



CCADET

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Preparación de películas delgadas de PANI y PANI-TSA

Copado Hernández José Antonio

Elizalde Torres Josefina

González Cardel Mario

Diciembre 2012

Proyecto Interno

Informe Técnico.

Preparación de películas delgadas de PANI y PANI-TSA

Copado Hernández José Antonio, Elizalde Torres Josefina, González Cardel Mario

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria AP 70-186, C.P. 04510, México D.F. México

Resumen:

En este informe se presenta el trabajo realizado para preparar películas delgadas de polímero semiconductor de polianilina (PANI) dopadas con ácidos clorhídrico (HCl) y p-toluensulfónico (ATS). Las películas se crecen por la reacción entre el monómero anilina con persulfato de amonio como agente oxidante y un ácido fuerte, sobre un sustrato de vidrio (portaobjetos), empleando el método de inmersión en baño químico. Para estandarizar el método se inició variando la cantidad de monómero de 0.1 a 0.5 mL, hasta encontrar la concentración óptima en la preparación de películas dopadas con HCl y ATS. Las películas delgadas se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible, encontrándose señales que confirman la presencia de PANI y de los dopantes usados. Las películas fueron probadas como elemento sensor a la presencia de un flujo de NH_3 , gas que provoca una oxidación en las películas y con ello un cambio de color, que se expresa como un cambio de transmitancia óptica, estos cambios son medidos utilizando un puente óptico nulo, permitiendo cuantificarlos, encontrando mayor sensibilidad en las películas dopadas con ATS.

Índice

Abreviaturas y símbolos	2
Introducción	4
1. Polianilina (PANI)	5
1.1 Estructura y estado de oxidación de la PANI	5
1.2 Métodos de síntesis	6
1.3 Mecanismo de polimerización	7
2. Dopado	8
2.1 Influencia del agente dopante	8
2.2 Mecanismo de Dopado de polianilina	8
3. Sección Experimental	10
3.1 Reactivos y equipo.	10
3.2 Sistema Óptico	10
3.2.1 Partes del Sistema óptico.	10
3.2.2 Alineación del puente óptico	13
3.2.3 Balanceo del puente óptico	14
3.3 Metodología	15
3.3.1 Destilación de la Anilina	15
3.3.2 Depósito Químico	15
3.3.3 Manejo de gases	16
4. Resultados	19
4.1 Cantidad del monómero	19
4.1.1 Películas de PANI con HCl	19
4.1.2 Películas de PANI con ATS	22
4.2 Pruebas Ópticas	26
4.3 Síntesis a temperatura ambiente.	28
4.3.1 Espectroscopia UV-Vis.	28
4.3.2 Pruebas Ópticas.	29
Conclusiones	31
Referencias	32

Abreviaturas y símbolos.

PANI	Polianilina.
p-ATS	Ácido para-toluensulfónico.
HCl	Ácido clorhídrico.
LED	Diodo emisor de luz.
APS	Persulfato de amonio.
NH ₃	Amoniacó.
PVC	Policloruro de vinilo.
V	Voltaje.
M	Molaridad.
UV-Vis	Ultra violeta visible.
nm	nanómetro.
PANI-ATS	Polianilina dopada con ácido para-toluensulfónico.
PANI-HCl	Polianilina dopada con ácido clorhídrico.
ppm	partes por millón.
dc-OB	punto óptico de corriente directa.
λ	longitud de onda.
T.A.	temperatura ambiente.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la emisión de gases tóxicos producidos por las actividades industriales, las zonas urbanas y por el uso de vehículos automotores ha ido en aumento, por lo cual se ha vuelto un problema muy grave, ya que estos gases son nocivos para la salud, se han implementado diferentes medidas para controlar la emisión de estos gases pero aun así no ha sido suficiente, por lo que es muy importante el monitoreo de estos gases tóxicos tanto en áreas de trabajo como en zonas habitadas.

Es por eso que diferentes instituciones se dedican al desarrollo de dispositivos para el monitoreo de estos gases tóxicos, los polímeros conductores se han convertido en una gran alternativa para el desarrollo de estos dispositivos (Elizalde, 2008). Debido a sus dobles enlaces conjugados hace que esta clase de polímeros orgánicos sean capaces de conducir la electricidad tras la oxidación parcial o la reducción, a este proceso se le conoce como dopaje (Srinivason y Amalraj, 2008).

En las últimas tres décadas, los polímeros conductores han sido ampliamente investigados debido a su gran potencial de aplicaciones en áreas tales como en dispositivos eléctricos, sensores químicos, catalizadores, fármacos y sistemas de almacenamiento de energía.

La polianilina (PANI) es probablemente el polímero conductor más estudiado, es fácil de oxidar o reducir, así como sintetizar por método químico y electroquímico (Mohamad *et al*, 2008).

La PANI presenta gran sensibilidad para modificar sus propiedades conductoras y ópticas, lo que hace que sea muy prometedora para ser usada como sensor de gases y en el campo de la electrónica; su estabilidad química y sus múltiples estados de oxidación la hacen especial para el sensado de gases (Malmonge *et al*, 2008 y Shaolin, 1998).

Se describe en la literatura una manera para poder modificar las propiedades ópticas y así mejorar la aplicación de la PANI en los sensores de gases, es a través del dopaje con ácidos, debido a la formación de polarones los cuales generan cargas ocasionando una adsorción del gas en la superficie de la película, permitiendo utilizar películas delgadas como sensores de gases (Nicho, 2001).

Una de las etapas del proyecto desarrollo de Sensores optoquímicos, es obtener películas delgadas, dopadas con un ácido orgánico buscando la adecuada elección del dopante, las condiciones de reacción y la mejor concentración del monómero, para así obtener películas que posean una estabilidad química, transmitancia óptica y área superficial grande para su aplicación en la adsorción de gases contaminantes.

En este informe proponemos la preparación de películas delgadas de polianilina dopadas con ácido p-toluensulfónico (ATS), variando las condiciones de síntesis. La idea de dopar este polímero es aprovechar las cargas que se generan entre el polímero y el ácido para incrementar su capacidad de adsorción del gas sensado. Tanto el ácido p-toluensulfónico y el ácido clorhídrico (HCl) le proporcionan al polímero estabilidad química y la conductividad que se requiere para su aplicación en el sensado de gases (Juárez, 2012).

La formación de las películas delgadas de PANI dopadas con HCl y ATS son caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas de IR, Raman, UV-Vis y DRX y son probadas como elementos sensores de gas amoníaco mediante un sistema óptico de puente nulo (Nicho, 2001).

1.- Polianilina (PANI)

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más investigado debido a su sencilla polimerización, a su fácil dopado o desdopado con ácidos proticos, presentando excelentes propiedades eléctricas y ópticas, y buena estabilidad química relacionada con niveles relativamente altos de conductividad eléctrica (Malmonge, 2006 y Huang *et al*, 2006).

La PANI es un polímero a base de fenileno que tiene grupo –NH– (Amina) en posición para- del anillo, como se muestra en la figura 1. La oxidación y la reducción se lleva a cabo en este grupo –NH–, y se obtienen diversos estados de oxidación debido al número de segmentos de –N= (imina) y amina en la cadena de PANI, como se muestra en la figura 3. La anilina básicamente se somete a polimerización oxidativa en presencia de un ácido protónico. El producto formado es un simple 1,4-acoplamiento del monómero. La protonación induce una transición aislante a conductor, mientras que el número de π -electrones en la cadena se mantiene constante (Srinivason y Amalraj, 2008).

Entre los diversos polímeros conductores resultó ser una mejor opción la PANI para sensor de gases debido a mayor sensibilidad, respuesta reversible y mejor respuesta en comparación con polipirrol (Huiling *et al*, 2008).

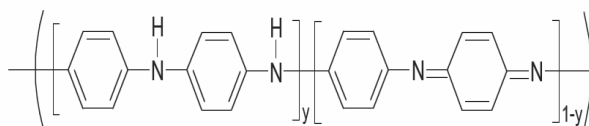


Figura. 1 Estructura de la unidad de repetición de la PANI (Andablo, 2008).

1.1 Estructura y estado de oxidación de PANI.

Existen tres tipos de estados de oxidación de la polianilina, se observan en la figura 2, debido al comportamiento oxido-reducción que tienen. Uno de ellos es la leucoemeraldina base la cual es muy reactiva, incluso reacciona con el oxígeno lo que la hace muy inestable con el medio ambiente. Otro estado de oxidación es la emeraldina base la cual se encuentra parcialmente oxidada, es estable a medio ambiente y no sufre ningún cambio en la estructura química en el almacenamiento prolongado, tiene una relación benceno-quinona de 3:1. La pernigranilina base se encuentra totalmente oxidada y también es estable con el medio ambiente y la oxidación adicional no es posible por los grupos imina, su relación de benceno-quinona es de 1:1, el estado de leucoemeraldina y pernigranilina son estados no conductores (Srinivason y Amalraj, 2008).

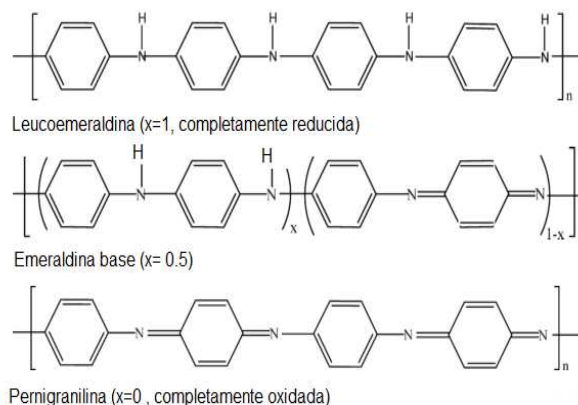


Figura. 2. Los tres estados de oxidación de la polianilina (Pud *et al* 2003).

Cada uno de los estados de oxidación se puede encontrar como base libre o como sal protonada, ver figura 3, la emeraldina en su forma de sal protonada, es conductora y presenta un color verde, mientras que la emeraldina base es azul. La pernigranilina cuando esta como base es de color violeta mientras que como sal protonada es de color azul. La leucoemeraldina no es conductora y presenta un ligero color amarillo cuando esta como sal protonada, e incolora como base (Sapurina y Stejskal, 2008).

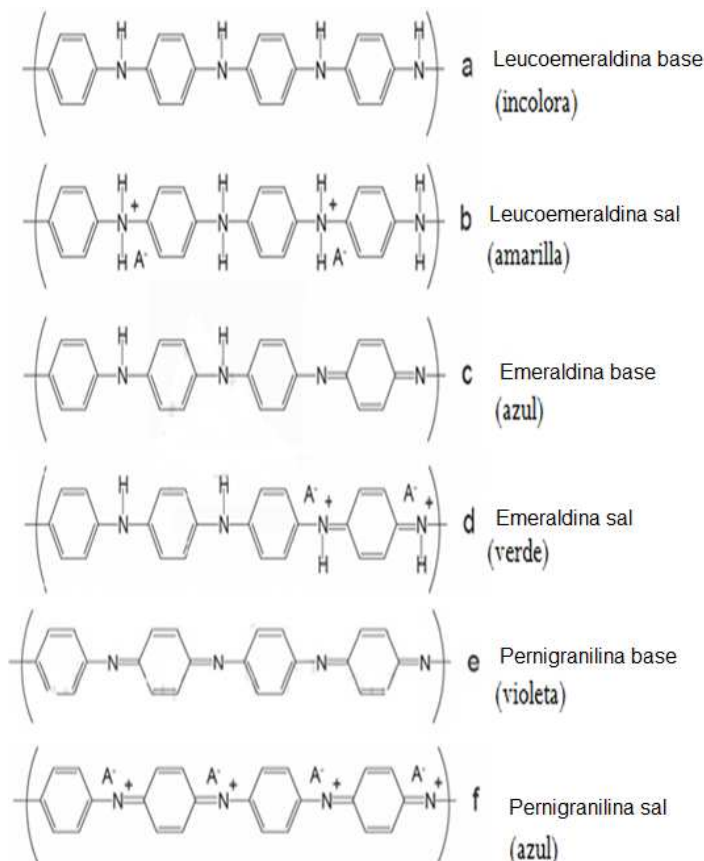


Figura. 3: Esquema de las diferentes estructuras de la PANI según su estado de oxidación y color. (Andablo, 2008).

Los cambios de color que sufre la polianilina por su propiedad de óxido-reducción la hacen un material muy prometedor para utilizarlo como sensor de gases.

1.2 Métodos de Síntesis de la PANI.

Generalmente la PANI se sintetiza por la técnica polimerización química oxidativa de la anilina, de la cual existen diversas variantes tales como: solución acuosa, dispersión, emulsión, emulsión invertida, vía de polimerización interfacial y también puede ser por técnica de polimerización electroquímica (Srinivasan y Amalraj, 2008). Ambas técnicas se realizan en un medio orgánico o acuoso, generalmente se recomienda tener un pH bajo ($\text{pH} < 3$) para que sea conductora.

Para la polimerización química oxidativa se utiliza generalmente persulfato de amonio (APS) como agente oxidante, a una temperatura entre 0-5 °C y en un medio ácido comúnmente se usa clorhídrico o sulfúrico (Andablo 2008).

1.3 Mecanismo de polimerización.

La polimerización se lleva a cabo por medio de un mecanismo de polimerización de cadena, figura 4, inicia con la pérdida de dos electrones y un protón de anilina para formar el ion nitronio, el cual ataca a otra molécula de anilina por sustitución electrofílica. La propagación sucede en una forma similar. La oxidación de la amina primaria culmina con el crecimiento de la cadena polimérica (Stejskal *et al*, 1998). El mecanismo de reacción se compone de una fase inicial lenta, seguida por el crecimiento de la cadena, la cual es exotérmica (Sapurina y Stejskal, 2008).

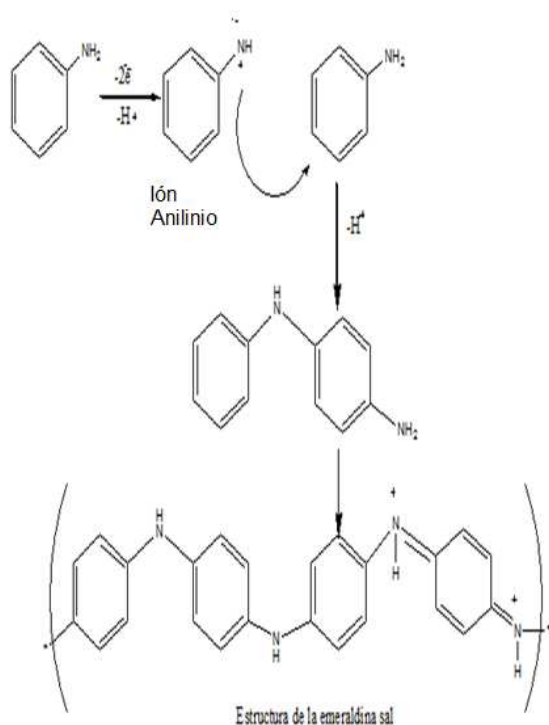


Figura 4. Mecanismo de polimerización de la polianilina.

El producto que se forma directamente de la polimerización oxidativa es la estructura no neutra, el polímero tiene la estructura cargada positivamente y esta se conoce como emeraldina sal (Stejskal *et al*, 1998).

2 Dopado

El dopaje consiste en la contaminación atómica con átomos diferentes a los de la estructura original alterando el perfil energético de las bandas captando o cediendo electrones, esto favorece la formación de islas de carga llamadas solitones, polarones y bipolarones.

Los solitones son ondas aisladas que se propagan sin disipar energía sobre regiones cada vez más grandes del espacio, los polarones y bipolarones se refieren a un electrón de la banda de conducción que deforma la red cristalina de un aislante o un semiconductor. Las moléculas contaminantes no reemplazan átomos del polímero, sólo actúan como dadores/aceptores de carga que se reparte por el resto de la cadena (Andablo, 2008).

Una de las particularidades del procedimiento de dopaje es que es reversible por lo que significa que puede desdoparse sin degradar la cadena del polímero y se puede realizar tanto química como electroquímicamente. El dopaje con materiales orgánicos permite la adecuación de las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas de acuerdo a las necesidades y requerimientos de la aplicación en la cual se quiere utilizar el material (MacDiarmid, 2001). Existen dos tipos de dopaje cuando se realizan mediante el procedimiento de óxido-reducción (redox) y se les conoce como dopaje tipo "n" y dopaje tipo "p". El dopaje tipo "p" se realiza oxidando parcialmente la cadena principal del polímero conjugado (Kanatidis, 1990), esto quiere decir, que se captan electrones en la cadena del polímero y son estables al medio ambiente en su mayoría (Chmil y Leeuw, 1997). El dopaje tipo "n" (reducción) implica el utilizar un agente reductor para así, poder reducir la cadena principal del polímero conjugado, esto quiere decir que se ceden electrones de la cadena del polímero (MacDiarmid, 2001). La inestabilidad de los aniones en el dopaje "n" ocasiona que sean oxidados fácilmente en contacto con el aire o el agua, por lo que se debe realizar en un ambiente inerte (Chmil y Leeuw, 1997).

2.1 Influencia del agente dopante.

La polimerización y el dopaje son procedimientos que se encuentran unidos. Durante el proceso de dopaje con el ATS y el HCl hay dos factores que influyen en este, los cuales son: tipo y tamaño del anión utilizado y el mecanismo que se utiliza para llevar a cabo la síntesis (Ohtani y Shimidzu, 1989 y Tourrillan y Garnier, 1983). Estos dos factores tipo y tamaño del anión son importantes ya que dependiendo del tamaño del anión será la morfología del polímero, por ejemplo, puede variar la porosidad, tamaño de cúmulos y la forma de la superficie del polímero. (Nguyen H., Abbassi, 2005).

El agente dopante ATS, está muy relacionado con las propiedades eléctricas del polímero, la conductividad eléctrica depende del número y/o tipo de aniones que se encuentren incorporados a la estructura polimérica, al tener pocos aniones incorporados a la estructura polimérica la conductividad disminuye, pero si aumenta la cantidad de aniones incorporados la conductividad aumenta (Tourrillan y Garnier, 1983).

2.2 Mecanismo de dopado de polianilina.

La figura 5 muestra la emeraldina sal, producto obtenido de la polimerización, la cual tiene carga positiva, por lo que cuando se dopan con un ácido protónico forman un enlace iónico, la protonación se lleva a cabo sobre los sitios de nitrógeno iminicos e inicialmente se forman bipolarones, los cuales son inestables con respecto a la reacción redox, por lo que lleva a la formación de polarones.

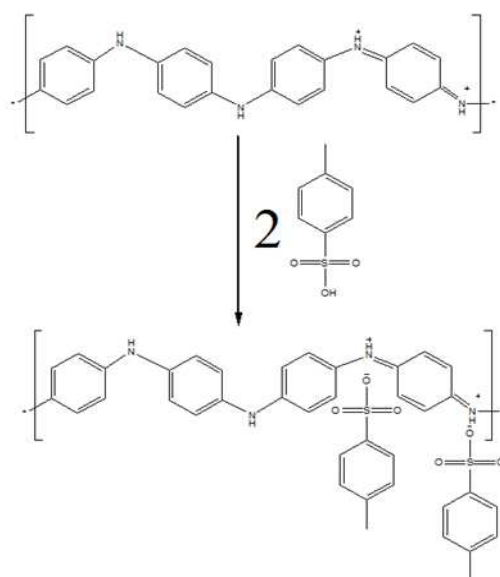


Figura. 5 Reacción de dopado de la emeraldina sal con el ATS.

Los dos polarones adyacentes se separan para minimizar las repulsiones electrostáticas entre las cargas positivas, lo cual, resulta en una banda de conducción.

La polianilina dopada es conductora debido a que los polarones se mueven a través de los enlaces conjugados π a los polarones deslocalizados. En nuestro caso nos interesa doparla para lograr mejor sensibilidad a la presencia de gases.

3 Sección experimental

3.1 Reactivos y equipo.

Los reactivos utilizados en la síntesis de las películas delgadas de PANI dopadas con ATS ó con HCl, se enlistan en la tabla 1, asimismo, se muestran algunas de sus características.

Tabla 1. Reactivos empleados en la experimentación y sus características.

NOMBRE	FUNCIÓN	FABRICANTE	PESO MOL. (g/mol)	PUREZA (%)	FÓRMULA
ácido clorhídrico	Dopante	Sigma-Aldrich	36.46	37	HCl
ácido p-toluensulfónico	Dopante	Sigma-Aldrich	172.2	98.5	C ₇ H ₈ SO ₃
Persulfato de amonio	Oxidante	J.T. Baker	228.20	98.4	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Anilina	Monómero	Sigma-Aldrich	93.13	99	C ₆ H ₇ N
Metanol	Agente de lavado	Sigma-Aldrich	32.04	99.8	CH ₄ O

Para la caracterización de las películas dopadas con ATS ó HCl se utilizó la espectroscópica UV-vis con un equipo Agilent Technologies cary series UV-vis NIR.

3.2 Sistema Óptico.

El sistema óptico es un arreglo de componentes ópticas, mecánicas y electrónicas que permiten medir cambios en la transmitancia óptica de una película, utilizando una sola fuente luminosa por medio de un puente óptico nulo. Este sistema óptico de puente nulo empleado para sensor gas, se desarrolló en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM), el cual mide los cambios de transmitancia óptica que presentan las películas delgadas de PANI.

El tipo de puente óptico nulo utilizado en el sistema es conocido como dc-OB (Argueta *et al*, 2008), el cual consiste en un haz luminoso monocromático de intensidad constante en el tiempo, es dividido en dos, una mitad del haz es enviada a la película y el haz transmitido por ella es detectado por un fotodiodo por lo que se utiliza como haz de medición y la otra mitad del haz es dirigida a un segundo fotodiodo, este haz es considerado como una referencia. Las fotocorrientes son restadas y la diferencia es amplificada y convertida a voltaje. Los cambios en la intensidad recibida de los haces es proporcional a los cambios de transmitancia, cuando no hay cambio en la película la diferencia es nula.

3.2.1 Partes del Sistema óptico.

A continuación se enlistan las partes que integran el sistema óptico y se describirá brevemente las características y funcionamiento de los componentes en el sistema.

- ❖ La fuente luminosa que se utiliza es un diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés) de color rojo, como se muestra en la figura 6, el cual en el espectro electromagnético ocupa la región $\lambda = 632$ nm.

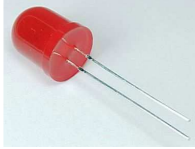


Figura. 6. LED rojo de alta intensidad

- ❖ El polarizador mostrado en la figura 7, nos permite seleccionar la orientación del campo eléctrico de las ondas luminosas, requeridas para balancear el puente óptico nulo.

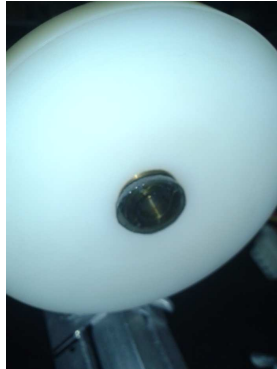


Figura. 7. Polarizador utilizado en el sistema óptico.

- ❖ El cubo divisor de haz polarizado (50-50), como el mostrado en la figura 8, como su nombre lo indica, es utilizado para dividir el haz luminoso en dos, uno de ellos se envía a un detector denominado de referencia y la otra mitad del haz continua su camino hacia el resto del sistema.

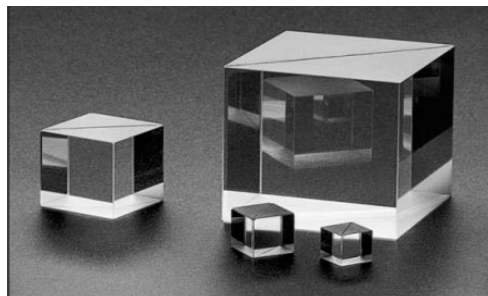


Figura. 8 Cubo divisor de haz 50-50.

- ❖ El sistema óptico cuenta con dos lentes convergentes comerciales de distancia focal de 4 cm, como el mostrado en la figura 9, los cuales ayudan a enfocar el haz para reducir la dispersión de luz. Uno enfoca el haz sobre una de las caras de un cubo divisor de haz, mientras que el otro lente lo enfoca en un fotodetector.



Figura. 9 Lentes convergentes del sistema óptico.

- ❖ El sistema cuenta con una cámara cilíndrica que funciona como un reactor de gases, fabricada en acrílico transparente, con un volumen de 30 ml, sobre su pared tiene una entrada y una salida de flujo de gas a sensar, en su interior y a la mitad se alberga un porta muestras cilíndrico concéntrico en forma de oblea en PVC, tiene ocho orificios que permiten el paso del gas y una cavidad especialmente diseñada para colocar la película de PANI de 1 x 1 cm. En la figura 10 pueden observar a) la cámara y b) el portamuestras.

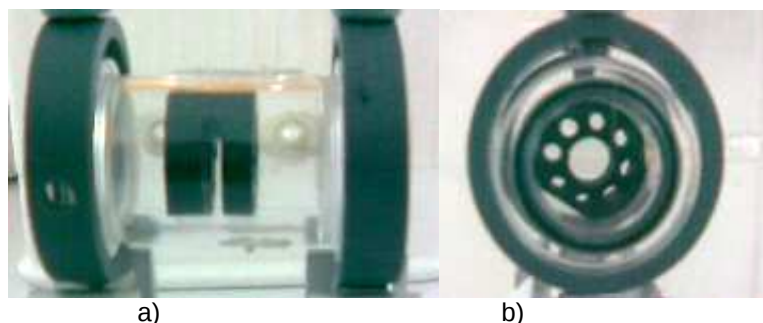


Figura. 10 a) Cámara de acrílico para contener la película de PANI. b) porta muestra en el interior de la cámara.

Los fotodiodos son dispositivos semiconductores que operan por absorción de partículas de alta energía y fotones, usados para detectar presencia o ausencia de diminutas cantidades de luz y pueden ser calibrados para medidas extremadamente precisas que van desde 1 pW/cm^2 hasta 100 mW/cm^2 . El sistema óptico cuenta con dos fotodiodos (U54-034 Edmund Scientific), como los mostrados en la figura 11, sobre uno de los detectores se hace incidir el haz de referencia por lo que lo denominamos detector de referencia, mientras que el segundo recibe el haz que viaja a través de todo el sistema y se le llama detector de medición.



Figura. 11. Fotodiodos usados como detectores de referencia y de medición.

3.2.2 Alineación del puente óptico.

Los componentes del sistema óptico figuras 12 y 13, son fijados en un riel óptico diseñado para el sistema, para hacer más fácil la alineación y evitar su desplazamiento fuera de la línea que determina el riel, como se muestra en la figura 13. Para fijar los componentes ópticos al riel cada uno tiene una base de aluminio con tornillos móviles que permiten ser desplazadas a lo largo del riel, además de poder ajustar sus alturas de forma que el haz de la fuente luminosa (LED) pase por el centro de cada componente y así quede alineado. La alineación del sistema óptico sólo se realiza cuando se cambia la película o alguno de los componentes.

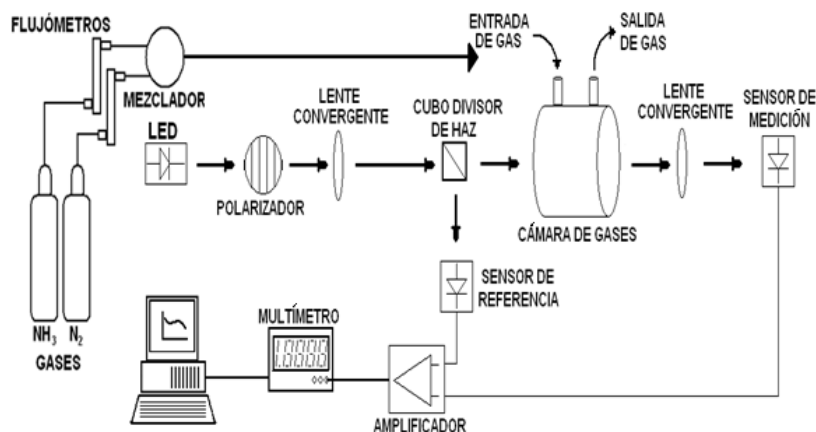


Figura. 12 Esquema del sistema óptico de puente nulo.

Los componentes ópticos se encuentran a una distancia adecuada entre sí. Se fija el LED en un extremo del riel dirigido al otro extremo del mismo. El polarizador se fija justo frente a la fuente luminosa a una distancia aproximada de 1 cm; después una lente convergente se coloca a 4 cm del polarizador y a 4 cm más se coloca el cubo divisor de haz y a dos centímetros de este se coloca la primera ventana de la cámara de gases, posteriormente se coloca una segunda lente convergente a 4 cm de la segunda ventana de la cámara y finalmente a 4 cm de la lente se coloca el detector de medición, ver figura 13.

Se requiere que el detector de referencia se encuentre fuera del riel, de forma que el haz emergente del cubo divisor, que es perpendicular al haz de medición, incide directamente sobre el área sensible de este detector ubicado a 5 cm del cubo.

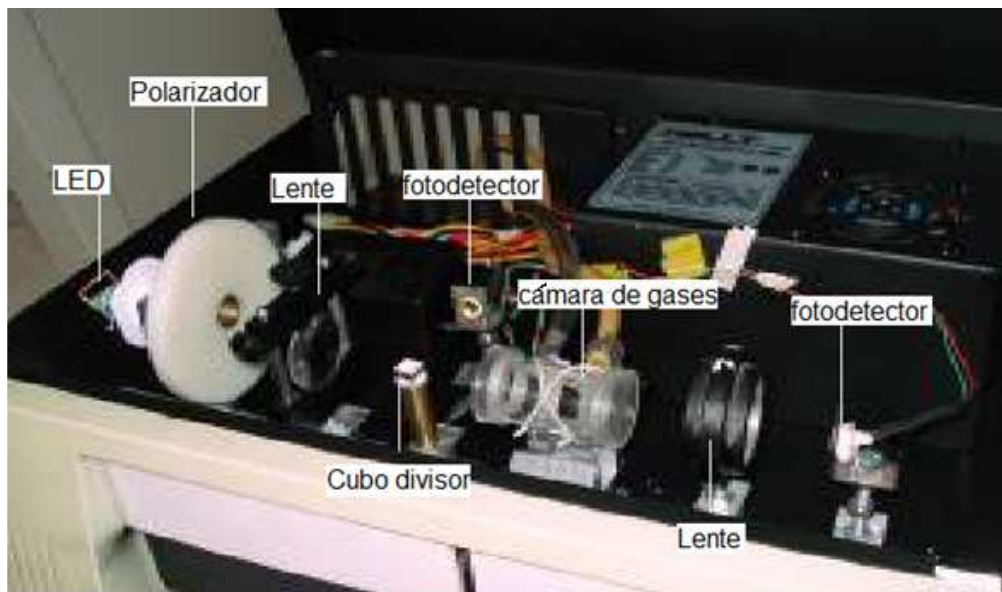


Figura. 13 Componentes del sistema óptico montados en el riel óptico.

3.2.3 Balanceo de puente óptico.

El procedimiento del balanceo de puente óptico consiste en hacer que las intensidades de luz que llegan a los fotodetectores sean iguales de tal manera que el multímetro nos dé una lectura de 0 V con la película de PANI ya montada en el porta muestras de la cámara de gases. El balanceo se realiza con el sistema de engranes donde se encuentra montado el polarizador que se observa en la figura 14, ya que al hacer girar el disco de nylon hacemos girar el polarizador, el cual tiene como finalidad de orientar el campo eléctrico del haz que emite el LED y así darnos intensidades iguales en los haces que llegan a cada uno de los fotodetectores.



Figura.14 Dispositivo que se utiliza para el balanceo de puente óptico.

Una vez realizada la alineación y el balanceo del puente óptico se puede realizar las pruebas de sensado con los gases, con ayuda de dos flujómetros (Gilmont), para realizar la mezcla en una bureta y poder regular las concentraciones del gas a sensar. Los datos son registrados por un multímetro (Agilet) y almacenados con ayuda de una computadora.

3.3 Metodología

3.3.1 Destilación de la anilina.

La anilina que usamos como monómero se debe destilar, debido a que fácilmente se oxida por lo que es necesario realizar una destilación simple, como se observa en la figura 15.



Figura. 15 Dispositivo para la destilación de la anilina.

La destilación de la anilina se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura entre 180-185 °C, y en un tiempo estimado de una hora para 100 ml. de anilina. El monómero destilado se colecta en una de las bocas de un matraz de tres bocas, las otras dos actúan como tubo de fluidos, para después ser depositado en un frasco de color ámbar y se almacena a una temperatura de 5 °C, así se evita su oxidación por un periodo de 8 meses. El rendimiento fue de 80 ml. para 100 ml. de anilina (80 %). Este fue el único reactivo que necesitó de un tratamiento previo a su uso en la polimerización de las películas delgadas de PANI.

3.3.2 Depósito químico.

La síntesis de las películas delgadas de PANI se realizó por baño químico, método oxidativo en medio acuoso, como se muestra en la figura 16, utilizando p-ATS como agente dopante y persulfato de amonio (APS) como oxidante, de igual manera que se sintetiza PANI con HCl.

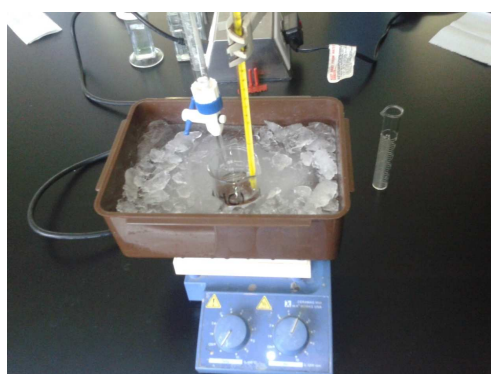


Figura. 16. Depósito químico para la formación de las películas delgadas de PANI.

Para realizar la síntesis se preparó una disolución del agente dopante ATS a una concentración de 0.5 M y se agregaron 25 ml. de esta disolución a un vaso de precipitados de 100 ml., después se le adicionó 0.3 ml de anilina (equivalente a 3 mmol), en agitación constante por 30 minutos. Posteriormente se disolvió 1 g del oxidante APS en 25 ml. de agua destilada, equivalente a 4

mmol; y se agregan lentamente por goteo constante al vaso de 100 ml. que contiene al dopante y el monómero, alcanzando un pH de 1. Se estableció una relación molar monómero-oxidante de 1:1.25 para minimizar los residuos de anilina en la polimerización.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura entre 0-5°C y en agitación constante durante 3 horas. La formación de la película delgada de PANI se llevó a cabo sobre portaobjetos. La oxidación de la PANI se puede observar cuando la solución acuosa pasa de incoloro a verde esmeralda, este cambio de color ocurre en aproximadamente 20 minutos.

Una vez transcurrido el tiempo se sacan las películas delgadas de PANI y se lavan. Lo primero es limpiar el lado falso de la película, el cual es el que se encuentra hacia el centro del vaso, luego se sumerge en metanol frío para quitar todos los oligómeros y subproductos formados, al final se sumerge en una disolución del ácido dopante a una concentración 0.1M, para uniformizar el dopado de la película de PANI y se dejan secar a temperatura ambiente ó se puede secar con pistola de aire para después almacenar.

Para la preparación de las películas delgadas de PANI dopadas con ácido clorhídrico (HCl) se sigue la misma metodología con una variante en lugar de usar los 25 ml de disolución de p-ATS a 0.5 M se sustituye por 25 ml de una disolución de HCl a una concentración 0.5M.

3.3.3 Manejo de gases

Una parte importante de la metodología es la mezcla de los gases para la obtención de las diferentes concentraciones a detectar por las películas. El sistema de gases se describió en el capítulo tres de este informe. Se mencionó con anterioridad, que en el trabajo experimental se utilizó un gas a sensor, NH_3 , adicionalmente se utiliza gas nitrógeno como gas inerte para diluir su concentración y también para desorberlo, de la película de PANI.

También se mencionó que se cuenta con tanques de gas comerciales, en el caso del Nitrógeno el tanque utilizado es de la marca INFRA, de alta pureza (99.9997 %). El tanque con el que se suministra amoníaco, es de la marca PRAXAIR y tiene una concentración de 1000 ppm (balance Nitrógeno). Estos tanques son conectados directamente a los medidores de flujo que permiten regular el flujo total deseado.

Los medidores de flujo que se utilizan en el sistema de mezclado (figura. 17) son de la marca Gilmont Instruments Inc., de dos diferentes tamaños de tubo (2 y 200), los cuales cuentan con un programa de cómputo o “software” (Gilmont Flow) que permite establecer las escalas a utilizar dependiendo el tipo de gas a medir, así como de las condiciones a las que se estén operando estos medidores de flujo.



Figura. 17. Medidores de flujo marca Gilmont Instruments.

El “software” que incluyen los medidores de flujo despliega una tabla con los valores de flujo (mL/min) a los que equivale cada una de las divisiones de nuestro tubo, que van de 0 a 100. Para poder desplegar esta tabla, el “software” pide introducir algunos parámetros como son: especificaciones sobre el equipo (tamaño de tubo, tipo de flotador, número de serie), el fluido a utilizar (liquido o gas) y las condiciones de operación. En nuestro caso, se operó a condiciones de presión y temperatura ambiente. Esta tabla es útil para ubicar en la escala del nuestro medidor, y obtener el flujo deseado (figura. 18)

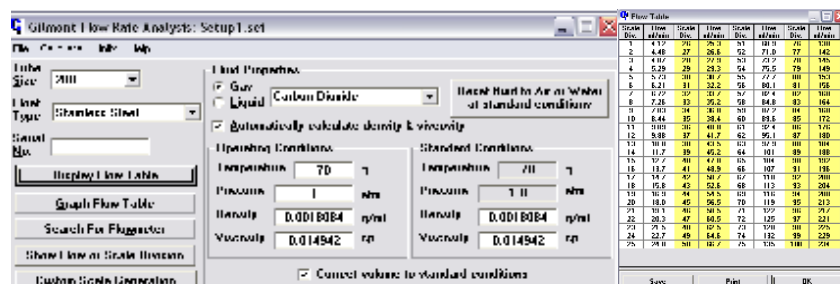


Figura. 18. Ventana del “software” Gilmont flow.

Una vez que se establece la concentración del gas a sensor que se desea suministrar, es necesario realizar un sencillo cálculo para establecer el flujo de cada uno de los gases a mezclar que se debe hacer pasar por cada medidor de flujo, para que posteriormente se mezclen en la probeta y sea introducido a la cámara donde se pondrá en contacto con la película de PANI. Los pasos para este cálculo se enumeran a continuación:

1.- Se fija el flujo total a entrar en la cámara (flujo de la mezcla del gas a sensor y de N_2), en este caso se estableció un flujo de 83 mL/min.

2.- Debido a que se conoce la concentración del gas proveniente del tanque, así como la concentración requerida y el flujo total, se utiliza la siguiente fórmula $C_1V_1 = C_2V_2$ y sustituyendo valores, por ejemplo para un flujo de 500 ppm de NH_3 o CO_2 , se tiene: $(1000 \text{ ppm})(83 \text{ mL/min}) = (500 \text{ ppm}) V_2$

3.- Se despeja V_2 , obteniendo el valor del flujo que se permite pasar a través del medidor de flujo, para este ejemplo será de 41.5 mL/min.

4.- Se busca este valor en la tabla desplegada por el “software” y se obtiene la escala a la que equivale en la división del tubo.

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

6.- Una vez obtenido el flujo de N_2 , se busca su correspondencia en la escala del medidor del flujo, con ayuda de la tabla que anteriormente se obtuvo con el “software” incluido en los medidores (figura. 18).

Una vez conocidos los flujos necesarios de cada uno de los gases, dependiendo de la concentración que se requiere, se procede a realizar la mezcla de gas. La figura 19 muestra una fotografía del sistema de mezclado. Los medidores de flujo se encuentran conectados al manómetro que permite regular el paso del gas a los medidores de flujo, el gas continúa su camino hacia la probeta (donde se realiza la mezcla) y ésta envía la mezcla de los gases al interior del sistema. También en la figura se puede apreciar que uno de los medidores tiene opción de paso directo hacia dentro del sistema, este es el medidor de nitrógeno, ya que cuando se lleva a cabo la desorción con este gas, no es necesario mezclarlo y se pasa directo el flujo del gas.

El frasco que se observa al fondo de la fotografía (figura. 19) es donde se hace burbujear el gas que sale de la cámara, esto con el fin de que los residuos del gas reaccionen con una solución contenida en este frasco y posteriormente puedan neutralizarse y desecharse. Cabe mencionar que mientras se manipulan los flujos para realizar la mezcla, éstos no pasan al sistema, sino que son burbujeados en la solución y sólo cuando ya se tiene el flujo estable y con la concentración deseada se hace pasar al sistema.



Figura. 19. Sistema de mezclado de gases.

Es importante que en el sistema no existan fugas ya que se trabaja con gases que pueden traer riesgos a la salud, para lo cual deben de tomarse precauciones al cambiar los tanques, además de que deben hacerse revisiones periódicas para evitar algún accidente.

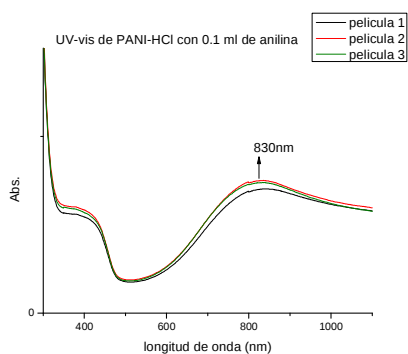
4 Resultados

4.1 Cantidad del monómero.

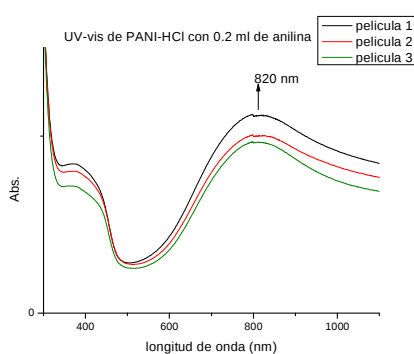
Para obtener películas delgadas de polianilina homogéneas y sensibles a la presencia de gases, se probó el monómero a diferentes concentraciones, por depósitos químicos en medio acuoso y utilizando como agentes dopantes tanto HCl como ATS, estos depósitos se realizaron a diferentes cantidades del monómero anilina: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ml.

4.1.1 Películas de PANI con HCl.

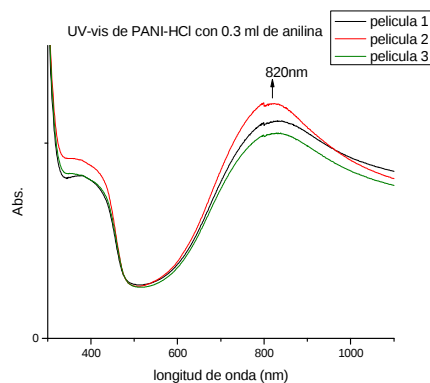
Para elegir la concentración adecuada del monómero en la síntesis de las películas se hizo mediante espectroscopia UV-Vis, además de probar su sensibilidad a la adsorción del gas con el sistema óptico. En la figura 20 se observan los espectros de UV-Vis en un intervalo de 300-1100 nm, las pruebas se realizaron por triplicado.



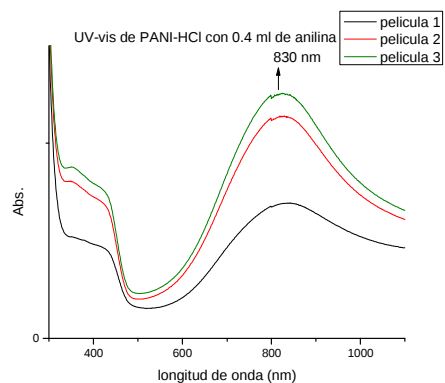
a)



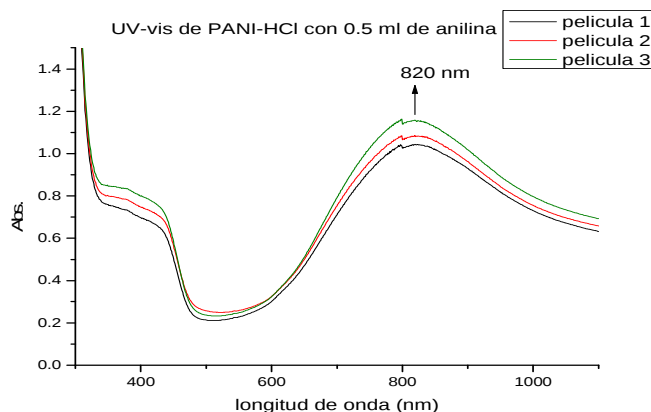
b)



c)



d)



e)

Figura. 20. UV-Vis de películas de PANI-HCl a diferentes cantidades del monómero anilina a) 0.1 ml, b) 0.2 ml, c) 0.3 ml, d) 0.4 ml, e) 0.5 ml.

La señal que se observa en el intervalo de 360 a 420 nm en los espectros corresponde a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencenoides y quinoides, de la protonación de la cadena y transición de $\pi^* \rightarrow$ polaron (carga deslocalizada). La señal de mayor absorbancia que observamos en todos los espectros de la figura 18, tiene su máximo de longitud de onda entre 820 - 830 nm y teniendo su ancho en un intervalo de 700 - 900 nm, corresponde a la transición electrónica que se da de $\pi \rightarrow$ polaron, además de que la posición y el ancho de esta señal es susceptible al tipo de anión utilizado para la síntesis de las películas de PANI.

Para determinar la cantidad óptima de monómero en los depósitos químicos de las películas se probaron en el sistema óptico, para determinar la mejor respuesta en transmitancia óptica a la presencia del gas amoníaco a una concentración de 1000 ppm en base nitrógeno.

En los espectros UV-Vis de la figura. 20, a diferentes concentraciones del monómero anilina, se puede concluir que se formó una película de polianilina dopada con HCl sobre el sustrato de vidrio, también se observa una absorbancia mayor a concentraciones de 0.2 a 0.5 ml a un intervalo de longitud de onda entre 820 y 830 nm.

En el diagrama 1 (figura. 21) se muestran los pasos a seguir para las pruebas ópticas, estas pruebas se inician con la colocación de la película dentro de la cámara de gases previamente alineada el tiempo total de cada prueba fue de 4200 segundos, los primeros 300 segundos se utilizan para que el sistema se estabilice, los siguientes 300 segundos se introduce una placa de vidrio como referencia de transmitancia óptica, para las determinaciones de transmitancia en las películas durante el sensado de gases, el gas NH_3 en flujo se introduce durante 1800 segundos, el sistema monitorea los cambios en transmitancia óptica debidos a la adsorción del gas en la película, finalmente se introduce el gas N_2 durante el mismo tiempo para desorber el gas NH_3 de la película por medio de arrastre, las pruebas en el sistema óptico se realizaron por triplicado. Se observa en las gráficas de transmitancia óptica figura 22 que la desorción no es total.

A continuación se presenta un diagrama de flujo de las pruebas ópticas:

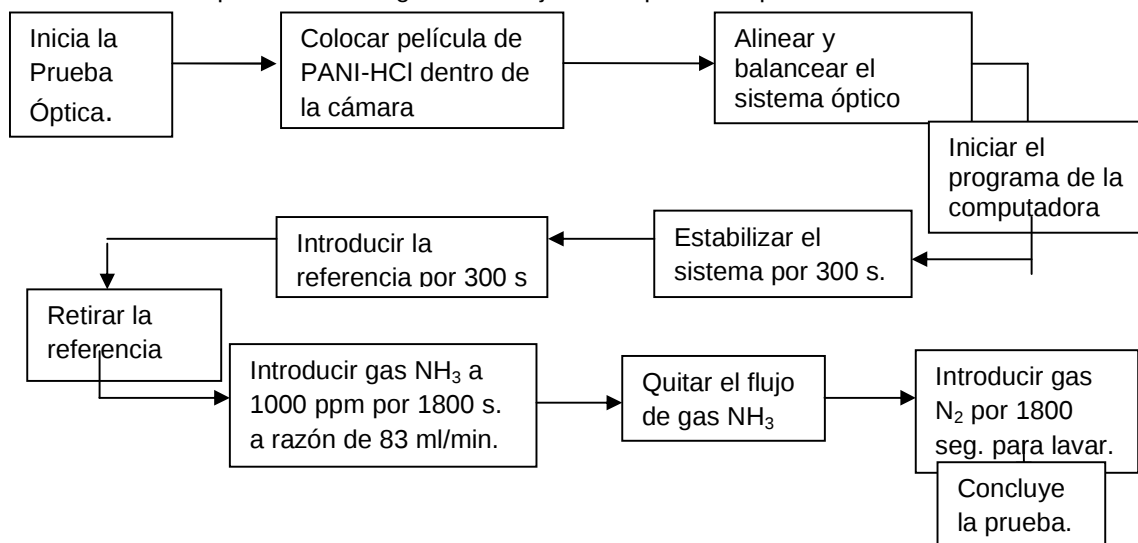
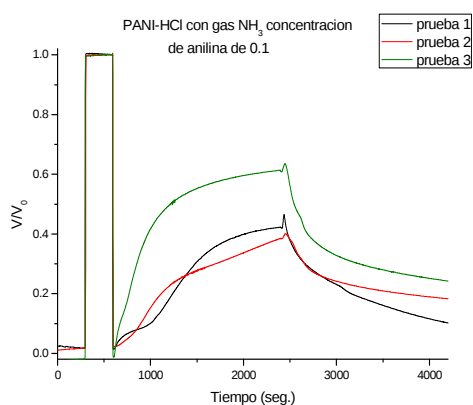
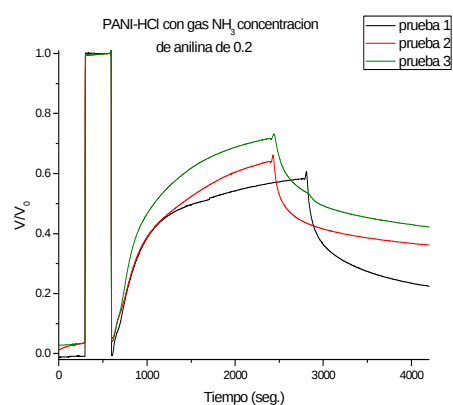


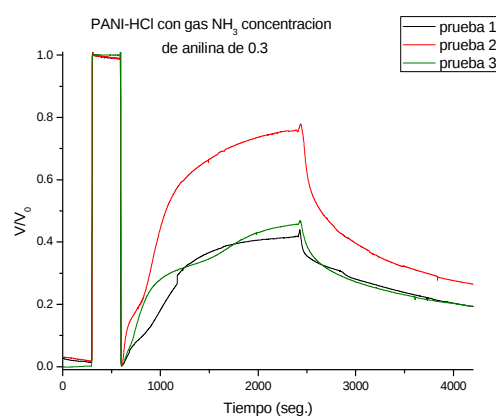
Figura. 21. Diagrama de flujo de las pruebas ópticas con películas de PANI-HCl.



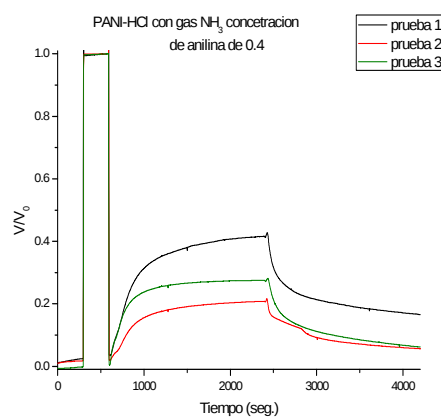
a)



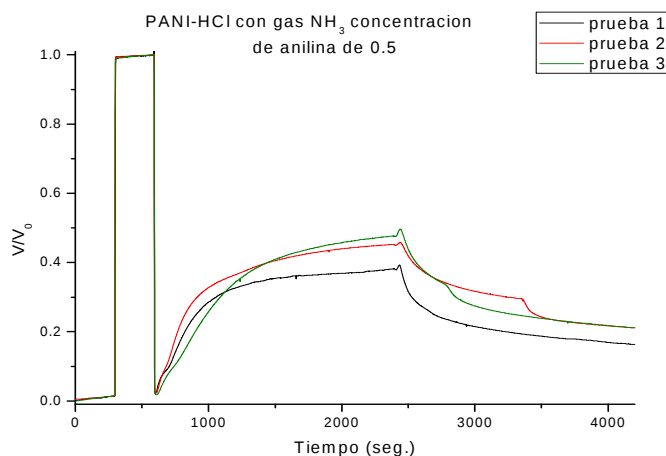
b)



c)



d)



e)

Figura. 22 Gráficas de las pruebas ópticas realizadas a las películas de PANI-HCl con diferentes cantidades de anilina a) 0.1 ml b) 0.2 ml c) 0.3 ml d) 0.4 ml e) 0.5 ml

En el análisis de las pruebas ópticas para determinar la concentración óptima de monómero de la fig. 19 se observa repetitividad en la respuesta a la presencia del gas NH_3 para concentraciones de 0.2 y 0.5 del monómero anilina, siendo la mayor adsorción para las películas que se prepararon con 0.2 ml del monómero anilina.

4.1.2 Películas de PANI con ATS

En el caso de las películas de PANI dopadas con ácido Toluensulfónico (ATS), se varió también la concentración del monómero anilina de 0.1 a 0.5 ml y se caracterizaron por técnicas espectroscópicas (UV-Vis, Raman, IR). Se realizaron las pruebas por triplicado para cada concentración y se probaron también con el sistema óptico las películas para medir los cambios de transmitancia óptica ante la exposición al gas amoníaco a una concentración de 1000 ppm en base nitrógeno, en flujo de 83 ml/min.

En la figura 20 se muestran los espectros de UV-Vis realizados a las películas de PANI-ATS, donde se observan las señales características de la polianilina en su estado oxidado de emeraldina sal, estas señales se encuentran en 320 nm, 420 nm y 700-850 nm respectivamente, siendo similares a las observadas en la películas de PANI-HCl.

En los espectros UV-Vis de la figura 23, a diferentes concentraciones del monómero anilina, se puede concluir que se formó una película de polianilina dopada con ATS, también se puede observar que la absorbancia es mayor a concentraciones de 0.4 a 0.5 ml.

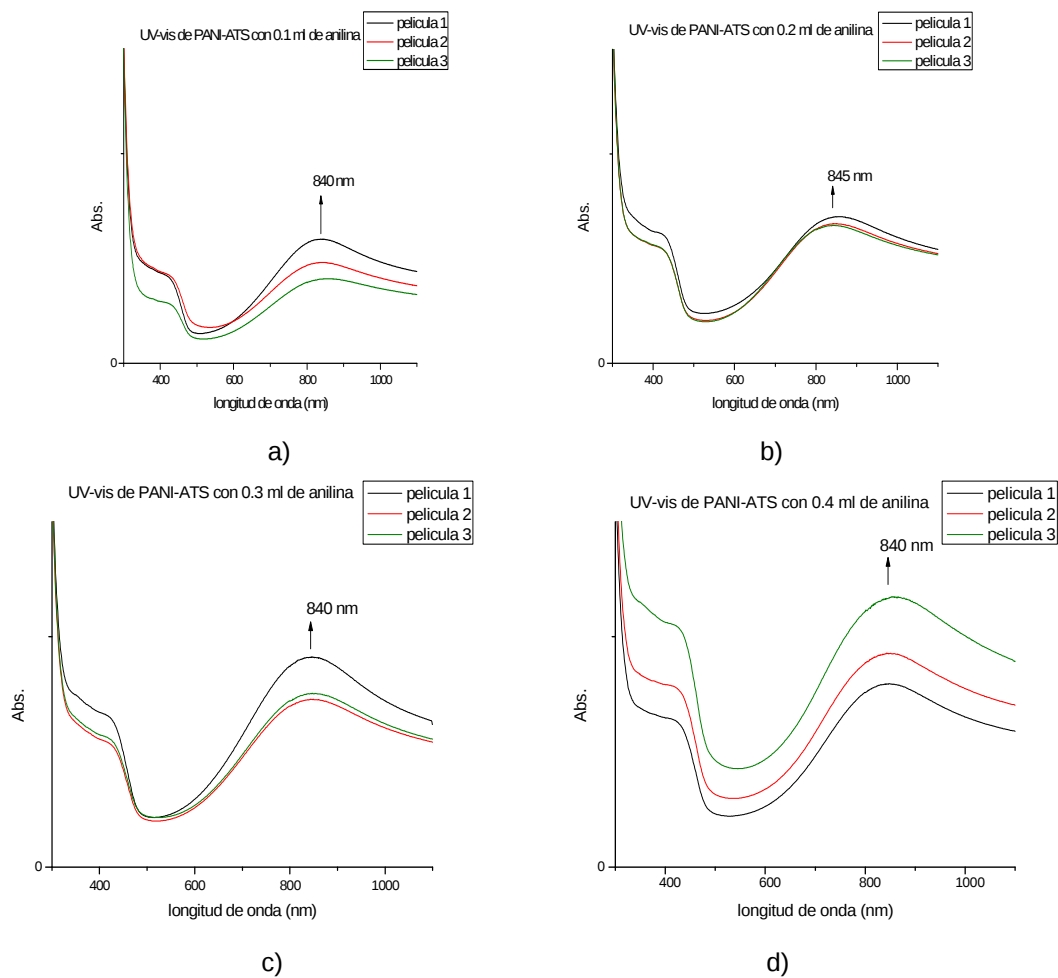
La señal que se observa en el intervalo de 360 a 420 nm en los espectros corresponde a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencenoides y quinoides, de la protonación de la cadena y transición de $\pi^* \rightarrow \text{polaron}$ (carga deslocalizada).

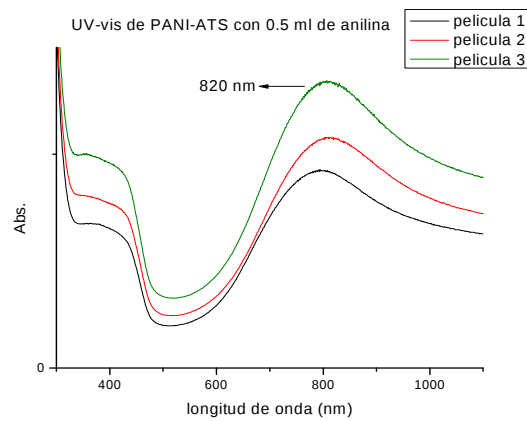
La señal de mayor absorbancia que observamos en todos los espectros de la figura 23, la cual tiene su máximo de longitud de onda entre 820 - 845 nm y teniendo su ancho en un intervalo de 700-900 nm, corresponde a la transición electrónica que se da de $\pi \rightarrow \text{polaron}$, además de que la posición y el ancho de esta señal es susceptible al tipo de anión utilizado para la síntesis de las películas de PANI, por eso se ve un desplazamiento de la señal de PANI-ATS con respecto a la de

PANI-HCl. (Malmonge *et al* 2006, Bober *et al*, 2011, Misoon y Seok, 2012, Huiling *et al*, 2008, Huiling *et al*, 2010).

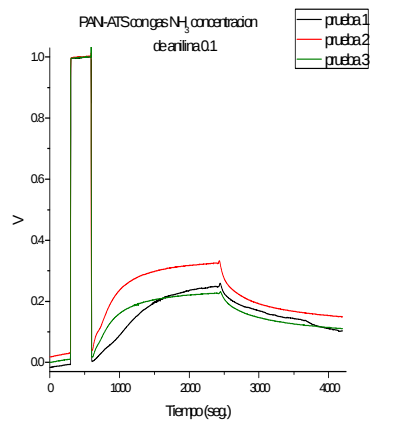
Para observar la respuesta de las películas de PANI-ATS, preparadas a diferentes cantidades de anilina, también se probaron en el sistema óptico, exponiéndose a la presencia del gas NH_3 bajo las mismas condiciones que las películas con HCl.

El diagrama de flujo de las pruebas ópticas para PANI-ATS es similar al diagrama 1 para PANI-HCl

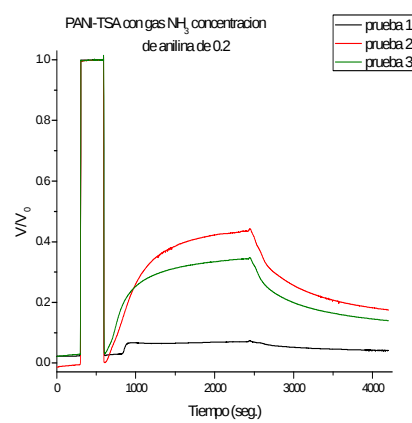




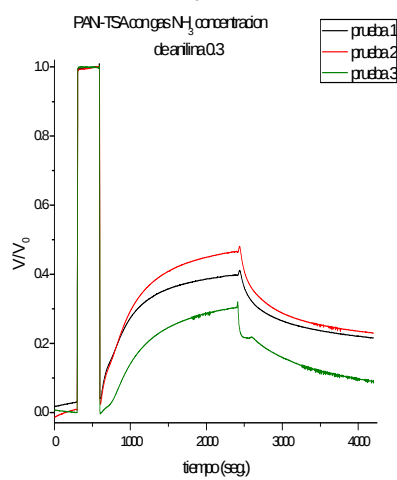
e)
Fig. 23 UV-vis de películas de PANI-ATS a diferentes cantidades de anilina a) 0.1 ml b) 0.2 ml c) 0.3 ml d) 0.4 ml e) 0.5 ml



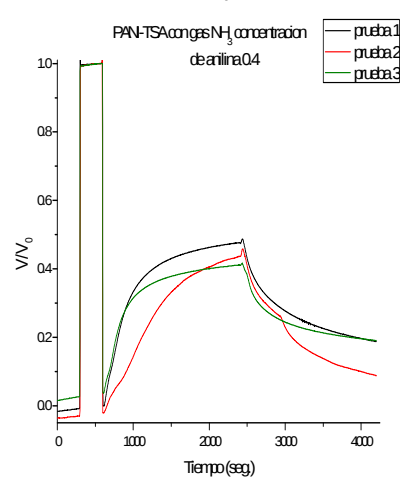
a)



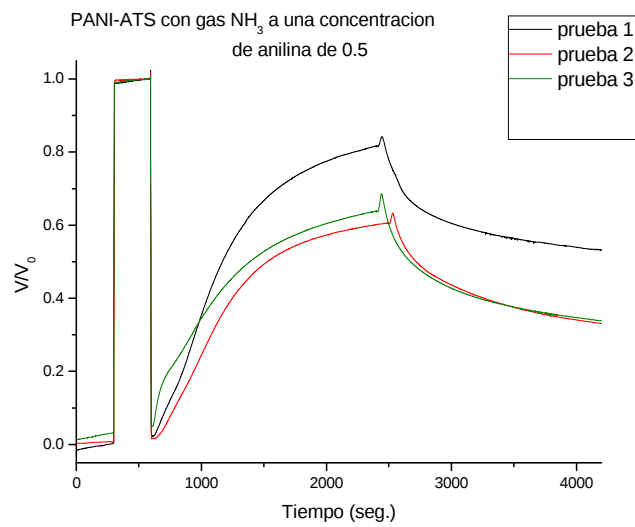
b)



c)

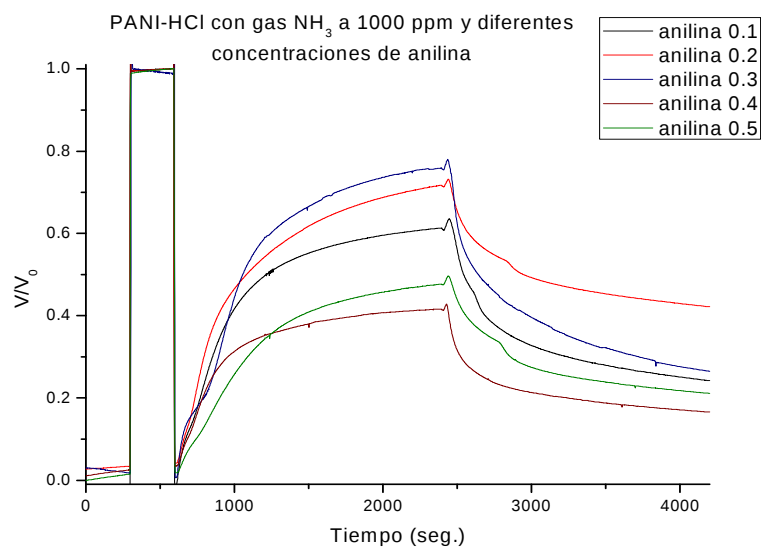


d)

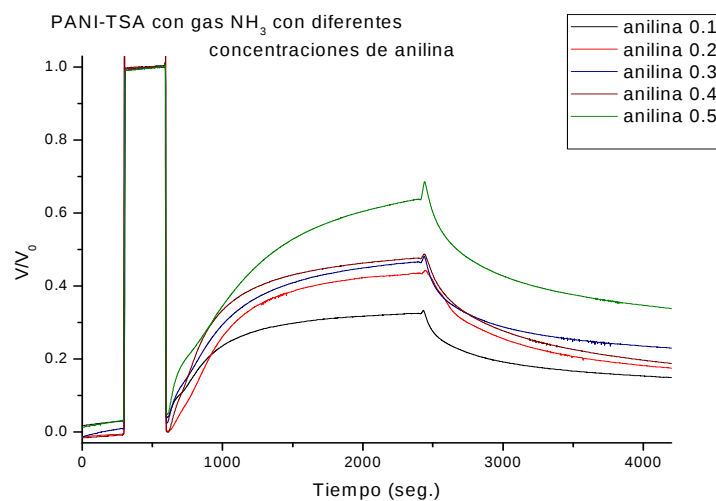


e)

Fig. 23 Gráficas de las pruebas ópticas realizadas a las películas de PANI-ATS con diferentes cantidades de anilina a) 0.1 ml b) 0.2 ml c) 0.3 ml d) 0.4 ml e) 0.5 ml



a)



b)

Fig. 24 Comparación de películas a diferentes concentraciones del monómero a) PANI-HCl b) PANI-ATS

En la figura 23 se observan las gráficas de cambios en transmitancia óptica de las películas de PANI-ATS, expuestas a la presencia de un flujo de gas amoníaco a 1000 ppm en el sistema óptico, para cada una de las concentraciones del monómero de anilina utilizadas en la síntesis.

Observamos en la figura 24 que las gráficas a–d son similares con una amplitud de 0.4, mientras que en la gráfica (e) se muestra una respuesta de mayor amplitud la cual se encuentra aproximadamente en 0.8, siendo esta la mejor respuesta de todas las películas, esta fue preparada con 0.5 ml de anilina. En las pruebas de UV-Vis tanto en las películas de PANI-HCl como en las de PANI-ATS se observaron las tres señales características de la PANI, independientemente de la cantidad de anilina que se utilizó en su preparación, por lo que se puede concluir que se formó la polianilina protonada con el agente dopante HCl o ATS respectivamente.

Se realizó una comparación entre todas las pruebas que se realizaron a las películas de PANI en el sistema óptico, figura 24, tanto para PANI-HCl como para PANI-ATS en donde se deja ver claramente que la mejor cantidad de anilina para PANI-HCl es de 0.3 ml y que con las películas de PANI-ATS con la misma cantidad nos da una buena respuesta.

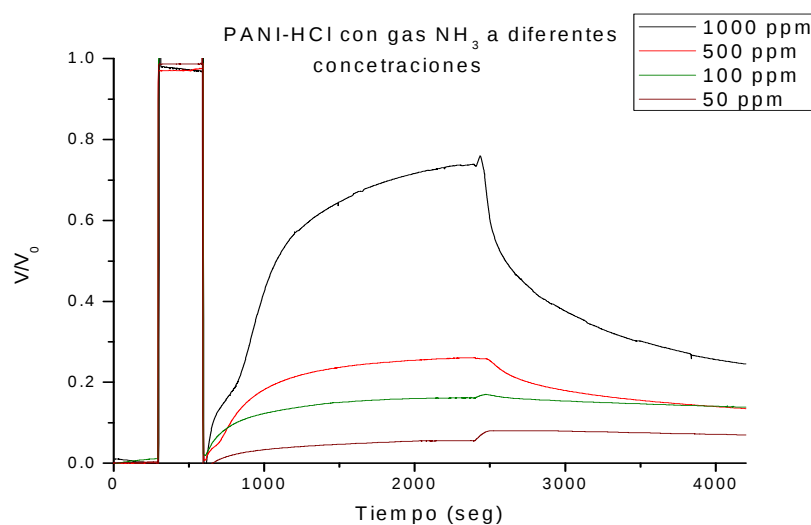
4.2 Pruebas Ópticas.

Las anteriores pruebas de caracterización nos ayudaron a determinar la presencia del agente dopante y la formación del polímero en el sustrato de vidrio, por lo que se decidió probar las películas con el gas NH_3 para observar su respuesta a la presencia de gas, mediante el sistema óptico, figura 12.

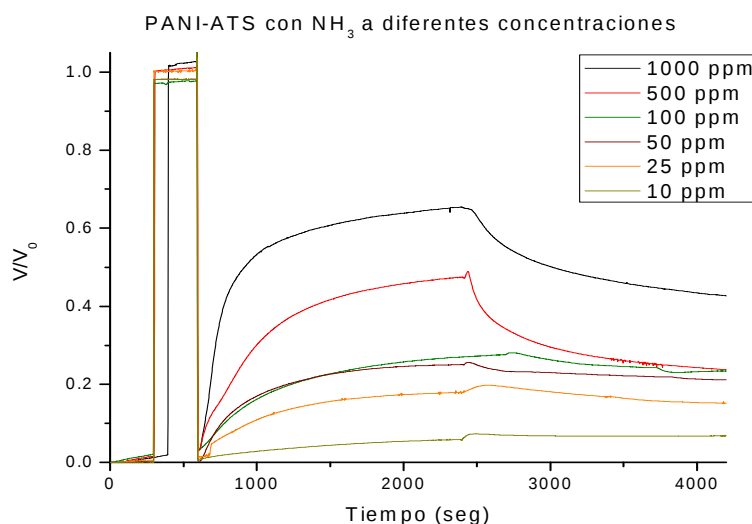
Las pruebas para sensado del gas amoníaco con películas dopadas de PANI-HCl y PANI-ATS se realizaron en un tiempo total de 4200 segundos. En donde los primeros 300 segundos se destinan a la estabilización del sistema, para tener un patrón de transmitancia del haz luminoso se hace interferir una referencia durante otros 300 segundos, se quita la referencia y se deja pasar el flujo del gas NH_3 durante 1800 segundos, transcurrido este tiempo se quita el amoníaco y se le introduce el gas N_2 , se deja el gas por 1800 segundos para limpiar sistema por arrastre y se concluye la prueba. Ver diagrama 1 (figura 21).

Las pruebas con el gas amoníaco se realizaron a diferentes concentraciones que van de 1000 a 10 ppm a una temperatura ambiente para probar la sensibilidad de la película. Los datos obtenidos se normalizaron respecto de la referencia de vidrio y se graficaron para comparar las diferentes concentraciones en PANI-HCl y PANI-ATS, estas gráficas se observan en la figura 25.

En la gráfica de la figura 25(a) de las películas de PANI-HCl podemos observar que la adsorción a 1000 ppm nos da una señal de transmitancia óptica muy grande (0.67), la diferencia con la señal de 500 ppm siendo más pequeña esta última (0.23), el comportamiento de adsorción de la película es de orden descendente conforme se disminuye la concentración del gas, por lo que la mínima concentración detectada con las películas de PANI-HCl es 50 ppm.



a)



b)

Fig. 25. Gráficas normalizadas a diferentes concentraciones de gas NH_3 de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS

En la gráfica de la figura 25 (b), que corresponden a PANI-ATS también se observa un comportamiento descendente conforme se va disminuyendo la concentración del gas. Por lo que la señal de mayor amplitud es la correspondiente a 1000 ppm y desciende hasta 10 ppm, siendo esta la mínima concentración detectada con las películas de PANI-ATS.

4.3 Síntesis a temperatura ambiente.

4.3.1 Espectroscopia UV-vis.

Los espectros de UV-Vis de las películas sintetizadas a temperatura ambiente, resultaron diferentes a los obtenidos con las películas sintetizadas a 0 - 5 °C, podemos observar los espectros de UV-Vis en la figura 26.

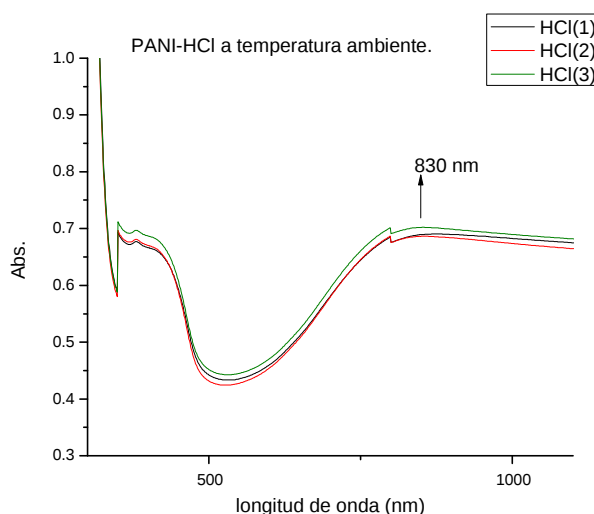


Fig.26 UV-Vis de películas de PANI-HCl sintetizadas a temperatura ambiente.

El espectro UV-Vis nos muestra dos señales que se expresan como una sola debido a la cercanía de las señales, esas señales son las que se encuentran en 361 y 402 nm las cuales corresponde a la transición de $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos benzoicos y a la transición del π^* -polaron respectivamente. La diferencia que vemos en este espectro es en la tercera señal, donde observamos que cuando llega a su máximo de onda ya no decrece y se mantiene constante en todo el espectro. Esta señal se le atribuye a la transición de $\pi \rightarrow$ polaron, siendo las tres señales características de la polianilina que nos indican la formación de la misma.

En el espectro UV-Vis de las películas de PANI-ATS (fig. 27) también se observa una ligera diferencia en la tercera señal como con el espectro de PANI-HCl de la figura 26.

En la figura 28 podemos observar el espectro que corresponde a las películas de PANI-ATS realizada a temperatura ambiente.

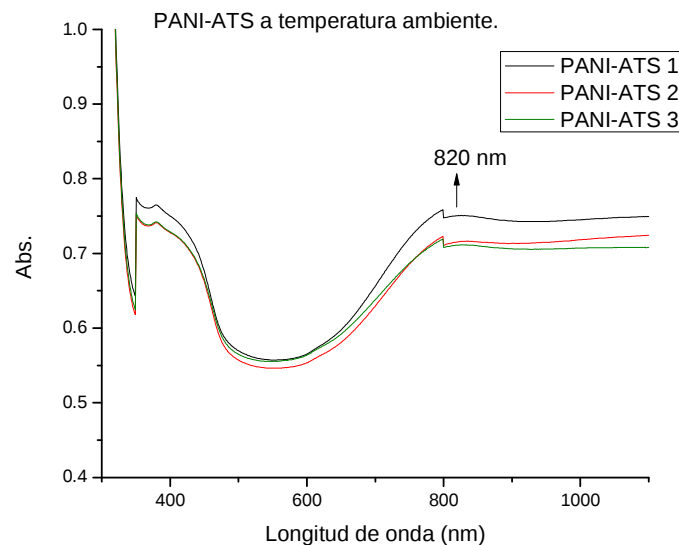


Fig.28 UV-vis de películas de PANI-ATS sintetizadas a temperatura ambiente.

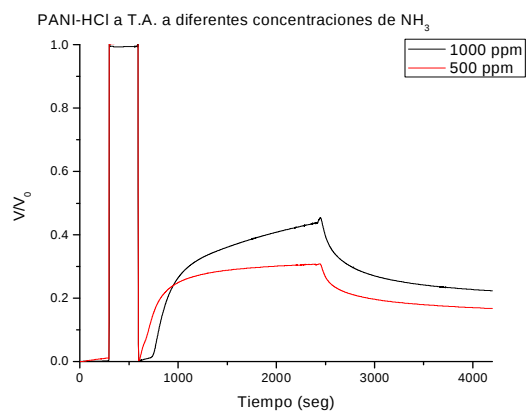
En este espectro también se observan las tres señales características de polianilina. Las primeras dos señales se expresan como una misma debido a la cercanía de las señales, la primera se encuentra en 380 nm y se le atribuye a la transición de $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos benzoicos y la segunda señal está en 415 nm que se debe a la transición de $\pi^* \rightarrow \text{polaron}$. Al llegar a su máximo en 820 nm, la tercera señal ya no decrece y se mantiene constante, la cual corresponde a la transición de $\pi \rightarrow \text{polaron}$. Las señales son características de la polianilina y nos indican la formación de la misma en el sustrato de vidrio.

4.3.2 Pruebas Ópticas

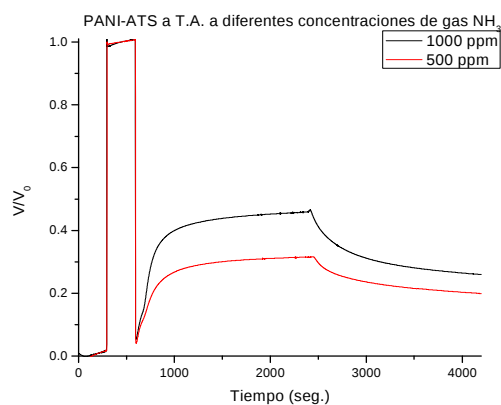
Las pruebas ópticas se realizaron a las mismas condiciones que las mencionadas anteriormente. Teniendo una duración de 4200 segundos, introduciendo el gas NH_3 por 1800 segundos y dejando el gas N_2 por otros 1800 segundos. Las pruebas que se realizaron fueron a dos concentraciones de NH_3 , a 1000 y 500 ppm, lo que permite medir la amplitud de la respuesta. Las respuestas obtenidas con las películas de PANI-ATS y PANI-HCl a la presencia del gas amoníaco, en el sistema óptico, se pueden observar en la figura 29.

Las películas sintetizadas a temperatura ambiente también presentan respuesta dentro del sistema óptico al exponerse al gas NH_3 , por lo que modificar la temperatura de síntesis no cambia la capacidad de adsorción de las películas.

Como podemos observar en las gráficas de transmitancia óptica de las películas en ambos casos la señal de mayor amplitud corresponde a 1000 ppm, con un valor aproximado de 0.5, la señal de mínima amplitud en ambas gráficas corresponde a la de 500 ppm y su valor aproximado es de 0.3, por lo que el comportamiento de las películas es igual al de las películas anteriores.



a)



b)

Figura 29. Gráficas normalizadas de películas sintetizadas a temperatura ambiente a dos concentraciones de gas NH_3 de a) PANI-HCl y b) PANI-ATS

Comparando las amplitudes de las respuestas de las películas a temperatura ambiente contra las sintetizadas a una temperatura de 0-5°C, para una concentración de 1000 ppm de NH_3 , ambas nos dieron señal en el sistema óptico, sin embargo la señal para 1000 ppm tiene mayor amplitud en las películas sintetizadas a baja temperatura.

Conclusiones.

Se logró optimizar la síntesis de las películas de PANI, ya que se redujo la cantidad de reactivos utilizados durante la síntesis hasta la cantidad mínima necesaria para tener una respuesta detectable por el sistema óptico, la cual fue de 0,3 ml de monómero, para la formación de la película delgada sensible a la presencia de gas amoníaco.

El método químico oxidativo resultó ser muy práctico para la formación de las películas de PANI dopadas con ATS sobre un sustrato de vidrio, además de ser óptima la cantidad de monómero utilizado para los objetivos de este proyecto.

Tanto las películas delgadas obtenidas a temperatura de 0-5°C como a temperatura ambiente dan respuesta en el sistema óptico, la respuesta de transmitancia óptica de mayor amplitud se tiene con las películas sintetizadas a temperaturas bajas de 0-5 °C.

Al probarse en el sistema óptico de puente nulo las películas delgadas de PANI dopadas con HCl y ATS, como elementos sensores de gas amoníaco en base nitrógeno, los mejores resultados se obtuvieron para las películas PANI-ATS al tener un intervalo de detección de 1000 hasta 10 ppm, en comparación con PANI-HCl que sólo llegó a 50 ppm.

Referencias.

- Andablo E, (2008) ***Síntesis de polianilina nanoestructurada para el desarrollo de compuestos poliméricos***, Tesis Licenciatura, Universidad Tecnológica de San Juan del Río. Querétaro.
- Argueta V, M. Trejo-Valdez, and A. Garca-Valenzuela, (2000) "dc and ac optical nulling bridges for sensitive transmittance measurements", **Rev. Sci. Instrum.**, 71(8), pp. 2995-3003.
- Chmil, K.H. de Leeuw, D.M., (1997), Synthesis and properties of n-type doped semiconducting materials, **Synth. Met.** 84, 387-388.
- Elizalde J, (2008) ***Detección de gas NO₂ por método de puente óptico de película delgada de polianilina***, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos,
- Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, (2008) Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor, **Sensor and Actuators B** 129, 319-326.
- Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Junsheng Yu, Zhihua Ying, Xuan Chen (2008), Comparative NH₃ sensing characteristic studies of PANI/TiO₂ nanocomposite thin films doped with different acid, **Proc. of SPIE Vol. 6984 69843P-1**, University of electronic Science and Technology of china.
- Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, (2010) Preparation, characterization and comparative NH₃ sensing characteristic studies of PANI/ inorganic oxides nanocomposite thin films, **J. Mater. Sci. Technol.**, 26 (7), 605-6013.
- Juárez Valdez Pablo Guillermo, (2012) ***Síntesis y estudio comparativo del comportamiento electroquímico de películas de polianilina y polianilina-nanotubos de carbono***, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Kanatzidis, M. G., (1990) Conductive polymers, **Chem. and Eng. News**, 68(49) 36.
- MacDiarmid A. G., (2001) Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), **Angew. Chem. Int.**, 40, 2581 – 2590.
- Malmonge Luis F., Lopes Giovana de A., Simone do C. Langiano, (2006) A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends, **European polymer journal** 42, 3108-3113.
- Mohamad M., Ayad Eman, Zaki A., (2008) Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, **European polymer journal** 44, 3741-3747.
- Nguyen H., Abbassi K.E., Gautier J.L., Chartier P., (2005) Oxygen reduction on oxide/polypyrrole composite electrodes: effect of doping anions, **Electrochim, Acta.** 50 (6), 1369-1376.
- Nicho Díaz María Elena, (2001) ***Desarrollo de películas de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases***, Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México
- Ohtani A., Shimidzu T., (1989) Effective Doping of Polymer Anion during Chemical Polymerization of Pyrrole Using Fe(OH)₃, Oxidant, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 62, 234 – 238.
- Pud Alexander, Orgustov Nikolay, Korzhenko Alexander, (2003) Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers, **Prog. Polym. Sci.** 28, 1701-1753.
- Sapurina I., Stejskal J., (2008) The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, **Polym. Int.**, 57, 1295 - 1325.

Shaolin Mu, Jinqing Kan, Juntao Lu, Lin Zhuang, (1998) **Journal of electroanalytical chemistry** 446, 107 - 112.

Srinivason P., Amalraj J., (2008) Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway, **Prog. Polym. Sci.** 33, 732-758.

Stejskal, J. Riede, A. Hlavata D. Prokes J., Helmstedt M., Holler P., (1998) The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity and electal conductivity of polyaniline, **Synth. Met.** 96, 55 - 61.

Tourrillan, G., Garnier, F. (1983) "Effect of Dopant on the Physicochemical and Electrical Properties of Organic", **J. Phys. Chem.** 87, pp. 2289 - 2292