un tratamiento térmico con la finalidad de evaporar los solventes utilizados (Cloroformo y DMF). Las etapas del tratamiento tienen como temperaturas de referencia las temperaturas de ebullición de los solventes.

*Tabla 3. Etapas del tratamiento térmico aplicado a los sustratos de vidrio con la finalidad de retirar residuos de solventes orgánicos.*

<b>Temperaturas de referencia</b>	<b>Tiempo necesario</b>
De temperatura ambiente a 65°C	Durante 1 hora
Isoterma a 65°C	Durante 1 hora
De 65°C a 165°C	Durante 2 horas y 20 minutos
Isoterma a 165° C	Durante 1 hora
De 165°C a temperatura ambiente	Enfriamiento natural del horno



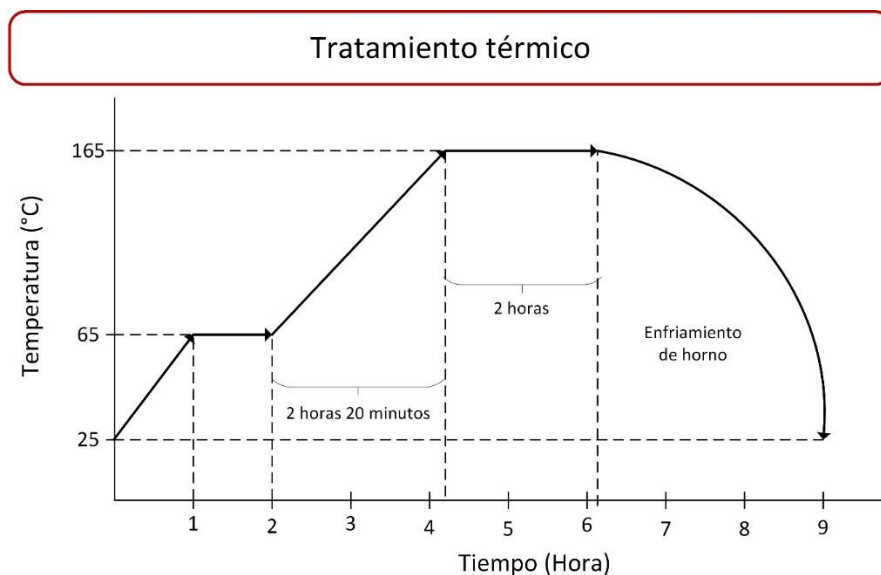


Figura 49. Diagrama de variación de temperatura en el horno para la evaporación de solventes orgánicos de las capas de PANI ES sobre sustratos de vidrio.

Al término del tratamiento térmico, los sustratos de vidrio fueron retirados del horno y colocados en un estuche para su posterior empleo en la determinación de resistividad eléctrica.

#### 4.4.4 Determinación de espesor en película por AFM

El sustrato de vidrio recubierto con PANI ES fue cortado de manera que se obtuvieron fragmentos de 1 cm de ancho por 2.4 cm de largo. Se seleccionó uno de los fragmentos para la determinación de espesor mediante la técnica de AFM. La determinación del espesor del recubrimiento de PANI ES se lleva a cabo por una diferencia de alturas, es decir, por la medición del escalón que se produce entre el sustrato de vidrio y la capa de PANI ES.

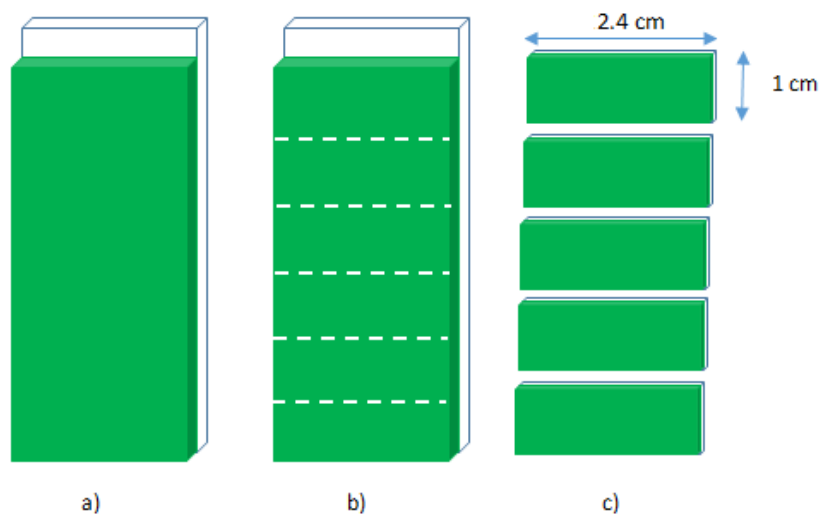


Figura 50. Corte del sustrato de vidrio recubierto en varias secciones para la determinación del espesor de la capa. a) Sustrato de vidrio recubierto, b) Secciones de corte del sustrato de vidrio y c) pedazos de sustrato con dimensiones específicas.

Para la formación del escalón, un fragmento del sustrato de vidrio fue sumergido aproximadamente 5 mm desde el borde, en ácido nítrico concentrado, de esa manera se desintegró una parte del polímero para quedar una sección descubierta.

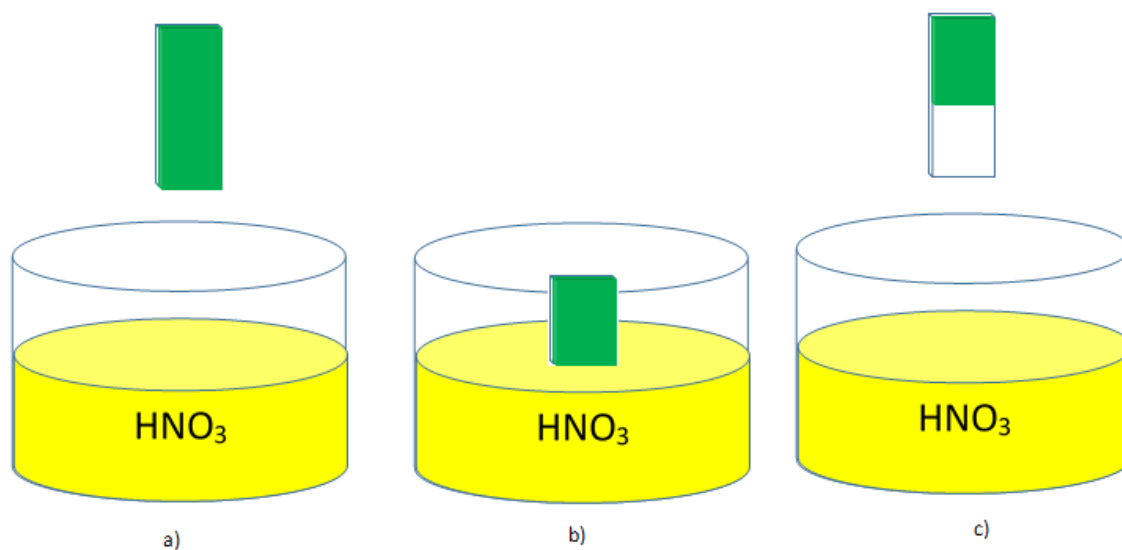


Figura 51. Formación del escalón vidrio-PANI mediante la inmersión del sustrato de vidrio cortado en ácido nítrico concentrado. a) Una sección del sustrato cortado fue sumergida, b) el sustrato permaneció sumergido durante algunos segundos y c) el sustrato fue retirado para formar el escalón.

La determinación de la altura se realizó con un barrido mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica en una sección superficial de 30 micras por 30 micras justo en el borde del escalón. De esa manera se obtuvo una serie de datos que permitieron determinar el perfil del escalón formado entre la capa de PANI ES y el sustrato de vidrio. Utilizando el programa Gwyddion se encontró la altura promedio del recubrimiento.

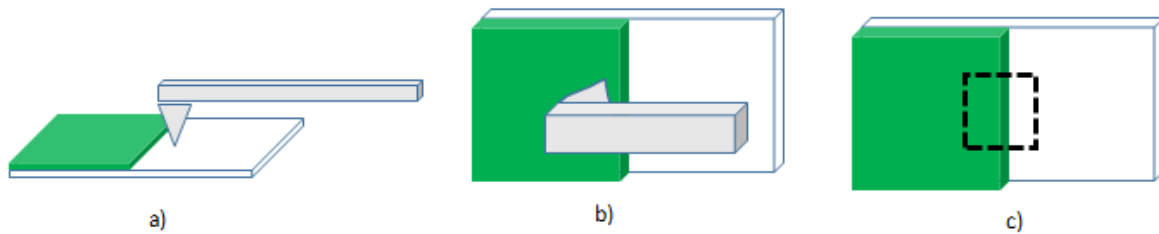


Figura 52. Barrido del cantiléver con en la técnica de microscopía de fuerza atómica en una región del sustrato. a) Cantiléver ubicado sobre sustrato de vidrio, b) cantiléver ubicado sobre recubrimiento de PANI ES y c) región de 30 micras por 30 micras donde se realizó el barrido de AFM.

#### 4.4.5 Medición de resistividad eléctrica.

Uno de los sustrato cortados (1cm x 2.4 cm) fue utilizado para determinar la resistencia del material en un óhmetro con dos electrodos. Como las dimensiones del sustrato y el espesor del recubrimiento de PANI ES eran conocidas fue posible calcular la resistividad del material mediante un despeje algebraico en la ecuación siguiente:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Donde  $R$  es el valor de resistencia del material,  $\rho$  es la resistividad del material,  $A$  es el área de sección transversal del recubrimiento y  $L$  es la distancia entre los contactos óhmicos.

La preparación de los contactos óhmicos fue llevada a cabo en con pintura de Plata-Tolueno que fue colocada en los bordes del sustrato encima del recubrimiento de PANI ES. Los contactos de pintura tenían un ancho de 7 mm, no se determinó el espesor de los contactos puesto que se espera que se comporten obedeciendo la ley de Ohm para los valores de voltaje manejados (10 V).

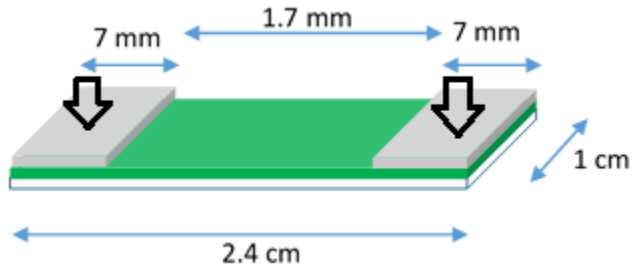


Figura 53. Preparación de contactos óhmicos hechos de pintura Plata-Tolueno sobre el recubrimiento de PANI ES sobre el sustrato de vidrio cortado. Las terminales de aplicación de corriente eléctrica fueron ubicados donde indican las flechas de color negro que apuntan hacia abajo.

El sustrato de PANI fue colocado en un equipo de medición de resistencia mediante dos puntas en un rango de voltaje de 10 V y las mediciones fueron llevadas a cabo en la oscuridad y con la aplicación de luz UV mediante la activación de una lámpara de radiación UV (Marca Philips TUV 15W/G15 T8) colocada 5 cm encima de la muestra.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Temperaturas durante reacción y cambios de pH

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 100 mL de capacidad, donde se colocó el monómero, el agente dopante, el agente oxidante y el solvente orgánico en las siguientes proporciones.

Tabla 4. Cantidades de reactivos implicados en la reacción química.

	Anilina	Ácido toluensulfónico	Persulfato de amonio	N, N - dimetilformamida	Cloroformo
mmol	3.8	7.04	3.94	360.7	397.7
Volumen (mL)	0.3460			28	32
Masa (g)		1.33882	0.9		

El reactor donde se llevó a cabo la polimerización es del tipo discontinuo donde se mantiene en agitación vigorosa durante todo el proceso que aproximadamente dura 6 horas. La polimerización fue en masa a recipiente abierto y con alimentación continua de monómero.



Figura 54. Reactor discontinuo de polimerización oxidativa.

La temperatura de la reacción se registró utilizando un termómetro de mercurio durante los primeros 44 minutos. La reacción es de tipo exotérmico y libera energía en forma de calor que produce un incremento en la temperatura del medio.

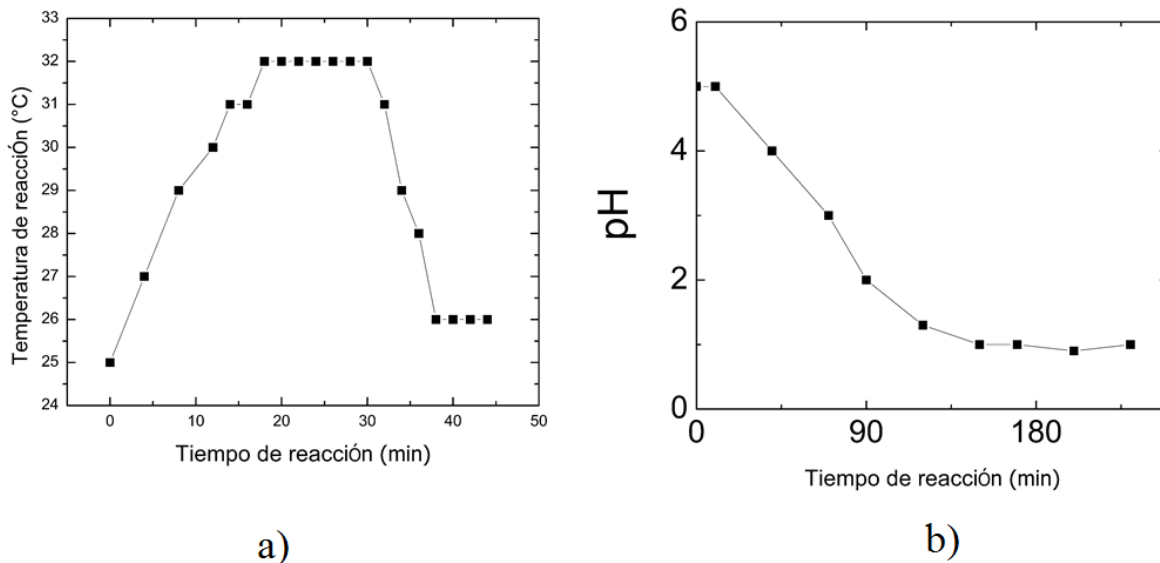


Figura 55. a) Gráfica de la variación de la temperatura del medio durante los primeros minutos de la reacción. b) Gráfica del cambio del pH del medio de la reacción.

También se determinó el pH de la solución en varios tiempos durante la reacción, se puede observar que el pH de la solución disminuye conforme avanza la reacción debido a la disociación de los iones hidronio por parte del agente dopante como el Ácido toluensulfónico pero después de 180 minutos el valor se estabiliza en 1.

Del mismo modo, el valor de la temperatura de reacción vuelve a ser el de la temperatura ambiente, los primeros momentos de la reacción se eleva la temperatura debido a una incorporación del agente dopante en la solución para la formación de un ión que funcionará como radical para la obtención de un dímeros de PANI.

## 5.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la siguiente figura se muestra el espectro de FTIR correspondiente a la polianilina esmeraldina en forma dopada con ácido toluensulfónico después de eliminar la humedad existente en su estructura. Más adelante se presenta el espectro infrarrojo de la PANI ES después de ser purificada con una solución 1 M de Hidróxido de amonio durante 3 horas.

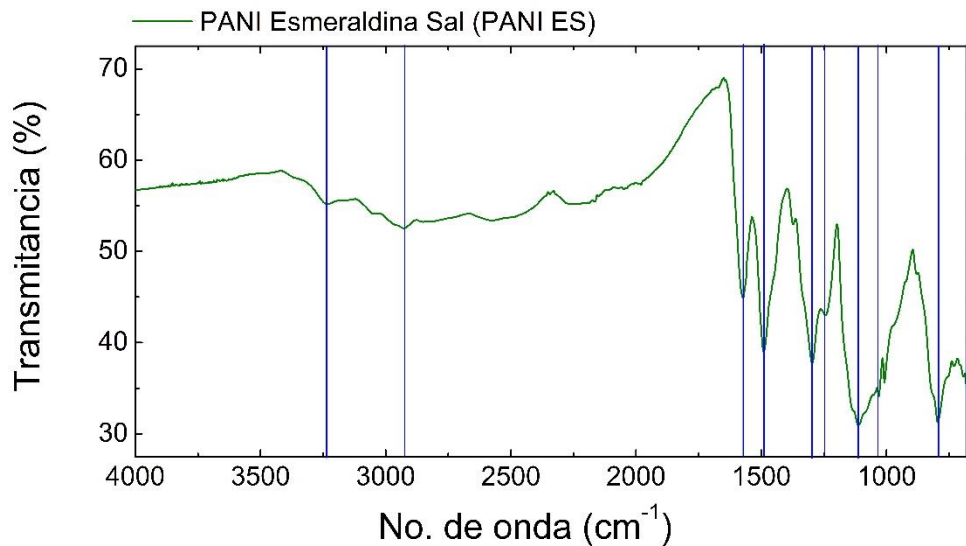


Figura 56. Espectro de FTIR de polianilina esmeraldina dopada con ácido toluensulfónico.

Analizando el espectro de FTIR de PANI esmeraldina dopada con ATS pueden asignarse las frecuencias características de polianilina en las pruebas de infrarrojo donde se hallaron once bandas las cuales indican la obtención del polímero intrínsecamente conductor en la fase esmeraldina.

Tabla 5. Números de onda y grupos funcionales presentes en la PANI esmeraldina dopada con Ácido toluensulfónico.

Número de onda	Grupo funcional	Características
3241	H-N	Amina secundaria [2]
2926	C-H	Elongación de enlace
1573	C=C	Anillos quinoide [7]
1491	C=C	Anillos bencenoide [2]
1297	C-N	Amina secundaria [2]
1243	C-N <sup>+</sup>	Amina polarón [7]
1110	Q-NH <sup>+</sup> -B	Grupo imina [7]
1031	S-O	Grupo sulfónico [7]
796	C-H	Sustitución 1,4 [76]
679	S-O	Grupo sulfónico [2]

La banda ubicada a 3241 cm<sup>-1</sup> pertenece a la elongación del enlace H-N y se confirma la presencia de una amina secundaria característica de la cadena polimérica. La banda en 2926 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo vibracional del enlace C-H. Las señales que se aprecian en las frecuencias 1573 cm<sup>-1</sup> y 1491 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de los grupos C=C de los anillos quinoide y

bencenoide respectivamente. Esto confirma la presencia de la fase esmeraldina en el material obtenido.

La señal localizada a  $1297\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al modo vibracional del enlace C-N esto confirma la presencia de una amina secundaria en el polímero. En la región de  $1243\text{ cm}^{-1}$  se logra observar una señal que corresponde al modo de vibración en el enlace que posee un polarón en la cadena, en este lugar se lleva a cabo el dopado del material con ATS y el enlace representativo es el de C-N<sup>+</sup>. El modo vibracional anterior confirma la presencia de polarones en la cadena. El espectro también permite observar una banda ubicada en  $1110\text{ cm}^{-1}$  la cual se le asigna a las vibraciones existentes entre el grupo imina y los anillos quinoide y bencenoide, Q-NH<sup>+</sup>-B.

Las señales localizadas en  $1031$  y  $679\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas al modo vibracional del enlace entre un oxígeno y un azufre del ácido dopante, ATS. Este modo vibracional, S-O confirma la presencia del agente dopante en la cadena polimérica.

La señal ubicada en  $796\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la elongación del enlace entre los átomos de hidrógeno en los anillos bencenoide y quinoide que forman la estructura molecular de la cadena polimérica, el modo vibracional del enlace C-H es fuera del plano [2, 7, 76].

En el siguiente espectro infrarrojo realizado sobre una muestra de PANI ES depositada sobre un sustrato de vidrio se observan algunas de las bandas características de la PANI ES debido a que la técnica empleada de ATR utiliza una punta de diamante y el sustrato de vidrio no es transparente en regiones del infrarrojo medio ( $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ ).



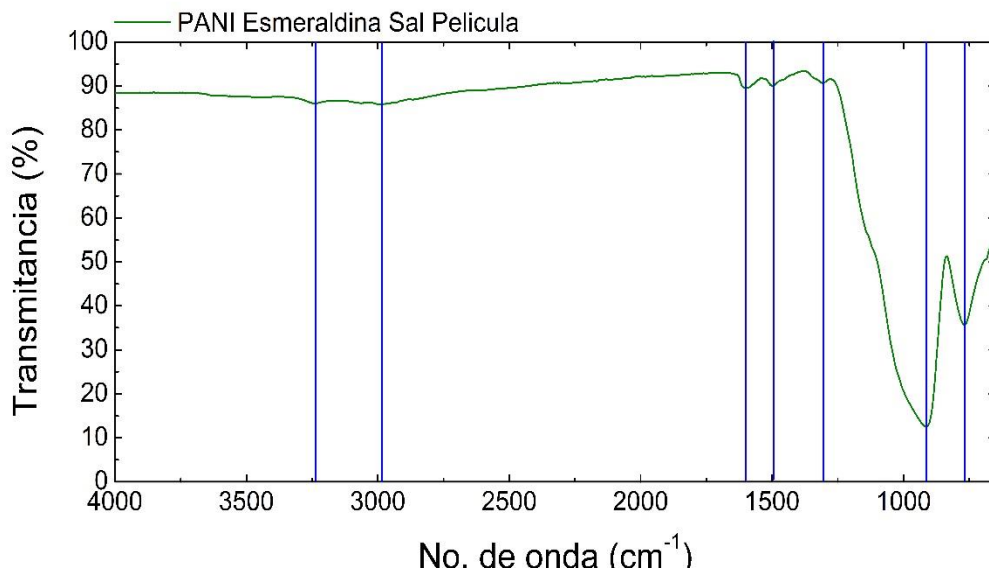


Figura 57. Espectro infrarrojo de una película delgada de PANI ES sobre un sustrato de vidrio usando la técnica de ATR.

En el espectro infrarrojo de la película de PANI ES se aprecia un gran porcentaje de transmitancia en un rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  debido a la mínima cantidad de muestra que se encontraba en contacto con la punta diamante del equipo de IR. A pesar de eso, se distinguen una banda a  $3241\text{ cm}^{-1}$  que se le atribuye a la elongación del enlace H-N característico de las aminas secundarias. A  $2989\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una segunda banda correspondiente al modo vibracional del enlace C-H en los anillos de la cadena polimérica.

Tabla 6 Números de onda y grupos funcionales correspondiente a la PANI ES en forma de película delgada y depositada en sustrato de vidrio.

Número de onda	Grupo funcional	Características
3241	H-N	Amina secundaria [2]
2989	C-H	Elongación de enlace
1595	C=C	Anillos quinoide [7]
1497	C=C	Anillos bencenoide [2]
1308	C-N	Amina secundaria [2]
914	O-Si-O	Sustrato de vidrio
768	Si-O	Sustrato de vidrio

En  $1595\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda correspondiente al modo vibracional de elongación del enlace C=C en los anillos quinoide, mientras que en  $1497\text{ cm}^{-1}$  se puede observar una banda que se le asigna a las vibraciones del enlace C=c en los

anillos bencenoide de la polianilina. La presencia de estas dos bandas confirma la formación de polianilina en fase esmeraldina sobre el sustrato de vidrio.

En  $1308\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda que le corresponde al modo vibracional del enlace C-N en la cadena polimérica, característica de las aminas secundarias.

La gran banda que se encuentra en  $914\text{ cm}^{-1}$  y  $768\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo vibracional del enlace O-Si-O del sustrato de vidrio, que absorbe en esta región del espectro y evita la detección de bandas características del material.

El siguiente espectro IR corresponde a la PANI esmeraldina base en forma de polvo utilizando la técnica de ATR con punta de diamante.

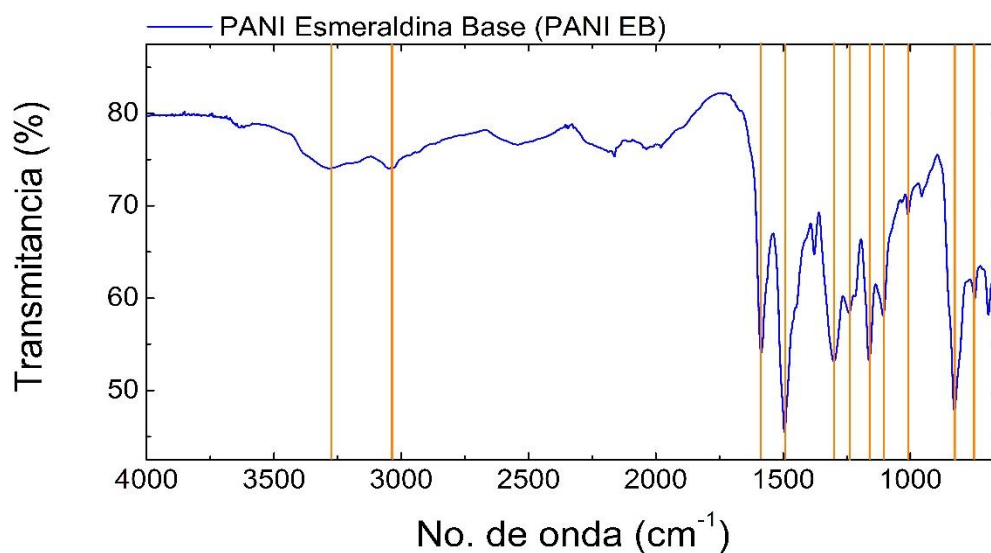


Figura 58. Espectro FTIR de Polianilina Esmeraldina base (PANI EB).

Luego de pasar por un proceso de purificación con una solución de Hidróxido de amonio, la PANI ES se convirtió en PANI EB. Los modos vibracionales son casi los mismos en ambas fases, solamente que en la PANI EB no existe la presencia del agente dopante ATS. En el espectro de infrarrojo de la PANI EB se pueden apreciar las bandas de transmitancia correspondientes a las vibraciones de los enlaces característicos. En la frecuencia de  $3282\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda correspondiente al modo vibracional de elongación en el enlace N-H. Mientras que en  $3049\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que corresponde a la elongación del doble enlace existente entre átomos de carbono en los anillos de la estructura polimérica. Las bandas localizadas a  $1586\text{ cm}^{-1}$  y  $1495\text{ cm}^{-1}$  se les atribuyen a los modos vibracionales del enlace C=C en los anillos quinoide y bencenoide respectivamente.

Tabla 7. Números de onda y grupos funcionales presentes en la PANI esmeraldina base

Número de onda	Grupo funcional	Características
3282	N-H	Elongación simétrica [83, 84]
3049	C=C-H	Elongación en anillos [84]
1586	C=C	Elongación quinoide [84]
1495	C=C	Elongación bencenoide [84]
1301	C-N	Amina secundaria [83]
1241	C-C	Flexión [83]
1163	N=Q=N	Vibración [83]
1107	C-C	Elongación
1010	C-H	Vibración dentro del plano [83]
827	C-H	Fuera del plano
748	N-H	Fuera del plano [83]

En la región de  $1301\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda que le corresponde al modo vibracional del enlace C-N característico de las aminas secundarias. A  $1241\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda que le corresponde a la flexión del enlace C-C respecto a un tercer átomo de carbono en los anillos aromáticos, mientras que a  $1107\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda correspondiente a la elongación de esos enlaces.

En  $1010\text{ cm}^{-1}$  y  $827\text{ cm}^{-1}$  se aprecian dos bandas correspondientes a la vibración dentro del plano y fuera del plano respectivamente para el enlace C-H. Finalmente a  $748\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda correspondiente a la vibración fuera del plano para el enlace N-H [83].

En el espectro infrarrojo de PANI EB se puede observar que las bandas en  $1031\text{ cm}^{-1}$  y  $679\text{ cm}^{-1}$  desaparecen, con esto se confirma que no existen grupos sulfónico del agente dopante ATS y que el proceso de purificación ha sido llevado a cabo exitosamente. En ambos espectros, PANI ES y PANI EB, se pueden apreciar las bandas correspondientes a la elongación del enlace C=C en las frecuencias  $1573\text{ cm}^{-1}$  - $1586\text{ cm}^{-1}$  y  $1491\text{ cm}^{-1}$  - $1495\text{ cm}^{-1}$  para anillos quinoide y bencenoide respectivamente. De lo anterior se puede comprobar que la fase esmeraldina permanece en la estructura del polímero y que el tratamiento con una solución 1M de Hidróxido de amonio solamente retiró los protones de la PANI ES.

### 5.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

Los siguientes espectros de UV-Vis corresponden a muestras de PANI ES en forma de película depositada sobre un sustrato de vidrio y en forma de polvo. Más adelante

se presentan los espectros del polvo de PANI ES en solventes como *N,N*-Dimetilformamida y etanol.

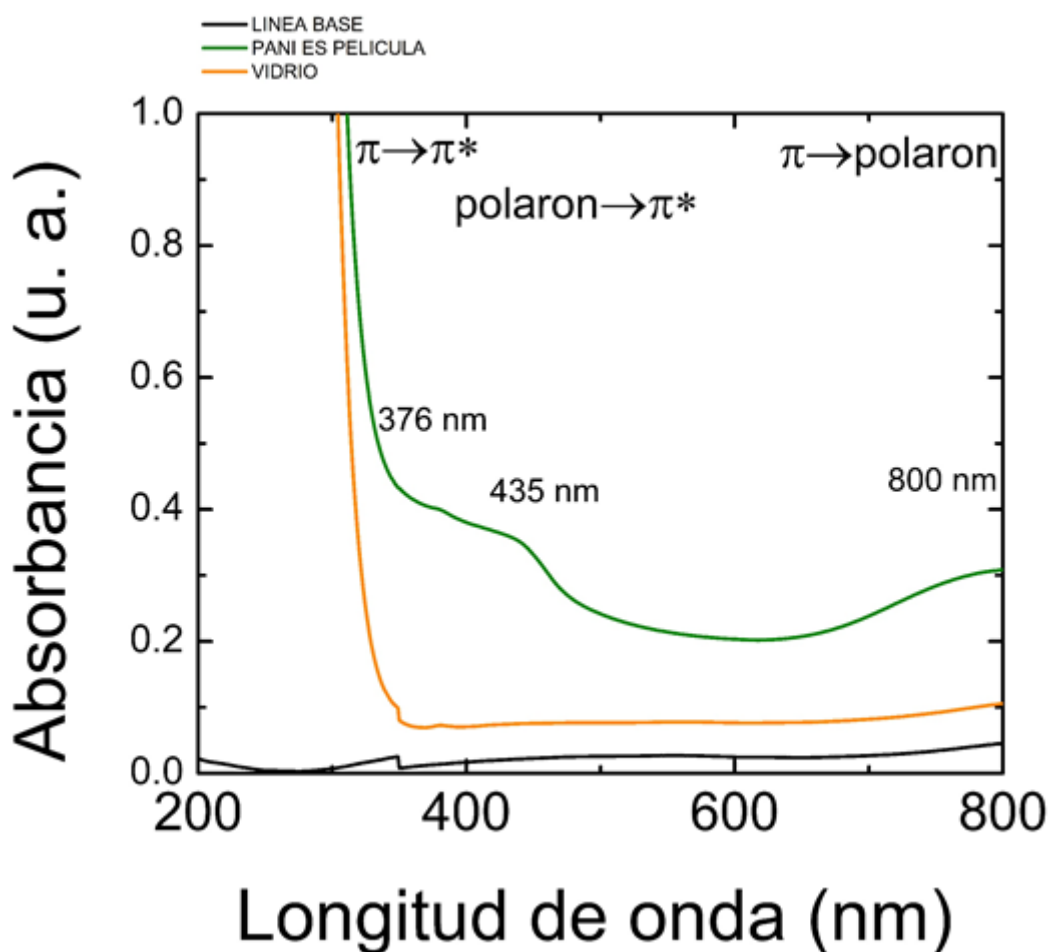


Figura 59. Espectro UV-Vis de PANI ES dopada con ATS analizada en forma de película sobre un sustrato de vidrio.

En el espectro de PANI ES en forma de película se aprecian tres bandas características del material, las cuales corresponden a los tres tipos de transiciones electrónicas presentes cuando una radiación en el rango de 200 a 800 nm incide sobre la muestra.

La primera banda aparece a 376 nm y se le atribuye a la transición del tipo HOMO-LUMO del polímero, es decir, esta transición ocurre cuando un electrón en la banda de valencia absorbe energía suficiente para alcanzar un nivel energético en la banda de conducción. Esta transición electrónica es del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y ocurre en los enlaces  $\pi$  de los dobles enlaces entre átomos de carbono.

La segunda banda se ubica en 435 nm y es asignada a la transición *polarón*  $\rightarrow \pi^*$ , es decir el dopado del polímero con ATS provoca una formación de una banda tipo polarón entre el HOMO y el LUMO, denominada banda polarón. Cuando el material absorbe energía cuya longitud de onda se encuentra alrededor de 435 nm existen transiciones electrónicas de la banda polarón a la banda de conducción.

La tercera banda se localiza en 800 nm y corresponde a la transición electrónica del tipo  $\pi \rightarrow \textit{polarón}$ , cuando un electrón absorbe radiación con longitud de onda entre 800 nm se lleva a cabo una transición de la banda de valencia a la banda polarón.

De esa manera se asegura que la fase de polianilina sintetizada y depositada en el sustrato de vidrio fue la esmeraldina en forma de sal, la única fase conductora, por lo tanto fue posible utilizar esa muestra para mediciones de resistencia eléctrica y posteriormente calcular la resistividad.

En el espectro infrarrojo de la película de PANI se observa una banda de transmitancia muy ancha debido a la absorción de energía por parte de los grupos Si-O del vidrio, en ese momento no fue posible asegurar la formación de PANI esmeraldina en forma de sal, porque no se aprecian las bandas atribuidas a los modos vibracionales de los grupos S-O del agente dopante. Sin embargo, en el análisis de UV-Vis de la película es posible apreciar que el material se encuentra dopado.

El siguiente espectro corresponde a un análisis de UV-Vis de una muestra de PANI ES en forma de polvo que precipita cuando termina la reacción de polimerización en un rango de 200 a 800 nm. El experimento fue llevado a cabo por duplicado y se observaron tres bandas características del material además de señales de ruido alrededor de 380 nm, atribuida a un desajuste en el equipo por el cambio de lámparas en la fuente de luz.

Las señales que aparecen son tres y sus respectivas crestas se encuentran en 333 nm, 396 nm y 580 nm. La primera señal corresponde a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  que ocurre en los anillos bencenoide de la cadena polimérica en los enlaces C=C, la segunda señal se atribuye a la transición electrónica *polarón*  $\rightarrow \pi^*$  que aparece en los grupos imina (=N<sup>+</sup>-) dopados por ATS de los anillos quinoide y la tercera señal corresponde a la transición electrónica del tipo  $\pi \rightarrow \textit{polarón}$  que también se lleva a cabo en los grupos imina de la cadena polimérica.

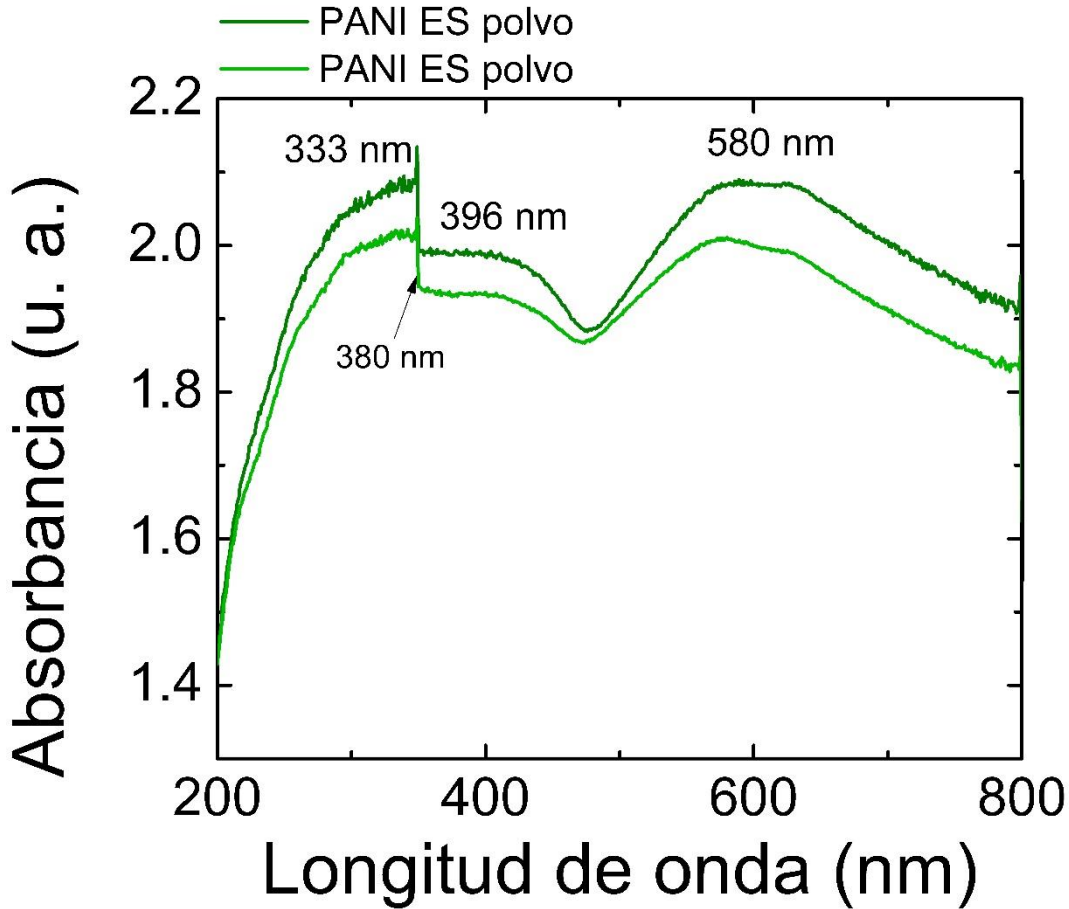


Figura 60. Espectro UV-Vis de una muestra de PANI ES en polvo.

Aunque se aprecian tres señales en el espectro, no es posible asegurar que la primera señal no sea producto de las interferencias causadas por un desajuste del equipo. Debido a esa interferencia fue necesario analizar la muestra dispersa en un solvente a concentraciones bajas para evitar señales de ruido y apreciar las tres bandas características de material.

El siguiente espectro de UV-Vis corresponde al análisis de la PANI es en forma de polvo pero disperso en un solvente como etanol cada vez más diluida. En el espectro se observan las señales características de la polianilina en su fase de esmeraldina sal, las señales se localizan en 359-360 nm, 437-445 nm y 821-861 nm respectivamente.

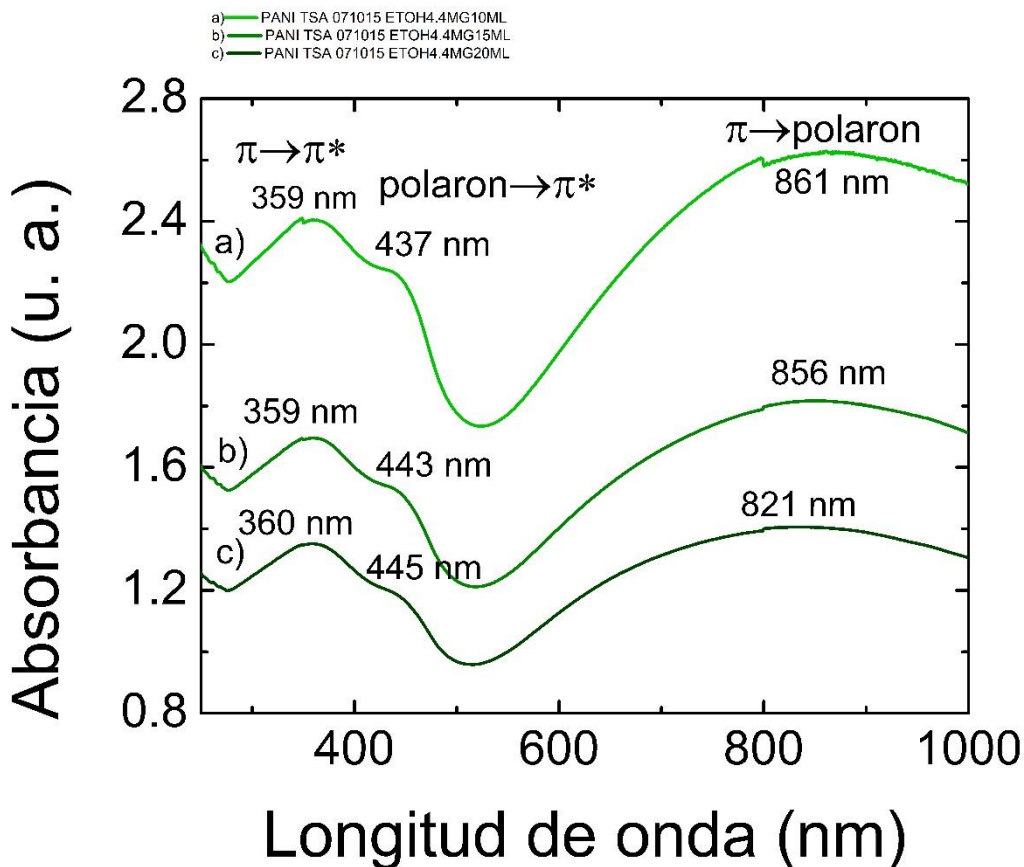


Figura 61. PANI ES dispersa en 5, 10 y 15 mL de etanol.

La señal que se aprecia en el intervalo de 359-360 en los espectros a), b) y c) corresponden a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos bencenoide y quinoide, es decir, esta transición se lleva a cabo en los dobles enlaces carbono-carbono, específicamente en los orbitales enlazantes  $\pi$  y los orbitales antienlace  $\pi^*$ .

La señal que aparece en el rango 437-445 se atribuye a la transición electrónica de protonación de la cadena, polarón  $\rightarrow \pi^*$ , es decir desde la banda de estados de carga deslocalizados en los grupos imina ( $=N^+$ ) que han sido dopados con ATS hasta la banda de conducción. Los grupos imina dopados son los responsables de la formación de la banda polarón al poseer un par de electrones libres que sirven como centros nucleófilos.

La tercera señal es la más amplia de todas y su máximo de absorbancia se ubica entre 821-861 nm, el ancho de esa banda se encuentra en un intervalo de 600-1000 nm. Esta señal corresponde a la transición electrónica que se origina en los orbitales  $\pi$  hasta la banda polarón.

De los espectros a), b) y c) se puede observar que existe un desplazamiento de las señales conforme la muestra es diluida en cantidades mayores de etanol. Lo anterior se atribuye a la existencia de un proceso de desprotonación de la muestra por la interacción entre un solvente débilmente básico como el etanol, su pKa equivale a 15.9, y los grupos dopantes de la polianilina.

La señal correspondiente a la transición polarón  $\rightarrow \pi^*$ , se desplaza hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta la concentración de etanol y visiblemente en disminuye su absorbancia. La razón por la cual comienza a desaparecer la banda es por la desprotonación de los grupos imina debido a la interacción entre los grupos hidronio, que se encuentran en esos grupos, y los pares electrónicos libres del etanol.

De esa manera se tiene que la interacción de la PANI ES con etanol tiende a quitar las impurezas del polímero pero no logra cambiarlo a la forma esmeraldina base (PANI EB) debido al bajo carácter básico del etanol.

En el espectro existe un desplazamiento de la cresta de la banda correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow$  polarón hacia longitudes de onda más grandes cuando la PANI ES es dispersa en etanol. Lo anterior se atribuye a un efecto de solvatación entre el solvente y los electrones libres de los grupos amina.

El siguiente espectro corresponde a la disolución de PANI ES dopada con ATS en un solvente de carácter básico como la *N,N* Dimetilformamida (DMF), fueron disueltos 2.2 mg de polímero en 10 mL de DMF.

Se aprecia la formación de únicamente dos bandas, en lugar de las tres que son características de la polianilina esmeraldina cuando está dopada. La desaparición de las bandas cuyos máximos se encontraban en 437-445 nm y 821-861 nm se atribuyen a que no existen impurezas en la PANI ES, lo que conduce a la formación de PANI EB. Las bandas apreciadas en el espectro cuyas crestas se localizan en 328 nm y 629 nm son características de la PANI esmeraldina en forma de base (PANI EB).

La primera señal cuyo máximo se localiza en 328 nm corresponde a la transición electrónica de los orbitales  $\pi$  a  $\pi^*$  correspondiente a los enlaces dobles entre átomos de carbono en los anillos bencenoide.

La segunda señal se localiza en 629 nm y se atribuye a la transición electrónica de  $n \rightarrow \pi^*$ , es decir, esta transición tiene lugar en los pares electrónicos libres existentes en el grupo amino (-NH-) de la cadena polimérica.

La inexistencia de la banda polarón en la PANI EB hace de este material un conductor pobre, pues no existen niveles energéticos entre el HOMO y LUMO que permitan llevar a cabo transiciones electrónicas cuando son excitados con radiación cuya longitud de onda se encuentra en el espectro visible.



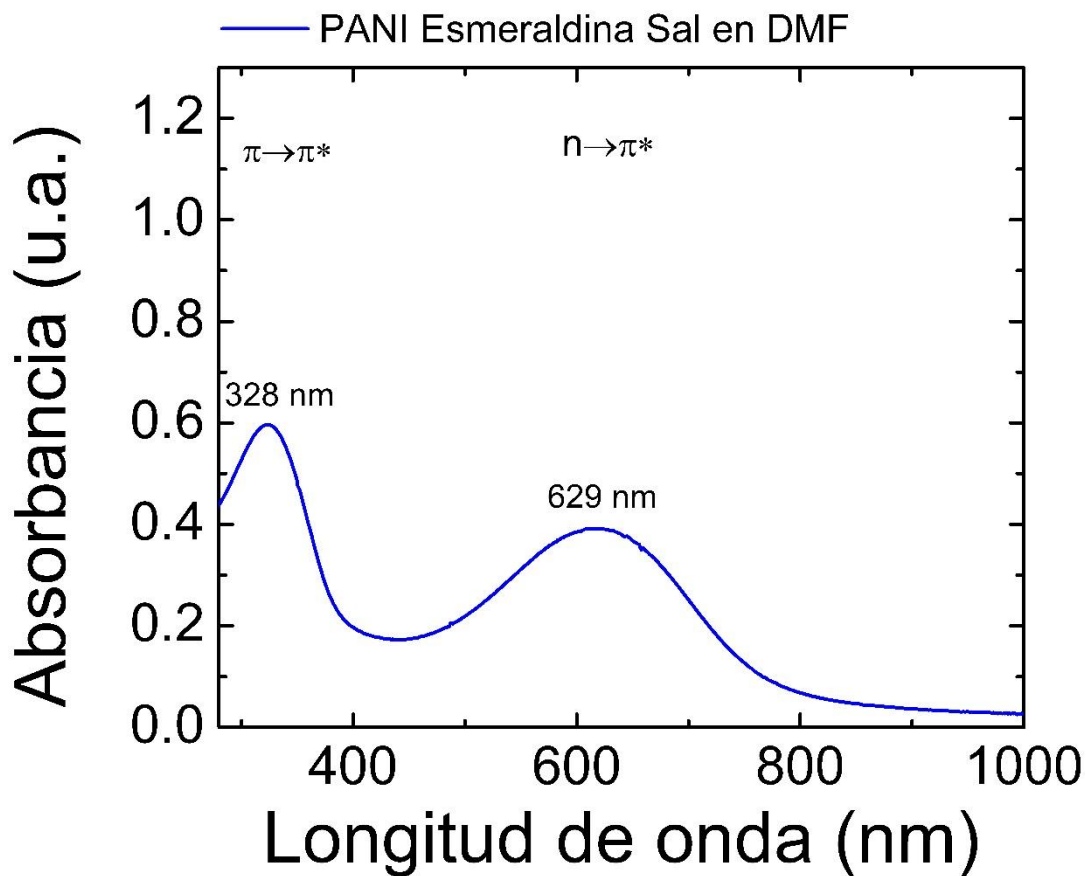


Figura 62. PANI ES disuelta en 10 mL de DMF.

El último espectro UV-Vis corresponde al de la PANI EB en forma de polvo obtenida luego de tratar PANI ES con una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se observan dos señales características de la PANI EB lo que confirma que la purificación del polímero se llevó a cabo exitosamente.

La primer señal aparece con un máximo a 265 nm y corresponde a la transición electrónica de  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos bencenoide y quinoide de la cadena polimérica. Mientras que la cresta de la segunda banda se encuentra a 474 nm y corresponde a la transición electrónica de  $n \rightarrow \pi^*$  en los grupos amina.

Las señales en el espectro no aparecen desplazadas hacia el rojo porque no hay un solvente que interaccione con los pares electrónicos libres y disminuya la energía del orbital  $n$ . En el espectro de PANI EB en DMF las bandas aparecen desplazadas hacia la región del infrarrojo por el efecto hipsocrómico que surge por la formación de enlaces hidrógeno entre los protones del DMF y los electrones libres de la PANI en el grupo amina.

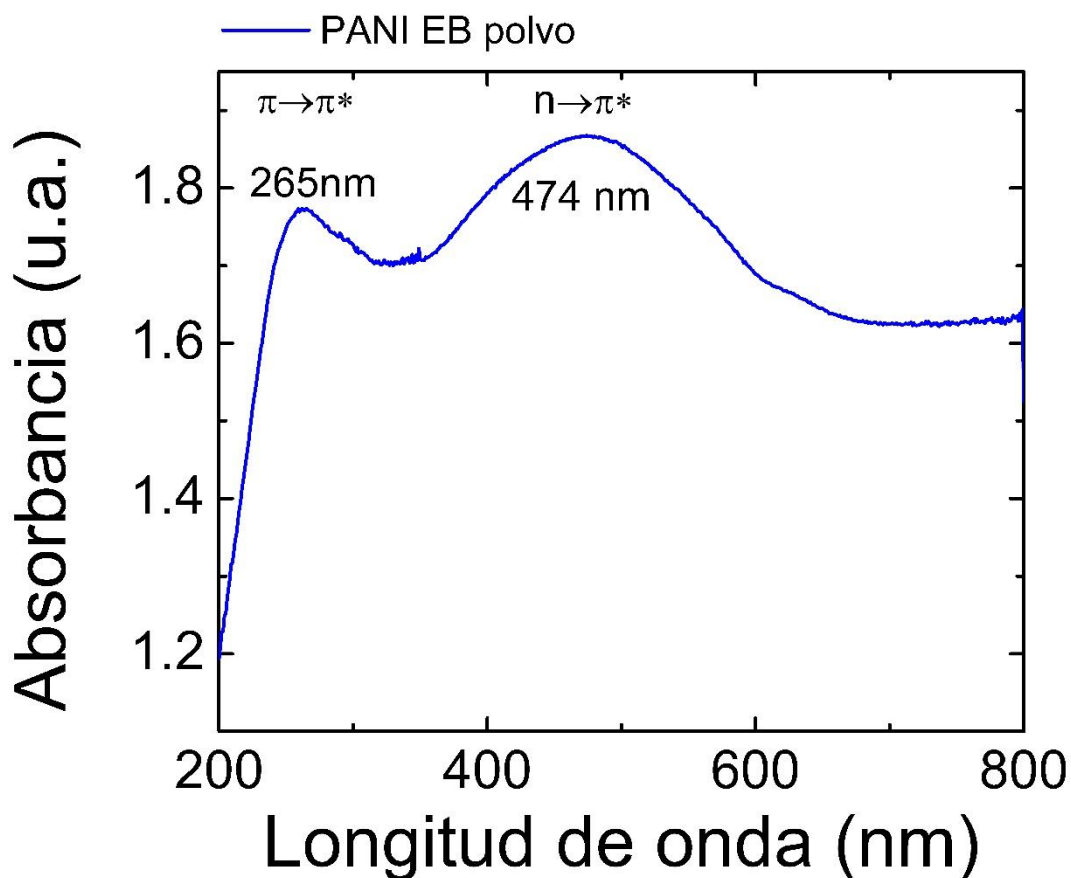


Figura 63. Espectro UV-Vis de una muestra de PANI EB en forma de polvo.

#### 5.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Con un microscopio de fuerza atómica, Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments – Bruker, se observó la topografía de una muestra de PANI ES depositada en un sustrato de vidrio, de esa manera, fue posible estimar el espesor de la película para posteriormente utilizar ese parámetro en el cálculo de la resistividad eléctrica.

Una región de barrido de 30 x 30  $\mu\text{m}$  de una muestra de PANI ES depositada sobre un sustrato de vidrio, se puede observar en la siguiente imagen, en la cual se puede apreciar la rugosidad de la película. La región del barrido involucra el límite de la película y la superficie del sustrato, es decir el barrido se hizo sobre el escalón.

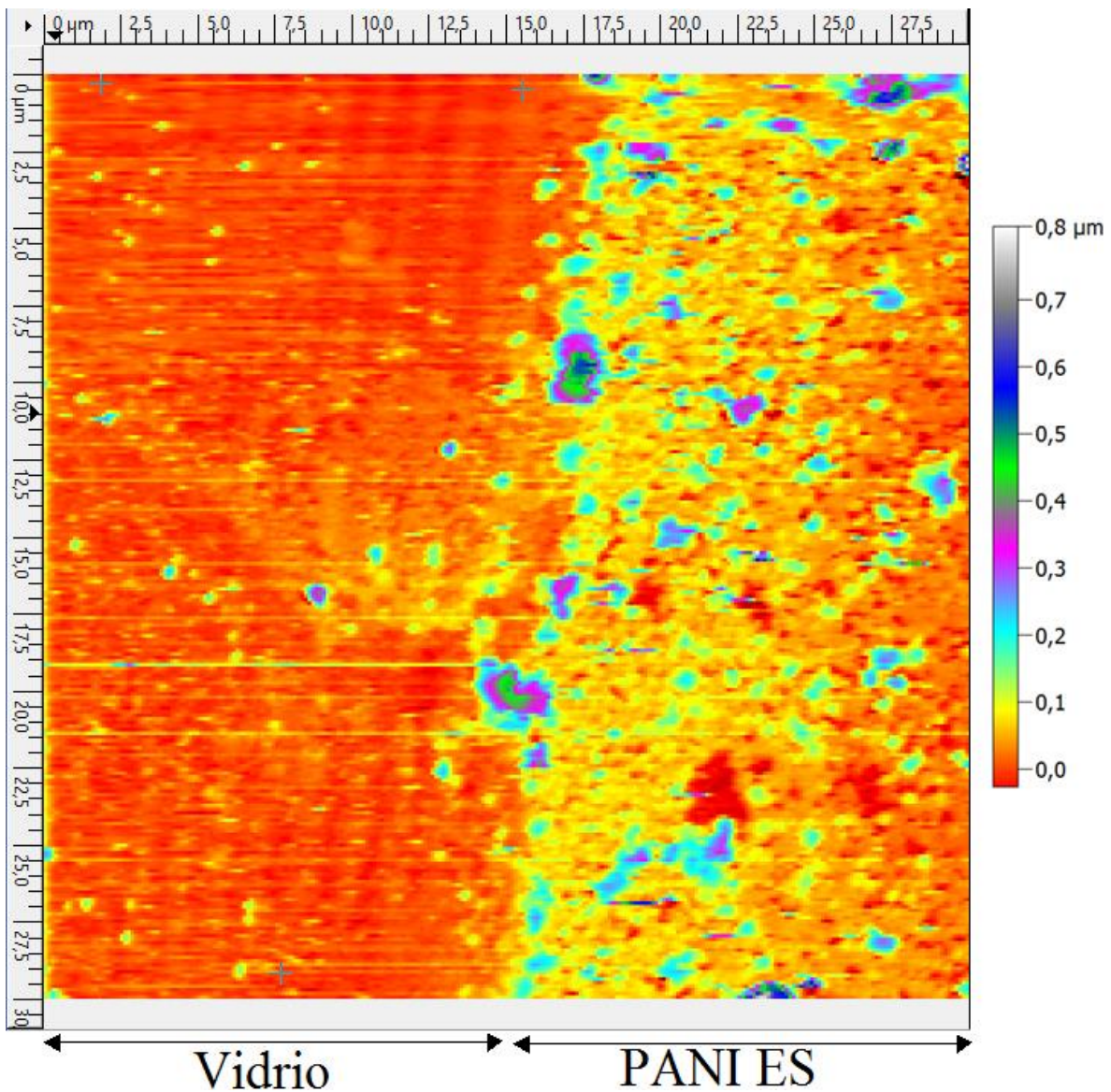


Figura 64. Imagen AFM de la región de barrido de la película y el vidrio, el límite entre esas dos fases corresponde al escalón.

La imagen de AFM permite apreciar la deposición del material polimérico de forma irregular sobre el sustrato de vidrio (en color naranja), también permite apreciar la formación de cúmulos de PANI ES en algunas regiones los cuales pueden alcanzar más de 100 nm de altura, pero la mayor parte de la película no rebasa los 80 nm en promedio.

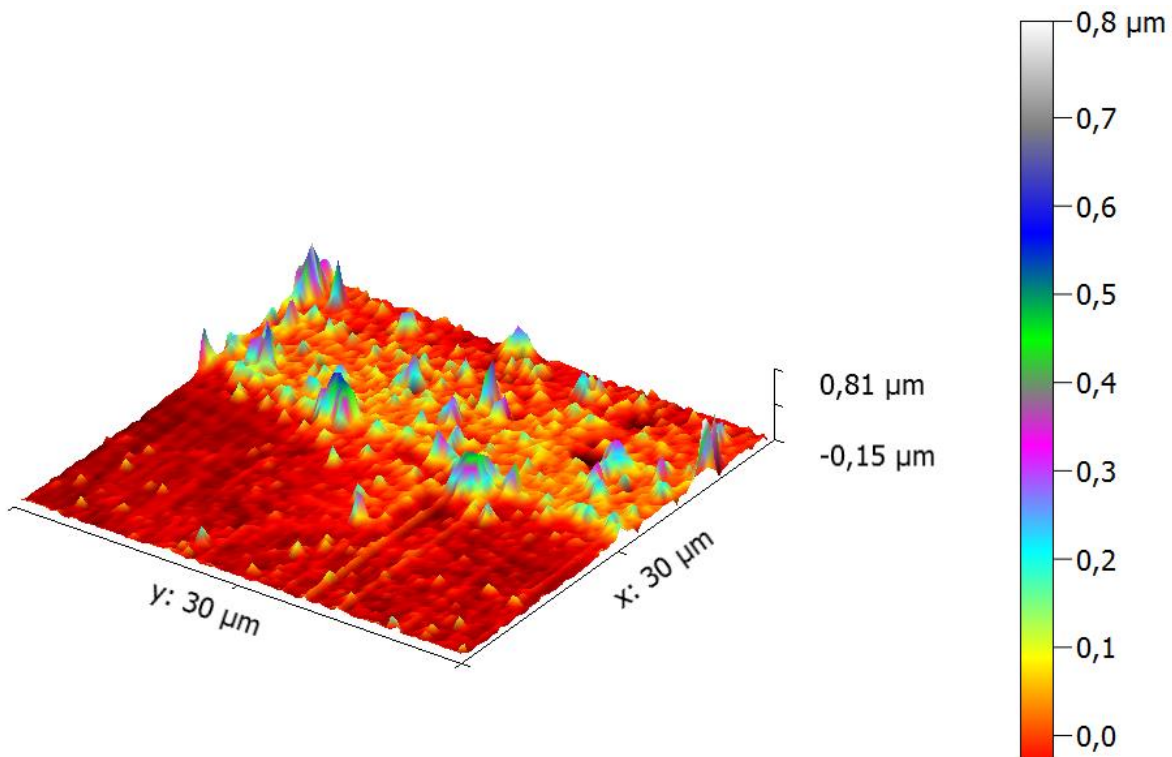


Figura 65. Micrografía de fuerza atómica para un escalón de PANI ES sobre un sustrato de vidrio.

En la imagen de AFM se puede observar que la mayor parte de la película tiene una altura aproximada entre 0 y 100 nm (color amarillo). En las partes donde se aprecian elevaciones de hasta 600 nm (color azul marino) se presume que el proceso de polimerización ha sido favorecido y esas regiones han funcionado como centros de reacción, esto confirma que la polimerización se lleva cabo de manera no uniforme en todo el sustrato. También es posible observar que en la región del vidrio (color naranja) existen algunas pequeñas deposiciones de PANI ES que superan los 200 nm, esto es debido a que la remoción del polímero con ácido no fue completa, pero esas regiones no interfieren en las mediciones puesto que los perfiles empleados no toman en cuenta los datos de estas alturas.

Después de obtener 29 perfiles sobre la superficie de la película se pudieron obtener coordenadas cartesianas de la altura de cada uno de ellos, de esa manera se determinó el valor promedio de cada escalón y por medio de métodos estadísticos se encontró el valor de la altura de la película.

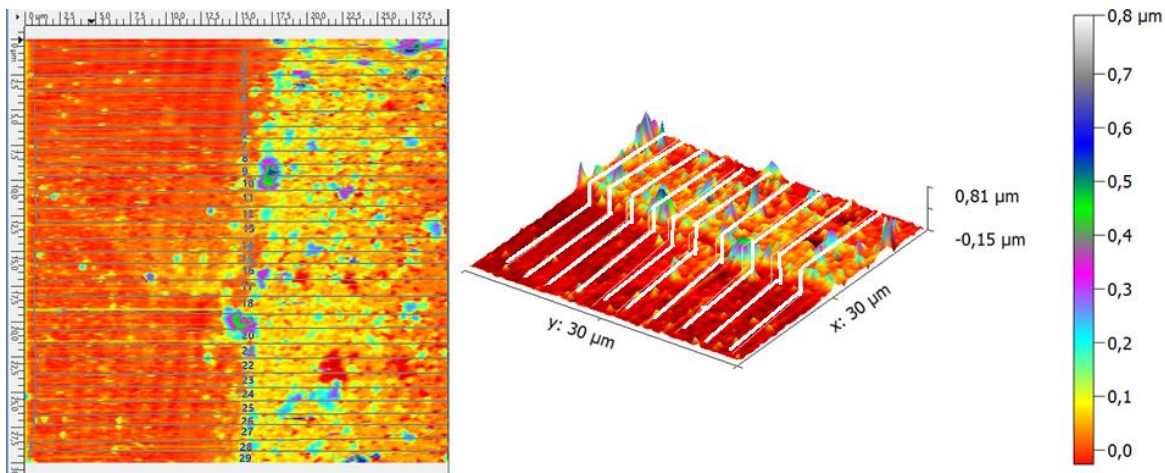


Figura 66. Trazo de 29 perfiles sobre la superficie de la película de PANI ES.

En la siguiente imagen se observa el primer perfil trazado sobre la muestra de polianilina, los cúmulos que aparecen esa región tienen una altura de hasta 250 nm pero la mayor parte del escalón no rebasa los 100 nm de altura.

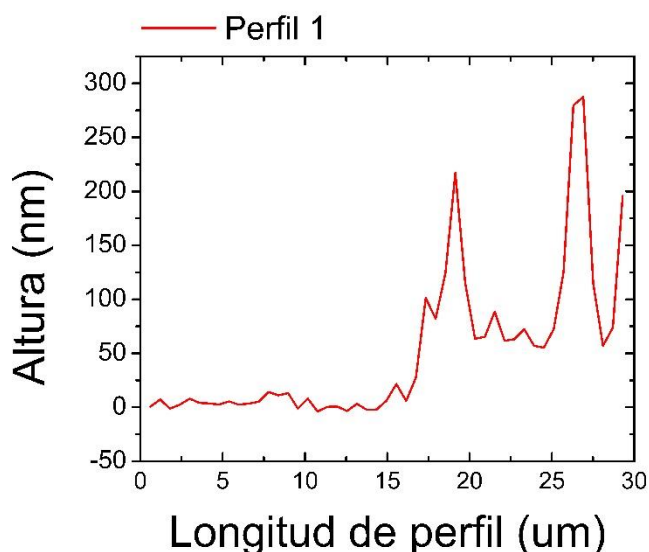


Figura 67. Perfil de altura de la película de PANI ES en las coordenadas P1 (5,10) y P2 (5,29).

Los 29 perfiles fueron separados por 1 micrómetro y dispuestos de manera paralela, todos los perfiles son de la misma longitud. En la siguiente tabla se muestran las coordenadas de cada perfil y la altura promedio respectiva.



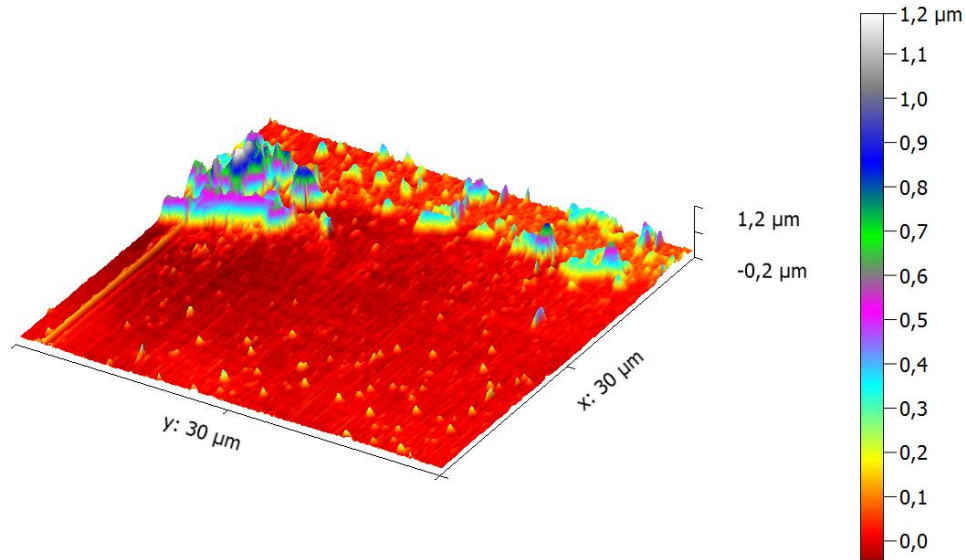


Figura 68. Micrografía AFM de un segundo escalón.

Una segunda micrografía de AFM en otra muestra permite apreciar la misma uniformidad en la película, también se encuentran presentes aglomerados donde se llevó a cabo la polimerización con mayor facilidad y por ende estas regiones tienen alturas de aproximadamente  $0.9 \mu\text{m}$ . Sin embargo la mayor parte de la película posee una altura menor a  $100 \text{ nm}$ . El trazo de un perfil permite confirmar lo establecido anteriormente.

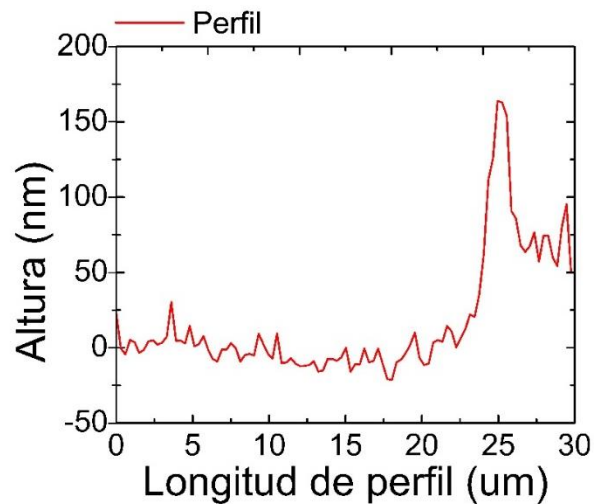


Figura 69. Perfil de altura de una segunda película de PANI ES en las coordenadas P1 (1, 17) y P2 (25.5, 17).

Tabla 8. Altura de cada perfil y sus respectivas coordenadas de posición.

Perfil	Altura (nm)	Coordenadas de perfil			
		P1		P2	
		X ( $\mu\text{m}$ )	Y( $\mu\text{m}$ )	X( $\mu\text{m}$ )	Y( $\mu\text{m}$ )
1	97.4	5	1	29.5	1
2	74.3	5	2	29.5	2
3	104.0	5	3	29.5	3
4	64.7	5	4	29.5	4
5	63.6	5	5	29.5	5
6	67.0	5	6	29.5	6
7	66.0	5	7	29.5	7
8	73.2	5	8	29.5	8
9	72.2	5	9	29.5	9
10	70.1	5	10	29.5	10
11	72.5	5	11	29.5	11
12	76.6	5	12	29.5	12
13	68.5	5	13	29.5	13
14	66.5	5	14	29.5	14
15	64.9	5	15	29.5	15
16	62.0	5	16	29.5	16
17	66.0	5	17	29.5	17
18	72.8	5	18	29.5	18
19	62.1	5	19	29.5	19
20	65.1	5	20	29.5	20
21	74.4	5	21	29.5	21
22	70.6	5	22	29.5	22
23	59.6	5	23	29.5	23
24	57.0	5	24	29.5	24
25	53.8	5	25	29.5	25
26	63.0	5	26	29.5	26
27	61.7	5	27	29.5	27
28	72.2	5	28	29.5	28
29	70.0	5	29	29.5	29

De la tabla anterior se puede observar que la mayoría de los perfiles no rebasan los 100 nm en altura promedio y que la película no tiene un espesor definido debido al crecimiento de cúmulos de PANI ES donde la reacción se llevó a cabo de manera favorecida. En las regiones de la muestra superiores, es decir en los primeros 5  $\mu\text{m}$  desde el borde, la altura es mayor a 100 nm puesto que en esta área existen cúmulos grandes de PANI ES que elevan la media de la altura, en regiones más centradas, es decir a los 15  $\mu\text{m}$ , el espesor de la película tiene forma de llano, es

decir el espesor de la película en esa área es muy parecido (60 nm aproximadamente); finalmente en las regiones inferiores, de 20 a 30  $\mu\text{m}$ , se aprecia una heterogeneidad en el espesor de la muestra (50 nm - 70 nm), lo que indica esa área es muy rugosa.

El valor promediado de todos los espesores que sirve como referencia para calcular resistividad en las pruebas de resistencia eléctrica es de 69 nm. Debido que solamente se hizo barrido sobre el escalón se asume que el espesor de la muestra es la misma pero existe una variación de  $\pm 10$  nm calculada estadísticamente.

## 5.5 Resistencia eléctrica

La resistividad de la polianilina es una variable muy relevante en el ámbito de desarrollo de materiales conductores, a pesar de que el valor de resistividad no es tan bajo como el de los metales la polianilina se considera un material semiconductor por el rango donde se encuentra su resistividad. Utilizando el método de dos puntas se encuentra la resistencia eléctrica de las películas de PANI ES depositadas sobre un sustrato de vidrio y mediante un cálculo algebraico es posible encontrar el valor de la resistividad.

Las pruebas de resistencia eléctrica se llevaron a cabo utilizando el método de dos puntas, por lo que se emplearon superficies lisas de PANI ES sobre sustratos de vidrio asegurándose de la buena preparación de contactos en los extremos de la muestra. Las mediciones se llevaron a cabo en ausencia de luz y con presencia de radiación UV-Vis.

Lo anterior se logró al cortar la película de PANI ES en varias secciones de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo con un espesor de  $69 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , calculado mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). Los contactos se prepararon manualmente con pintura de plata-tolueno de forma rectangular con una distancia de separación de 1.4 a 1.7 cm. La distancia entre contactos no fue idéntica por la preparación a mano pero no es un factor que afecte en los cálculos.





Figura 70. a) Película de PANI ES depositada sobre un sustrato de vidrio. b) Corte de muestras de 1 cm de ancho por 2.5 cm de largo y preparación de contactos con pintura de plata.

Enseguida se muestran los resultados de las pruebas de resistencia eléctrica y los de su resistividad eléctrica.

Tabla 9. Resultados de pruebas de resistencia eléctrica con espesor de  $69 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  en las películas.

Mediciones de resistividad mediante dos puntas 69 nm de espesor									
Resistencia		Espesor	Ancho	Área	Distancia contactos	Resistividad		Conductividad	
Sin luz	UV					Sin luz	UV	Sin luz	UV
( $\Omega$ )	( $\Omega$ )	(cm)	(cm)	( $\text{cm}^2$ )	(cm)	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	(S/cm)	(S/cm)
2.2E+08	4.0E+06	6.9E-06	1	6.9E-06	1.7	8.9E+02	1.6E+01	1.1E-03	6.2E-02
1.3E+10	1.6E+07	6.9E-06	1	6.9E-06	1.4	6.4E+04	7.9E+01	1.6E-05	1.3E-02
1.1E+10	5.0E+07	6.9E-06	1	6.9E-06	1.4	5.4E+04	2.5E+02	1.8E-05	4.1E-03
1.4E+10	1.6E+07	6.9E-06	1	6.9E-06	1.6	6.0E+04	6.9E+01	1.7E-05	1.4E-02
1.2E+10	1.4E+07	6.9E-06	1	6.9E-06	1.6	5.0E+04	6.0E+01	2.0E-05	1.7E-02
1.2E+10	1.1E+07	6.9E-06	1	6.9E-06	1.5	5.5E+04	5.1E+01	1.8E-05	2.0E-02
<b>Promedio</b>						<b>4.7E+04</b>	<b>8.7E+01</b>	<b>2.1E-05</b>	<b>1.2E-02</b>

Mediciones de resistividad mediante dos puntas 79 nm de espesor									
Resistencia		Espesor	Ancho	Área	Distancia contactos	Resistividad		Conductividad	
Sin luz	UV					Sin luz	UV	Sin luz	UV
( $\Omega$ )	( $\Omega$ )	(cm)	(cm)	( $\text{cm}^2$ )	(cm)	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	(S/cm)	(S/cm)
2.2E+08	4.0E+06	7.9E-06	1	7.9E-06	1.7	1.0E+03	1.9E+01	9.8E-04	5.4E-02
1.3E+10	1.6E+07	7.9E-06	1	7.9E-06	1.4	7.3E+04	9.0E+01	1.4E-05	1.1E-02
1.1E+10	5.0E+07	7.9E-06	1	7.9E-06	1.4	6.2E+04	2.8E+02	1.6E-05	3.5E-03
1.4E+10	1.6E+07	7.9E-06	1	7.9E-06	1.6	6.9E+04	7.9E+01	1.4E-05	1.3E-02
1.2E+10	1.4E+07	7.9E-06	1	7.9E-06	1.6	5.7E+04	6.9E+01	1.8E-05	1.4E-02
1.2E+10	1.1E+07	7.9E-06	1	7.9E-06	1.5	6.3E+04	5.8E+01	1.6E-05	1.7E-02
<b>Promedio</b>						<b>5.4E+04</b>	<b>1.0E+02</b>	<b>1.8E-05</b>	<b>1.0E-02</b>

Mediciones de resistividad mediante dos puntas 59 nm de espesor									
Resistencia		Espesor	Ancho	Área	Distancia contactos	Resistividad		Conductividad	
Sin luz	UV					Sin luz	UV	Sin luz	UV
( $\Omega$ )	( $\Omega$ )	(cm)	(cm)	( $\text{cm}^2$ )	(cm)	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	(S/cm)	(S/cm)
2.2E+08	4.0E+06	5.9E-06	1	5.9E-06	1.7	7.6E+02	1.4E+01	1.3E-03	7.2E-02
1.3E+10	1.6E+07	5.9E-06	1	5.9E-06	1.4	5.5E+04	6.7E+01	1.8E-05	1.5E-02
1.1E+10	5.0E+07	5.9E-06	1	5.9E-06	1.4	4.6E+04	2.1E+02	2.2E-05	4.7E-03
1.4E+10	1.6E+07	5.9E-06	1	5.9E-06	1.6	5.2E+04	5.9E+01	1.9E-05	1.7E-02
1.2E+10	1.4E+07	5.9E-06	1	5.9E-06	1.6	4.2E+04	5.2E+01	2.4E-05	1.9E-02
1.2E+10	1.1E+07	5.9E-06	1	5.9E-06	1.5	4.7E+04	4.3E+01	2.1E-05	2.3E-02
<b>Promedio</b>						<b>4.1E+04</b>	<b>7.4E+01</b>	<b>2.5E-05</b>	<b>1.3E-02</b>

Tabla 10. Resumen de resultados de resistencia eléctrica con espesor 69 nm  $\pm$  10 nm.

Espesor	Resistividad		Conductividad	
	Sin luz	UV	Sin luz	UV
(nm)	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	(S/cm)	(S/cm)
79	5.4E+04	1.0E+02	1.8E-05	1.0E-02
69	4.7E+04	8.7E+01	2.1E-05	1.2E-02
59	4.1E+04	7.4E+01	2.5E-05	1.3E-02

Se puede observar que las muestras tienen un valor de resistencia semejante, esto quiere decir que la deposición del material sobre el sustrato de vidrio es uniforme pues no existen variaciones considerables en la película. Lo anterior indica que aunque existan regiones de la muestra con cúmulos de PANI ES, con alturas mayores a 10 nm, en algunas regiones micrométricas de la película, no se aprecia un cambio significativo puesto que se encuentran en una menor proporción que el resto de la película.

Se observa que la primera muestra medida tiene una resistencia de 2 órdenes de magnitud menor que el resto, lo anterior es producto de la inadecuada preparación de contactos pues en el proceso una gota de pintura de plata-tolueno cayó entre los contactos sobre la superficie de la película.

Las demás muestras tienen un valor de resistencia parecido con un orden de magnitud de 10 y en promedio ese es el valor real de las mediciones para las muestras de PANI. El valor de la distancia entre contactos es distinto para cada muestra porque no se tiene un sistema automatizado de preparación de contactos por eso en cada cálculo de resistividad se emplea la distancia entre contactos de cada muestra.

La resistividad de las muestras varía considerablemente cuando son sometidas a radiaciones ultravioleta mientras se realiza las mediciones. Los resultados permiten concluir que la incidencia de radiación UV disminuye el valor de la resistividad de la PANI ES en 3 órdenes de magnitud, ya que para un espesor de película de 69 nm el valor de  $4.7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  se reduce a  $8.7 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Para las regiones donde el espesor de la película es menor al promedio, se observa la misma tendencia de reducción de la resistividad del material por 3 órdenes de magnitud. Y para las regiones más altas al promedio existe una variación de 2 órdenes de magnitud.

Sin embargo, en los valores de conductividad la variación es siempre la misma, es decir 3 órdenes de magnitud es el cambio existente cuando la muestra recibe un estímulo de luz ultravioleta.

El enunciado anterior confirma la hipótesis de que las mediciones de resistividad eléctrica son confiables mediante el método de dos puntas, ya que se conoce el valor real de la resistividad de las muestras sin recibir energía radiante que promueva transiciones electrónicas a la banda de conducción y el valor de la resistividad cuando la muestra es sometida a un proceso de incidencia de luz Ultravioleta.

Esto explica los diferentes valores reportados para la resistividad de la PANI ES, factores como la incidencia de luz visible, la presión de los contactos, la uniformidad de la muestra hacen de otros métodos de medición (cuatro puntas o Van der Pauw) técnicas que no establecen un valor adecuado que sea constante para este material.

El método de cuatro puntas es una buena técnica pero las películas se dañan al presionar con los contactos, además de la sombra que se proyecta por el puño del usuario cuando realiza la medición provoca una variación en el equipo de medición y no es posible determinar con precisión el valor de la resistividad.

El método de Van der Pauw no maltrata la integridad de la película pero la adherencia de los contactos al material polimérico es un factor importante que puede alterar las mediciones. Además, las mediciones pueden llevarse en ausencia de luz pero es necesario mover la muestra para cambiar el sentido del campo magnético, por lo que es necesario sacar la muestra de la cámara del equipo y en ese momento puede ocurrir una incidencia de luz visible proveniente del exterior.

La radiación ultravioleta promueve electrones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos bencenoide, cuyas bandas de esos niveles se pueden apreciar en los espectros de UV-Vis anteriormente presentados para la PANI ES. La transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  es la de mayor energía de las tres transiciones posibles en el material, es por eso que con luz visible no se lleva a cabo fácilmente.

La luz visible puede generar transiciones electrónicas del tipo polarón  $\rightarrow \pi^*$  y de esa manera disminuir la resistencia eléctrica cuando el material se somete a un campo

eléctrico. Cuando se priva de luz, la PANI ES queda limitada por las transiciones electrónicas polarón  $\rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow$  polarón que están en función del nivel de dopado del material.

Por ello se comprueba que las mediciones de resistencia eléctrica son confiables porque es posible determinar el valor sin necesidad de hacer traslados de la muestra, sin variar la presión que ejercen los contactos sobre la película, sin tener que maltratar la integridad del polímero y controlando la presencia de luz al momento de las mediciones.

## 5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de PANI ES en forma de polvo, fueron vistas por medio de un microscopio electrónico de barrido y se logró observar la morfología del material. Las micrografías del polvo muestran un material con estructura granular de formas irregulares y tamaños en el orden de micrómetros como se puede ver en las siguientes imágenes. La diferencia de tamaños en los aglomerados que se aprecian en las micrografías es producto del proceso de pulverizado.

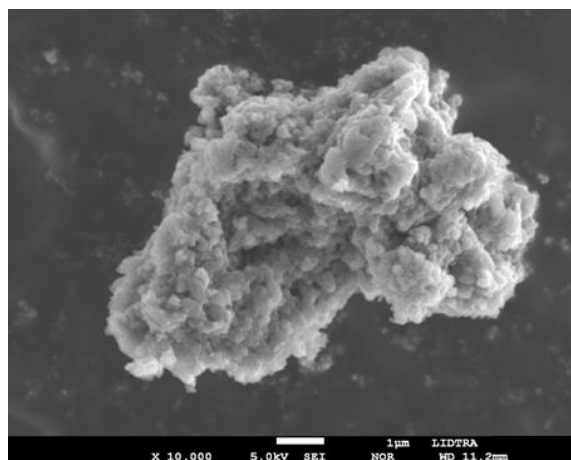


Figura 71. Micrografía SEM de una muestra de PANI ES después de ser colocada en una cinta carbón, a 10,000 X, 5 eV.

La morfología del material es producida por el acomodo de la cadena polimérica en forma no lineal gracias a la interacción entre cadenas adyacentes. El polvo de PANI ES observado es una aglomeración de cúmulos más pequeños del orden de micras que por acción de fuerzas electrostáticas se juntan con otros cúmulos.

La presencia de irregularidades micrométricas en la superficie de las partículas de PANI ES permite la adsorción de moléculas de agua que existen en el

medioambiente, esto se comprueba con el análisis de TGA cuyos resultados indican la pérdida de peso en un 10 % debido a la presencia de agua en el material.

Las irregularidades superficiales presentes en la PANI ES permiten utilizar este material como adsorbente o retenedor de compuestos o estructuras activas para su aplicación como sensores químicos, por ejemplo gases oxidantes.

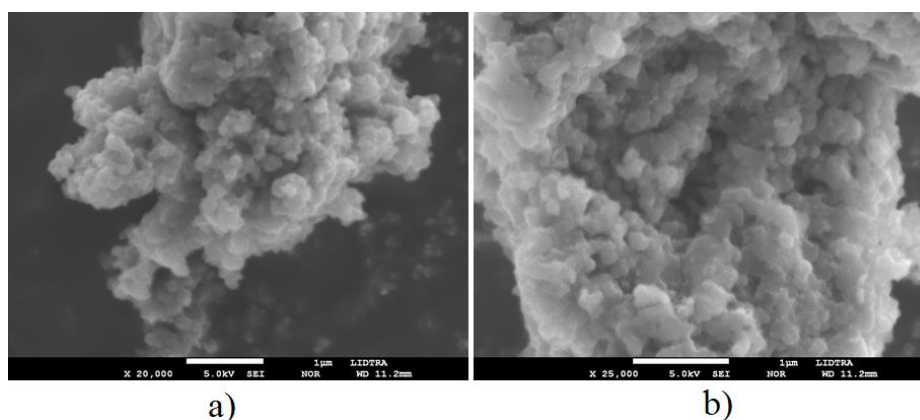


Figura 72. Micrografía SEM de las muestras poliméricas de PANI esmeraldina dopada con ATS. a) 20,000 X y b) 25,000 X, con 5 eV.

Las micrografías anteriores permiten observar que los aglomerados de PANI ES que conforman a los cúmulos grandes tienen un tamaño menor a un micrómetro y que tienen una forma irregular y no poseen un diámetro definido para el caso de las que parecen esferas.

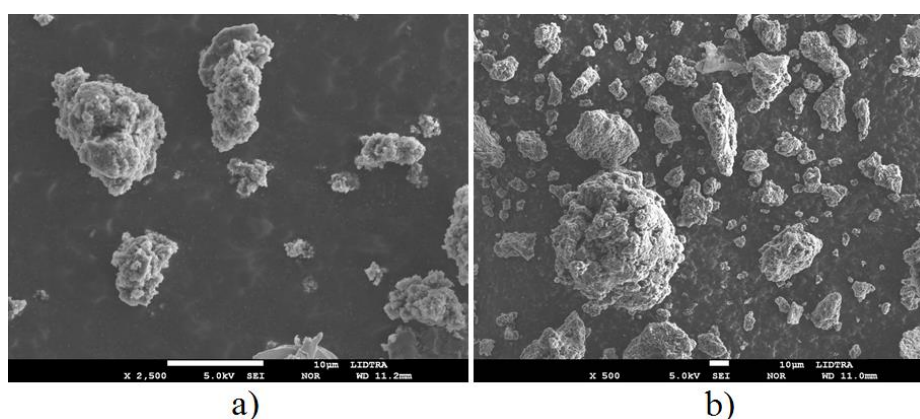


Figura 73. Micrografía SEM de aglomerados de PANI ES con diferentes tamaños. a) 2,500 X y b) 500 X.

Los aglomerados de PANI ES pueden alcanzar tamaños de 10 micrómetros como se aprecia en la imagen anterior, pero la interacción que une estas partículas es meramente electrostática y no es práctico elaborar pastillas con el polvo de PANI ES con la intención de determinar su resistividad eléctrica o para analizar mediante IR debido a la facilidad de fractura en esa morfología.

### 5.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

La siguiente imagen muestra un termograma de una muestra de PANI ES en forma de polvo bajo una atmósfera de aire con una tasa de calentamiento de 10°C/min utilizando platillos de platino.

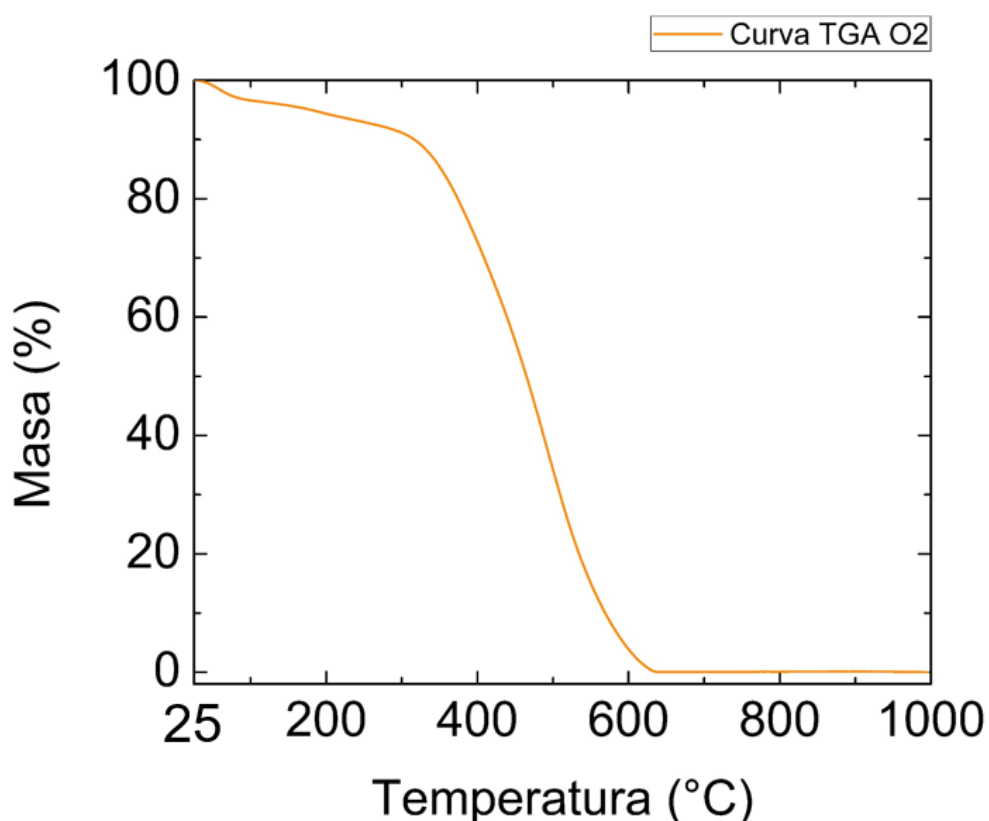


Figura 74. Termograma PANI ES en presencia de oxígeno.

Se observan tres decrementos en el porcentaje de masa de la muestra conforme aumenta la temperatura. El primer decremento de masa es de aproximadamente 4%, esta etapa comienza cuando la muestra alcanza una temperatura de 134°C y se le atribuye a la pérdida del agua adsorbida en los aglomerados de PANI ES.

El segundo decremento equivale al 5% aprox. de la masa de la muestra, se encuentra de 136°C a 300°C y se atribuye a una evaporación de los remanentes de solventes como *N, N*-dimetilformamida o monómeros de anilina. El tercer decremento importante ocurre cuando la muestra alcanzó una temperatura de 305°C ya que en este punto comenzó la degradación térmica del material. En el rango de 305 a 633°C el polímero perdió el 90% de su masa.

El polímero se degradó completamente antes de llegar a los 650°C al ser expuesto al oxígeno del aire.

Cuando el polímero fue expuesto a una atmósfera inerte como la del nitrógeno molecular, se observó que el material tiende a degradarse a temperaturas mayores que cuando es expuesto a oxígeno. El siguiente termograma indica la pérdida de masa de la PANI ES en una atmósfera inerte.

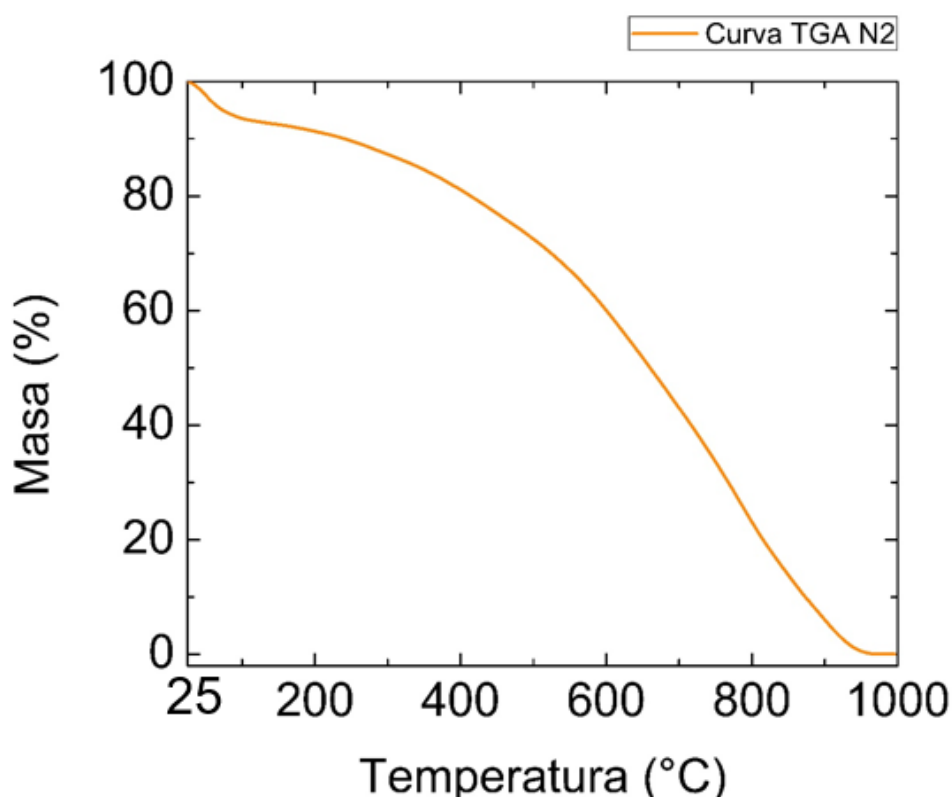


Figura 75. Curva TGA de PANI ES en atmósfera inerte.

Del mismo modo que con la atmósfera de aire, se lograron destacar tres decrementos de masa conforme el aumento de temperatura. El primer decremento es de 8% de masa y tiene lugar desde temperatura ambiente hasta 136°C,

correspondiente a la liberación de humedad del material. Después de ese decremento no se aprecia una pérdida de masa considerable hasta que la muestra alcanza los 160°C ya que en este punto los solventes empleados en la síntesis son evaporados. La degradación total del polímero comienza cuando el material alcanza una temperatura de 580°C y termina a los 953°C. Es evidente que el material presenta una alta resistencia a la degradación térmica.

Es evidente que en atmósfera de nitrógeno el polímero tiende a soportar mayores temperaturas ya que no existe un agente oxidante en el medio que contribuya con la degradación del material.

### 5.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la siguiente figura se muestra la curva DSC correspondiente a una muestra de PANI ES en forma de polvo.

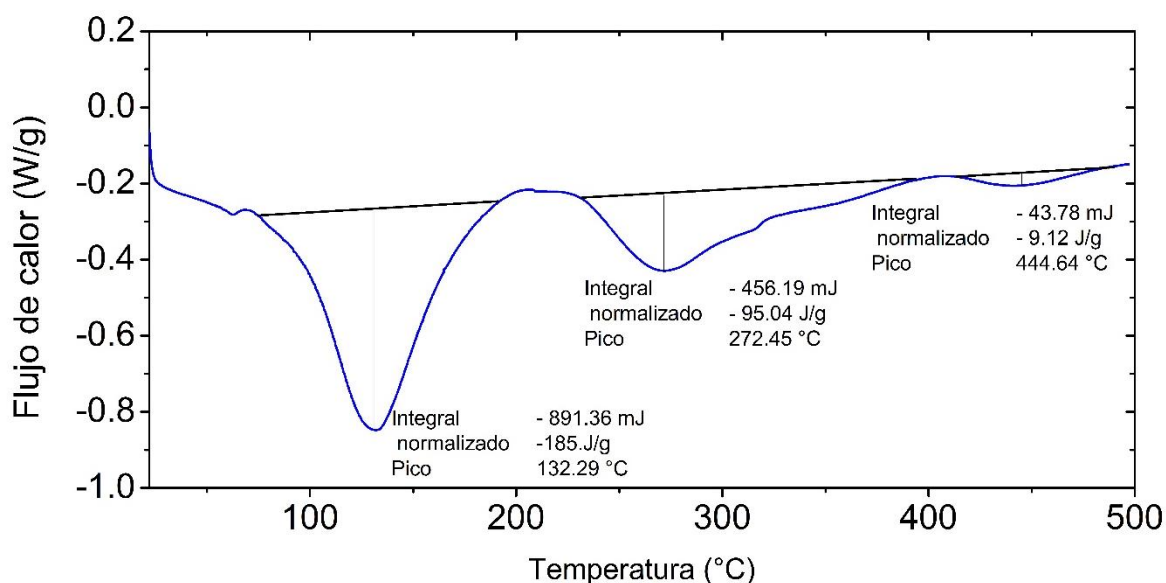


Figura 76. Curva DSC para una muestra de PANI ES polvo 4.8 mg con una tasa de calentamiento de 10°C/min. en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub>.

El termograma de DSC obtenido de la PANI ES dopada con TSA revela tres transiciones endotérmicas, la primera es de gran energía y se extiende desde los 71.2 °C hasta los 194.14 °C y se atribuye a la liberación y evaporación de las moléculas de agua adsorbida en la superficie de las partículas del polímero, esta transición endotérmica alcanza su máximo en 132.29 °C. Lo anterior se atribuye al carácter higroscópico de la PANI y concuerda con los resultados obtenidos en la termogravimetría en atmósfera inerte la cual revela que antes de los 150 °C de calentamiento el polímero presenta una pérdida de masa del 9 %. [79] Del mismo



modo, es posible apreciar otra transición endotérmica que aparece desde los 229.92 °C y termina en 399.6°C, esta transición se relaciona con la pérdida de dopante en la cadena polimérica debido al calor suministrado. La cresta del pico se encuentra en 272.45 °C. La última transición endotérmica es de menor amplitud y se atribuye al entrecruzamiento molecular de los grupos amina en los grupos quinoide de cadenas adyacentes, esta transición comienza a 412.31 °C y termina en 488.89 °C. Las cadenas poliméricas del material no se pueden mover fácilmente debido a las dobles ligaduras en los enlaces carbono de los anillos aromáticos, lo cual evita que sean flexibles y por eso se requieren temperaturas altas (444.64 °C) para apreciar cambios en el flujo de calor.

El termograma DSC no muestra picos exotérmicos que permitan obtener un calor de cristalización, por eso se confirma que el material es amorfo y los picos endotérmicos no corresponden a una fusión. Tampoco se observa una transición de segundo orden que permita identificar una temperatura de transición vítrea, esto se debe a que las cadenas poliméricas no tienen factibilidad para la movilidad molecular, ya que los anillos quinoide y bencenoide aportan rigidez a la molécula.

## 5.9 Difracción de rayos x (XRD)

La difracción de rayos X en un polímero intrínsecamente conductor sirve como herramienta de verificación de existencia de minúsculos dominios cristalinos. Los dominios cristalinos son regiones de ordenamiento donde las cadenas poliméricas tiene cierto arreglo periódico que permite el transporte de electrones más fácilmente que en regiones amorfas. El difractograma de la PANI ES dopada con Ácido toluensulfónico (ATS) se puede observar en la siguiente figura. Se puede deducir que el material posee una estructura amorfa, lo cual está en correspondencia con lo observado en la morfología de las partículas en las micrografías de barrido electrónico, ya que éstas no presentaron facetas ni bordes definidos, los cuales son característicos de un material cristalino. Además de la evidente presencia de ruido de interferencia se pueden apreciar tres reflexiones ubicadas a 15.96°, 19.52° y 24.52° en el difractograma, los cuales son característicos de la PANI dopada.

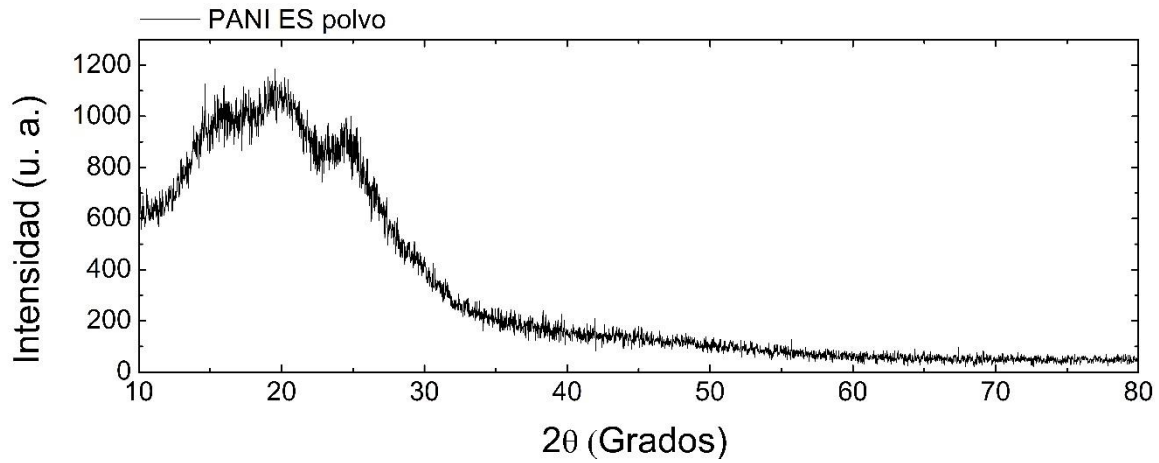


Figura 77. Difractograma de PAN ES

Las señales que aparecen en  $19.52^\circ$  y  $24.52^\circ$  corresponden a la periodicidad en paralelo de las cadenas y a la periodicidad perpendicular, respectivamente. Esto indica que la repetición de anillos bencenoide y quinoide es un factor de periodicidad en el polímero y que el acoplamiento de cadenas en forma paralela forma capas que tienen repetición en esa dirección [2].

## 6. CONCLUSIONES

En este estudio se determinó de la resistividad eléctrica de un polímero intrínsecamente conductor como la polianilina en su fase esmeraldina con forma de sal. Del análisis de los resultados, se puede concluir que la polianilina es un polímero intrínsecamente conductor cuyo valor de resistividad volumétrica cambia en tres órdenes de magnitud cuando es excitado por luz ultravioleta respecto a su valor sin recibir esta radiación.

La incidencia de radiación ultravioleta sobre el polímero intrínsecamente conductor favorece las transiciones electrónicas, lo cual disminuye el valor de la resistividad desde  $10^4$  a  $10^1$ .

Gracias al uso de un agente químico, el cual funciona como dopante y surfactante en la reacción de síntesis, se pudo obtener un polímero intrínsecamente conductor.

El análisis termogravimétrico mostró que este polímero intrínsecamente conductor se vuelve altamente estable a la degradación térmica debido a la incorporación del agente dopante, el cual le brinda cierta estabilidad térmica; lo anterior prolonga la vida útil del material y lo vuelve superior respecto a otros polímeros intrínsecamente conductores.

Los resultados de difracción de rayos X demostraron que este polímero posee regiones pequeñas de dominios cristalinos, las cuales se forman por el acomodo de las cadenas poliméricas en forma paralela y a que la repetición de anillos bencenoide y quinoide, y ello, favorece a la conductividad del material.

El método de obtención de películas de polianilina esmeraldina en forma de sal mediante la inmersión de vidrio tratado químicamente permite obtener capas transparentes de espesor variable pero con un promedio menor a 100 nm con una resistividad eléctrica cuyo orden de magnitud permanece constante.

## PERSPECTIVAS

Esta investigación da pie para futuros estudios que se enfoquen a la mejora de las propiedades de conductividad eléctrica del material. Se puede probar con el dopado de la PANI ES con un ácido orgánico que contenga un grupo alquilo de cadena larga para lograr que el producto sea disperso en solventes no polares, siempre y cuando no aumente el valor de su resistividad eléctrica.

ES recomendable medir la resistencia eléctrica de una muestra de PANI ES en forma de película de dimensiones conocidas con la preparación de contactos adecuada en una atmósfera de gases oxidantes para su aplicación como sensor químico de gas.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Á. Arroyo Ornelas, Desarrollo de un soporte basado en polímeros conductores para captura de anticuerpos asociados con tuberculosis para el uso en biosensores, Santiago de Querétaro: Tesis inédita, 2014.
- [2] J. A. Copado Hernández, «Síntesis y caracterización de películas delgadas de PANI, dopadas con ácido p-toluensulfónico para detección de gas de amoníaco,» *Tesis de licenciatura inédita. Química. Universidad Nacional Autónoma de México*, 2014.
- [3] P. G. Juárez Valdez, «Síntesis y estudio comparativo del comportamiento electroquímico de películas de polianilina y polianilina-nanotubos de carbono,» Mexico, D.F., 2012.
- [4] J. Bhadra, «Effects of aniline concentrations on the electrical and mechanical properties of polyaniline polyvinyl alcohol blends,» *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- [5] E. Sanches, J. da Silva y J. Ferrerira, «Nanostructured Polyaniline Emeraldine-base form (EB-PANI) a structural investigation for different neutralization times,» *Journal Molecular Structure*, vol. 1074, pp. 732-737, 2014.
- [6] L. Juarez, N. Cornella y L. Pasquardini, «Biohybrid interfaces to study neuromorphic functionalities: New multidisciplinary evidences of cell viability on poly(aniline) (PANI), a semiconductor polymer with memristive properties,» *Biophysical Chemistry*, vol. 208, pp. 40-47, 2016.
- [7] M. Arenas, «Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N,N,dimethylformamide media,» *Applied Physics*, 2011.
- [8] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, New York: Cornell University, 1953.
- [9] G. Odian, Principles of polymerization, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [10] M. Wang, Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure, China: Springer, 2008.
- [11] A. G. MacDiarmid, «Synthetic metals: a novel role for organic polymers,» *Synthetic metals*, vol. 125, pp. 11-22, 2002.

- [12] O. Vallejo Puerta, Síntesis y caracterización de electrodos acero-polianilina-platino para la oxidación anódica de metanol, México, D.F., 2008.
- [13] M. Zourob, S. Elwary y A. Turner, Principles of Bacterial Detection. Biosensors, Recognition Receptors and Microsystems, Montreal, Canada: Springer, 2008.
- [14] A. M. Longoria Hernández, Síntesis enzimática de polímeros intrínsecamente conductores, Cuernavaca, Morelos, 2009.
- [15] M. d. I. Á. Cotarelo Méndez, Síntesis de polímeros conductores obtenidos a partir de dímeros de anilina, Alicante, 2008.
- [16] J. Feng, X. Jing y Y. Li, «Self assembly of aniline oligomers and their induced polyaniline supra molecular structures,» *Chemical papers*, vol. 67, nº 8, pp. 891-908, 2013.
- [17] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K. J. Senecal y L. Samuelson, «Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline,» *American Chemical Society*, vol. 121, pp. 71-78, 1999.
- [18] J. Jang, «Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications,» *Advanced Polymer Science*, vol. 199, pp. 189-259, 2006.
- [19] J. M. Becerril González, Síntesis electroquímica de polianilina en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolium, México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [20] A. G. MacDiarmid, «Polyaniline and polypyrrole: where are we headed,» *Synthetic metals*, vol. 84, pp. 27-34, 1997.
- [21] J. Vivekanandan, V. Ponnusamy, A. Mahudewaran y P. S. Vijayanand, «Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods,» *Archives of Applied Science Research*, vol. 3, nº 6, pp. 147-153, 2011.
- [22] A. Arroyo Pieck, Síntesis y caracterización de copolímeros de anilina y pirrol, México, D.F., 2012.
- [23] I. Sapurina, A. Riede y J. Stejskal, «In-situ polymerized polyaniline films 3. Film formation,» *Synthetic metals*, vol. 123, pp. 503-507, 2001.
- [24] J. Stejskal y M. Trchov, «Aniline oligomers versus polyaniline,» *Society of Chemical Industry*, vol. 61, pp. 240-251, 2011.

- [25] J. Stejskal y R. G. Gilbert, «Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report),» *Pure Applied Chemistry*, vol. 74, n° 5, pp. 857-867, 2002.
- [26] M. M. Ayad y M. A. Shenashin, «Polyaniline film deposition from the oxidative polymerization of aniline using K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,» *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 197-202, 2004.
- [27] P. Bober, J. Stejskal, M. Trchová, J. Hromádková y J. Prokeš, «Polyaniline-coated silver nanowires,» *Reactive & Functional Polymers*, vol. 70, pp. 656-662, 2010.
- [28] T. Hang Hu, Z. Shu Yin, J. Wei Guo y C. Wang, «Synthesis of Fe nanoparticles on polyaniline covered carbon nanotubes for oxygen reduction reaction,» *Journal of Power Sources*, vol. 272, p. 661e671, 2014.
- [29] H. Tran, J. M. D'Arcy, Y. Wang, P. J. Beltramo, V. A. Strong y R. B. Kaner, «The oxidation of aniline to produce “polyaniline” a process yielding many different nanoscale structures,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 3534–3550, 2011.
- [30] P. Chowdhury y B. Saha, «Potassium dichromate initiated polymerization aniline,» *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 12, pp. 671-675, 2005.
- [31] A. MacDiarmid, J. Chiang y A. Richter, «Polyaniline. A new concept in conducting polymers,» *Synthetic Metals*, vol. 18, pp. 285-290, 1987.
- [32] D. Geethalakshmi, «Effect of dopant concentration on the properties of HCl-doped PANI thin films prepared at different temperatures,» *Optik*, p. 1307–1310, 2014.
- [33] A. G. MacDiarmid y A. Epstein, «Polyanilines: A novel Class of Conducting Polymers,» *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. 88, pp. 317-332, 1989.
- [34] H. F. Restrepo, J. G. Cervera y B. A. Hoyos, «Síntesis de Polianilina por oxidación electroquímica,» *Dyna*, n° 147, pp. 57-63, 2005.
- [35] E. T. Kang, K. G. Neoh y K. L. Tan, «Protonation and deprotonation of polyaniline films and powders revisited,» *Synthetic metals*, vol. 68, pp. 141-144, 1995.
- [36] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao y J. Wu, «Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrode,» *Chemistry of materials*, vol. 22, pp. 1392-1401, 2010.

- [37] S. M. Hassan, «Optical Properties of Prepared Polyaniline and polymethylmethacrylate blends,» *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, vol. 2, nº 9, 2013.
- [38] T. H. Lima, K. W. Oh y . S. H. Kima, «Effect of self-assembly supramolecules on the electrical properties of polyaniline based hole transport layer,» *Synthetic Metals*, vol. 162, p. 268– 275, 2012.
- [39] A. J. Epstein y Y. Jiang. Estados Unidos Patente 423.902, 1 Junio 1997.
- [40] E. Detsri y S. T. Dubas, «Interfacial Polymerization of Water-Soluble Polyaniline and Its Assembly Using the Layer-By-Layer Technique,» *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 19, nº 1, pp. 39-44, 2009.
- [41] M. S. Imran, Y. Kim, G. N. Shao, M. Hussain, Y.-h. Choa y H. T. Kim, « Enhancement of electroconductivity of polyanilinegraphene oxide,» *Journal of Material Science*, vol. 49, pp. 1328-1335, 2014.
- [42] S. Palaniappan, «Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway,» *Progress in polymer science*, pp. 732-758, 2008.
- [43] J. Rodríguez, J. Carriazo, P. Corredor, R. Molina y S. Moreno, «Síntesis de materiales microcompuestos de polianilina arcilla, caracterización y evaluación de su actividad como agentes anticorrosivos,» *Revista Colombiana de Química*, vol. 37, nº 3, 2008.
- [44] A. J. Dominis, Investigation of polyaniline emeraldine salts for the protection of a plain carbón steel, Wollongong, 2001.
- [45] S. Ashokan, V. Ponnuswamy y P. Jayamurugan, «Comparative study of pure polyaniline with various oxidants by a template free method,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 30, p. 494–501, 2015.
- [46] M. Jaymand, «Recent progress in chemical modification of polyaniline,» *Progress in Polymer Science*, pp. 1287-1306, 2013.
- [47] X. Zhang, R. C. Yu King, A. Jose y S. K. Manohar, «Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization,» *Synthetic Metals*, vol. 145, pp. 23-29, 2004.
- [48] A. Abdolahi, E. Hamzah, Z. Ibrahim y S. Hashim, «Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization,» *Materials*, vol. 5, pp. 1487-1494, 2012.



- [49] A. Riede, M. Helmstedt, I. Sapurina y J. Stejskal, «In Situ Polymerized Polyaniline Films. 4. Film Formation in Dispersion Polymerization of Aniline,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 248, pp. 413-418, 2002.
- [50] M. A. Corona Rivera, V. M. Ovando Medina, H. Martínez Gutiérrez, F. E. Silva Aguilar, E. Pérez y A. Carmona, «Morphology and conductivity tuning of polyaniline using short-chain alcohols by heterophase polymerization,» Nuevo Vallarta, 2014.
- [51] S. Bhadra, «Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,» *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 783-810, 2009.
- [52] S. Bilal, S. Gul, K. Ali y A. Shah, «Synthesis and characterization of completely soluble and highly thermally stable PANI-DBSA salts,» *Synthetic Metals*, vol. 162, pp. 2259-2266, 2012.
- [53] J. Wu, W. Wang, L. Wang, J. Liu, K. Chen y S. Bo, «Introduction of fluorine to change the dielectric environment of nonlinear optical chromophores for improved electro-optic activities,» *Materials Letters*, vol. 164, pp. 636-639, 2016.
- [54] J. W. Quilty, «The predicted electro-optic coefficient  $r_{33}$  of nonlinear optical polymers containing a range of donor-p-acceptor merocyanine chromophores,» *Optical Materials*, vol. 52, pp. 173-176, 2016.
- [55] J. Wu, C. Peng, H. Xiao, S. Bo, L. Qiu, Z. Zhen y X. Liu, «Donor modification of nonlinear optical chromophores. Synthesis, characterization, and fine-tuning of chromophores' mobility and steric hindrance to achieve ultra large electro-optic coefficients in guest-host electro-optic materials,» *Dyes and Pigments*, 2014.
- [56] M. Menšík, D. Rais y J. Pflieger, «Time resolved excitation dynamics in emeraldine base,» *Chemical Physics*, 2015.
- [57] E. A. Sanches, J. M. da Silva, J. M. de O. Ferreira, J. C. Soares, A. L. dos Santos, G. Trovati, E. G. Fernandes y Y. P. Mascarenhas, «Structural and Morphological Characterization of Nanostructured Polyaniline Emeraldine-base form (EB-PANI),» *Journal of Molecular Structure*, 2014.
- [58] G. Wypych, «PANI polyaniline,» de *Handbook of Polymers*, ChemTec Publishing, 2012, pp. 269-271.
- [59] W. S. Huang y A. G. MacDiarmid, «Optical properties of polyaniline,» *Polymer*, vol. 34, nº 9, pp. 1833-1845, 1993.

- [60] N. Dong, M. Zhong, P. Fei, Z. Lei y B. Su, «Magnetic and electrochemical properties of PANI-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites synthesized via a novel one-step solvothermal method,» *Journal of Alloys and Compounds*, 2015.
- [61] M. Canales, J. Torras, G. Fabregat, A. Meneguzzi y C. Alemán, «Polyaniline Emeraldine Salt in the Amorphous Solid State: Polaron versus Bipolaron,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, pp. 11552-11562, 2014.
- [62] Y. Li, L. Ma, M. Gan, J. Tang, H. Hu, C. Ge, L. Yu, H. Huang y F. Yang, «Magnetic PANI controlled by morphology with enhanced microwave absorbing property,» *Materials Letters*, vol. 140, pp. 192-195, 2015.
- [63] J. Tang, L. Ma, N. Tian, M. Gan, F. Xu, J. Zeng y Y. Tu, «Synthesis and electromagnetic properties of PANI/PVP/CIP core-shell composites,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 186, pp. 26-32, 2014.
- [64] E. Ozkazanc, S. Zor, H. Ozkazanc, H. Y. Guney y U. Abaci, «Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyanilinecerium(III)-nitrate-hexahydrate composites,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, p. 356– 362, 2012.
- [65] S. Abdulla, T. L. Mathew y P. Biji , «Highly Sensitive, Room Temperature Gas Sensor based on Polyaniline-Multiwalled Carbon Nanotubes (PANIMWCNTs) Nanocomposite for Trace-Level Ammonia Detection,» *Sensors and Actuators B*, 2015.
- [66] K. Tzou y R. V. Gregory, «A doping method to prepare soluble polyaniline salt solutions in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solutions,» *Synthetic Metals*, vol. 53, pp. 365-377, 1993.
- [67] E. T. Vilela Jr, R. d. C. Silva Carvalho, S. Y. Neto, R. d. C. Silva Luz y F. S. Damos, «Exploiting charge-ions compensating processes in PANI-SPANI-reduced graphene oxide composite for development of a high sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 752, pp. 75-81, 2015.
- [68] T. Siva, K. Kamaraj y S. Sathiyarayanan, «Epoxy curing by polyaniline (PANI) – Characterization and self-healing evaluation,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, p. 1095–1103, 2014.
- [69] R. T. Morrison y R. N. Boyd, *Química Orgánica*, Quinta ed., Massachusetts: Pearson Education, 1998, pp. 503-508.
- [70] C. Gracia y C. Suarez, «Polianilina y su aplicación en músculos artificiales y supercondensadores».

- [71] R. M. Torresi y S. I. Cordoba de Torresi, «Quartz crystal microbalance characterization of electrochemical doping of polyaniline films,» *Synthetic Metals*, vol. 61, pp. 291-296, 1993.
- [72] R. Chang, Química, Décima ed., P. E y R. V, Edits., China: McGraw Hill, 2010, pp. 660-661.
- [73] M. M. Mahat, D. Mawad, G. W. Nelson, S. Fearn, R. G. Palgrave, D. J. Payne y M. M. Stevens, «Elucidating the deprotonation of polyaniline films by X-ray photoelectron spectroscopy,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 3, pp. 7180-7186, 2015.
- [74] J. Laska, J. Widlarz y E. Wozny, «Precipitation Polymerization of Aniline in the Presence of Water-Soluble Organic Acids,» *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, p. 3562–3569, 2002.
- [75] W. Shao, R. Jamal, F. Xu, A. Ubul y T. Abdiryim, «The Effect of a Small Amount of Water on the Structure and Electrochemical Properties of Solid-State Synthesized Polyaniline,» *Materials*, vol. 5, pp. 1811-1825, 2012.
- [76] M. O. Ansari, y F. Mohammad, «Thermal stability, electrical conductivity and ammonia sensing studies on p-toluenesulfonic acid doped polyaniline/titanium dioxide (pTSA/Pani/TiO<sub>2</sub>) nanocomposites,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 157, p. 122– 129, 2011.
- [77] R. Balint, N. J. Cassidy y S. H. Cartmell, «Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering,» *Acta Biomaterialia*, vol. 10, p. 2341–2353, 2014.
- [78] J. L. Breda y G. B. Street, «Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers,» *American Chemical Society*, vol. 18, pp. 309-315, 1985.
- [79] J. E. Ososrio Fuente, Compósitos polianilina alcohol polivinilico codopados con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico, México, D.F., 2009.
- [80] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, Análisis instrumental, España: McGraw Hill, 1992.
- [81] B. Bhushan, Nanotribology and Nanomechanics, vol. I, Columbus Ohio: Springer, 2011.
- [82] KEITHLEY, «Performing van der Pauw Sheet Resistance Measurements Using the Keithley S530 Parametric Tester,» Keithley Instruments, Inc.

- [83] N. P. S. Chauhan, R. Ameta, R. Ameta y S. C. Ameta, «Thermal and conducting behaviour of emeraldine base (EB) form of polyaniline (PANI),» *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 18, pp. 118-122, 2011.
- [84] D. Yang y B. Mates, «Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives. B: Characterization of solutions and thin films,» *Synthetic metals*, vol. 129, pp. 249-260, 2002.
- [85] S. Bilal, «Synthesis and characterization of completely and highly thermally stable PANI-DBSA salts,» *Synthetic metals*, pp. 2259-2266, 2012.