



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE
POLIANILINA NANOESTRUCTURADA UTILIZANDO
AGENTES DOPANTES BINARIOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

GABRIELA SÁNCHEZ ROBLES

DIRIGIDA POR

Dra. Ma. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2010.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha llegado a su fin con gran esfuerzo y dedicación gracias al apoyo de varias personas que de una u otra forma me fueron de gran ayuda y lo menos que puedo hacer por ellos es darles un poco de reconocimiento dentro de mi trabajo.

A la **Dra. Concepción Arenas Arrocena** por haberme dado la oportunidad de trabajar bajo su dirección y brindarme su apoyo incondicional, por ser una gran amiga y asesora.

Quiero agradecer al centro de investigación **CFATA** por haberme abierto las puertas para poder realizar todo el trabajo de investigación que se presenta.

Especial agradecimiento al **Dr. José Santos Cruz** por su apoyo incondicional, guía y buenos consejos para poder culminar mi formación profesional.

Al **Q. M. Rafael Frías Ruiz** y el **Dr. José de Jesús Coronel Hernández**, por su apoyo en la revisión de mi borrador de Tesis, por haber aceptado el ser parte fundamental en la obtención de mi título profesional y por haber sido excelentes profesores durante mi estancia en la carrera.

A la **UAQ** ser la institución que me vio crecer y todo el grupo de profesores tanto del área de básicas como del área de ingeniería Química en Materiales por su ayuda, disposición y comprensión en el tiempo en que me transmitían su conocimiento.

Al **Dr. Víctor Manuel Castaño** por su colaboración en la realización de este proyecto de investigación.

A la **DGAPA-UNAM** por el financiamiento para la realización de esta tesis mediante el proyecto PAPIIT-DGAPA (IN115609).

A mis amigos y compañeros de estudio de la Facultad de Química y a los que conocí dentro de la institución CFATA, por haber hecho más amena mi estancia en el centro.

A la **Dra. Alicia del Real** (CFATA-UNAM) por las imágenes obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

A la **Dra. Genoveva Hernández Padrón** (CFATA-UNAM) por la ayuda brindada en la obtención de espectros mediante espectroscopia Infrarroja (IR) y Raman.

Al **Dr. Daniel Bahena** (CICAP-UAEM) por las imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

A la **Dra. Patricia Altuzar** (CIE-UNAM) por su apoyo en el análisis de termogravimetría (TGA).

A la **Dra. Lourdes Palma** (INB- UNAM) por las imágenes TEM.

Al **Mtro. Domingo Rangel** (CFATA-UNAM) y la **Dra. Marina Vega** (GEO- UNAM) por apoyo técnico brindado a lo largo de mi estancia en el centro.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado con gran cariño a Mis Padres que con gran empeño y dedicación fueron la principal guía para poder realizar mis estudios y poder culminarlos gracias a su apoyo con el que siempre he contado, por ser mi fuente de inspiración, por enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo es posible, a nunca ser conformista y lograr siempre mis metas, por haberme educado con grandes valores y ser mis más grandes amigos.

A mis grandiosas hermanas con las que Dios me premio, Blanca, Carmen, Bere y Pue, sin ustedes los días alegres de mi vida se hubiesen visto reducidos en gran medida, gracias por todo su apoyo y comprensión. A Bere y Blanca gracias por esos sobrinos tan vivaces y hermosos que quiero muchísimo.

A mi único hermano, compañero de videojuegos y deportes Isaac, por los momentos tan grandiosos que hemos compartido.

A mis maravillosas amigas Alma, Carmen, Paty, Lilian y Marisol, gracias por su amistad y todo el apoyo recibido.

A todos mis fantásticos amigos del área de Materiales (Zaira, Érika, Stephanie, Francisco Piña, Salomón, Juan, Julio, Victor, Rodrigo, José Luis, Francisco Morales, Alí, Ramón.), ya que sin alguno de ustedes la estancia en la carrera no hubiese sido la misma, gracias por todos los grandiosos momentos que pasamos juntos y por su apoyo.

Queda prohibido no sonreír a los problemas, no luchar por lo que quieres, abandonarlo todo por miedo, no convertir en realidad tus sueños. (Pablo Neruda)

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	lv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Características Generales de los materiales poliméricos	3
II.1.1. Principios de la estructura	3
II.2. Procesos de polimerización	6
II.3. Polímeros Conductores: Fundamentos	7
II.3.1. Conductividad en los polímeros	9
II.3.2. Polianilina (PANI)	12
II.3.2.1. Mecanismo de la oxidación química de la anilina	13
II.3.2.2. Formación de nanoestructuras de polianilina	15
III. HIPÓTESIS	17
IV. OBJETIVOS	18
IV.1. General	18
IV.2. Específicos	18
V. METODOLOGÍA	19
V.1. Materiales	19
V.2. Métodos	21
V.2.1. Purificación de anilina mediante destilación simple	21
V.2.2. Síntesis química de polianilina en medio acuoso	22
V.2.3. Síntesis química de polianilina en medio orgánico	23
V.2.4. Preparación de películas de PANI	24
V.2.5. Síntesis in-situ y preparación de películas compuestas de PANI con polímero aislante	25

V.2.6. Caracterización morfológica por SEM y TEM	26
V.2.7. Caracterización eléctrica (Medición de Conductividad)	28
V.2.8. Caracterización por espectroscopia infrarrojo	28
V.2.9. Caracterización por espectroscopia RAMAN	29
V.2.10. Caracterización por espectroscopia UV-VIS	30
V.2.11. Análisis Termogravimétrico	31
VI. RESULTADOS	32
VI.1. Polianilina sintetizada en medio acuoso	32
VI.1.1. Influencia de la combinación de dos agentes dopantes en las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de polianilina en película delgada sintetizada en presencia de polivinil alcohol	32
VI.1.2. Efecto de agentes dopantes binarios en las propiedades físicas de la polianilina en dispersión acuosa sintetizada en presencia de polivinil alcohol	44
VI.1. Polianilina sintetizada en medio orgánico	53
VI.2.1. Influencia de la concentración de diferentes agentes dopantes en la morfología de la polianilina (PANI)	55
VI.2.1.1. Morfología por SEM de PANI en función de la concentración de ácido canforsulfónico.	55
VI.2.1.2. Efecto de la concentración de los ácidos trifluoroacético y toluensulfónico en la morfología de la PANI	58
VI.2.1.3. Efecto de la combinación de dos Agentes dopantes en la morfología de la PANI	59
VI.2.1.4. Estudio de absorción óptica de la polianilina en solución y en película delgada.	62
VI.2.1.5. Efecto de la concentración y tipo de agente dopante en la estabilidad térmica de la PANI	65
VI.2.1.6. Conductividad de PANI en película delgada en función del agente dopante	67

VII. CONCLUSIONES	69
IX. BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXOS	75

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Estructura molecular de agentes dopantes para medio acuoso	23
2	Estructura molecular de agentes dopantes de DMF	24
3	Parámetros ópticos y eléctricos de películas delgadas	39
4	Bandas RAMAN de PANI sintetizada en presencia de PVA en medio acuoso	44
5	Bandas IR de películas de PANI-PVA preparadas por <i>drop-casting</i>	53
6	Concentraciones y tipos de agentes dopantes utilizados en la síntesis de polianilina (PANI) en medio de DMF	54
7	Parámetros ópticos, eléctricos y termogravimétricos de PANI sintetizada en de DMF	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Bandas de valencia y conducción	10
2	Impurificación tipo-n representado en bandas de energía	11
3	Estados de oxidación de la polianilina (PANI)	13
4	Mecanismo de la oxidación química de la anilina	14
5	Sistema de destilación simple	21
6	Sistema para síntesis de PANI en medio acuoso	22
7	Formación de películas delgadas de PANI	25
8	Compuestos de PANI	26
9	Sistema para medir conductividad	28
10	Espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de fourier	29
11	Espectrofotómetro FT-Raman	30
12	Películas delgadas de PANI sintetizadas en presencia de PVA	33
13	Transmitancia y observancia óptica de PANI	34
14	Transiciones electrónicas de PANI	34
15	Coeficiente de absorción y brecha de energía de PANI en película delgada	36
16	Morfología por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la superficie de las películas de PANI	38
17	Resistencia por cuadro de PANI en película delgada	39
18	Espectros RAMAN de la PANI variando la potencia del láser desde 1mW a 100mW	41
19	Fotografías de las películas de PANI antes y después de medir el espectro RAMAN	42
20	Espectro RAMAN de películas de PANI a 1mW de potencia láser	43
21	Compuestos de PANI-PVA en dispersión acuosa	45
22	Imágenes TEM de PANI-PVA	45

23	Compuestos de Polianilina PANI-PVA preparados a partir de PANI en dispersión	46
24	Conductividad eléctrica de los compuestos PANI-PVA	47
25	Imágenes SEM de la sección transversal de las películas PANI-PVA	49
26	Espectros infrarrojos (IR) de los compuestos PANI-PVA	50
27	Termogramas de compuestos de PANI-PVA	52
28	Efecto del ácido canforsulfónico (CSA) sobre la estructura de la PANI	56
29	Esquema del mecanismo de formación de la polianilina en función de la concentración de ácido canforsulfónico.	57
30	Micrografías SEM de PANI dopada con ácido trifluoracético (TFA) y con ácido toluensulfónico (TSA)	58
31	Micrografías SEM de PANI con uno y dos agentes dopantes	60
32	PANI dopada con CSA y combinado con CSA-TSA	61
33	Distribuciones de tamaño de partícula de PANI sintetizada con CSA, TSA y con una mezcla de CSA-TSA a dos concentraciones de TSA	64
34	Películas delgadas de polianilina sintetizada con diferentes agentes dopantes	62
35	Espectros de absorción de PANI con CSA como dopante	62
36	Espectros de absorción de Polianilina con uno y dos agentes dopantes	63
37	Termogramas CSA	65
38	Termogramas de PANI con CSA, TFA , TSA y CSA-TFA, CSA-TSA	66
39	Distribución de conductividad eléctrica de PANI con diferentes agentes dopantes.	67

RESUMEN

Polianilina (PANI) conductora (emeraldina sal) nanoestructurada fue sintetizada mediante una polimerización química oxidativa, en medio acuoso y orgánico. En medio acuoso, la síntesis de PANI se realizó en presencia de uno y dos agentes dopantes (sistema simple y binario respectivamente), para mejorar su conductividad. Para el sistema simple, se utilizó ácido clorhídrico (HCl) y para el binario, el HCl se combinó con ácido poliacrílico (PAA), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPSA) o con dodecil sulfato de sodio (SDS). También la PANI se sintetizó en presencia de polivinil alcohol (PVA) (polímero comercial) a diferentes concentraciones, para mejorar su solubilidad en agua. Para la síntesis de PANI en medio orgánico, se usó la dimetil formamida (DMF) como solvente y como agentes dopantes se usaron los ácidos camforsulfónico (CSA), trifluoroacético (TA) y p-toluensulfónico (TSA). El CSA se utilizó como sistema simple y, con TA o TSA, como sistema binario. En ambos sistemas se estudió el efecto del agente dopante binario en las propiedades de PANI, tanto en película delgada como en solución. Las muestras sintetizadas, se analizaron por microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de Transmisión (TEM), microscopio de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de absorción UV-VIS, análisis termogravimétrico (TGA), mediante espectroscopia de RAMAN y de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR).

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de polímeros conductores conjugados ha despertado gran interés debido a sus aplicaciones electrónicas; en electro y fotoluminiscencia, en optoelectrónica y como semi-transistores. Uno de los polímeros conductores conjugados ampliamente utilizados en estas aplicaciones es la Polianilina (PANI), la cual puede ser obtenida por polimerizaciones química oxidativa y electroquímica. Un factor importante de la PANI a mejorar es su baja solubilidad en casi todos los solventes, pero principalmente en medio acuoso. Varios esfuerzos se han hecho para resolver el problema, sin afectar sus propiedades intrínsecas de la PANI. Básicamente, la adición de estabilizadores tales como, alcohol polivinílico, poli metil metacrilato y surfactantes dentro de la síntesis de la polianilina ha mejorado su solubilidad, pero algunas veces no es fácil de procesarla para formar películas delgadas.

Por otro lado la obtención de PANI nanoestructurada ha sido de particular interés, para las comunidades científicas, por su potencial aplicación en diseños nanoelectrónicos y sensores moleculares, gracias a su área superficial extremadamente alta, a su versatilidad para aplicaciones tecnológicas y a su bajo costo de preparación. Sin embargo, sus propiedades mecánicas no reúnen los requerimientos para ciertas aplicaciones (en sensores, recubrimientos antiestáticos y anticorrosivos entre muchos otros), debido a que se requieren películas delgadas con mayor resistencia mecánica. Por lo tanto, algunos investigadores se han enfocado a formar compuestos de PANI nanoestructurada con polímeros dieléctricos solubles para mejorar la solubilidad, procesabilidad y propiedades mecánicas del polímero, manteniendo sus propiedades electroactivas inherentes. Una de las metodologías para obtener estos compuestos es la de polimerización *in-situ*, que consiste en polimerizar el monómero en presencia del polímero dieléctrico en solución. La PANI aporta la conductividad, mientras que el polímero aporta la resistencia mecánica y/o procesabilidad al material resultante.

La conductividad es un parámetro importante que también se ha tratado de mejorar adicionando diferentes agentes dopantes orgánicos e inorgánicos, entre los

primeros podemos encontrar el ácido oleico, acrílico, y entre los segundos, el ácido sulfúrico, fluorobórico y fosfórico. La PANI sintetizada con estos dopantes no ha llegado a tener el grado de conductividad que se ha alcanzado con el ácido clorhídrico, pero si influyen en la morfología de la polianilina.

Bajo este contexto, en este trabajo se propone sintetizar PANI nanoestructurada mediante oxidación química, utilizando agentes dopantes binarios con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas de la PANI en medio acuoso y orgánico. Por otro lado, se utilizarán polímeros dieléctricos solubles para incrementar la solubilidad, procesabilidad y propiedades mecánicas de la PANI.

II. ANTECEDENTES

Históricamente, el desarrollo y avance de las sociedades ha estado íntimamente ligado con la habilidad de sus miembros en producir y manipular materiales para cubrir sus necesidades. Sin ir más lejos, las civilizaciones primitivas se designan de acuerdo al desarrollo de los materiales que empleaban, i. e. Edad de piedra, Edad de Bronce, etc. Los primeros seres humanos tuvieron acceso a un número muy limitado de materiales: madera, piedra, pieles, entre otros. Con el tiempo, descubrieron técnicas para producir materiales, como la cerámica y varios metales, que poseían propiedades superiores a los materiales naturales.

En este punto conviene introducir el concepto de “Ciencia de Materiales”, como aquella parte del conocimiento que se encarga de investigar las relaciones existentes entre la composición y las propiedades de los mismos, abarcando tanto los materiales naturales como los artificiales. Tradicionalmente, los materiales han sido agrupados en tres grupos: metales, cerámicos y polímeros. Posteriormente, se llevó a cabo una ampliación de la clasificación de los materiales tradicionales incluyendo tres nuevos grupos: materiales compuestos, semiconductores y biomateriales (Cotarelo, 2008).

Los polímeros son usados en un amplio intervalo de aplicaciones, como recubrimientos, como adhesivos, en materiales ingenieriles o estructurales, en empaquetamiento, en la industria textil, entre otros. Los polímeros son mejor conocidos por su eficacia como aislantes eléctricos, debido a que son usados en el cableado eléctrico (Davis, 2004).

II.1. Características generales de los materiales poliméricos

II.1.1. Principios de la estructura

Los materiales poliméricos, más comúnmente conocidos como plásticos, son generalmente percibidos como materiales que constan de compuestos orgánicos macromoleculares. Estos compuestos pueden ser fabricados sintéticamente o transformados de productos naturales. Las macromoléculas, también definidas

como polímeros, consisten de varias unidades de monómeros repetidas (monómero = una unidad en Griego). El número de unidades monoméricas repetidas en una macromolécula es tan grande que las características del polímero no son afectadas de manera significativa cuando se remueve o adiciona una unidad de monómero. Los polímeros comercialmente disponibles están compuestos por más de 1, 000 unidades de monómero repetidas y que resulta en un rango de peso molecular entre 10^4 y 10^7 g/mol. La cadena de la mayoría de los plásticos consta de uno o dos tipos de unidades de monómero repetidas y se definen como homopolímeros o copolímeros, respectivamente.

El término macromolécula indica una estructura de monómeros enlazados de manera covalente, mientras que el término polímero (muchas unidades, en griego) está reservado para definir materiales sintéticos. El término plástico es usado comúnmente cuando se hace referencia a un material sintético sin considerar la estructura y las reacciones necesarias para su síntesis.

La forma más simple de representar los monómeros es ordenándolos en una estructura de hilo o como cadena. El concepto de la cadena está basado en la estructura macromolecular. La estructura es tal que el movimiento de un elemento individual dentro de la cadena es transferido a los elementos vecinos.

En la columna vertebral de una macromolécula lineal, en la cual es más o menos regular la estructura, puede ocurrir la substitución de átomos individuales por sustituyentes compuestos por átomos de moléculas, las cuales son químicamente diferentes a las del monómero. Si la estructura de los sustituyentes es idéntica a la de la cadena, se llaman ramificaciones. Los sustituyentes pueden hacer que la mayoría de la cadena y la red de las macromoléculas se vuelvan más fuertes y rígidas, o menos fuertes y flexibles.

El enlazamiento de átomos individuales dentro de una macromolécula resulta de las fuerzas químicas de cohesión. Las macromoléculas pueden unirse a otras ya sea mediante enlaces físicos o químicos. Los primeros, se pueden desarrollar entre segmentos de macromoléculas en suma a los enlaces químicos ya existentes para fortalecer la red entera. Los segundos, son materiales típicamente termofijos y son conocidos como macromoléculas entrelazadas.

Los polímeros termoplásticos consisten de macromoléculas lineales o ramificadas enlazadas físicamente. Son sólidos a temperatura ambiente y son deformables a temperaturas elevadas. El proceso de endurecimiento y ablandamiento como función de la temperatura del material es completamente reversible. Las macromoléculas lineales se pueden acomodar paralelas entre sí, una sobre otra para formar cristalitas dentro de áreas microscópicas. Materiales poliméricos que contienen regiones cristalinas, siempre contienen áreas amorfas entre los cristales, en las cuales, las macromoléculas no están ordenadas. Por lo tanto, termoplásticos que contienen tanto regiones ordenadas cristalinas, y regiones sin ordenar amorfas, son conocidos como semi-cristalinos. Los materiales que no contienen regiones cristalinas, son simplemente llamados amorfos.

Los termofijos solidifican vía reacción química entre diferentes componentes; por ejemplo: resinas, endurecedores, así como varios aceleradores y aditivos. Un endurecedor o solvente se agrega comúnmente a la resina para facilitar el proceso. La unidad del material base dentro de los termofijos es un monómero, o un oligómero que consiste de varios monómeros, y usualmente se encuentra en estado líquido o viscoso. Por lo tanto, los materiales termofijos tienen una viscosidad inicial más baja que los termoplásticos fundidos debido a su estructura macromolecular y contienen solo regiones amorfas sin ordenar.

Los elastómeros consisten de macromoléculas entrelazadas. En suma a los enlaces químicos, las características de los elastómeros están gobernadas por el entrecruzamiento y las fuerzas físicas. A temperatura ambiente, los elastómeros más comunes son suaves y deformables, por lo que los elastómeros son caracterizados como materiales tipo caucho.

Los elastómeros termoplásticos son similares en comportamiento tanto a los elastómeros como a los termoplásticos debido a su estructura molecular (Ehrenstein, 2001).

II.2. Procesos de polimerización

Existen diferentes formas para obtener un polímero de acuerdo al medio en el cual se va a sintetizar, polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión. En la polimerización en masa el monómero se polimeriza por la reacción del calor en presencia de un iniciador pero en ausencia de un disolvente, a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero y se precipita; en cambio, la polimerización en solución permite realizar una reacción más regular donde el polímero puede ser soluble en el disolvente o también puede precipitar a partir de cierto grado de polimerización. Con este tipo de polimerización se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados y se emplea cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en adhesivos o barnices.

Por otro lado, la polimerización en emulsión presenta la gran ventaja de sustituir los disolventes costosos utilizados como medio de dispersión por agua. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan con agentes emulsificantes (jabones alcalinos, oleato amónico, aceite y alcoholes grasos sulfonados, alcohilo-naftaleno, sulfonato de sodio, etc.), eventualmente en presencia de coloides protectores (alcohol polivinílico, metilcelulosa), reguladores de tensión superficial (alcoholes alifáticos o aromáticos, aminas, etc.), reguladores de pH y de iniciadores solubles en el medio acuoso (agua oxigenada, persulfatos, perboratos, etcétera).

El inicio de la polimerización se realiza en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotitas del monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar, muy probablemente, en el interior de las gotitas monómero- polímero. Incluso las reacciones de terminación se efectúan en ellas. Dicho de otro modo, las gotitas emulsionadas del monómero puro no servirán más que de reserva del monómero. El monómero será cedido al medio acuoso o a las gotas polímero-monómero a medida que éste se polimeriza. Efectivamente, existe una disminución regular del volumen de las gotas del monómero mientras aumenta el volumen del polímero.

El resultado de la polimerización es un látex, emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Es posible, evaporar este látex y obtener el polímero sólido, en forma de polvo. La polimerización en emulsión ha tenido un gran desarrollo técnico, sobre todo para la preparación de ciertos elastómeros (copolímeros butadieno-estireno). Sin embargo, tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas correspondientes a los productos que facilitan la emulsión, que se añaden inicialmente en cantidades bastante importantes en el medio reaccionante.

En la polimerización en suspensión, el monómero se dispersa en un medio acuoso en gotitas relativamente gruesas (del orden de milímetros), utilizándose como único aditivo un estabilizador (gelatina, almidón, derivados celulósicos, alcohol polivinílico, sales minerales, etc.) que impide la coalescencia de las gotitas y, un agente tenso activo que regula su tamaño. Al contrario de la polimerización en emulsión, el iniciador debe ser soluble en las gotas del monómero. Se utilizan principalmente peróxidos orgánicos y la polimerización facilita la eliminación del calor desprendido. En el curso de ésta, la dimensión de las gotitas iniciales del monómero no cambia. La viscosidad de las gotas crece hasta que se hacen sólidas más o menos elásticas. El polímero se presenta finalmente en forma de perlas fáciles de lavar y que retienen pocas impurezas debido a su poca superficie específica, sin embargo, es necesario eliminar perfectamente el agente tensoactivo por medio de un electrolito fuerte (Uribe, 2007).

II.3. Polímeros Conductores: Fundamentos

Los materiales sintéticos pueden clasificarse, según sus propiedades eléctricas, como aislantes, semiconductores o conductores eléctricos. Entre los semiconductores se dice que son de tipo “n” cuando conducen principalmente por electrones y tipo “p”, si dentro del material la mayoría de los portadores eléctricos son huecos (cargas positivas), para los polímeros se dice que si sufren oxidación son tipo “p” y si son reducidos son tipo “n”. (Cotarelo, 2008; Fajardo, 2003)

En 1977, Shirakawa, A. MacDiarmid y A. Heeger, descubren que la oxidación parcial con yodo u otros reactivos hacen que una película de poliacetileno incremente su conductividad en aproximadamente 10^9 veces más que la conductividad inicial. A este proceso se le denomina dopaje, que es análogo al proceso de dopaje que ocurre en los semiconductores.

Un polímero conductor es un material formado por la unión, mediante enlaces covalentes conjugados, de un número generalmente grande y variable de unidades iguales (denominadas monómeros) que posee propiedades electrónicas y ópticas similares a las de los metales y semiconductores, y a su vez, propiedades mecánicas y de procesabilidad más próximas a las de los polímeros químicos tradicionales. Las propiedades electrónicas de metales y semiconductores las adquiere el polímero conductor mediante un proceso de dopaje que produce portadores de carga (huecos o electrones) en su interior. La producción de huecos en el polímero o dopaje-p se consigue mediante la oxidación, mientras que la conducción por electrones o dopaje-n se produce por una reducción del material.

A un polímero conductor también se le denomina “polímero orgánico intrínsecamente conductor” (PCI), para diferenciarlo de un material compuesto conductor, el cual se forma por un polímero aislante y una sustancia conductora (generalmente metal o polvo de negro de carbón) disperso en él (Cotarelo, 2008).

Los PCI más comunes son el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina, que poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 . Esta hibridación crea enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado (generalmente p_z); estos orbitales se solapan y forman un enlace π , con una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena (Arias, 2007).

Las técnicas de polimerización más habituales que conducen a la síntesis de los polímeros conductores son por métodos químicos o electroquímicos. Los métodos químicos han sido tradicionalmente los más empleados, aunque desde que la

electroquímica se ha interesado en la investigación sobre los polímeros conductores, los métodos químicos de síntesis han sido desplazados progresivamente.

La polimerización química se lleva a cabo adicionando un agente oxidante fuerte sobre el monómero. Una vez oxidado, las unidades de monómero se acoplan unas con otras formando el polímero. La síntesis química tiene las ventajas de ser un proceso simple capaz de producir cantidades en masa de polímero. Hasta la fecha este método ha sido el mejor para la producción de PANI comercial utilizado por diversas compañías (Cotarelo, 2008; Gordon y Geoffrey, 2009).

II.3.1. Conductividad en polímeros

De forma análoga a los semiconductores, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas. Al dopar por primera vez el poliacetileno con vapor de yodo, Shirakawa y sus colaboradores lograron aumentar su conductividad mil millones de veces (Arias, 2007).

A pesar de que la conductividad en los polímeros conductores puede alcanzar valores metálicos ($\sigma > 10^4 \text{ S/cm}$), es diferente de la conductividad metálica. En los polímeros conductores ésta sigue un proceso complejo que depende de la preparación y el dopado. A lo largo de los últimos años, varios mecanismos se han propuesto para explicar dicha conductividad. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas completamente vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores. Por el contrario, los metales poseen bandas parcialmente llenas. Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electricidad en un material. Por un lado, la banda con el mayor grado

de ocupación es llamada banda de valencia, mientras que la banda superior a ésta es conocida como banda de conducción (Figura 1).

Los polímeros no conductores se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. En el caso de los materiales aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, mientras que en el caso de los semiconductores esta separación es algo menor.

Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes conocidos como tipo-p extraen electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente. Los dopantes tipo-n agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará de signo negativo.

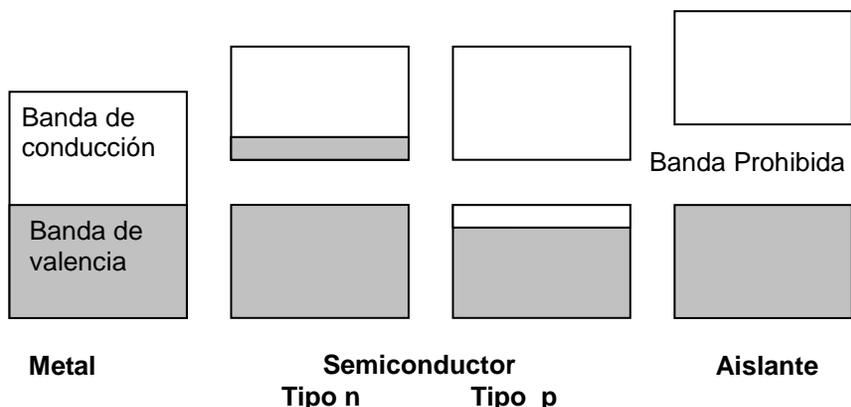


Figura 1. Bandas de Valencia y Conducción. Se muestra de manera esquemática la comparación en la separación de bandas que hay entre tres materiales diferentes (metal, semiconductor y aislante).

Mediante el proceso de dopaje, la carga agregada al polímero (o extraída de éste) produce un cambio en la posición de los enlaces de los átomos. Dichos cambios dan como resultado la aparición de “islas” de carga que pueden ser de tres tipos distintos; llamados solitones, polarones y bipolarones (Figura 2). Estas islas se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante. Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos no forman solitones pero si polarones (radical

catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto). La formación de estas islas de carga puede lograrse de varias formas. Los polímeros conductores pueden oxidarse o reducirse a partir de un estado neutro del polímero introduciendo iones negativos (dopado tipo-p) o positivos (dopado tipo-n), respectivamente, o fotones. Estos métodos son llamados dopado electroquímico o fotodopado. Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a solapar, dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente. El polímero se convierte así en conductor de electricidad.

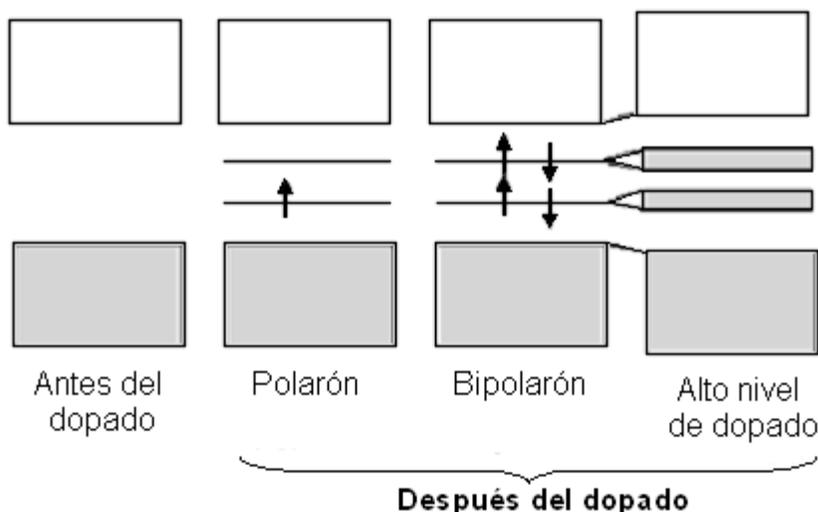


Figura 2. Impurificación tipo-n representado en bandas de energía. Se aprecia un esquema de la evolución de las bandas de un dopado tipo n.

El cambio de estado de los polímeros conductores debido al dopado puede tener varios efectos, por ejemplo, el cambio de color y de volumen. La conductividad obtenida depende del tipo de dopante y grado de dopado, entre otras variables.

La oxidación y reducción electroquímica de los polímeros conductores son procesos complejos, en los que ocurren al menos dos procesos simultáneos: transferencia de electrones desde la cadena polimérica al electrodo en el caso de la oxidación e inserción iónica en la película polimérica (para lograr la neutralidad) desde la disolución electrolítica. El cambio entre los estados oxidado y reducido es

reversible, sin perder electroactividad, y está asociado a las diferentes propiedades de los polímeros conductores (Arias, 2007).

II.3.2. Polianilina (PANI)

Desde que se descubrió que los polímeros conjugados pueden ser hechos para conducir la electricidad a través del proceso de dopado, una gran cantidad de investigación se ha llevado a cabo en este campo. La polianilina es un excelente ejemplo de un polímero conjugado que puede ser usado como conductor para aplicaciones específicas a través del proceso de dopado. Desde que su propiedades conductoras fueron re-descubiertas en el año 1980, la polianilina ha sido estudiada para muchas aplicaciones como, electrodos para batería de peso ligero, recubrimientos anticorrosivos, materiales electrocrómicos, entre otros (Li, 2004; Chen, 2009; Deepa, 2007; Encinas y Castillo, 2006).

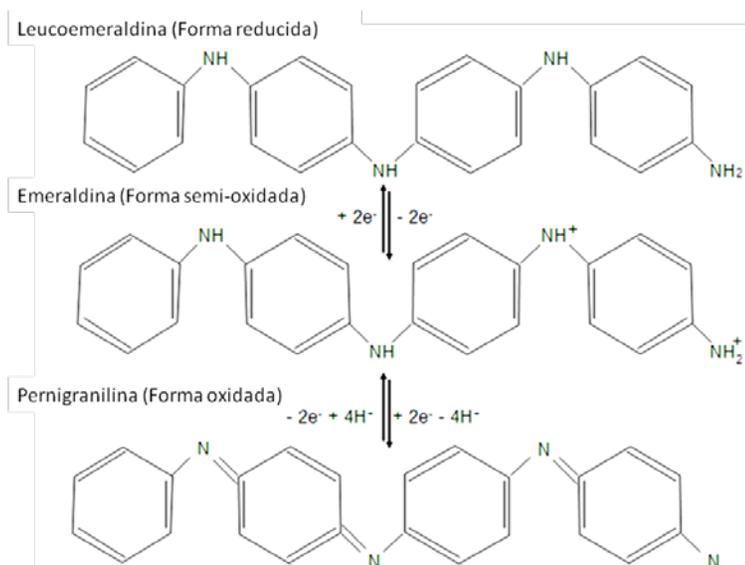


Figura 3. Estados de oxidación Polianilina (PANI). Se muestran los tres estados de oxidación que puede presentar la polianilina, el estado completamente oxidado (leucoemeraldina), medio oxidado (emeraldina base) y completamente oxidado (pernigranilina).

La polianilina es eléctricamente conductora en su estado de oxidación emeraldina, al ser oxidada con una sal (persulfato de amonio) que protona los nitrógenos de la imina sobre columna vertical del polímero. La conductividad de la polianilina incrementa con el dopado desde la forma base aislante sin dopar ($\sigma \leq 10^{-10} \text{S/cm}$) a la forma ácida conductora completamente dopada ($\sigma \geq 1 \text{S/cm}$). Los procesos de dopado y desdopado son llevado a cabo químicamente con ácidos comunes como el ácido clorhídrico y bases como el hidróxido de amonio, respectivamente (Skotheim y Reynolds, 2007).

La PANI puede presentarse en tres diferentes estados de oxidación. En su forma completamente reducida se denomina leucoemeraldina; en su forma semi-oxidada se denomina emeraldina o emeraldina base; y en su forma completamente oxidada, pernigranilina (Figura 3).

Tomando como referencia cuatro anillos de anilina de la cadena de polímero, la leucoemeraldina posee la totalidad de los anillos en su forma bencenoide; la emeraldina conserva tres anillos en forma bencenoide y el cuarto anillo está en forma quinoide; mientras que la pernigranilina tiene la mitad de los anillos en forma bencenoide y la otra mitad en forma quinoide. De los tres estados en los que se puede encontrar la polianilina, tan sólo cuando la emeraldina base se encuentra protonada (emeraldina sal), el polímero es conductor (Cotarelo, 2008).

La polianilina se obtiene mediante polimerización por radicales libres descrita a continuación.

II.3.2.1. Mecanismo de la oxidación química de la anilina

En la polimerización química de la anilina por $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ el primer paso involucra la formación del radical cationico de la anilina. En el segundo paso lo que ocurre es el acoplamiento de los radicales cationicos N- y para-, con la subsecuente rearomatización del dication p-aminodifenilamina (PADPA). Lo que sucede después es la oxidación del mismo para formar un dication diradical. Aún cuando el tipo de acoplamiento que predomina es el N-para, puede ocurrir algún acoplamiento desde

la posición ortho, llevando a malformaciones en la conjugación del polímero resultante.

Lo que sucede a continuación es que el producto polimérico inicial es totalmente oxidado a la forma de pernigranilina sal de PAN, lo cual no es de sorprender en vista del alto grado de poder oxidativo del persulfato de amonio. Cuando el oxidante ha sido completamente consumido, la anilina remanente en la solución reduce la pernigranilina hasta la forma del producto verde final que es la emeraldina sal. El cambio de color durante la reacción refleja durante su avance es el siguiente: en el segundo paso la solución se torna rosa a causa del PADPA formado; durante el tercer paso la solución cambia a un color azul profundo por la formación de la pernigranilina protonada y finalmente en el último paso es verde por la emeraldina sal precipitada.

Las propiedades de la PANI como son la conductividad eléctrica, morfología y peso molecular, son sensibles a las condiciones de polimerización utilizadas.

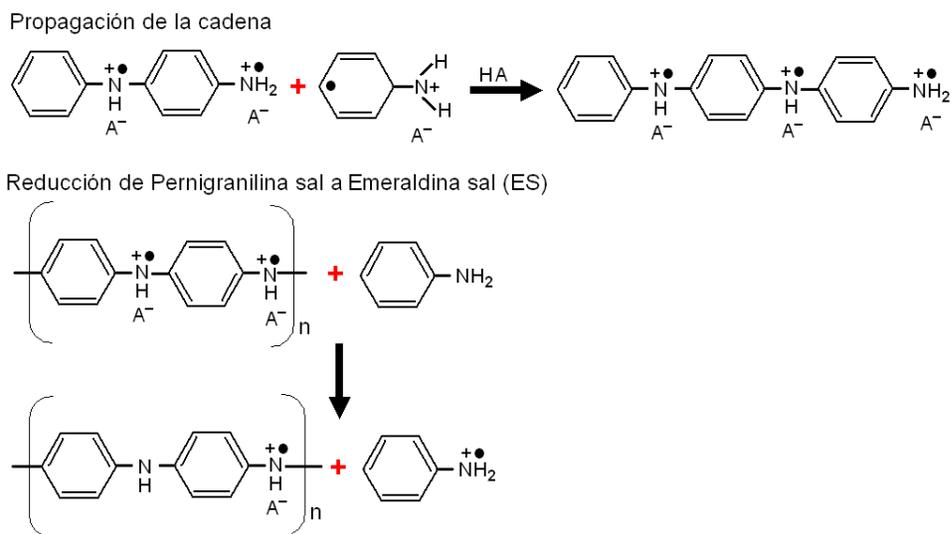


Figura 4. Mecanismo de polimerización química de la anilina. En la figura se muestra el mecanismo por el cual se obtiene anilina mediante la polimerización química de la anilina (Wallace, 2009).

II.3.2.2 Formación de nanoestructuras de polianilina.

La formación de nanofibras de polianilina se han llevado a cabo mediante diferentes rutas de síntesis, por ejemplo, por polimerización interfacial, basada en la polimerización química oxidativa de la anilina, en un medio fuertemente ácido con peroxidisulfato de amonio como oxidante. La polimerización interfacial se realiza en un sistema bifásico acuoso-orgánico con anilina disuelta en un solvente orgánico y el oxidante, peroxidisulfato de amonio, en una solución ácida acuosa. La forma y el tamaño de las nanofibras no parecen ser afectadas por el solvente. Por lo tanto, un solvente orgánico menos tóxico más pesado que el agua, como el cloruro de metileno, es preferible debido a la seguridad, porque así el agua estaría actuando como sello para el vapor orgánico dentro del recipiente de reacción. La capa de agua es cuidadosamente colocada sobre un volumen igual de solvente orgánico, formando una interfase acuosa-orgánica. Después de un corto periodo de inducción de un rango de 30 segundos a varios minutos, dependiendo del ácido usado, aparece polianilina verde en la interfase, migrando a la fase acuosa y hasta rellenar la capa de agua. Conforme la reacción procede, el color de la fase orgánica se torna negra y ya no cambia de color cuando la reacción se ha completado.

Otra manera de obtener PANI es por la ruta conocida como polimerización por emulsión, con la que se ha obtenido PANI con buena solubilidad y conductividad, así como una procesabilidad en solución aceptable. En investigaciones recientes se ha comprobado que la morfología de la polianilina es afectada por la polaridad del solvente orgánico, la cantidad de oxidante usado y la concentración del ácidos usados durante la síntesis, obteniendo como resultado nanoestructuras de PANI tubulares, esféricas o dendríticas. De igual manera, se ha encontrado que la concentración del monómero afecta la morfología del polímero, pues se pueden obtener desde nanotubos hasta microesferas (Zhang, 2004; Kuo, 2008; Thanpicha, 2008; Skotheim y Reynolds, 2007; Palaniappan, 2008; He y Lu, 2007; Mao y Lu, 2008).

Se ha encontrado que las nanofibras se forman independientemente del tipo de ácido dopante que se use. Por ejemplo, nanofibras muy uniformes se observan en

la síntesis interfacial al usar ácidos como: hidrociorihídrico, sulfúrico, nítrico, ácido perclórico, fosfórico, acético, fórmico, tartárico, metilsulfónico, etilsulfónico, camforsulfónico o ácido 4-toluen sulfónico etc. El diámetro promedio de las nanofibras producidas en HCl es ~30 nm, con ácido camforsulfónico (CSA) es aproximadamente 50 nm y sintetizadas en ácido perclórico miden alrededor de ~120 nm. También se ha obtenido PANI en forma granular al usar ácidos fuertes como el sulfúrico mientras que con ácidos débiles como el acético se obtuvieron nanotubos. Se ha observado que el uso de más de un agente dopante modifica las dimensiones de las nanofibras sintetizadas por la misma ruta de síntesis química oxidativa, pero en polimerización por suspensión (Skotheim y Reynolds, 2007; Sedenkova, 2008; Andablo, 2008; Arenas y Andablo, 2010).

Se ha visto que la conductividad de la PANI se ve afectada dependiendo del tipo de agente dopante, grado de dopado. Con ácidos orgánicos como el ácido acrílico y ácido maléico, se han obtenido conductividades de alrededor de 6×10^{-3} S/cm a 1×10^{-1} S/cm, respectivamente, y con ácidos inorgánicos la conductividad varía desde 10^{-1} a 10^0 S/cm (Zhang y Wei, 2002).

En años recientes se reportó un incremento del 50% del valor de conductividad de la PANI con el uso de dos ácidos orgánicos (ácido p-toluensulfónico y el dicloroacético), comparado con el valor reportado en la PANI dopada con solo ácido clorhídrico (Phang, 2007).

III. HIPÓTESIS

El medio en el que se sintetiza la polianilina y las condiciones de preparación son determinantes para la obtención de nanoestructuras solubles. La inclusión o adición de polímeros solubles durante la síntesis de la polianilina mejorará sus propiedades de solubilidad y procesabilidad. La combinación y adición de dos agentes en la síntesis de PANI hará que la conductividad del polímero se incremente.

IV. OBJETIVOS

IV.1. General

Sintetizar y caracterizar polianilina nanoestructurada mejorando sus propiedades físicas como solubilidad, conductividad y procesabilidad.

IV.2. Específicos

- Obtener nanoestructuras de polianilina (PANI) por métodos químicos oxidativos, en medio acuoso y orgánico, usando un solo agente dopante (sistema simple) y con dos agentes dopantes (sistema binario).
- Sintetizar PANI en medio acuoso y de manera *in situ* en presencia de un polímero soluble como el polivinil alcohol para obtener mezclas más solubles y con buenas propiedades eléctrica, térmicas y de procesabilidad.

V. METODOLOGÍA

V.1. Materiales

Destilación de Anilina

Soporte Universal

Matraz de destilación fondo redondo

Refrigerante

Codos conexiones

Matraz fondo redondo tres bocas

Tapones de goma

Termómetro

Mantilla eléctrica con regulador de temperatura

Síntesis de Polianilina (PANI)

Vaso de precipitados 150 mL y 100 mL

Bureta 25 mL

Pipeta 5 mL

Probeta 25 mL

Pinzas para bureta

Parrilla eléctrica con agitación y temperatura

Agitadores magnéticos

Agitador de vidrio

Cristalizador

Sustratos de Vidrio Corning 1.5x2 cm

Lavado de PANI

Tubos de ensaye 1.2x10 cm

Centrífuga

Vasos de precipitados 100 mL

Frascos de vidrio 50 mL

Preparación de muestras para SEM y
TEM

Limpiador de Metales

Lámpara

Pinzas

Reactivos para síntesis medio acuoso y
orgánico:

Medio Acuoso

<i>Reactivo</i>	<i>Descripción</i>
Agua desionizada	
Persulfato de amonio (Agente oxidante)	Sigma Aldrich, grado reactivo 99.99% de pureza
Ácido clorhídrico	Sigma Aldrich, grado reactivo, pureza 36.5%.
Ácido poliacrílico (PAA)	Sigma Aldrich
Ácido 2-acrilamido-2-metil- propanesulfónico (AMPSA)	
Dodecil sulfato de sodio (SDS)	Sigma Aldrich, grado reactivo, pureza 99%
Polivinil alcohol (PVA)	Sigma Aldrich
*Jabón Dextran	

Medio Orgánico

<i>Reactivo</i>	<i>Descripción</i>
Dimetil formamida (DMF)	Sigma Aldrich, para HPLC, 99.9 % de pureza
Persulfato de amonio (Agente oxidante)	Sigma Aldrich , grado reactivo, 99.99% de pureza
Ácido Camforsulfónico (CSA)	Sigma Aldrich, 99% de pureza
Ácido p-toluensulfónico	Sigma Aldrich, grado reactivo, 98.5% de

(TSA)	pureza
Ácido Trifluoroacético (TA)	Sigma Aldrich, grado reactivo, 99% de pureza
Fluoruro de polivilideno (PVDF)	Sigma Aldrich
*Jabón Dextran	

*Para limpieza de sustratos de vidrio Corning.

V.2. Métodos

V.2.1. Purificación de anilina mediante destilación simple.

En este apartado se describe como se llevó a cabo la purificación de la anilina antes de ser utilizada en el proceso de polimerización. Para esto se requirió armar un sistema de destilación simple como se muestra en la figura 5.

Una cantidad determinada de anilina se vació en el matraz de destilación y posteriormente se colocó en la mantilla eléctrica a una temperatura de 184°C. Antes de iniciar el proceso, se hizo pasar un flujo de gas nitrógeno en el sistema para evitar la contaminación del monómero con el aire del ambiente.



Figura 5. Sistema de destilación simple. En la figura se muestra el sistema de destilación armado para llevar a cabo la purificación de la anilina.

V.2.2. Síntesis química de polianilina en medio acuoso

La PANI se obtuvo mediante polimerización química oxidativa de la anilina por la adición de los agentes dopantes binarios en fase acuosa a una temperatura de 0°C a 5°C (Figura 6). El proceso consistió en una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) 0.75M con 1.9×10^{-3} mol de anilina, la cual se colocó en un vaso de precipitados de 150ml. Esta solución se puso en un cristizador con hielo para alcanzar la temperatura deseada (0°C-5°C). Posteriormente, la mezcla se colocó en una parrilla eléctrica y se dejó en agitación magnética durante un periodo de 30 minutos; transcurrido el periodo, se adicionaron los diferentes agentes dopantes (ver cuadro 1) con ayuda de una pipeta.

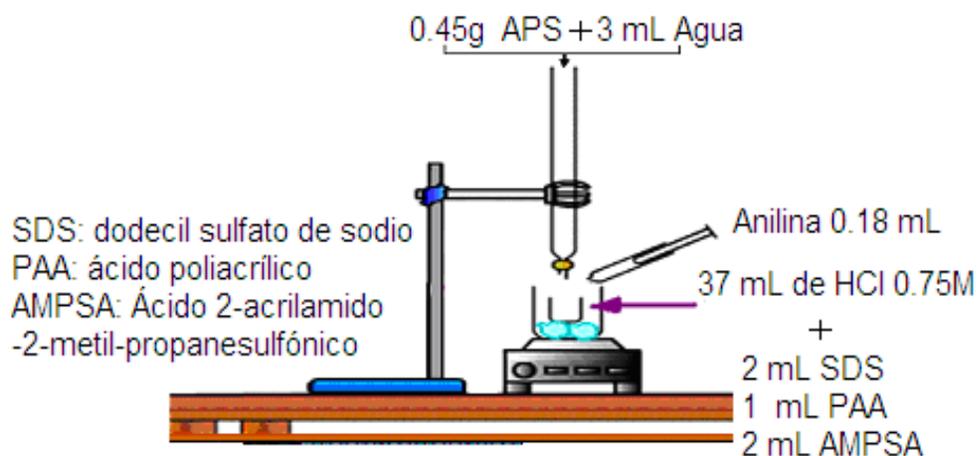
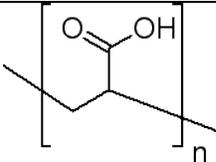
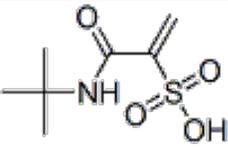
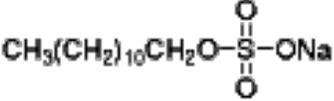


Figura 6. Sistema para síntesis de PANI en medio acuoso. La figura muestra un diagrama del sistema utilizado para la síntesis de la polianilina en medio acuoso.

El sistema se dejó otros 30 minutos en agitación magnética para que la incorporación de los reactivos fuera completa. Una vez que ya se agregó el agente dopante, se procedió a adicionar por goteo (10 gotas /minuto) 1.9×10^{-3} mol de agente oxidante (APS) mediante una bureta, para comenzar el proceso de polimerización. El color de la solución cambió de transparente a verde y se deja en agitación por 7 horas. Una vez que ha concluido el tiempo, la muestra se lavó con agua destilada centrifugando varias veces para quitar los residuos, hasta observar

que el agua fuera incolora. El producto obtenido se redispersó en agua destilada y se mantuvo en solución.

Cuadro 1. Estructura molecular de agentes dopantes para medio acuoso. En el cuadro se muestran los tipos de agentes dopantes y la cantidad que se usará en la síntesis en medio acuoso.

Sistemas	Estructura Molecular del agente dopante	Agente binario y cantidad
PANI- HCl	H-Cl	No aplica
PANI-HCl-PAA	PAA 	PAA, 1 mL
PANI-HCl-AMPSA	AMPSA 	AMPSA, 2 mL, concentración 1M
PANI-HCl-SDS	SDS 	SDS, 2 mL

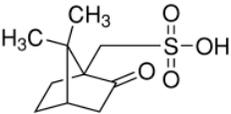
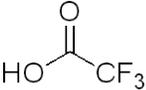
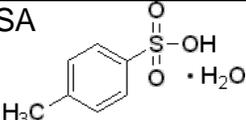
V.2.3. Síntesis química de polianilina en medio Orgánico

La PANI es obtenida siguiendo el procedimiento del medio acuoso, pero los agentes dopantes utilizados en este medio son: ácido canforsulfónico (CSA), ácido trifluoroacético (TFA) y ácido toluensulfónico (TSA) y el dimetil formamida (DMF) como disolvente. Para estos sistemas nos basamos en el procedimiento del artículo de Malmonge, 2006, pero con algunas modificaciones.

Se realizó una mezcla de solvente DMF con 1.9×10^{-3} mol de anilina y se puso en agitación magnética durante 30 minutos, pasado el tiempo de agitación se procedió a adicionar el agente dopante (ver cuadro 2), previamente disuelto en dimetil formamida y se dejó nuevamente en agitación otros 30 minutos para que la incorporación fuese completa. Se procedió a adicionar el APS (0.45 g) junto con el otro agente dopante (CSA) previamente disueltos en 5ml de DMF cada uno por

separado. La adición (APS+CSA) se llevó a cabo por goteo (10 gotas/minuto). Finalizado este paso, se adicionó el cloroformo de manera lenta, puesto que el sistema se calienta (disolución exotérmica).

Cuadro 2. Estructura molecular de agentes dopantes de DMF. En el cuadro se muestran los tipos de agentes dopantes y la cantidad que se usará en la síntesis en medio orgánico.

Sistema	Fórmula molecular del agente dopante	Agente binario y cantidad
PANI- CSA	CSA 	No aplica
PANI-CSA-TFA	TFA 	TFA, 5mL
PANI-CSA- TSA	TSA 	TSA, 0.56g y .68g

V.2.4. Preparación de películas de PANI

Para la síntesis de películas delgadas de polianilina, los sustratos que se ocuparon fueron portaobjetos de vidrio Corning, los cuales se manejaron con guantes en todo momento, con el fin de evitar que sobre el vidrio puedan quedar residuos de grasa. Se lavaron con jabón de uso industrial Dextran y se enjuagaron con agua destilada. La preparación de las películas se lleva a cabo una vez que se terminó de adicionar el persulfato en cualquiera de los sistemas (acuoso u orgánico) como sigue: se observó en qué momento comenzaba el cambio de la coloración, de incoloro a azul y es entonces, cuando se introdujeron los sustratos para que se iniciara la formación de la película sobre ellos. Se dejó el sustrato dentro del sistema durante media hora; posteriormente se procedió a retirarlo y enjuagarlo con el solvente indicado (agua destilada o dimetilformamida). Con ayuda de un cotonete se retira la

PANI adherida en la parte posterior del sustrato (ver figura 7), ya que en esta parte la película que se forma no es homogénea.

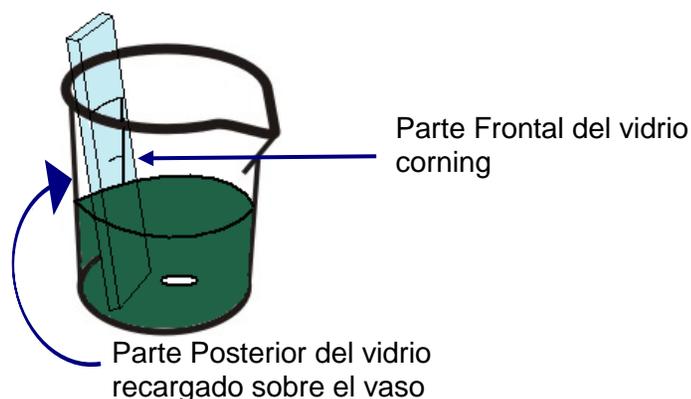


Figura 7. Formación de películas delgadas de PANI. En la figura se muestra como es colocado el sustrato de vidrio dentro del vaso para que el polímero crezca en la superficie frontal del sustrato.

También se prepararon películas de PANI por goteo. Para esto se cortaron sustratos de vidrio Corning de 1.5 cm x 2 cm los cuales fueron lavados con jabón dextran y enjuagados con agua destilada, y se dejaron secar a temperatura ambiente. Los sustratos se colocaron sobre una base de aluminio y se dejaron caer una cantidad determinada de PANI en solución por goteo con ayuda de una jeringa. Las muestras se pusieron a secar dentro de un horno a una temperatura de 60°C durante 24 horas. Finalmente las películas se colocaron dentro de bolsas de plástico etiquetadas, para su posterior caracterización.

V.2.5. Síntesis in-situ y preparación de películas compuestas de PANI con polímero aislante

La preparación de compuestos se realizó con la adición in-situ del polímero dieléctrico (PVA) durante la síntesis después de adicionar la anilina y el agente dopante simple o binario, dependiendo de la concentración de PANI en el compuesto, se añadió determinada cantidad del polímero (PVA) disuelto en agua destilada a 70°C durante aproximadamente 40 minutos. La mezcla polímero – anilina se dejó en agitación 30 minutos antes de adicionar el APS. Una vez que se

tuvo la PANI sintetizada con el polímero dieléctrico, se realizaron compuestos a diferentes concentraciones de PANI, mediante la adición de polímero dieléctrico previamente disuelto en una cantidad determinada de PANI en solución. La mezcla de PANI-polímero se puso en agitación durante 30 minutos y posteriormente fue vaciada en un molde se resina para la formación de las películas compuestas (figura 8).

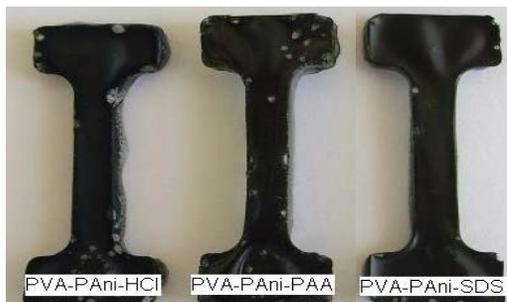


Figura 8. Compuestos de PANI. En la figura se muestran las películas de PANI.

V.2.6. Caracterización morfológica por SEM y TEM

Previó a la preparación de las muestras, se requirió determinar el rendimiento de PANI en la síntesis, para lo que se tomo cierta cantidad de la síntesis lavada previamente agitada y se dejó secar dentro del horno y después se pesó.

Para la caracterización morfológica mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) la muestra se deposito sobre portamuestras de bronce. Antes de colocar la muestra, los portamuestras se lavaron con agua, posteriormente se limpiaron y pulieron mediante el uso de cera después fueron colocados en un vaso con alcohol etílico y se metieron 15 minutos en baño ultrasónico para retirar el exceso de cera; pasados los 15 minutos se les cambió el etanol y se colocaron otros 15 minutos en agitación ultrasónica. Una vez limpios se colocaron y se mantuvieron en acetona hasta segundos antes de preparar las muestras. Sobre el portamuestras de bronce se colocó la muestra diluida mediante el uso de un capilar; se dejó secar a temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra se recubrió con una capa de 30 nm oro, para asegurar el paso de los electrones.

Las mediciones se llevaron a cabo en el laboratorio de Microscopía del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA). Se usó el microscopio electrónico de barrido, el cual tiene las siguientes características:

Microscopio Electrónico de Barrido JSM- 6060LV

- El equipo integrado consta de columna, paneles de control, 2 bombas mecánicas de vacío, bomba de difusión.
- Está conectado a una fuente de corriente eléctrica sostenida y regulada (UPS) propia.
- Cuenta con sistema de enfriamiento por aire. (Water Chiller, Air Cooled 950W) que proporciona las condiciones de temperatura interna del equipo

Para la caracterización de la muestra mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), la muestra no requirió de gran preparación, únicamente de la polianilina diluida, se tomó una pequeña cantidad de muestra mediante un capilar y se colocó sobre una rejilla de cobre, el secado de la muestra se llevó a cabo mediante el calor proporcionado por una lámpara. Los cuidados que se tuvieron fueron no manejar con las manos la rejilla sobre la que se colocó la muestra; ésta se manejó mediante el uso de unas pinzas especiales, también se cuidó que la concentración de la muestra no fuera muy alta, para evitar la saturación de la rejilla y que no fuese a observarse muy bien la morfología en el microscopio.

Para estas mediciones, las muestras se trasladaron al Laboratorio de Microscopía del Instituto de Neurobiología de la UNAM donde se encuentra el Microscopio Electrónico de Transmisión. Las características del equipo son las siguientes:

Microscopio Electrónico de Transmisión ZEISS EM 10C

- El equipo consta de una columna, paneles de control, dos bombas mecánicas de vacío, bomba de difusión, re-circulador de agua.

Los requerimientos del equipo son:

- Conexión a tanque de gas Nitrógeno puro y seco comprimido con regulador, agua recirculada y UPS.

V.2.7. Caracterización eléctrica (medición conductividad)

Para medir la conductividad eléctrica de las películas del polímero PANI, se utilizó un equipo de cuatro puntas, modelo (Figura 9), que se encuentra ubicado en el Centro de Investigación de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico campus Querétaro, el cual nos da la medición directa al introducir únicamente el espesor de la película y las dimensiones de la muestra.

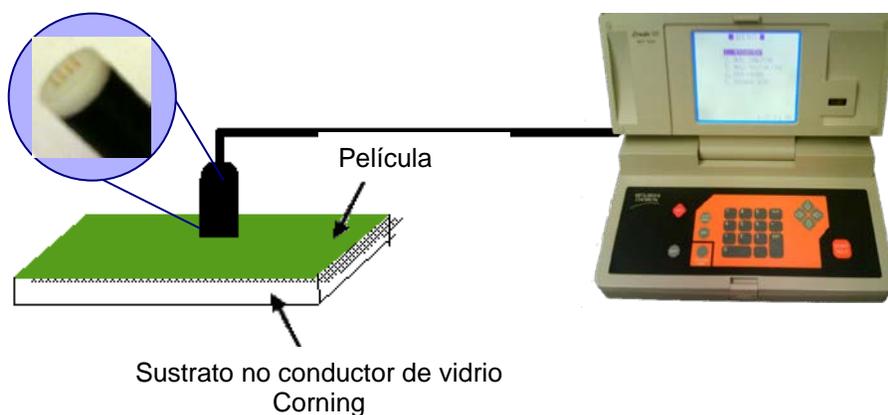


Figura 9. Sistema para medir conductividad. En la figura se muestra el equipo usado y la posición de las cuatro puntas sobre la superficie de la película para realizar las mediciones.

V.2.8. Caracterización por espectroscopia Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja está basada en la interacción de luz infrarroja con la materia y permite la identificación de los enlaces químicos presentes. Cuando la radiación infrarroja penetra en un material, puede ser absorbida por éste y estimular la vibración de los enlaces químicos presentes. Existe una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura. Esta correlación permite identificar la estructura de moléculas desconocidas a partir de su espectro de infrarrojo, por lo que la espectroscopia infrarroja es una herramienta útil de análisis químico.

Para la determinación de los espectros de los polímeros sintetizados, se acude al laboratorio de espectroscopia óptica del CFATA. Para la caracterización por infrarrojo el laboratorio de Espectroscopia Óptica cuenta con un espectrómetro de mediano y cercano infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Bruker Vector 33, con los accesorios de Reflectancia Difusa (RD) y Reflectancia Total Atenuada (RTA) (Figura 10).

Para este trabajo se realizarán pastillas de la PANI en polvo con bromuro de potasio (KBr), para que se puedan medir en el espectrómetro. Primero ponemos a secar en un horno una cantidad determinada de PANI en solución y una vez que se encuentra seca, el polvo obtenido se mezcla con bromuro de potasio para hacer una pastilla delgada la cual se colocará dentro del equipo para obtener el espectro. Para las mediciones también se pueden utilizar películas o directamente el polvo de PANI.



Figura 10. Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de fourier.

V.2.9. Caracterización por espectroscopia RAMAN

En esta espectroscopia se hace incidir luz láser de 1064 nm sobre la muestra a estudiar y se analiza la luz Raman dispersada por el material. La luz dispersada contiene la información de los enlaces químicos presentes en el material. Los datos experimentales se presentan como una gráfica de corrimiento Raman vs intensidad, denominada espectro Raman (Pérez, 2005).

El laboratorio de Espectroscopia Óptica del CFATA también cuenta con un espectrómetro FT-Raman marca Nicolet, modelo 910 y utiliza un laser de $YVO_4:Nd$ que proporciona una longitud de onda de 1064 nm (Figura11).

Para estas mediciones la muestra puede estar en polvo, en película o en solución y no requiere de una preparación específica.



Figura 11. Espectrofotómetro FT-Raman.

V.2.10. Caracterización por espectroscopia UV-Vis

Mientras que las espectroscopias Infrarroja y Raman, proporcionan información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales de las sustancias bajo estudio, la espectroscopia UV- visible brinda información sobre las transiciones electrónicas. Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son muy altas, mayores incluso que la energía necesaria para producir la disociación de algunas moléculas. Esta alta energía hace que además de cambios en la energía electrónica, también se produzcan cambios vibracionales y de rotación, lo que hace que el espectro ultravioleta de una molécula sea más complicado que el de infrarrojo. El espectro ultravioleta de una molécula poliatómica estará compuesto de un número muy grande de subniveles próximos, y, aun en estado gaseoso, sólo se observarían bandas de absorción anchas, o una banda envolvente. En los espectro de líquidos y en disolución, es muy apreciable la pérdida de las estructuras vibracional y rotacional, debido a la solvatación y a las interacciones con las moléculas vecinas. Sin embargo en este trabajo se realizaron mediciones tanto en solución, como en películas. Para las mediciones de las muestras en solución se utilizó una celda de cuarzo en la que se colocó una cantidad de muestra diluida. Las películas

soportadas en vidrio se midieron directamente al ser sujetadas sobre la sección donde se hace pasar el haz para evitar que se caigan.

V.2.11. Análisis Termogravimétrico

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa; puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, para obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra. Para esta medición la muestra de PANI fue en polvo. Se introdujo directamente en el equipo sin ninguna preparación previa. La temperatura a la cual se realizó el análisis fue desde 30°C hasta los 900°C en ambiente de nitrógeno. Durante este intervalo de temperatura el equipo registró los cambios de peso que tenga la muestra.

VI. RESULTADOS

VI.1. Polianilina sintetizada en medio acuoso

En esta sección se presentan los resultados de la polianilina sintetizada de manera in-situ en presencia de polivinil alcohol (PVA) en solución acuosa. Para la síntesis se utilizaron 4 tipos de agentes dopantes; un ácido inorgánico (ácido clorhídrico, HCl), dos ácidos orgánicos (ácido poliacrílico, PAA, ácido 2-acriloamido- 2-metil-1-propanosulfónico, AMPSA) y un surfactante (dodecil sulfato de sodio, SDS). Los agentes dopantes binarios se prepararon al combinar HCl con PAA, AMPSA o SDS. Los productos obtenidos de polianilina fueron en película delgada y en solución. Las películas delgadas se obtuvieron al sumergir un sustrato de vidrio corning antes de iniciar la polimerización, como se mencionó en la sección V.2.4. Se estudió el efecto de la combinación de dos agentes dopantes en las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de la polianilina y se determinó la influencia de la concentración de PVA en dichas propiedades.

VI.1.1. Influencia de la combinación de dos agentes dopantes en las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de polianilina en película delgada sintetizada en presencia de polivinil alcohol.

Las películas delgadas presentadas en la Figura 12, se prepararon con el procedimiento detallado en la sección 2.4 del capítulo V. Las películas vistas de izquierda a derecha corresponden a la polianilina sintetizada con HCl (TF-PANI) y en presencia de PVA con un solo agente dopante, HCl (TF1), y con dos agentes dopantes: HCl combinado con PAA (TF2), AMPSA (TF3) o SDS (TF4), respectivamente. El color verde de las películas indica que la polianilina se encuentra en la fase emeraldina sal (PANI-ES), es decir, en estado dopado (Hongming Z., 2009). Los espesores de las películas varían de 236 nm a 118 nm.

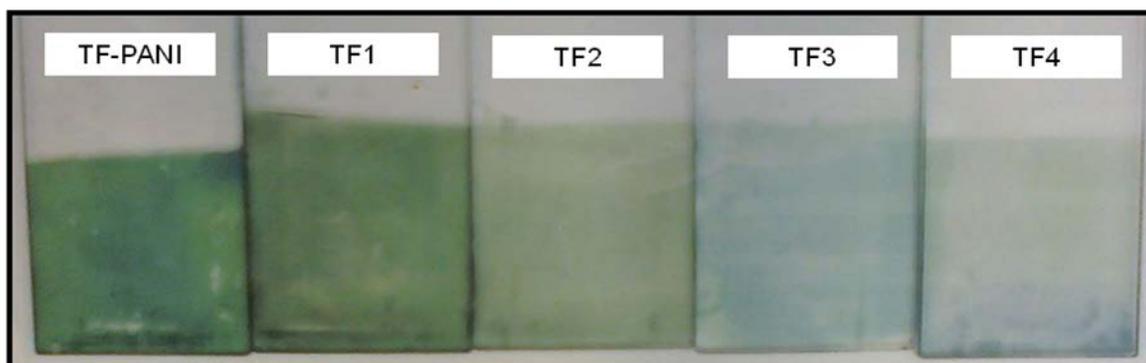


Figura 12. Películas delgadas de PANI sintetizadas en presencia de PVA. En la figura se muestran películas delgadas de polianilina sintetizadas a) solo con HCl (TF-PANI) y en presencia de polivinil alcohol utilizando b) solo HCl (TF1) y en combinación con c) PAA (TF2), d) AMPSA (TF3) y e) SDS (TF4).

La transmitancia óptica de las películas en función de la longitud de onda se muestran en la figura 13a. En los espectros se observa que hay diferencia en el porcentaje de transmisión entre una muestra a otra y un pico máximo de transmitancia es ubicado a una longitud de onda de 550 nm. Comparando los espectros de las películas TF-PANI y TF1 de espesores similares (aprox. 200 nm), se puede observar que el porcentaje de transmitancia aumenta de 50% a un 64% cuando la PANI es preparada con PVA. La combinación de dos agentes dopantes con PVA (TF2-TF4) modifica el espesor y la transmitancia óptica de las películas. Por ejemplo, TF2 tiene un espesor de 163 nm con un 82% por ciento de transmisión óptica y TF4 129 nm y 80%, estas muestras corresponden a la mezcla de PVA con PAA y PVA con SDS, respectivamente.

En la figura 13b se presentan los espectros de absorbancia óptica (A) que no es más que $A = -\log_{10} T$. La PANI en estado no dopado emeraldina base (PANI-EB) presenta solo dos bandas en su espectro de absorción; una entre 340-350 nm que corresponde a las transiciones electrónicas en la banda benzenoide y otra a 610-660 nm correspondiente a las transiciones en la banda quinoide (ver figura 14a) (Arenas, 2010)]. En los espectros de la Figura 13b, se pueden observar tres picos máximos a longitudes de onda de 380nm, 450nm y 800nm, los cuales son característicos de PANI en estado dopado (Arenas, 2010; Hongming, 2009). Estas bandas corresponden a las transiciones electrónicas de la banda π a la banda π^* ,

es decir del nivel más alto del orbital molecular ocupado al nivel más bajo del orbital molecular vacío (HOMO-LUMO); de la banda polarónica a la banda π^* y; de la banda π a la banda polarónica, respectivamente (ver Figura 14b). De acuerdo con Tursun (Lindfors, 2005), el nivel de dopando (DL) de la PANI se puede estimar mediante la relación de la absorbancia de la banda polarónica (A1 a 800 nm) y la absorbancia de la banda benzenoide (A3 a 380 nm); es decir, $DL = A1/A3$. En el cuadro 3 se resumen los valores obtenidos para cada una de las películas.

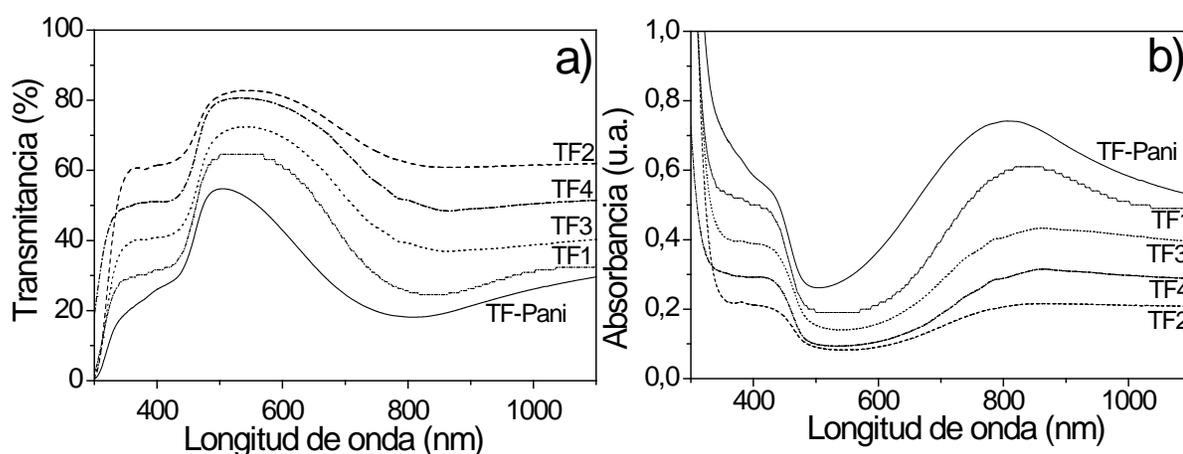


Figura 13. Transmittancia y observancia óptica de PANI. Los espectros de a) trasmitancia y b) absorbancia TF-PANI, TF1, TF2, TF3 y TF4 corresponden a PANI-HCl y a PANI-PVA con PAA, AMPSA y SDS, respectivamente.

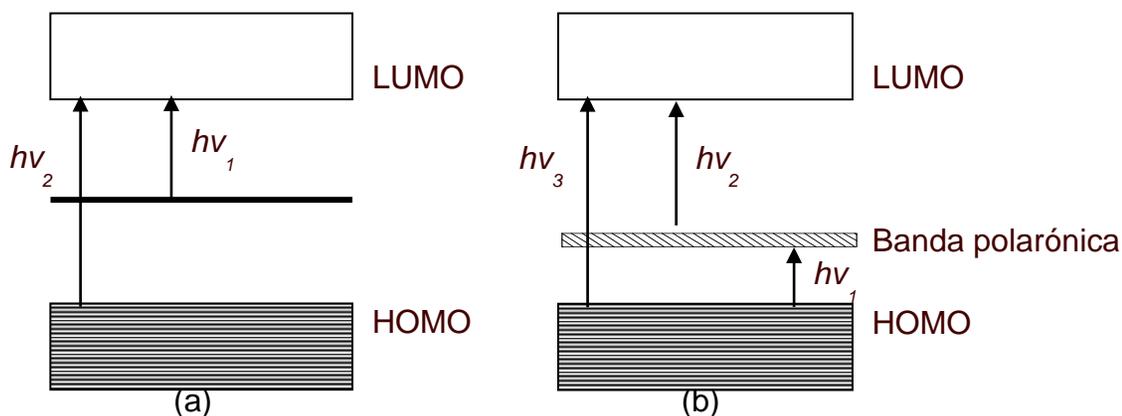


Figura 14. Transiciones electrónicas de PANI. Transiciones electrónicas de la PANI en a) estado no dopado (emeraldina base) y a) en estado dopado (emeraldina sal).

En la Figura 15a se presenta el coeficiente de absorción óptica α , en función de la longitud de onda λ , de las películas de PANI. Los valores fueron determinados mediante la ley de Beer - Lambert [$\alpha = -(\ln T)/d$], ecuación que ha sido utilizada en trabajos anteriores (Hu, 1999). A 420 nm, TF-PANI y TF1 presentan valores de α similares; $3.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Las muestras que se prepararon en presencia de una mezcla de dos ácidos con PVA (TF2-TF4) presentan valores de α en el rango de $4.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ to $7.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Es claro que la mezcla de agentes dopantes con PVA influye en los valores de α . A 830 nm el coeficiente de absorción de las muestras está en el mismo orden que a 420 nm ($4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Estos valores están muy cercanos a los que se han determinado por elipsometría espectroscópica para compuestos de PANI con polimetil metacrilato (PMMA) (Al-Attar, 2004). Por otro lado, los valores reportados para PANI-ES dopada con ácido dodecibencensulfónico (DBSA) es aprox. 5600 cm^{-1} a $\lambda = 420 \text{ nm}$ (Samoc, 1995). Fitrilawati y colaboradores (Fitrilawati, 2001) encontraron que la PANI-EB $\alpha = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ determinada tomando en cuenta la transmitancia y las pérdidas por reflexión de la película. Sin embargo, éste último valor difiere dos órdenes de magnitud a los valores reportados recientemente ($\alpha = 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) para películas de PANI preparadas por la técnica de spin-coating (Farag, 2010). Estas diferencias en valores puede deberse a las condiciones de preparación y al estado oxidado de la PANI.

Con los valores de α , se determinó el ancho de banda de energía óptica (E_g) de las películas de PANI de la intersección del gráfico $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$, Figura 15b. De acuerdo con los gráficos, TF-PANI presenta una $E_g = 2.56 \text{ eV}$ y la PANI con PVA muestra una E_g promedio de 2.57 eV (ver distribución insertada en figura 15b). Estos valores son 0.09 eV más pequeños que aquellos reportados para películas depositadas por spin coating (Farag, 2010). Dutta y De (Dutta, 2007) observaron que la incorporación de nanopartículas aislantes de SiO_2 incrementa la E_g de la PANI, sin embargo, el PVA no modificó significativamente la brecha de energía óptica. Las películas TF2, TF3 y TF4, las cuales se prepararon en presencia de la mezcla de PVA con agentes dopantes binarios, también presentan un valor promedio de E_g similar a TF1, por lo que la estructura electrónica de PANI no es

afectada ni por el PVA, ni por la combinación de PVA con agentes dopantes binarios.

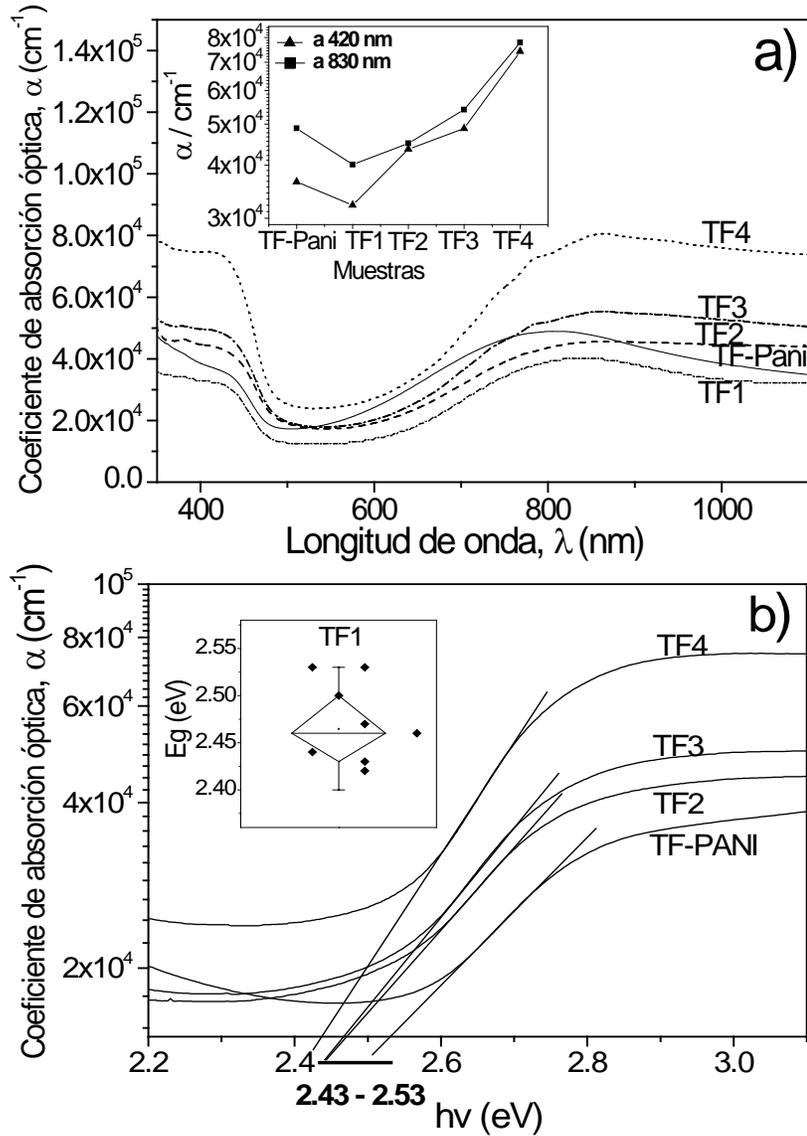


Figura 15. Coeficiente de absorción y brecha de energía de PANI en película delgada.

En la Figura 16 se presenta la morfología de la superficie de las películas obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM). En las imágenes se muestra claramente que la topografía de la TF-PANI se modifica ligeramente al ser sintetizada en

presencia de PVA (TF3). A pesar de que TF-PANI es 14% menos transparente que TF1, ambas películas presentan rugosidad ($R_{ms} = 36$ nm) y espesor similares (aprox. 200 nm). Sin embargo, las muestras preparadas con PVA y con un agente binario presentan topografías muy diferentes. De hecho, las películas son menos rugosas y más delgadas que TF-PANI y TF1, indicativo de que la morfología de la superficie, espesor y transparencia de las películas de PANI dependen de la mezcla PVA- agente dopante binario (Figura 15 y cuadro 4) Por ejemplo las películas preparadas con PVA y un ácido orgánico, AMPSA (TF3) presenta una morfología en la superficie como islas con estructura laminar (ver magnificación de la Figura 16) con una rugosidad de 1.26 nm y 72% de transmitancia. Este tipo de morfología laminar fue observada en PANI en dispersión acuosa dopada con ácido fosfato ester (APE). Este tipo de estructura fue correlacionada con la longitud de la cadena del agente dopante APE unido electrostáticamente a la PANI, esta distancia corresponde a la separación entre las cadenas de PANI (Tosheva, 2009). Por otro lado, la PANI sintetizada con una mezcla de PVA con un surfactante SDS (TF4) es 8% más transparente, pero es 90% más rugosa y con morfología parecidas a agujas alineadas en una dirección (5 μ m de área). Efecto contrario fue observado en películas de PANI dopadas con agentes dopantes binarios, pero sin PVA (Arenas, 2010), es decir, superficies lisas fueron obtenidas con SDS y películas altamente rugosas a partir del dopante AMPSA. Estos resultados corroboran que la mezcla del agente dopante con PVA influye significativamente en la topografía de las películas de PANI.

El efecto del tipo de topografía en la resistencia de cuadro de las películas se representa en la Figura 17. Las muestras que presentaron morfología similar (TF-PANI, TF1 y TF2) presentan una resistencia por cuadro del orden de 10^5 ohms. La muestra que presenta una morfología en forma de agujas (TF4) muestra una resistencia de 1×10^6 ohms (0.17 S/cm), indicativo de que las películas son eléctricamente conductoras (ver cuadro 3). Habiba y colaboradores (Bejbouji, 2010) encontraron que una conductividad de 10^{-2} S/cm es suficiente para lograr un buen rendimiento en una celda solar orgánica; la cual es usada como capa inyectora de huecos, por lo que TF2 y TF4 podrían ser buenos candidatos para esta aplicación.

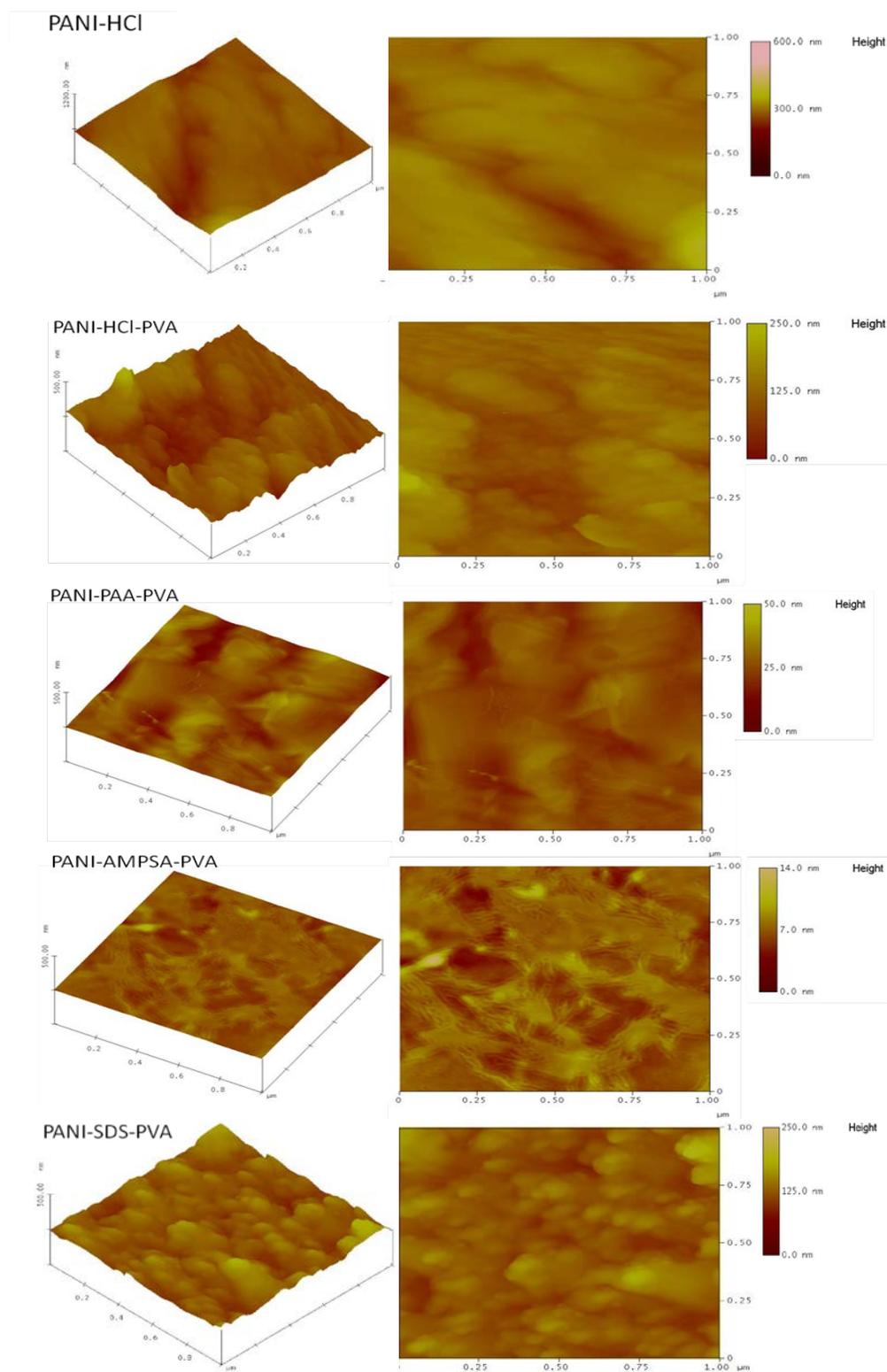


Figura 16. Morfología por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la superficie de las películas de PANI.

Las películas con islas sobre la superficie muestran una alta resistencia 1×10^8 ohms, lo cual podría ser atribuido a la segregación de fases o del acomodamiento del PVA en la película de PANI tal como lo muestran los resultados de AFM.

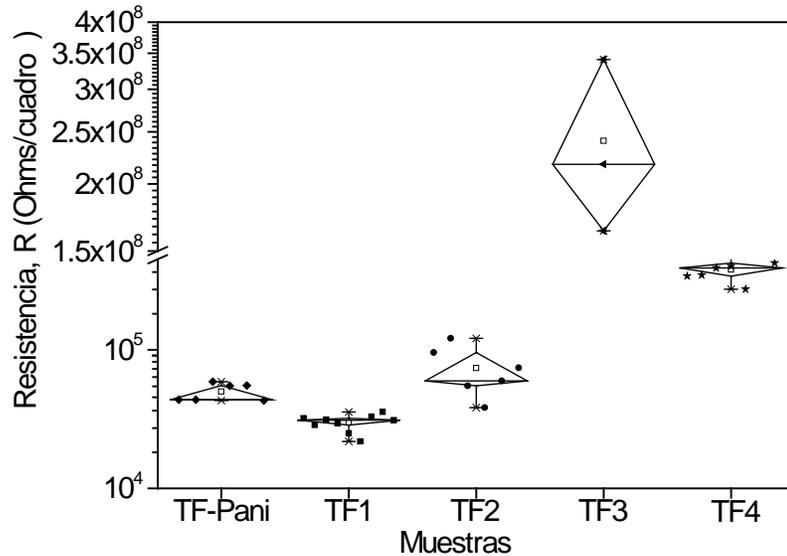


Figure 17. Resistencia por cuadro de PANI en película delgada. En la figura se muestra la resistencia que se obtuvo para las muestras de PANI con los diferentes ácidos usados en combinación con el polivinil alcohol.

Cuadro 3. Parámetros ópticos y eléctricos de películas delgadas.

Muestra	Descripción	d (nm)	Máximo		E _g (eV)	α, cm ⁻¹ a λ= 420nm	α (cm ⁻¹) a λ= 830nm	Conduc- tividad (S/cm)	DL (A1/A3)
			% T a λ= 550nm	R _{ms} (nm)					
TF-PANI	PANI dopada con HCl	219	50	36.18	2.56	0,554	4.8 x10 ⁴	1.2	1,170
TF1	PANI:PVA	236	64	35.97	2.57	0,490	4 x10 ⁴	2.1	1,173
TF2	PANI:PVA:PA A	163	82	11.53	2.51	0,207	4.5 x10 ⁴	1.2	1,092
TF3	PANI:PVA: AMPSA	118	72	1.26	2.55	0,382	5.4 x10 ⁴	1.9 x10 ⁻⁴	1,072
TF4	PANI:PVA:SD S	129	80	14.99	2.58	0,290	7.8 x10 ⁴	0.17	0,976

La presencia de PVA en las películas fue corroborada por espectroscopia RAMAN. Es bien sabido que la longitud de excitación y potencia del laser influyen en el corrimiento e intensidad de las bandas RAMAN de la PANI. Por ejemplo Gustavo y Marcia observaron que PANI-ES es más sensible a la potencia de laser que la PANI-EB. De acuerdo con reportes anteriores, la PANI-ES tiene dos bandas características entre $1333\text{-}1341\text{ cm}^{-1}$ y $1240\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ asignadas a la vibración de estiramiento en el radical semiquinona (Nascimento, 2008) y la transformación del segmento quinoide diamagnético a la unidad semiquinona radical catión puede ser obtenida al usar solvente m-cresol como agente dopante secundario en PANI (Pereira da Silva, 199). El efecto contrario, es decir, la transformación de PANI-ES a PANI-EB, ocurre cuando las muestras son tratadas a un pH en el rango de 3 a 7 (Lindfors, 2005). Estas consideraciones fueron tomadas en este trabajo por lo que la potencia del laser se varió de 1mW a 100 mW y las películas no recibieron ningún tratamiento térmico. En la Figura 18 se presentan los espectros RAMAN de la película de PANI a diferentes potencias de laser, también se presenta el espectro Raman de vidrio ya que las películas están soportadas en este sustrato. De acuerdo a los resultados, se puede ver que arriba de 25 mW los picos a 1342 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} asociados con la PANI conductora desaparecen por completo debido a la desprotonación de la PANI-ES y un pico nuevo aparece a 1459 cm^{-1} característico de la PANI-EB no conductora. En las imágenes de la Figura 19 se muestran las fotografías de las películas de PANI (TF-PANI, TF1 y TF2) antes y después de las mediciones RAMAN, en ellas se observa claramente la degradación completa después de la medición o aplicación de 100 mW, de hecho se puede observar que el espectro es muy parecido al del sustrato de vidrio. Son presentados en la Figura 20 los espectros correspondientes a 1mW donde también es incluido el espectro de PVA como referencia. En el cuadro 4, se presentan las bandas RAMAN y sus respectivas asignaciones de las películas de PANI comparada con las reportadas.

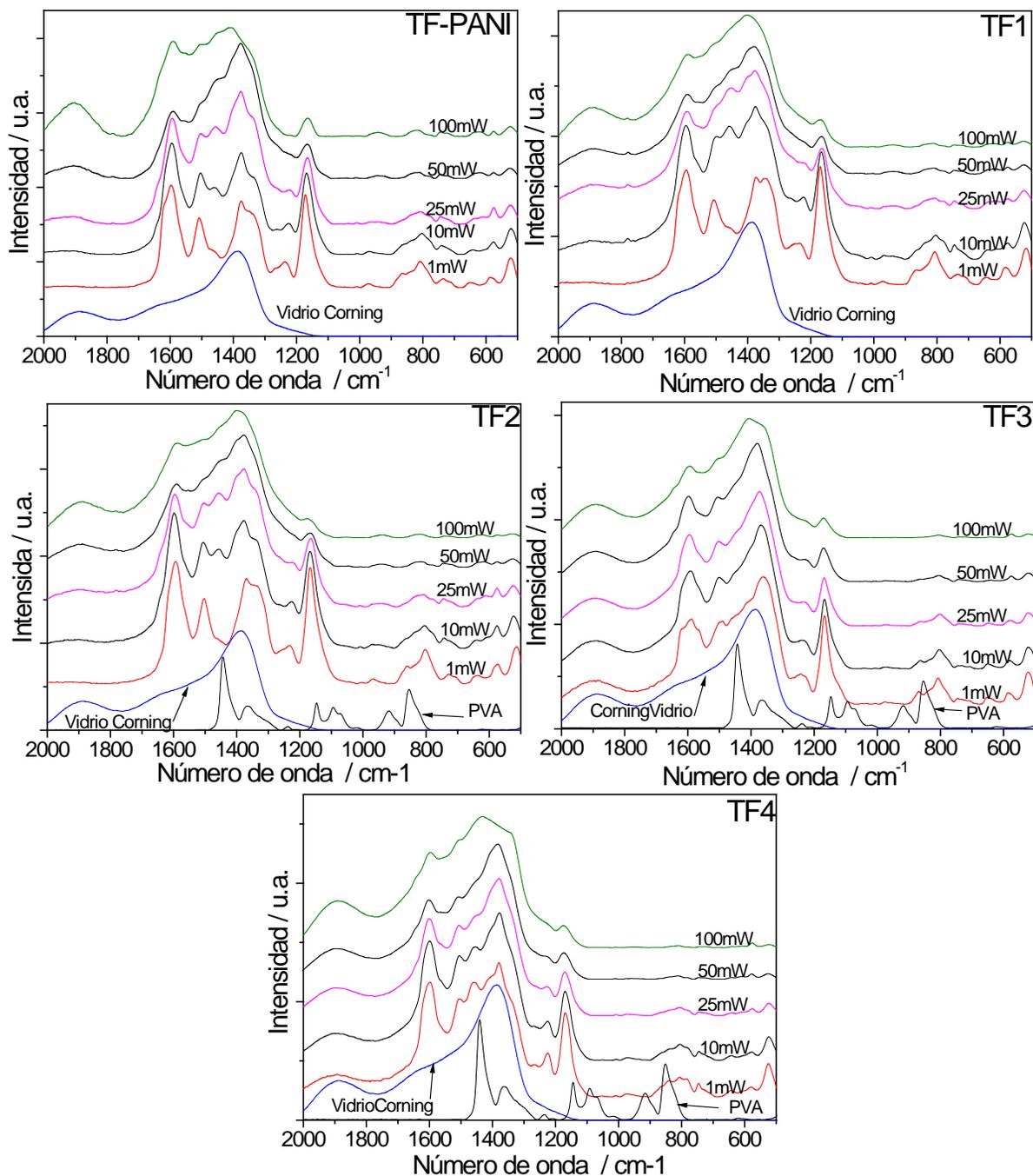


Figura 18. Espectros RAMAN de la PANI variando la potencia del láser desde 1mW a 100mW . Se presentan las fotografías de las muestras antes (imagen de arriba) y después de las mediciones (imagen de abajo) tomadas del microscopio adaptado al espectro Raman.

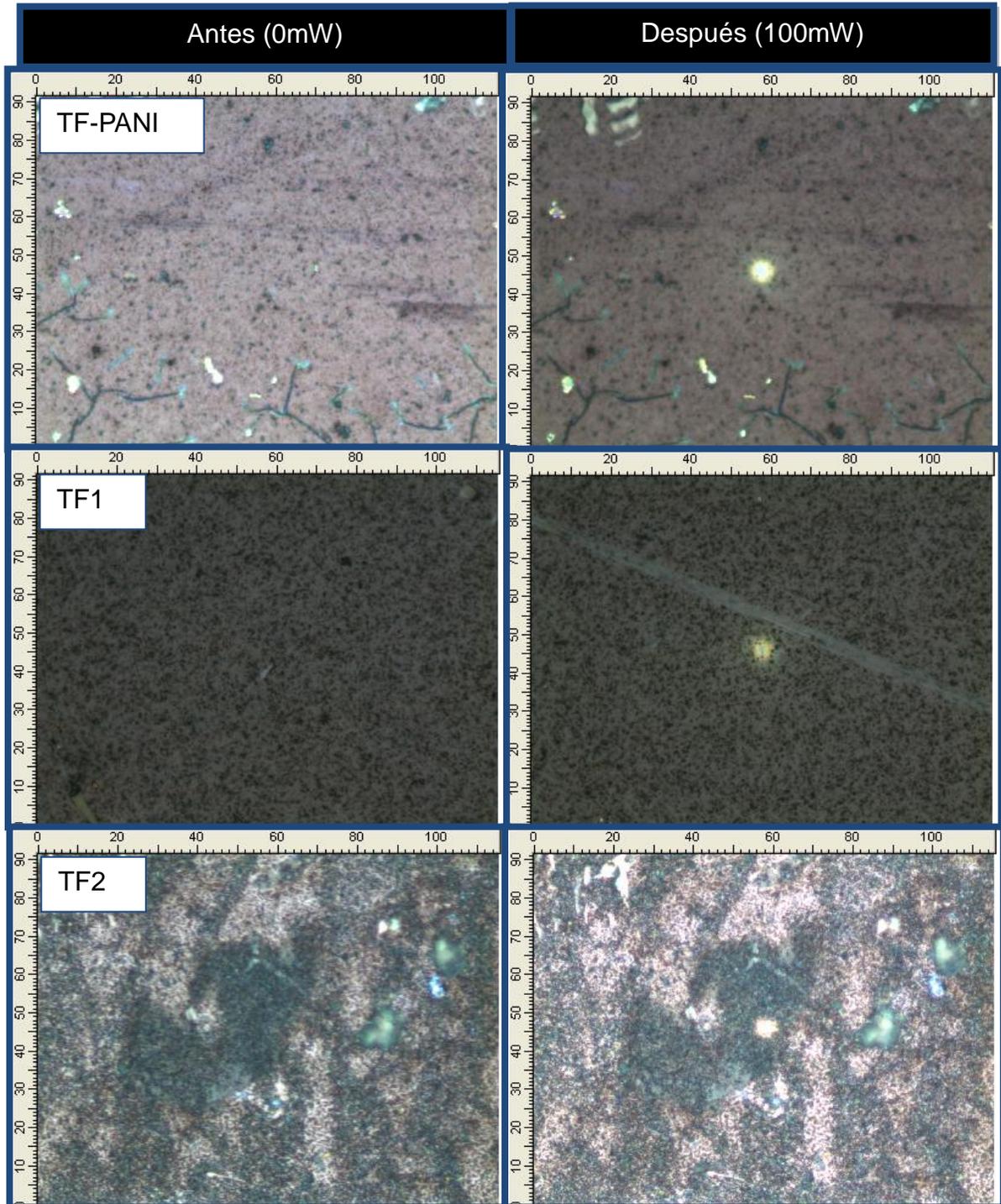


Figura 19. Fotografías de las películas de PANI antes y después de medir el espectro RAMAN. En las imágenes se ven claramente las muestras antes y después de la determinación del espectro Raman de las muestras TF-PANI, TF1, y TF2.

En el espectro de TF-PANI, la banda a 1618 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento del C-C en el anillo bencenoide está superpuesta por el pico del C=C de la vibración de estiramiento en el anillo quinoide, el cual aparece a 1594 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento del C=N en el anillo quinoide y del C-N⁺⁰ en el radical semiquinona aparecen a 1504 cm^{-1} y 1452 cm^{-1} , y a 1338 cm^{-1} y 1264 cm^{-1} , respectivamente. El radical semiquinona es característico del estado medio oxidado de la PANI protonada. TF1 y TF2 presentan espectros similares a la TF-PANI y se puede observar que los picos característicos del PVA no parecen, lo cual es indicativo que posiblemente el PVA se encuentre en muy pocas cantidades o bien que no esté presente en las películas. Esto es coherente con los resultados presentados en la Figura 17 y explica la similitud de sus resultados eléctricos de estas muestras. Por el contrario, el pico a 1443 cm^{-1} característico del PVA de referencia aparece a 1457 cm^{-1} en los espectros de las películas TF3 y TF4, lo cual confirma los resultados de AFM y los resultados eléctricos.

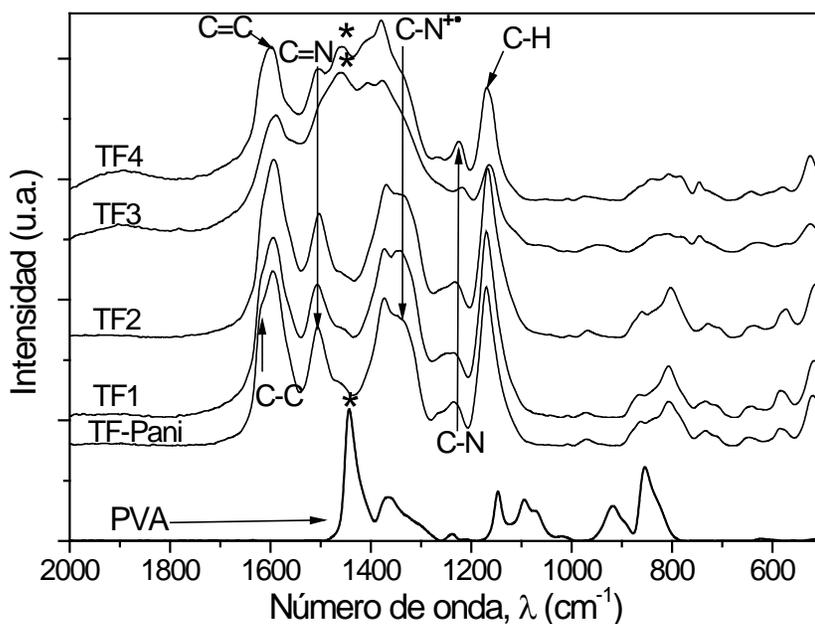


Figura 20. Espectro RAMAN de películas de PANI a 1mW de potencia láser. Se muestran los espectros RAMAN de cada muestra y se identifican los principales picos de interés.

Cuadro 4. Bandas RAMAN de PANI sintetizada en presencia de PVA en medio acuoso. En la tabla se muestran los picos obtenidos mediante espectroscopia Raman las muestras de PANI con los diferentes ácidos como agentes con las reportadas en la literatura.

Muestra	C=C	C=N	C-N ^{o+}	C-N	C-H	C-C
PANI (Pereira, 2000)	1580	1486	1317 y 1338	1221	1166	1596
TF-PANI	1594	1506	1338	1230	1169	1617
TF1	1596	1506	1340	1233	1169	
TF2	1593	1503	1339	1231	1166	
TF3	1590		1378	1218	1162	
TF4	1600	1504	1381	1224	1170	

VI.1.2. Efecto de agentes dopantes binarios en las propiedades físicas de la polianilina en dispersión acuosa sintetizada en presencia de polivinil alcohol.

En la figura 21 se presentan las muestras de PANI en dispersión acuosa, la cual fue sintetizada en presencia de PVA y dos agentes dopantes combinados. De izquierda a derecha se muestran la PANI dopada solamente con HCl y con agentes dopantes binarios (HCl-PAA, HCl-AMPSA y HCl-SDS). En el texto se simplificarán como: PANI-PVA-HCl, PANI-PVA-PAA, PANI-PVA-AMPSA, PANI-PV-SDS. Se puede observar que la solubilidad, dispersión y color de PANI en solución depende del agente dopante binario. Por ejemplo, la dispersión PANI-PVA-AMPSA presenta un color verde esmeralda; PANI-PVA-SDS olivo; PANI-PVA-HCl verde ligeramente oscuro; PANI-PVA:PAA verde intenso casi negro. Con un 40 % de PVA en la síntesis de PANI, la suspensión de PVA-PANI-AMPSA es muy homogénea (Figura 21); PVA-PANI-SDS tiene apariencia granular fina, mientras que las suspensiones PVA-PANI-HCl y PVA-PANI-PAA son completamente granulares, los cuales tienden a precipitarse rápidamente.

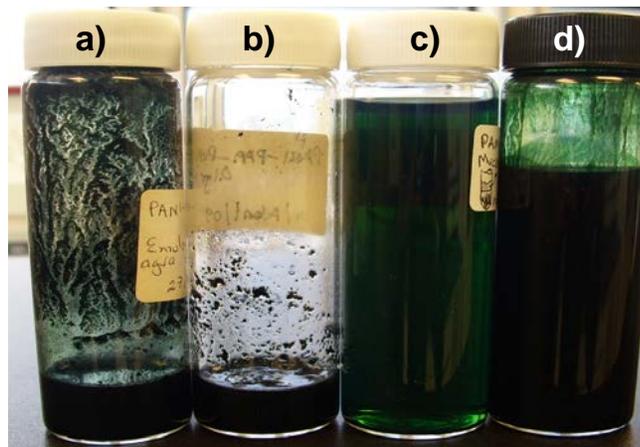


Figura 21. Compuestos de PANI-PVA en dispersión acuosa. Polianilina sintetizada en presencia de polivinil alcohol solo con a) HCl y combinado otro agente dopante con a) PAA, b) AMPSA y c) SDS.

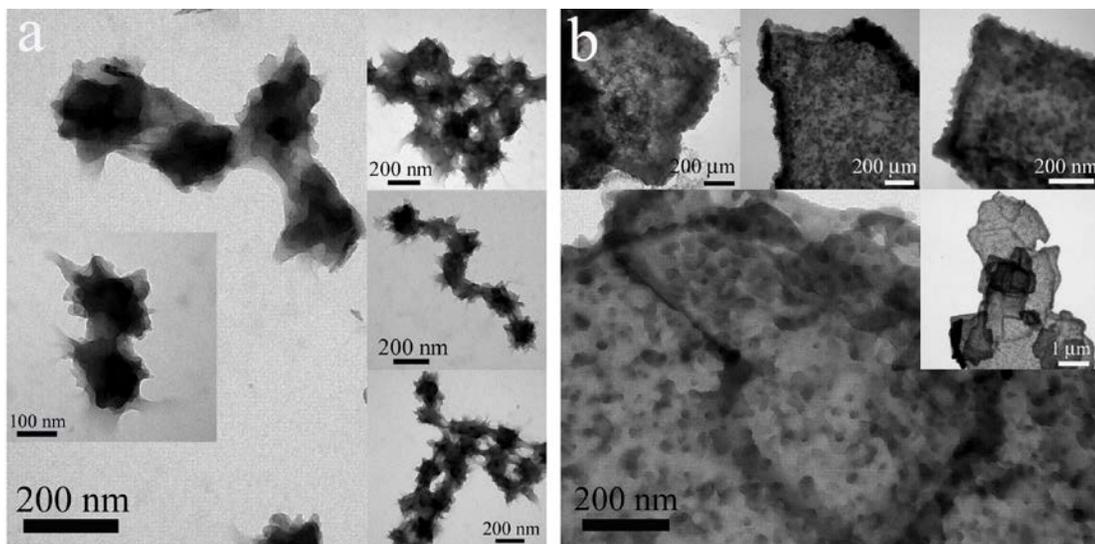


Figura 22. Imágenes TEM de PANI-PVA. Las imágenes TEM son de las muestras obtenidas que presentaban mayor dispersabilidad en agua. a) PANI-PVA-AMPSA y b) PANI-PVA-SDS.

En la Figura 22 se muestran las imágenes TEM de las muestras de PANI más solubles (PANI-PVA-AMPSA, PANI-PVA-SDS), las cuales fueron dispersadas en medio acuoso para su posterior medición. La Figura 22a corresponde a la muestra PANI-PVA-AMPSA, la cual está en forma de nanopartículas irregulares de alrededor de $182 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$ arregladas en cadenas o racimos. La muestra PANI-PVA-SDS no tiene una morfología definida, solo se observan como hojas compactas traslapadas

una encima de otra de tamaño nanométrico (Figura 22a).



Figura 23. Compuestos de Polianilina (PANI-PVA) preparados a partir de PANI en dispersión. Se presentan imágenes de los compuestos que se utilizaron para la medición de las pruebas mecánicas.

La Figura 23 presenta las películas obtenidas por goteo a partir de las dispersiones de PANI con un 10 % de PVA. Las películas presentan diferentes características físicas de acuerdo al agente dopante utilizado. La película PANI-PVA-HCl es quebradiza y ligeramente polvosa posiblemente debido al pobre entrelazamiento entre PVA y PANI; las de PANI-PVA-PAA se observan muy duras y ligeramente heterogéneas. A pesar de que PANI-PVA-AMPSA es la más soluble en suspensión acuosa produce películas flexibles pero muy inhomogéneas. Por el contrario la dispersión PANI-PVA-SDS es más procesable para formar películas. Éstas se observan más homogéneas y compactas debido a su alta dispersabilidad de PANI en medio acuoso.

Para determinar el efecto de la concentración de PANI en la conductividad de los compuestos se varió el porcentaje en masa de PANI desde 1% a 60%. En la Figura 24 se presentan los valores de conductividad en función de la concentración de PANI. Los gráficos muestran un comportamiento logarítmico de la conductividad, la cual es susceptible al tipo de agente dopante, principalmente, abajo del 15% y arriba del 40% en peso de PANI. Por ejemplo; a una concentración de 60% en peso, el compuesto PVA-PANI sintetizado solo con HCl, presenta una conductividad de 0.65 S/cm; un orden de magnitud más baja que PVA-PANI sintetizado con un surfactante aniónico (SDS), el cual presenta una conductividad de 4.36 S/cm. Por

otro lado, la adición de un ácido orgánico no es favorable para la conductividad del compuesto PVA-PANI, por ejemplo; con PAA el compuesto presenta una conductividad de 0.45 S/cm y 0.16 S/cm con AMPSA. Esta variación es más significativa a bajas concentraciones de PANI (ver imagen insertada en la Figura 22), ya sea por la segregación de fases o a la poca interpenetración de PANI dentro de la matriz de PVA.

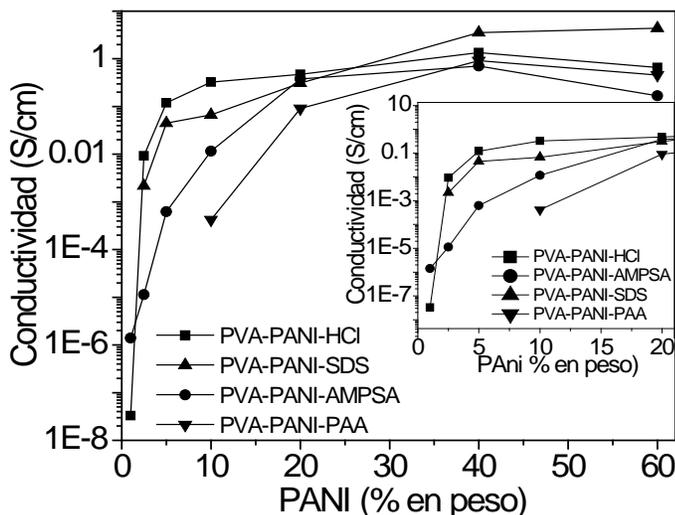


Figura 24. Conductividad eléctrica de los compuestos PANI-PVA. En la Figura se presenta la conductividad obtenida de los compuestos al variar su porcentaje en peso de polianilina.

La segregación de fases fue comprobada mediante microscopia electrónica de barrido de la sección transversal de las películas con 60% y 5% en masa de PANI (Figura 25). Las imágenes revelan que la segregación de PANI es más evidente en los compuestos de PVA-PANI preparado con HCl, PAA o AMPSA (Figura 25 a, b, c). Esto corrobora que la segregación de fases depende del agente dopante utilizado. Por ejemplo; con un ácido inorgánico (HCl), existen dos tipos e morfología; granular y en placas, la primera, corresponde a la fase de PANI y la segunda; a la fase de PVA. Con PAA el compuesto muestra un solo tipo de morfología granular, en la cual se pueden observar que existen espacios vacíos que pueden afectar el flujo de corriente eléctrica (Figure 25b). AMPSA, otro agente dopante orgánico produce una morfología muy diferente (Figure 25c). En este caso se observan dos capas compactas. De acuerdo a los análisis de EDS, la parte superior de la película es

polianilina y la parte posterior es una mezcla de PVA con un porcentaje de PANI menor del 5%.

Es importante mencionar que este compuesto presenta una buena solubilidad en suspensión acuosa. Yang y Adams (Yang, 2006) encontraron que los enlaces de hidrógeno del agua juegan un papel importante en la solubilidad de la polianilina en solución ácida con AMPSA. Por lo tanto, la separación de los componentes en el compuesto PVA-PANI-AMPSA puede ser debido a la evaporación del agua durante el proceso de secado. Así que la baja conductividad en este compuesto puede ser atribuido a la alta resistencia producida por el PVA, el cual evita el flujo de corriente en el bulto de PANI-PVA. Es claro que el surfactante mejora la homogeneidad del compuesto y por consiguiente, películas compactas y eléctricamente conductoras (Figure 25d). La interacción entre el PVA y la PANI fue determinada por espectroscopia infrarrojo. Se realizaron mediciones en la parte superior e inferior de las películas con la finalidad de corroborar los resultados de SEM. En la Figura 26 se muestran los espectros de los compuestos comparados con los de PANI y PVA de referencia.

Las bandas características de PVA a 2927 cm^{-1} y 1093 cm^{-1} están relacionadas con estiramiento asimétrico en el enlace C-H y el modo de estiramiento en el C-O (Bernèbe, 2008). Por otro lado, las bandas que aparecen a $1556 - 1580\text{ cm}^{-1}$, $1460 - 1493\text{ cm}^{-1}$, $1240 - 1305\text{ cm}^{-1}$, 1120 cm^{-1} (Fitrilawati, 2001; Bernèbe, 2008) y $795 - 797\text{ cm}^{-1}$, corresponden a las bandas características de la emeraldina sal (Bernèbe, 2008; Xie, 2002; Zhao, 2009). Las bandas a $1556 - 1580\text{ cm}^{-1}$, $1460 - 1493\text{ cm}^{-1}$, son asignadas al estiramiento asimétrico dentro de las unidades quinoide y bencenoide, respectivamente. Entre $1240\text{ cm}^{-1} - 1305\text{ cm}^{-1}$, aparece una banda atribuido a la vibración de estiramiento del C-N. En la figura se muestra que las bandas del espectro de referencia de la PANI son similares a las reportadas en la literatura (Bernèbe, 2008; Wang, 2007; Al-Attar, 2004).

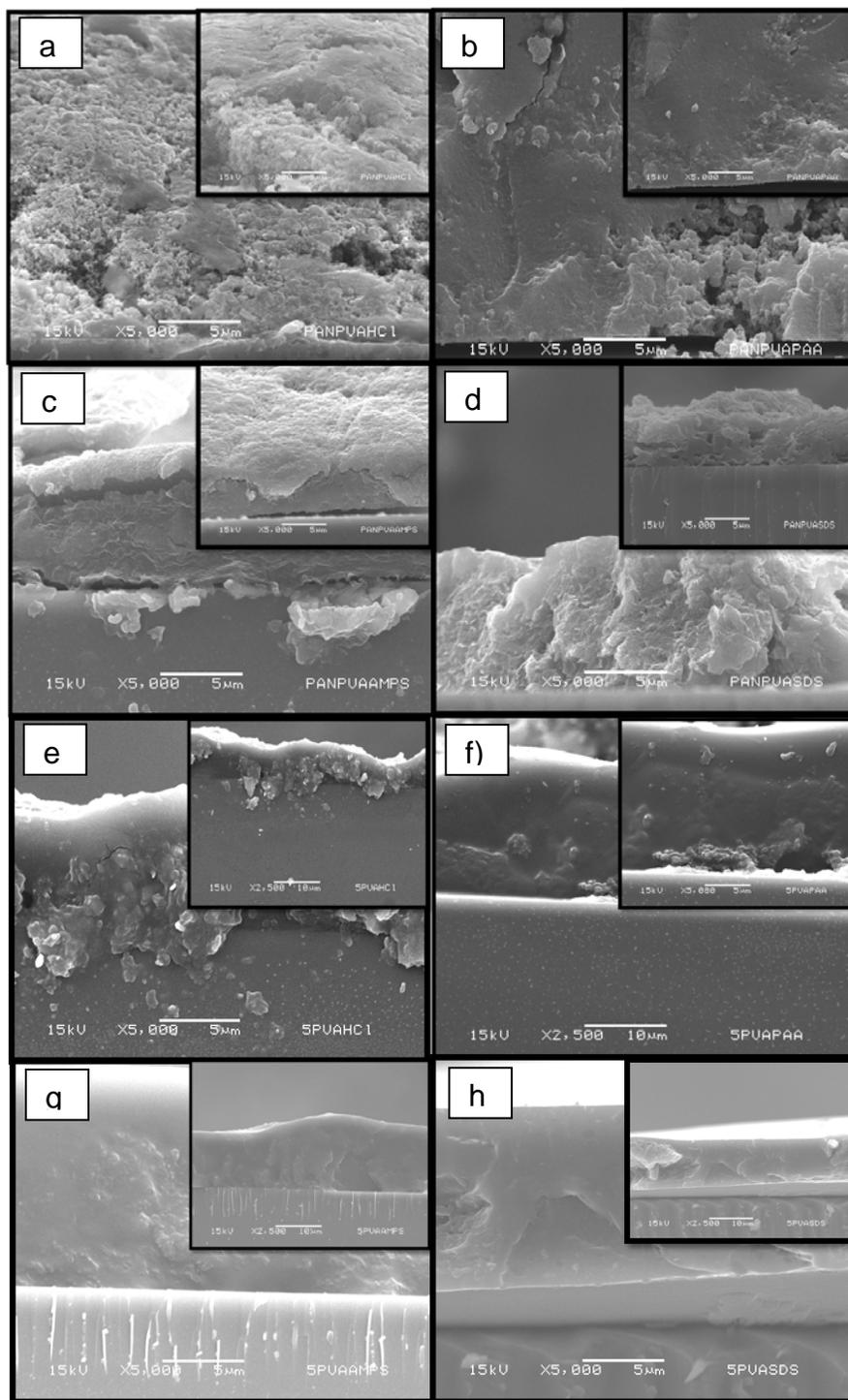


Figura 25. Imágenes SEM de la sección transversal de las películas PANI-PVA. En la Figura se presentan las imágenes SEM obtenidas de compuestos con un porcentaje de PANI del 60% a) HCl, b)PAA, c) AMPSA, d) SDS y obtenidas con un porcentaje de PANI al 5 % e) HCl, f) PAA, g) AMPSA h) SDS.

Se observa que el estado dopado de la PANI se mantiene en los compuestos, pero las bandas son menos intensas y en algunas ocasiones son desplazadas a número de ondas bajas. Para corroborar la presencia de PANI en la parte superior e inferior de las películas con PVA, se tomaron como referencia las bandas quinoide y bencenoide de la PANI, representadas como Q y B en los gráficos, y las bandas de PVA. Por ejemplo; en la película compuesta de PVA-PANI-HCl, la banda quinoide es menos intensa en la parte superior que en el lado superior de la película. Para el caso del compuesto PVA-PANI-PAA, solo la banda bencenoide predomina en ambos lados de la película (Figura 26a). Esto está relacionado con la homogeneidad y distribución de la PANI en la matriz de PVA, tal como se observó en las imágenes SEM. La inhomogeneidad de la PANI en el compuesto PVA-PANI-AMPSA mostrada por SEM, se corroboró con infrarrojo (Figura 26b). Como se esperaba, las bandas características de la PANI predominan solo en la parte superior y los del PVA en la parte posterior de la película. El compuesto más homogéneo PVA-PANI-SDS, presenta espectros de infrarrojo muy similares tanto en la parte superior como posterior de la película.

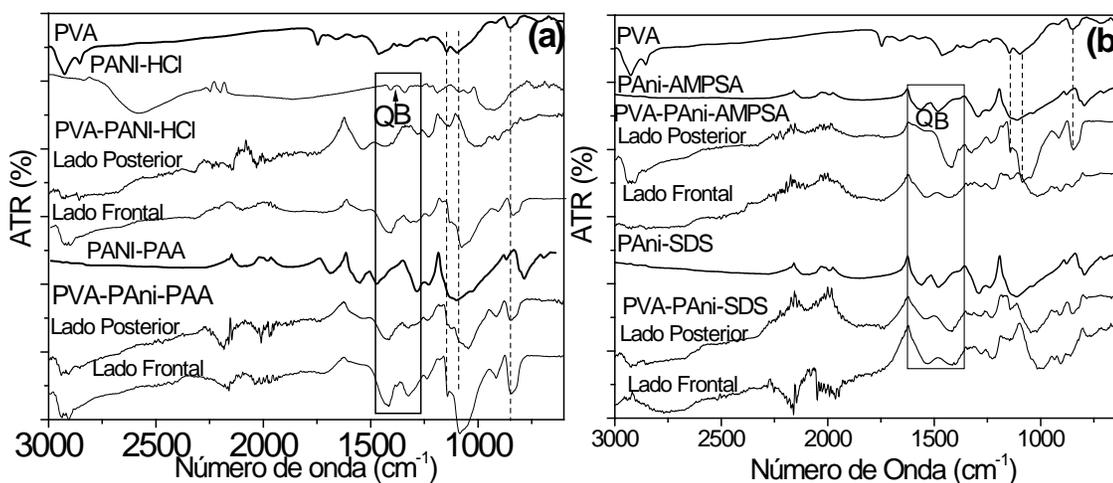


Figura 26. Espectros infrarrojos (IR) de los compuestos PANI-PVA. Se muestran los espectros infrarrojos de PVA y de PANI dopada con a) HCl y PAA, b) AMPSA y SDS, únicamente y en conjunto con PVA.

El cuadro 6 resume las bandas características de la PANI emeraldina sal en los compuestos de PANI-PVA. En ella incluye la relación de intensidad de las bandas

quinoide y bencenoide (Q/B) obtenidas de los espectros de IR de la parte superior de las películas. En trabajos previos (Lindfors, 2005), se ha reportado que la relación Q/B permite estimar el estado de la polianilina. De acuerdo con Abdiryim, un valor de Q/B=1 indica el estado medio oxidado del polímero (PANI emeraldina) es decir que la PANI presenta la misma cantidad de bencenoides y quinoides, en la tabla se puede observar que el valor más bajo Q/B = 0.997 corresponde al compuesto PANI-PVA-HCl y el valor más alto Q/B=1.022 al compuesto PANI-PVA-PAA. Esto sugiere una mayor cantidad de anillos quinoides en el compuesto con PAA que en el compuesto con HCl, indicando que la formación de la fase completamente oxidada es predominante en el compuesto PANI-PVA-PAA. Estos valores son muy cercanos a la unidad comparados con los valores 0.87 y 0.92, reportados para la PANI dopada con HCl y H₃PO₄, respectivamente (Al-Attar, 2004), sugiriendo un buen control en nuestro proceso de polimerización.

En los compuestos de PANI-PVA-AMPSA y PANI-PVA-SDS el valor de Q/B es igual a 1.00 reportado para la estructura emeraldina. Esto indica que el PAA y el HCl afectan el estado oxidado de la PANI a diferencia del SDS y el AMPSA.

En la Figura 26 se presentan los espectros de absorción de los compuestos con un 5% de PANI. Se observa que los espectros son característicos de la PANI emeraldina sal, por lo que también se determinó el nivel de dopado de igual manera que en las películas delgadas de la sección 2.1. El orden del nivel de dopado DL en los compuestos es: -SDS (1.088) > -PAA (1.077) > -AMPSA (1.062) > -HCl (0.996), lo que significa que los compuestos de PANI-PVA-HCl deberían tener menor conductividad que los compuestos PANI-PVA-PAA. Sin embargo, esto no es coherente con los resultados de conductividad eléctrica presentados anteriormente (Figura 24), lo que sugiere que la conductividad de los compuestos no solo depende del nivel de dopado de la PANI si no que también de la distribución en el PVA tal como se mostró en los resultados SEM.

En la Figura 27 se presentan los termogramas en un rango de 30°C a 900°C de los compuestos para determinar la estabilidad térmica de los compuestos. En general se observa que los compuestos con un agente dopante secundario son más estables que el compuesto dopando solo con HCl. En la Figura 27b se presentan

los gráficos de la derivada de pérdida de masa respecto a la temperatura. En ellos se pueden observar tres pérdidas de masa; la primera en el rango de 80°C a 120°C, la segunda de 150°C a 250°C y; la tercera, arriba de 250°C. Éstas corresponden a la pérdida de residuos de humedad en los compuestos, a la pérdida de los agentes dopantes ocasionando el desdopado de la PANI y a la pérdida completa de las cadenas principales del PVA y de la PANI, respectivamente.

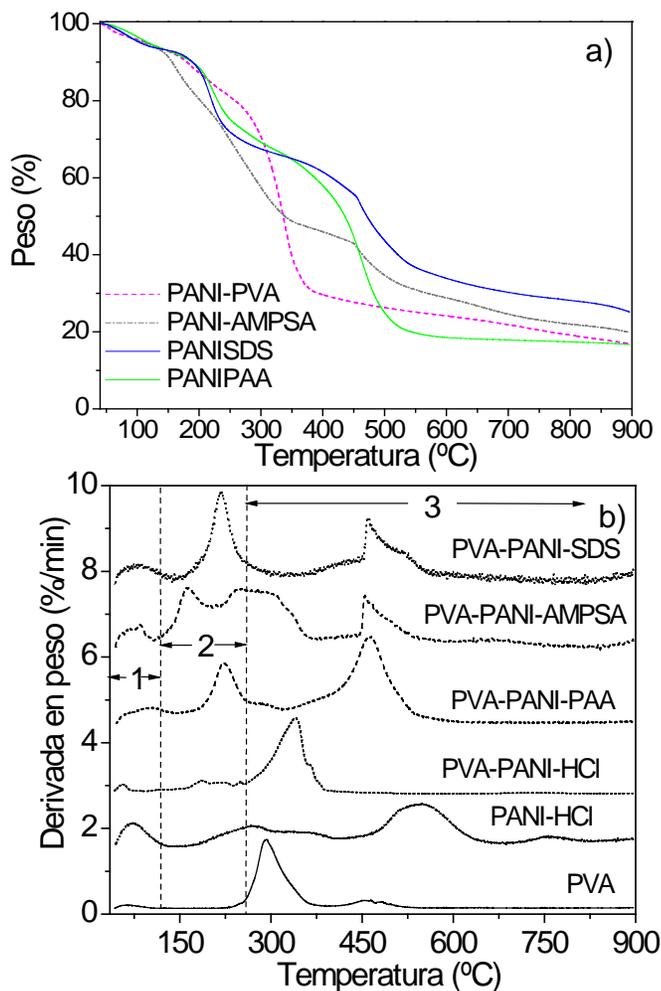


Figura 27. Termogramas de compuestos de PANI-PVA. Se muestran los termogramas característicos y la derivada de los mismos, de los compuestos de PANI con diferentes agentes dopantes al ser sometidos a degradación en un rango de temperatura de 0°C a 900°C.

Del 3 al 6.6% corresponde a la pérdida de agua y del 8% al 26% a la pérdida del agente dopante, el cual en los compuestos se ordena de la siguiente manera: -SDS

(26%) > -PAA (23%) > -AMPSA (16%) > -HCl (8%). Éste orden concuerda con el orden del nivel de dopando estimado con los espectros de absorbancia de los compuestos.

Cuadro 5. Bandas IR de películas de PANI-PVA preparadas por *drop-casting*. Se muestran algunas de las características principales de los compuestos de la polianilina con el PVA.

Muestra	C-N	Bencenoide (B)	Quinoide (Q)	Relación de intensidad Q/B	Temperaturas de degradación
PVA-PANI- HCl	1280 cm ⁻¹	1436 cm ⁻¹	1538 cm ⁻¹	0.9730/0.9757 = 0.997	56, 188, 340
PVA-PANI- PAA	1285 cm ⁻¹	1428 cm ⁻¹	1540 cm ⁻¹	0.9799/0.9589 = 1.022	94, 223, 290, 466
PVA-PANI- AMPSA	1280 cm ⁻¹	1422 cm ⁻¹	1535 cm ⁻¹	0.9734/0.9725 = 1.000	87, 164, 273, 457
PVA-PANI- SDS	1280 cm ⁻¹	1421 cm ⁻¹	1533 cm ⁻¹	0.9733/0.9729 = 1.000	82, 218, 458

VI.2. Polianilina sintetizada en medio orgánico

En esta sección se presentan los resultados de la polianilina sintetizada en una solución de N, N, Dimetilformamida (DMF) y en película delgada. Se utilizaron tres tipos de ácidos variando su concentración: ácido canforsulfónico (CSA), ácido trifluoroacético (TFA) y ácido toluensulfónico (TSA). La concentración de ácido canforsulfónico se varió de 8.52×10^{-4} mol a 6.73×10^{-3} mol, en el caso del TFA se varió la concentración de 1.42×10^{-3} a 0.129 mol y para el TSA de 2.90×10^{-3} mol a 3.52×10^{-3} mol con la finalidad de observar el efecto de ésta en la morfología y propiedades de la PANI. Se presentan los resultados de morfología SEM, espectroscopia UV-Vis, de conductividad eléctrica y de estabilidad térmica. De los resultados obtenidos en SEM, se propone un mecanismo de formación del polímero a diferentes concentraciones de ácido canforsulfónico. Por otro lado, se combinaron dos ácidos con la finalidad de estudiar la influencia de éstos en las propiedades

morfológicas y eléctricas en solución y en película delgada, respectivamente.

En el cuadro 6 se describe la concentración y los tipos de los ácidos utilizados en la preparación de polianilina. Las muestras marcadas en gris (TFA1a, TFA2a), son aquellas en las que no se logró la reacción de polimerización y por tanto, tampoco se obtuvo producto de PANI, posiblemente por la baja concentración de ácido utilizado. Se observó una concentración de 6.43×10^{-2} mol, el cual equivale a 5 ml de ácido TFA, es suficiente para la polimerización del monómero de anilina en medio de DMF. La PANI fue obtenida en solución y en película delgada, las cuales serán descritas en el texto de acuerdo al cuadro 6. A pesar de que TFA1a, TFA2a no se lograron, éstas se combinaron con CSA (1TFA-CSA, 2TFACSA) para observar el efecto en la morfología, como se verá más adelante.

Cuadro 6. Concentraciones y tipos de agentes dopantes utilizados en la síntesis de polianilina (PANI) en medio de DMF. En el cuadro se muestran las concentraciones usadas de los siguientes agentes dopantes, ácido canforsulfónico (CSA), ácido trifluoroacético (TFA), ácido toluensulfónico (TSA).

Descripción de la muestras	CSA moles/mol (gramos/g)	TA moles/mol (mililitros/mL)	TSA moles/mol (gramos/g)
CSA1	8.52×10^{-4} (0.2)		
CSA2	1.71×10^{-3} (0.4)		
CSA3	2.90×10^{-3} (0.68)		
CSA4	4.18×10^{-3} (0.98)		
CSA5	5.46×10^{-3} (1.28)		
CSA6	6.73×10^{-3} (1.58)		
TFA1a		1.42×10^{-3} (0.11)	
TFA2a		2.9×10^{-3} (0.23)	
TFA1		6.43×10^{-2} (5)	
TFA2		0.129 (10)	
1TFA-CSA	2.90×10^{-3} (0.68)	1.42×10^{-3} (0.11)	
2TFA-CSA	2.90×10^{-3} (0.68)	2.9×10^{-3} (0.23)	

3TFA-CSA	2.90×10^{-3} (0.68)	6.43×10^{-2} (5)	
TSA1			2.90×10^{-3} (0.557)
TSA2			3.52×10^{-3} (0.68)
1TSA-CSA	2.90×10^{-3} (0.68)		2.90×10^{-3} (0.557)
2TSA-CSA	2.90×10^{-3} (0.68)		3.52×10^{-3} (0.68)

VI.2.1. Efecto de la concentración de diferentes agentes dopantes en la morfología de la polianilina (PANI).

VI.2.1.1. Morfología por SEM de PANI en función de la concentración de ácido canforsulfónico.

En la figura 28 se presentan las imágenes SEM de la PANI sintetizada a diferentes concentraciones de ácido CSA (de 8.52×10^{-4} mol hasta 6.73×10^{-3} mol). En la imágenes se observa que la morfología de la PANI depende de la concentración de ácido utilizada, por ejemplo; la muestra con menor contenido de ácido presenta una morfología granular (ver Figura 28a): partículas semi-esféricas de tamaño nanométrico. La formación de nanopartículas se lleva a cabo a concentraciones menores de 2.9×10^{-3} mol de ácido (Figura 28a y b), y arriba de 4.18×10^{-3} mol se inicia la formación de fibras irregulares de diferentes tamaños (Figura 28c) hasta obtener dos tipos de morfología: microfibras y nanopartículas amorfas aglomeradas (Figura 28d). En la Figura 28e, se muestra las distribuciones solo del diámetro de las partículas de PANI correspondiente a tres concentraciones de ácido: CSA1 (8.52×10^{-4} mol), CSA2 (1.71×10^{-3} mol) y CSA3 (2.90×10^{-3} mol): tamaño estimado a partir de los resultados de SEM. En la gráfica se puede observar que el diámetro de la partícula incrementa con la cantidad de ácido utilizado, de hecho la distribución (desviación estándar) es mayor debido a que, después de esa concentración inicia la formación de nanofibras de tamaño irregular.

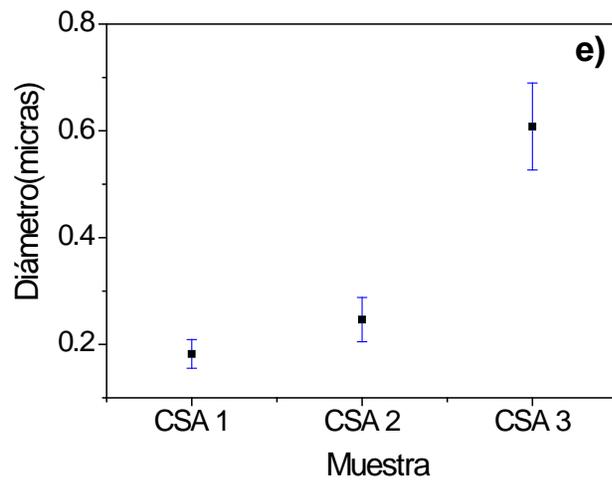
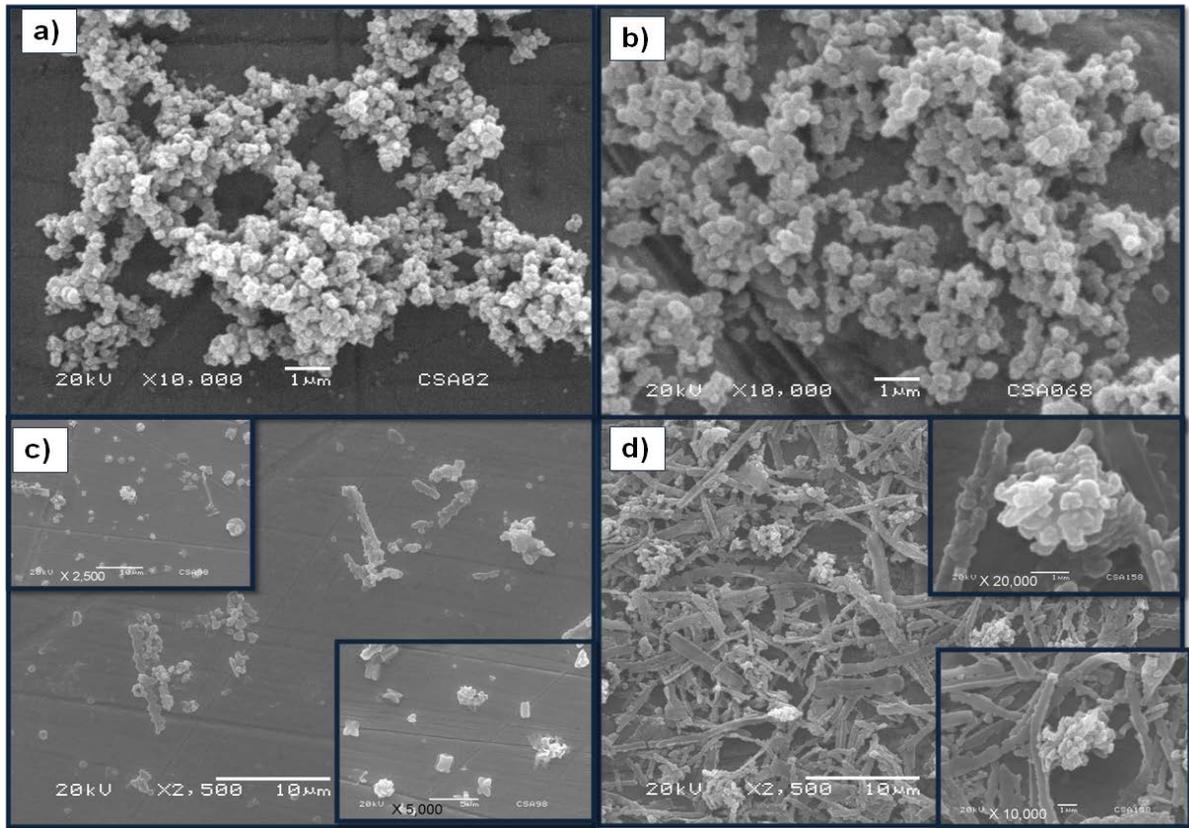


Figura 28. Efecto del ácido canforsulfónico (CSA) sobre la estructura de la PANI. a) En la figura se muestra la morfología por SEM que presenta la PANI en función de la concentración de ácido canforsulfónico: a) CSA1: 8.52×10^{-4} mol, b) CSA3: 2.90×10^{-3} mol, c) CSA4: 4.18×10^{-3} mol y d) CSA6: 6.73×10^{-3} mol. e) distribución de tamaño de partículas en las siguientes concentraciones de ácido: CSA1 (8.52×10^{-4} mol), CSA2 (1.71×10^{-3} mol) y CSA3 (2.90×10^{-3} mol).

Se observa que el diámetro promedio varía de 190nm a 610nm en el rango de concentración de 8.52×10^{-4} mol a 2.90×10^{-3} mol, arriba de esta concentración se llegan a observar microfibras de 2 micras de ancho hasta 10 micras de longitud. De acuerdo a los resultados obtenidos en SEM, se propuso un mecanismo de formación de polianilina en función de la concentración de ácido (Figura 29). El mecanismo propuesto está basado en la formación de miscelas entre el anión de la molécula del ácido y el catión del monómero. A bajas concentraciones de ácido, el catión y el anión se ordenan formando esferas o miscelas huecas, dentro de las cuales se lleva a cabo la polimerización del monómero formando nanopartículas semi-esféricas (paso 1); al incrementar la concentración del ácido, aumenta el tamaño de las miscelas y, por lo tanto, las nanopartículas de PANI son ligeramente más grandes tal como lo muestra la gráfica de distribución de tamaño (Figura 28e). Conforme se aumenta la concentración, se forman miscelas alargadas y esféricas que dan origen a dos tipos de morfología: fibras de tamaño irregular y aglomerados de nanopartículas (paso 2). La longitud de las miscelas aumenta al agregar más cantidad de ácido, probablemente a que la cantidad de iones incrementa y por lo tanto la atracción electrostática entre el anión y catión ocasiona que las miscelas sean más alargadas, lo cual conlleva a la formación de microfibras (paso 3).

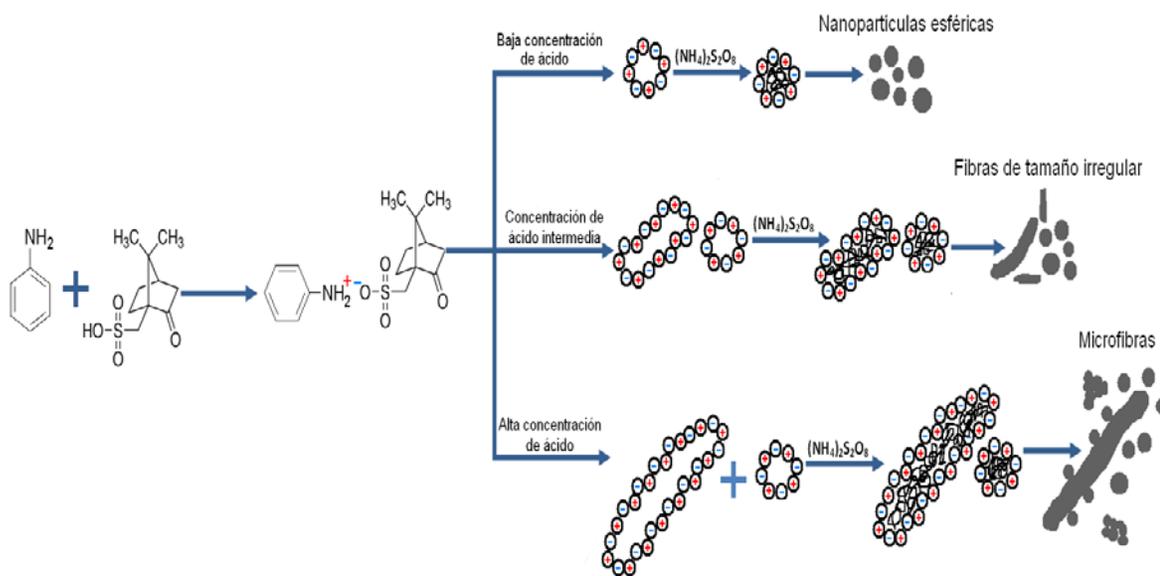


Figura 29. Esquema del mecanismo de formación de la polianilina en función de la concentración de ácido canforsulfónico.

VI.2.1.2. Efecto de la concentración de los ácidos trifluoroacético y toluensulfónico en la morfología de la PANI.

En la Figura 30 se presenta la morfología de la polianilina sintetizada a concentraciones diferentes de ácido trifluoroacético, TFA (a y b) y ácido toluensulfónico, TSA (c y d). Para el caso del TFA se realizaron síntesis a concentraciones diferentes (ver cuadro 6), se observó que a concentraciones abajo de 6.43×10^{-2} moles, no se lograba la polimerización, lo que indica que la concentración del ácido TFA es determinante para que se lleve a cabo la reacción de polimerización.

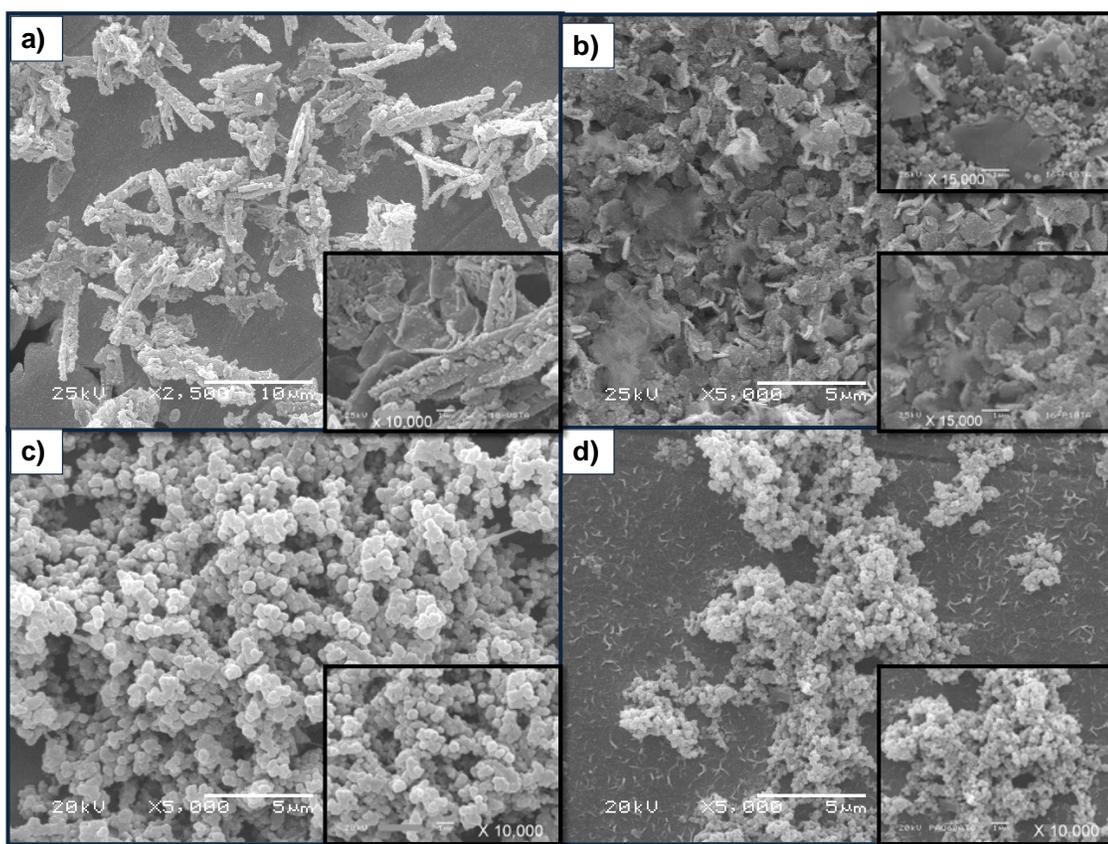


Figura 30. Micrografías SEM de PANI dopada con ácido trifluoroacético (TFA) y con ácido toluensulfónico (TSA). Se muestran imágenes del tipo de morfología que presenta la polianilina cuando es dopada con ácidos a concentraciones diferentes, a) y b) corresponden a la PANI dopada con 6.43×10^{-2} moles y 0.129 moles de TFA, mientras que, los incisos c) y d) corresponden a la PANI dopada con 2.90×10^{-3} moles y 3.52×10^{-3} moles de TSA, respectivamente.

Las imágenes 30a y 30b, corresponden a la PANI dopada con 6.43×10^{-2} moles y 0.129 moles de TFA, respectivamente. Se puede observar que la morfología de la PANI es susceptible a la concentración del TFA; barras irregulares son generadas a bajas concentraciones de TFA, mientras que, hojuelas y pequeños gránulos son obtenidos con mayores concentraciones de ácido. Por otro lado, con el TSA, se observa solo un tipo de morfología independientemente de las dos concentraciones de ácido utilizadas en este trabajo. De acuerdo a las imágenes 30c y 30d se observa que únicamente existe una reducción de tamaño de partícula al aumentar la concentración de ácido, sin que exista un cambio significativo en la morfología de la PANI.

VI.2.1.3. Influencia de la combinación de dos agentes dopantes en la morfología de la PANI

Para el estudio del efecto de los agentes dopantes binarios se realizaron síntesis con ácido canforsulfónico y se combinó con TFA o con TSA. Para esto se mantuvo la concentración de 2.90×10^{-3} moles de CSA y se varió la concentración del ácido secundario (TFA o TSA). En la Figura 31, se muestran las imágenes SEM de la PANI preparada solo con CSA (Figura 31a) y al mezclado el CSA con tres concentraciones de ácido TFA (1.42×10^{-3} moles, 2.9×10^{-3} moles, 6.43×10^{-2} moles), ver imágenes 31b, c y d. En las imágenes se observa que la morfología es granular a concentraciones de 1.42×10^{-3} moles, 2.9×10^{-3} moles de TFA: partículas semi-esféricas amorfas, las cuales llegan a formar estructuras en forma de red a concentraciones de 6.43×10^{-2} moles de TFA (Figura 31d).

En la Figura 32, se muestran las imágenes de la PANI sintetizada solo con CSA y una mezcla de CSA con TSA. En la mezcla se utilizaron dos concentraciones de TSA (2.90×10^{-3} moles y 3.52×10^{-3} moles). En las imágenes se observa que no hay gran diferencia en la morfología de la PANI, ya que todas son de granulares, pero sí influye en el tamaño de las partículas, a pesar de la pequeña variación del ácido como se muestra a continuación.

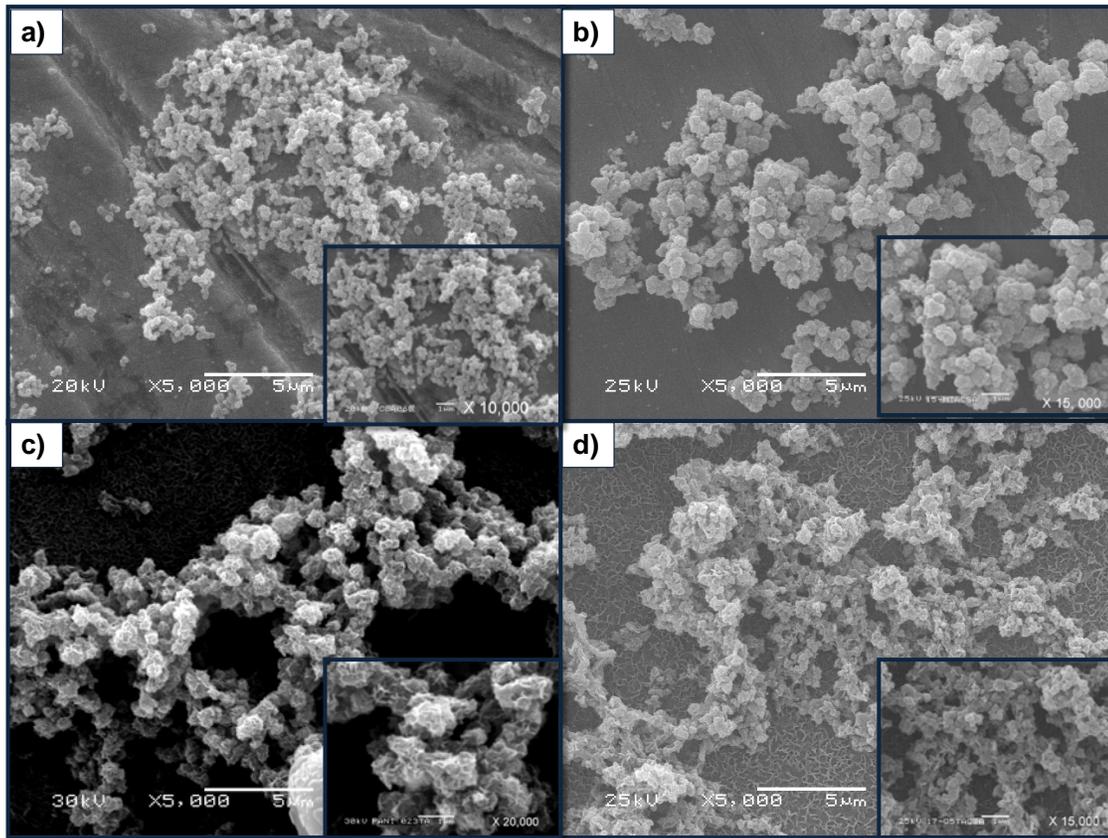


Figura 31. Micrografías SEM de PANI con uno y dos agentes dopantes. En la figura se observa la morfología de la PANI sintetizada con a) 2.90×10^{-3} moles de ácido Canforsulfónico (CSA) y en presencia de una mezcla de CSA (2.90×10^{-3} moles) con ácido Trifluoroacético (TFA) a tres concentraciones de TFA b) 1.42×10^{-3} moles, c) 2.9×10^{-3} moles y c) 6.43×10^{-2} moles.

En la Figura 33, se presenta las distribuciones del tamaño de partícula de la PANI dopada solo con CSA o TSA y con una mezcla de TSA-CSA a dos concentraciones de TSA. Estos valores fueron extraídos de los resultados de las imágenes SEM. En el gráfico se observa que con el CSA se forman partículas de 600nm de tamaño promedio; con el TSA el tamaño de partícula depende de la concentración de TSA, por ejemplo; partículas de aproximadamente 480nm se obtienen a una concentración de 2.90×10^{-3} mol de TSA y se reduce el tamaño a la mitad (240nm) al incrementar 0.62 mol (3.52×10^{-3} mol) de TSA. Las partículas presentan un tamaño promedio de 300nm al combinar CSA con TSA de menor concentración (2.90×10^{-3} mol). Este tamaño se reduce a 190nm incrementando únicamente la

concentración de TSA a 3.52×10^{-3} mol. Esta reducción de tamaño es consistente con lo que se obtuvo con TSA solo, lo que indica que la concentración de TSA determina el tamaño de partícula de la PANI.

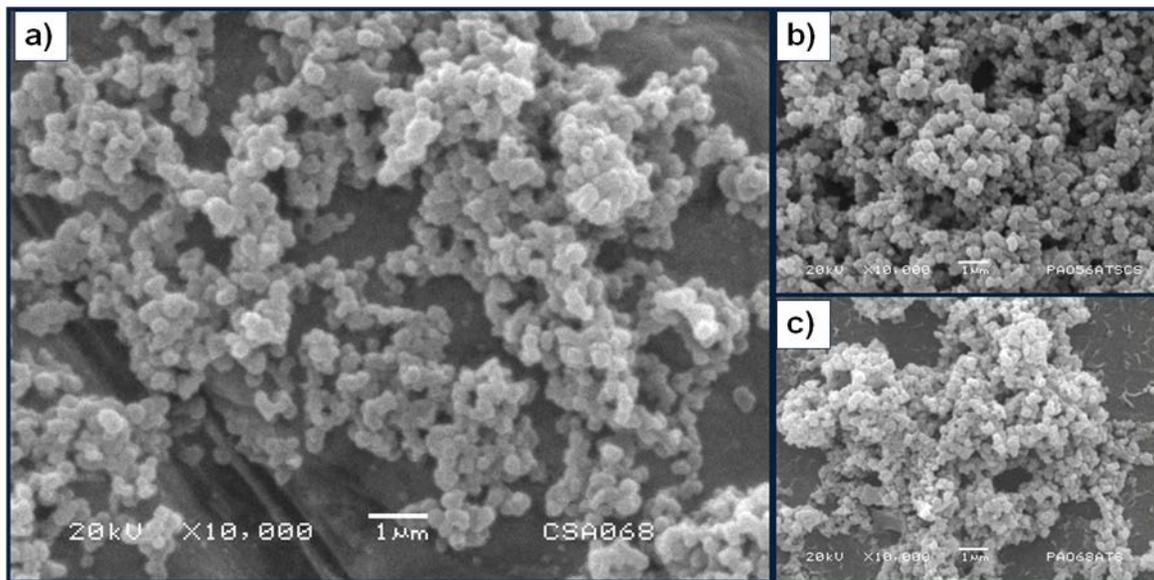


Figura 32. PANI dopada con CSA y combinado con CSA-TSA . En la Figura se muestra la polianilina dopada solo con a) 2.90×10^{-3} moles de CSA y dopada con una mezcla de CSA-TSA a dos concentraciones de TSA b) 2.90×10^{-3} moles y c) 3.52×10^{-3} moles.

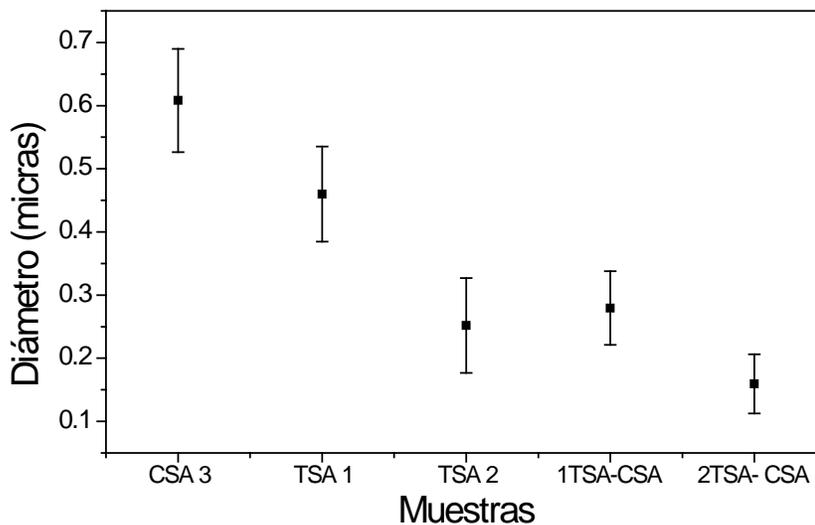


Figura 33. Distribuciones de tamaño de partícula de PANI sintetizada con CSA y TSA y, con una mezcla de CSA-TSA a dos concentraciones de TSA.. CSA3: 2.9×10^{-3} mol, TSA1: 2.9×10^{-3} moles, TSA2: 3.52×10^{-3} moles, 1TSA-CSA: 2.9×10^{-3} moles de TSA, 2TSA-CSA: 3.52×10^{-3} moles de TSA.

VI.2.1.4. Estudio de absorción óptica de la polianilina en solución y en película delgada

Al realizar una comparación a simple vista de PANI en película y en solución (ver figura 34), se observa que la PANI obtenida en película delgada son de color verde, similar al color de la emeraldina sal, lo que indica que se encuentran dopadas, mientras que las muestras de PANI en solución presentan un color ligeramente azul parecido a la polianilina emeraldina base (estado no dopado). Esto se corroboró con los espectros UV-Vis que se presentan a continuación.

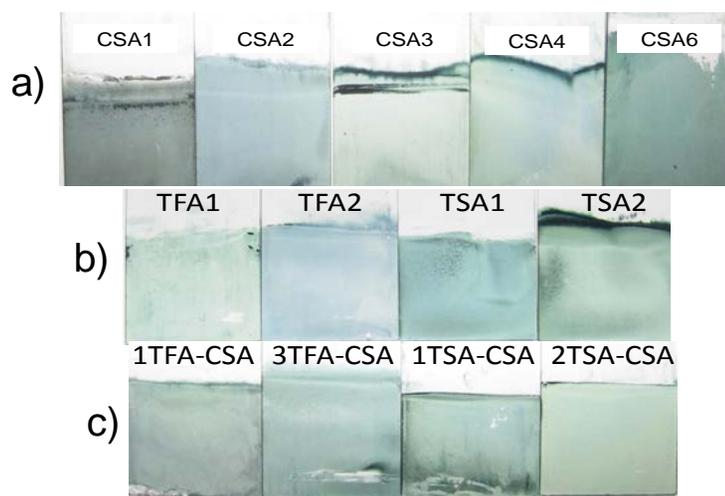


Figura 34. Películas delgadas de polianilina sintetizada con diferentes agentes dopantes. En la figura se muestran las fotografías de PANI obtenidas a) a diferentes concentraciones de CSA, b) a diferentes concentraciones con dos tipos ácidos y c) con la combinación de dos ácidos.

En la Figura 35 se muestran los espectros de la polianilina en solución, sintetizada con diferentes concentraciones de CSA. Todos los espectros, a excepción de la concentración más baja de ácido 0.2 g, presentan dos picos máximos a longitudes de onda de 600nm-620nm y 420 nm. A concentraciones arriba de 0.68g, se observa un pico máximo en 420nm, el cual corresponde a la banda polarónica de la polianilina dopada y el pico característico de la banda bipolarónica debería estar entre 700-850 nm, pero en los espectros aparece a una longitud de onda de 620nm. La polianilina en estado no dopado (emeraldina base) presenta dos

máximos a una longitud de onda de 350nm y 600nm, tal como se muestra en la Figura 35a, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura (Yang, 2006). La similitud entre los espectros de PANI a diferentes concentraciones de CSA, con el espectro de la PANI no dopada, indica que la PANI en estado dopado tiende a ser poco estable en solución, independientemente de la cantidad de ácido CSA utilizada.

Por otro lado, la PANI en película delgada, presenta espectros de absorción diferentes a la PANI en solución. En los gráficos predominan los tres picos característicos de PANI en su estado dopado y se observa que conforme la concentración de ácido se va incrementando hay un ligero corrimiento del pico máximo que aparece en 800 nm hacia la región del infrarrojo. Como ya se ha mencionado en la sección VI.1.1., este corrimiento se debe al tipo de conformación de la cadena, lo cual debería influir en la conductividad eléctrica de la PANI.

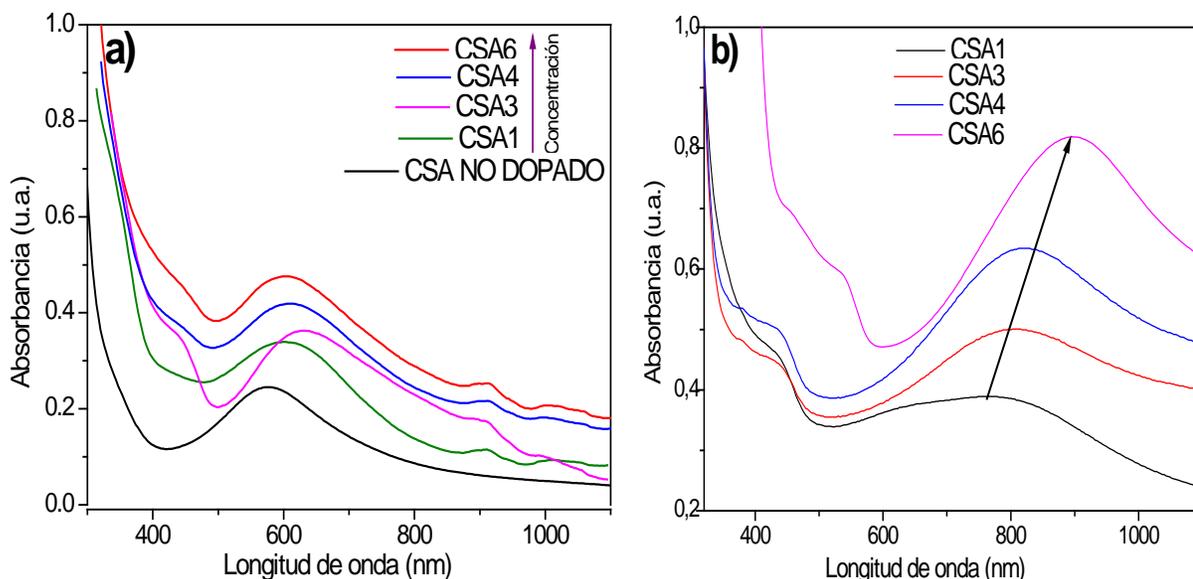


Figura 35. Espectros de absorción de PANI con CSA como dopante. Espectros de polianilina (PANI) en a) solución y en b) película con diferentes concentraciones de CSA. CSA1: 8.52×10^{-4} mol, CSA3: 2.90×10^{-3} mol, CSA4: 4.18×10^{-3} mol y CSA6: 6.73×10^{-3} mol.

En la figura 36 se presentan los espectros de la PANI dopada con un solo ácido (CSA, TFA o TSA) y con una mezcla de ácidos (CSA-TFA o CSA-TSA). En las

Figuras 36a y 36b se muestran los espectros de PANI dopada con CSA, TFA y TSA en solución y en película, respectivamente. Se observa que el espectro de absorbancia de la PANI en solución depende del ácido utilizado, por ejemplo; con TFA y TSA la PANI presenta tres picos de absorción, los cuales son característicos de la PANI dopada, tal como lo hemos mencionado en secciones anteriores, mientras que con el CSA el espectro corresponde a la PANI en estado no dopada. Los espectros de la PANI en película también presentan tres picos de absorción y no hay gran diferencia entre ellos, independiente del ácido utilizado.

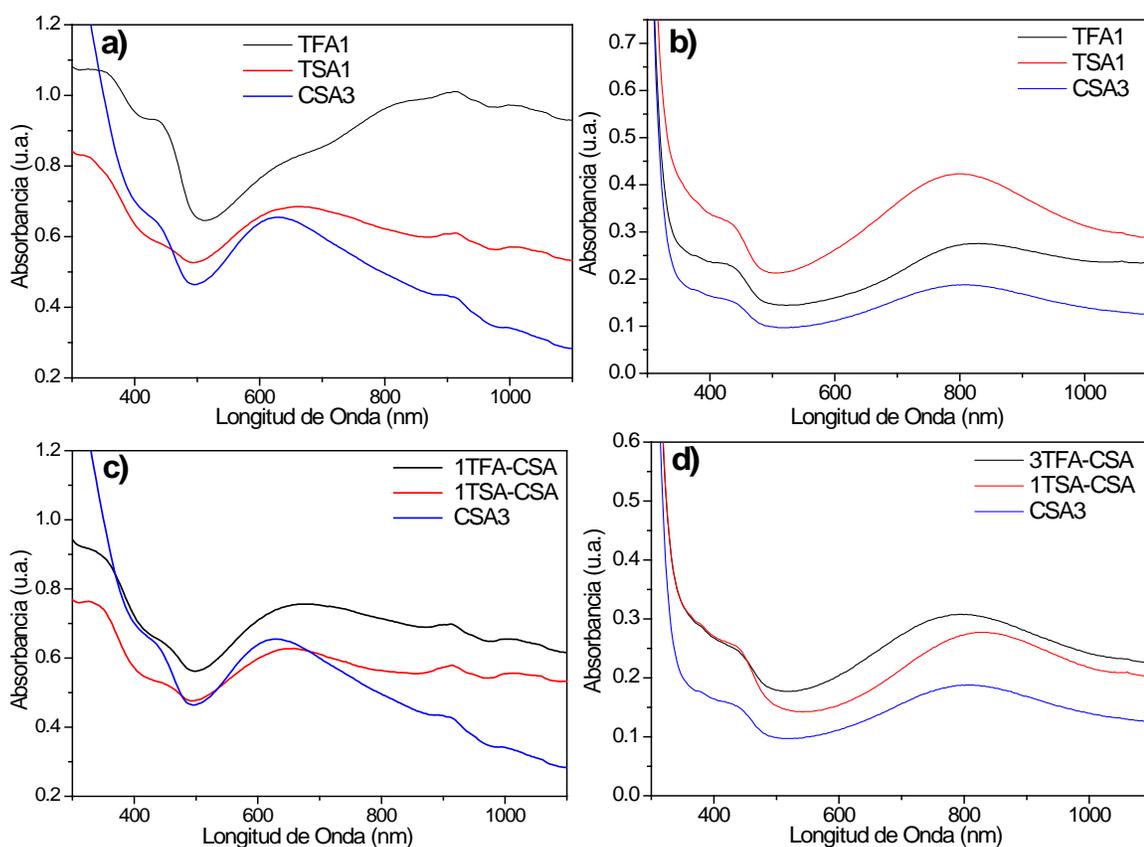


Figura 36. Espectros de absorción de PANI con CSA como dopante. Espectros a) y c) corresponden a la PANI en solución, mientras que b) y d) a la PANI en película. Los espectros corresponden a la polianilina sintetizada solo con CSA, TA o TSA y; con CSA combinado con otro agente dopante (TA o TSA).

Por otro lado, las figuras 36d y 36e corresponden a la PANI sintetizada con dos agentes dopantes, en solución y en película delgada. De igual manera se observa

que la PANI en película presenta el espectro característico de la emeraldina sal (estado dopado), independientemente de la mezcla de ácidos utilizada, a diferencia de la PANI en solución

VI.2.1.5. Efecto de la concentración y tipo de agente dopante en la estabilidad térmica de la PANI

En la Figura 37, se muestra los diagramas de TGA correspondientes a la PANI en polvo sintetizada con diferentes concentraciones de CSA. A bajas concentraciones de ácido (CSA1, CSA3) los termogramas de PANI son muy similares, solo hay una diferencia del 10% de pérdida en peso de PANI a 290°C.

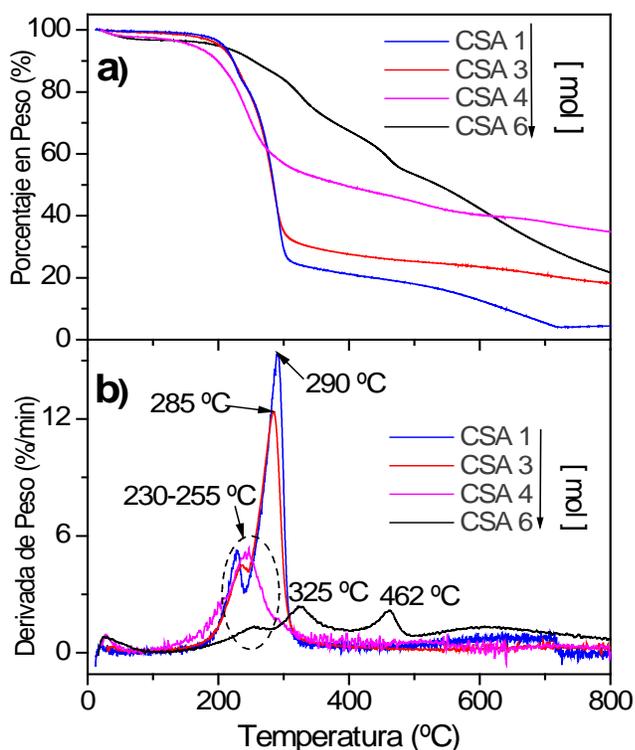


Figura 37. Termogramas CSA. a) Diagramas de TGA de polianilina a diferentes concentraciones de agente dopante CSA. CSA1: 8.52×10^{-4} mol, CSA3: 2.90×10^{-3} mol, CSA4: 4.18×10^{-3} mol y CSA6: 6.73×10^{-3} mol. b) Gráficos de derivada de peso.

Al incrementar la cantidad de ácido la pendiente del termograma decrece y la

mayor pérdida de peso se observa después de 325°C. En la figura 37b se presenta la derivada en peso de las muestras en las que se definen con mayor claridad los máximos picos que indican la temperatura de degradación de los constituyentes que componen la PANI (agente dopante, residuos de agua etc.).

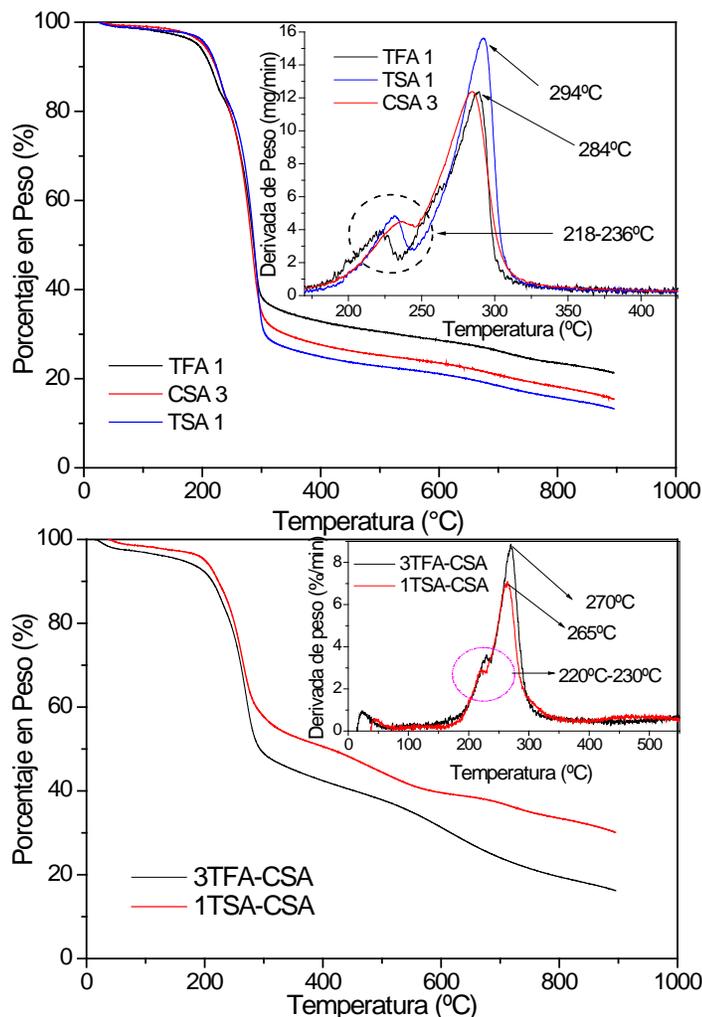


Figura 38. Termogramas de PANI con CSA, TFA , TSA y CSA-TFA, CSA-TSA. Termogramas de TGA de polianilina dopada a) con ácido CSA, TFA, TSA y b) con CSA combinado con TA o TSA. En la figura se muestra lo diagramas donde se muestra la temperatura de degradación térmica en función del ácido utilizado.

En la Figura 38, se muestran los termogramas de la PANI dopada con TFA, TSA y CSA. En los gráficos se muestra que los diagramas son muy similares y la mayor pérdida de peso inicia entre 285°C-292°C, de acuerdo al tipo de agente dopante utilizado. Al sintetizar la PANI con una mezcla de ácidos (CSA-TFA y CSA-TSA) la

temperatura de pérdida de peso inicia a una temperatura entre 265°C y 270°C (ver figura 38b). Esta temperatura es ligeramente más baja comparada con las obtenidas en la PANI sintetizada con un solo dopante.

VI.2.1.6. Conductividad de PANI en película delgada en función del agente dopante

En la figura 39 se muestran las distribuciones de la conductividad de las películas delgadas de PANI obtenida en medio orgánico. En el gráfico se muestra que la conductividad varía de 1×10^{-4} S/cm a 1×10^{-1} S/cm dependiendo del tipo de ácido utilizado. Las películas de menor conductividad corresponden a las películas de PANI dopada solo con CSA y con una mezcla de TA-CSA (ver gráfico 39), mientras que las de conductividad más alta corresponden a las películas dopadas solo con TFA y con una mezcla de TSA-CSA.

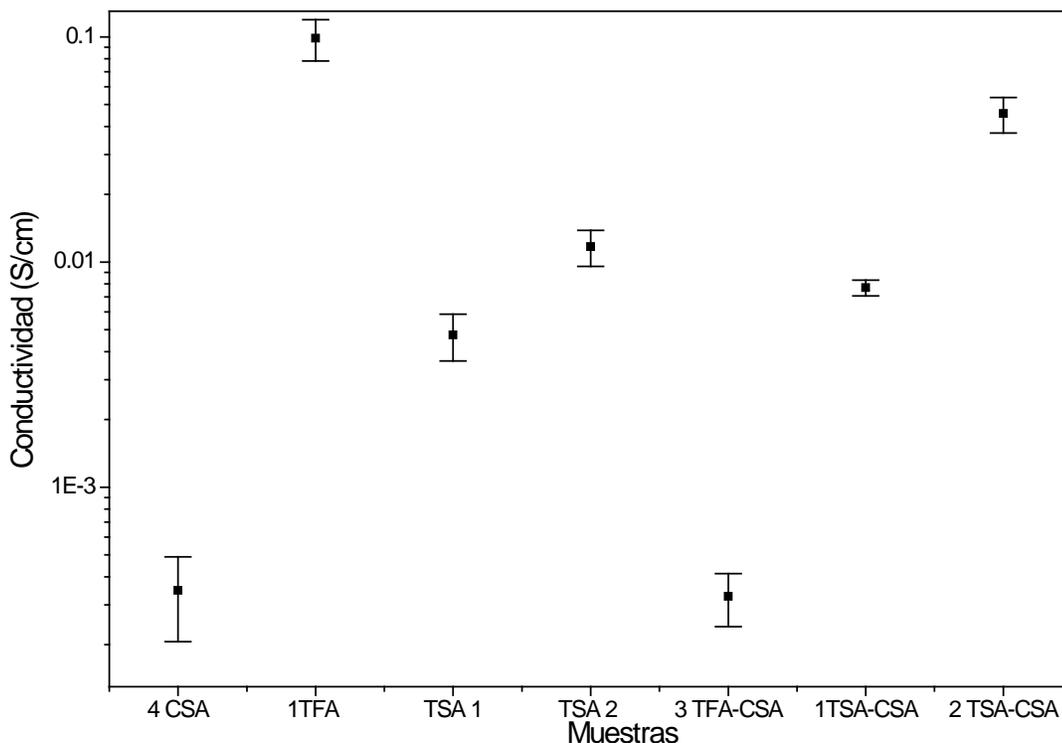


Figura 39. Distribución de conductividad eléctrica de PANI con diferentes agentes dopantes. Distribuciones de conductividad con base al promedio y a la desviación

estándar de los datos.

Cuadro 7. Parámetros ópticos, eléctricos y termogravimétricos de PANI sintetizada en de DMF. Parámetros de la PANI sintetizada en medio orgánico de DMF, los cuales fueron obtenidos de los resultados UV-Vis, TGA y gráficos de conductividad.

Muestra	Máximos de absorción en (nm) de PANI en película delgada			DL (A1/A3)	Eg (eV)	Conductividad (S/cm)	Temperatura de degradación (°C)
	λ_1	λ_2	λ_3				
	CSA1	790	450				
CSA2	803	434	383	1.1386	2.5658		
CSA3	805	450	380	1.0805	2.5240		255, 285
CSA4	810	450	380	1.2795	2.5286	3,48E-04	255
CSA5	824	437	380	0.8385	2.5340		
CSA6	890	510	480	1.3146	2.5266		325, 462
TFA1	820	450	380	0.9058	2.5499	9,87E-02	223, 285
TFA2	677	434	380	0.021	2.5867		
1TFA-CSA	794	434	380	0.9318	2.5481	2,42E-03	
3TFA-CSA	800	450	380	0.9318	2.5065		230, 270
TSA1	800	450	380	0.8818	2.5719	4,75E-03	230, 292
TSA2	812	434	380	0.8976	2.5111	1,17E-02	
1TSA-CSA	810	450	380	1.0469	2.4935	7,69E-03	220, 265
2TSA-CSA	836	431	380	0.8136	2.5402	4,56E-02	

VII. CONCLUSIONES

Las películas delgadas de polianilina (PANI) obtenidas en medio acuoso y dopadas con HCl presentan una mayor transmitancia óptica al ser sintetizadas en presencia de una mezcla de polivinil alcohol (PVA) y un agente dopante secundario. Asimismo, se observó que el agente dopante secundario reduce la rugosidad de la superficie de las películas hasta en un 95%, además, la morfología y conductividad eléctrica también se modifican. Las películas delgadas sintetizadas con el agente secundario orgánico PAA presentan mayor transmitancia óptica (82%) y conductividad eléctrica (1.2 S/cm) por lo que son idóneas para ser usadas en celdas solares orgánicas como captadores de huecos.

La polianilina en solución presenta una mayor solubilidad y procesabilidad para formar películas por *drop-casting* cuando se adiciona una mezcla de PVA y AMPSA o SDS como agente dopante secundario. Las películas de polianilina más homogéneas y compactas son obtenidas con SDS como agente dopante secundario al utilizar un porcentaje en masa de PVA mayor al 70% y la conductividad que presentan (1×10^{-4} S/cm) es adecuada para utilizarlas como material antiestático.

La morfología de la polianilina en solución sintetizada en el medio orgánico de dimetilformamida se modifica de acuerdo a la concentración y tipo de agente dopante usado en la síntesis. Con ácido canforsulfónico se obtienen desde nanopartículas esféricas hasta microfibras y barras o rosetas son producidas con TFA de acuerdo a la concentración utilizada. De acuerdo con el análisis termogravimétrico, la temperatura de degradación de PANI varía entre 285°C y 292°C independientemente de la concentración y tipo de agente dopante.

Se obtuvieron películas delgadas más homogéneas de polianilina, en un medio de dimetilformamida, al sintetizarla en presencia de una mezcla de CSA-TSA como

agentes dopantes. Las películas más conductoras eléctricamente se generaron con TFA (0.0987 S/cm) y con una mezcla de CSA-TSA (0.0456 S/cm) como agentes dopantes.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJO A FUTURO

- Estudiar las propiedades mecánicas de las películas compuestas de PANI-PVA con uno y dos agentes dopantes obtenidos a partir del producto en solución acuosa, así como el efecto del agente dopante secundario y la concentración del PVA.
- Sintetizar polianilina en un medio de dimetilformamida y en presencia de un polímero soluble como el fluoruro de polivilideno (PVDF) con la finalidad de mejorar sus propiedades de solubilidad y propiedades mecánicas. Variar el tipo de agentes dopantes y la concentración de PVDF en los compuestos PANI-PVDF, para estudiar sus propiedades de conducción eléctrica, mecánicas, morfológicas y de triboluminiscencia.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

Al-Attar, H. A. 2004. Optical constants of polyaniline/poly (methylmethacrylate) blend. Optics communications. Vol. 229, 263.

Andablo, M. E. 2008. Síntesis de Polianilina nanoestructurada para el desarrollo de compuestos poliméricos. San Juan del Río, Querétaro. Universidad Tecnológica de San Juan del Río. Tesina para obtener el título de Técnico Superior Universitario en Química. 38-39.

Arenas, M. C.; Andablo, E. 2010. Synthesis of Conducting Polyaniline Nanofibers from Single and Binary Dopant Agents. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 10, 549.

Arias, P. J. 2007. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Alicante. Universidad de Alicante. Tesis para obtener el título de Doctor por la Universidad de Alicante Programa Ciencia de los Materiales. 26-29, 159, 282-286.

Bejbouji, H. Vignau L. 2010. Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 94, 176.

Bernède, J. C. ; Cattin, L. 2008. Ultra-thin metal layer passivation of the transparent conductive anode in organic solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 92, 1508.

Chen, W. 2009. A study on the electrochromic properties of polyaniline/silica composite films with an enhanced optical contrast. Electrochimica Acta. Vol. 54, 4404.

Cotarelo, M. M. A. 2008. Síntesis de Polímeros Conductores Obtenidos a partir de Dímeros de Anilina. Alicante. Universidad de Alicante. Tesis para obtener el título de Doctor por la Universidad de Alicante Programa Ciencia de Materiales. 24-25, 27-29.

Davis, F.J. 2004. Polimer Chemistry. A practical Approach. 1ra. ed. Oxford University Press, New York; 1-2.

Deepa, M. 2007. Electrochromic properties of polyaniline thin film nanostructures

derived from solutions of ionic liquid/polyethylene glycol. *Electrochimica Acta*. Vol. 52, 7453.

Do Nascimento M. G., Temperini L.A. M. 2008. Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*. Vol. 39, 772.

Dutta K, De SK. 2007. Optical and electrical characterization of polyaniline- silicon dioxide nanocomposite. *Physics Letters A*. Vol. 361, 141.

Ehrenstein, G. 2001. *Polymeric Materials*. Hanser.Munich,Alemania; 13-16, 19.

Encinas, J. C. Castillo, M. M. 2006. Triboluminescence of Poly(n-Butyl Methacrylate)- Polyaniline composites. *Mater. Res. Innov.* Vol. 10, 262.

Fajardo, Y. O. 2003. Revisión sobre el transporte de carga en polímeros conductores. *Revista Colombiana de Física*. Vol. 35. 238-286.

Farag, A.A.M.; Ashery, A. 2010. Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films. *Synthetic Metals*. Vol. 160, 156.

Fitrilawati F, Tjia MO. 2001. Effects of phenylene ring derivatization of polyaniline on its optical properties. *Optical Materials*. Vol. 16, 361.

Gordon, G. W.; Geoffrey, M. S. 2009. *Conductive Electroactive Polymers*. Taylor and Francis Group. United States of America. 154-171.

Grijalvan, M. H. 1992. Síntesis y resonancia del espín electrónico de polianilinas electroconductoras. Sonora. Universidad de Sonora, centro de investigación en polímeros y materiales. Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias de polímeros y materiales. 3-10.

He, Y., Lu, J. 2007. Synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology by a two-phase strategy. *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 67, 476.

Hu, H. 1999. Thin films of polyaniline-polyacrylic acid composite by chemical bath deposition. *Thin solid films*. Vol 347, 241.

Hongming Z. Xianhong W. 2009. Conducting polyaniline films from aqueous dispersion: Crystallizable side chain forced lamellar structure for high conductivity. *Polymer*. Vol. 50, 2674.

Kaempgen M. Roth. 2006. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal electroanalytical chemistry*. Vol. 586, 72.

Kuo, C. W. 2008. Dispersible polyaniline nanoparticles in aqueous poly(styrenesulfonic acid) via the interfacial polymerization route. *European Polymer Journal*. Vol. 44, 3393.

Li, X. 2004. The preparation of polyaniline waterborne latex nanoparticles and their films with anti-corrosivity and semi-conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Vol. 248, 111.

Lindfors, T.; Ivaska, A. 2005. Raman based pH measurements with polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 580, 320.

Malmonge, F. L. 2006. A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends. *European Polymer Journal*. Vol. 42, 3108-3113.

Mao, H., Lu, X. 2008. Controlled growth of poly (N-methylaniline): From nanowires to microspheres. *Materials Letters*. Vol. 63, 998.

Palaniappan, S. 2008. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Progress in Polymer Science*. Vol. 33, 732.

Pereira da Silva, J. E. 2000. Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. *Macromolecules*. Vol. 33, 3077.

Pereira da Silva, J.E.; Temperini, M. L. A. 1999. Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. *Electrochimica Acta*. Vol. 44, 1887.

Pérez, P. R. 2005. Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos. Barcelona. Universidad Politécnica de Catalunya. 10.

Phang, S. W. 2007. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials. *Materials Chemistry and Physics* . Vol. 104, 327.

Samoc, M; Samoc, A. 1995. Real and imaginary components of the third-order nonlinearity of polyaniline dodecylbenzenesulfonic salt. *Optics Letters*. Vol 20, 2478.

Sedenkova, I. 2008. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water-FTIR and Raman spectroscopic studies. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 93, 2147.

Skotheim, T. A., Reynolds, J.R. 2007. Conjugated polymers theory, synthesis, properties and characterization. 3ra. ed. CRC Press Taylor and Francis Group, United States of America; cap. 7; 2, 7-8.

Su, P.; Tseng J. 2009. Novel fully transparent and flexible humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 137, 496.

Thanpitcha, T. 2008. Synthesis of polyaniline nanofibrils using an in situ seeding technique. *Synthetic Metals*. Vol. 158, 695.

Tosheva, L.; Gospodinova, N. 2009. Monoparticulate films of polyaniline. *Thin Solid Films*. Vol. 517, 5459.

Uribe, M. 2007. Los Polímeros, Síntesis, caracterización, degradación y reología. 4ta. ed. Instituto Politécnico Nacional, México; 31-33, 187, 202.

Wallace, G. G.; Spinks, M. G. 2009. Conductive electroactive polymers. 3ra. ed. Taylor and Francis Group, United States of America; cap. 4; 143-145.

Wang, Y.; Jing, X. 2007. Transparent conductive thin films based on polyaniline nanofibers. *Materials Science and Engineering B*. Vol. 138, 95.

Xie, D.; Jiang Y. 2002. Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra-thin film technology. *Sensor and Actuators B*. Vol. 81, 158.

Yang D. Adams P.N., 2006. Impact of hydrogen bonds in polyaniline.AMPsAn/acid solutions. *Synthetic Metals* Vol. 156, 1225.

Zhang, H.; Yan, X. 2008. Sequentially adsorbed electrostatic multilayers of polyaniline and azo polyelectrolytes. *Polymer*. Vol. 49, 5504.

Zhang, M. W. 2003. Nanostructures of polyaniline composites containing nanomagnet. *Synthetic Metals*. Vol. 132, 205.

Zhang, X. 2004. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*. Vol. 145, 23.

Zhang, Z., Wei Z. 2002. Nanostructures of polyaniline Doped with inorganic acids. *Macromolecules Journal*. Vol. 35, 5937.

Zhao, L.; Tengfei, Q. 2009. Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes. *Electrochimica Acta*. Vol 55, 491.

ANEXOS

De este trabajo de tesis se enviaron dos artículos para su publicación en revistas internacionales con arbitraje y se presentaron dos trabajos en congresos internacionales.

M. C. Arenas, **Gabriela Sánchez**, “Optical, electrical and morphological properties of transparent binary doped polyaniline thin films synthesized by in-situ chemical bath deposition”, enviado a la revista Polymer International, 2010.

M. C. Arenas, **Gabriela Sánchez** and Victor M. Castaño, “Electrical and morphological properties of polyaniline nanofibers-polyvinyl alcohol in-situ nanocomposites”, Artículo enviado al Journal of Experimental Nanotechnology, 2009.

Gabriela Sánchez, Zaira Barquera, Ma. Concepción Arenas, “Development of polyaniline nanostructured and polyvinylidene fluoride composites for triboluminescent applications” presentado en la modalidad de Poster en el congreso “**XVIII International Materials Research Congress 2009**” en Cancún Quintana Roo, México.

Gabriela Sánchez, Zaira Barquera, José Ramírez, Concepción Arenas, Víctor Castaño, “Estudio de la morfología de polianilina emeraldina sal sintetizada en solventes prótico y aprótico” presentado en la modalidad de Poster en el “**V Congreso Internacional de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro 2009**” en Querétaro Qro.