

PABLO

CAVALLO, PABLO C.

Instituto de Diseño de Estudios Sociales con Matemática y Lógica Algorítmica

2015 74390



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



Creer... Crear... Crecer...

Tesis Doctoral

Doctorado en Ciencias Químicas

***“EVOLUCION DIRIGIDA DE MATERIALES SENSIBLES
PARA NARICES Y LENGUAS ELECTRONICAS USANDO
SINTESIS COMBINATORIA”.***

Pablo César Cavallo

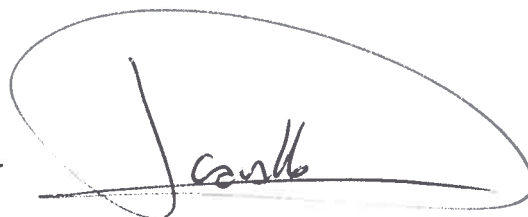
2015

74350

MFI:
Clasif:
T. 971

El presente trabajo para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas fue realizado en el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Química y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

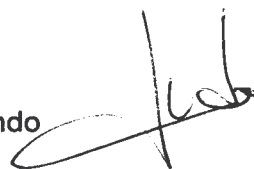
Doctorando: Ing. Cavallo Pablo César.



Director de Tesis: Dr. Barbero César Alfredo



Co-Director de Tesis: Dr. Acevedo Diego Fernando



Jurado de Tesis:



Dr. Furlan Ricardo



Dr. Falcone Darío



Dr. Fungo Fernando

18 de Marzo de 2015

“Por aquí no perdemos demasiado tiempo mirando hacia atrás.
Seguimos yendo hacia adelante, abriendo nuevas puertas y
probando cosas nuevas, se curioso... porque nuestra curiosidad
siempre nos conduce a nuevos caminos.”

Walt Disney

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a quienes, de diferentes maneras, me ayudaron a alcanzar esta meta:

A los jurados de esta tesis por los aportes realizados: Dr. R. Furlan, Dr. F. Fungo, Dr. D. Falcone. A la Universidad Nacional de Río Cuarto y CONICET, por haberme ofrecido los medios necesarios para la realización de esta tesis.

A mi esposa, Romina y a mis hijos Avril y Agustín que aceptaron sacrificar tantas horas que les pertenecían y les fueron sustraídas en la absorbente tarea que comprende la realización de una tesis doctoral, a mi mamá María, a mi hermano Cristian, a mis abuelos Pura e Ignacio, a mis tíos Daniel y Julio, que siempre me ofrecieron todo incondicionalmente y me acompañaron en todos y cada uno de los pasos andados.

A mi familia política por todo el apoyo brindado, Esther y Mario.

Al grupo de trabajo al que pertenezco: Dr. Cesar Barbero (Director), Dr. D. Acevedo (Co-Director), quienes me iniciaron en esta disciplina, dirigiendo y guiando mi trabajo. A los demás integrantes del grupo, por el cariño, la colaboración y la contención que me brindaron: Evelina, Jimena, Juan, Abril, Javier, Natalia, Rusbel, Angélica, Rebeca, Paula M, Paula C, Victoria M, Victoria C, Maximiliano, Lucinda, Eliza, Silvestre, Claudia, Gabriel, Gustavo.

A los miembros del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales, por brindarme lo necesario para esta tarea. A Negrita, Graciela, Cacho, Rosita y Marisel por toda la alegría y la ayuda.

Al Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ingeniería, por el aliento constante, especialmente a mis compañeros de cátedra, Silvia, Liliana, Diego y Natalia.

A mis amigos de la infancia, Robertino Pesamosca, Pablo Oviedo, Roberto Silva, Federico Magra, Federico Gozarino, Nicolas Nimis, David Fulla y Oscar Miñambres. Quienes que me permitieron compartir momentos que me "reenergizaron".

A mis colegas y amigos del doctorado, Emmanuel Odella, Federico Agazzi, Paulo toro Díaz y Rusbel Coneo Rodriguez. Les agradezco los consejos y las horas de compañía brindadas.

A todos ellos mi cariño, y gratitud...

RESUMEN.

El objetivo de esta tesis doctoral es el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales sensibles para el desarrollo de sensores inespecíficos, que puedan ser aplicados en lenguas y narices electrónicas. Particularmente, se desarrollaron materiales sensibles derivados de la Polianilina (PANI) y el Polipirrol (PPy), modificados químicamente utilizando síntesis combinatoria en paralelo. Esta técnica permite realizar un gran número de modificaciones, conservando una amplia diversidad química. En general, los métodos de modificación utilizados permiten obtener materiales conductores con diferentes propiedades fisicoquímicas.

Los materiales sensibles obtenidos fueron evaluados como sensores resistivos, utilizando como señal de interés el cambio en su resistencia eléctrica. Las medidas de resistencia fueron realizadas con el método de las dos puntas.

Los sensores fueron probados de manera individual en un sistema dinámico contra distintos analitos puros, tales como alcoholes, acetonas, alquenos, etc. Utilizando un sistema estático, no solo se obtuvieron las respuestas individuales de los sensores a los diferentes analitos puros, sino que también, se obtuvo el patrón de señales generado por un cabezal sensor a dos variedades de vino. Este cabezal formado por múltiples sensores, mostró ser capaz de generar patrones diferentes para cada vino. Esto demuestra la capacidad de identificación o discriminación que posee el conjunto de sensores.

Por otra parte, se estudió el mecanismo de respuesta de PANI a los diferentes analitos. El cambio en la resistencia eléctrica global de PANI (R_T) puede dividirse en tres factores fundamentales: 1) la resistencia intrínseca de las cadenas poliméricas asociada a los efectos electrónicos R_{cad} , esta depende de la transferencia parcial de electrones entre el analito absorbido y el polímero. 2) la resistencia vinculada a los procesos de *hopping*, los cuales están relacionados con hinchazón del polímero y afecta el fenómeno de salto de electrones entre cadenas R_{hop} . 3) la resistencia asociada a la constante

dieléctrica del medio circundante presente entre las cadenas poliméricas R_{med} , esta última depende de la cantidad y tipo de analito absorbido. Lo que se observó, es que los analitos como los alcoholes, acetonas, alcanos, humedad, etc. no producen un cambio en las propiedades electrónicas, por lo que, el cambio en la resistencia eléctrica del polímero solo depende del swelling y de la constante dieléctrica del analito que proporciona el medio circundante presente entre las cadenas poliméricas.

ABSTRACT.

The aim of this Doctoral thesis is the design, synthesis and characterization of new sensitive materials to develop unspecific sensors that can be applied to electronic noses and tongues. In particular, were developed sensitive materials based on Polyaniline (PANI) and Polypyrrole (PPy), chemically modified using parallel synthesis of combinatorial chemistry. This technique allows make it possible to prepare a large number of modification, retaining a wide chemical diversity. Generally, the methods of modification used allow to obtain conducting materials with different physicochemical properties.

The sensitive materials obtained were tested like resistive sensors. We focused on the change of electrical resistance of the sensor. The resistance measurements were carried out through the two point method.

The sensors were tested in a single way using in a dynamic flow system. In this system the sensors were in contact with different pure analyties, such as alcohols, ketones, alkanes, etc. Using a static flow system, not only the sensors were tested in a single way, but also was obtained the signal pattern generated by an array of sensors while these interacted with two variety of wine.

The array of sensors is able to obtain different patterns from each wine. This shows the capability of identification or discrimination that the array possess.

Also, we investigate different effects of the volatile absorption which can cause the changes polymer electrical resistance when it acts as resistive sensor. The electrical resistance (R_T) of the sensor can be divided in three factors: (i) changes in the electronic structure of the polymeric chains (R_{ele}), (ii) variations in the electron hopping process (R_{hop}) and (iii) changes in the ionic conductivity between chains due to changes in the dielectric medium between them (R_{med}). It was observed that humidity and the organic vapors (alcohols, ketones and alkanes) have a negligible influence on the electronic properties. The change in electrical resistance depend of swelling effect and the dielectric constant of the analyte that is into the polymer matrix.

Índice General

OBJETIVOS	15
INTRODUCCIÓN	16
CAPÍTULO I	21
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
I.1 LENGUAS Y NARICES ELECTRÓNICAS	21
I.1.1 Introducción.....	21
I.1.2 Quimioresistores.....	23
I.1.3 Naturaleza de los datos obtenidos del arreglo de sensores.....	23
I.1.4 Procesamiento de la señal.....	25
I.1.5 Corrección de la línea de base.....	25
I.1.6 Compresión.....	27
I.1.7 Clasificaciones de las técnicas de análisis.....	30
I.1.8 Análisis de componentes principales (ACP).....	32
I.2 POLÍMEROS CONDUCTORES	36
I.2.1 Polianilina (PANI).....	40
I.2.1.1 Síntesis de PANI.....	42
I.2.2 Polipirrol (PPy).....	44
I.2.2.1 Síntesis de PPy.....	47
I.3 POLÍMEROS CONDUCTORES COMO SENSORES	49
I.3.1 Polímeros conductores sensibles al pH.....	49
I.3.2 Polímeros conductores con afinidad a iones inorgánicos.....	50
I.3.3 Polímeros conductores con afinidad a moléculas orgánicas.....	50

I.3.4 Polímeros conductores con afinidad a gases.....	51
I.4 QUÍMICA COMBINATORIA.....	52
I.4.1 Introducción.....	52
I.4.2 Bibliotecas combinatorias: Métodos de síntesis.....	55
I.4.3 Síntesis en fase sólida.....	56
I.4.4 Síntesis en paralelo.....	58
I.4.5 Síntesis por mezcla y separación.....	59
I.4.6 Química combinatoria de nuevos materiales.....	61
I.5 COLORANTES AZOICOS.....	64
I.5.1 Síntesis de colorantes azoicos.....	65
I.5.1.1 Reacción de diazotación.....	65
I.5.1.2 Reacción de copulación.....	67
I.6 REACCIONES DE POST-MODIFICACIÓN.....	68
I.6.1 Sustitución electrofílica aromática con sales de colorantes azoicos.....	68
I.6.2 Adición nucleofílica a sistemas α,β insaturados.....	71
CAPÍTULO II	75
ASPECTOS EXPERIMENTALES	75
II.1 SÍNTESIS DE PANI.....	75
II.1.1 Síntesis de PANI sobre diferentes sustratos.....	77
II.1.1.1 Películas de PANI sobre telas.....	78
II.2 SÍNTESIS DE PPy.....	79
II.2.1 Síntesis de PPy sobre diferentes sustratos.....	79
II.3 SÍNTESIS DE COLORANTES AZOICOS.....	80
II.4 MODIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.....	83

II.4.1 Modificación de PANI mediante sustitución electrofílica aromática.....	83
II.4.2 Modificación de PANI y PPy por adición nucleofílica.....	85
II.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE DE PELÍCULAS.....	87
II.6 PELÍCULAS POLIMÉRICAS: DETERMINACIÓN DEL ESPESOR.....	87
II.6.1 Ablación láser.....	87
II.6.2 Microscopia de fuerza atómica.....	88
II.7 ESPECTROSCOPIA FTIR DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS.....	88
II.8 ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA.....	89
II.9 MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO.....	89
II.10 SISTEMA DE DETECCIÓN (NARIS ELECTRÓNICA).....	90
II.10.1 Evaporación física.....	91
II.10.2 Sistema dinámico.....	92
II.10.3 Sistema estático.....	94
CAPÍTULO III	96
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	96
III.1 SÍNTESIS DE PANI.....	96
III.2 EXTRACCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL REACTOR.....	99
III.2.1 Perfiles de concentración.....	100
III.2.2 Determinación del coeficiente global de transferencia de calor (U).....	101
III.2.3 Determinación de la entalpía de reacción (ΔH).....	103
III.2.4 Simulación de los perfiles de Temperatura-tiempo.....	104

III.2.5 Estudios de la dependencia de κ_1 y κ_2 con la concentración de ácido.....	106
III.2.6 Simulación del comportamiento térmico de un reactor durante la síntesis de PANI.....	107
III.3 SÍNTESIS DE PPY.....	109
III.4 SELECCIÓN DEL SOPORTE.....	110
III.5 PRODUCCIÓN DE COLORANTES AZOICOS.....	114
III.6 MODIFICACIÓN DE PANI DEPOSITADA SOBRE SOPORTES SÓLIDOS.....	118
III.6.1 Modificación de PANI mediante sales de colorantes azoicos.....	118
III.6.2 Modificación de PANI mediante agentes nucleofílicos.....	120
III.7 MODIFICACIÓN DE PPY DEPOSITADOS SOBRE SOPORTES SÓLIDOS.....	121
III.7.1 Modificación de PPy mediante agentes nucleofílicos.....	121
III.8 ÁNGULO DE CONTACTO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS.....	122
III.9 PANI DOPADA CON DIFERENTES ÁCIDOS ORGÁNICOS.....	124
III.9.1 Espectroscopia FTIR.....	125
III.10 RESPUESTA DE LOS SENSORES.....	126
III.10.1 Sensores basados en PANI dopada con diferentes ácidos.....	126
III.10.2 Respuestas de los sensores basados en PANI modificada mediante sustitución electrofílica aromática.....	135
III.10.3 Sensores basados en PANI modificada mediante sustitución nucleofílica.....	142
III.10.4 Sensores basados en PANI para la detección de analitos con carácter hidrofóbicos.....	149
III.11 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP).....	151
III.12 ESTUDIO DEL MECANISMO DE RESPUESTA.....	153

III.13 ANÁLISIS DE LAS RESPUESTAS A TRAVÉS DE DESCRIPTORES FISICOQUÍMICOS.	166
III.13.1 Efecto de la temperatura sobre la respuesta del sensor.....	169
III.13.2 Cantidad de dopante presente en el material polimérico.	171
III.14 APLICACIONES DE LOS SENSORES POLIMÉRICOS.	174
III.14.1 Identificación de vinos.	174
III.15 DESARROLLO DE MICRO SENSORES MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER.	176
III.15.1 Respuesta de los microsensores.	181
CAPÍTULO IV	183
CONCLUSIONES.	183
IV.1 CONCLUSIONES POR TEMAS.....	183
IV.2 CONCLUSIONES GENERALES.	187
GLOSARIO.....	190
REFERENCIAS.....	197

Índice de Figuras.

Figura 1: Diagrama básico que muestra el paralelismo entre las narices biológicas y las artificiales.....	21
Figura 2: Respuesta temporal de un sensor a un pulso de un analito.	27
Figura 3: Análisis de transitorios, aproximación por submuestreo.	29
Figura 4: Análisis de transitorios, extracción de parámetros.	29
Figura 5: Análisis de transitorios, sistema de identificación.....	30
Figura 6: Arquitectura básica de un sistema de procesamiento de datos para una NE.	31
Figura 7: Resultados del análisis ACP de los cuatro sensores de óxido de estaño a aromas a plátanos en proceso de maduración.....	34
Figura 8: Resultados del análisis ACP de las respuestas generadas por 32 sensores compuestos de carbón-polímero a seis bacterias que causan infecciones oculares.....	35
Figura 9: Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos, semiconductores y aislantes.....	37
Figura 10: Representación esquemática de la estructura de bandas de un polímero aislante, de un polarón, de un bipolarón y un polímero con bandas bipolarónicas.....	38
Figura 11: Modelo de islas cristalinas.	40
Figura 12: Estados redox de la PANI.....	41
Figura 13: Formación del catión radical.....	42
Figura 14: Estructura de resonancia del catión radical.....	42
Figura 15: Formación del dímero.....	43

Figura 16: Estructura electrónica de a) PPy neutro, b) polarón y c) bipolarón.	46
Figura 17: Diagramas de energía electrónica para a) PPy neutro, b) polarón, c) bipolarón y d) PPy totalmente dopado.....	47
Figura 18: Mecanismo de polimerización del pirrol.....	48
Figura 19: Esquema general de la síntesis combinatoria.....	53
Figura 20: Esquema de síntesis a) química tradicional y b) química combinatoria.	55
Figura 21. Química en fase sólida, a) soporte sólido y b) esquema de la síntesis en fase sólida.....	56
Figura 22: Síntesis en paralelo. Los círculos representan las perlas; A, B y C Son los diferentes grupos de bloques de construcción.....	58
Figura 23: Síntesis por Mezcla y Separación. Los círculos representan las perlas; A, B y C representan los grupos de bloques de construcción.....	60
Figura 24. Círculo de Combinatoria.	62
Figura 25: Reacción de diazotación.	65
Figura 26: Equilibrio ácido-base de aminas.	66
Figura 27: Reacción de Copulación.	67
Figura 28: Reacción del ion diazonio con PANI.....	69
Figura 29: Reacción del ion diazonio con PANI.....	70
Figura 30: Degradación reductiva de los grupos azo unidos a PANI.	71
Figura 31: Esquema general de la adición nucleofílica a PANI con diferente nucleófilos.	72
Figura 32: Mecanismo de adición nucleofílica del ion sulfito a PANI.	73
Figura 33: Reacción general de adición nucleofílica de tioles a PPy.....	74
Figura 34: Esquema del Reactor de Polimerización.....	76

Figura 35: A) PANI sobre polietileno. B) Imagen SEM de PANI sobre tela comercial. ..	78
Figura 36: Esquema de reacción para la producción de colorantes azoicos.....	81
Figura 37: Esquema de reacción para la producción de colorantes azoicos usando síntesis combinatoria en forma paralela.....	83
Figura 38: Reacción de copulación del colorante azoico sobre el polímero.....	84
Figura 39: Equipo de reflujo para la modificación de polímeros conductores por reacciones de adición nucleofílica aromática.....	86
Figura 40: Representación bidimensional de una gota sobre una superficie.....	90
Figura 41: Sistema de Detección.	93
Figura 42: Sistema estático de detección.	95
Figura 43: Perfil de temperatura-tiempo de un reactor enfriado durante la síntesis de PANI.....	96
Figura 44: Espectro FTIR de PANI soportada sobre Polietileno.....	97
Figura 45: Simulación de los perfiles de concentración de las especies durante la polimerización isotérmica de anilina. $[ANI] = [Per] = 0.035 \text{ M}$, $k_1 = 0,001 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 4,6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. $E_a = 44,3 \pm 2,1 \text{ KJ} / \text{mol}$	101
Figura 46: Perfil de temperatura-tiempo para agua, utilizando las mismas condiciones térmicas de la polimerización de anilina.....	102
Figura 47: Perfil temperatura-tiempo de la polimerización de anilina en un reactor adiabático.	103
Figura 48: Efecto de las constantes κ_1 y κ_2 sobre los perfiles temperatura-tiempo. a) $\kappa_2=1$ para todas las simulaciones: en círculos rellenos $\kappa_1=5$, en círculos sin relleno $\kappa_1=1$, en cuadrados rellenos $\kappa_1=0,1$, cuadrados sin relleno $\kappa_1=0,01$. b) $\kappa_1=1$ para todas las simulaciones: en triángulos rellenos $\kappa_2=0,1$, en círculo sin relleno $\kappa_2=0,5$, cuadrados rellenos $\kappa_2=1$, cuadrados sin relleno $\kappa_2=10$	105

Figura 49: Perfil de temperatura-tiempo para la polimerización de anilina usando [HCl]=0,25 M, $\kappa_1=0,0005$, $\kappa_2=1,98$ a 277 °K los datos experimentales están representados por los puntos y la simulación por la línea negra.....	106
Figura 50: Constantes de velocidad obtenidas ajustando los perfiles temperatura-tiempo para la polimerización de la anilina a diferentes concentraciones de ácido. a) κ_1 b) κ_2	107
Figura 51: Simulación del comportamiento térmico de un reactor discontinuo con intercambio de calor, para la polimerización oxidativa equimolar de una solución 1 M de anilina. El oxidante se añade en: a) En 1 sola porción; b) En 3 porciones cada 10 minutos; c) En 7 porciones cada 40 minutos.	108
Figura 52: Espectro FTIR de PPy en KBr.....	109
Figura 53: Curva Corriente vs Potencial para la Tela 2.....	112
Figura 54: Curva Corriente vs Potencial para la Tela 8.....	112
Figura 55: Imágenes SEM de PANI depositado sobre las diferentes telas A y B) tela 2 C y D) tela 4.	113
Figura 56: Espectros FTIR de (p-Nitrofenilazo) o-Cloroanilina (CA) y (p-Nitrofenilazo) o-Tolidina (CB).....	114
Figura 57: Estructuras de 4,3(4-nitrofenilazo)-2-cloroanilina y 3,4(4-nitrofenilazo)-2-tolidina.	115
Figura 58: Espectro Raman de (p-Nitrofenilazo) o-Tolidina (CB).	116
Figura 59: Espectro UV-visible del Colorante 4,3(4-nitrofenilazo)-2-cloroanilina a diferentes valores de pH.....	117
Figura 60: Espectro FTIR de polianilina modificada y sin modificar.....	119
Figura 61: Espectro FTIR de PANI-CIA (línea negra) y PANI (línea gris).....	120
Figura 62: Espectro FTIR de PPy (línea negra) y PPy-CIA (línea gris) sobre PE.....	122
Figura 63: Gota de agua sobre una película de polímero A) PANI B) PANI-EB.....	123

Figura 64: Gota de agua sobre una película de polímero A) PANI dopada con ClH B) PANI sin dopar.....	123
Figura 65: Aniones de los ácidos utilizados como dopantes de PANI.....	124
Figura 66: Espectro FTIR de PANI dopada con HCl (línea gris) y.....	125
PANI dopada con CSA (línea negra).....	125
Figura 67: FTIR de polianilina dopada con HCl (línea de trazos) y PANI dopada con DBSA (línea llena).	126
Figura 68: Respuesta dinámica de PANI dopada con HCl a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona, D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70%Acetona.	127
Figura 69: señal del sensor S(%) y la concentración de acetona.....	129
Figura 70: Respuesta dinámica de PANI dopada con CSA a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona, D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol%-70Acetona.	130
Figura 71: Respuesta dinámica de PANI dopada con DBSA a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona, D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70%Acetona.	131
Figura 72: Respuesta dinámica de PANI dopada con HCl y lavada con agua destilada a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona,	132
D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70%Acetona.....	132
Figura 73: respuestas de los sensores basados en PANI dopada con diferentes ácidos.	134
Figura 74: Aminas aromáticas utilizadas para la generación de los colorantes azoicos.	135
Figura 75: Respuestas dinámicas de los sensores basados en PANI modificadas a etanol. PANI-B polianilina modificada con o-Tolidina, PANI-BA polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Cloroanilina, PANI-BB polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Tolidina, PANI-BC	

polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) p-Nitroanilina, PANI-BD polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Anisidina, PANI-BE polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Trifluormetilanilina.....	137
Figura 76: Respuesta de los sensores a dos analitos: A) acetona y B) isobutanol.....	138
Figura 77: Patrón de señales generadas por los sensores correspondiente a la familia B a los diferentes analitos.....	140
Figura 78: Patrón de señales generadas por seis sensores basado en PANI modificada a los diferentes analitos.....	141
Figura 79: Huella digital para cada analito generada por los sensores basada en PANI modificada con colorantes azoicos.....	142
Figura 80: Respuestas de un sensor basados en PANI a diferentes alcoholes de cadena corta.....	144
Figura 81: Agentes nucleófilos.....	144
Figura 82: Respuestas del sensor PANI-TIO a diferentes alcoholes de cadena corta.	145
Figura 83: Gráficas de los valores de los ángulos de contacto de las PANIs modificadas.....	146
Figura 84: Variación porcentual del ángulo de contacto debida a la funcionalización, comparada con PANI	147
Figura 85: Intensidad de respuesta de los sensores a los diferentes alcoholes.....	148
Figura 86: Respuesta de los sensores a los diferentes alcanos.....	150
Figura 87: Respuesta de los sensores de PANI modificada por agentes nucleofílicos a heptano a 25 °C.....	151
Figura 88: Análisis de componentes principales para los diferentes alcoholes.....	153
Figura 89: Índice efectivo de PANI en función del % humedad relativa.....	155
Figura 90: Espesor de la película polimérica en función del % humedad relativa.....	156

Figura 91: Espectro UV-visible de PANI a diferentes humedades.....	156
Figura 92: Porcentaje de señal S(%) vs humedad relativa H(%).....	157
Figura 93: Resistencia de la película de PANI vs λ_{max}	158
Figura 94: Respuesta de PANI a etanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.....	159
Figura 95: Respuesta máxima de PANI a etanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.	160
Figura 96: Esquema de la adsorción de analitos dentro del polímero.....	160
Figura 97: Respuesta de PANI a butanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.....	161
Figura 98: Respuesta máxima de PANI a butanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.	162
Figura 99: Resistencia de equilibrio de PANI a butanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.....	163
Figura 100: Respuesta dinámica de PANI a) metanol b) etanol a 50% humedad a 38 °C.	165
Figura 101: Respuesta dinámica de PANI a) metanol b) etanol a 0% humedad a 38 °C.	166
Figura 102: Gráfica del coeficiente de partición log (P) vs la refractividad molar (MR).	169
Figura 103: Sensibilidad del sensor (PANI) a etanol en función de la temperatura... 170	
Figura 104: Efecto de la temperatura sobre la señal del sensor S(%).....	171
Figura 105: Espectro UV-visible de PANI a diferentes concentraciones de dopante. 172	
Figura 106: Resistencia en función del tiempo, para polianilina a diferentes potenciales.....	173
Figura 107: Espectro UV-visible de PANI en diferentes condiciones.....	174

Figura 108: Respuesta de los sensores basados en PANI a dos tipos de vinos diferentes.....	175
Figura 109: Micrografía SEM de PANI transferida.....	177
Figura 110: Espectros FTIR de PANI (línea negra) y PANI transferida (línea gris)....	178
Figura 111: Voltagramas cíclicos de PANI transferida sobre oro usando: un contra electrodo Pt, un electrodo de calomel saturado como referencia, 2 M HCl como electrolito soporte y diferentes valores de velocidad de barrido 10, 25, 50, 75, 100 mV/seg.	179
Figura 112: Voltagramas Cíclicos de: PANI (línea punteada negra), PANI azo (p-Nitrofenilazo) o-Cloroanilina (línea llena negra), PANI azo (o-Trifluormetilfenilazo) o-Tolidina (línea llena gris),.....	180
PANI azo (o-carboximetilfenilazo) o-Anisidina (línea de trazos negra).....	180
Figura 113: a) Espectros UV-visible de multicapas de PANI transferida sobre ITO. (b) Voltametría cíclica de multicapas de PANI sobre ITO. Electrolito soporte 1 M HCl, velocidad de barrido 50 mV/s. Inserto gráfico de corriente máxima vs número de capas.....	181
Figura 114: Respuestas de PANI transferida sobre un interdigitado a A) Metanol y B) Etanol.....	182

Índice de Tablas.

TABLA 1: AMINAS AROMÁTICAS UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE COLORANTES AZOICOS.....	81
TABLA 2: LISTADO DE COLORANTES AZOICOS UTILIZADOS.....	85
TABLA 3: NUCLEÓFILOS UTILIZADOS PARA LAS MODIFICACIONES.....	86
TABLA 4: BANDAS CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO INFRARROJO DE PANI.....	98
TABLA 5: ASIGNACIÓN DE BANDAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE PPY.....	110
TABLA 6: MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD PARA PANI SOPORTADA SOBRE LAS DIFERENTES TELAS.....	111
TABLA 7: RESPUESTA DEL SENSOR BASADO EN PANI DOPADA CON HCL A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ACETONA DENTRO DE UNA MATRIZ ALCOHÓLICA.	128
TABLA 8: VALORES DE TIEMPO Y CAMBIO DE RESISTENCIA S(%) MEDIDOS PARA ACETONA, ETANOL Y SUS RESPECTIVAS MEZCLAS.	133
TABLA 9: PARÁMETROS DE HANSEN.....	143
TABLA 10: PERMITIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS ALCOHOLES.....	143



OBJETIVOS.

I. OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar y desarrollar materiales poliméricos sensibles para narices y lenguas electrónicas usando métodos sintéticos combinatorios y evolución dirigida.

II. OBJETIVOS PARTICULARES:

Sintetizar y estudiar la cinética de polimerización de PANI.

Modificar utilizando colorantes azoicos, polímeros conductores como la PANI y PPy de forma de orientar sus propiedades para su utilización en sensores.

Desarrollar nuevas técnicas de mapeo de alta producción (HTS) de los materiales sensibles: ángulo de contacto, conductividad y espectroscopia infrarroja (FTIR).

Caracterizar y estudiar las propiedades de los materiales líderes.

Determinar la respuesta frente a sustancias puras y mezclas usando métodos multifactor y redes neuronales.

Desarrollar aplicaciones de los nuevos materiales en narices y lenguas electrónicas.

INTRODUCCIÓN.

Durante los últimos 20 años las lenguas y narices electrónicas han recibido una considerable atención en el tecnológico campo de los sensores, en gran parte debido al descubrimiento de numerosas aplicaciones derivadas de las investigaciones realizadas en diversas ramas de las ciencias aplicadas. Los recientes desarrollos obtenidos en estos productos han llegado a través de los avances en el diseño de sensores, las mejoras de los materiales, innovaciones de software, el progreso en el diseño de microcircuitos y la integración de sistemas. La invención de nuevos tipos de narices electrónicas conformadas por una matriz de sensores, basadas en diferentes principios y mecanismos de detección, está estrechamente relacionada con la expansión de las nuevas aplicaciones de éstas. Las narices electrónicas han proporcionado una gran cantidad de beneficios a una variedad de industrias comerciales, entre ellas, la agricultura,¹ biomédica,² cosmética, ambiental,³ de alimentos,⁴ militar,⁵ farmacéutica⁶ y a varios campos de investigación científica. Estos dispositivos tecnológicos permiten mejorar los atributos del producto, la uniformidad y la coherencia, como resultado del aumento en la capacidad de control de calidad que ofrece el monitoreo electrónico de la nariz electrónica, en todas las fases del procesos de fabricación industrial.

Los materiales más utilizados en estas matrices de sensores son los óxidos semiconductores, en general SnO₂ dopado con diferentes catalizadores. Sin embargo, debido a que no existe un excelente control de la catálisis estos elementos sensibles no producen una respuesta reproducible en los diferentes arreglos de sensores. Además para funcionar como sensores resistivos necesitan trabajar a elevadas temperaturas (300-600 °C). Existen otros métodos, tales como, la resonancia de onda acústica superficial, el cual es muy sensible y reproducible pero los dispositivos electrónicos necesarios para la adquisición y transducción de señales son de alta complejidad.⁷ Dentro de los materiales poliméricos, los polímeros conductores son aptos para esta aplicación, estos

materiales avanzados son utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas. Generalmente estos, son materiales tradicionales cuyas propiedades se han mejorado y optimizado.

El dominio de la tecnología de nuevos materiales reside en la capacidad sintética para la producción de éstos y en la caracterización para la evaluación de sus capacidades. De manera convencional, es necesario determinar las propiedades del material desarrollado para poder evaluar su capacidad. Aunque es posible predecir algunas propiedades de los materiales, es razonable pensar que muchos materiales con propiedades de interés no han sido sintetizados o no se han estudiado sus propiedades debido a la lentitud del proceso.

El descubrimiento de nuevos materiales, tradicionalmente, se ha basado en “un solo experimento a la vez” lo que lleva a una pequeña colección de materiales sintetizados y evaluados. La existencia de similares cuellos de botella en la síntesis de drogas farmacéuticas motivó el desarrollo de la química combinatoria.⁸

El proceso combinatorio se aplica al conjunto de procedimientos que permiten sintetizar rápida, eficiente y simultáneamente una gran cantidad de compuestos diferentes entre sí llamados librerías o bibliotecas. Usando métodos de mapeo rápidos y eficientes “exploración rápida de alta eficiencia” es posible explorar un gran número de compuestos. El objetivo es detectar compuestos “líderes” en las librerías, que posean propiedades de interés.^{8a}

La ciencia de los materiales ha aplicado la técnica de química combinatoria para el descubrimiento de nuevos materiales. En particular, en aplicaciones de materiales electrónicos, opto-electrónicos y magnéticos. Esto ha impulsado una revolución en diferentes áreas tecnológicas, tales como, computación, comunicación y en la industria electrónica en la década pasada.⁹

Otra área de trabajo, que involucra a la química combinatoria en la producción de nuevos materiales, es la síntesis de polímeros conductores post-modificados.

Desde que Shirakawa, Heeger, y MacDiarmid descubrieron que la conductividad del poliacetileno se incrementa significativamente cuando es dopado con aceptores de electrones,¹⁰ ha sido dedicado mucho esfuerzo para sintetizar polímeros conductores intrínsecos y/o mejorar las propiedades de estos materiales.¹¹ Los polímeros conductores son moléculas orgánicas conjugadas de alto peso molecular que presentan conductividad electrónica debida a la deslocalización de carga. Estos polímeros deben su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones. Los polímeros conductores intrínsecos (PCI) son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Entre los más importantes se encuentran el polipirrol,¹² politiofeno¹³ y polianilina.¹⁴ Estos polímeros poseen la interesante propiedad de alternar entre estados conductores y aislantes. Entre los PCI, el PPy y la PANI han atraído una especial atención debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad en el medio ambiente.¹⁵ Además estos han sido considerados como materiales claves para muchas potenciales aplicaciones, tales como, dispositivos electrónicos, electrodos para baterías recargables y supercapacitores, sensores, protección de los materiales a la corrosión y dispositivos electrocrómicos.¹⁶ En particular PPy conserva una apreciable conductividad a pH neutros. Las principales ventajas que presentan estos materiales poliméricos es la de ser conductores y que pueden ser modificados fácilmente para mejorar sus propiedades con un objetivo específico. De esta manera es posible incorporar funcionalidades en el polímero. Este concepto se ha aplicado previamente a polímeros conductores, permitiendo producir librerías de polímeros con propiedades de interés.¹⁷ También su estructura orgánica les permite interactuar fuertemente con analitos orgánicos y biológicos, la diversidad estructural les permite responder en forma diversa a diferentes analitos. Como se mencionó anteriormente estos polímeros conductores pueden ser potencialmente utilizados en el desarrollo de sensores.¹⁸ Los sistemas sensores suelen clasificarse como físicos, biológicos y químicos, y entre estas categorías pueden estar los sensores electroquímicos.¹⁹ Un sensor

químico es un dispositivo que como resultado de una interacción química entre el analito y el sensor que transforma información química o bioquímica de tipo cualitativo o cuantitativo en una señal medible y entendible. Cuando se trata de la determinación de una propiedad física, y no de un analito, generalmente se le llama sensor físico.

Estos pueden ser utilizados en sistema sensoriales como las lenguas y narices electrónicas. Las narices y lenguas electrónicas están compuestas por una combinación de varios sensores inespecíficos y un software sofisticado que posee una gran capacidad de procesar datos. Operan de manera análoga a los sistemas de percepción humana para captar sabores y olores, tales equipos proporcionan soluciones al problema de mediciones fiables del sabor y olor. Estos tipos de sistema, son útiles para analizar productos terminados manufacturados en las industrias alimentarias, de bebidas, farmacéutica y cosmética. Idealmente el análisis del sabor, tanto en la fase de desarrollo como en la fase de producción del producto, se realiza por paneles de degustación integrado por personas expertas.²⁰ En la práctica esta metodología es muy costosa y especialmente problemática cuando se usan para el control de la producción. La nariz electrónica es un instrumento diseñado para reproducir el sistema olfativo humano. Consiste en una serie de sensores, cada uno de ellos con una especificidad parcial a una amplia gama de moléculas en estado gaseoso. A diferencia de las narices electrónica, las lenguas electrónicas detectan todas las especies químicas presentes en las muestras líquidas, estas también pueden usarse para diferentes propósitos, incluyéndose el análisis de muestras, el control de calidad y comparación de productos. Como se dijo antes tanto para las narices electrónicas como para las lenguas es necesario contar con un número importante de sensores. Para generar un gran número de sensores sin perder diversidad química, se propone utilizar un método de síntesis químico no tradicional como lo es la química combinatoria.

Por los conceptos expuestos anteriormente, en lo que respecta al desarrollo de nuevos materiales y la capacidad que ofrece la química combinatoria para explorar un amplio rango de compuestos de forma rápida y eficaz, en esta tesis se extiende este método a la síntesis de nuevos materiales sensibles basados en polímeros conductores funcionalizados con aplicación al desarrollo de lenguas y narices electrónicas.

Capítulo I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

I.1 LENGUAS Y NARICES ELECTRÓNICAS.

I.1.1 INTRODUCCIÓN

Las lenguas y narices electrónicas son instrumentos que han sido desarrollados para imitar los sentidos del gusto y el olfato. Una nariz electrónica (NE), es tanto una detección química y un sistema de análisis de datos que puede, hasta cierto punto, discriminar entre diferentes olores simples o complejos. Generalmente, las narices electrónicas han sido desarrolladas con un modelo que sigue la misma lógica que una nariz natural. Comprende distintas etapas entre un olor y su reconocimiento. Estas etapas son: la interacción, la generación de una señal, el procesado de la señal y la identificación, según prevé el paralelismo establecido entre las narices biológicas y las artificiales (Figura 1).

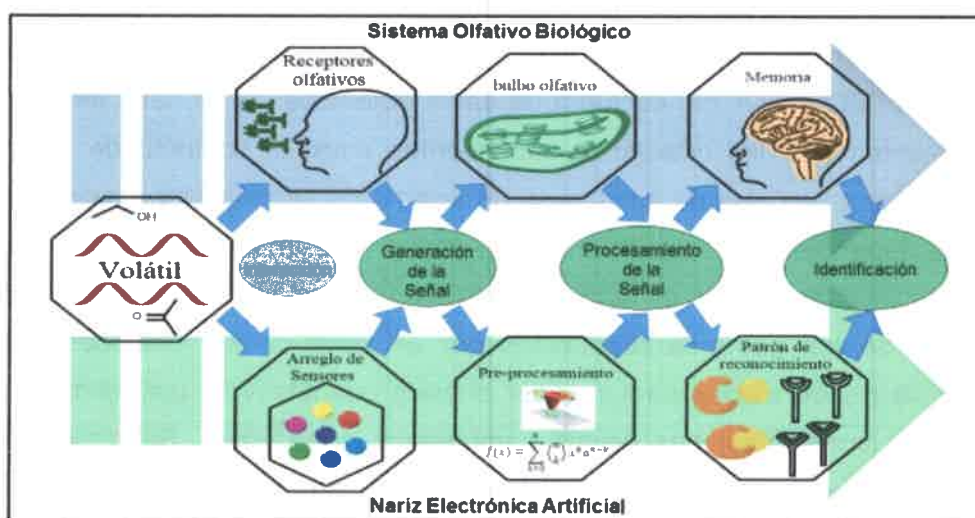


Figura 1: Diagrama básico que muestra el paralelismo entre las narices biológicas y las artificiales.

El primer sistema comprendió un conjunto de sensores químicos, un circuito electrónico y una unidad de reconocimiento de patrones que actúa como un sistema de procesamiento de señales.²¹ Sin embargo, posteriormente fue introducido un modelo más simple basado en un conjunto de sensores y un sistema de reconocimiento de patrones (ARCP), que permite comprender y representar mejor el funcionamiento de las narices electrónicas.²² Ambos modelos mencionados anteriormente utilizan un sistema de reconocimiento de patrones. No obstante, la mayor parte de los esfuerzos en el desarrollo de las narices electrónicas, se ha enfocado en el diseño del sensor y los instrumentos electrónicos mientras que los sistemas de exploración de datos quizás han sido ignorados por un largo período de tiempo. En ésta sección vamos a enumerar las técnicas de análisis de patrones, sistemas de clasificación, métodos de identificación y algoritmos de reconocimientos que normalmente se utilizan en lenguas y narices electrónicas.

Actualmente hay un gran número de técnicas de reconocimiento de patrones disponibles, tales como análisis de datos, aprendizaje automático y quimiometría, las cuales son ampliamente utilizadas en las ciencias físicas, químicas e ingeniería. Para seleccionar el algoritmo de reconocimiento apropiado es importante entender la naturaleza de los datos a procesar. El principal problema para realizar el análisis del conjunto de datos obtenidos por la nariz electrónica, está en determinar las relaciones subyacentes entre el conjunto de variables independientes (señales de salidas de un arreglo de sensores) y el conjunto de variables dependientes (tipos de analitos y concentración) usando por ejemplo un análisis multivariante.²³ En general el método multivariante es usado para análisis cualitativo de los patrones producidos por un determinado compuesto, pero también se puede utilizar para realizar análisis cuantitativos, por ejemplo para calcular las concentraciones de los compuestos individuales. Se prevé que el procesamiento de datos eficiente y el análisis de patrones proveerán modelos más precisos y un mejor entendimiento de los datos generados. Los algoritmos de reconocimientos de patrones y las técnicas de procesamiento de datos son

componentes críticos en la implementación, desarrollo y exitosa comercialización de las narices electrónicas.

1.1.2 QUIMIORESISTORES.

En los sensores quimioresistivos la presencia de compuestos volátiles produce un cambio en la conductancia del material de detección. Los circuitos de interfaz para estos sensores son, por lo tanto, relativamente simple, ya que sólo implica la medición en los cambios de resistencia.²⁴ Hay dos tipos de circuitos de medición de resistencia se utilizan comúnmente: divisores de tensión y puentes de Wheatstone. En esta tesis los quimioresistores utilizados son materiales poliméricos. En general, están basados en PANI y PPy y sus respectivas modificaciones, estos polímeros son conductores y tienen las ventajas de ser fáciles de sintetizar, interesantes propiedades ópticas y electrónicas, alta estabilidad ambiental, además de ser económicos. Entre estas propiedades los polímeros conductores (PC) utilizados presentan cambios en la resistencia, cuando interactúan con diferentes analitos de interés. Por tal motivo se emplean como quimioresistores.

1.1.3 NATURALEZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DEL ARREGLO DE SENSORES.

La señal de los sensores eléctricos depende de varios parámetros físicos, tales como tipo de analito, velocidad de absorción del mismo dentro del material sensible, presión, temperatura y humedad. Por ejemplo, considerando un arreglo de n sensores, donde cada sensor i produce una señal de salida dependiente del tiempo $X_{ij}(t)$ como respuesta a un determinado analito j . Ha sido una práctica común utilizar solamente los valores estáticos o de estado estacionario de las señales obtenidas de los sensores X_{ij} , en lugar de las respuestas dinámicas o transitorias $X_{ij}(t)$, la respuesta es simplemente un parámetro independiente del tiempo. Sin embargo, la correcta selección de los parámetros de la respuesta

obtenida es fundamental para la subsecuente performance de la técnica de reconocimientos de patrones. Por lo que la técnica de pre-procesamiento, la cual se aplica a los vectores de respuesta, es usualmente diseñada para facilitar el análisis de los datos en un problema específico. Generalmente, con el objetivo de extraer características relevantes de los datos, en términos de un análisis en estado estacionario de los cambios sufridos en los parámetros del sensor (conductividad o resistencia), una buena opción es usar un cociente diferencial $X_{ij} = (X_{ij}^a - X_i^0)/X_i^0$. Donde X_{ij}^a es la respuesta del sensor i al analito j y X_i^0 es la línea base o el valor inicial del sensor. La respuesta generada por el arreglo de los n sensores a un analito j puede ser representado por un vector independiente del tiempo $X_{ij} = (X_{1j}, X_{2j}, X_{3j}, \dots, X_{nj})^T$. Cuando el mismo arreglo es expuesto a un conjunto de m analitos, las respuestas pueden considerarse como un conjunto de m vectores, que están mejor representados por una matriz de respuesta R :

$$R = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & & X_{2m} \\ & \vdots & X_{ij} & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nm} \end{bmatrix}$$

Cada columna representa un vector de respuesta asociado a un analito específico, mientras que las filas son las respuestas obtenidas de un sensor individual al interaccionar con los diferentes analitos. Como los sensores no son totalmente específicos, un sensor individual puede responder a una variedad de analitos, pero con una sensibilidad diferente (ejemplo la velocidad e intensidad de la respuesta). Como resultado, los términos fuera de la diagonal en la matriz R son generalmente distintos de cero, y por lo tanto, bajo estas condiciones, se requieren técnicas ARCP para procesar los datos y resolver el problema de predicción.

I.1.4 PROCESAMIENTO DE LA SEÑAL.

Se utilizó el teorema del muestreo de Nyquist,²⁵ con el fin de evitar los efectos de *aliasing*. Este efecto causa que las diferentes señales continuas se tornen indistinguibles cuando se muestrean digitalmente. De este modo, la señal original no puede ser reconstruida de forma unívoca a partir de la señal digital. Una señal limitada en banda y muestreada por debajo de su frecuencia de Nyquist, resulta en una superposición de réplicas periódicas. Este fenómeno de sucesivas superposiciones periódica, se evita con una tasa de muestreo durante la adquisición de datos de al menos dos veces la frecuencia más alta en la respuesta del sensor.²⁵ Con esto en mente, concentramos nuestra atención en el pre-procesamiento de la señal, que es la primera etapa de cálculo después de la adquisición. El objetivo del pre-procesamiento es extraer información relevante de la respuesta de un sensor y preparar los datos para el análisis del patrón multivariado. La elección del pre-procesamiento de la señal es crítica y puede tener un impacto significativo en el rendimiento de los módulos siguientes pertenecientes al sistema de análisis de patrón.²⁶ Aunque el pre-procesamiento de la señal es algo dependiente de la tecnología de los sensores, generalmente tres etapas se pueden identificar: manipulación de la línea base, compresión y normalización.²⁷

I.1.5 CORRECCIÓN DE LA LÍNEA DE BASE.

La primera etapa de pre-procesamiento consiste en la corrección de la línea base de la respuesta, para compensar la deriva, mejorar el contraste y el escalado. Teniendo en cuenta la respuesta dinámica del sensor $x_s(t)$ que se muestra en la Figura 2, comúnmente se emplean tres técnicas.²⁸

Diferencial: la línea de base $x_s(0)$ se resta de la respuesta del sensor. Como resultado, cualquier ruido o deriva aditiva δ_a que pueden estar presentes en la

señal del sensor, se elimina de manera efectiva de la respuesta pre-procesada $y_s(t)$:

$$y_s(t) = (x_s(t) + \partial_a) - (x_s(0) + \partial_a) = x_s(t) - x_s(0) \quad \text{Ec. 1}$$

Relativa: la respuesta del sensor es dividida por la línea de base. Las medidas relativas eliminan el efecto de las derivas multiplicativas ∂_m y proporcionan una respuesta sin dimensiones $y_s(t)$:

$$y_s(t) = \frac{x_s(t) (1 + \partial_m)}{x_s(0) (1 + \partial_m)} = \frac{x_s(t)}{x_s(0)} \quad \text{Ec. 2}$$

Fraccional: a la respuesta del sensor primero se le resta la línea de base y luego se divide por la misma. Las medidas fraccionarias no son sólo adimensionales sino también normalizadas, ya que $y_s(t)$ es el cambio por unidad con respecto a la línea de base, esta técnica compensa aquellos sensores que tienen intrínsecamente niveles de respuesta grandes o pequeños.

$$y_s(t) = \frac{x_s(t) - x_s(0)}{x_s(0)} \quad \text{Ec. 3}$$

La elección de la técnica para la manipulación de la línea de base y el parámetro de respuesta $x_s(t)$ (por ejemplo, resistencia, conductancia, frecuencia) es altamente dependiente de la tecnología del sensor y de la aplicación en particular, pero se pueden extraer algunas pautas generales de la literatura. Gardner y col.²⁹ demostraron que el cambio fraccional en la conductancia provee el mejor rendimiento de ARCP para un grupo de quimio-resistores de óxidos metálicos semiconductores (OMS) tipo n, dado que el método fraccional compensa la sensibilidad cruzada por temperatura y las no linealidades que dependen de la concentración.³⁰ Los métodos fraccionales son ampliamente utilizados en los quimio-resistores OMS.³¹ En el caso de quimio-resistores basados en polímero conductores,³² los cambios fraccionales en la resistencia se

emplean comúnmente, tanto en prototipos de investigación como en instrumentos comerciales.³³ Para osciladores piezoeléctricos, donde la respuesta $x_s(t)$ monitoreada es una frecuencia, se utilizan comúnmente mediciones diferenciales con respecto a un analito de referencia o un sensor de referencia.³⁴

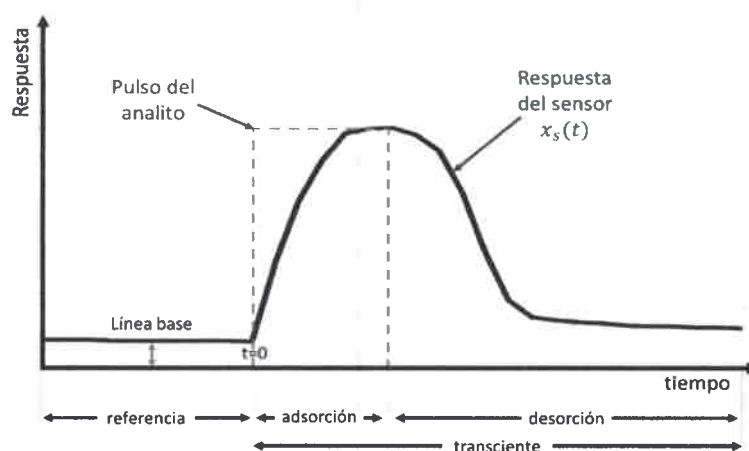


Figura 2: Respuesta temporal de un sensor a un pulso de un analito.

Las mediciones diferenciales se utilizan ampliamente para los sensores basados en óxidos metálicos semiconductores de efecto de campo (*MOSFETs*), donde la respuesta $x_s(t)$ es un cambio de tensión en la curva corriente vs potencial (*I-V*).³⁵ Finalmente, un número de variaciones de estas tres técnicas básicas de manipulación de la línea de base han sido propuestas en la literatura, incluyendo los procedimientos basados en datos para optimizar la etapa de manipulación de la línea base en aplicaciones específicas.^{27, 36}

I.1.6 COMPRESIÓN.

La segunda etapa del pre-procesamiento es la compresión de la matriz de respuestas generadas por el arreglo de sensores, el objetivo es obtener un número pequeño de descriptores para formar el vector de características o huella digital. En la mayoría de los casos, esto se realiza mediante la extracción de un

solo parámetro de cada sensor (por ejemplo, el valor máximo de la respuesta, el área bajo la respuesta, etc.), sin tener en cuenta la totalidad de la respuesta transitoria, la cual puede ser afectada por la dinámica de los fluidos en el sistema de alimentación del analito. Sin embargo, con el diseño cuidadoso de los instrumentos y los procedimientos de muestreo, el análisis de los transitorios puede mejorar significativamente el rendimiento del conjunto de sensores:

Mejora de la selectividad: La respuesta dinámica a un analito y la posterior desorción del mismo desde el material sensible, posee una gran cantidad de información para la discriminación que no siempre se puede capturar con un solo parámetro. Se han reportado trabajos, en los cuales los parámetros transitorios exhiben mejor repetitividad que los descriptores estáticos.³⁷ Por lo tanto, las respuestas temporales completas del sensor pueden ser utilizadas como huellas dactilares dinámicas para mejorar la selectividad por medio de ARCP.

Reducción del tiempo de adquisición: La duración de los ciclos de adquisición puede acortarse significativamente si los transitorios iniciales del sensor contienen información discriminatoria suficiente, evitando los tiempos de adquisición largos requeridos para alcanzar el estado estable.³⁸ Como consecuencia de ello, los sensores también requieren menos tiempo para recuperar su línea de base, un proceso que puede ser particularmente lento cuando el analito se encuentra en altas concentraciones.

Aumento de la vida útil del sensor: Mediante la reducción de la duración del pulso del analito y por lo tanto minimizando el tiempo de interacción, la vida útil de los sensores aumenta. Por estas razones, el análisis de transitorios ha recibido mucha atención en los últimos años.³⁹ De acuerdo con el procedimiento empleado para generar la huella digital dinámica, los métodos de compresión de transitorios se pueden agrupar en tres clases:

Métodos de Sub-muestreo: Como se muestra en la Figura 3 estos métodos explotan la información dinámica mediante el muestreo de la respuesta transitoria

del sensor en diferentes momentos durante la exposición al analito y/o en la fase de recuperación.^{27, 40}

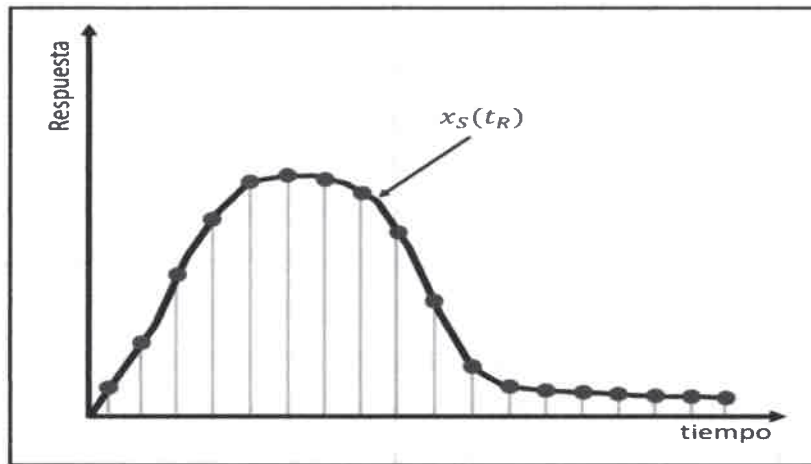


Figura 3: Análisis de transitorios, aproximación por submuestreo.

Métodos de extracción de parámetros: Estos métodos comprimen la respuesta transitoria usando una serie de descriptores, como la velocidad de crecimiento, respuestas máximas o mínimas e integrales parciales o totales de la curva de respuesta (Figura 4).^{37a, 41}

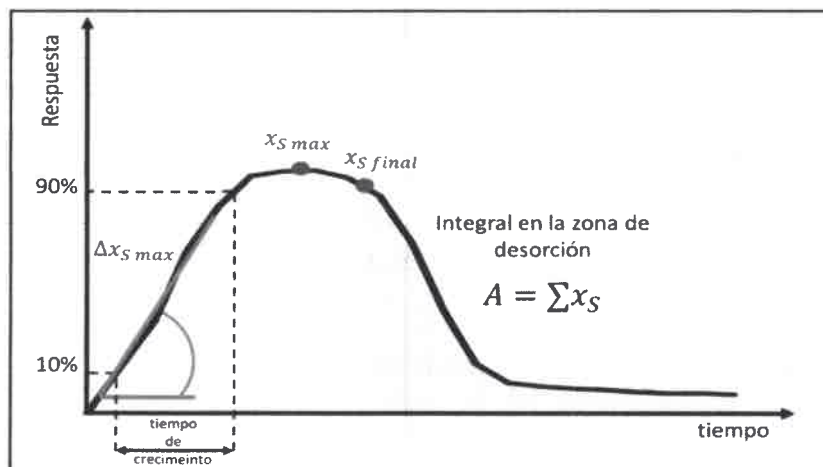


Figura 4: Análisis de transitorios, extracción de parámetros.

Métodos basados en sistema de identificación: Estos métodos ajustan los transitorios de los datos experimentales a un modelo teórico (multiexponencial, autorregresivo) y utilizan los parámetros del modelo como características.^{39, 42}

Los métodos de ajuste exponenciales producen una compresión de la respuesta temporal casi sin pérdidas de información pero estos son computacionalmente intensivos.^{39, 43} Por estas razones, los métodos de submuestreo y de extracción de parámetro se emplean más comúnmente. Por último, el uso de la información temporal genera una gran cantidad de parámetros dinámicos que requieren un número exponencialmente creciente de ejemplos para el entrenamiento del sistema, con el fin de evitar que el sistema de reconocimiento de patrones de un sobre ajuste de los datos. En forma alternativa, se pueden utilizar técnicas de remuestreo (validación cruzada, *bootstrap*) o regularización (descomposición de peso) para controlar la complejidad del modelo.

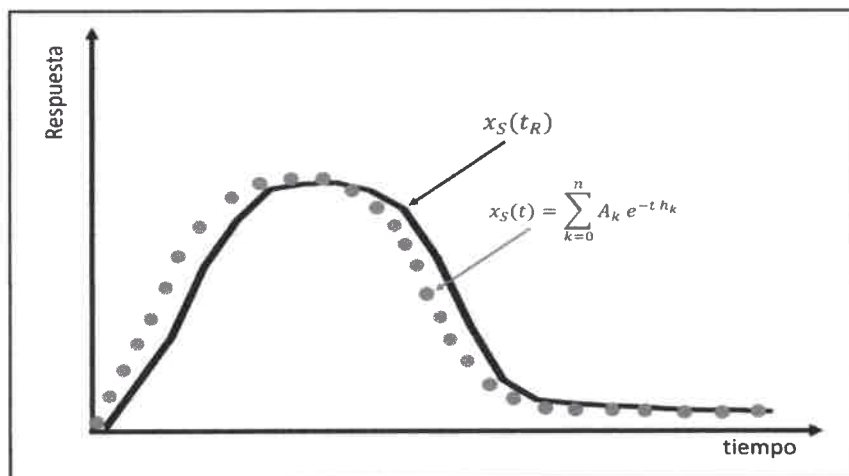


Figura 5: Análisis de transitorios, sistema de identificación.

I.1.7 CLASIFICACIONES DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

Las respuestas generadas por el arreglo de sensores pueden ser procesadas mediante la utilización de una variedad de técnicas. En la Figura 6 se presenta una estructura básica del procesamiento de datos de una nariz electrónica, el

arreglo formado por las señales de salida de los sensores es pre-procesada y normalizada, de manera que, la matriz de respuesta modificada puede ser ingresada en un sistema ARCP. Usualmente estos sistemas se clasifican en paramétricos o no paramétricos y supervisados o no supervisados.

Sistemas paramétricos: Una técnica paramétrica comúnmente conocida como un enfoque estadístico, se basa en la suposición de que la propagación de los datos del sensor puede ser descrita por una función de densidad de probabilidad (FDP). En la mayoría de los casos, se supone que los datos siguen una distribución normal con una media y una varianza constantes. Estas técnicas tratan de encontrar una relación subyacente matemáticamente formulada entre los valores de entrada (vector de respuesta) y sus salidas (descriptores).

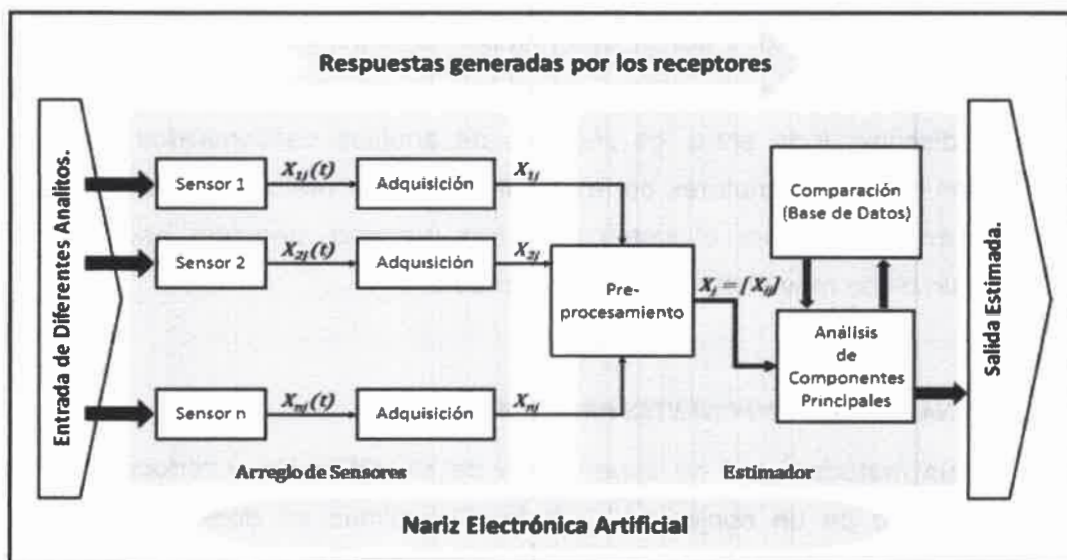


Figura 6: Arquitectura básica de un sistema de procesamiento de datos para una NE.

Sistemas no paramétricos: Los métodos no paramétricos, no suponen una FDP para los datos obtenidos del sensor y por lo tanto se puede aplicar en forma más general. Este enfoque para el análisis de datos multivariados ha llevado a los campos de las redes neuronales artificiales (RNA) y sistemas expertos.⁴⁴

Sistemas supervisados: En un método ARCP de aprendizaje supervisado, un conjunto de analitos conocidos se introducen sistemáticamente a la NE, los cuales son clasificados de acuerdo a descriptores conocidos, generando una base de datos. Luego, en una segunda etapa de identificación, un analito desconocido se comprueba frente a la base de datos, que ahora contiene la relación de aprendizaje y de este modo puede predecir de que analito se trata. Un vector de analitos desconocidos es analizado usando las relaciones de aprendizajes obtenidas a priori de un conjunto de vectores de analitos conocidos, ya utilizados en una calibración inicial, aprendizaje o etapa de entrenamiento. La idea de poner a prueba un método usando vectores de respuestas previamente no clasificadas está bien establecida y a menudo se lo conoce como validación cruzada.^{29b}

Sistemas no supervisados: Para el aprendizaje no supervisado, los métodos de ARCP aprenden a separar las diferentes clases a partir de vectores de respuesta rutinaria, discriminando entre los vectores de analitos desconocidos sin tener información de los descriptores correspondientes. Este método es muy similar a la forma en que trabaja el sistema olfativo humano mediante asociaciones intuitivas sin o con muy poco conocimiento previo.

1.1.8 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP).

ACP es un método lineal no supervisado de simplificación y reducción de la dimensionalidad de un conjunto de datos. Su utilidad es doble, puesto que, además de representar de manera óptima observaciones de un espacio general p -dimensional en un espacio de dimensión reducida,⁴⁵ permite transformar las variables originales en nuevas variables incorreladas. Este método ha sido ampliamente utilizado por varios investigadores para analizar las respuestas de una NE a olores simples y complejos (por ejemplo, alcoholes, cervezas, cafés, etc.),⁴⁶ Es un método estadístico multivariado, basado en la expansión Karhunen-Loève⁴⁷ y utilizado por los modelos de clasificación para producir resultados

cualitativos en NE. El método consiste en la expresión de los vectores de respuesta X_j en términos de combinaciones lineales de vectores ortogonales a lo largo de un nuevo conjunto de ejes de coordenadas, a veces referido como vector de descomposición, por lo tanto, este método ayuda a mostrar los datos multivariados en dos o tres dimensiones. Cada vector ortogonal o componente principal, representa una cierta cantidad de varianza en los datos con un grado decreciente de importancia.

El producto escalar de los vectores ortogonales con los vectores de respuesta da el valor de la p-ésima componente principal.

$$Z_p = a_{1p}X_{1j} + a_{2p}X_{2j} + \dots + a_{ip}X_{ij} + \dots + a_{np}X_{nj} \quad \text{Ec. 4}$$

La varianza de cada componente principal Z_p , se maximiza bajo la restricción de que la suma de los coeficientes de los vectores propios $\alpha_p = (\alpha_{1p}, \dots, \alpha_{jp}, \dots, \alpha_{np})$ sea la unidad, y que los vectores no estén correlacionados. Los valores propios correspondientes indican la cantidad de información que los respectivos componentes principales representan. El vector propio asociado con el valor propio más grande tiene la misma dirección que el primer componente principal. El vector propio asociado con el segundo valor propio más grande determina la dirección de la segunda componente principal. A menudo no hay un alto grado de colinealidad en los datos, por lo que, la mayoría de la información contenida en la matriz original se puede visualizar en un número reducido de componentes principales. ACP es en esencia una técnica de reducción de la dimensionalidad, de manera que un gráfico de dos o tres dimensiones puede describir un problema n-dimensional. Este método puede ser aplicado a conjuntos de datos con alta dimensionalidad, para explorar la naturaleza asociada al problema de clasificación en sensores de gases y determinar la separabilidad lineal de los vectores de respuestas. Sin embargo, si los parámetros de salida del sensor no son lineales, los resultados de ACP no son directos y la interpolación de características puede no ser adecuada. A veces este efecto se conoce como

“artefactos”. ACP es una técnica lineal que trata a todos los sensores por igual, por lo tanto los sensores pueden influir indebidamente en su desempeño.²³

La Figura 7 muestra los resultados de aplicar ACP a una matriz de cuatro sensores de óxidos de estaño cuando se exponen a aromas de plátanos.⁴⁸

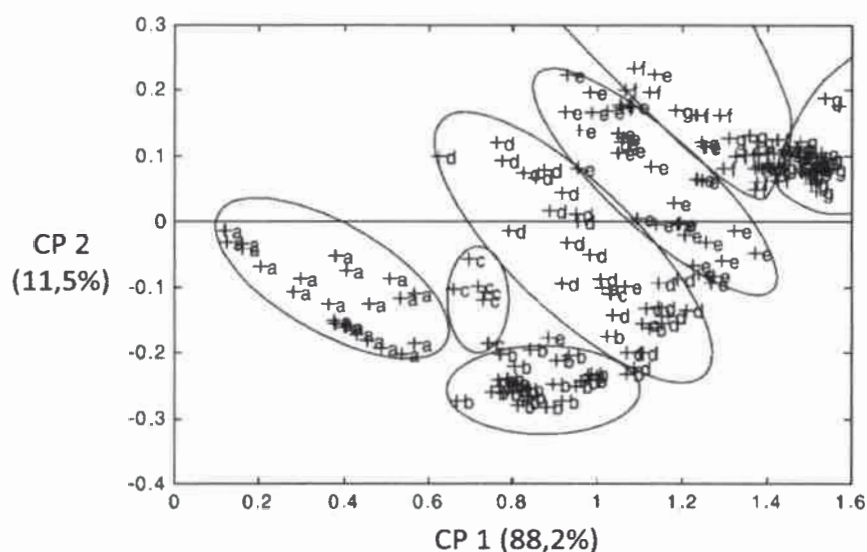


Figura 7: Resultados del análisis ACP de los cuatro sensores de óxido de estaño a aromas a plátanos en proceso de maduración.

Dado que los sensores de óxidos metálicos generalmente responden de manera similar, es decir en forma correlacionada, más del 99% de la varianza se describe típicamente por las dos primeras componentes principales.⁴⁹ Se pueden evidenciar siete categorías, las cuales están asociadas a siete estados de maduración, de izquierda a derecha, los grupos aparecen en orden de madurez creciente. Sin embargo, los grupos no tienen un límite definido (Figura 7), lo cual sugiere que se necesita un método de clasificación no lineal con el fin de obtener un mejor rendimiento en términos de ARCP, en lugar de métodos lineales. La Figura 8 muestra lo bien que funciona esta técnica (ACP) en el análisis de las respuestas obtenidas desde una serie de 32 sensores basado en diferentes

compuestos carbono-polímero. El sistema se utiliza para identificar seis especies de bacterias, comúnmente asociada con infecciones oculares.⁵⁰ La mayor parte de la varianza de los datos se explica considerando únicamente la primera componente principal, lo que implica que las respuestas de los sensores están altamente correlacionadas.

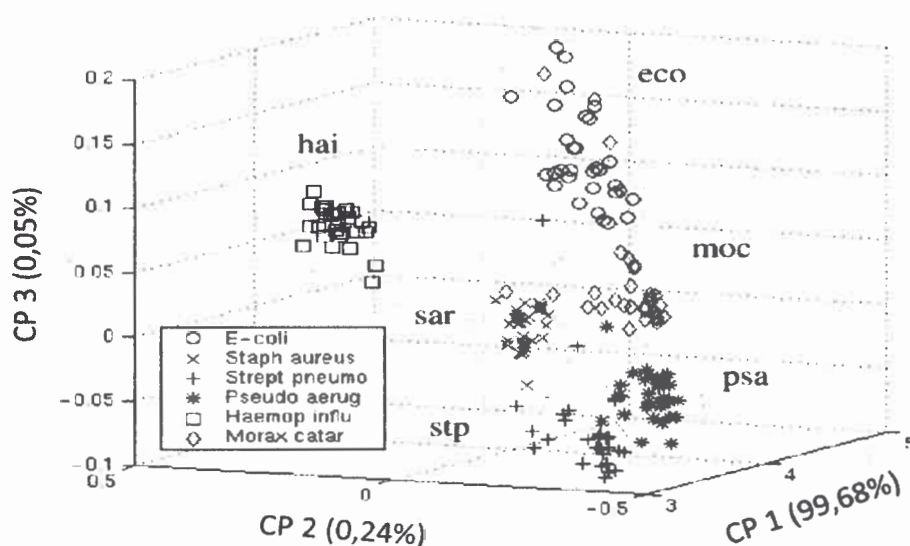


Figura 8: Resultados del análisis ACP de las respuestas generadas por 32 sensores compuestos de carbón-polímero a seis bacterias que causan infecciones oculares.

Como puede verse en la Figura 8, hay seis grupos donde cada uno se asocia con las diferentes especies de bacterias. Aunque ACP es útil como herramienta para evaluar el desempeño de una NE. El análisis de clústeres (AC), es tal vez una herramienta más adecuada, ya que es una técnica sin supervisión que mejora las diferencias entre los vectores de respuesta.

1.2 POLÍMEROS CONDUCTORES.

Los polímeros conductores son moléculas orgánicas conjugadas de alto peso molecular que presentan conductividad eléctrica. Una gran variedad de polímeros conductores se han sintetizado desde el descubrimiento del poliacetileno. Entre los más importantes se encuentran el polipirrol,⁵¹ politiofeno⁵² y polianilina.⁵³ Los polímeros conductores tiene un sistema conjugado, donde los enlaces entre dos átomos de carbono se alternan entre dobles y simples, cada doble enlace contiene un enlace localizado sigma (σ) y un enlace menos localizado pi (π) que es más débil. Sin embargo, la conjugación es una condición necesaria pero no suficiente, para hacer de un polímero un material conductor. Además de la conjugación es necesario un dopante, el cual puede transportar cargas ya sea mediante la creación de huecos o inyectando electrones adicionales en el polímero. Un hueco es un espacio físico donde un electrón podría ubicarse. Cuando un hueco es llenado por un electrón que salta de una posición vecina, se crea un nuevo hueco y así continua el movimiento permitiendo la migración de la carga.

La conductividad de estos materiales, puede alcanzar valores de similares a los metales, pero el mecanismo de conducción es diferente. En los polímeros conductores, la conductividad depende en gran medida del método de polimerización y del dopado.⁵⁴ En un material conductor, el flujo de carga proviene del movimiento de los electrones en el interior del material, los cuales se mueven dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. En la Figura 9 se observa que para un metal, los diferentes niveles energéticos parcialmente completos, se encuentran solapados formando un continuo. Mientras que, para los materiales semiconductores, los diferentes niveles energéticos se encuentran separados, a esta separación se la denomina *band gap*, este salto (*band gap*) está directamente relacionado con la cantidad de energía necesaria para promover un electrón, desde la banda de valencia a la banda de conducción (E_g).⁵⁵

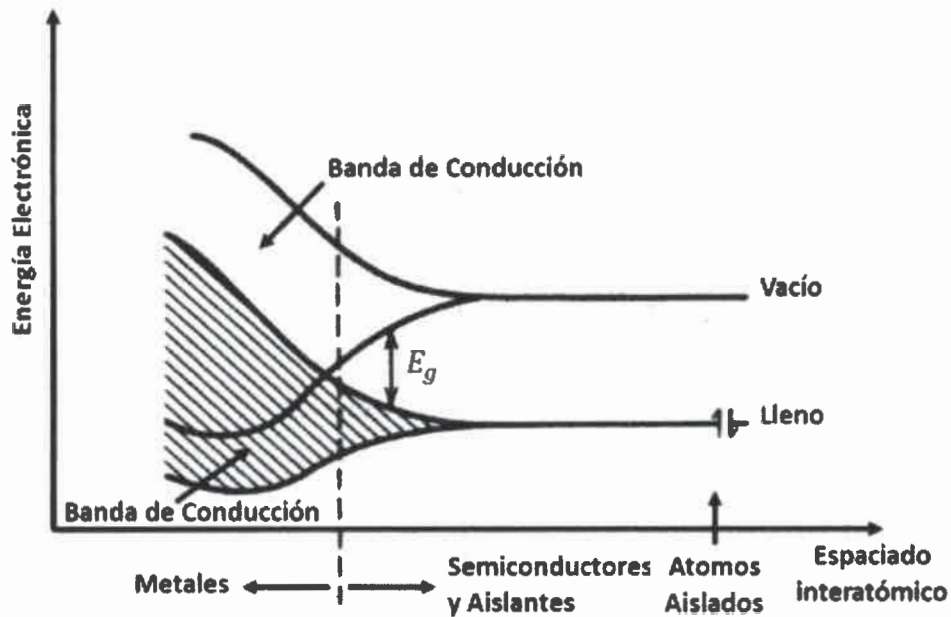


Figura 9: Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos, semiconductores y aislantes.

Como se muestra en la Figura 10, los polímeros no conductores se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. Para estos materiales existe una importante separación entre estas dos bandas de energía, mientras que el caso de los semiconductores el *band gap* es menor. Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes, principalmente, por 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 al material polimérico con carga positiva, en este tipo de materiales el transporte es mediante huecos. Los dopantes tipo n agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga dentro del material polimérico resultará negativa y la conducción de carga se realiza mediante el transporte de electrones.

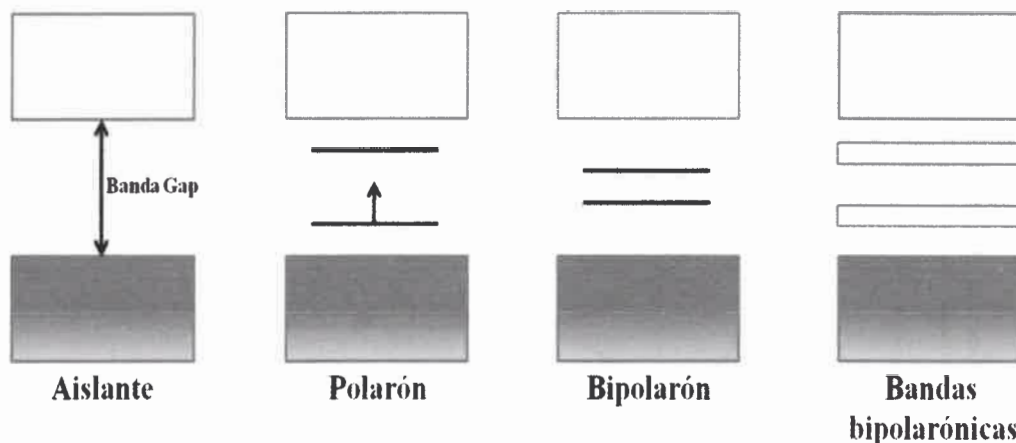


Figura 10: Representación esquemática de la estructura de bandas de un polímero aislante, de un polarón, de un bipolarón y un polímero con bandas bipolarónicas.

En los últimos años, se han propuestos varios mecanismos que explican dicha conductividad.⁵⁶ Como muestra la Figura 10, mediante el proceso de dopaje, se produce una modificación de la carga en el polímero, la cual genera un cambio en la posición de los enlaces atómicos, dichos cambios, dan como resultados la aparición de “islas” de carga, que pueden ser de distintos tipos; solitones,⁵⁷ polarones y bipolarones. Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos no forman solitones, pero sí polarones (radical catiónico) o bipolarones (dirradical catiónico), 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.⁵⁵ Además del gran cambio en la conductividad, la inyección de carga (dopaje) en el polímero conductor, produce varios fenómenos interesantes que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones. El cambio en la estructura electrónica del polímero conductor, produce un cambio en las propiedades ópticas en el rango correspondiente al UV-visible y al infrarrojo cercano (NIR). Estos fenómenos se utilizan en dispositivos electrocrómicos y en sensores ópticos. Por otra parte, la electroluminiscencia de algunos polímeros conductores se utiliza en los diodos

orgánicos emisores de luz (OLEDs), mientras que la fotoluminiscencia se puede utilizar en sensores de fluorescencia. La incorporación de iones conduce a la compensación de las cargas dentro de la estructura polimérica. Esta propiedad se utiliza en las membranas de intercambio iónico y se puede ajustar utilizando diferentes contraiones. Películas poliméricas sintetizadas en presencia de grandes aniones inmóviles poseen propiedades de intercambio catiónico, mientras que el uso de pequeños aniones móviles produce películas con propiedades de intercambio aniónico.

Es sabido que el cambio de volumen, debido a la interacción con distintos contraiones y moléculas, produce cambio en la conductividad. En base a esto, se propone utilizar los polímeros conductores como sensores, dado que la interacción con las diferentes moléculas del solvente, producirá un cambio en el volumen generando una variación en la conductividad del polímero.⁷

El dopado de estos materiales poliméricos, puede ser realizado a través de un proceso electroquímico, donde hay un control exacto del flujo de electrones, de este modo se tiene control de este proceso. El dopado químico, se realiza mediante la interacción del material con un agente químico, aquí no se tiene un control exacto del proceso.

Otro factor determinante en la conductividad de los polímeros, es la necesidad que tiene un electrón de saltar de una cadena a otra, en términos moleculares, se diría que es una transferencia intermolecular. Este tipo de transferencia electrónica es afectada por factores macroscópicos, tal como, las distancias que se establecen entre los diferentes dominios cristalinos del material.

El modelo de desorden inhomogéneo,⁵⁸ representa al polímero dopado como regiones ordenadas (islas cristalinas), interconectadas a través de cadenas poliméricas que atraviesan regiones desordenadas (Figura 11). Las cadenas individuales de polímero son a menudo más largas que las islas cristalinas. El porcentaje "cristalinidad" puede variar desde cero a 50 o 60% para polipirroles y polianilinas, respectivamente. En este modelo, los electrones de conducción

están deslocalizados tridimensionalmente en las regiones de orden cristalino. Para trasladarse entre regiones ordenadas, los electrones de conducción deben propagarse a través de cadenas eléctricamente aislantes, ubicadas en las regiones desordenadas. En estas regiones aislantes, los electrones se encuentran localizados. El grado de localización de esos electrones, depende del nivel de desorden que presenta la red polimérica. (Ej. Los electrones que viajan a lo largo de cadenas estrechamente enrolladas, tienen una localización más corta que los que viajan a través de cadenas débilmente enrolladas o relativamente rectas). La conductividad de las regiones desordenadas aumenta al aumentar la temperatura.

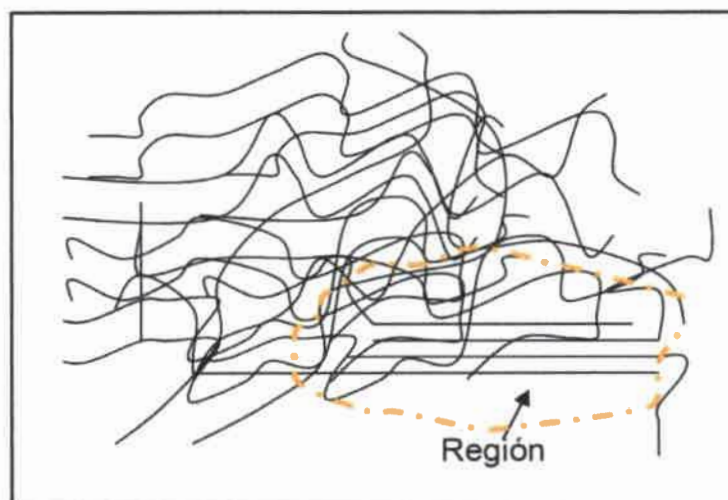


Figura 11: Modelo de islas cristalinas.

1.2.1 POLIANILINA (PANI).

Durante las últimas dos décadas, la síntesis y caracterización de polímeros electroactivos, se ha transformado en un área importante dentro de la ciencia de polímeros y materiales.⁵⁹ Entre todos estos polímeros, el polímero de anilina, ha atraído un interés particular debido a que es muy estable frente a las condiciones del ambiente, es posible controlar su conductividad⁶⁰ y posee interesantes

propiedades ópticas⁶¹ y redox asociadas con la cadena nitrogenada.^{54, 62} La PANI también exhibe cristalinidad y procesabilidad en solución inducida por contraiones. Más aún, las propiedades eléctricas de la PANI pueden ser sustancialmente mejoradas a través de un dopado secundario. La procesabilidad, junto con la presencia de cierto número de estados redox intrínsecos, ha provocado que este polímero posea una innumerable cantidad de potenciales aplicaciones. Los estados redox intrínsecos de la PANI pueden variar, desde una forma totalmente oxidada (pernigranilina), a una estructura totalmente reducida (leucoesmeraldina). También se la puede encontrar como esmeraldina, cuando su estructura está 50% oxidada y 50% reducida. Se denomina nigranilina cuando el polímero posee el 75% de su estructura oxidada.⁶³ La Figura 12 muestra la representación de un octámero de anilina con sus diferentes estados redox intrínsecos.

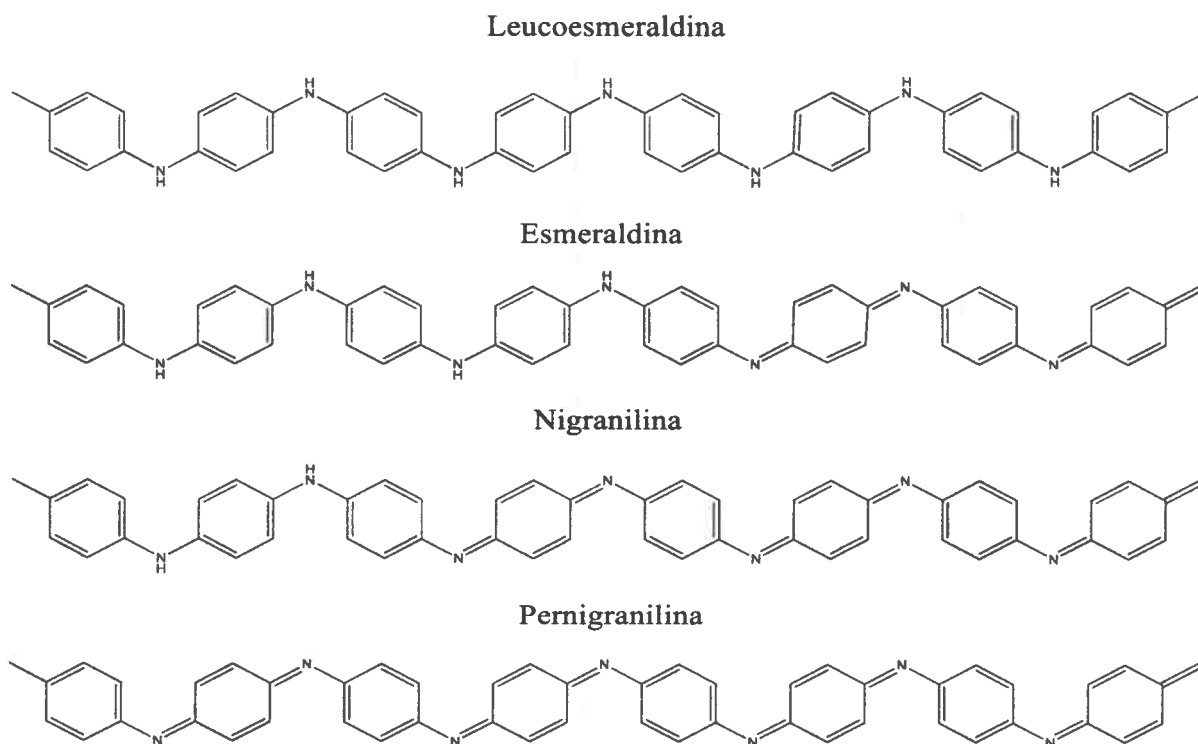


Figura 12: Estados redox de la PANI.

1.2.1.1 SÍNTESIS DE PANI.

El mecanismo de síntesis corresponde a una policondensación que ocurre por pasos. El primer paso corresponde a la oxidación del monómero con la obtención del catión radical, mediante la transferencia de electrones desde el nivel de energía 2s del átomo de nitrógeno de la anilina (Figura 13).

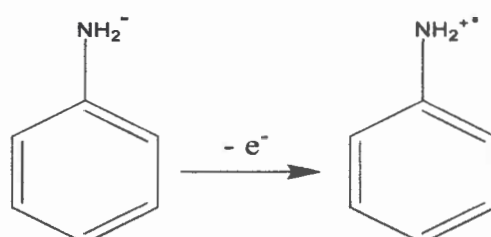


Figura 13: Formación del catión radical

Este catión radical de la anilina tiene tres estructuras de resonancia, las cuales pueden observarse en la Figura 14. Entre estas tres estructuras de resonancia, la estructura 2 es la forma más reactiva que presenta el catión radical, por una parte, debido al efecto inductivo que posee el grupo amino, y por otro lado, el ataque en la posición para se ve menos impedida estéricamente que las posiciones orto y meta.

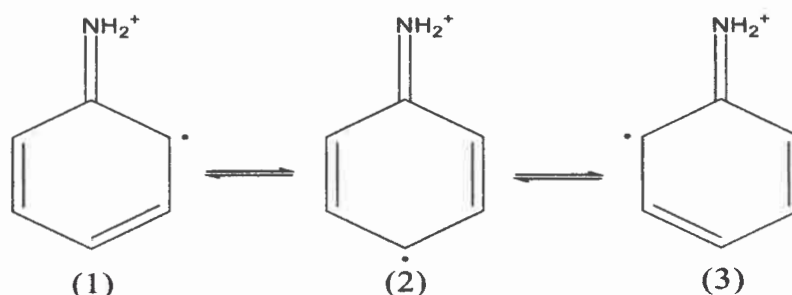


Figura 14: Estructura de resonancia del catión radical.

El siguiente paso (Figura 15) es la reacción entre el catión radical y la estructura de resonancia (2), la llamada reacción "cabeza a cola" es favorecida en medio ácido y corresponde a la formación de un dímero.⁶⁴ A continuación, el dímero se oxida para formar un nuevo radical catiónico. El catión radical formado puede reaccionar ya sea con el catión radical del monómero o con el catión radical del dímero para formar, respectivamente, un trímero o un tetrámero. Luego de acuerdo con el mecanismo propuesto anteriormente, los diferentes oligómeros se van oxidando y reaccionando entre sí hasta formar el polímero.

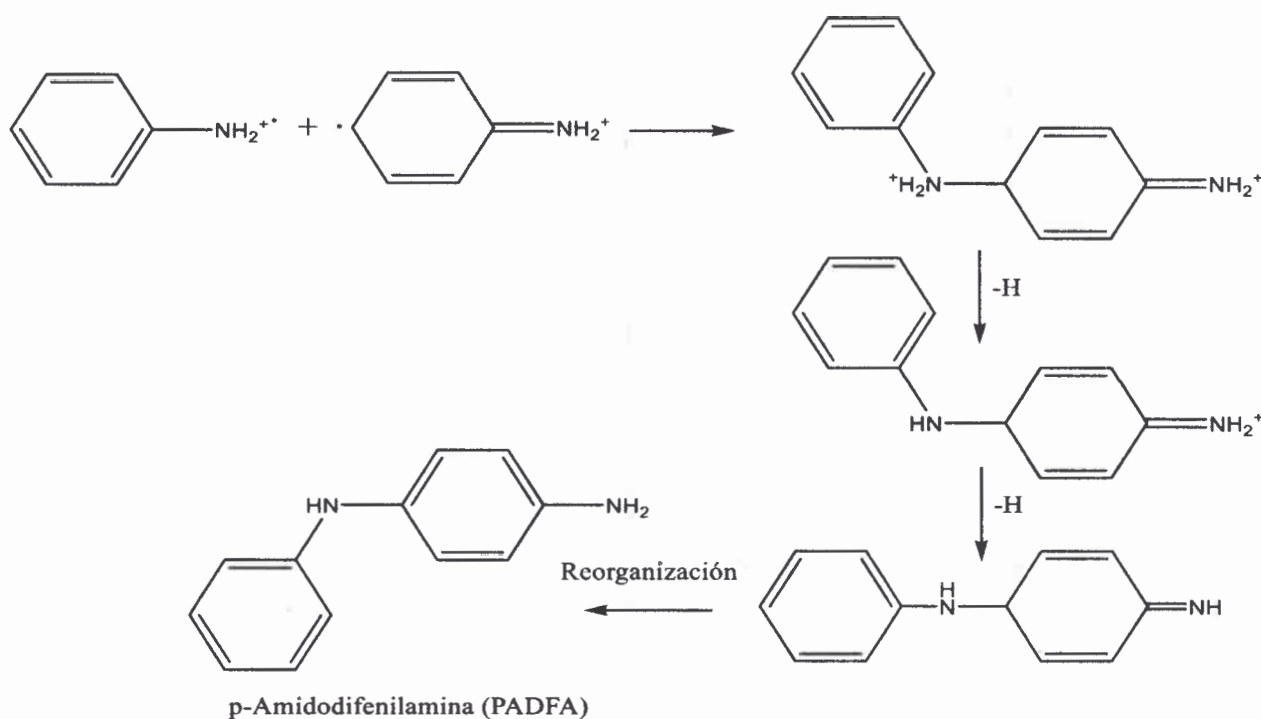


Figura 15: Formación del dímero.

La síntesis química consiste en una polimerización oxidativa que utiliza agentes oxidantes, tales como el persulfato de amonio, el tricloruro férrico, el dicromato de potasio o el peróxido de hidrógeno, etc. Una variable investigada es la cantidad de oxidante utilizada. Hand y Nelson utilizaron exceso de oxidante en relación a

la cantidad estequiométrica.⁶⁵ MacDiarmid y Epstein⁶⁶ emplearon cantidades estequiométricas, mientras que Genies y colaboradores⁶⁷ usaron cantidades menores a la estequiométrica. Está comprobado que el uso de grandes cantidades de oxidante produce la degradación del polímero.⁶⁸ La mayoría de estas polimerizaciones se han realizado en medio ácido, particularmente en ácido sulfúrico ($0 \leq \text{pH} \leq 2$) o en ácido clorhídrico ($\text{pH} = 1$). Genies y Col. investigaron la polimerización en una mezcla eutéctica de ácido fluorhídrico y amoníaco para la que seguramente se alcanzan valores de pH negativo. También se han reportado polimerizaciones en medios tanto neutro como básico y la síntesis de PANI en medio no acuoso usando acetonitrilo como solvente. La concentración de monómero utilizada es variable y abarca un intervalo entre 0.01 y 1 M. Otro factor importante en las propiedades del polímero es la temperatura inicial de polimerización. Por ejemplo, el peso molecular medio-peso (Mw) del polímero es inversamente proporcional a la temperatura de síntesis. La gran mayoría de los trabajos entre los que destacan los citados anteriormente se realizan a 0°C . Pero también se conocen polimerizaciones a temperatura ambiente.⁶⁹

1.2.2 POLIPIRROL (PPY).

El PPy al igual que la PANI, ha sido considerado como un material clave para muchas aplicaciones, tales como sensores de gases,⁷⁰ dispositivos electrocrómicos y electrónicos,⁷¹ actuadores,⁷² membranas,⁷³ supercapacitores,⁷⁴ baterías, etc.⁷⁵

Por otra parte, los polímeros conductores basados en polipirroles han sido ampliamente investigados para aplicaciones biológicas,⁷⁶ como lo son los biosensores,⁷⁷ liberación controlada de drogas,⁷⁸ ingeniería de tejidos,⁷⁹ entre otras. La mayor ventaja, sobre otros polímeros conductores como las polianilinas, es que poseen electroactividad en soluciones de pH neutro.

El PPy está formado por anillos heterocíclicos y posee un extenso sistema conjugado (π), que le proporciona al mismo, estabilidad química y conductividad eléctrica. Sin embargo, al igual que los demás polímeros conductores, la conjugación no es suficiente para ser un material conductor. Para tener conductividad se requiere transportar cargas ya sea mediante la inyección de electrones adicionales o por la creación de huecos, esto se logra mediante el dopaje.⁸⁰ La conductividad del PPy neutro cambia significativamente, de un estado aislante a uno metálico cuando éste es dopado. Esta característica es apreciable para aplicaciones en las que la conductividad eléctrica de un material debe ser controlada.

El nivel de dopado en la cadena, cambia la estructura electrónica de PPy.⁸¹ El polímero neutro presenta una estructura bencenoide como se muestra en la Figura 16a, el cual es aislante y su diagrama de energía propuesto se observa en la Figura 17a, el *band gap* del PPy neutro es de 3,16 eV, el cual, es demasiado amplio para que a temperatura ambiente, los electrones puedan transferirse desde la banda de valencia a la banda de conducción. Sin embargo, la cadena es dopada durante la polimerización.⁸² Los contraiones en el medio de reacción se incorporan a las cadenas crecientes del PPy, para mantener la neutralidad eléctrica del sistema polimérico. Después de la extracción de una carga negativa del estado neutro, por el dopado, ocurre una deformación local en la cadena polimérica, mostrando una estructura quinoide (Figura 16b), que se ve favorecida energéticamente. En combinación con la estructura quinoide, la carga positiva y el espín desapareado, hacen referencia a la formación de un polarón (Figura 17b). La formación de un polarón induce dos nuevos estados intermedios (enlazante y antienlazante) dentro de la banda prohibida (*band gap*), mientras que el electrón desapareado ocupa un estado enlazante (de baja energía), por lo tanto el espín del polarón es de $\frac{1}{2}$.

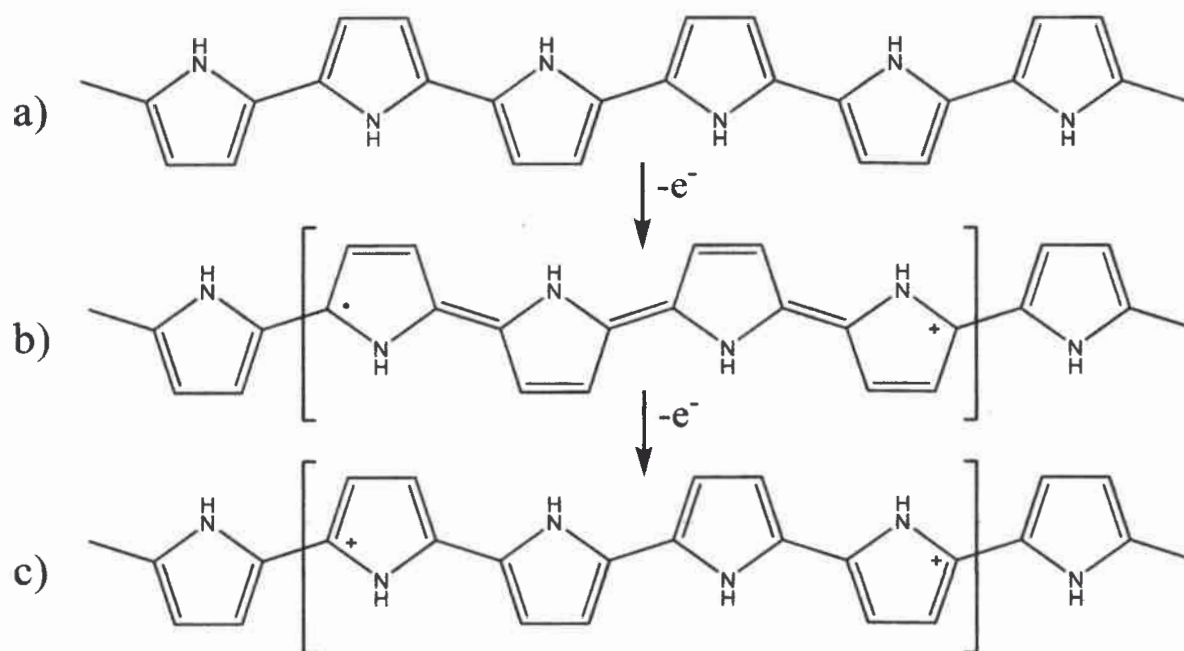


Figura 16: Estructura electrónica de a) PPy neutro, b) polarón y c) bipolarón.

La oxidación continua hace que otro electrón tenga que ser removido de la cadena polimérica (que ya contiene un polarón), obteniéndose la formación de un bipolarón, Figura 16c,⁸⁰ el cual es energéticamente más favorable que dos polarones. Un bipolarón se extiende sobre cuatro anillos de pirrol. El estado de menor energía del bipolarón está vacío, por lo que las especies tienen un espín cero (Figura 17c). Al aumentar el grado de oxidación, los estados de energía se superponen, resultando en la formación de estructuras de bandas intermedias (Figura 17d). El diagrama de energía que se muestra en la Figura 17d corresponde a un estado dopado aproximadamente del 33%, el cual es cercano al valor máximo encontrado en la oxidación electroquímica del PPy. Los valores típicos de los niveles de dopado están en el rango de 20 a 40%.

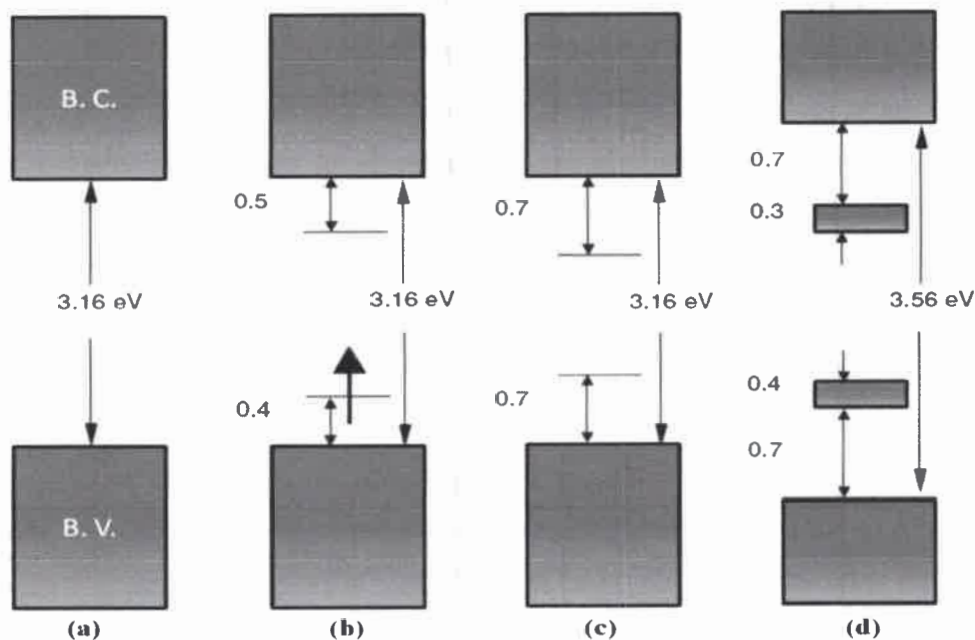


Figura 17: Diagramas de energía electrónica para a) PPy neutro, b) polarón, c) bipolarón y d) PPy totalmente dopado.

El PPy se puede sintetizar fácilmente ya sea por oxidación química o electroquímica del monómero, "pirrol".⁸³ Sin embargo, como sucede con la mayoría de los polímeros conductores, el PPy sintetizado tanto química como electroquímicamente, es conocido por ser insoluble e infusible, debido a las fuertes interacciones inter e intramoleculares, lo que restringe su procesamiento y aplicaciones en otros campos.⁸⁴

1.2.2.1 SÍNTESIS DE PPy.

El mecanismo de polimerización ampliamente aceptado, es el acoplamiento entre radicales catiónicos.⁸⁵

La Figura 18 muestra los diferentes pasos de síntesis, iniciación, oxidación de una unidad monomérica (pirrol),⁸⁶ producción un catión radical, acoplamiento de

dos radicales catiónicos y la deprotonación produce un bpirrol.⁸⁷ El bpirrol se oxida nuevamente y se une con otro segmento oxidado.

En la etapa de propagación, la reoxidación, el acoplamiento y la deprotonación continúan para formar oligómeros y finalmente el polímero. Debido a que, el potencial redox del monómero es mayor que el correspondiente a las especies oligoméricas o al polímero, la unión entre, un oligómero o una cadena polimérica, se ve favorecida.⁸²

Una vez formado el polímero, ocurre la precipitación del mismo, a causa de su insolubilidad.

El paso de terminación, no está completamente elucidado pero se presume que involucra un ataque nucleofílico sobre la cadena del polímero.⁸⁸ Como resultante de la polimerización se obtiene un polvo negro insoluble (PPy).

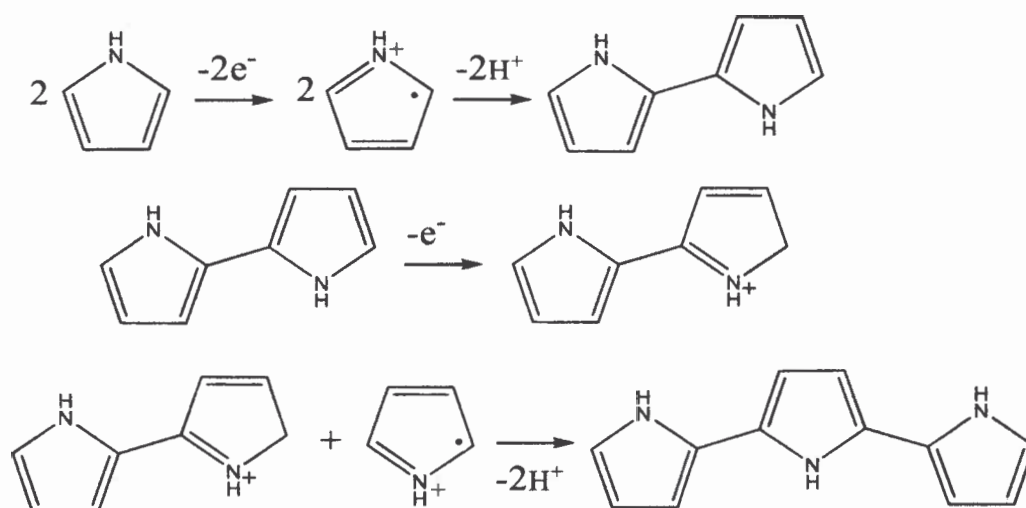


Figura 18: Mecanismo de polimerización del pirrol.

En el método de oxidación química, un agente oxidante como el cloruro férrico, dióxido de plomo, quinonas o persulfatos,⁸⁹ se añade a una solución de monómero disuelto en un solvente adecuado, la reacción da como resultado un

polímero dopado. En general, la conductividad eléctrica del PPy preparado químicamente es inferior a la conductividad de las películas electropolimerizadas.⁹⁰ Sin embargo, la oxidación química es el método adecuado para la producción masiva del polímero, ya que, este método de síntesis es más adecuado para controlar el peso molecular y las características estructurales del material polimérico.

Las propiedades como la conductividad eléctrica, la estabilidad y la morfología del PPy sintetizado, dependen fuertemente de las condiciones de reacción, tales como, tipo y concentración de oxidante, agente dopante, temperatura, tiempo de reacción, estequiometría y solvente utilizado.⁹¹

I.3 POLÍMEROS CONDUCTORES COMO SENSORES,

I.3.1 POLÍMEROS CONDUCTORES SENSIBLES AL PH.

Algunos polímeros conductores poseen grupos ácidos o básicos los cuales pueden ser protonados o deprotonados; a esta familia pertenecen polianilina, polipirrol, policarbazol y poliazinas etc. La deprotonación de estos polímeros resulta en una disminución de los portadores de carga a lo largo de sus cadenas, acompañada de cambios tanto en las propiedades eléctricas como ópticas.⁹² Estos cambios conducen a la modificación de las propiedades redox del polímero, este efecto es muy fuerte para la PANI,⁹³ no así en PPy. La protonación mejora la conductividad del PPy, mientras que la deprotonación da lugar a una conductividad menor.⁹⁴

Debido a los diferentes estados redox y equilibrios ácido-base que presenta la PANI, puede ser utilizada como material sensible en dispositivos para la medición de pH. Acorde a las propiedades del polímero, los dispositivos de medición pueden basar su mediada en métodos potenciométricos, conductimétricos u ópticos.⁹⁵

1.3.2 POLÍMEROS CONDUCTORES CON AFINIDAD A IONES INORGÁNICOS.

Existen polímeros conductores que poseen afinidad intrínseca a iones metálicos.⁹⁶ El polycarbazol tiene una respuesta selectiva a Cu^{+2} .⁹⁷ La formación de complejos entre iones Cu^{+2} y polycarbazol aumenta la conductividad de este polímero. Se sugirió que la formación de este complejo cambia la conformación del polímero desde un estado enrollado compacto a un estado enrollado expandido de mayor conductividad.⁹⁸ Películas de poli-3-octiltiofeno (P3OTH) muestran una respuesta selectiva reversible frente a iones Ag^+ . Como las mediciones de UV-visible muestran que el P3OTH no es oxidado por los iones Ag^+ , se supone que los iones interactúan con los átomos de azufre y dobles enlaces pertenecientes a la estructura del polímero.⁹⁶

La introducción de ligandos genera una modificación en la sensibilidad a iones, tales modificaciones pueden realizarse por la adición de un monómero adecuado en la cadena polimérica, por el uso de un contraión con determinados ligandos como calcio, negro de eriocromo T, Kalces y ATP que genera membranas selectivas a iones Ca^{+2} y Mg^{+2} . Otra forma de generar sensibilidad a iones metálicos es por la introducción de ionóforos dentro de la matriz polimérica. Con estos tipos de polímeros modificados se puede sensar a un gran número de iones metálicos (Li^+ , Na^+ , Cu^{+2} , Co^{+2} , Hg^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , etc.)

1.3.3 POLÍMEROS CONDUCTORES CON AFINIDAD A MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

La sensibilidad a moléculas orgánicas de los polímeros conductores se fundamenta por una afinidad intrínseca de la estructura polimérica. Esta afinidad puede mejorarse por la incorporación de grupos funcionales o por la inmovilización de receptores biológicos⁹⁹ (ácidos nucleicos, anticuerpos, enzimas) sobre la estructura polimérica. En este último caso, el polímero es utilizado como transductor, la enzima degrada el sustrato generando cambios ya sea en los estados redox del polímero o el pH del medio el cual es registrado por el polímero. Un ejemplo es la inmovilización de ureasa sobre PANI, esta enzima

cataliza la hidrólisis de la urea generando NH_3 .¹⁰⁰ Este produce un aumento del pH y un consecuente cambio en la estructura electrónica del polímero, pasando de un color verde (estado protonado) a un color azul (estado no protonado), este cambio de estructura puede ser visualizado mediante espectroscopia UV-visible.¹⁰⁰

1.3.4 POLÍMEROS CONDUCTORES CON AFINIDAD A GASES.

Otra de las aplicaciones de los polímeros conductores es la detección de gases, en estos sistemas el gas puede interactuar mediante reacción química o mediante una adsorción física.

La reacción química lleva a cambios en el nivel de dopado del polímero, alterando las propiedades físicas tales como resistencia, conductividad o absorción óptica. Los aceptores de electrones como O_2 , O_3 , NO_2 , I_2 , SO_2 son capaces de oxidar parcialmente el polímero, en este proceso el nivel de dopado aumenta. Un ejemplo es la oxidación de PPy mediante SO_2 donde los portadores de carga aumentan por ende el polímero pierde resistencia.¹⁰¹

Los donores de electrones como H_2S ,¹⁰² NH_3 y N_2H_4 reducen al polímero generando un dedopado. La conductividad disminuye y el polímero tiene más resistencia eléctrica.¹⁰³

Las interacciones físicas entre diferentes vapores de solventes orgánicos (cloroformo, acetona, alcoholes alifáticos, benceno, tolueno, etc.) y distintos polímeros conductores pueden generar un cambio en las propiedades ópticas y estructurales de estos últimos. La resistencia eléctrica de polímeros como la PANI, el PPy en general aumenta debido a la adsorción de vapores orgánicos (acetona, etanol, acetonitrilo, tolueno y hexano), este fenómeno se atribuye tanto a un hinchamiento del polímero que lleva a una mayor separación entre las cadenas poliméricas^{104,105} como así también por la modificación de la constante dieléctrica del polímero. En el caso específico de la interacción de metanol

gaseoso con esmeraldina sal (polímero conductor) el número de portadores de carga aumenta a través de puentes de hidrógeno entre el metanol y los grupos aminos del polímero. Por el contrario, cuando el polímero se encuentra como esmeraldina base la interacción con metanol produce una torsión en las cadenas poliméricas generando una menor movilidad de los portadores de carga y un aumento en la resistencia.¹⁰⁶

I.4 QUÍMICA COMBINATORIA.

I.4.1 INTRODUCCIÓN.

El nombre de química combinatoria, se aplica al conjunto de procedimientos que permiten sintetizar rápida, eficiente y simultáneamente una gran cantidad de compuestos orgánicos diferentes entre sí, llamados colecciones o bibliotecas.¹⁰⁷ Más que una nueva técnica, la química combinatoria es una manera novedosa de utilizar procedimientos ya conocidos. A diferencia de los métodos tradicionales de síntesis química, que dan lugar a un único producto, la química combinatoria genera deliberadamente una gran cantidad de sustancias, para luego determinar si alguna de ellas tiene propiedades deseadas, que indiquen una potencial utilidad que justifique su posterior estudio para examinar su capacidad de servir de base para el desarrollo de un producto.

Idealmente los productos de todas las combinaciones posibles de una dada cantidad de reactivos, llamados bloques de construcción, serán obtenidos conjuntamente (Figura 19). La colección de estos compuestos sintetizados se denomina "librería combinatoria".¹⁰⁸ Luego se busca en la biblioteca la propiedad en cuestión y se identifican los compuestos activos.

El tamaño de las bibliotecas generadas mediante esta técnica combinatoria se extiende desde algunos pocos compuestos hasta cientos de miles.

En una síntesis multipasos, el número total de los compuestos sintetizados está determinado por el número de bloques de construcción y el número de pasos de

reacción, en los cuales un nuevo bloque de construcción es incorporado. El número total de compuestos sintetizados (N) es dado por la ecuación $N = b * x$, donde b es el número de bloques de construcción y x es el número de pasos de la reacción. Si el número de bloques de construcción para cada paso de reacción varía, entonces $N = a * b * c$, por lo que se puede obtener rápidamente una biblioteca con gran cantidad de compuestos a partir de pocos reactivos.

Dependiendo de la estrategia sintética usada, la biblioteca combinatoria comprende mezclas de compuestos o sustancias individuales. También puede incluir compuestos en solución o unidos a una fase sólida.¹⁰⁹

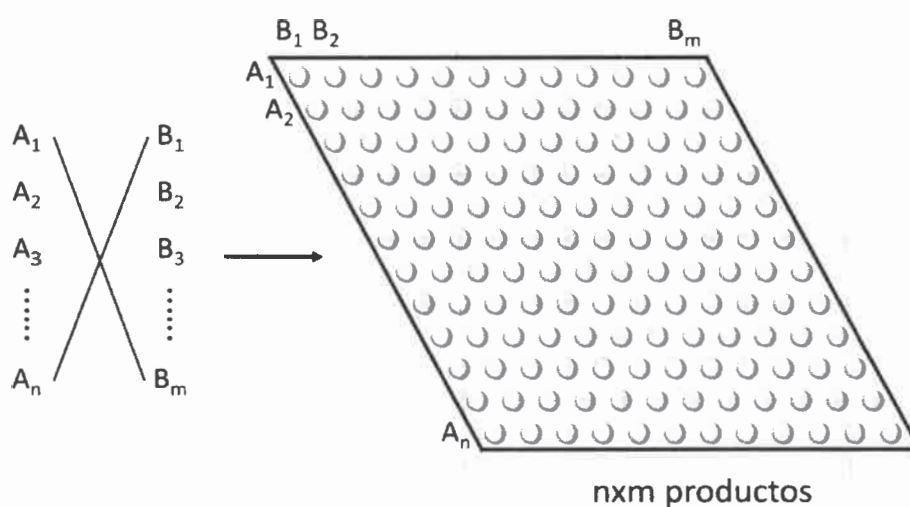


Figura 19: Esquema general de la síntesis combinatoria.

Si bien las técnicas de química combinatoria, han tenido un alto impacto en las áreas relacionadas a los péptidos y nuevos medicamentos, los avances logrados en tan poco tiempo han provocado que la metodología se expanda a la investigación de nuevos materiales, por ejemplo librerías de compuestos inorgánicos y catalizadores, abarcando actualmente la ciencia de superconductores, sensores, polímeros,¹¹⁰ etc.

El desarrollo de la química combinatoria ha generado una amplia variedad de nuevos conceptos y terminología propia. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) convocó a varios científicos de diversas áreas para definir la terminología que unifique conceptos para esta nueva rama de la química.¹¹¹

En particular, la química combinatoria se puede definir como una diversidad de técnicas químicas que permite producir librerías de compuestos, de tal forma que sea posible realizar:

Una búsqueda rápida con alta eficiencia, Exploración Rápida de Alta Eficiencia (*HTS*) de un compuesto cuya actividad se destaque (*Líder*) en relación con los otros miembros de la librería.

Una elución estructural rápida (*Deconvolución*).

Un conocimiento acelerado de las relaciones estructura-actividad (*SAR*).

La posibilidad de automatización del proceso de síntesis.¹⁰⁷

Sin embargo esta técnica posee ciertas limitaciones:

Las síntesis a llevar a cabo deben ser altamente eficientes, se debe tener en cuenta que si bien se trabaja con familias de compuestos relacionados estructuralmente sus reactividades son diferentes;

Debe tenerse en cuenta la diversidad química. De nada sirve realizar una librería de compuestos en los cuales los miembros de la familia sintetizada difieran muy poco entre sí;

Se debe encontrar un método de búsqueda rápida y eficiente de las propiedades importantes (*HTS*), debido a que si se sintetiza una gran librería y no existe un método con las características antes nombradas este paso lentificaría e imposibilitaría la aplicación de esta técnica;

Debe tenerse en cuenta que realizar una síntesis múltiple en paralelo no siempre es posible.

La química combinatoria en la pasada década, ha impulsado una revolución en la industria electrónica y sobre las tecnologías aplicadas a las comunicaciones. La ciencia de los materiales, ha utilizado esta técnica para el descubrimiento de nuevos materiales, con aplicaciones en componentes ópticos, electrónicos, magnéticos y optoelectrónicos.¹¹²

I.4.2 BIBLIOTECAS COMBINATORIAS: MÉTODOS DE SÍNTESIS.

Mientras que la química convencional produce un compuesto único y bien caracterizado, la química combinatoria produce deliberada y simultáneamente una gran cantidad de compuestos, que luego trata de identificar cuál de estos productos tiene propiedades potencialmente útiles para una determinada aplicación. Esta metodología intenta acelerar el proceso de descubrimiento de un compuesto líder y también su optimización. La química combinatoria se basa en un principio simple y revolucionario a la vez, a diferencia del método tradicional de unir los compuestos de partida A y B para formar un producto AB, esta metodología toma una serie de compuestos diferentes $A_1 \dots A_n$, pero relacionados entre sí y los hace reaccionar con otro grupo de compuestos $B_1 \dots B_n$, para generar una librería combinatoria, (Figura 20).

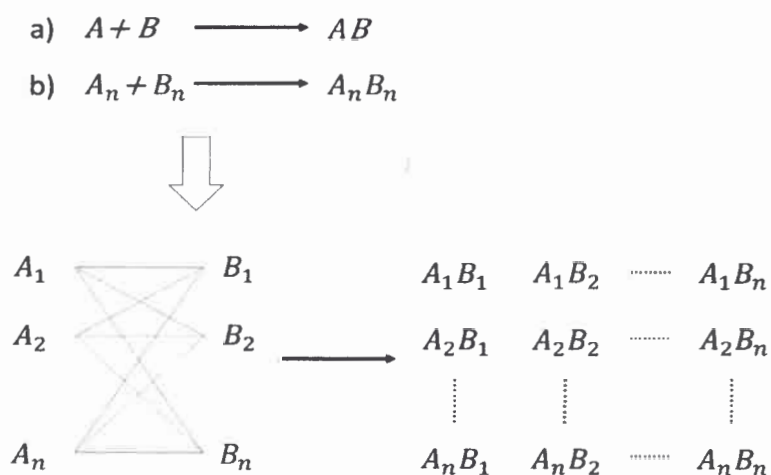


Figura 20: Esquema de síntesis a) química tradicional y b) química combinatoria.

Sin embargo cabe aclarar que en algunos casos es posible encontrarse con incompatibilidades funcionales, lo cual limita la metodología. Una de las condiciones más importantes a tener en cuenta al aplicar esta técnica, es que la reacción debe tener un alto grado de eficiencia. La síntesis combinatoria se puede llevar a cabo tanto en solución como en fase sólida. Cabe destacar que la obtención de librerías combinatoria, principalmente es a través de reacciones en las que el material de partida a transformar se encuentra unido a un soporte sólido polimérico inerte e insoluble.

1.4.3 SÍNTESIS EN FASE SÓLIDA.

La química combinatoria realizada sobre soporte sólido se basa en el hecho de que la molécula en construcción se une al soporte polimérico a través de un espaciador (*linker*) (Figura 21). Este espaciador es una molécula que mantiene unidos el soporte sólido y el grupo funcional mediante un enlace covalente. Una condición necesaria es que tanto el soporte como el espaciador deben ser estables en las condiciones de reacción.¹¹³

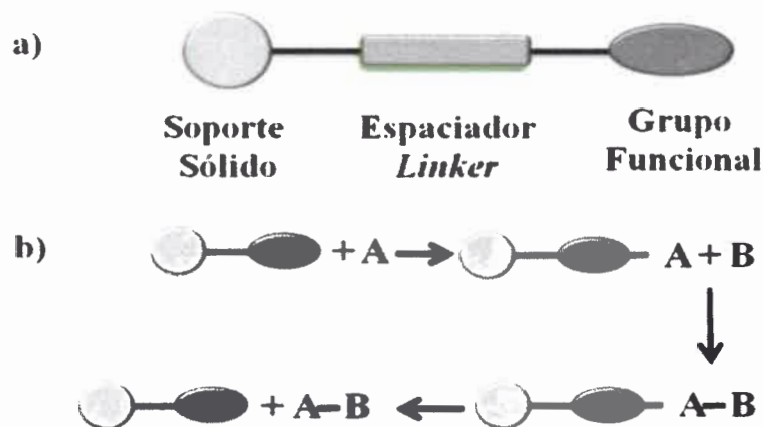


Figura 21. Química en fase sólida, a) soporte sólido y b) esquema de la síntesis en fase sólida.

Se define como soporte sólido a la matriz polimérica insoluble, aunque también se han utilizado polímeros solubles. Los más utilizados son copolímeros de poliestireno, divinilbenceno y polietilenglicol. Los espaciadores son moléculas bifuncionales, que contienen en cada extremo dos grupos funcionales diferentes, que se une al soporte sólido y en el otro que se utiliza para llevar a cabo las transformaciones sintéticas.¹¹⁴ Las condiciones que debe cumplir un *linker* son: i) Las uniones al soporte sólido y a la molécula inicial (reactivo) deben ser estables a todas las condiciones de reacción y ii) La unión a la molécula sintetizada debe romperse en condiciones suaves, para no afectar la molécula final ni la unión al soporte sólido. El grupo funcional, puede tener las características de un grupo protector o de un reactivo.

La inmovilización del grupo funcional a un soporte sólido permite una simple separación y purificación de productos. Utilizando este método el exceso de reactivos y productos secundarios no deseados se pueden eliminar fácilmente por filtración y lavados con el solvente adecuado. Debido a su simplicidad, este proceso se puede automatizar fácilmente.

Otra ventaja adicional de la síntesis en fase sólida es que es posible utilizar exceso de reactivos para lograr una reacción completa o desplazar el equilibrio hacia los productos y así obtener mejores rendimientos. En algunos casos permite aplicar alguna técnica espectroscópica, tal como espectroscopia infrarroja, ultravioleta visible, de masa. También se puede aplicar microscopía de fuerza atómica (AFM) o de barrido electrónico (SEM),¹¹⁵ de forma de poder estudiar la estructura, topografía o propiedades del compuesto sintetizado.

Por otro lado, la síntesis combinatoria en fase sólida presenta algunos inconvenientes, por ejemplo la resina que se utiliza generalmente es afectada por el tipo de reacción. Cada paso de la reacción tiene que ser cuidadosamente planificado y, a menudo algunas reacciones no pueden realizarse porque afectan la química de la resina. Además, la selección del solvente puede estar restringido, las perlas de resina de poliestireno, polietileno o polipropileno en

general son insolubles, pero a temperaturas elevadas se disuelven en muchos solventes.¹¹⁶ Por lo tanto, el desarrollo de una metodología adecuada para la síntesis de grandes librerías puede llevar un tiempo prolongado.

1.4.4 SÍNTESIS EN PARALELO.

Las bibliotecas combinatorias pueden prepararse por síntesis en paralelo, en donde los compuestos se sintetizan simultáneamente, empleando reactores dispuestos en un arreglo espacialmente separados, respondiendo a la filosofía tradicional “un recipiente un compuesto” (Figura 22).

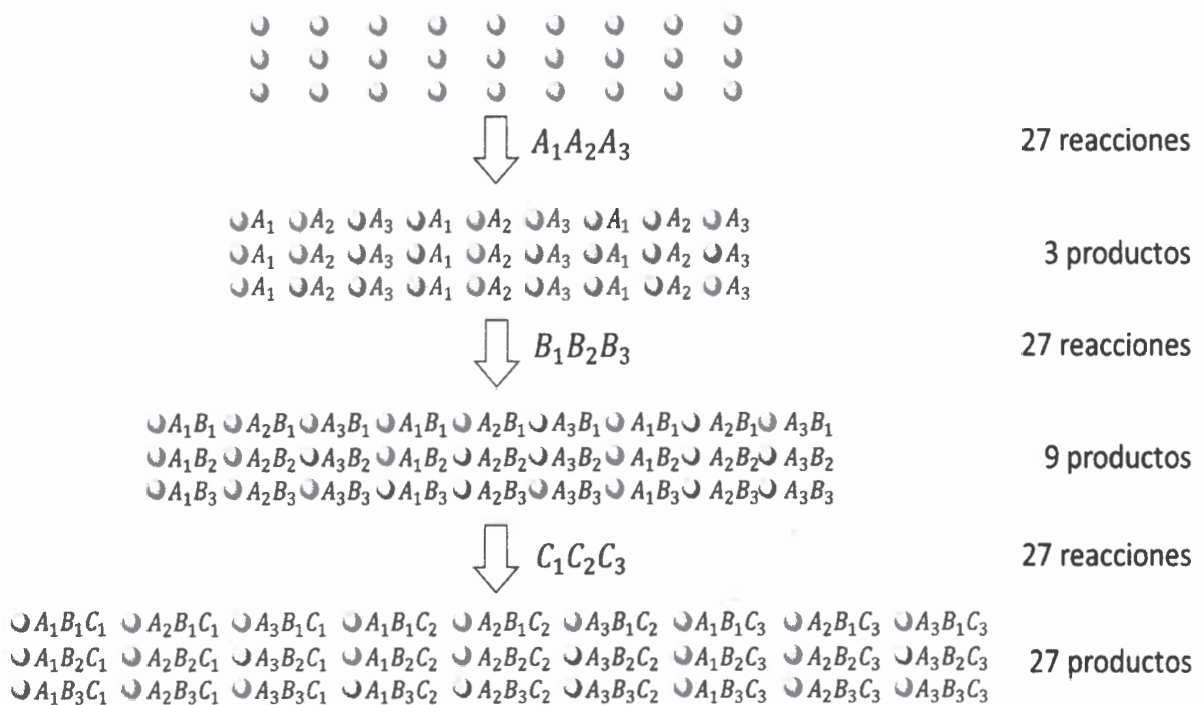


Figura 22: Síntesis en paralelo. Los círculos representan las perlas; A, B y C Son los diferentes grupos de bloques de construcción.

En este ejemplo, al usar tres bloques de construcción en cada paso de acoplamiento, luego de tres etapas se forman 27 compuestos, uno en cada perla,

empleando 81 reacciones individuales. Este procedimiento presenta la ventaja de que cada compuesto, se encuentra puro, haciendo que cada síntesis proceda con alta eficiencia en cada etapa. Además la localización definida del compuesto provee la estructura del mismo.

En general, para aquellas bibliotecas de más de 100 compuestos sintetizados en forma paralela, a menudo se desarrollan en forma automatizada.

Una serie de diferentes soportes sólidos y de reactores de diseño único fueron adoptados para este tipo de síntesis. El rendimiento de los compuestos sintetizados individualmente varía desde nanomoles hasta milimoles. La síntesis en paralelo puede ser llevada a cabo en fase sólida o en solución.¹⁰⁹

Las ventajas de este método de síntesis son: I) Se preparan siempre mezclas equimolares. II) Es fácil identificar la estructura de cada uno de los compuestos. III) También es posible identificar la estructura del compuesto líder o que tiene posibles aplicaciones para el propósito deseado. IV) Los compuestos sintetizados al estar aislados pueden someterse a ensayos para la determinación de sus propiedades. V) El proceso es fácil de sistematizar y automatizar.¹¹⁷

Una vez encontrado el compuesto líder es posible realizar ampliaciones. La extensión de la librería es un procedimiento de síntesis que se realiza con moléculas que poseen una estructura similar a la del compuesto líder.

La principal desventaja es que la cantidad de compuestos que se pueden obtener simultáneamente no es excesivamente grande (no más de 1000 por vez).

1.4.5 SÍNTESIS POR MEZCLA Y SEPARACIÓN.

El concepto de síntesis por mezcla y separación, fue implementado por Furka¹¹⁸ en 1991, quien se basó en la síntesis en fase sólida de Merrifield y originalmente fue demostrado para la síntesis de péptidos.

En la Figura 23 se describe el procedimiento simplificado de la síntesis, usando sólo tres bloques de construcción. El mismo concepto es válido independientemente del número y clase de monómeros o bloques involucrados. La síntesis se lleva a cabo repitiendo las siguientes tres operaciones: I) dividir el soporte sólido en partes iguales, II) acoplar cada porción individual con uno de los diferentes bloques y III) mezclar y homogeneizar las porciones.

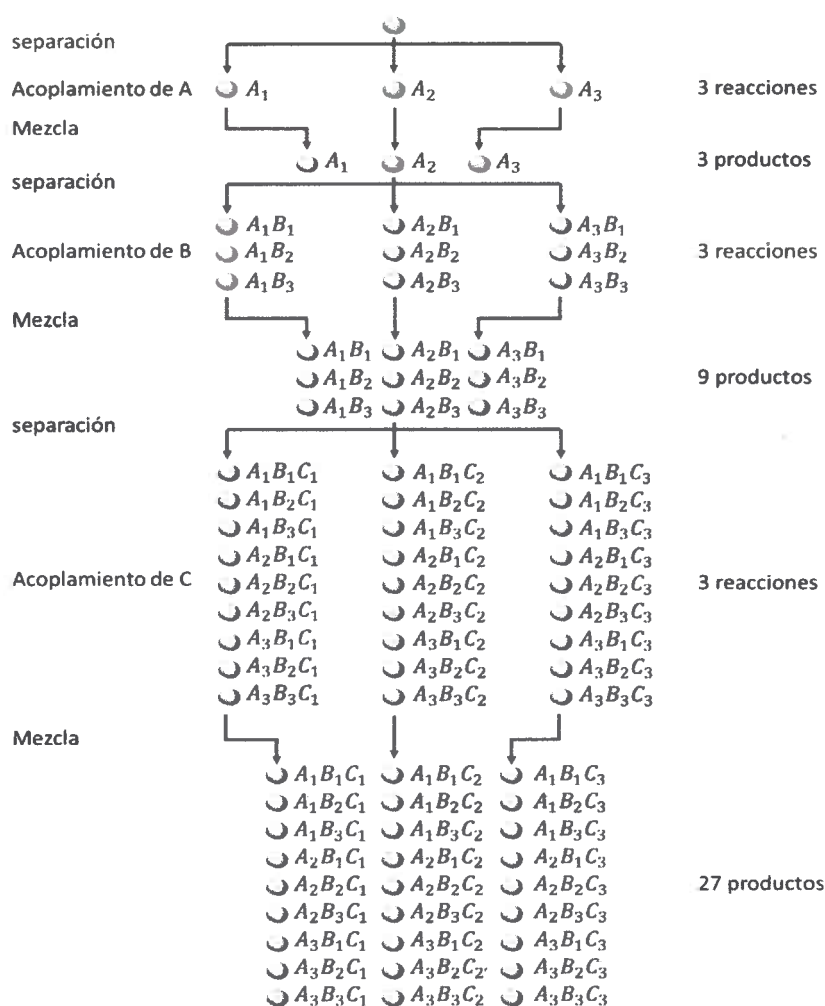


Figura 23: Síntesis por Mezcla y Separación. Los círculos representan las perlas; A, B y C representan los grupos de bloques de construcción.

La eficiencia de la síntesis por mezcla y separación, muestra que a partir de una sola sustancia (la resina, que se utiliza como soporte sólido), después de cada etapa de acoplamiento el número de compuestos es triplicada, primero $3 \times 1 = 3$, luego $3 \times 3 = 9$ y, si el proceso continúa, en el tercer ciclo ($3 \times 9 = 27$) se obtienen 27 productos. Esto significa que el número de productos aumenta exponencialmente después de cada etapa de acoplamiento. Esta es la razón por la cual el método de mezcla y separación es tan productivo y permite potencialmente, la obtención de millones de compuestos. A través de este proceso, idealmente cada perla de la biblioteca resultaría con un solo compuesto unido.

Este tipo de librerías se las denomina “una perla —un compuesto”, por lo que consiste en compuestos cuasi separados siempre y cuando estén unidos a la perla. Una de las desventajas con respecto a la síntesis en paralelo es que la identificación del compuesto activo no es inmediata y requiere la realización de un procedimiento llamado “deconvolución”. Por otro lado, una de las grandes ventajas de la síntesis por mezcla y separación, es que la cantidad de reacciones que se deben realizar es mucho menor que si se realiza una síntesis en paralelo.

1.4.6 QUÍMICA COMBINATORIA DE NUEVOS MATERIALES.

La ciencia de los materiales ha hecho una gran contribución a la revolución tecnológica del siglo pasado y dirigirá los próximos avances en áreas centrales como la energía, la salud, el transporte, la seguridad etc. Por lo tanto, las innovaciones actuales y futuras demandan nuevas clases de materiales con nuevas y mejores propiedades.

La ciencia de los materiales es un campo interdisciplinario, que involucra las propiedades y las aplicaciones de los materiales en varias áreas de la ciencia e ingeniería. Además, estudia la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades.

El descubrimiento de nuevos materiales, tradicionalmente se ha basado en "un solo experimento a la vez" lo que lleva a una pequeña colección de materiales sintetizados y evaluados para un mejoramiento o un incremento en las propiedades de los mismos. La química combinatoria es una estrategia que permite una multitud de materiales. La misma representa el uso de estrategias masivas y paralelas para la creación de pruebas de alta eficiencia (HTS) de una enorme cantidad de muestras (librerías) para acelerar el descubrimiento. Las técnicas combinatorias son muy importantes para generar potenciales soluciones a problemas complejos, teniendo un extenso espacio de búsqueda, lo que representa un cambio en el paradigma de lo laborioso de "una muestra a la vez".⁹



Figura 24. Círculo de Combinatoria.

P. G. Schültz y col. comenzaron con el desarrollo de un gran número de metodologías combinatorias aplicadas en la ciencia de materiales, con la publicación de su primer manuscrito en 1995.¹¹⁹ Desde entonces, la ciencia de materiales producidos en forma combinatoria (CM) se ha desarrollado con mucho éxito y con rápidos progresos.^{113, 118} En la Figura 24 se puede observar los

principales componentes en el desarrollo de CM, incluidos dentro de un "Círculo de Combinatoria" (*combinatorial workflow*).¹²⁰ Los cuales son sistemas altamente desarrollados para automatizar la preparación de la librería, los equipos de medición y los análisis de rutina para llevar a cabo un protocolo experimental bien definido.

El *combinatorial workflow* es un ciclo con diferentes etapas, "diseño, fabricación, medición y análisis de la librería". Como se observa en la Figura 24, el *workflow* está ligado a un sistema informático.

El diseño de la biblioteca es semejante al "diseño experimental" tradicional, pero es modificado para dar lugar a los parámetros multivariantes. Básicamente, el diseño de la librería determina las propiedades de los materiales de interés y el espacio variable de la librería combinatoria.

La fabricación de la librería es el paso de producción física de la matriz combinatorial. En un círculo de combinatoria correctamente desarrollado, la fabricación de la biblioteca está totalmente automatizada, incluyendo operaciones coordinadas de los dispositivos para el manejo, medición, mezclado y toma de muestra de los materiales, así como un medio para variar las condiciones del proceso. Además, la ruta de fabricación debe conectarse con los pasos de medición y análisis.

Las mediciones son necesariamente de alta eficiencia (HTS), ya que las bibliotecas pueden presentar cientos o miles de productos, lo que puede implicar el desarrollo de nueva instrumentación o adaptación a los dispositivos existentes para el proceso de escaneo. El análisis puede involucrar la extracción de datos y el tratamiento estadístico de los mismos, para observar la tendencia y la correlación entre los datos de la biblioteca. Un importante aspecto del análisis combinatorial es la visualización de las bases de datos, las cuales son de gran tamaño, complejas y pueden tener una gran variedad de diferentes datos, que incluyen valores, espectros, imágenes, etc.¹²¹

Implementar los flujos de trabajo en la ciencia de los materiales, incrementa la velocidad de síntesis, caracterización, optimización y aplicación de los materiales.¹²²

Otra área de trabajo, que involucra a la química combinatoria en la producción de nuevos materiales, es la síntesis de polímeros conductores por post-modificación del polímero original. La característica de la modificación depende de las propiedades necesarias para una determinada aplicación. En el caso de las lenguas narices electrónicas, es necesario obtener polímeros conductores insolubles en la mayoría de los solventes. Esta condición, hace que la síntesis en fase sólida sea ideal para las reacciones en química combinatoria.

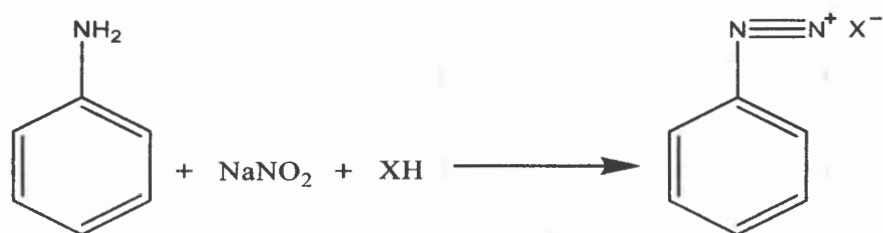
1.5 COLORANTES AZOICOS.

Los colorantes azoicos como su nombre lo establece contienen en su estructura doble enlace $-N=N-$, con dos átomos de carbono sp^2 unidos a ambos lados. La síntesis de colorantes azoicos produce la unión de dos componentes, un diazo compuesto y una molécula sobre la cual se copula, estas secuencia de dos reacciones se conocen como diazotación y copulación.¹²³ Los rendimientos de la reacciones son altos y la síntesis es de bajo costo debido a que los materiales de partidas también los son. Estas características nos ofrecen la posibilidad de aplicar una técnica no tradicional para la síntesis de estos compuestos, tal como lo es la química combinatoria. Utilizando este método es posible sintetizar y estudiar una amplia gama de productos, como así también de encontrar nuevas aplicaciones, tal como la propuesta en esta tesis que es la modificación de polímeros conductores en forma combinatoria.

I.5.1 SÍNTESIS DE COLORANTES AZOICOS.

I.5.1.1 REACCIÓN DE DIAZOTACIÓN.

Usualmente las reacciones de diazotación pueden ser llevadas a cabo, mediante la reacción de nitrito de sodio y una amina primaria, en presencia de algún tipo de ácido mineral, manteniendo la temperatura a 0 °C. La Figura 25 muestra la reacción global para esta síntesis:



X puede ser Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , etc.

Figura 25: Reacción de diazotación.

Por supuesto, en solución acuosa los reactivos y los productos existen total o parcialmente ionizados, mientras que la sal de diazonio está casi totalmente ionizada y la amina está en equilibrio con el ión amonio correspondiente.

De acuerdo a la Figura 25 son necesarios dos equivalentes de ácido mineral para llevar a cabo la reacción, y normalmente en la práctica se agrega un exceso de un equivalente y medio de ácido mineral al comienzo de la reacción. Durante la diazotación y hasta que la reacción se completa, la solución debe estar a un pH ácido ($\text{pH} < 2$). Esta condición es necesaria por las siguientes razones:

A pH altos el equilibrio entre el grupo amino y ion amonio está desplazado hacia la base libre (Figura 26), la cual, es menos soluble en agua excepto que contenga grupos sulfónico o carboxílicos.

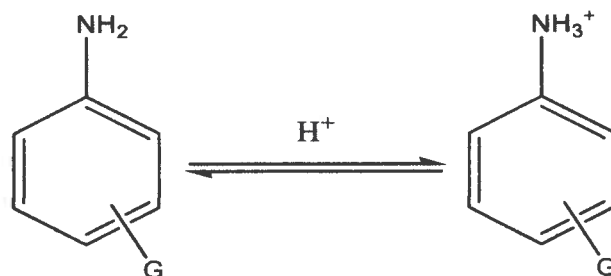


Figura 26: Equilibrio ácido-base de aminas.

A concentraciones bajas de protones, el ión diazonio formado puede reaccionar con la base libre de la amina que aún no ha reaccionado con el ácido nitroso, para formar compuestos triazenos (diazamino).

Como se describirá posteriormente, con el incremento del pH las formas reactivas del agente diazotante (ácido nitroso libre o ión nitrito) son menos efectivas. A partir del estudio del mecanismo de diazotación se concluye que la reacción procederá mejor y más rápido en una solución de ácido clorhídrico que en una de ácido sulfúrico.¹²⁴ Para reacciones de diazotación muy lentas es muy apropiado el uso de ácido bromhídrico o ($\text{HCl} + \text{KBr}$), esto está basado en el efecto catalítico del ión halogenuro y no tiene ninguna relación con la concentración de ácido empleada.¹²⁴

El nitrito de sodio no debe ser agregado en exceso. Principalmente, porque la reacción de la amina con el nitrito de sodio es estequiométrica, un exceso de ácido nitroso provoca inestabilidad en las soluciones de diazo compuestos, además el exceso genera problemas en el paso siguiente de copulación. Si el agente sobre el que se copula posee un grupo amino primario, un exceso de nitrito de sodio provocaría una reacción indeseada sobre el grupo amino del agente a copular, generando productos secundarios. Esto requiere que se detecte el exceso de nitrito (se realiza fácilmente con un papel de filtro embebido en una mezcla de aminas primarias que produce color en presencia de nitrito en

exceso) y se elimine (se realiza fácilmente agregando urea que produce CO_2 y N_2 por reacción con nitrito).¹²⁴

La mayoría de la reacciones de diazotación se llevan a cabo a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Las bajas temperaturas poseen dos ventajas, una de ellas es que la solubilidad del ácido nitroso aumenta al disminuir la temperatura y la otra ventaja es que la sal de diazonio es más estable a bajas temperaturas.

1.5.1.2 REACCIÓN DE COPULACIÓN.

La sustitución de un átomo unido a un carbono electrofílico por un ión diazonio es denominado reacción de copulación azoica (Figura 27). La copulación de compuestos aromáticos es el tipo más importante de esta clase de reacciones, esta es una reacción típica de sustitución electrofílica aromática (SAE). Los iones diazonio son electrófilos relativamente débiles, por lo tanto, para ser capaces de actuar como componentes de copulación los sustratos a los cuales van a atacar deben poseer una estructura capaz de contener una alta densidad electrónica en uno o más átomos de carbono del anillo. Brown y sus colaboradores llevaron a cabo investigaciones sistemáticas relacionadas con este tema y encontraron que un incremento en el carácter atractor de electrones del reactivo electrofílico ocasiona no sólo una mayor velocidad en la reacción de sustitución, sino que, también provoca una reducción en la selectividad.¹²⁵

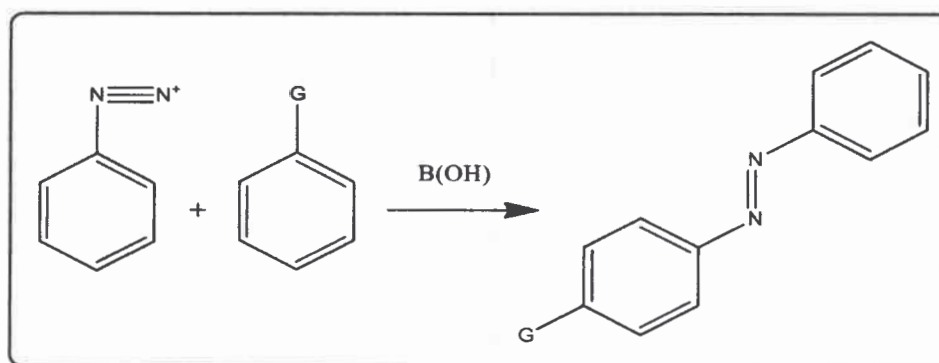


Figura 27: Reacción de Copulación.

1.6 REACCIONES DE POST-MODIFICACIÓN.

La mayoría de los polímeros conductores, presenta algunas desventajas importantes desde el punto de vista tecnológico. La principal radica en su bajo nivel de procesabilidad. Tanto el PPy como la PANI son insolubles en todos los solventes comunes conocidos, la PANI sólo es soluble en ácidos concentrados.¹²⁶

El camino usual para producir nuevos polímeros conductores involucra la síntesis o adquisición de un monómero, homopolimerización o copolimerización, siguiendo con detalles el estudio de las propiedades del polímero. Otra ruta, y menos explorada, para producir materiales con propiedades variadas, involucra la post-modificación del polímero ya sintetizado y bien caracterizado. Esta puede ser a través de enlaces covalentes con la cadena del polímero,¹²⁷ formación de híbridos orgánicos-inorgánicos¹²⁸ o por incorporaciones de contraiones funcionalizados.¹²⁹ Como se puede observar polímeros como la PANI y el PPy que poseen anillos aromáticos en su cadena pueden sufrir reacciones propias del grupo aromático, por ejemplo sustitución electrofílica aromática.¹³⁰ Por otro lado, las unidades quinónicas conjugadas en la cadena del polímero pueden sufrir reacciones de adición nucleofílica, como lo hacen los sistemas α , β insaturados y las quinonas.^{17b}

Por otra parte, una alternativa para realizar la post-modificación de polímeros conductores, involucra la síntesis combinatorial,¹³¹ para obtener diferentes propiedades de los polímeros modificados, y de este modo aumentar así, la procesabilidad y el rango de sus potenciales aplicaciones.

1.6.1 SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA CON SALES DE COLORANTES AZOICOS.

La mayoría de los polímeros conductores, con la excepción del poliacetileno, contienen anillos aromáticos con sustituyentes que activan al mismo para la

reacción de sustitución electrofílica aromática. Esto hace posible la introducción de determinadas funcionalidades. El método ha sido explorado para modificar polianilinas. Un ejemplo de estas reacciones es la sustitución electrofílica aromática con sales de diazonio. El acoplamiento de los iones diazonios con la PANI ha sido investigado por Liu y col.¹³² Ellos llevaron a cabo, la reacción por tratamiento de las películas de PANI producidos electroquímicamente con sales de diazonio y encontraron que la reacción solo ocurre con la película polimérica en estado reducido. La reacción se produjo dentro de una celda electroquímica, utilizando una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M como medio de reacción. En tales condiciones, se encontraron evidencias que los iones diazonio pierden un nitrógeno, formando un catión arilo, el cual, es sustituido nucleofílicamente por las aminas de las cadenas de PANI (Figura 28). Esta sustitución produce un polímero modificado no electroactivo.

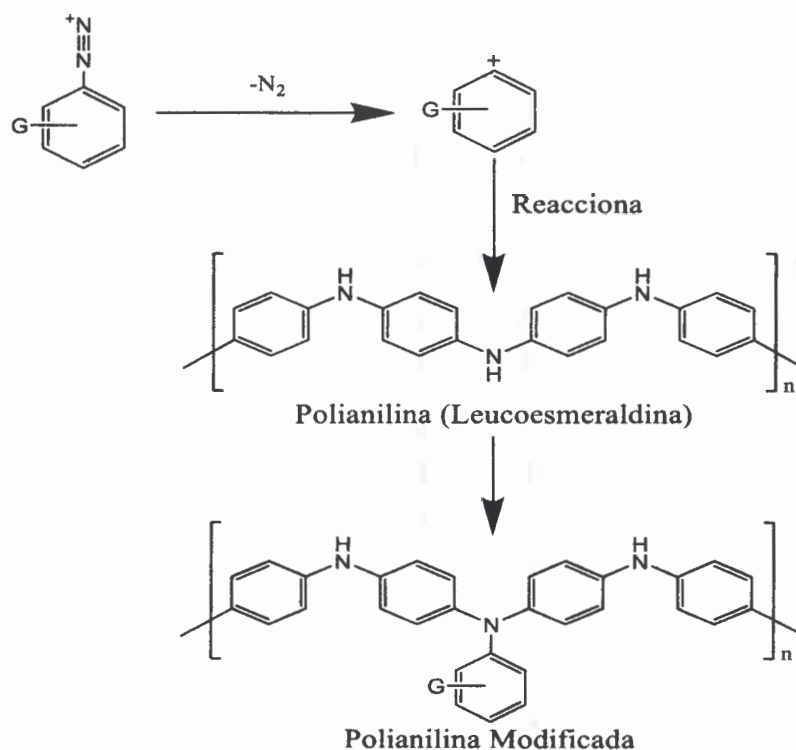


Figura 28: Reacción del ion diazonio con PANI.

Se hizo reaccionar al polímero (PANI) con sales de diazonio a pH básico y a temperaturas bajas. De este modo se logró, evitar la reacción en el nitrógeno y producir el ataque sobre los anillos aromáticos, evitar la descomposición de las sales azoicas utilizadas como reactivo e incrementar la reactividad de PANI hacia el electrófilo. De esta forma se obtiene un polímero modificado con grupos azo en los anillos de la cadena polimérica, que presenta electroactividad.¹³³ La reacción propuesta se muestra en la Figura 29.

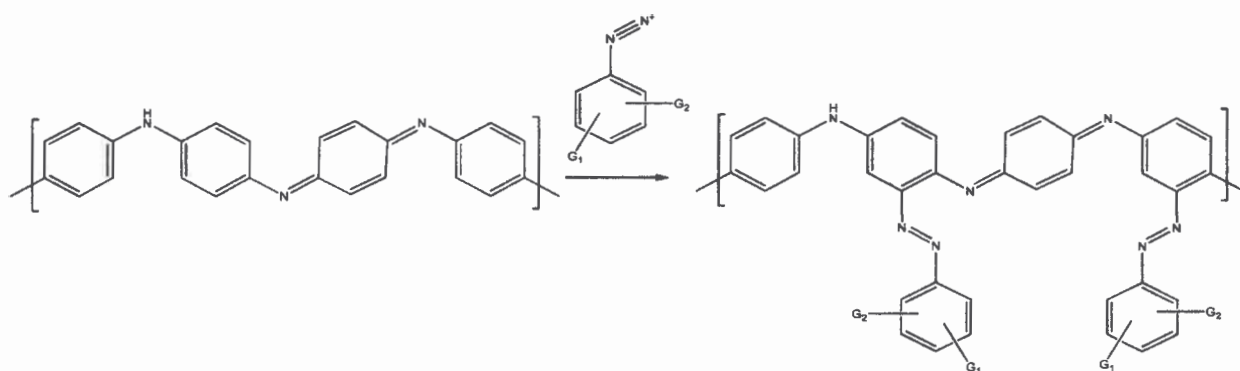


Figura 29: Reacción del ion diazonio con PANI.

Productos similares fueron obtenidos por copulación de otros iones diazonios en medio básico a baja temperatura. Zhang y col.¹³⁴ observaron la reacción de una resina diazo con PANI con retención de los grupos azo y electroactividad.

En nuestro laboratorio también se mostró que la misma reacción puede ser hecha con varias sales de diazonio (ej. 4-ciano bencenodiazonio). El polímero modificado es soluble en solventes comunes, a diferencia de PANI que es solo soluble en ácidos concentrados y en N-metilpirrolidona. Para corroborar que la reacción ocurre y los grupos azo están unidos al anillo, el polímero modificado fue tratado con ditionito de sodio. De esta manera, los azos unidos sufren una degradación reductiva¹³⁵ (Figura 30).

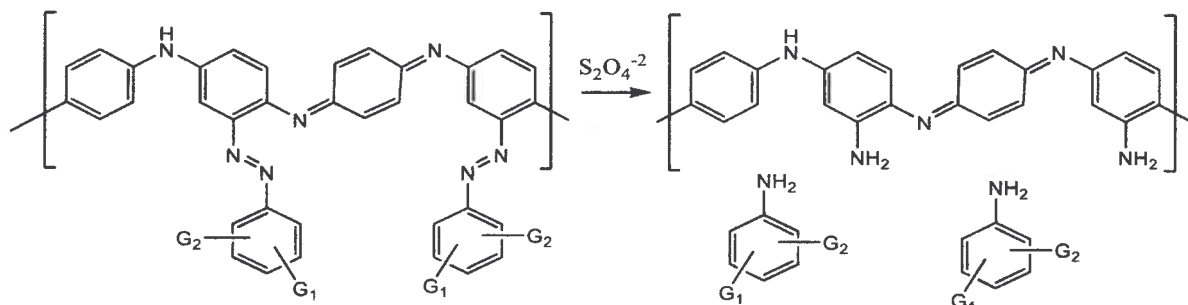


Figura 30: Degradación reductiva de los grupos azo unidos a PANI.

El espectro FTIR del producto revela la desaparición de las bandas asignadas al grupo ciano, indicando que los azo existen en el polímero modificado. Adicionalmente, la solubilidad de los productos es tan baja como la correspondiente a PANI. El polímero modificado muestra una conductividad inferior a la de PANI, probablemente debido a efectos electrónicos y/o estéricos del grupo sustituyente, sin embargo, los cambios son relativamente pequeños. El éxito de la síntesis de varias polianilinas modificadas, sugiere que el método es general y ha sido patentado.^{114b}

1.6.2 ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A SISTEMAS α,β INSATURADOS.

La adición nucleofílica de aminas y tioles a los anillos quinoniminas fue propuesto como un método eficaz para la post-modificación de PANI por Han y col.¹³⁶ Ellos demostraron que las aminas y los tioles reaccionan con la forma quinonimina de PANI, cuando la PANI es modificada covalentemente con un tiol que contiene un grupo sulfinato, el material resultante es autodopante,¹³⁷ y que la incorporación de n-butanotiol como sustituyente incrementa la conductividad del polímero base.¹³⁸

En nuestro laboratorio, se investigó la adición nucleofílica de iones sulfito y otros nucleófilos (Figura 31).¹³⁹

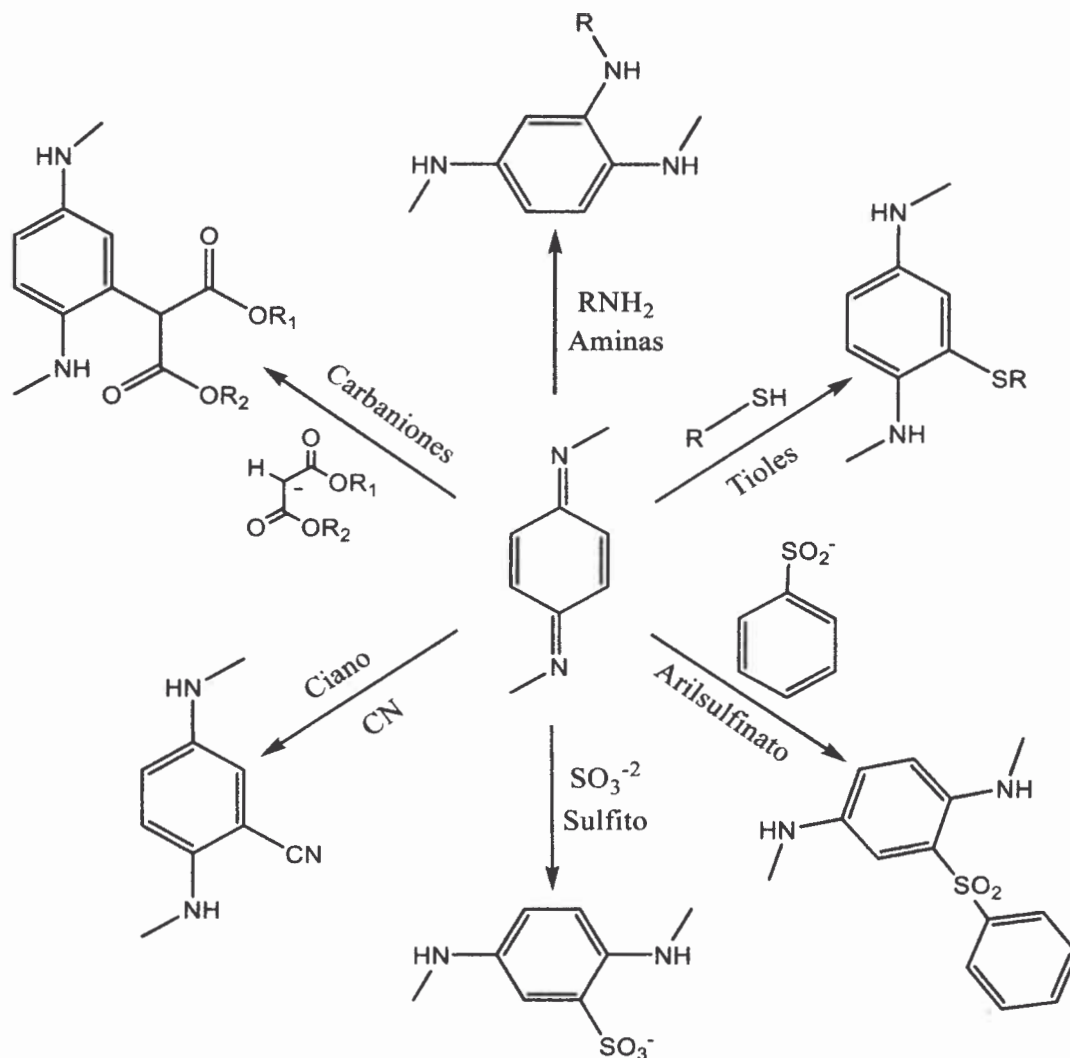


Figura 31: Esquema general de la adición nucleofílica a PANI con diferente nucleófilos.

Bajo condiciones adecuadas, se observó que adicionando un 63% de iones sulfito, se obtenía la formación de PANI autodopada. Un mecanismo propuesto para describir los efectos que tienen, el estado de oxidación del polímero y el pH de la solución en la velocidad de reacción nucleofílica, es el siguiente, el estado pernigranilina es más reactivo que el estado esmeraldina, mientras que la

leucoemeraldina no es reactiva. Una posible explicación, es que las unidades quinoniminas sufren un ataque nucleofílico con adición en el anillo.¹⁴⁰

La mayor cantidad de unidades quinoniminas en la pernigranilina (100%) que en la esmeraldina (50%) explica la mayor reactividad. La ausencia de estas unidades en la leucoesmeraldina hace que no sea reactiva a la adición nucleofílica. Lo que significa que sólo el estado oxidado del polímero reacciona y el producto es reducido durante la reacción. Por lo tanto, en este caso la reactividad puede ser controlada por el estado de oxidación del polímero. También se mostró que cuando se hace reaccionar la PANI con el bisulfito, el polímero incrementa su solubilidad.¹⁴¹

Los resultados, también sugieren que una disminución en el pH hace que la reacción sea más rápida, teniendo en cuenta que la protonación de las unidades quinoniminas (pH 2-3 para la esmeraldina) hace que sea más reactivo al ataque nucleofílico. Por lo tanto, dicho método constituye una alternativa para modificar PANI por adición nucleofílica al polímero oxidado.^{131a, 142} De esta manera, la PANI puede ser fácilmente modificada por adición nucleofílica dando polímeros con diferentes grupos, unidos a la cadena principal (Figura 32).

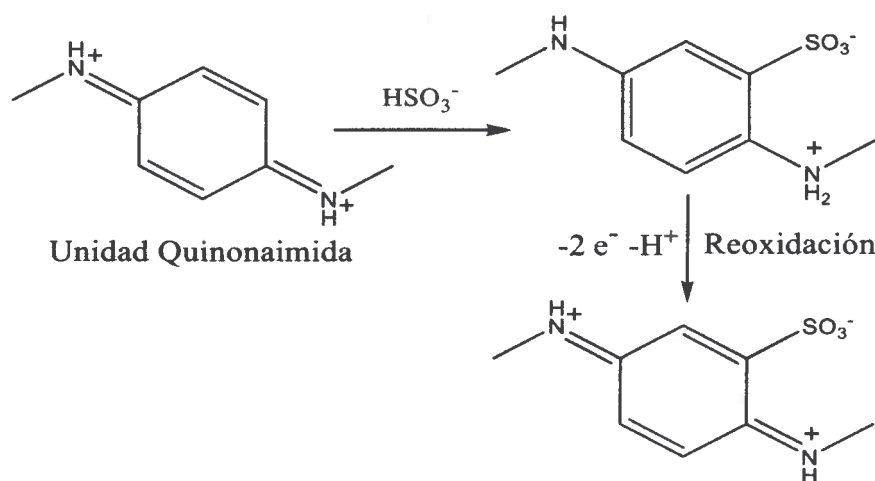


Figura 32: Mecanismo de adición nucleofílica del ion sulfito a PANI.

Las modificaciones cambian las propiedades del polímero, incrementando la solubilidad en solventes comunes,¹³⁹ y la miscibilidad con polímeros comunes, por ejemplo polimetilmetacrilato (PMMA).¹⁴³ También en el grupo de trabajo, se exploró la reacción de adición nucleofílica al PPy, para modificar a dicho polímero con diferentes nucleófilos.^{131a, 144} Los tioles como nucleófilos atacan en la posición β de los anillos electrofílicos de la cadena del PPy (Figura 33), semejantes a las unidades quinoniminas que sufren ataque nucleofílico con adición en el anillo.¹⁴⁵

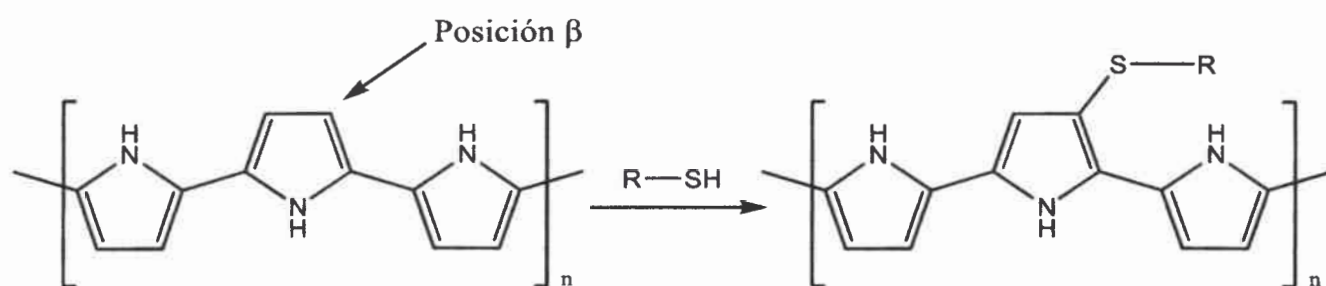


Figura 33: Reacción general de adición nucleofílica de tioles a PPy.

Diferentes nucleófilos pueden ser utilizados para modificar polímeros conductores, tales como el PPy y la PANI, de este modo mejorar las propiedades del polímero base.

Capítulo II

ASPECTOS EXPERIMENTALES.

II.1 SÍNTESIS DE PANI.

La preparación del polímero se realizó en un reactor de vidrio de 1 litro de capacidad (Figura 34), termostatzado por un baño de hielo-agua. El diseño del reactor asegura la reproducibilidad de las condiciones experimentales (temperatura, mezclado, etc.) entre las diferentes polimerizaciones. La relación de oxidante (persulfato de amonio) a monómero (anilina) utilizada fue siempre 1:1.

El recipiente de reacción se limpió entre experimentos sumergiéndolo en una solución de limpieza (una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado) durante más de 8 horas. En todos los casos, para la polimerización, se utilizó una solución acuosa de anilina (0,1 M) disuelta en ácido clorhídrico 1 molar. Las soluciones de oxidante y monómero fueron enfriadas hasta que la temperatura se estabilizó en 0°C, previamente a ser mezclados.

La síntesis de PANI se realizó de la siguiente manera: Se disolvió 0,1 moles de anilina (Sigma Aldrich) previamente destilada en 1 litro de una solución 1 M HCl en el reactor de polimerización. Al reactor, inmerso en un baño de hielo-agua, se le incorporó un agitador y la solución fue agitada vigorosamente. Cuando la temperatura se estabilizó en 0 °C, fue agregado 1 mol de persulfato de amonio (29.3 gr.) (Fluka) disuelto en 50 ml de agua bidestilada y enfriado a la misma temperatura que el monómero. La temperatura fue registrada mediante el uso de una termocupla marca Digi-Sense (ColePalmer). De esta forma fueron obtenidos los perfiles temperatura tiempo. Cuando el sistema se estabilizó a la temperatura inicial, la agitación fue interrumpida y el contenido del reactor se filtró utilizando

vacío. El filtrado fue lavado con una solución 1 M HCl, posteriormente con 1 litro de agua bidestilada y fue colocado en 250 ml de solución 0,1 M de NH_4OH para transformar al polímero en su forma base. Por último el polímero fue nuevamente filtrado y lavado con 1 litro de solución 0,1 M NH_4OH y secados en estufa bajo vacío dinámico durante 48hs.

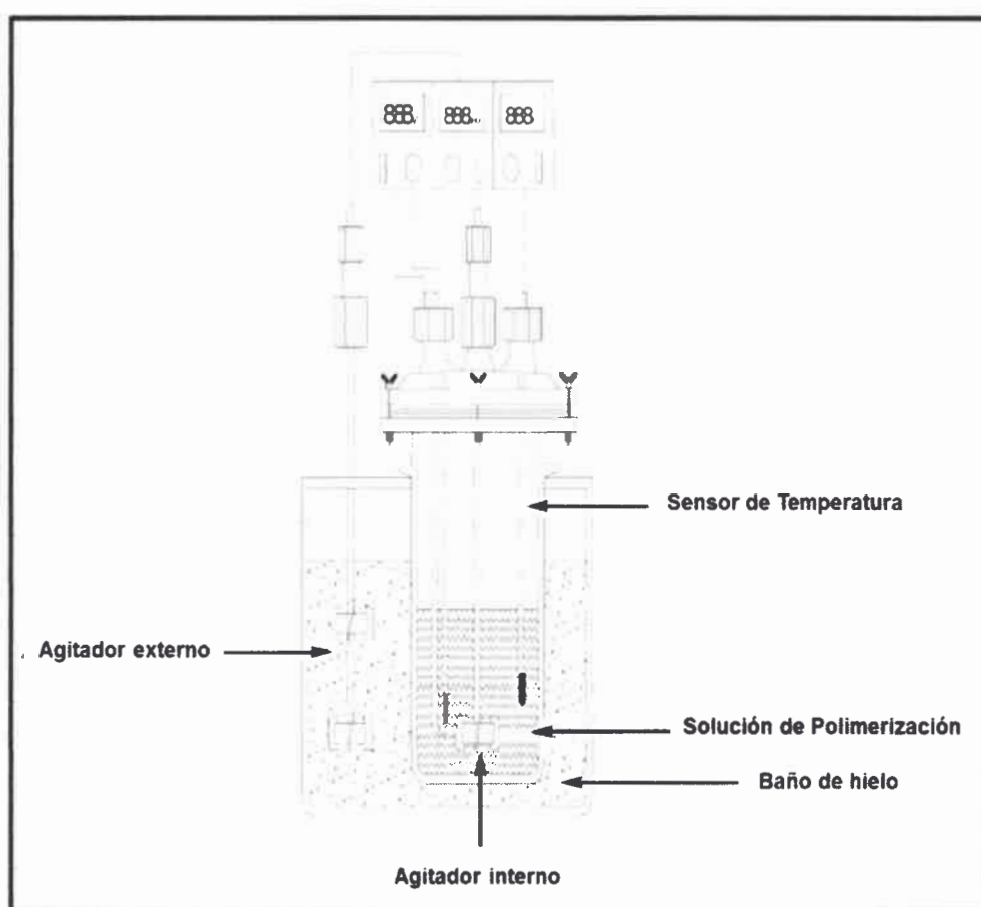


Figura 34: Esquema del Reactor de Polimerización.

II.1.1 SÍNTESIS DE PANI SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS.

La síntesis de PANI sobre películas de polietileno, polipropileno y telas se realizó en el mismo reactor que se utilizó para la síntesis masiva de PANI. El polietileno fue previamente tratado con una mezcla sulfocrómica durante 5 minutos, para producir una oxidación superficial de la película y de esta forma aumentar la hidrofiliidad de su superficie, favoreciendo la adhesión del polímero conductor.

La mezcla sulfocrómica fue preparada disolviendo 35 gramos de dicromato de potasio (Cicarelli) en 500 ml de ácido sulfúrico concentrado.¹⁴⁶ La producción del polímero se llevó a cabo colocando en el reactor de polimerización 0,5 moles de anilina y 450 ml de una solución 1 M HCl, dentro del reactor fueron sumergidas las películas de polietileno previamente tratadas, polipropileno y las diferentes telas. Al reactor, inmerso en un baño de hielo, se le incorporó un agitador y la solución fue agitada vigorosamente. Cuando la temperatura se estabilizó en 0°C, se agregó 0,5 mol de persulfato de amonio, disueltos en 50 ml de agua bidestilada. Se dejó reaccionar por 50 minutos y se procedió a la extracción de las películas de polietileno, polipropileno y las telas, posteriormente se lavaron con una solución 1 M HCl, seguido de un lavado con agua bidestilada, por último las películas y las telas se colocaron en 250 ml de solución 0.1 M NH₄OH para transformar a su forma base al polímero depositado en ellas.¹⁴⁷

La inmovilización de la PANI sobre las películas de polietileno (Figura 35A) y polipropileno, se realizó para estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales mediante espectroscopia FTIR, UV-visible y ángulo de contacto del polímero como tal y luego de ser modificado. Mientras que la inmovilización sobre telas (Figura 35B) fue realizada para generar un medio de soporte sólido con gran área superficial. Sobre la cual, es probable que se deposite una mayor cantidad de polímero como para conducir un flujo de electrones medibles con un equipo de bajo costo (tester), al ser sometida a una pequeña diferencia de potencial de aproximadamente 1 volts. En otras palabras el polímero depositado

sobre la tela servirá como sensor, al observar un cambio medible en su conductividad cuando esté en contacto con diferentes vapores orgánicos.



Figura 35: A) PANI sobre polietileno. B) Imagen SEM de PANI sobre tela comercial.

II.1.1.1 PELÍCULAS DE PANI SOBRE TELAS.

Para la construcción del sensor, se usaron 11 tipos de telas, constituidas principalmente por poliéster con diferentes estructuras físicas (tramas). Sobre cada una de estas diferentes telas se realizó la deposición de PANI a través del método explicado en la sección II.1. Una vez obtenida la base para el sensor se procedió a un dopado con ácido clorhídrico. Para tal fin, se sumergió la tela con el polímero depositado en su superficie, en una solución 1 molar de dicho ácido, luego se lavó y en condiciones ambiente.

Para determinar que telas posee mejores propiedades para su empleo en la fabricación de sensores. A las mismas se les deposita PANI en su superficie y luego fueron cortadas en trozos de 2,5 cm de largo por 1,2 cm de ancho. Se realizó para cada una de ellas la curva de corriente en función del potencial aplicado. El sistema de medida es rápido y directo, consiste en un potencióstato que permite variar el potencial aplicado entre -2,5 y 2,5 volts y a la vez registrar la corriente que circula a través del sistema (sensor). El polímero soportado en la

tela fue sometido a la diferencia de potencial generada por potenciostato, se registró la corriente que circula, y de esta forma se determinó la resistencia de la película polimérica depositada sobre de cada soporte. Como se mencionó anteriormente, para realizar la medición de resistencia al sensor de 2,5 cm de largo x 1,2 cm de ancho, se realizaron mediante tachas metálicas los contactos, las cuales contaban con cables de cobre soldados.

Se propone que, este método para determinar la conductividad es el más adecuado debido a que el sistema final (nariz o lengua electrónica) utilizará un sistema similar para realizar las diferentes determinaciones.

II.2 SÍNTESIS DE PPY.

La polimerización se realizó en el mismo reactor descrito en la sección II.1. La relación de oxidante (persulfato de amonio) a monómero utilizado fue siempre 1:1. En todos los casos, para la polimerización se utilizó 0,1 moles de pirrol disuelto en una solución de ácido clorhídrico 1 molar. Previamente a ser mezcladas, las soluciones de oxidante y monómero fueron enfriadas hasta 0 °C. La síntesis se realizó disolviendo dentro del reactor 0,5 moles de pirrol previamente destilado, en 450 ml de una solución 1 M HCl. Al reactor, inmerso en un baño de hielo-agua, se agregaron 0,5 moles de persulfato de amonio disuelto en 50 ml de agua bidestilada y enfriado a la misma temperatura que el monómero. Se dejó reaccionar por 24 hs. Luego, se filtró el contenido del reactor utilizando vacío. El filtrado fue lavado con una solución 1 M HCl, posteriormente con 1 litro de agua bidestilada. Por último, el polímero fue secado en estufa bajo vacío dinámico durante 48 hs.

II.2.1 SÍNTESIS DE PPy SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS.

Al igual que para la PANI, la síntesis de PPy sobre películas de polietileno, polipropileno y telas, fue realizada con el mismo objetivo y en el mismo reactor

que se utilizó para la síntesis masiva. El polietileno fue previamente tratado con una mezcla sulfocrómica como se indicó en la sección II.1.1.

La producción del polímero se llevó a cabo colocando en el reactor de polimerización descrito en la sección II.1 y siguiendo los pasos de síntesis detallados en la sección II.2,

La inmovilización del polímero conductor sobre las películas de polietileno y polipropileno, se realizó para estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales. Mediante espectroscopia FTIR, UV-visible y ángulo de contacto del polímero como tal y luego de ser modificado.

II.3 SÍNTESIS DE COLORANTES AZOICOS.

Los colorantes se sintetizaron de manera de obtener diversidad química y una amplia variedad de colorantes azoicos (librería). Los compuestos aromáticos utilizados están enumerados en la Tabla 1. Como se puede observar todas las aminas aromáticas utilizadas poseen un grupo amino primario de manera de obtener colorantes azoicos que puedan sufrir una posterior reacción de diazotación. Estas sales de colorantes azoicos luego serán utilizadas para la pos-modificación covalente de los polímeros conductores.

La tabla además muestra la codificación de los colorantes obtenidos, la cual se realizó acorde a los pasos de síntesis desarrollados. La primera letra corresponde al componente diazotado y la segunda corresponde al componente sobre el cual se realizó la copulación, por ejemplo, el colorante CB se obtuvo diazotando p-nitroanilina y copulando sobre o-tolidina .

TABLA 1: AMINAS AROMÁTICAS UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE COLORANTES AZOICOS.

Diasotación (Grupo G ₁)	Copulación (Grupo G ₂)				
	(A) o-Cloroanilina	(B) o-tolidina	(C) p-Nitroanilina	(D) o-Anisidina	(E) o-Trifluorometilanilina
(A) o-Cloroanilina	AA	AB	AC	AD	AE
(B) o-tolidina	BA	BB	BC	BD	BE
(C) p-Nitroanilina	CA	CB	CC	CD	CE
(D) o-Anisidina	DA	DB	DC	DD	DE
(E) o-Trifluorometilanilina	EA	EB	EC	ED	EE

La síntesis de los colorantes azoicos se realizó utilizando como herramienta la química combinatoria en paralelo. Se emplearon aminas aromáticas primarias como compuestos de partida para generar una librería de veinticinco colorantes. En la Figura 36 se muestra el esquema de reacción para la síntesis de colorantes.

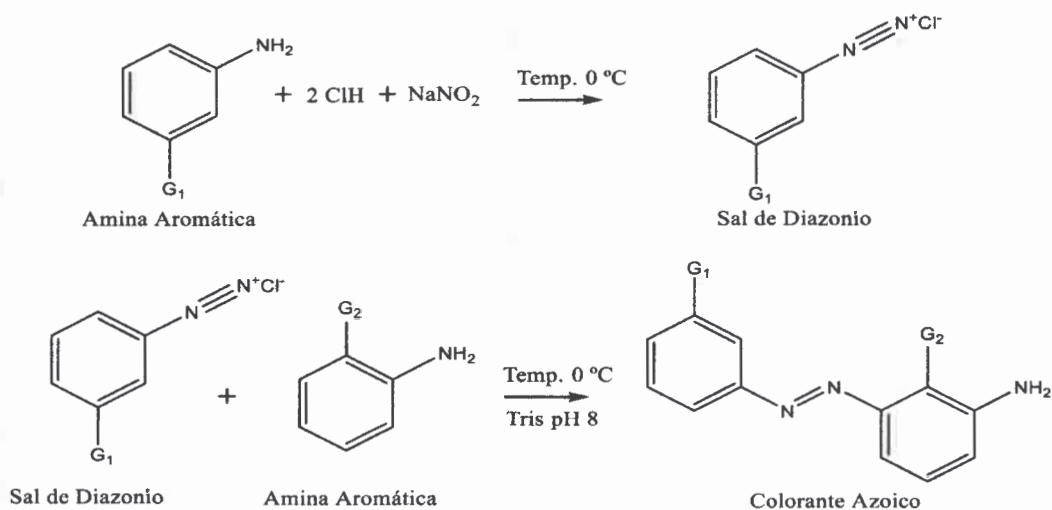


Figura 36: Esquema de reacción para la producción de colorantes azoicos.

Estos colorantes se produjeron por copulación de las sales de diazonio las aminas tipo G₁ (aminas aromáticas primarias para la generación de sales de diazonio) y con aminas tipo G₂ (aminas aromáticas primarias para la copulación).

Para realizar la síntesis combinatoria de colorantes azoicos en forma paralela, se emplearon cinco erlenmeyers y se sintetizaron cinco colorantes al mismo tiempo. Se realizaron los cálculos para obtener 5 fracciones iguales de una sal de diazonio, proveniente de la diazotación de una de las aminas perteneciente al grupo G₁. Cada una de estas fracciones se hicieron reaccionar con cada una de las 5 aminas primarias del grupo G₂.

En la Figura 37 se muestra un esquema del proceso de producción de los diferentes colorantes. La síntesis se realizó colocando en un erlenmeyer la masa calculada de la amina tipo G₁, luego se disolvió en ácido clorhídrico en una relación de 2 moles de ácido a 1 mol de la amina. Se colocó en un baño de hielo agua, una vez que la temperatura disminuyó a valores menores de 5 °C, se agregó el nitrito de sodio en una relación molar 1 a 1 con respecto a la amina de tipo G₁, y se dejó 5 minutos con agitación vigorosa de forma de asegurar la formación de la sal de diazonio. Posteriormente se fraccionó en cinco porciones iguales, Estas fracciones de sal se agregaron a diferentes erlenmeyers. En cada uno de los erlenmeyer, estaba disuelta una de las cinco aminas aromáticas del grupo G₂ en una solución buffer (TRIS / HCl) de pH = 8. Estas soluciones mantienen una relación molar 1 a 1 con respecto a la amina del tipo G₁ y están refrigeradas de igual forma que la mezcla de reacción utilizadas para la copulación.¹⁴⁸ Esta mezcla se dejó reaccionar durante 15 minutos y posteriormente cada colorante fue precipitado, filtrado, lavado y secado.

La solución reguladora de pH tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) fue preparada de la siguiente manera: en un matraz de 100 ml se colocaron 50 ml de una solución de TRIS 0.1 M en agua y se enrrazó el matraz con una solución de HCl 1 M.¹⁴⁹ El pH resultante fue medido utilizando un medidor de pH marca Orion 410A, obteniéndose un valor de 8.

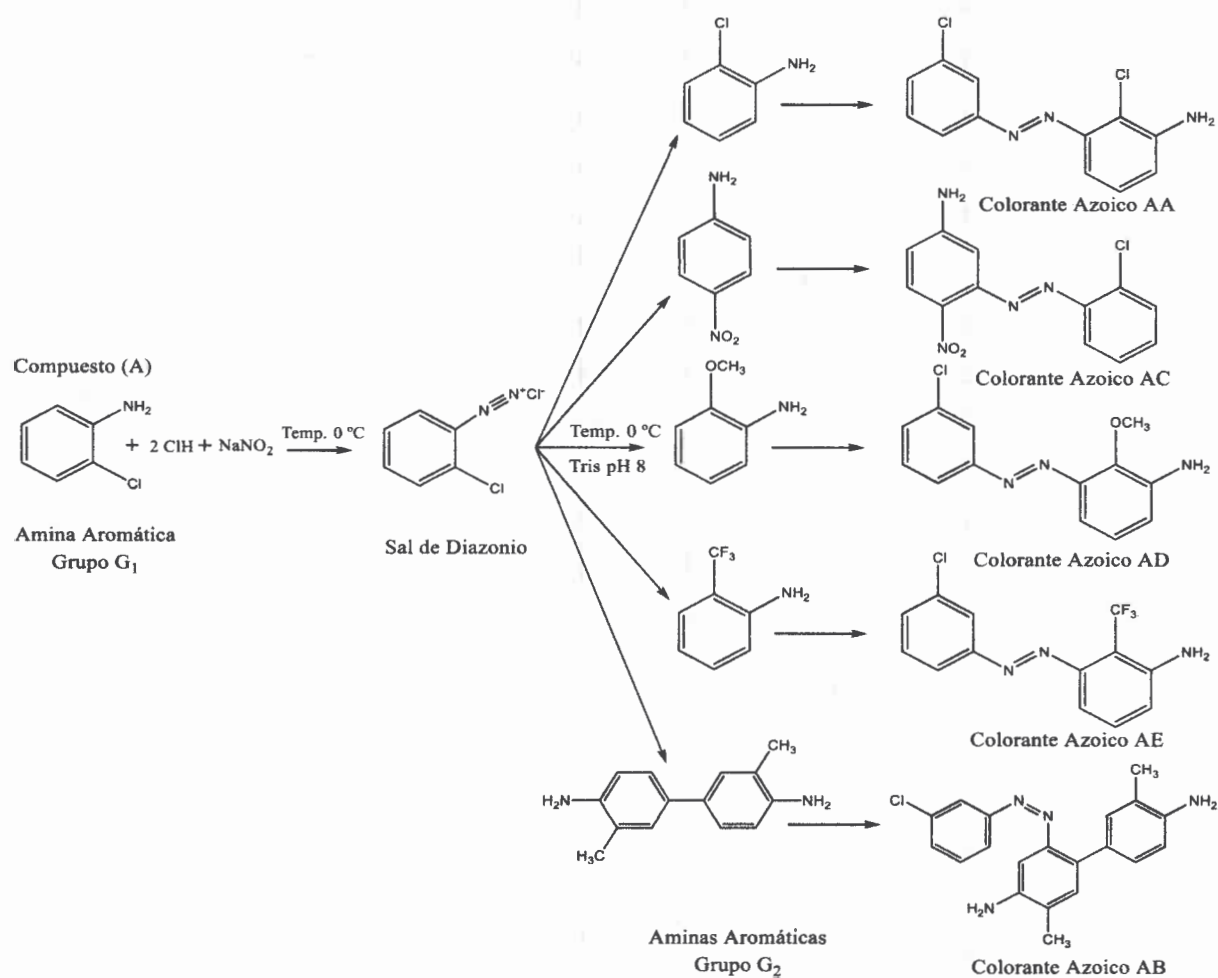


Figura 37: Esquema de reacción para la producción de colorantes azoicos usando síntesis combinatoria en forma paralela.

II.4 MODIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.

II.4.1 MODIFICACIÓN DE PANI MEDIANTE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.

La modificación de PANI se realizó mediante química combinatoria, a través de una pos-modificación covalente, ya que se conocen las propiedades de este

polímero y se sabe que es posible modificarlas mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática utilizando sales de colorantes azoicos.¹⁵⁰

Se realizó la modificación de las películas de PANI depositadas sobre los diferentes soportes (polietileno, polipropileno, telas), generando la sal de diazonio de los colorantes azoicos producidos y explicados en la sección II.3, utilizando las mismas condiciones expuestas para la síntesis de colorantes.

Las sales de diazonio así generadas fueron agregadas a un reactor en cual contenía las películas de PANI inmersas en una solución buffer de TRIS pH = 8, a temperaturas inferiores a 5 °C. Luego de la reacción de copulación de los diferentes colorantes azoicos sobre el polímero (Figura 38), se procedió a lavar las diferentes películas y telas obtenidas de manera alternada con ácido clorhídrico 1 molar y etanol. Por último, se lo lavó con agua y se lo dejó secar en condiciones ambiente.

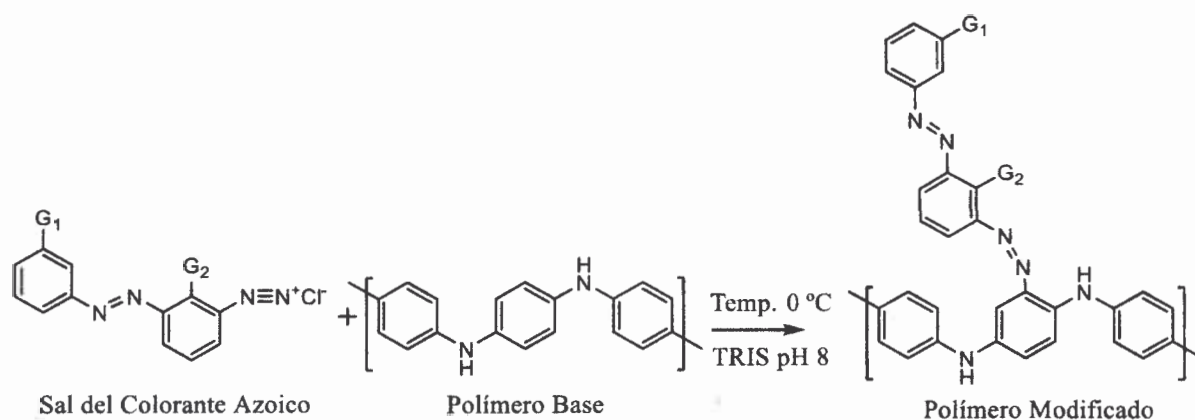


Figura 38: Reacción de copulación del colorante azoico sobre el polímero.

En la Tabla 2 se enumeran los distintos colorantes azoicos sintetizados y utilizados para generar la primera librería de materiales sensibles, los cuales serán utilizados como sensores resistivos.

TABLA 2: LISTADO DE COLORANTES AZOICOS UTILIZADOS.

Compuestos	Denominación
(2-Clorofenilazo) 2-Cloroanilina	AA
(2-Clorofenilazo) 2-Tolidina	AB
(2-Clorofenilazo) 4-Nitroanilina	AC
(4-Clorofenilazo) 2-Anisidina	AD
(4-Clorofenilazo) 2-Trifluorometilanilina	AE
(4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) 2-Cloroanilina	BA
(4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) 2-Tolidina	BB
(4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) 4-Nitroanilina	BC
(4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) 2-Anisidina	BD
(4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) 2-Trifluorometilanilina	BE
(4-Nitrofenilazo) 2-Cloroanilina	CA
(4-Nitrofenilazo) 2-Tolidina	CB
(4-Nitrofenilazo) 4-Nitroanilina	CC
(4-Nitrofenilazo) 2-Anisidina	CD
(4-Nitrofenilazo) 2-Trifluorometilanilina	CE
(4-metoxifenilazo) 2-Cloroanilina	DA
(4-metoxifenilazo) 2-Tolidina	DB
(4-metoxifenilazo) 4-Nitroanilina	DC
(4-metoxifenilazo) 2-Anisidina	DD
(4-metoxifenilazo) 2-Trifluorometilanilina	DE
(2-Trifluorometilfenilazo) 2-Cloroanilina	EA
(2-Trifluorometilfenilazo) 2-Tolidina	EB
(2-Trifluorometilfenilazo) 4-Nitroanilina	EC
(2-Trifluorometilfenilazo) 2-Anisidina	ED
(2-Trifluorometilfenilazo) 2-Trifluorometilanilina	EE

II.4.2 MODIFICACIÓN DE PANI Y PPy POR ADICIÓN NUCLEOFÍLICA.

Para modificar los polímeros se utilizaron reacciones de adición nucleofílica aromática con distintos nucleófilos.^{131a, 139} Para llevar a cabo las distintas modificaciones a las películas de PANI y PPy depositadas sobre los diferentes soportes. En la Tabla 3 se presentan las estructuras, la nomenclatura y los distintos pasos seguidos para preparar las soluciones de los nucleófilos.

TABLA 3: NUCLEÓFILOS UTILIZADOS PARA LAS MODIFICACIONES.

Nomenclatura	Estructura	Preparación
Ácido Tioglicólico (TIO)	<chem>SCC(=O)O</chem>	0,0025 moles de TIO, 25 mL alcohol etílico
2-Aminotiofenol (ATF)	<chem>Nc1ccccc1S</chem>	0,012 moles de ATF 25 mL alcohol etílico 2 mL de HCL 1M
Dodecanotiol (DOT)	<chem>CCCCCCCCCCCCS</chem>	0,025 moles de DOT 25 mL alcohol etílico
Cisteamina (CIA)	<chem>SCCCN</chem>	0,0025 moles de CIA 25 mL alcohol etílico

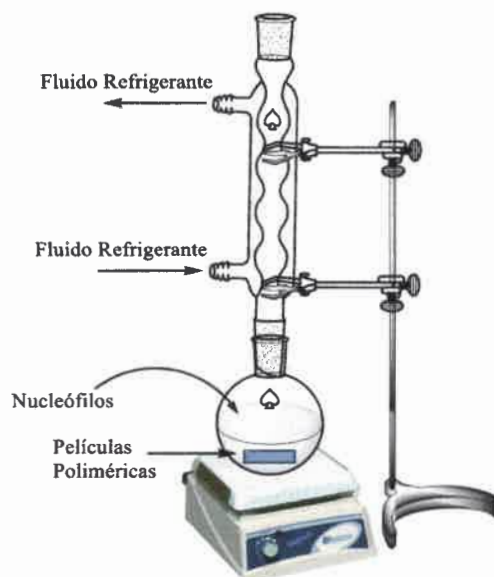


Figura 39: Equipo de refujo para la modificación de polímeros conductores por reacciones de adición nucleofílica aromática.

Una vez preparadas las diferentes soluciones de nucleófilos, se procedió a realizar la reacción de modificación sobre la PANI y el PPy. Se colocó en un

balón 10 ml una de las soluciones descritas en la Tabla 3 y se agregaron las películas poliméricas. Esta reacción se llevó a cabo en un equipo de reflujo (Figura 39). La temperatura se mantuvo constante a 60 °C durante 2 horas, luego se extrajeron las películas poliméricas, se las lavó con etanol y agua bidestilada y se las secó con nitrógeno.

II.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE DE PELÍCULAS.

Las medidas UV-Visible se realizaron en un espectrofotómetro con arreglo de diodos. Los espectros de las películas poliméricas depositadas en polipropileno, se realizaron por transmisión y fueron medidas contra un blanco de aire.

Para estudiar el cambio en las propiedades electrónicas moleculares, se utilizó el sensor desarrollado al cual se le acoplo un espectrofotómetro HP 8452A y se realizaron medidas cinéticas tomando espectros cada 1 segundo.

El polímero se depositó sobre polipropileno y se lo dopó con vapores de ácido clorhídrico concentrado. Se colocó el soporte que contiene al polímero dentro de una celda de cuarzo con tapa, luego se alimentó la celda con diferentes vapores (amoníaco, acetona, etanol, etc.) tomando espectros cada 1 segundo.

II.6 PELÍCULAS POLIMÉRICAS: DETERMINACIÓN DEL ESPESOR.

II.6.1 ABLACIÓN LÁSER.

La técnica de ablación laser es muy importante, dado a que permite la transferencia de polímeros conductores desde un sustrato a otro, mediante la utilización de energía laser. Los estudios fisicoquímicos muestran que el polímero transferido conserva las propiedades químicas y electroquímicas. La implementación de esta técnica permitiría ampliar las aplicaciones de estos polímeros a numerosas aplicaciones tecnológicas.¹⁵¹

En esta tesis, la técnica se ha utilizado para generar diferentes escalones mediante ablación laser. Para realizar la ablación se utilizó un láser con una longitud de onda de 532 nm, a esta longitud de onda los soportes son transparentes, mientras que la PANI y PPy absorben radiación y son removidos. Esto se ha realizado con la finalidad de poder estudiar mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), el cambio de altura que sufre el polímero al pasar de un estado protonado a uno totalmente deprotonado.

II.6.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Agilent 5500, para determinar el cambio de volumen que sufre el polímero cuando este pasa de un estado protonado a uno deprotonado. Para realizar la determinación, se depositó el polímero sobre un sustrato de vidrio previamente tratado con una solución de hidróxido de potasio en alcohol etílico, luego mediante ablación laser se removió parte del polímero generando pequeñas zonas de sustrato descubierto.

Mediante el AFM se midió la altura de la película polimérica en estado dopado, al instante se dedopa la película polimérica y se realiza la medición de la altura (escalón). Para determinar el cambio de volumen sufrido por el polímero, se dopó al mismo con ácido clorhídrico 1 molar y se midió la altura del escalón tomando como referencia el sustrato. Luego el polímero se dedopó usando una solución de hidróxido de amonio 1 molar y se realizó la medición del escalón a la película polimérica en la condición mencionada.

II.7 ESPECTROSCOPIA FTIR DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS.

Las medidas FTIR se realizaron en un espectrómetro Bruker Tensor 27. Los espectros de las películas poliméricas depositadas sobre polietileno, se realizaron por transmisión con una resolución de 1 cm^{-1} y fueron medidas contra un blanco de aire.

II.8 ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA.

La elipsometría es una técnica de análisis óptico, que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz que incide sobre un material. Este método contempla dos variables: cambio de amplitud y cambio de fase. Dicho análisis es no destructivo y es útil para la determinación de espesores de películas delgadas, y constantes ópticas de materiales (índices de refracción, coeficiente de extinción). Esta técnica se utilizó para determinar como la absorción de los diferentes analitos producen el hinchamiento del material polimérico (cambio del espesor de la película). Las películas de PANI se depositaron sobre *slide* de oro, luego mediante AFM se midió el espesor de la película polimérica. Esta medida es necesaria porque al ser la PANI un polímero coloreado absorbe radiación electromagnética, con lo cual hay tres parámetros por determinar: espesor (d), índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k). Como la elipsometría solo determina dos parámetros, quedaría uno indeterminado. Conociendo el espesor inicial de la película mediante AFM, se puede determinar n y k . Sabiendo que k no varía con el contenido en agua, ya que el espectro UV-visible no varía con la humedad. Se determinó el cambio de espesor e índice de refracción para diferentes valores de humedad. El espesor d depende del hinchamiento de la película, mientras que el parámetro n depende del contenido en agua, ya que se está intercambiando aire ($n=1$) por agua ($n=1.3333$) dentro del polímero. De esta manera fue posible determinar independientemente el cambio de espesor y de contenido en agua del polímero.

II.9 MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO.

La interfase líquido-sólido es importante para definir la formación y la extensión de líquidos en estructuras sólidas en la escala de los micrones, en aquellos casos en que la energía superficial excede los efectos de la gravedad, la presión o gradientes. El ángulo de contacto θ_c , de una gota de líquido en una superficie

sólida puede estar relacionado con la tensión superficial γ , a través de la ecuación de Young¹⁵²

$$\gamma_{SL} + \gamma \cos \theta_c = \gamma_{SV} \text{ Ec. 5}$$

Donde γ_{SL} , γ y γ_{SV} son las tensiones interfaciales entre el líquido y el sólido, el líquido y el vapor y el sólido y el vapor, respectivamente, y θ_0 es el ángulo de contacto entre la gota y la superficie en el equilibrio (Figura 40).¹⁵³

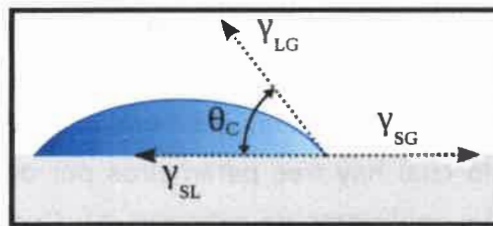


Figura 40: Representación bidimensional de una gota sobre una superficie.

La energía superficial de un material determina como será mojado por líquidos. Una baja mojabilidad se corresponde con un mayor ángulo de contacto y una alta mojabilidad, con un ángulo de contacto menor. Las medidas de ángulo de contacto se llevaron a cabo a 25°C, empleando 3 μ l agua bidestilada depositada en la superficie a analizar. Para fotografiar la imagen de la gota se empleó un microscopio Intel Play QX3 con un objetivo de 60x. Las imágenes (formato jpeg) se analizaron empleando la herramienta adicional "Drop Analysis" del programa "ImageJ®".

II.10 SISTEMA DE DETECCIÓN (NARIS ELECTRÓNICA).

El sistema de alimentación del analito contribuye significativamente a la capacidad y fiabilidad del sistema de detección. Hay dos tipos principales de sistemas, el de flujo (dinámico) y el estático. En el sistema de flujo, los sensores

se colocan en el flujo de vapor, el cual permite el intercambio rápido del mismo y por lo tanto se pueden medir muchas muestras en un corto período de tiempo. En el sistema estático no hay flujo de vapor alrededor del sensor y las mediciones se hacen generalmente en estado estacionario a una concentración constante. Tanto el sistema de flujo como el sistema estático son unidades cerradas.

II.10.1 EVAPORACIÓN FÍSICA.

La mayor parte de las muestras analizadas en un sistema de detección gaseoso, son sustancias líquidas que se evaporan. Por tanto, es importante conocer el comportamiento físico-químico de la sustancia a evaporar, al momento de diseñar un determinado tipo de sistema. Uno de los puntos más importantes es que la presión de saturación depende de la temperatura.¹⁵⁴ La concentración del vapor debe mantenerse por debajo a la correspondiente en condiciones de saturación, de lo contrario se produce la condensación. La relación entre la presión de vapor saturado (P) y la temperatura (T) es:

$$\ln(P) = \frac{c}{T} + d \quad \text{Ec. 6}$$

Donde c y d son constantes, las cuales dependen de cada sustancia en particular y pueden ser calculadas a partir de diferentes condiciones de saturación. Cuando hay una mezcla de compuestos, el estado de equilibrio gas-líquido se vuelve complicado de describir. Mientras que para soluciones ideales se aplica la ley de Raoult¹⁵⁵

$$P_A = N_A P_A^0 \quad \text{Ec. 7}$$

P_A es la presión parcial del compuesto A, N_A es la relación molar de este compuesto, P_A^0 la presión de vapor del compuesto puro. La mayoría de los compuestos, sin embargo, son soluciones no ideales. Por lo que se debe

modificar la ecuación anterior agregando el parámetro γ_A (coeficiente de actividad) que depende de N_A .

II.10.2 SISTEMA DÍNAMICO.

El sistema de flujo es el sistema más popular y aplicado en sensores de gases. Existen varios sistemas de flujos, tales como el muestreo de espacio de cabeza, difusión, permeabilidad y burbujeo. En esta tesis se utilizó un sistema de inyección.

El sistema de detección desarrollado consta de varias partes principales:

Sistema de evaporación: consiste en una cámara que trabaja a una temperatura de 120 °C, en la cual 400 μ l de solvente fueron inyectados y evaporados mediante un calentamiento brusco. El vapor del solvente fue arrastrado por aire seco, proveniente de una bomba de diafragma, la cual impulsó el flujo de aire a través de todo el sistema. El aire se secó con una columna de sílica gel.

Sistema de sensado: este dispositivo opera a temperatura controlada (25 °C) y está caracterizado por un arreglo de múltiples sensores, cada uno conformado por distintos polímeros soportados sobre diferentes trozos de una tela adecuadamente seleccionada. Cada uno de estos trozos de tela fue conectado con dos electrodos metálicos de cobre, a la misma se le aplicó una diferencia de potencial constante mediante un micropotenciostato externo, el cual también se encargó de medir la corriente que circula a través de dicho dispositivo (sensor). Acorde a la ley de Ohm, el cociente entre la diferencia de potencial aplicada y la corriente medida, es la señal de interés en unidades de resistencia eléctrica. En nuestro sistema, esta señal es interpretada como el cambio en la resistencia de los diferentes polímeros, al interaccionar con los distintos analitos.

Sistema de recolección de datos: sección del equipo que se encarga de registrar y almacenar toda la información proveniente del sensor, esta

información fue recibida como una señal eléctrica. La adquisición se realizó mediante una tarjeta de adquisición de datos LabJack 3U-HV con 16 entradas y salidas digitales flexibles.

Sistema de acondicionamiento de aire: El aire utilizado fue tomado directamente desde el ambiente, fue necesario acondicionarlo para evitar la introducción de interferentes al sistema. Para lograr el acondicionamiento del aire, fue utilizada una columna rellena con sílica gel, la cual absorbió el agua (humedad) presente en el aire.

También se utilizó una columna rellena con carbón activado para impedir que aquellas moléculas orgánicas presente en el ambiente, lleguen al sensor y produzca algún tipo de interferencia.

Trampa de vapor: se utilizó un sistema de condensación de vapores, para evitar la emanación de los mismos hacia el ambiente.

En la Figura 41 se muestra un esquema del sistema de detección. Este tipo de sistema permite una adquisición rápida, reproducible y confiable de la respuesta generada por el sensor. Como principal desventaja se observa la imposibilidad de aplicarlo a muestras con solutos no volátiles o termo sensibles.

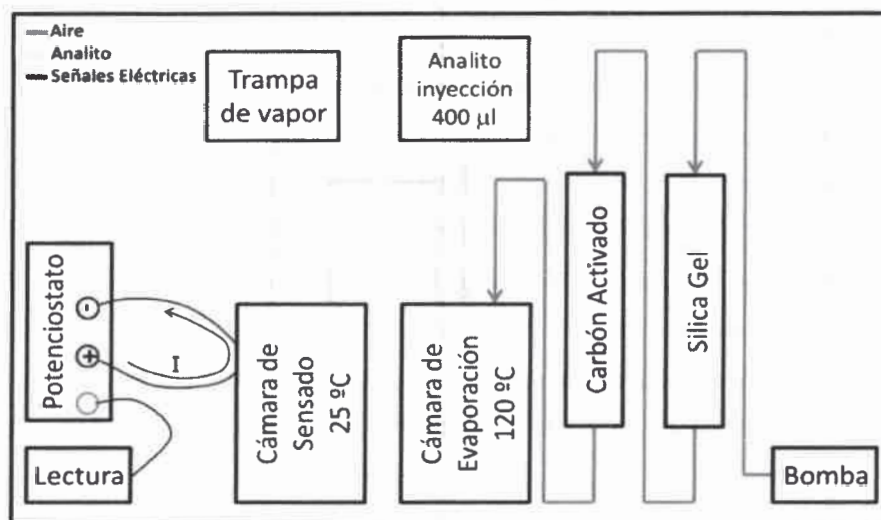


Figura 41: Sistema de Detección.

II.10.3 SISTEMA ESTÁTICO.

El sistema estático mide la respuesta de un sensor en estado estacionario a una concentración y temperatura constante. Este tipo de sistema puede trabajar en dos rangos de concentraciones. El rango de pequeñas concentraciones, en estas condiciones se usa un pequeño volumen, típicamente unos microlitros de la muestra líquida, la cual se inyecta en una cámara que tiene un volumen de unos pocos litros, y se evapora. La respuesta del sensor se mide después de alcanzar el equilibrio. Otra forma de trabajar es a saturación, en la cual la concentración del analito es elevada, a diferencia del caso anterior el ambiente circundante al sensor es vapor del analito. En el primer caso, para una cámara con un volumen determinado, una cantidad específica de analito inyectado y a una dada temperatura constante, la señal del analito depende del coeficiente de reparto entre la película sensible y el ambiente circundante. Mientras que al trabajar a saturación, la presión de vapor del analito es igual a la presión total del sistema, con lo cual, la señal del sensor en el equilibrio corresponde a la máxima cantidad de analito que este puede absorber.

La cámara está típicamente hecha de Teflón o de vidrio para evitar la adsorción de vapor en la pared interna. Toda la cámara se puede sumergir en un baño de temperatura controlada, de este modo todo el sistema puede mantenerse a la misma temperatura; en el sistema de flujo la temperatura del sensor a veces no es igual a la del vapor. La inyección manual a través de una jeringa es un método básico, sin embargo, es posible automatizar este procedimiento.¹⁵⁶ El sistema automatizado consta de un selector de muestra, un inyector de muestra, y el sistema de medición. Este selecciona las muestras, la inyecta y mide las respuestas del sensor en el equilibrio. Dado que lleva tiempo para medir la respuesta de estado estacionario debido a la lenta evaporación de la muestra líquida, la automatización es indispensable si necesitan muchos datos a medir sistemáticamente,

La Figura 42 muestra un esquema de un sistema estático de detección.

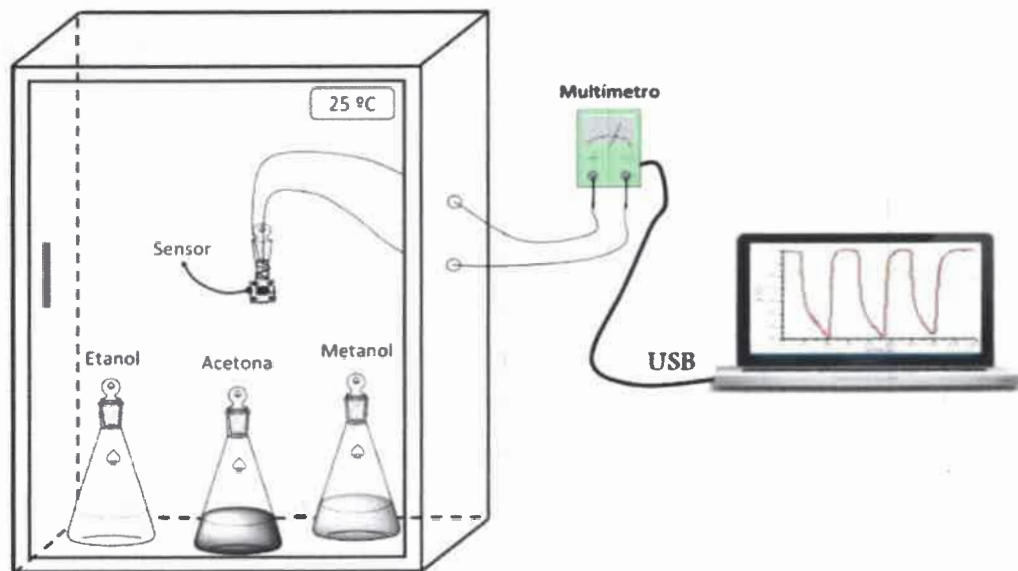


Figura 42: Sistema estático de detección.

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.1 SÍNTESIS DE PANI.

La síntesis de PANI se realizó como se describió en la parte experimental (sección II.1), la temperatura del medio de reacción fue monitoreada utilizando una termocupla, el perfil de temperatura obtenido en la experiencia se muestra en la Figura 43.

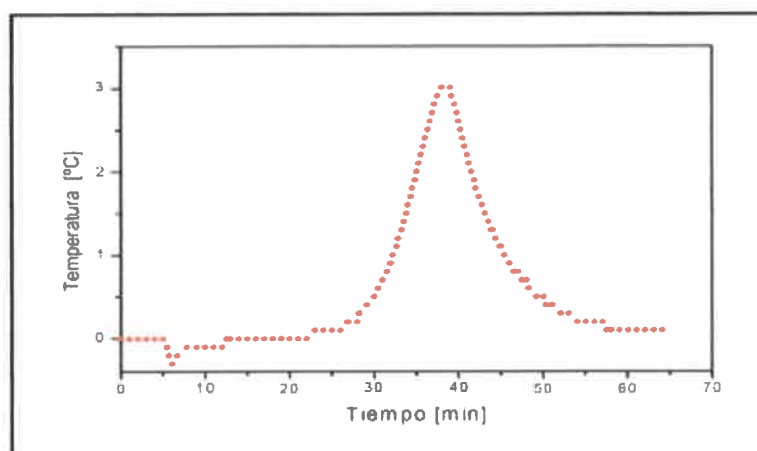


Figura 43: Perfil de temperatura-tiempo de un reactor enfriado durante la síntesis de PANI.

La temperatura inicial de la reacción fue 0 °C, el monitoreo de la temperatura se comenzó a obtener 5 minutos antes de agregar el iniciador. Cuando el iniciador fue agregado, en el gráfico de temperatura versus tiempo se observó una disminución de la temperatura, probablemente debido a que la mezcla del persulfato de amonio con la solución del monómero es un proceso endotérmico.^{68c} Posteriormente la temperatura comenzó a incrementarse porque

la reacción de polimerización es exotérmica y alcanzó un máximo de aproximadamente de 3 °C, a los 37 minutos. Posteriormente la temperatura disminuyó debido al enfriamiento externo con el baño de hielo agua. Cuando el sistema se estabilizó a la temperatura inicial, se interrumpió la agitación y el contenido del reactor se filtró utilizando vacío. Cabe aclarar, que este perfil de temperaturas se pudo reproducir en todas las polimerizaciones que se realizaron manteniendo las mismas condiciones de trabajo. En el medio de reacción se agregaron trozos de las diferentes telas, polipropileno y de polietileno pretratado para generar que este sustrato se vuelva superficialmente hidrofílico y la PANI se pueda depositar sobre este. Cabe destacar que el producto de interés es el material que se encuentra soportado tanto en las telas para elaborar el sensor como en el resto de los soportes sólidos para estudiar los sucesivos cambios que se aplican sobre el polímero. Este método de inmovilización acelera el proceso de análisis espectroscópico. Después que el polímero soportado sobre polietileno fue lavado y secado con nitrógeno, se obtuvo el espectro infrarrojo del mismo. El espectro infrarrojo es utilizado para verificar la estructura del polímero (Figura 44).

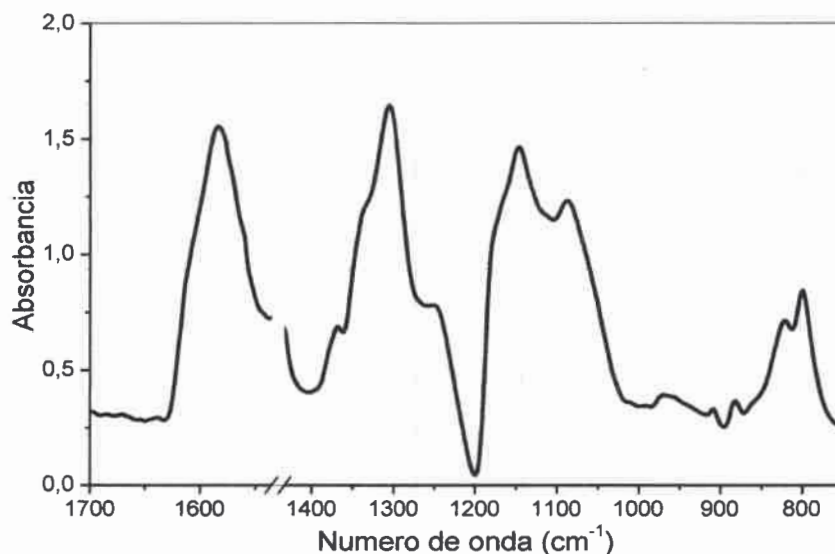





Figura 44: Espectro FTIR de PANI soportada sobre Polietileno.

La asignación de las bandas de absorción más características de la PANI se muestran en la Tabla 4.¹⁵⁷

TABLA 4: BANDAS CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO INFRARROJO DE PANI.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Enlace	Modo de Vibración
1590		Estiramiento
1490		Estiramiento
1300	C—N	Estiramiento
1144		Estiramiento
1100	C—H	Flexión en el plano
820	C—H	Flexión fuera del plano

La banda de 1490 cm⁻¹ no se puede apreciar perfectamente porque aproximadamente a ese número de onda el polietileno presenta una gran absorción.

A partir del análisis de la Figura 44 y debido a que existen muchos estudios tanto teóricos como experimentales previos publicados a cerca de los modos vibracionales que posee la PANI,¹⁵⁸ es posible verificar la estructura del compuesto, sin necesidad de utilizar alguna otra técnica de caracterización adicional.

III.2 EXTRACCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL REACTOR.

Se desarrolló un modelo de simulación para predecir el comportamiento térmico de un reactor durante la polimerización de anilina. El modelo explica el mecanismo de polimerización, la producción de calor y la disipación. Los perfiles de temperatura y tiempo se simulan utilizando diferentes parámetros cinéticos. El modelo se utiliza con dos fines: 1) extraer los parámetros cinéticos evaluando los perfiles de temperatura-tiempo de un reactor agitado discontinuo, y 2) estimar los cambios de temperatura que ocurren en el reactor en diferentes condiciones experimentales. Esto se estudió con el fin de encontrar las mejores condiciones para la producción industrial de PANI. La simulación del comportamiento térmico para polimerizar 1 M de anilina en un solo paso, muestra que la temperatura del reactor aumenta hasta 82°C, este aumento térmico provocará la degradación del polímero. Para evitar la degradación se propuso agregar adiciones sucesivas de oxidante, a ritmo e intervalos de tiempo definidos. Esto permite mantener la temperatura, mientras que la producción de polímero se mantiene en la misma cantidad.

Las ecuaciones semi-empíricas utilizadas para estudiar el comportamiento cinético de la polimerización de anilina se basan en el trabajo de Tzou y Gregory.¹⁵⁹



$$\frac{-d[\text{ANI}]}{dt} = \frac{d[\text{PANI}]}{dt} = \frac{-1}{1,25} \frac{d[\text{Per}]}{dt} = r \quad \text{Ec. 9}$$

$$r = k_1[\text{ANI}][\text{Per}] + k_1[\text{ANI}][\text{PANI}] \quad \text{Ec. 10}$$

$$\frac{-dT}{dt} = \frac{AU(T_a - T) + r \Delta H V}{VC_p} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde, $[ANI]$ es la concentración molar de anilina, $[PANI]$ es la concentración molar de polianilina, $[Per]$ es el concentración molar de persulfato de amonio, k_1 es la constante de velocidad en ausencia de polímero, k_2 es la constante de velocidad en presencia del polímero, T_a es la temperatura del fluido de refrigeración (0°C), V se el volumen de mezcla de reacción, r es la velocidad de reacción, C_p es la calor específico de la mezcla de reacción y ΔH es la entalpía de la reacción.

La ecuación de velocidad puede ser escrita en función de la concentración de anilina y la misma se mantiene de forma inalterada, con lo cual se obtiene:

$$r = k_1[ANI][Per] + k_2[ANI](1 - [ANI]) \text{ Ec. 12}$$

Para calcular la transferencia de calor es necesario resolver los balances de materia y energía. Por lo tanto, el coeficiente global de transferencia de calor (U), el área de transferencia de calor (A), las constantes de velocidad (k_1, k_2), y el calor específico a presión constante (C_p), deben ser estimadas.

III.2.1 PERFILES DE CONCENTRACIÓN.

La Figura 45 muestra los perfiles de concentración para la polimerización de anilina en un reactor isotérmico a $T = 273 \text{ }^\circ\text{K}$. Los perfiles se construyen resolviendo los balances de masa, utilizando los valores de concentración reportados por Tzou,¹⁵⁹ $[ANI] = [Per] = 0.035 \text{ M}$, $k_1 = 0,001 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 4,6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ Considerando la energía de activación de la reacción $E_a = 44,3 \pm 2,1 \text{ KJ/mol}$, la cual fue reportada por Genies,¹⁶⁰ es posible calcular la constante de Arrhenius para esta $A = 2,59 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, y es posible expresar k_2 en función de la temperatura.

$$k_2 = 2,59 \times 10^9 e^{-\left(\frac{46400}{8,314 T}\right)} \text{M}^{-1} \text{min}^{-1} \quad \text{Ec. 13}$$

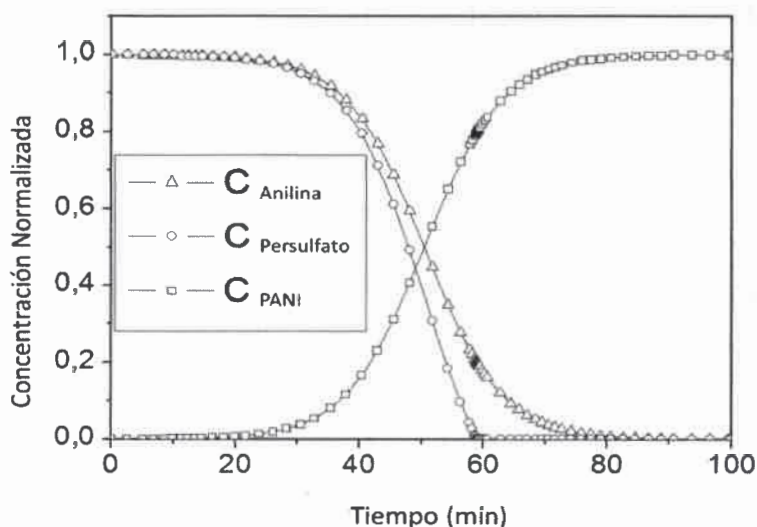


Figura 45: Simulación de los perfiles de concentración de las especies durante la polimerización isotérmica de anilina. $[ANI] = [Per] = 0.035 \text{ M}$, $k_1 = 0,001 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 4,6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. $E_a = 44,3 \pm 2,1 \text{ KJ / mol}$

Los gráficos obtenidos por simulación se asemejan a las curvas encontradas experimentalmente por Tzou y Gregory,¹⁵⁹ utilizando la concentración de anilina medida por cromatografía.

En esta tesis vamos a demostrar que ambas constantes de velocidad (k_1 y k_2) pueden ser evaluadas de manera más sencilla, mediante el ajuste de la curva experimental de temperatura-tiempo.

III.2.2 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR (U).

Para determinar el coeficiente global de transferencia de calor, 1 litro de agua a 25 °C fue colocada dentro del reactor de polimerización, el cual estaba inmerso en un baño de hielo-agua de 15 litros. El perfil de temperatura-tiempo obtenido se muestra en la Figura 46.

La mezcla de reacción es una solución muy diluida (contiene 0,1 moles de anilina + 0,1 mol persulfato de amonio y 1 mol HCl), es posible asumir que las propiedades son iguales a la del agua.

El balance de energía se muestra a continuación.

$$\frac{-dT}{dt} = \frac{AU(T_a - T) + r\Delta HV}{VC_p} \quad \text{Ec. 14}$$

Integrado entre $T = T_0 = 15.6 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando $t = 0$ segundos, y $T = T_r$ para $t = t$, se obtiene que.

$$T = T_a - (T_a - T_0)e^{-\left(\frac{AU}{VC_{pv}}t\right)} \quad \text{Ec. 15}$$

La cual se puede reducir a

$$T = T_0e^{-\left(\frac{AU}{VC_{pv}}t\right)} \quad \text{Ec. 16}$$

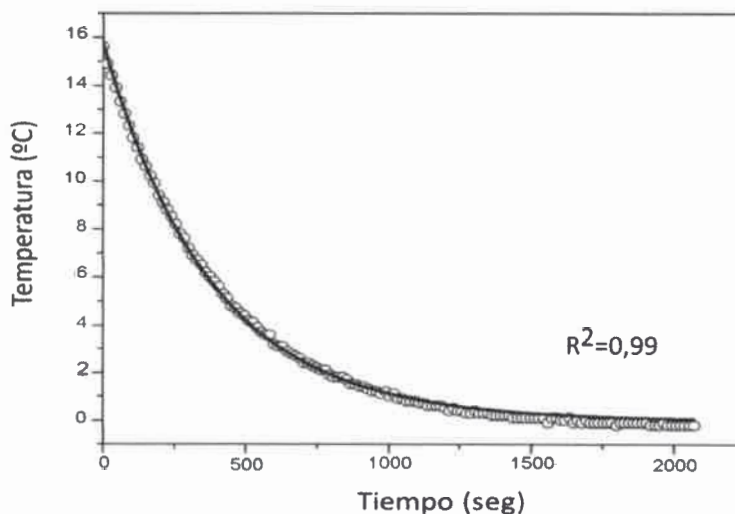


Figura 46: Perfil de temperatura-tiempo para agua, utilizando las mismas condiciones térmicas de la polimerización de anilina.

Combinando la ecuación 16 para la temperatura y los valores del ajuste realizado al perfil de temperatura-tiempo de la Figura 46 se obtiene que:

$$\frac{AU}{VC_{pv}} = 0,0026 \text{ seg.} \quad \text{Ec. 17}$$

Puesto que el área efectiva de intercambio de calor del reactor es $A = 0.047 \text{ m}^2$, el volumen de agua en el reactor $V = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, la capacidad calorífica de la solución $C_{pv} = 4,187 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}/^\circ\text{C}$, sustituyendo en la ecuación 8, el valor de U se calcula directamente:

$$U = 231,62 \frac{\text{J}}{^\circ\text{Csm}^2} \quad \text{Ec. 18}$$

III.2.3 DETERMINACIÓN DE LA ENTALPIA DE REACCIÓN (ΔH).

El perfil temperatura-tiempo de la reacción de polimerización de anilina obtenida en un reactor adiabático se muestra en la Figura 47, la entalpia de reacción puede ser calculada utilizando los datos del perfil.

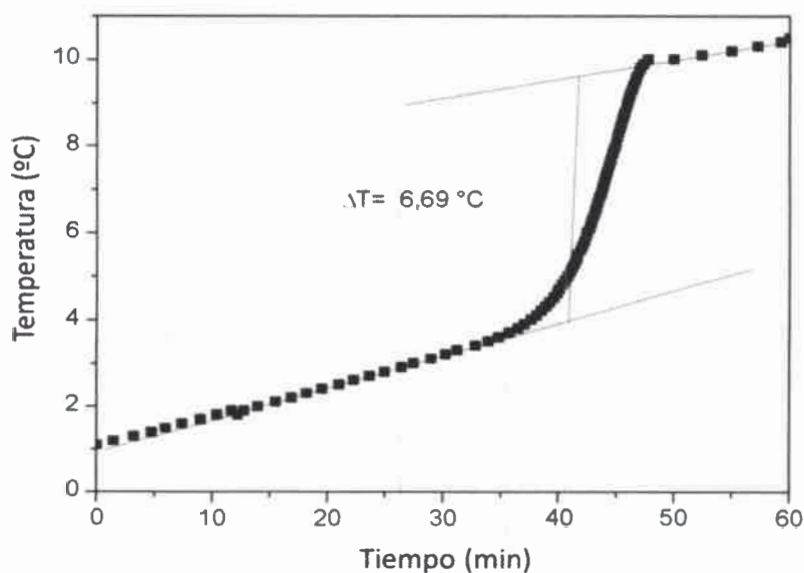


Figura 47: Perfil temperatura-tiempo de la polimerización de anilina en un reactor adiabático.

Como la mezcla es diluida, la capacidad calorífica se asume igual a la del agua $C_p=4,187 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$.

$$m_w C_{p_w}(T_f - T_0) + \Delta H_r + m_{eq} C_{p_w}(T_f - T_0) = 0 \quad \text{Ec. 19}$$

Donde la masa equivalente de agua para este reactor m_{eq} es 23,08 gr, la cual se obtiene mediante el cálculo del calor de disolución de ácido sulfúrico, m_w es la masa de agua, T_f es la temperatura final alcanzada en la polimerización y T_0 es la temperatura inicial de reacción. Utilizando el salto térmico $(T_f - T_0) = 6,69 \text{ } ^\circ\text{C}$, que se observa en el perfil temperatura-tiempo de la Figura 47, se calcula la entalpía de reacción.

$$\Delta H_r = 228,7 * 4,187 * 6,69 + 23,08 * 4,187 * 6,69 \left(\frac{\text{Jg } ^\circ\text{C}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \right) \quad \text{Ec. 20}$$

$$-\Delta H_r = 7052,62 \text{ J} \quad \text{Ec. 21}$$

Con lo cual la entalpía molar es:

$$\Delta H_{\text{molar}} = -440,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{\text{anilina}}} \quad \text{Ec. 22}$$

Este valor es acorde al reportado por Fu y Elsenbaumer.¹⁶¹

III.2.4 SIMULACIÓN DE LOS PERFILES DE TEMPERATURA-TIEMPO.

Usando los parámetros medidos se puede simular los perfiles temperatura-tiempo utilizando las ecuaciones diferenciales apropiadas. Para realizar la simulación de la polimerización se supone que k_2 es función de la temperatura como se muestra en la ecuación 23.

$$k_2 = 2,59 \times 10^9 e^{-\left(\frac{46400}{8,314 T}\right)} \text{M}^{-1} \text{min}^{-1} \quad \text{Ec. 23}$$

Mientras que k_1 es independiente de la temperatura. De este modo, se define $\kappa_1 = ak_1$ y $\kappa_2 = bk_2$, Usando Matlab® se estudió la influencia de κ_1 y κ_2 en el perfil temperatura-tiempo (Figura 48).

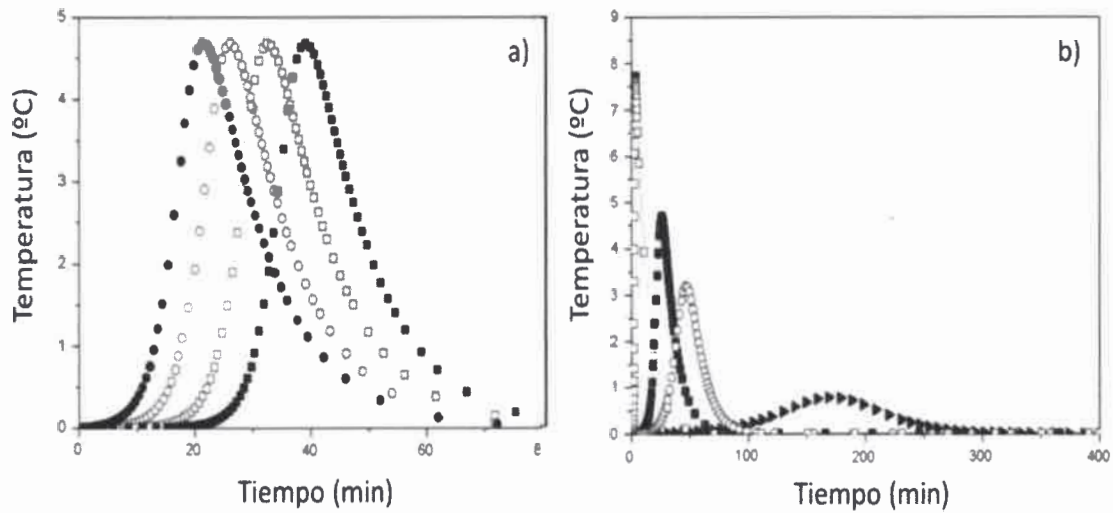


Figura 48: Efecto de las constantes κ_1 y κ_2 sobre los perfiles temperatura-tiempo. a) $\kappa_2=1$ para todas las simulaciones: en círculos rellenos $\kappa_1=5$, en círculos sin relleno $\kappa_1=1$, en cuadrados rellenos $\kappa_1=0,1$, cuadrados sin relleno $\kappa_1=0,01$. b) $\kappa_1=1$ para todas las simulaciones: en triángulos rellenos $\kappa_2=0,1$, en círculo sin relleno $\kappa_2=0,5$, cuadrados rellenos $\kappa_2=1$, cuadrados sin relleno $\kappa_2=10$.

Como se puede observar en la Figura 48a, al disminuir κ_1 el pico se corre a tiempos más largos (aumenta el tiempo de reacción) sin cambiar la forma o amplitud del mismo. Por otro lado, cuando κ_2 disminuye, se observa que hay un retraso en el tiempo de reacción y una disminución en el alto del pico acompañada con un ensanchamiento del mismo (Figura 48b).

A continuación, se simula el perfil experimental de temperatura-tiempo obtenido en las mismas condiciones de síntesis utilizadas por Tzou.¹⁵⁹ En la Figura 49 se puede observar que, la curva simulada se aproxima bastante a los datos experimentales. De las simulaciones, se obtienen las constantes κ_1 y κ_2 las cuales son utilizadas para determinar k_1 y k_2 , los valores calculados para estas

constantes de velocidad están acorde a los reportados por Tzou ($k_1 = 0,0009 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 2,9 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

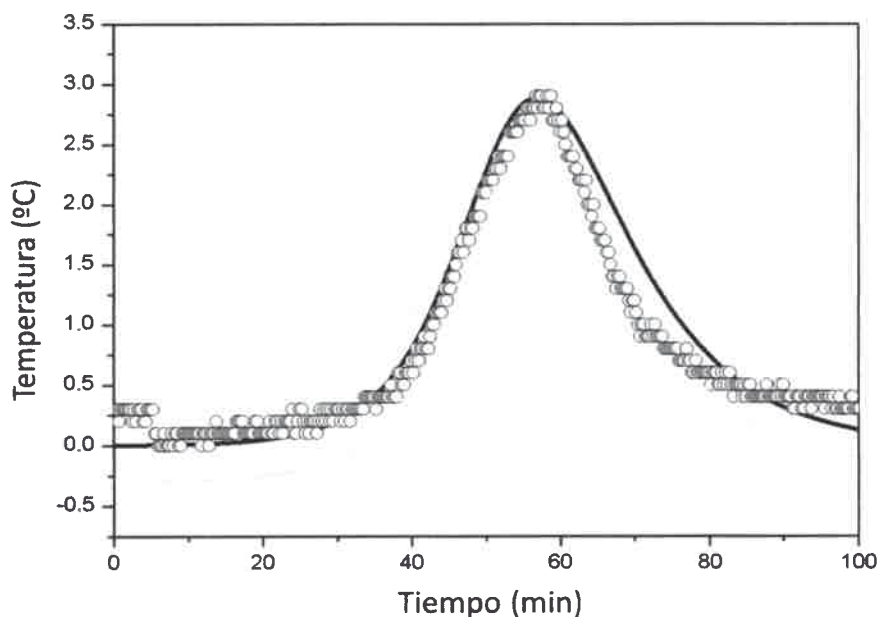


Figura 49: Perfil de temperatura-tiempo para la polimerización de anilina usando $[\text{HCl}] = 0,25 \text{ M}$, $\kappa_1 = 0,0005$, $\kappa_2 = 1,98$ a 277 °K los datos experimentales están representados por los puntos y la simulación por la línea negra.

El método permite calcular las dos constantes de velocidad (k_1 y k_2), en una forma simple mediante la medición del perfil de temperatura-tiempo de la reacción de polimerización.

III.2.5 ESTUDIOS DE LA DEPENDENCIA DE κ_1 Y κ_2 CON LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO.

Ajustando los datos experimentales obtenidos a diferentes concentraciones de ácido, es posible encontrar la dependencia de κ_1 y κ_2 con respecto a la concentración de HCl. Como se puede ver en la Figura 50a, κ_1 depende exponencialmente de la concentración de ácido. Mientras que, la dependencia de

κ_2 con la concentración de ácido [HCl] es lineal, como fue propuesto por Tzou y Gregory.

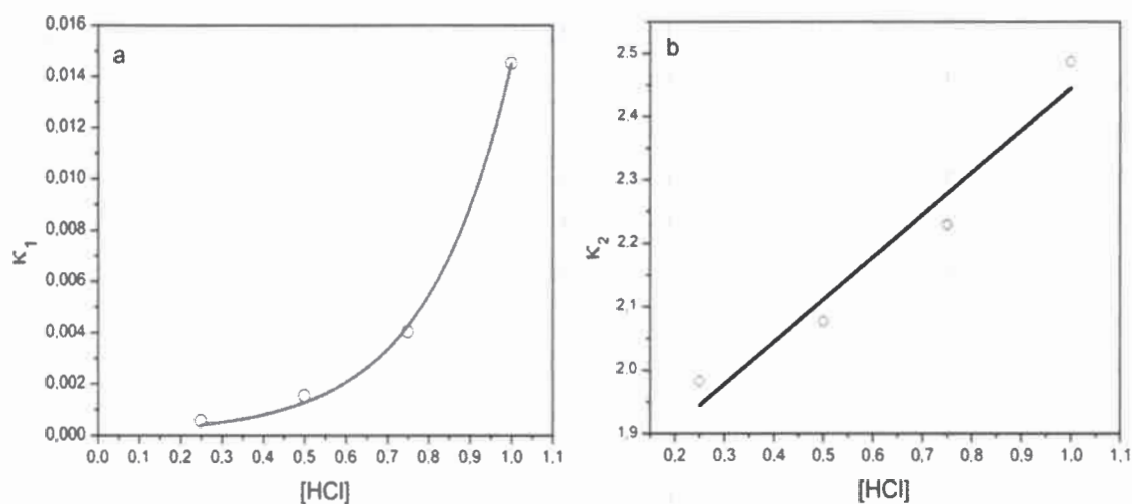


Figura 50: Constantes de velocidad obtenidas ajustando los perfiles temperatura-tiempo para la polimerización de la anilina a diferentes concentraciones de ácido. a) κ_1 b) κ_2 .

III.2.6 SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE UN REACTOR DURANTE LA SÍNTESIS DE PANI.

El modelo nos permite calcular los cambios de temperatura del reactor durante la polimerización. A escala laboratorio, se utilizan bajas concentraciones de anilina (0,1-0,2 M). Mientras que, para producir a nivel industrial, se debe utilizar altas concentraciones de anilina (1-2 M), con el fin de reducir las operaciones de separación, reducir la cantidad de solvente utilizado e incrementar la cantidad de producto obtenido. Sin embargo, en estas condiciones de operación la cantidad de calor producida es elevada. Esto puede llevar a un deterioro del material producido e inclusive a un *runaway* del reactor produciendo la explosión del mismo.^{68b}

La Figura 51a muestra la simulación del perfil de temperatura para la reacción de polimerización de 1 M de anilina con 1 M de persulfato de amonio en presencia de 1 M de HCl. Como se observa, el reactor alcanza los 83,2 °C, a esta temperatura y en presencia de una solución ácida, el polímero se degrada. Una solución a este problema implica agregar el oxidante de manera paulatina o bien agregar cantidades definidas a distintos tiempos. Por ejemplo, la Figura 51b muestra la simulación para polimerizar una solución de 1 M de anilina, agregando el oxidante en tres porciones iguales cada 10 minutos. Durante la polimerización el reactor alcanza una temperatura máxima de 45 °C, que conduce a la degradación del polímero.

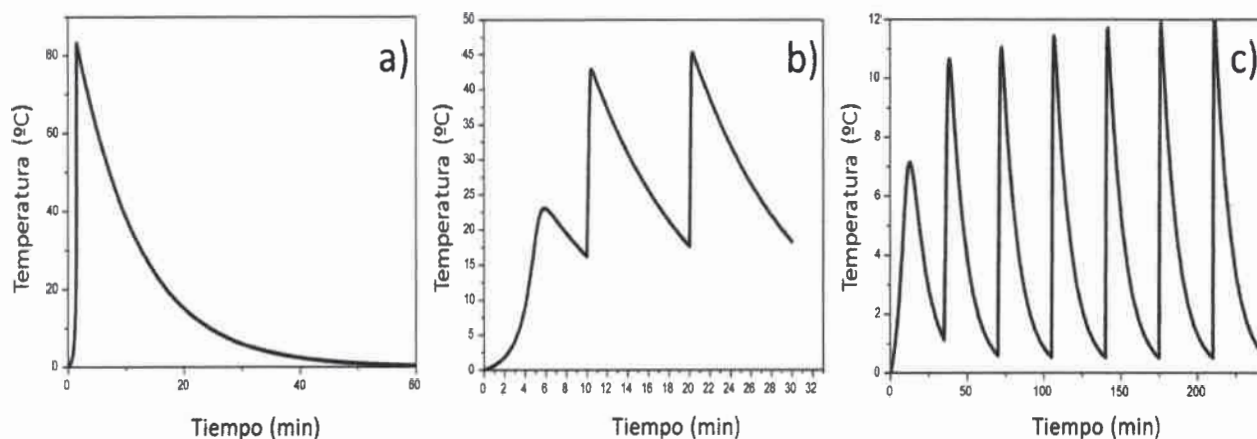


Figura 51: Simulación del comportamiento térmico de un reactor discontinuo con intercambio de calor, para la polimerización oxidativa equimolar de una solución 1 M de anilina. El oxidante se añade en: a) En 1 sola porción; b) En 3 porciones cada 10 minutos; c) En 7 porciones cada 40 minutos.

El sucesivo agregado de porciones pequeñas de oxidante, permite que el reactor se enfríe luego de cada adición, la temperatura se puede mantener por debajo de 12 °C (Figura 51c).

III.3 SÍNTESIS DE PPy.

La polimerización de PPy se realizó de acuerdo a lo descrito en la parte experimental.

La polimerización de PPy ocurre a temperatura constante. Esta se mantuvo entre 0 y 5 °C. Una vez obtenido el polímero se verificó la estructura a partir de espectroscopia FTIR (Figura 52).

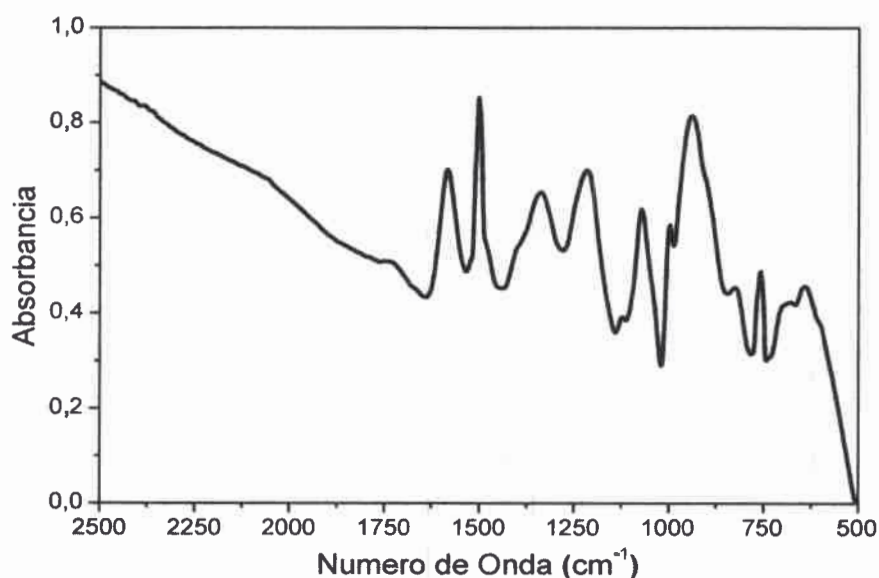


Figura 52: Espectro FTIR de PPy en KBr.

En la Figura 52 se muestra la absorción de los principales grupos funcionales, característicos de la estructura polimérica sintetizada. La absorción comprendida entre 1800 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} , es atribuida a la presencia de bipolarones dentro de la cadena polimérica.

En la Tabla 5 se observa la asignación de bandas de absorción características de PPy.¹⁶²

TABLA 5: ASIGNACIÓN DE BANDAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE PPY.

Nº de onda (cm ⁻²)	Enlace	Modo de Vibración
1580	C—C / C≡C	Estiramiento (Anillo)
1490	C—N / C=C	Estiramiento
1330	C—N / C—H	Flexión en el plano
	C—N	Estiramiento
1220	C—H / N—H	Flexión en el plano
1070	C—H / N—H	Flexión en el plano
940	C—H	Flexión fuera del plano
760	C—C / N—H	Flexión fuera del plano

III.4 SELECCIÓN DEL SOPORTE.

Para el desarrollo de sensores es posible usar sustratos planos pero se obtiene mayor conductividad y señal al utilizar soportes con gran área superficial. Debido a que, presentan una mayor área de interacción entre el material sensible y el analito. Una posibilidad es el uso de tejidos fibrosos. Otra es usar un sustrato nanofibroso o usar nanofibras del polímero conductor como material sensor.¹⁶³

En esta tesis se utilizaron diferentes telas comerciales, a las cuales se les determino la aptitud para funcionar como material soporte. La condición principal que debe cumplir el sistema tela-polímero es de poseer conducción eléctrica, es decir que, el soporte debe garantizar una alta área superficial para alojar la cantidad necesaria de polímero y darle al mismo una continuidad para poder transportar cargas entre un extremo y otro del conductor.

En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos para algunas de las 11 telas utilizadas como soporte para PANI. Se analizaron los valores de corriente en

función del potencial aplicado. Como se observa, el sistema tela 2-polímero presenta los valores de corriente más altos. Mientras que el sistema tela 4-polímero es totalmente no conductor.

TABLA 6: MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD PARA PANI SOPORTADA SOBRE LAS DIFERENTES TELAS.

Tensión (V)	Tela 2 (μA)	Tela 4 (μA)	Tela 6 (μA)	Tela 8 (μA)	Tela 10 (μA)	Tela 11 (μA)
0	0	0	0	0	0	0
0,2	40	0	32	0	7	0
0,4	70	0	57	5	17	0
0,6	100	0	82	11	28	0
0,8	140	0	106	16	37	0
1	170	0	132	22	48	0
1,2	210	0	160	27	57	0
1,4	250	0	186	33	67	0
1,6	280	0	213	38	75	10
1,8	310	0	240	43	84	20
2	350	0	269	48	93	30
2,2	380	0	292	53	102	50
2,4	410	0	316	58	112	60

Para calcular la resistencia se gráfica la corriente en función del potencial aplicado. La Figura 53 muestra el gráfico corriente-potencial obtenido para la tela 2. Se puede observar una funcionalidad lineal entre la corriente y el potencial aplicado, debido a este comportamiento se dice que el material es Óhmico. La pendiente de esta curva es igual a $1/R$, donde R es la resistencia eléctrica del sensor (material polimérico y tela), este es un valor característico del mismo (manteniendo las condiciones de armado del sensor sección II.1.1.1) y determina su comportamiento eléctrico. De esta manera se calcula el valor de resistencia para la PANI soportada sobre la tela 2 el cual es de 5,81 k Ω .

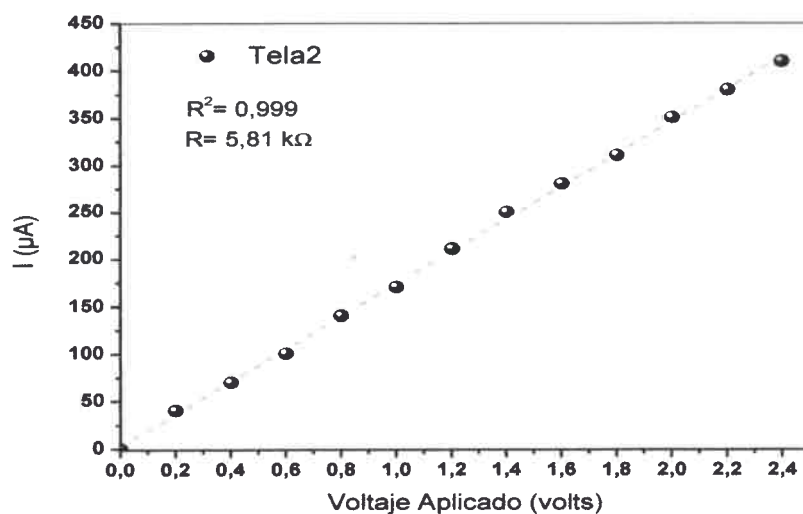


Figura 53: Curva Corriente vs Potencial para la Tela 2.

La Figura 54 muestra la curva característica I-V para la tela 8.

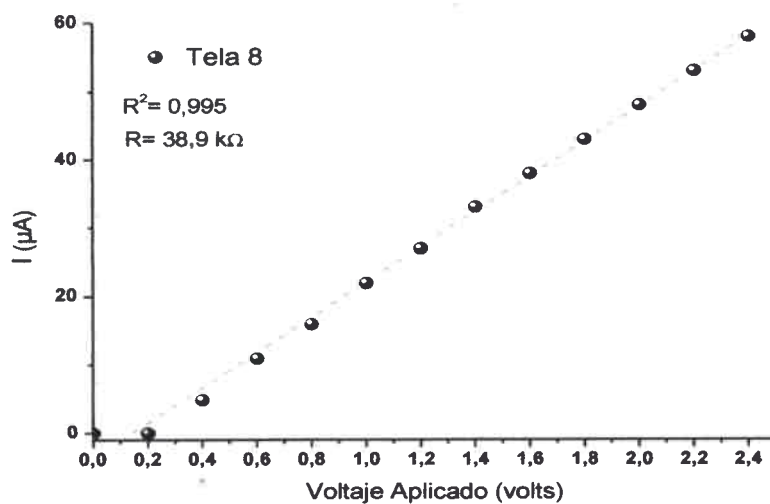


Figura 54: Curva Corriente vs Potencial para la Tela 8.

De la pendiente se puede estimar el valor de la resistencia de $38,9 \text{ k}\Omega$ para este sistema tela 8-polímero. El valor de resistencia para el sistema depositado sobre la tela 2 es mucho menor que para el resto de las telas, lo que significa que, esta tela es el soporte más adecuado.

En la Figura 55 se muestran las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) para la tela 2 y la tela 4. En las imágenes A y B se observa que la tela 2, esta está constituida por microfibras altamente ordenadas. Estas fibras unen de manera directa los contactos eléctricos del sensor, con lo cual proporcionan al polímero un medio continuo de alta área superficial sin interrupciones, por lo tanto, el material depositado puede conducir los portadores de carga con una menor resistencia.

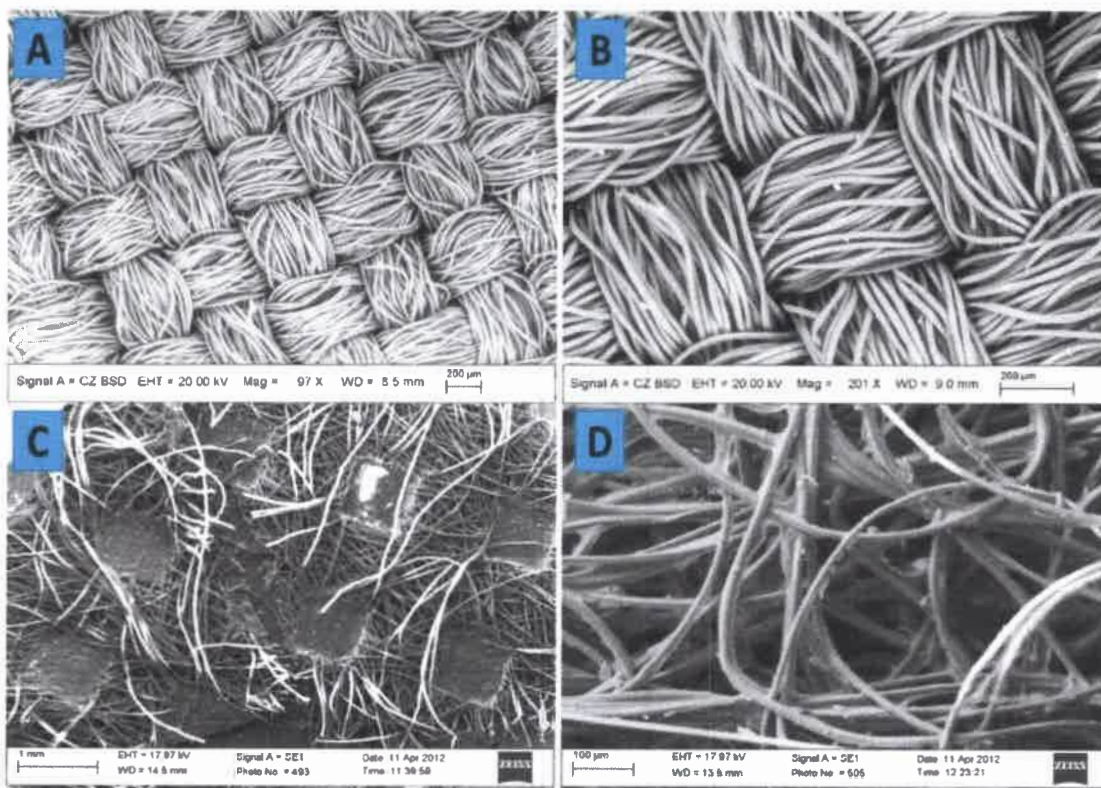


Figura 55: Imágenes SEM de PANI depositado sobre las diferentes telas A y B) tela 2 C y D) tela 4.

Las Figura 55 C y D muestran la estructura correspondiente a la tela 4, en las mismas se observa que las fibras posee un orden aleatorio y no se interconectan entre sí, es decir que existe una discontinuidad, con lo cual, el conjunto es un mal conductor de carga. Acorde a los resultados obtenidos, la tela que se utilizará para el desarrollo de los sensores será la tela 2. Si bien el valor de conductividad para este sensor (PANI-tela 2) es muy bajo ($0,07 \text{ S/cm}^{-1}$) comparado con el valor obtenido para PANI masivo (100 S/cm^{-1}).⁵⁴ La conductividad del sensor es lo suficientemente apreciable para el desarrollo de sensores.

III.5 PRODUCCIÓN DE COLORANTES AZOICOS.

La estructura de los colorantes sintetizados se caracterizó mediante técnicas de espectroscopia infrarroja, Raman y de absorción ultravioleta visible. La Figura 56 muestra los espectros infrarrojos de dos de los colorantes sintetizados a partir de aminas aromáticas primarias.

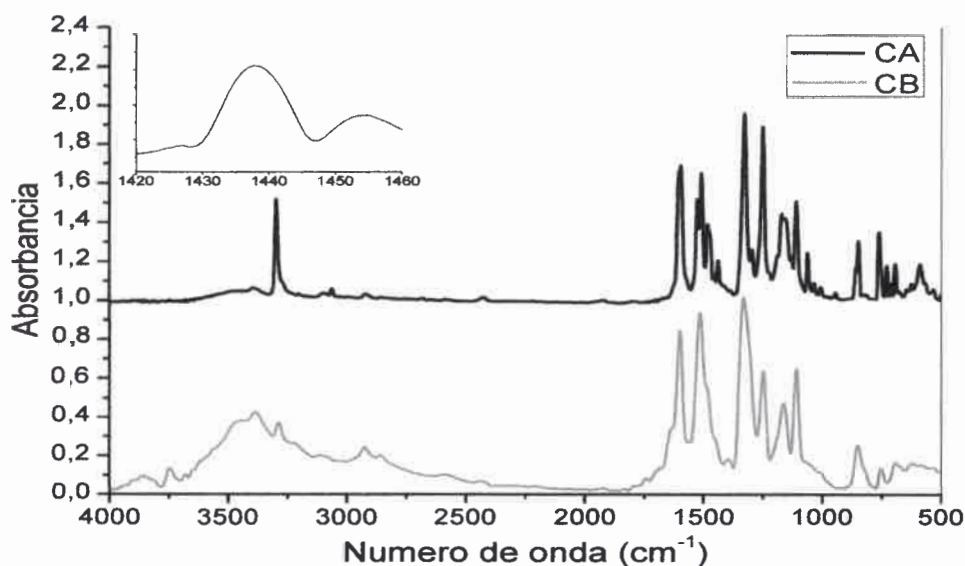


Figura 56: Espectros FTIR de (p-Nitrofenilazo) o-Cloroanilina (CA) y (p-Nitrofenilazo) o-Tolidina (CB).

En la Figura 56 se muestra, en línea negra el espectro correspondiente al colorante azoico 4,3(4-nitrofenilazo)-2-cloroanilina y en línea gris el espectro del 3,4(4-nitrofenilazo)-2-tolidina. En los espectros de estos colorantes se pueden observar las bandas correspondientes a los estiramientos simétrico y antisimétrico del enlace N=O del grupo nitro (1330 cm^{-1} y 1530 cm^{-1}), los estiramientos simétrico y antisimétrico del enlace N-H (3320 cm^{-1} y 3400 cm^{-1}) del grupo amino primario. También se observa el estiramiento del enlace C-N en 1280 cm^{-1} . La banda más importantes que se observa en dicha figura es la banda a 1400 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace -N=N- , esta banda es débil, por tal motivo, en la Figura 56 inserta se muestra una ampliación de la zona comprendida entre 1420 y 1440 cm^{-1} .

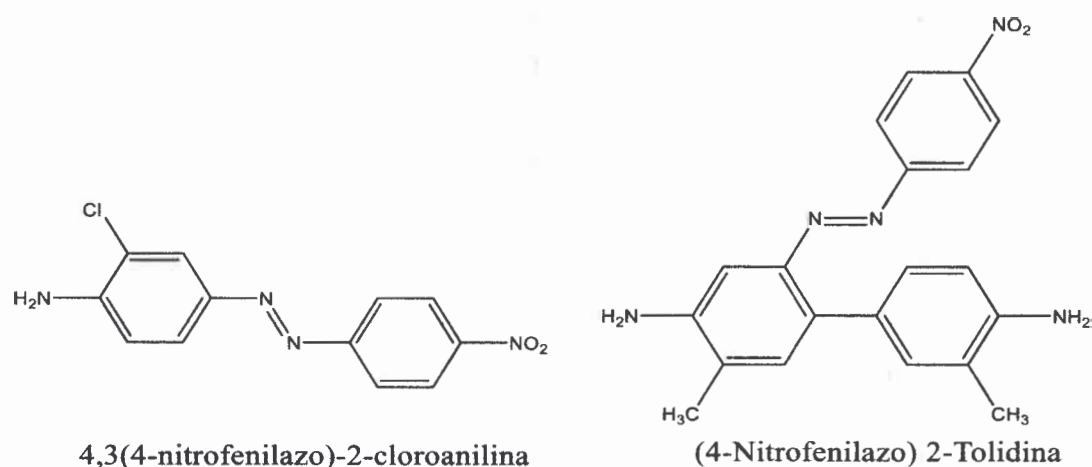


Figura 57: Estructuras de 4,3(4-nitrofenilazo)-2-cloroanilina y 3,4(4-nitrofenilazo)-2-tolidina.

Debido a que el enlace N=N de los colorantes sintetizados son prácticamente simétricos, como se mencionó anteriormente en el espectro infrarrojo presentan una banda de absorción débil. Por esta razón se utilizó la técnica de Raman que proporciona una información similar, pero complementaria. Esta técnica se basa en el cambio en la polarización de la molécula inducida por un láser. Generalmente la longitud de onda del láser está comprendido en el rango de luz

visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La interacción de las moléculas con la luz láser provoca un desplazamiento energético de los fotones del láser, dando información sobre los modos de vibración de estas moléculas.

En la Figura 58 se muestra el espectro Raman para el colorante (p-Nitrofenilazo) o-Tolidina (CB), en el mismo se observa que la banda a 1440 cm^{-1} correspondiente al grupo -N=N- está bien definida.

Mediante el uso de espectroscopia ultravioleta visible se pueden estudiar las transiciones electrónicas que poseen los colorantes. Se realizó un estudio de las propiedades ácido base de los colorantes. Se disolvió una pisco del colorante en agua, luego se prepararon diferentes soluciones reguladoras de pH con valores desde 1 a 13 en la escala de pH. Para ajustar el pH se usó un peachimetro Orion 710. Luego se tomaron 5 ml de cada una de estas soluciones reguladoras y se las colocó en un tubo de ensayo, a cada tubo de ensayo se le agregó 0,5 ml del colorante disuelto en etanol. A la misma muestra se le realizaron mediciones de UV-visible de los distintos estados de protonación.

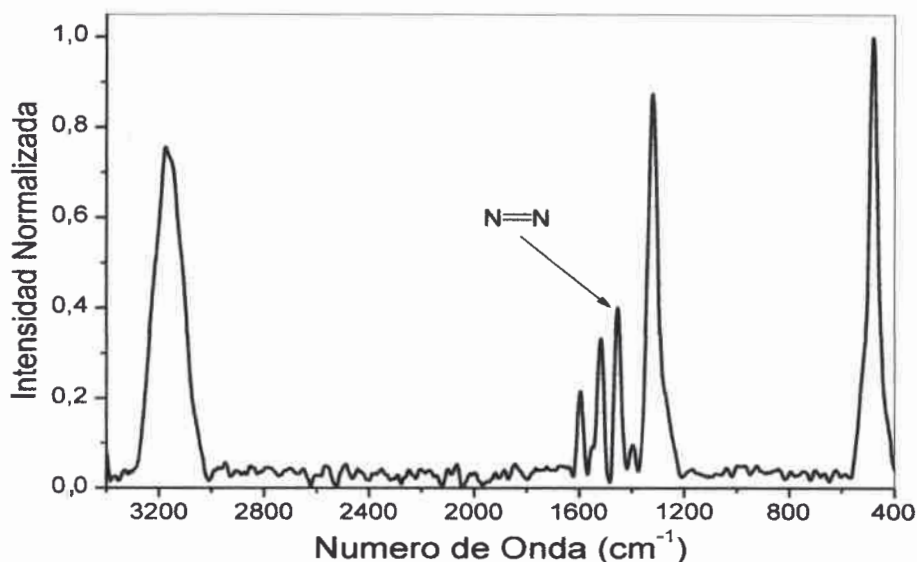


Figura 58: Espectro Raman de (p-Nitrofenilazo) o-Tolidina (CB).

En la Figura 59 se muestran los espectros UV-visible del colorante 4,3(4-nitrofenilazo)-2-cloroanilina a diferentes pH.

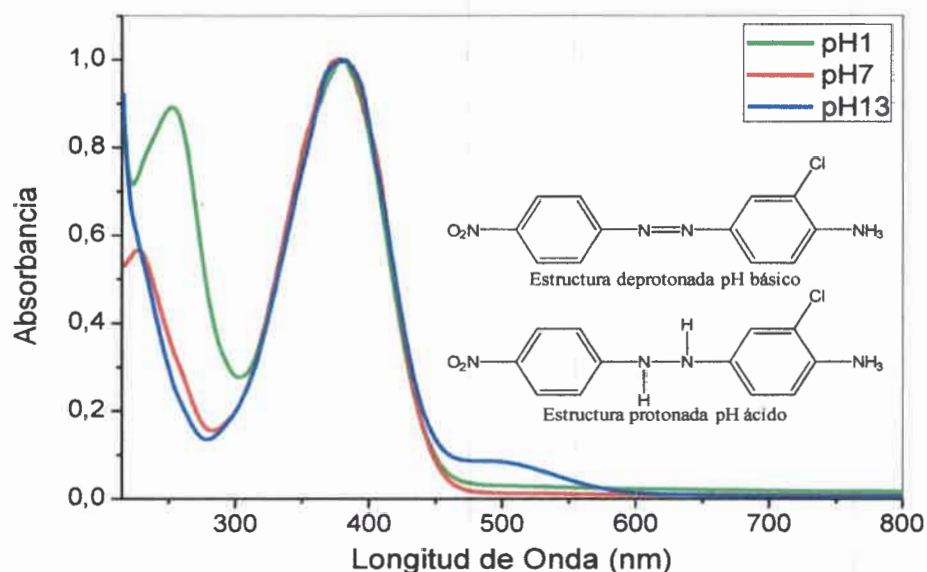


Figura 59: Espectro UV-visible del Colorante 4,3(4-nitrofenilazo)-2-cloroanilina a diferentes valores de pH.

La posición de la banda de absorción depende de la naturaleza de la transición electrónica, como se observa en el Figura 59 a pH fuertemente básicos (pH 13) el colorante posee una banda de absorción a 520 nm, la cual desaparece al ir disminuyendo el pH. A medida que disminuye el pH el grupo azo del colorante se protona, con lo cual la molécula del colorante pierde la conjugación extendida y comienza a presentar bandas de absorción cada vez más al azul. En general los colorantes azoicos presentan coloración debido a la conjugación extendida que el grupo azo $-N=N-$ les confiere, esta conjugación produce que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO sea pequeña, con lo cual estas moléculas poseen bandas de absorción al rojo. Ahora cuando el pH disminuye lo suficiente como para protonar el grupo azo, la molécula del colorante pierde la conjugación extendida y comienza a presentar bandas más al azul. Es decir que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO aumenta.

Estos cambios del espectro UV-visible son de interés ya que es posible aprovechar esta propiedad para la fabricación de un sensor que pueda obtener como respuesta los cambios en el espectro visible (cambio de color), que se relaciona con las propiedades electrónicas, en vez de la conductividad. El sistema de sensado sería simple y de bajo costo ya que puede usarse un LED como fuente de luz y un fotodiodo como detector. La disponibilidad de LEDs de diferentes longitudes de onda permite construir sistemas adaptados al material sensor.

III.6 MODIFICACIÓN DE PANI DEPOSITADA SOBRE SOPORTES SÓLIDOS.

III.6.1 MODIFICACIÓN DE PANI MEDIANTE SALES DE COLORANTES AZOICOS.

Uno de los problemas más difíciles de enfrentar en la generación de librerías combinatorias de polímeros conductores modificados, es encontrar un soporte adecuado para la macromolécula, de forma de poder introducir distintas modificaciones. Utilizando soportes de polietileno para el polímero se pueden realizar fácilmente modificaciones sobre éste, realizando este procedimiento es posible generar librerías en forma sencilla, eficiente y rápida. El método empleado consiste en soportar polímeros tales como PANI o PPy sobre polietileno y usar FTIR como una técnica de exploración de alta eficiencia para realizar estudios de las modificaciones incorporadas al polímero original. También es posible realizar estudios de espectroscopia de absorción Uv-visible del polímero soportado sobre polipropileno, dado que este soporte es más adecuado para realizar este tipo de análisis. Con estas técnicas se confirman las modificaciones químicas realizadas al polímero, sin embargo estas técnicas empleadas no permiten cuantificar la pérdida de conductividad sufrida por el polímero al ser modificado. Por tal motivo, se debe realizar una medida rápida de conductividad para determinar si el material supera un determinado umbral de conductividad.

Para producir los soportes sólidos, las películas de polietileno (2 μm de espesor) se trataron con una solución sulfocrómica para oxidar la superficie y transformarla en una superficie hidrofílica (ver sección II.1.1). Los estudios realizados revelan que la adhesión del polímero se incrementa notablemente después del tratamiento de oxidación. Posteriormente las películas fueron sumergidas en la mezcla de polimerización para inducir la deposición del polímero sobre el sólido.

La PANI fue depositada sobre polietileno como se describió en la sección II.1.1. Para modificar el polímero, se utilizaron reacciones de copulación con sales de diazonio detalladas en la sección II.4.1.^{164,165}

La Figura 60 muestra el espectro FTIR de PANI y de sus modificaciones.

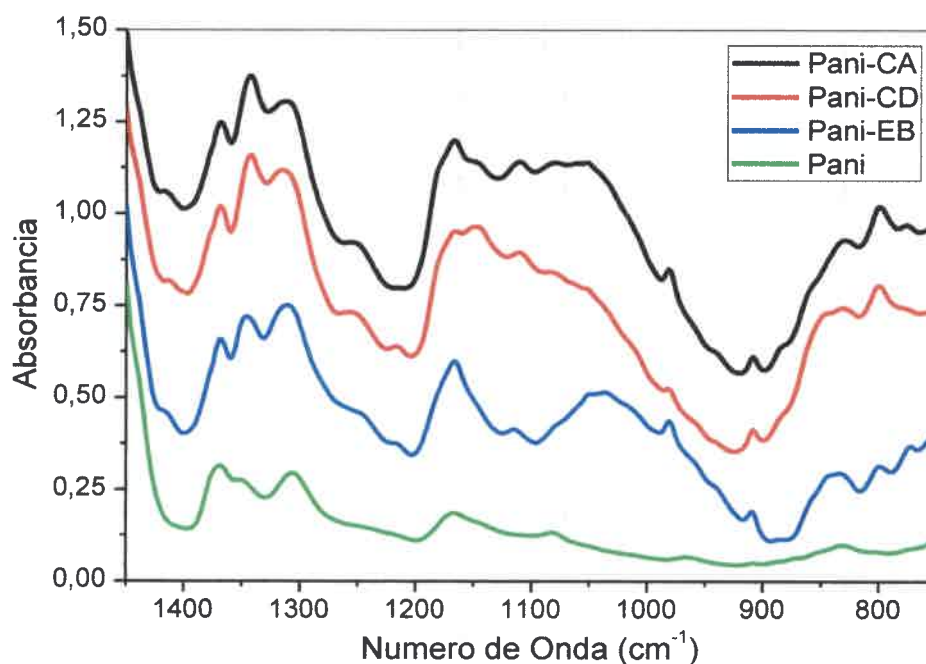


Figura 60: Espectro FTIR de polianilina modificada y sin modificar.

Como se puede ver en los espectros correspondientes a PANI modificada, aparecen las bandas características del polímero (ver Tabla 4) más las bandas nuevas de los grupos incorporados al material. Para PANI-CA se observa una

banda a 1080 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace $\text{Ar}-\text{Cl}$, también aparece una banda debido al estiramiento simétrico del enlace $\text{N}=\text{O}$ del grupo nitro a 1330 cm^{-1} y otra alrededor de 1400 cm^{-1} asignada al enlace $-\text{N}=\text{N}-$ de grupo azoico.

Para PANI-CD se observa un estiramiento del enlace $\text{Ar}-\text{O}$ a 1210 cm^{-1} , y otro asignado al enlace $-\text{N}=\text{N}-$ a 1400 cm^{-1} además de los correspondiente al grupo $\text{O}-\text{N}=\text{O}$. Acorde a los datos obtenidos experimentalmente, se comprueba que es posible modificar PANI mediante sales de colorantes azoicos a través de la reacción de sustitución electrofílica aromática, utilizando química combinatoria.

III.6.2 MODIFICACIÓN DE PANI MEDIANTE AGENTES NUCLEOFÍLCOS.

Se realizaron las adiciones nucleofílicas a películas de PANI. Para la modificación se utilizaron las moléculas descritas en la parte experimental (sección II.4.2). Se presenta el resultado para una modificación, correspondiente a la realizada con cisteamina (CIA). La Figura 61 muestra el espectro FTIR de PANI y PANI-CIA.

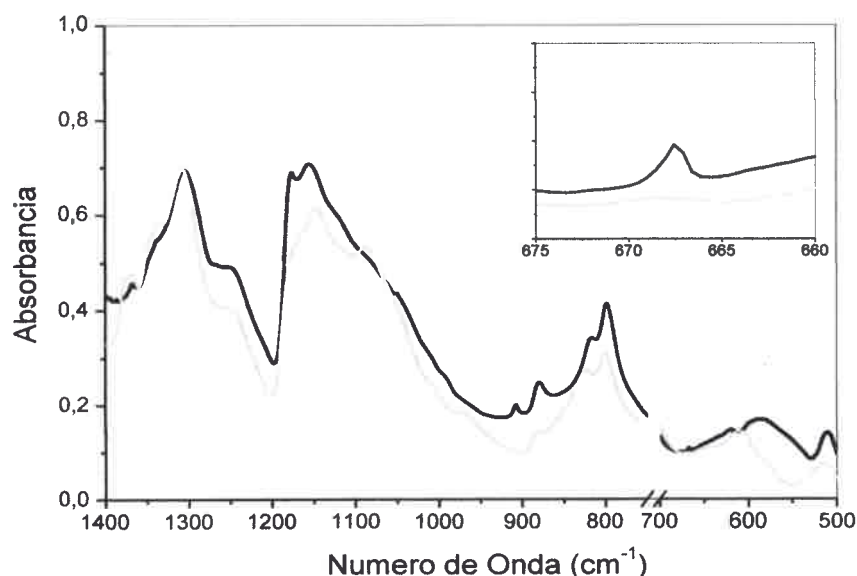


Figura 61: Espectro FTIR de PANI-CIA (línea negra) y PANI (línea gris).

Como se observa en el gráfico inserto de la Figura 61 a 660 cm^{-1} aparece una banda correspondiente al estiramiento del enlace carbono azufre, indicando que la matriz polimérica ha sido eficientemente modificada. Esta banda es muy débil debido a que la modificación ocurre en la superficie de la película.

III.7 MODIFICACIÓN DE PPy DEPOSITADOS SOBRE SOPORTES SÓLIDOS.

III.7.1 MODIFICACIÓN DE PPy MEDIANTE AGENTES NUCLEOFÍLICOS.

La modificación de PPy se llevó a cabo como se describió en la parte experimental sección II.4.2. En esta modificación se introduce en el polímero un grupo determinado, sin prejuicios en su selección y con el fin de que este cumpla un objetivo particular. En esta tesis se trabajó en la post-modificación covalente de polímeros conductores sobre sustratos sólidos, ya que se conocen las propiedades de estos y se sabe que es posible modificarlos mediante una adición covalente, a través de la incorporación de colorantes azoicos o una reacción de adición nucleofílica.

Como se describió anteriormente, las películas de polietileno fueron usados como soporte, para confirmar las diferentes modificaciones realizadas sobre los polímeros.

La Figura 62 muestra el espectro FTIR de PPy modificado con uno de los agentes nucleofílicos utilizados. En la misma, se observa una nueva banda a 670 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace C-S, la cual demuestra la modificación realizada sobre el polímero.

Estos resultados demuestran que este tipo de reacción (adición nucleofílica aromática) permite modificar de manera superficial ambas películas poliméricas, a través de una manera rápida y sencilla.

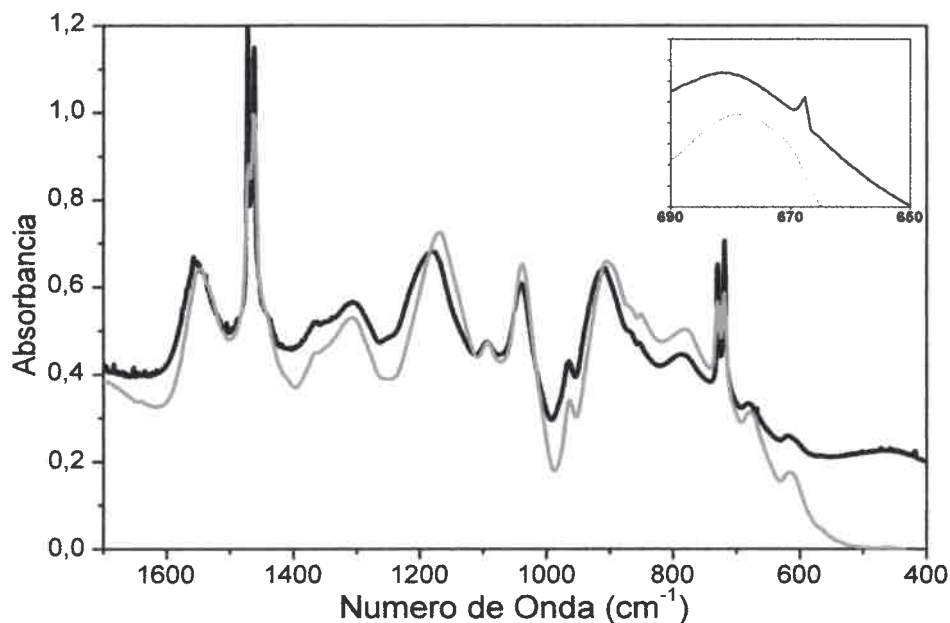


Figura 62: Espectro FTIR de PPy (línea negra) y PPy-CIA (línea gris) sobre PE.

III.8 ÁNGULO DE CONTACTO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS.

El mojado de una superficie es importante en muchos procesos industriales y biológicos tales como la adhesión y el crecimiento celular, unión y degradación de polímeros, etc. Se conoce que la mojabilidad no solo depende de la naturaleza química de la superficie, sino también de su micro/nano topografía. Por otro lado, el mojado de polímeros conductores puede ser controlado con la cantidad de dopante en los mismos. El mojado se caracteriza por el ángulo de contacto de una superficie y ocurre cuando el ángulo θ es menor que 90° , mientras que si la superficie es hidrofóbica, el valor del ángulo de contacto es mayor a 90° .

En esta tesis, esta técnica se utilizó en forma complementaria para respaldar los datos obtenidos con el FTIR y confirmar la modificación realizada sobre el polímero. Debido a que la modificación que sufren las películas poliméricas es más bien del tipo superficial, esta técnica permite ver de forma directa si el polímero se ha modificado, de modo que, si el polímero sufre una modificación en

su superficie, en la misma se encontrarán nuevos grupos que interactúan de manera diferente con el agua.

En la Figura 63 se muestran dos gotas de agua de un volumen igual a 3 μl . En la Figura A la gota está depositada sobre PANI sin modificar mientras que en la Figura B la gota está depositada sobre PANI modificada con 2-trifluormetilfenilazo-2 tolidina.

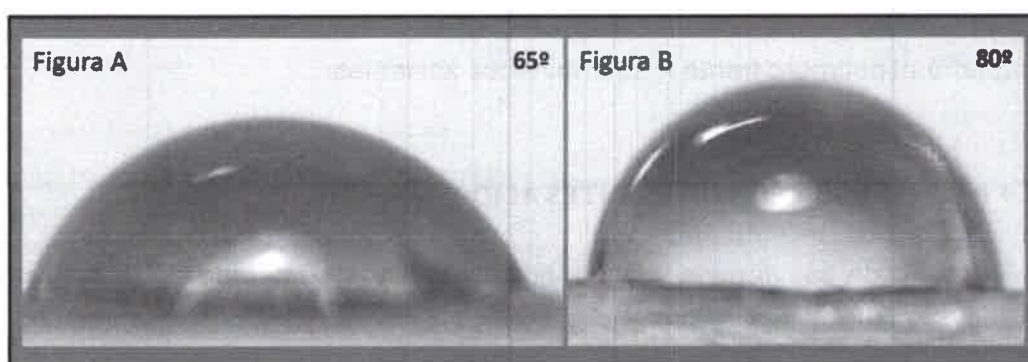


Figura 63: Gota de agua sobre una película de polímero A) PANI B) PANI-EB.

A partir de las mediciones del ángulo de contacto, se observa que el ángulo varía de 65° cuando la PANI se encuentra sin modificar (Figura 63A) a 80° para el polímero modificado con el colorante azoico EB (Figura 63B). Lo cual indica que la superficie del polímero ha sido modificada. En la Figura 64 se muestra el efecto que posee el pH sobre el ángulo de contacto.

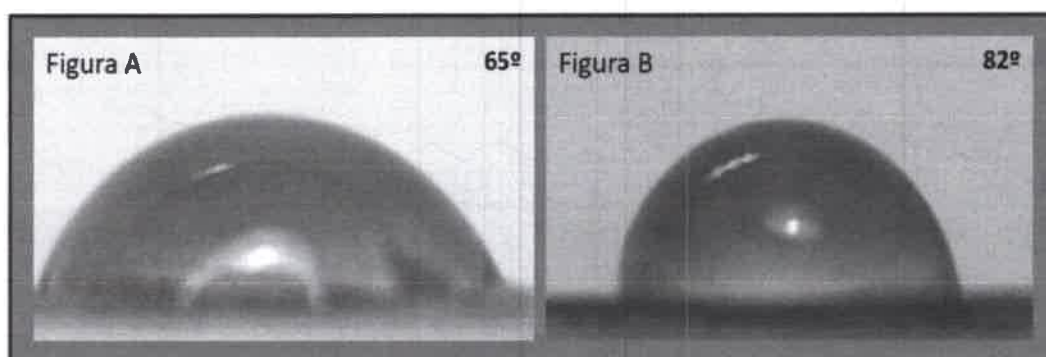


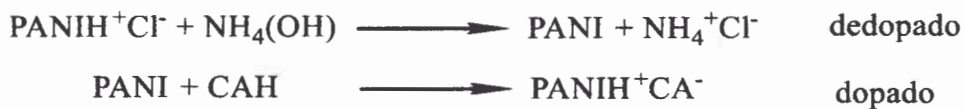
Figura 64: Gota de agua sobre una película de polímero A) PANI dopada con ClH B) PANI sin dopar.

De la Figura 64 se puede concluir que el polímero dopado tiene un mayor carácter hidrofílico, probablemente debido a la inducción de cargas sobre el grupo amino causado por el agente dopante. En base a eso se puede pensar que mientras el polímero se encuentre en este estado interaccionará preferencialmente con solventes polares tales como el Etanol, Acetona, etc.

Este método permite determinar de manera rápida, si ocurre o no la modificación en el polímero, además permite saber con anticipación el tipo de comportamiento que tendrá el polímero frente a determinados solventes.

III.9 PANI DOPADA CON DIFERENTES ÁCIDOS ORGÁNICOS.

La PANI pueda ser dopada y dedopada cambiando su estado de protonación. Para ello, se trata la PANI producida con una base NH_4OH deprotonando el polímero, se lava y posteriormente se protona en una solución acuosa de un determinado ácido orgánico.



Donde PANI es el polímero deprotonado y CA^- es el contraión. Los ácidos elegidos fueron todos ácidos fuertes con respecto a la PANI y que tiene aniones con propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas diferentes (Figura 65).

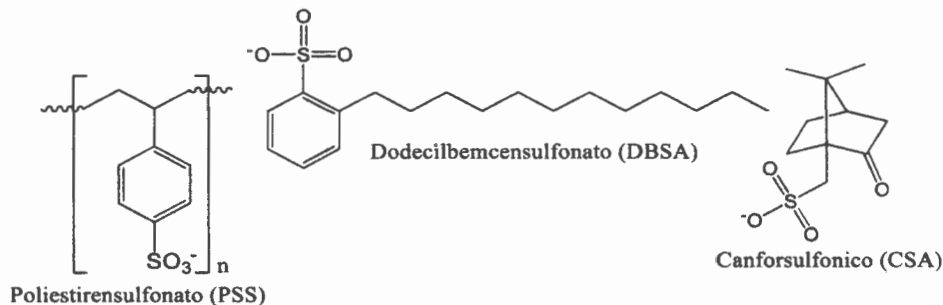


Figura 65: Aniones de los ácidos utilizados como dopantes de PANI.

III.9.1 ESPECTROSCOPIA FTIR.

La incorporación de los diferentes dopantes dentro de la matriz polimérica se confirmó mediante espectroscopia FTIR. En la Figura 66 se muestran: i) el espectro infrarrojo de PANI dopada con HCl (línea gris) y ii) el espectro infrarrojo de PANI dopada con CSA (línea negra), ambas soportada sobre polietileno. Se observa la aparición de las nuevas bandas producto del cambio de contraíón. Las bandas de absorción a 1236 y a 1124 cm^{-1} corresponden a el estiramiento asimétrico del grupo S=O, mientras que, la banda a localizada a 1040 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de este grupo.

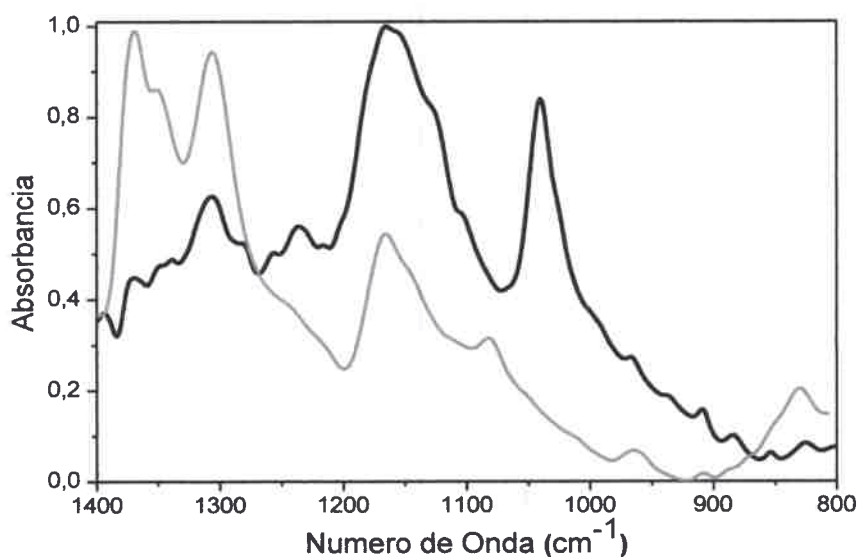


Figura 66: Espectro FTIR de PANI dopada con HCl (línea gris) y PANI dopada con CSA (línea negra).

La Figura 67 muestra los espectros infrarrojo sobre polietileno de PANI dopada con HCl (línea gris) y dopada con DBSA (línea negra).

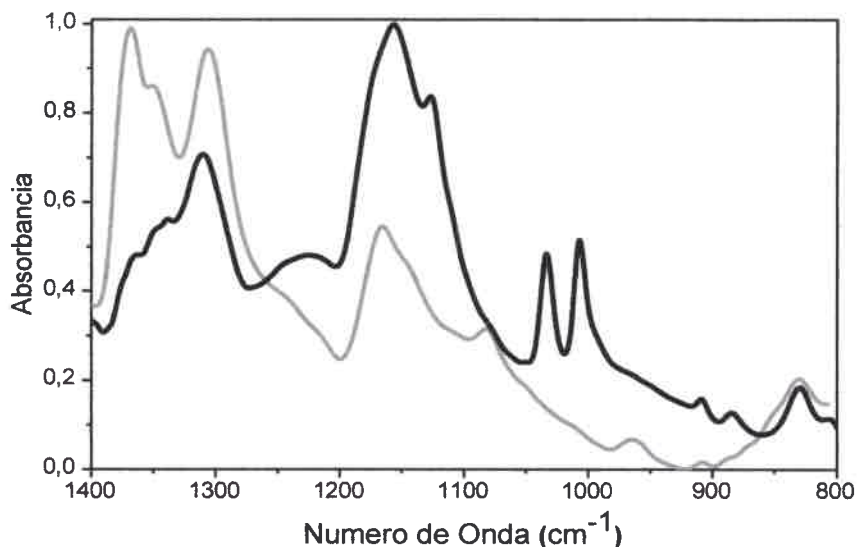


Figura 67: FTIR de polianilina dopada con HCl (línea de trazos) y PANI dopada con DBSA (línea llena).

Al igual que el caso anterior aparecen nuevas bandas de absorción, producto de la inserción del nuevo contraión al polímero, las bandas 1226 y 1126 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico del grupo S=O mientras que las bandas a 1030 y 1010 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico de este grupo.

III.10 RESPUESTA DE LOS SENSORES.

III.10.1 SENSORES BASADOS EN PANI DOPADA CON DIFERENTES ÁCIDOS.

Los sensores basados en PANI dopada con diferentes ácidos orgánicos, se testaron con diferentes solventes orgánicos puros (acetona, etanol, etc.) y sus respectivas mezclas. En todos los casos el sistema respondió con una disminución de la señal $S(\%)$, la cual se define como el cambio porcentual de la resistencia relativa $\Delta R 100/R_0$ que sufre el polímero al interactuar con el analito. En la Figura 68A, B, C, D y E se muestran las respuestas típicas de un sensor de PANI dopada con HCl a etanol, acetona y la mezcla al 30%, 50% y

70% de acetona/etanol, respectivamente. Se observa que todas las respuestas son reproducibles y que tanto la intensidad de las respuestas $S(\%)$ como el tiempo para alcanzar el máximo son diferentes para cada una de las muestras. Para etanol (Figura 68A) se observa que la resistencia eléctrica cambia un 12% y que el tiempo aproximado para alcanzar este máximo, a partir desde que se produce la inyección es de 88 segundos, mientras que, para acetona el tiempo aproximado es de 20 segundos y la respuesta $S(\%)$ es de 69,5 (Figura 68B). Para la mezcla al 30% de acetona (Figura 68C) se observa que el sensor distingue entre la señal generada por la acetona y la proveniente del etanol. Además, a medida que el porcentaje de acetona en la muestra crece la señal de etanol pierde intensidad.

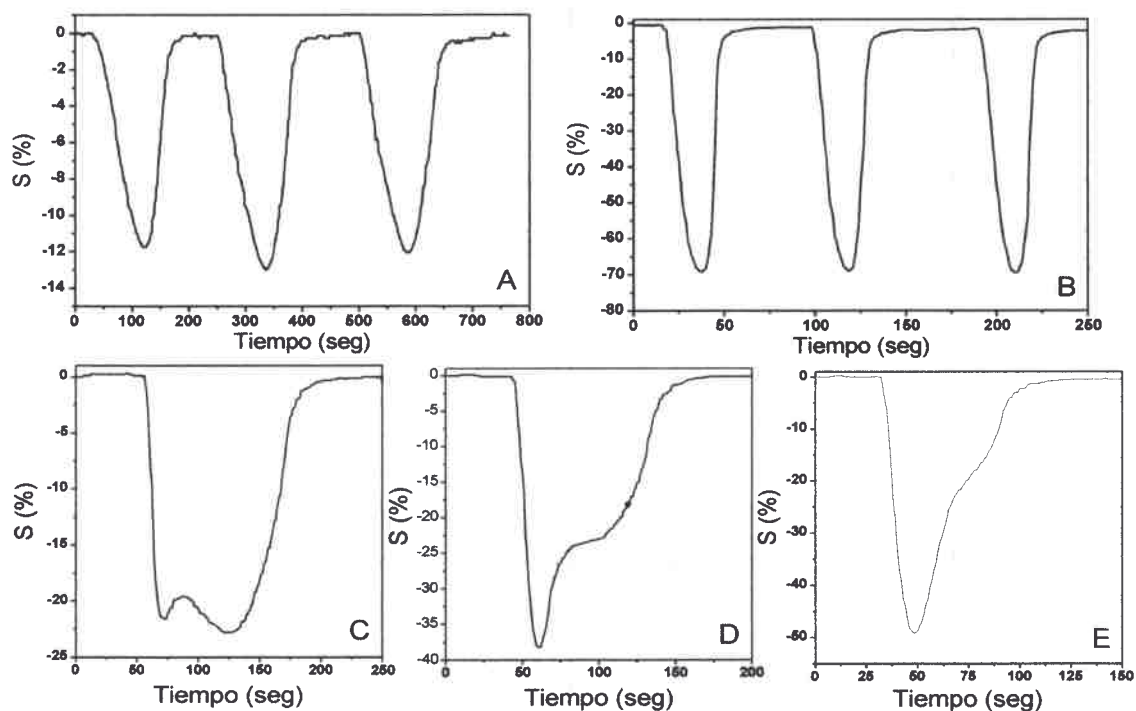


Figura 68: Respuesta dinámica de PANI dopada con HCl a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona, D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70%Acetona.

Este efecto se observa de manera más marcada en la Figura 68D, la cual muestra la respuesta del sensor correspondiente a la mezcla que contiene 50% de acetona, en donde la señal de etanol aparece como un hombro. A concentraciones mayores de acetona, la señal correspondiente a etanol desaparece totalmente (Figura 68E).

Debido a la naturaleza de las respuestas observadas, este sensor permite determinar la concentración de acetona dentro de una matriz compuesta por diferentes alcoholes. En la Tabla 7 se presentan los valores obtenidos para todo el rango de concentraciones de acetona dentro de una matriz de alcoholes de cadena corta (Etanol, propanol, etc.).

TABLA 7: RESPUESTA DEL SENSOR BASADO EN PANI DOPADA CON HCl A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ACETONA DENTRO DE UNA MATRIZ ALCOHÓLICA.

PANI-ClH	
% v/v de Acetona	S(%)
0	11,2
30	25,1
50	38,1
70	49,3
100	69,1

La Figura 69 muestra la linealidad que existe entre la señal del sensor S(%) y la concentración de acetona expresada como porcentaje volumen en volumen.

Este sensor tiene una potencial aplicación en el campo de la medicina, la industria y el monitoreo ambiental. Por ejemplo, el sensor se puede utilizar para analizar la concentración de acetona en el aliento de pacientes con diabetes. Este método permitiría generar un diagnóstico no invasivo de manera rápida y sencilla.¹⁶⁶

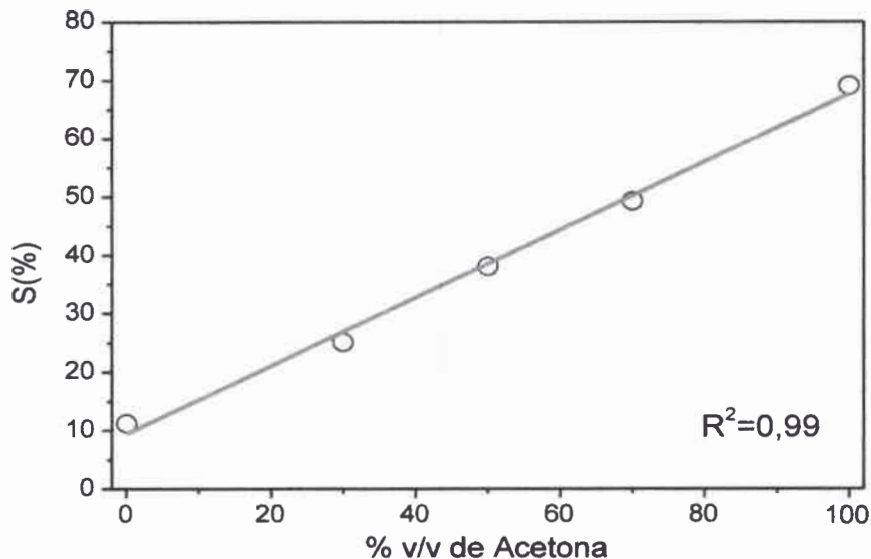


Figura 69: señal del sensor S(%) y la concentración de acetona.

La Figura 70A, B, C, D y E, muestra la respuesta de un sensor basado en PANI dopada con CSA a las mismas muestras ya descritas. Como se observa, las respuestas del sensor son reproducibles. Para el Etanol (Figura 70A) se observa que la resistencia eléctrica cambia en un 34% y que el tiempo que demora para alcanzar el máximo es de 60 segundos, mientras que, para acetona (Figura 70B) el tiempo aproximado es de 6 segundos y la intensidad de la respuesta S(%) es de 15. Para la mezcla al 30% de acetona (Figura 70C) se observa que el sensor no distingue perfectamente entre la señal generada por la acetona y de la generada por el etanol, a medida que el porcentaje de acetona crece la señal de acetona comienza a ser más intensa. Este efecto se aprecia mejor en la Figura 70D que corresponde a la mezcla al 50% de acetona, la señal de acetona aparece como un pico perfectamente definido, para concentraciones mayores de acetona las señales aparecen totalmente definidas (Figura 70E).

El sensor de PANI dopada con CSA presenta dos diferencias bien marcadas con respecto al sensor presentado anteriormente. En primer lugar presenta una respuesta de mayor intensidad al etanol con un tiempo de respuesta más corto y

en segundo lugar, la respuesta no presenta linealidad con respecto a la concentración de cada analito. Es posible que este fenómeno ocurra debido a que el sensor responde casi con la misma intensidad a ambos analitos.

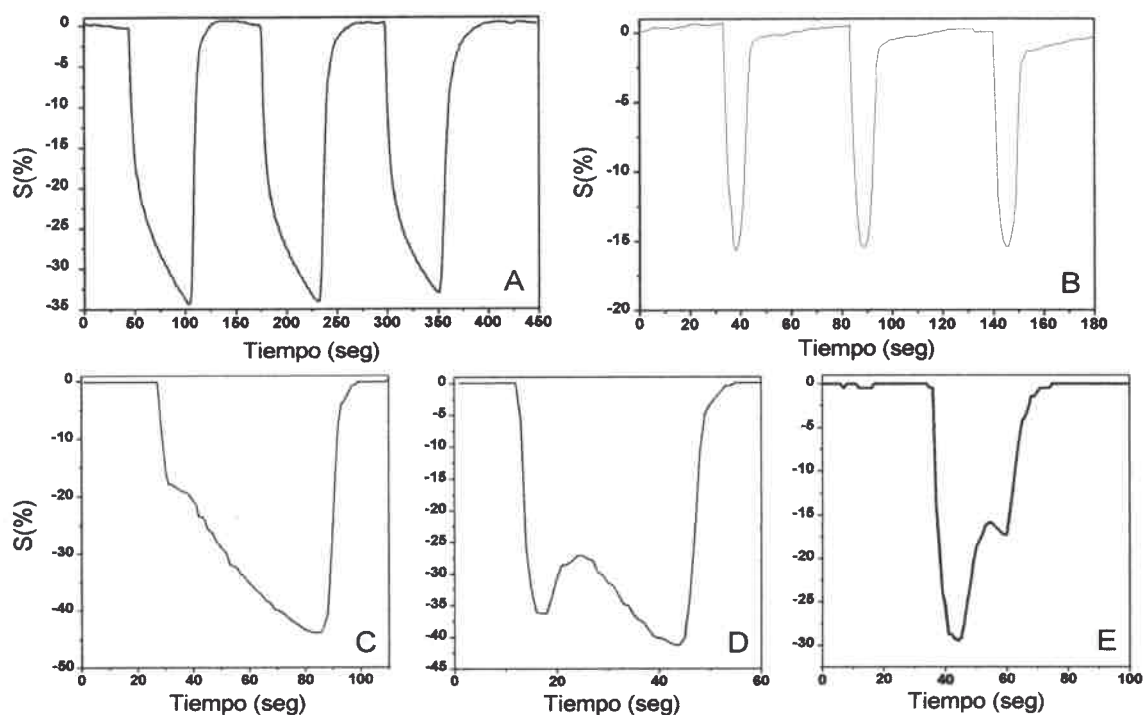


Figura 70: Respuesta dinámica de PANI dopada con CSA a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona, D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70Acetona.

También se analizaron otros dopantes tales como el PSS y el DBSA, para el caso del polímero dopado con PSS, el material presenta conductividad pero no muestra respuesta a los diferentes analitos. Este efecto posiblemente se deba al gran tamaño del contraión el cual carece de movilidad, es decir este material no posee conductividad iónica y solo posee conductividad electrónica. La PANI dopada con DBSA presenta conductividad y sensibilidad a los analitos pero carece de la posibilidad de distinguir entre las señales (Figura 71), debido a que el tiempo de respuesta y el valor S(%) son similares para ambos analitos. Esto

demuestra que la elección del agente dopante es un parámetro importante tanto para el análisis cualitativo como para el análisis cuantitativo. Si solamente se utiliza este sensor basado en PANI dopada con DBSA no es posible discriminar entre los diferentes analitos, menos aún realizar un análisis cuantitativo. Ahora bien, si este sensor forma parte de un grupo de sensores (cabezal sensor), la respuesta brinda información útil al conjunto. Es aquí donde se evidencia la importancia de los sistemas multisensoriales tanto para los análisis cuantitativos como cualitativos.

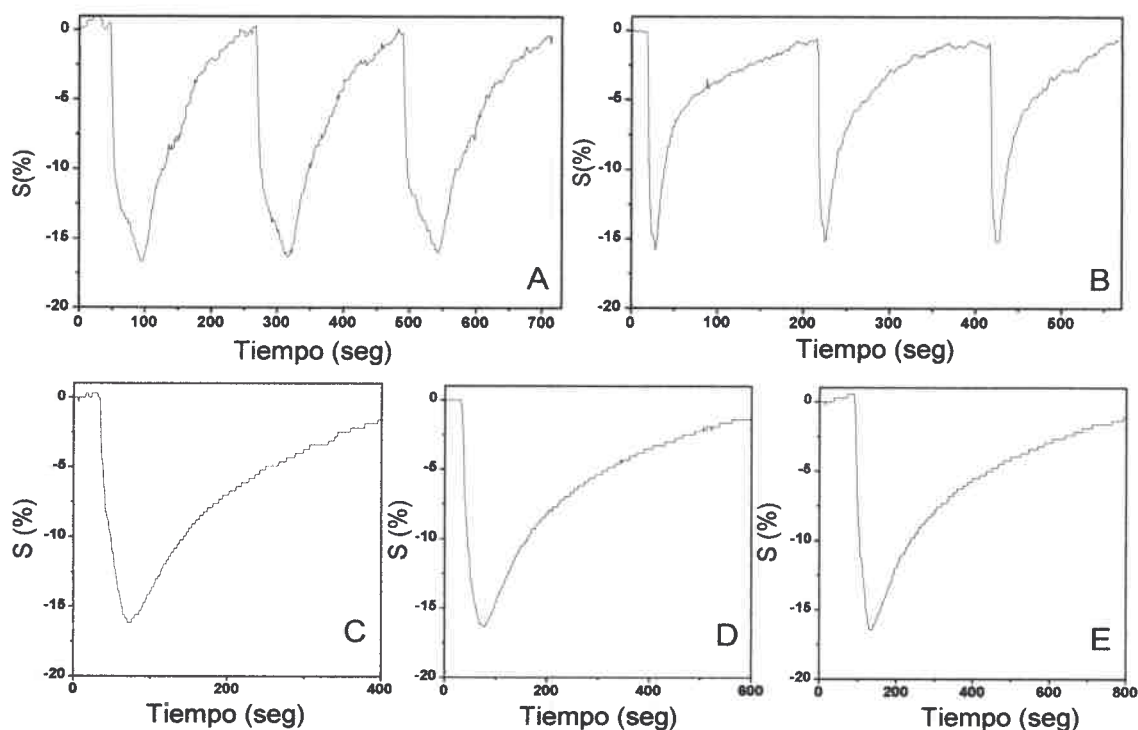


Figura 71: Respuesta dinámica de PANI dopada con DBSA a diferentes analitos A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona, D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70%Acetona.

En la Figura 72 se muestra la respuesta de un sensor basado en PANI dopada con HCl y luego lavada con agua destilada, el proceso de lavado produce una

disminución en la cantidad del agente dopante presente en la matriz polimérica. Esta disminución afecta las propiedades físico-químicas del material sensible.

Como se observa en la Figura 72, cuando el sensor se expone a las diferentes mezclas de acetona-etanol, en las respuestas generadas por el mismo no se observa la separación de los picos correspondientes a cada analito. Además este efecto de dedopado genera un cambio en la sensibilidad del material, comparando las respuestas generadas por este último con las obtenidas mediante el sensor basado en PANI dopada con HCl 1 molar.

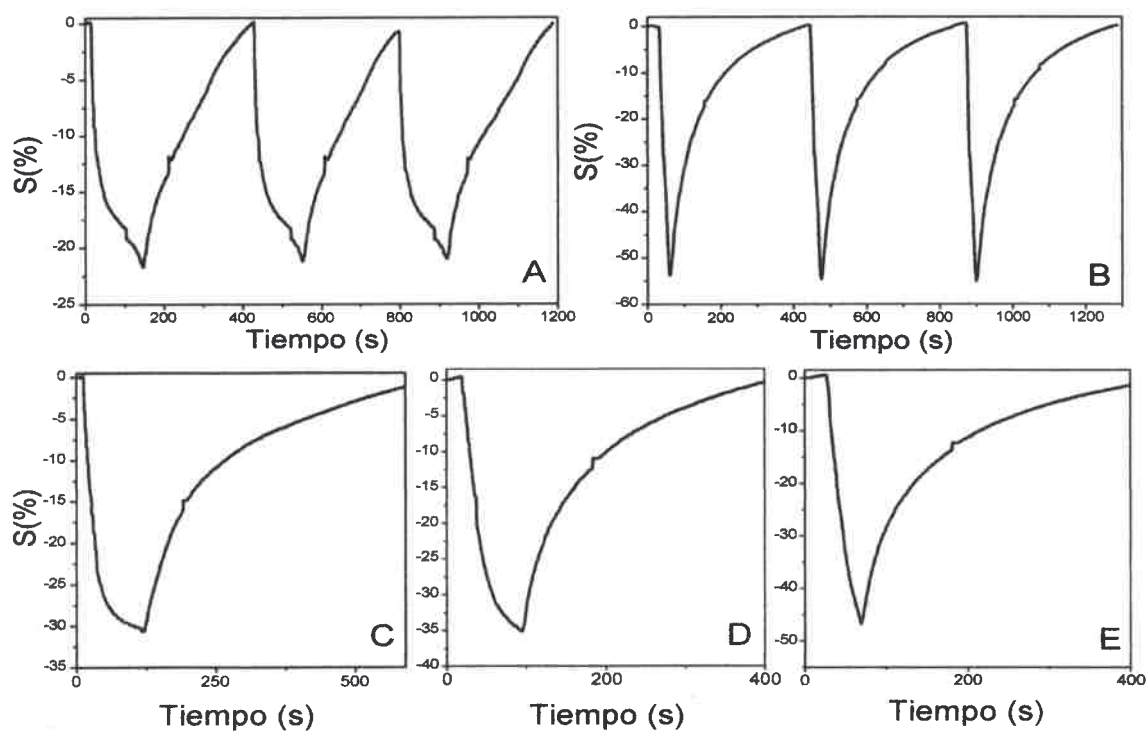


Figura 72: Respuesta dinámica de PANI dopada con HCl y lavada con agua destilada a diferentes analitos
A) Etanol, B) Acetona, C) mezcla 70%Etanol-30%Acetona,
D) mezcla 50%Etanol-50%Acetona, E) mezcla 30%Etanol-70%Acetona.

La Tabla 8 resume los valores de tiempo y cambio de resistencia $S(\%)$ medidos para acetona, etanol y sus respectivas mezclas. P1 y P2 representa los valores

del pico uno (correspondiente a acetona) y el pico dos (correspondiente a etanol) para aquellos casos que corresponda y t_{iny} representa el tiempo de respuesta.

TABLA 8: VALORES DE TIEMPO Y CAMBIO DE RESISTENCIA $S(\%)$ MEDIDOS PARA ACETONA, ETANOL Y SUS RESPECTIVAS MEZCLAS.

Analito	PANI-CIH		PANI-CSA		PANI-DBSA	
	P1 / P2		P1 / P2			
	S(%)	t_{iny} (s)	S(%)	t_{iny} (s)	S(%)	t_{iny} (s)
Acetona	-68,92	22	-15,68	6	-15,06	11
70Acetona/30Etanol	-49,1 / --	17 / --	-29,47 / -17,28	7 / 25	-16,41	46
50Acetona/50Etanol	-38,17 / -23,11	20 / 56	-36,27 / -41,22	5 / 33	-16,31	46
30Acetona/70Etanol	-21,61 / -22,79	19 / 71	-17,81 / -43,86	6 / 57	-16,14	42
Etanol	-12,05	86	-34,34	60	-16,67	48

Con la información obtenida de estos 3 sensores es posible identificar a los solventes puros y a sus diferentes mezclas.

La Figura 73a muestra la respuesta de los sensores a las diferentes muestras, como se observa, cada muestra genera una respuesta singular del sensor. Esta información única permite la identificación de las diferentes muestras. Una representación de los datos que permite un mejor análisis, se observa en la Figura 73b, donde se muestra como el conjunto de sensores responde a un analito determinado. Aquí, cada analito interacciona con el conjunto de sensores, generando un patrón de señales único que ofrece una huella característica para

cada especie. De esta forma es posible identificar a cada analito mediante el uso de un sistema de codificación adicional (red neuronal o ACP).

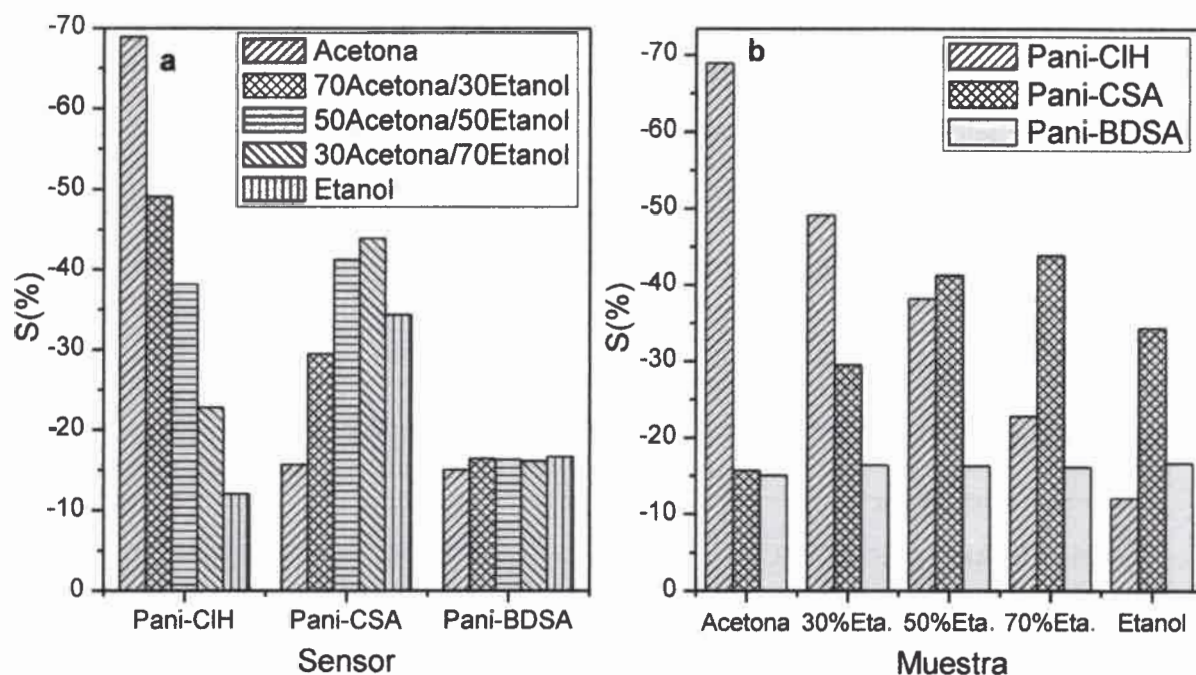


Figura 73: respuestas de los sensores basados en PANI dopada con diferentes ácidos.

Jiang H y col. demostraron que la conductividad depende del grado de dopado, estado de oxidación, la morfología de las partículas, cristalinidad, la interacciones entre cadenas, peso molecular, etc.¹⁶⁷ Las propiedades físico-químicas también se ven afectadas por los parámetros enumerados anteriormente, en este caso como se muestra en los datos experimentales obtenidos, con solo cambiar el tipo y cantidad de agente dopante, se obtienen materiales con propiedades sensoriales diferentes y que son aplicables en el campo de las narices y lenguas electrónicas basadas en sensor poliméricos.

III.10.2 RESPUESTAS DE LOS SENSORES BASADOS EN PANI MODIFICADA MEDIANTE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.

Los polímeros se modificaron a través de la reacción de sustitución electrofílica aromática descrita en la sección II.4.1. En la Figura 74 se muestran las estructuras de las aminas aromáticas primarias utilizadas para la generación de los colorantes aziocos.

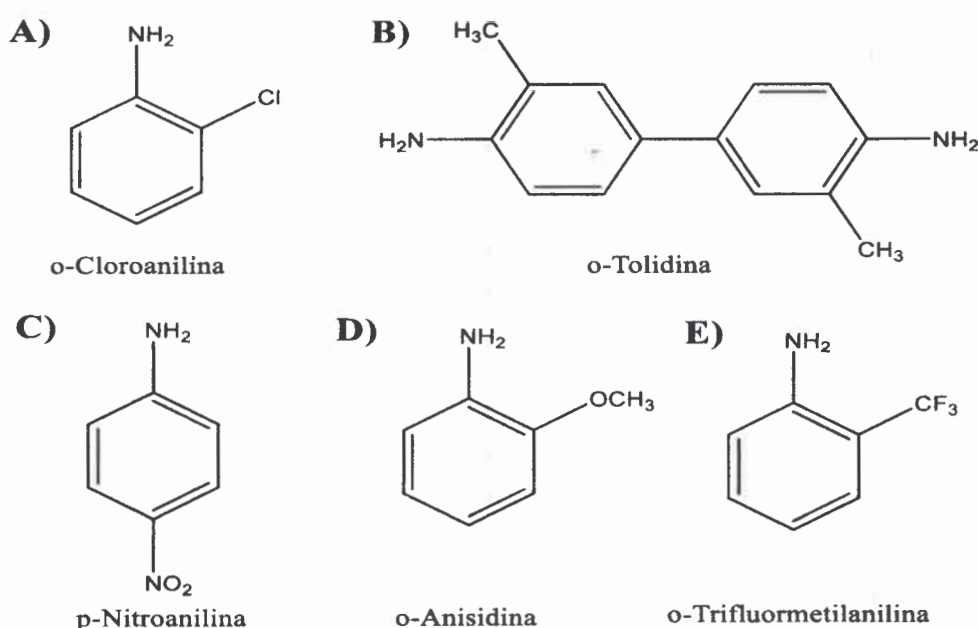


Figura 74: Aminas aromáticas utilizadas para la generación de los colorantes aziocos.

En la Figura 75 se muestra la respuesta a 38 °C de los diferentes sensores basados en PANI y PANI modificada a etanol, partiendo de 0% de humedad. En la misma se observa, como las diferentes modificaciones proporcionan información adicional, estas modificaciones producen cambios químicos que afectan la afinidad entre el analito y el material sensible. La respuesta $S(\%)$ depende de las características eléctricas del polímero y de la afinidad que existe entre éste y el analito. En otras palabras, la respuesta del material sensible es función del tipo y cantidad de analito que se absorba en él.

La incertidumbre en el grado de modificación sufrida por el polímero, imposibilita realizar un análisis detallado entre las características de los grupos funcionales añadidos al mismo y el efecto que estos generan en la respuesta del sensor, cuando este interacciona con un analito determinado. No obstante, como muestran los datos experimentales, la modificación genera nuevos materiales que producen información adicional, útil para desarrollar sistemas sensoriales multicabezas.

En la Figura 75A se observa que el sensor PANI-B al interacciona con etanol, cambia su resistencia $S(\%)$ en un -82% aproximadamente y el tiempo para recuperar el estado inicial es de 400 segundos. Mientras que, para el sensor PANI-BA (Figura 75B) se observa un cambio del 60% en la señal y el tiempo de recuperación es de 350 segundos, Estos valores muestran que ambas matrices poliméricas retienen al etanol la misma cantidad de tiempo pero el sensor PANI-B absorbe más vapor de etanol, por lo que la señal $S(\%)$ es más intensa.

En la Figura 75C se muestra la respuesta generada por el sensor PANI-BB, se observa que el tiempo de restauración es de 300 segundos. La intensidad de la señal es moderada (30%). Esto puede deberse, a una baja interacción entre el polímero y el analito. Además se observa que a diferencia de las señales obtenidas para el resto de los sensores, este posee una señal positiva es decir que al interaccionar con el analito genera un aumento en la resistencia del material polimérico.

Para el caso del sensor PANI-BC (Figura 75D), se observa una respuesta $S(\%)$ moderada del 40% . En cuanto a la velocidad de restauración, este presenta una rápida recuperación del estado inicial, debido a su pobre capacidad de interaccionar con las moléculas de etanol, las cuales se desorben de manera muy rápida hacia la corriente de aire. En lo que respecta al sensor PANI-BE este posee una señal con las mismas características que el sensor PANI-BC.

Por último, el sensor PANI-BD (Figura 75E) muestra una respuesta significativa de 55% y la velocidad de restauración es rápida.

El grado de interacción se puede determinar observando cuanto tiempo le toma al material polimérico recuperar su estado inicial, si el tiempo de restauración es alto significa que el analito y el polímero tiene una fuerte interacción, la cual no le permite al analito desorberse fácilmente desde la matriz polimérica. Como se mencionó anteriormente debido a la Incertidumbre en el grado de modificación, no podemos relacionar apropiadamente la fuerza de interacción con la cantidad de analito absorbida por el material polimérico, la cual, influye directamente sobre la intensidad de la respuesta generada por el sensor.

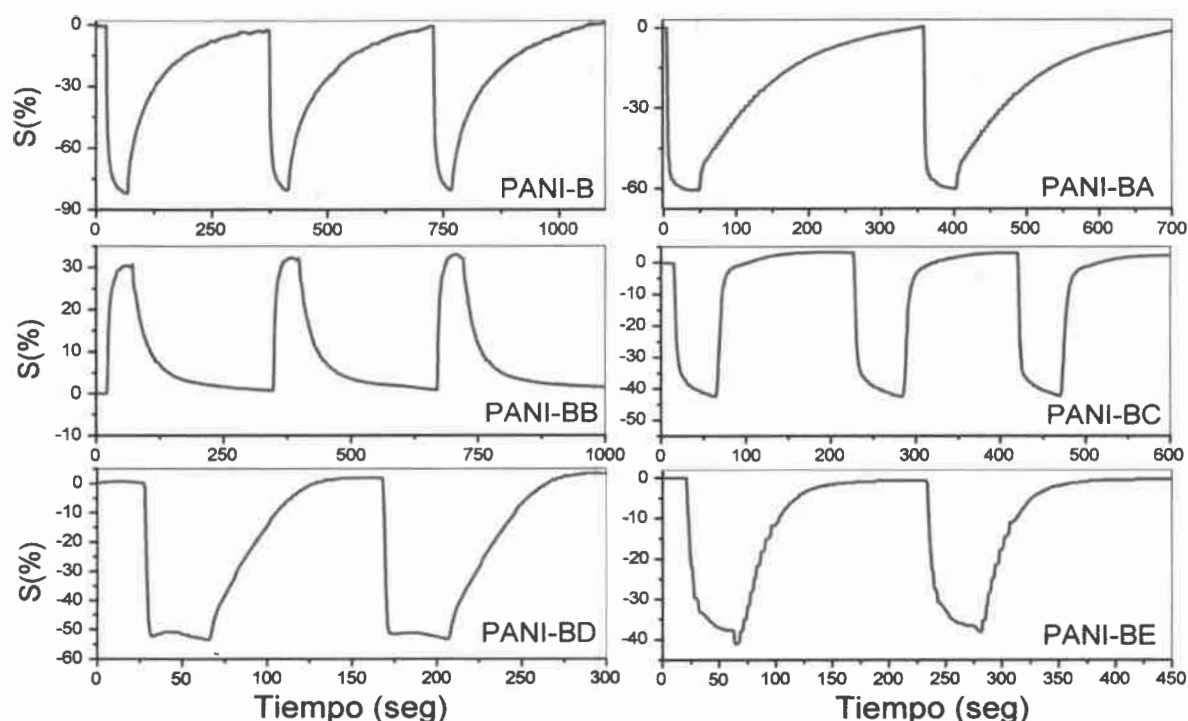


Figura 75: Respuestas dinámicas de los sensores basados en PANI modificadas a etanol. PANI-B polianilina modificada con o-Tolidina, PANI-BA polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Cloroanilina, PANI-BB polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Tolidina, PANI-BC polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) p-Nitroanilina, PANI-BD polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Anisidina, PANI-BE polianilina modificada con 4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Trifluormetilaniлина.

En la Figura 76A y B se muestran las respuestas de sensores basados en PANI modificada con colorantes azoicos a acetona y n-butanol respectivamente, la misma muestra que la forma de las respuestas depende del analito. Por ejemplo, se observa que el sensor PANI-C responde con la misma intensidad tanto a isobutanol como a acetona. En principio si sólo nos basamos en el análisis de la intensidad de la respuesta, este sensor utilizado como sensor único no produce información útil para la discriminación entre ambos analitos. Ahora cuando este sensor forma parte de un cabezal sensor, este genera información muy útil, dado a que produce señales diferentes al resto del conjunto de sensores si extendemos el análisis para el resto de los analitos observados (Metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, terbutanol, metiletilcetona y acetona).

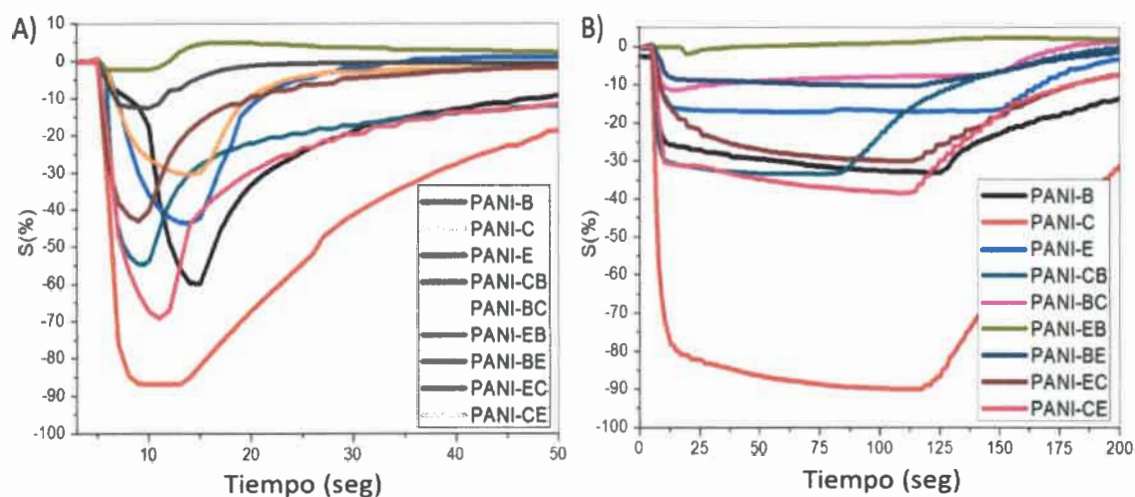


Figura 76: Respuesta de los sensores a dos analitos: A) acetona y B) isobutanol.

En la Figura 76A se observa que, si bien el sensor PANI-C es el más sensible a acetona (S% de -90), lo supera apenas por un -20% de intensidad al sensor PANI-CE que es el segundo más sensible, además en dicha figura se observa que los sensores PANI-E y PANI-EC prácticamente responden con la misma intensidad a acetona -45% y -43% respectivamente. En la Figura 76B se observa

que, para isobutanol estos sensores (PANI-E y PANI-EC) presentan respuestas muy diferentes -15% y -35% respectivamente. También se observa que el sensor PANI-C presenta mayor sensibilidad a isobutanol que el resto de los sensores utilizados en el cabezal sensor, el sensor PANI-C posee una intensidad de respuesta S% de aproximadamente un -90%, mientras que el segundo sensor más sensible (PANI-CE) posee un valor de intensidad S% mucho menor, aproximadamente -35%.

La Figura 77 muestra los patrones generados por los sensores a todos los analitos (Metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, terbutanol, metiletilcetona y acetona). Estos sensores pertenecen a la familia de las polianilinas modificadas con colorantes azoicos, que en su estructura química presentan el compuesto B (o-tolidina). Para lograr este objetivo, se diazotó dicho compuesto y el mismo se fue copulando sobre el resto de las aminas aromáticas utilizadas como reactivos para la generación de los colorantes azoicos. Lo que muestra la Figura 77 es que cada sensor genera una respuesta única. Como se observa en dicha figura, los patrones que presentan cada uno de los sensores al conjunto de analitos, son muy diferentes entre sí. Esto indica que las modificaciones químicas realizadas sobre la PANI generan un comportamiento fisicoquímico diferente, que produce la unicidad de la respuesta generada por cada uno de los sensores.

Los gráficos circulares, se construyen ubicando los analitos a determinados valores de ángulo con su correspondiente valor de intensidad S(%) generada por el sensor. Estos gráficos nos permiten observar como cada sensor responde a un determinado conjunto de analitos.

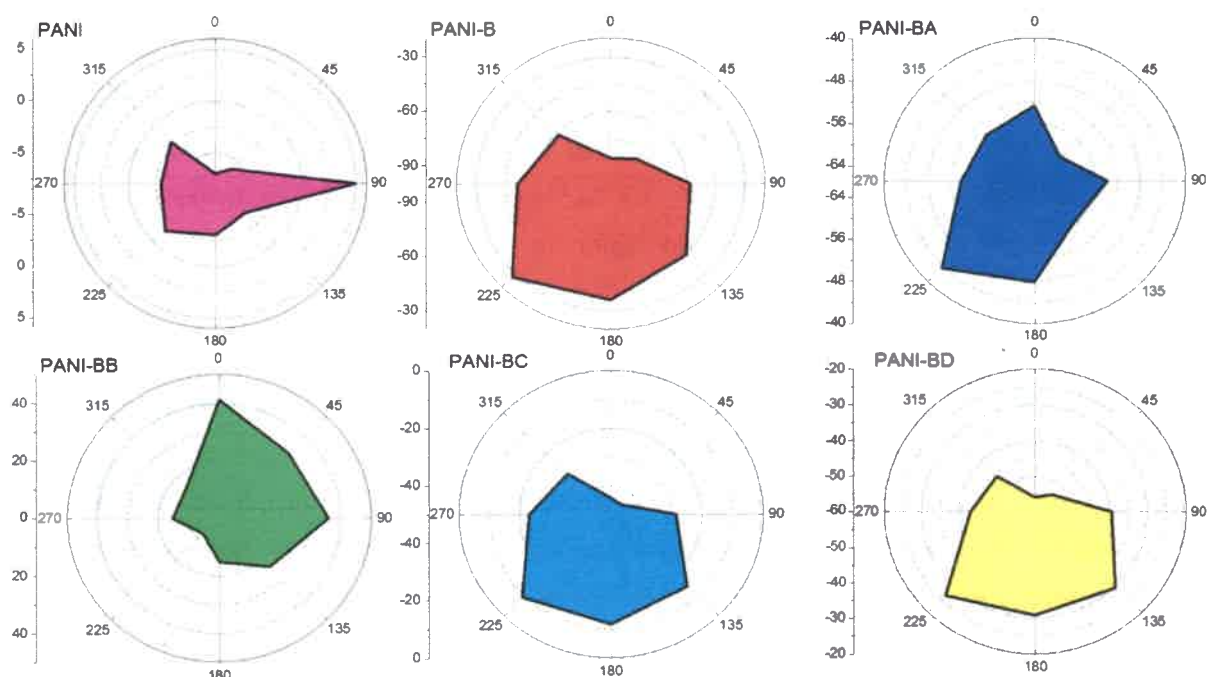


Figura 77: Patrón de señales generadas por los sensores correspondiente a la familia B a los diferentes analitos.

Estos gráficos nos permiten evaluar la información que proporciona cada sensor, con lo cual, nos ofrece un método para observar si dentro de un conjunto de sensores existen dos o más que nos brinden la misma información. Por ejemplo, en la Figura 77 se observa que los sensores PANI-B y PANI-BD tienen la misma forma. Esto indica que las respuestas del sensor PANI-B son proporcionales a las respuestas del sensor PANI-BD.

En la Figura 78 se muestra el patrón generado por otros seis sensores, como se observa, cada sensor genera un patrón de señales único, esta característica en los patrones genera información útil y necesaria para la identificación de analitos.

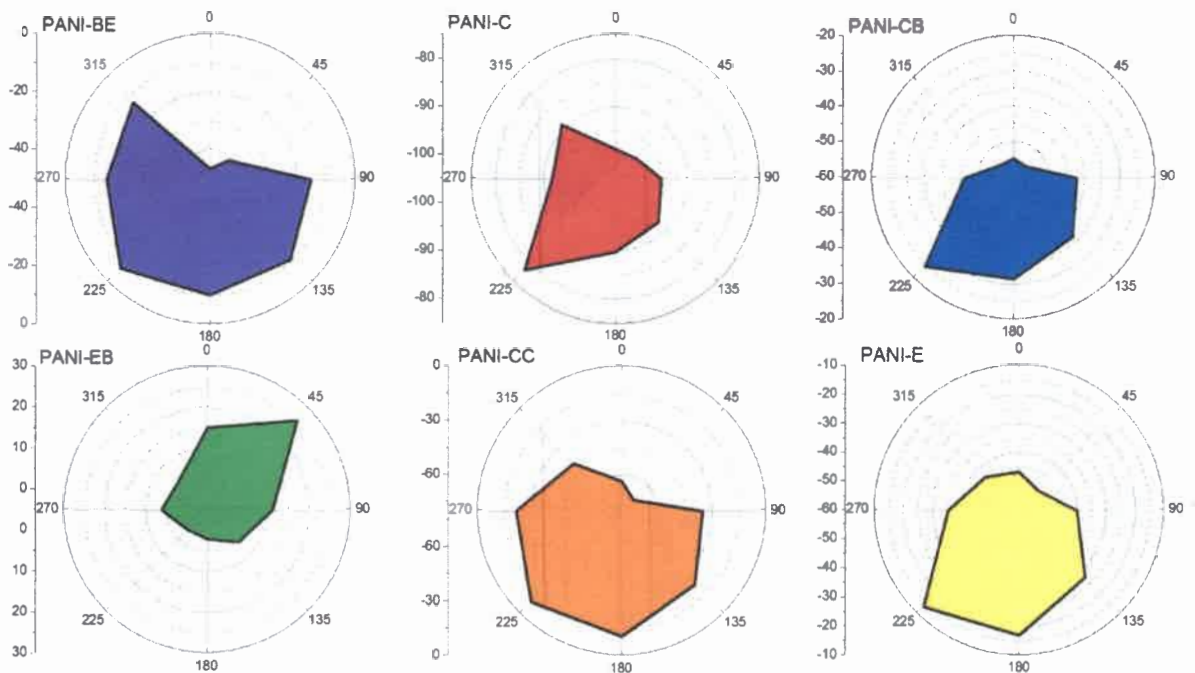


Figura 78: Patrón de señales generadas por seis sensores basado en PANI modificada a los diferentes analitos.

Los gráficos circulares de la Figura 79, se construyen ubicando los sensores a determinados valores de ángulo con su respectiva intensidad de señal. Este tipo de gráfico nos permite observar que cada analito tiene una huella única y la cual puede ser reconocida por el grupo de sensores. Este tipo de gráfico mediante la comparación de formas (huellas), nos permite distinguir entre los diferentes analitos, con lo cual nos ofrece la posibilidad de usar un método de identificación basada en el procesamiento de imágenes.

En la Figura 79 se muestra el patrón de señales generada por todos los sensores a un determinado analito.

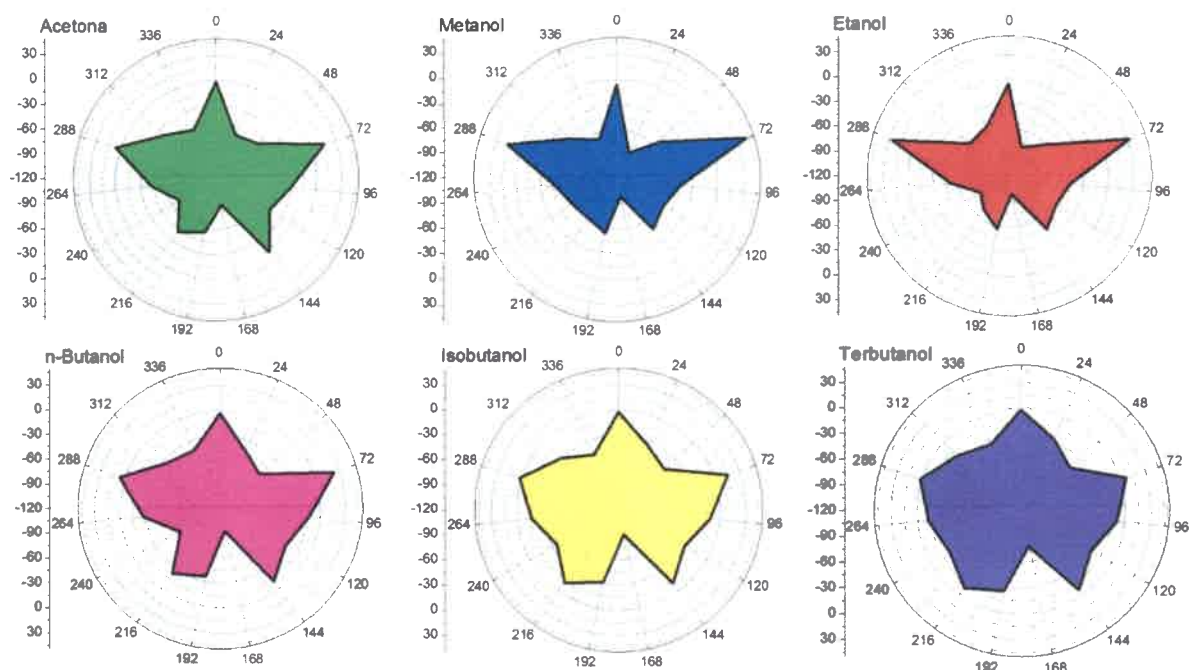


Figura 79: Huella digital para cada analito generada por los sensores basada en PANI modificada con colorantes azoicos.

III.10.3 SENSORES BASADOS EN PANI MODIFICADA MEDIANTE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA.

En la Figura 80 se muestran las respuestas de un sensor de PANI a diferentes alcoholes de cadena corta, utilizando un sistema estático, en la misma se observa que todas las respuestas $S(\%)$ son positivas. Este comportamiento indica un aumento en la resistencia del material sensible, este efecto luego de ser estudiado se concluyó que se produce debido a que la condición inicial de humedad estaba por encima del 50%. Además se observa que a medida que el largo de la cadena carbonada aumenta la respuesta $S(\%)$ disminuye, a excepción del propanol. A medida que se incrementa el largo de la cadena carbonada, el alcohol se vuelve cada vez menos polar, con menos capacidad de formar puente de hidrógeno, mientras que las fuerzas de dispersión son cada vez más grandes (Tabla 9). Estimar de forma cualitativa la cantidad de alcohol adsorbida dentro de

la matriz polimérica a través de los parámetros de Hansen no es simple.¹⁶⁸ Por otra parte, a medida que la cadena carbonada crece la permitividad eléctrica de la molécula decrece (Tabla 10).¹⁶⁹ Además al trabajar a una única temperatura constante, cada alcohol tiene una presión de vapor diferente, lo que conlleva a que la concentración en la fase vapor es diferente. Por lo expuesto anteriormente no es sencillo realizar un análisis relacionando el largo de la cadena y la intensidad de la respuesta.

TABLA 9: PARÁMETROS DE HANSEN.

	Parámetros de Hansen		
	Fuerza de Dispersión	Fuerza Polar	Fuerza Puente de Hidrógeno
Metanol	30	22	48
Etanol	36	18	46
Propanol	40	16	44
Butanol	43	15	42
PANI	48,1	22,4	29,5

TABLA 10: PERMITIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS ALCOHOLES.

Alcohol	Permititividad Eléctrica
Metanol	33
Etanol	25
Propanol	20,5
Butanol	18

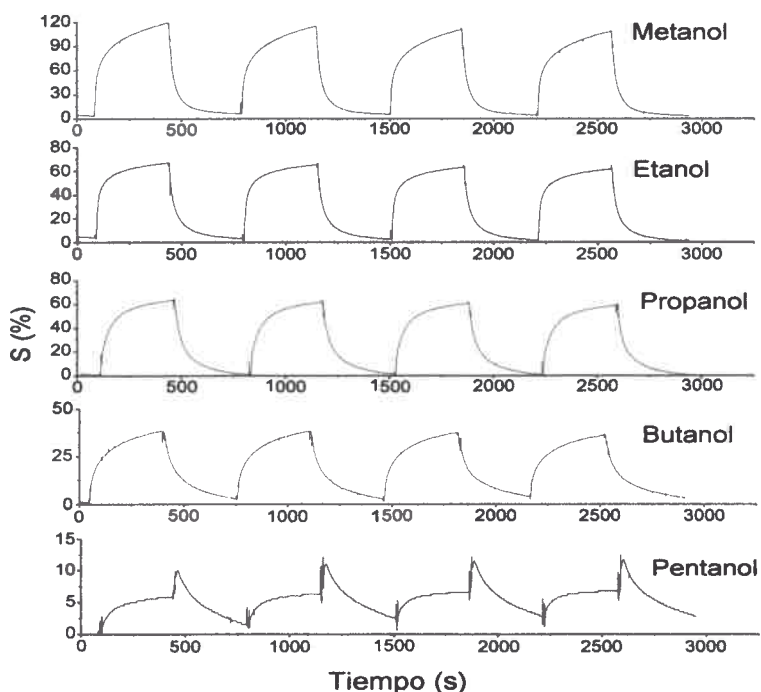


Figura 80: Respuestas de un sensor basados en PANI a diferentes alcoholes de cadena corta.

Se modificaron las películas de PANI usando sustitución nucleofílica. Los nucleófilos usados Fueron: Cisteamina (CIA), Mercaptopropansulfonato (MPS), ácido Tioglicólico (TIO) y Dodecanotiol (DOT).

La Figura 81 muestra los agentes nucleófilos utilizados para modificar la PANI.

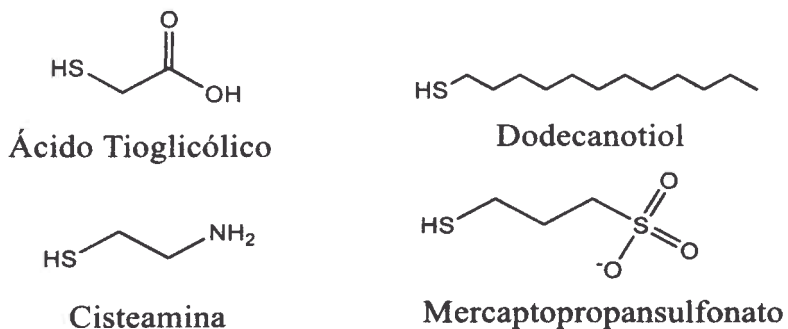


Figura 81: Agentes nucleófilos.

En la Figura 82 se muestra la respuesta generada por un sensor de PANI modificada nucleofílicamente con ácido tioglicólico. Al igual que los casos anteriores, el sensor responde siempre con un aumento en la respuesta $S(\%)$ siendo la excepción el propanol, esto se debe a que la matriz polimérica es la misma y que la modificación química solo ocurre sobre la superficie de la película polimérica afectando la naturaleza de la interacción existente entre el polímero y el analito. Es decir que el mecanismo de sensado no varía con la modificación.

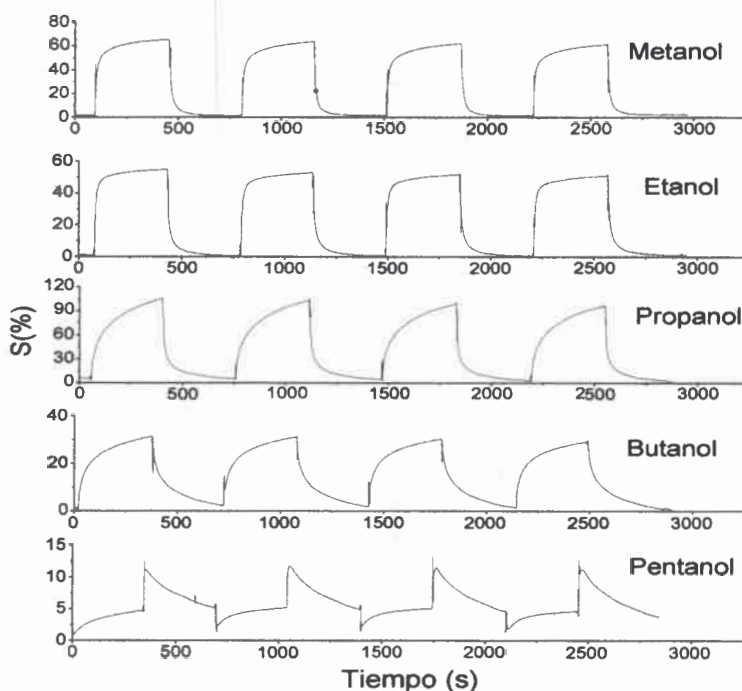


Figura 82: Respuestas del sensor PANI-TIO a diferentes alcoholes de cadena corta.

En la Figura 82 se muestra que a medida que la cadena carbonada crece la respuesta $S(\%)$ decrece, también se observa que, el tiempo de interacción es prácticamente igual al correspondiente al sensor de PANI. La diferencia que existe entre ambos sensores es la intensidad de las respuestas obtenidas, la cuales son menos intensas para el polímero modificado. Esto se debe a que el

método de modificación genera polímeros más hidrofóbicos a pesar de utilizar agentes nucleófilos que poseen grupos hidrofílicos, como se observa cuando se realizan mediciones de mojabilidad. Esto es debido al azufre presente en el grupo tiol, que poseen todos los nucleófilos utilizados para llevar a cabo la reacción de adición nucleofílica.

En la Figura 83 se observa que, los valores de los ángulos de contacto de las películas modificadas son mayores que el valor correspondiente al polímero sin modificar.

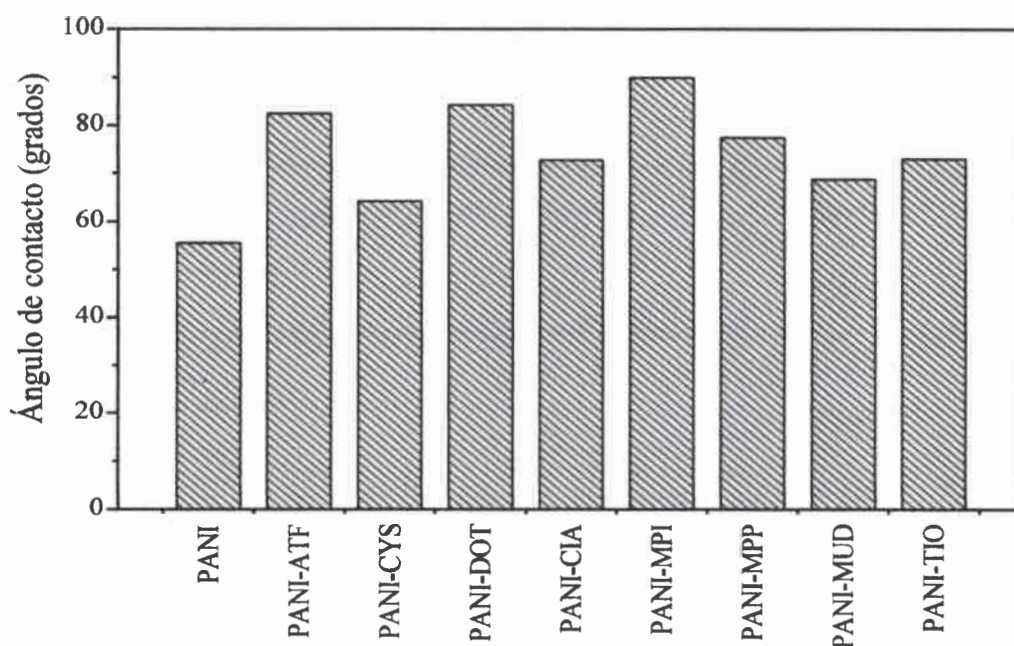


Figura 83: Gráficas de los valores de los ángulos de contacto de las PANIs modificadas.

En la Figura 84 se muestra la variación porcentual del ángulo de contacto debida a la funcionalización, El cambio en el ángulo de contacto debido a la funcionalización es máximo para PANI-MPI y mínimo para PANI-CyS.

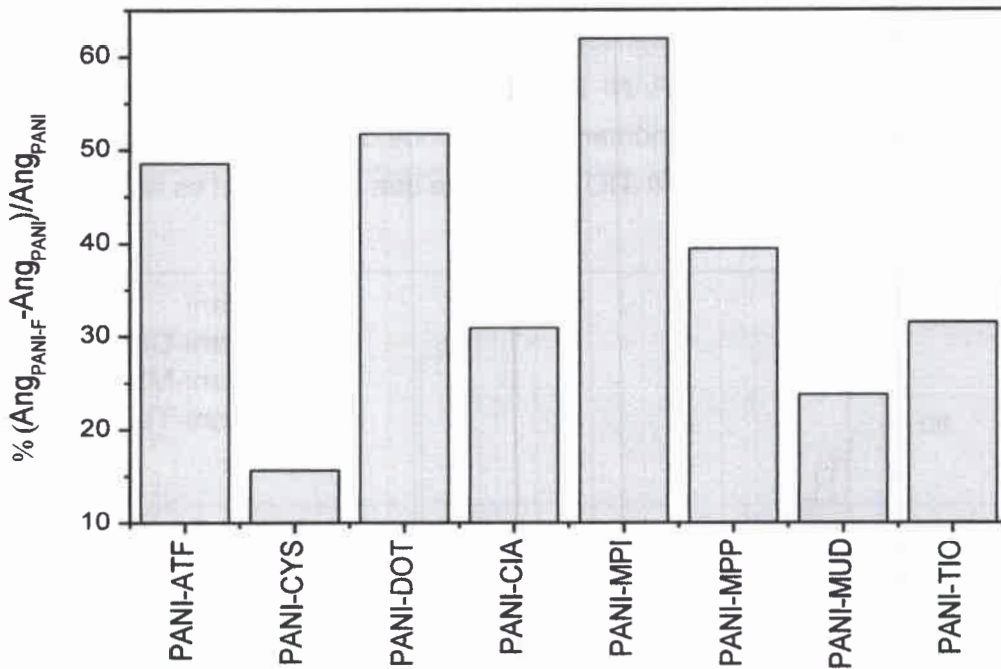


Figura 84: Variación porcentual del ángulo de contacto debida a la funcionalización, comparada con PANI

Comparando el ángulo de contacto entre la PANI y la PANI-TIO, se observa que esta última es 20° mayor, es decir que es más hidrofóbica, por ende posee menos capacidad de absorción de agua. Inicialmente el sensor basado en PANI contiene mayor cantidad de agua en su interior, cuando ambos sensores desplazan las moléculas de agua para incorporar las de alcohol, el sensor basado en PANI desplaza más cantidad de agua, la cual tiene una constante dieléctrica grande, esto produce que la PANI de mayores valores de intensidad comparada con la PANI-TIO. Este efecto se observa para todo los alcoholes a excepción del propanol.

En la Figura 85 se muestra la máxima respuesta de todos los sensores a los diferentes alcoholes, el único sensor que no posee una tendencia marcada en su respuesta es el sensor de PANI-TIO. En otras palabras, todos los sensores muestran que al aumentar el número de carbonos del alcohol, la respuesta S(%) disminuye, para el sensor PANI-TIO se observa que el propanol es la excepción.

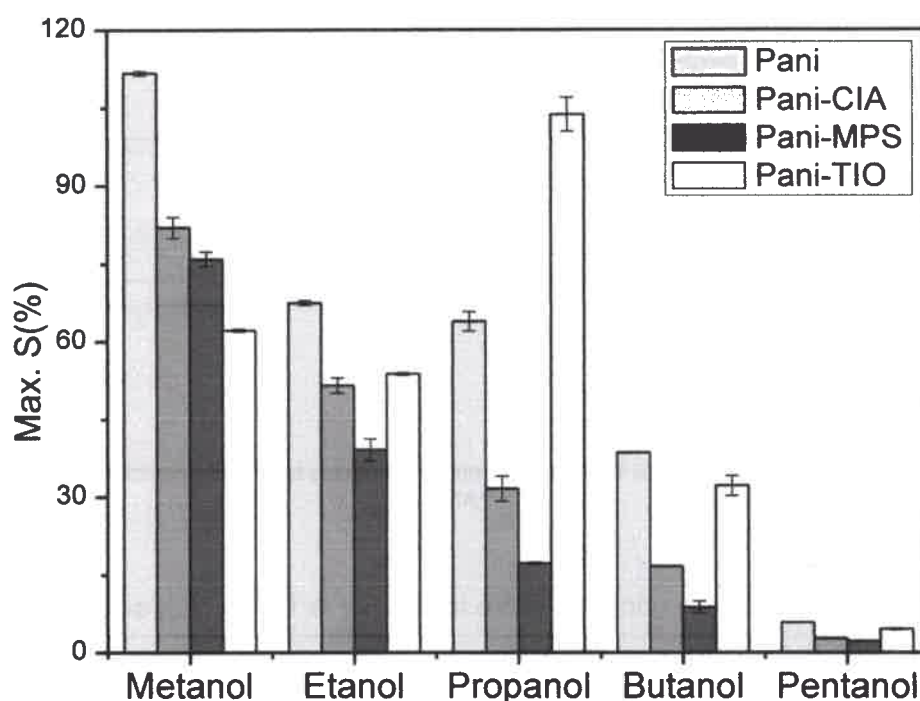


Figura 85: Intensidad de respuesta de los sensores a los diferentes alcoholes.

También se observa que, para los alcoholes, ninguna de las modificaciones produce sensores con mayor sensibilidad, excepto para el caso ya mencionado anteriormente del alcohol propílico. No obstante, este método de modificación permite obtener nuevos materiales capaces de interactuar de manera única y particular frente a un determinado analito. Utilizando un conjunto de estos sensores, se genera un patrón de señales únicas que permite la identificación y cuantificación de mezclas combinadas de componentes orgánicos volátiles.

Cuando se modifica el polímero, se agregan nuevos grupos funcionales que cambian las propiedades fisicoquímicas de este. Estos nuevos grupos funcionales favorecen o restringen el acceso del analito hacia el interior de la red polimérica. Es decir que, estos cambian la constante de partición, la cual se define como la relación de concentraciones de analito presente en el interior del polímero y fuera del polímero. En otras palabras, la cantidad de analito incorporado a la película polimérica depende entre otros parámetros de la afinidad que exista entre ambos, con lo cual, modificando el polímero con diferentes grupos funcionales cambiamos la constante de partición. Para cada caso, tendremos distintas cantidades de analito absorbido en el polímero modificado y esto genera respuestas con diferentes valores de S(%).

III.10.4 *SENSORES BASADOS EN PANI PARA LA DETECCIÓN DE ANALITOS CON CARÁCTER HIDROFÓBICOS.*

La PANI es una poliamina, con carácter polar e interacciones de puente hidrogeno, por lo tanto presenta mayor afinidad por las moléculas polares que para no polares (ej. alcanos). Esta afinidad puede ser alterada mediante una modificación química. En este caso para modificar el polímero, se ha utilizado como agente nucleofílico el dodecanotiol (DOT) para aumentar la afinidad del material sensible a moléculas no polares.

En la Figura 86 se observa que el material obtenido tiene mayor carácter hidrofóbico que el polímero base, lo interesante de este nuevo material reside en su capacidad de sensor analitos no polares como los alcanos.

El sensor PANI-DOT siempre es más sensible que el polímero sin modificar, incluso para aquellos casos donde PANI no muestra respuesta. También se observa que a medida que el número de carbonos del alcano se incrementa, la respuesta de PANI disminuye rápidamente tendiendo a cero. Por otro lado, la PANI-DOT siempre da respuesta excepto para el dodecano, el cual presenta un valor de respuesta de muy baja intensidad y que está en la escala del ruido de la

determinación. Cabe aclarar que este valor bajo puede deberse a la baja presión de vapor que posee este compuesto combinada con su baja constante dieléctrica.

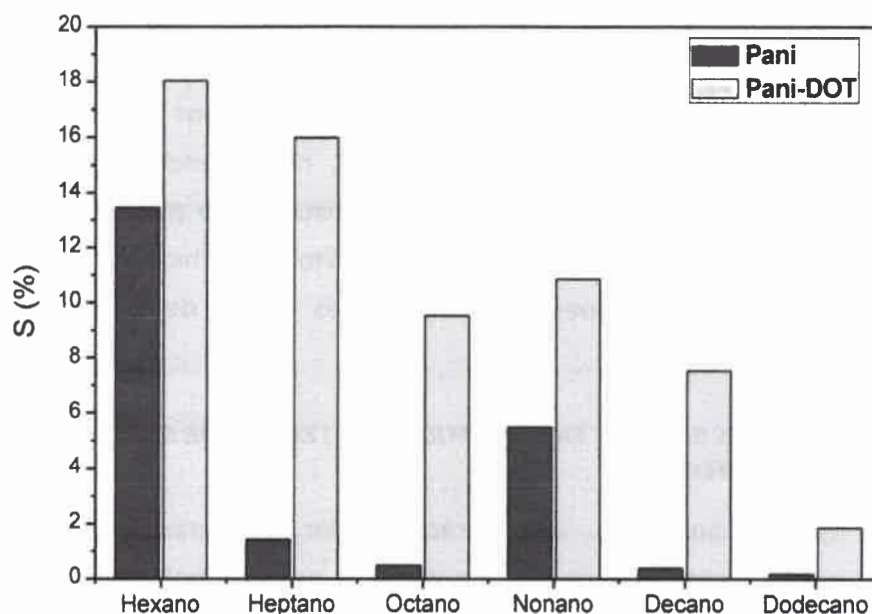


Figura 86: Respuesta de los sensores a los diferentes alcanos.

En la Figura 87 se muestra la respuesta de varios sensores a heptano. El sensor PANI-DOT es el más sensible. Este polímero contiene una cadena carbonada larga, la cual lo vuelve muy hidrofóbico. El resto de los sensores basados en PANI modificada tiene en su estructura grupos hidrofílicos.

Este tipo de sensores tiene potenciales aplicaciones en la detección de hexano y heptano, en aquellos ambientes en los cuales se trabaja con estas sustancias explosivas, como por ejemplo aceiteras e industrias petroquímicas.

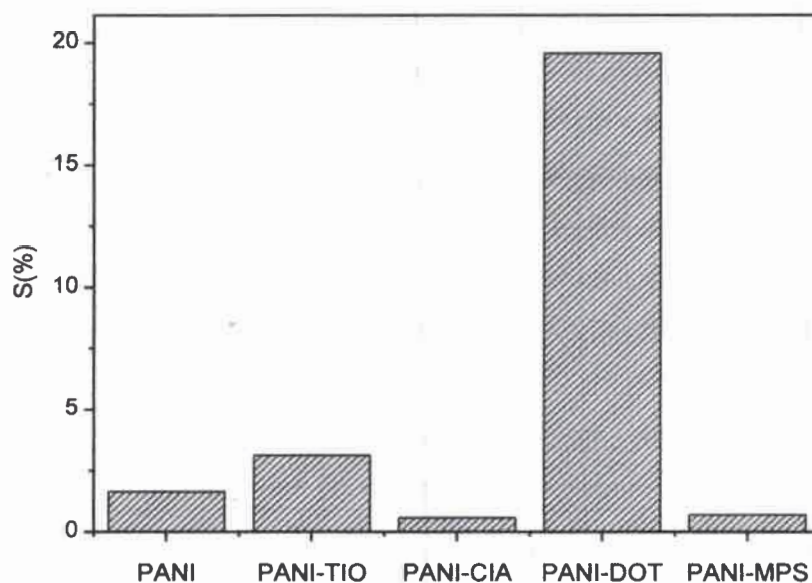


Figura 87: Respuesta de los sensores de PANI modificada por agentes nucleofílicos a heptano a 25 °C.

III.11 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP).

Para la identificación de alcoholes mediante el uso de las respuestas generada por los sensores desarrollados, se utiliza la técnica de análisis de componentes principales. Este método descrito en la sección I.1.8, busca la proyección en la cual los datos quedan mejor representados en términos de mínimos cuadrados. El cálculo se basa en la descomposición de los autovalores de la matriz de covarianza, normalmente centrados en la media. Construye una transformación lineal que escoge un nuevo sistema de coordenadas para el conjunto original de datos, en la dirección de mayor varianza es capturado en el primer eje (Primer Componente Principal), la segunda varianza más grande es el segundo eje, y así sucesivamente. Para construir esta transformación lineal debe construirse primero la matriz de covarianza o matriz de coeficientes de correlación, debido a la simetría de esta matriz existe una base completa de vectores propios de la misma. La transformación que lleva de las antiguas coordenadas a las nuevas

coordinadas, es precisamente la transformación lineal que reduce la dimensionalidad de los datos. Además las coordenadas de la nueva base dan la composición en factores subyacentes de los datos iniciales.

Una de las ventajas del ACP en la reducción de la dimensionalidad, es que retiene aquellas características del conjunto de datos que contribuyen más a la varianza, manteniendo los componentes principales de bajo nivel e ignorando los de alto nivel. El objetivo es que esos componentes de bajo nivel, la mayoría de las veces contienen los aspectos "más importantes" de esa información.

Los datos se procesan utilizando *Matlab*[®], este posee una función llamada ***primcomp*** la cual determina directamente las componentes principales.

Este método permite generar mapas útiles para la identificación de compuestos puro o mezclas, es un método rápido y sencillo.

La aplicación del Análisis de Componentes Principales está limitada por los siguientes supuestos:

Asunción de linealidad: Se asume que los datos observados son combinación lineal de una cierta base.

Importancia estadística de la media y la covarianza: el método utiliza los vectores propios de la matriz de covarianzas y sólo encuentra las direcciones de ejes en el espacio de variables considerando que los datos se distribuyen de manera gaussiana.

El segundo punto antes mencionado, no es un impedimento si para la determinación de las componentes principales se utiliza la matriz de correlación. Esta es empleada cuando los datos no son dimensionalmente homogéneos o el orden de magnitud de las variables aleatorias medidas no es el mismo.

En la Figura 88 se muestran los resultados obtenidos para un sistema conformado por 5 alcoholes, los cuales se han identificado mediante 5 sensores. Como se observa hay 5 zonas bien definidas, cada una de estas zonas corresponden a un alcohol determinado.

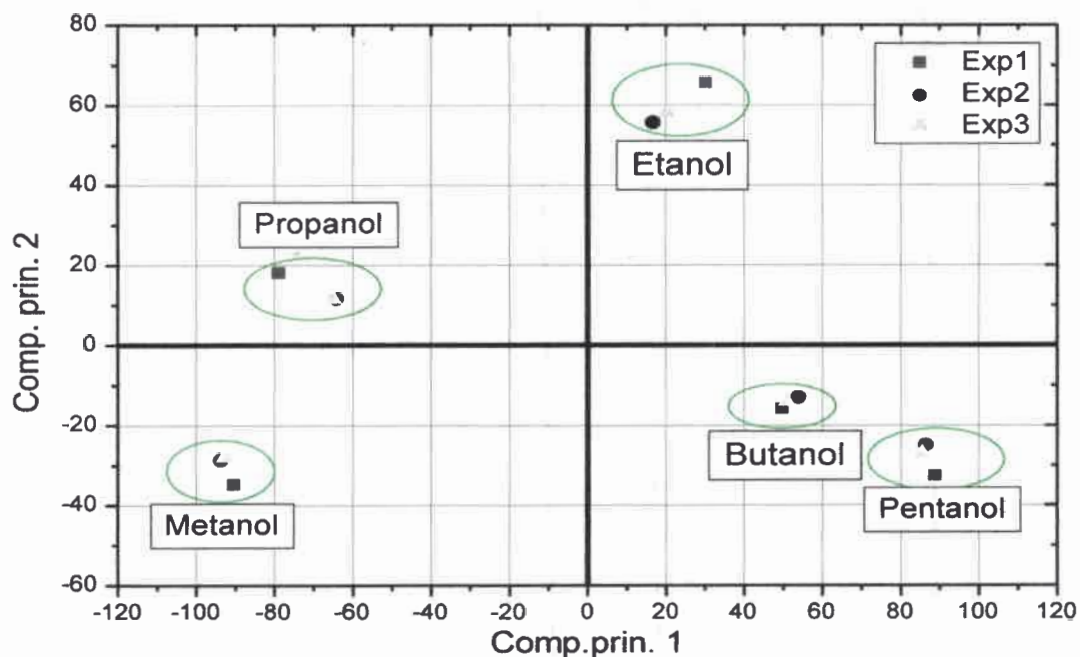


Figura 88: Análisis de componentes principales para los diferentes alcoholes.

Esta técnica permite generar mapas bidimensionales, en los cuales, los grupos de datos representan una característica determinada de la muestra. Esta discriminación permite la identificación de compuestos.

III.12 ESTUDIO DEL MECANISMO DE RESPUESTA.

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de sensado de estos materiales poliméricos es complejo y depende de varios factores (dopado, modificación, condiciones de medida, etc.). El caso de estudio más sencillo es analizar las respuestas generada por la PANI. Cuando esta interacciona con agua, acetonas, alcoholes, alcanos, etc. se produce en la misma un cambio en la resistencia eléctrica global R_T , esta respuesta eléctrica puede ser dividida en tres factores fundamentales: 1) la resistencia intrínseca de las cadenas poliméricas

asociada a los efectos electrónicos R_{cad} , esta depende de la transferencia parcial de electrones entre el analito absorbido y el polímero. 2) la resistencia R_{hop} vinculada a los saltos que deben realizar los portadores de carga de una cadena a otra (*hopping*) y 3) la resistencia asociada a la constante dieléctrica del medio circundante presente entre las cadenas poliméricas R_{med} , esta última depende de la cantidad y tipo de analito absorbido. La resistencia total R_T se define como.

$$\Delta R_T = \Delta R_{cad} + \Delta R_{hop} + \Delta R_{med} \quad \text{Ec. 24}$$

Cuando una molécula en fase vapor se aproxima a una distancia atómica de una superficie polimérica, ésta siente una atracción debida a la interacción con las moléculas de dicha superficie. Si las fuerzas que ligan la molécula a la superficie provienen de interacciones dipolares, es decir fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión London, se produce una fisorción de la molécula en la red polimérica. Este proceso no genera un cambio en las propiedades electrónicas del polímero, mediante un espectrómetro UV-visible se realizaron diferentes espectros UV-visible de PANI a diferentes valores de humedad, en los mismos no se observan cambios, por lo que, la resistencia intrínseca de las cadenas poliméricas (R_{cad}) se mantiene constante. Por otra parte, este fenómeno de fisorción produce cambios en las resistencias R_{hop} y R_{med} .

$$\Delta R_T = \Delta R_{hop} + \Delta R_{med} \quad \text{Ec. 25}$$

El grado de cambio en la R_{hop} y R_{med} depende de la cantidad de moléculas de analito adsorbidas por el polímero. Mediante elipsometría espectroscópica se determina el cambio en el índice de refracción y el espesor de las películas.

En la Figura 89 se muestra que el índice efectivo aumenta linealmente con la humedad relativa, indicando una adsorción continua de agua dentro de la estructura polimérica, ya que $\eta_{agua} > \eta_{aire}$.

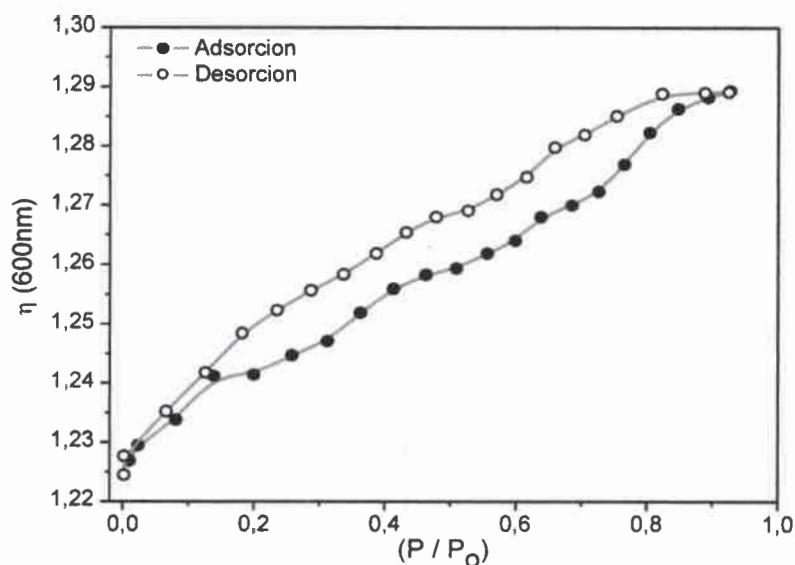


Figura 89: Índice efectivo de PANI en función del % humedad relativa.

La Figura 90 muestra como varía el espesor de la película polimérica en función de la humedad relativa, en dicha figura se observa que al superar el 70% humedad la película comienza a hincharse, es decir que por debajo de este valor la película polimérica no presenta cambios de espesor, esto significa que a bajos valores de humedad la R_{hop} permanece sin ningún tipo de alteración. Bajo estas condiciones, al agregar vapor de agua dentro de la red polimérica la única resistencia que cambia es la R_{med} .

$$\Delta R_T = \Delta R_{med} \quad \text{Ec. 26}$$

Como se mencionó anteriormente, la continua incorporación de vapor de agua en la red polimérica, no produce cambios en las propiedades electrónicas del material polimérico.

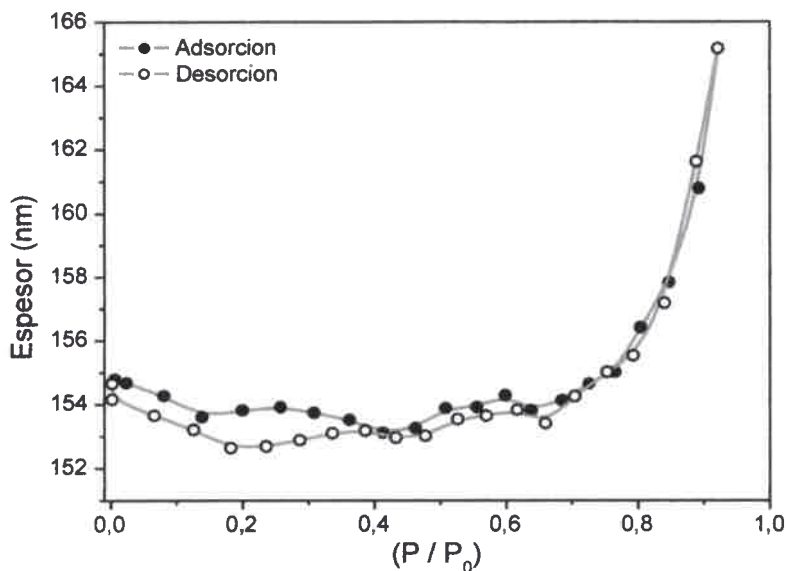


Figura 90: Espesor de la película polimérica en función del % humedad relativa.

La Figura 91 muestra los espectros UV-visibles de PANI a diferentes porcentajes de humedad, en la misma no se observan cambios significativos entre los diferentes espectros.

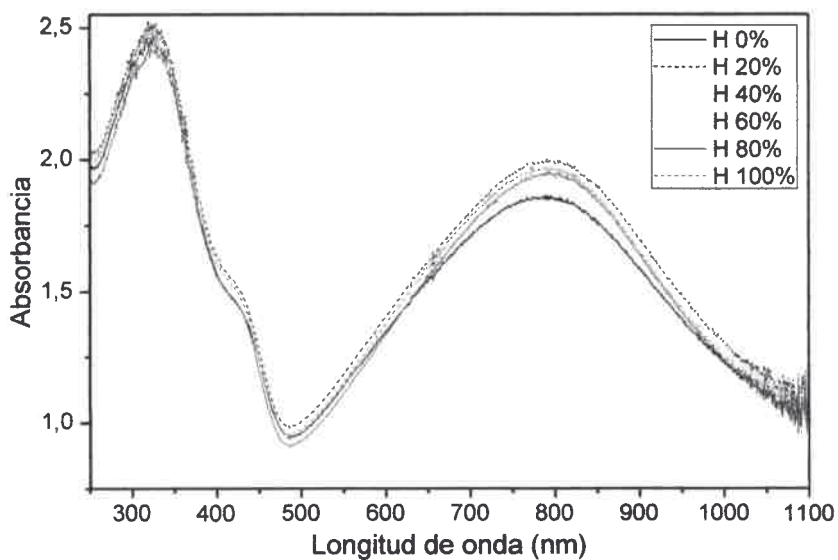


Figura 91: Espectro UV-visible de PANI a diferentes humedades.

También se ha experimentado con otros analitos y el espectro UV-visible permanece sin cambio. Sin embargo, en la Figura 92 se observa que al aumentar el porcentaje de humedad $H(\%)$ la resistencia disminuye.

En la Figura 92 se observa que al variar el porcentaje de humedad desde 0 a 100%, la señal $S(\%)$ posee dos zonas de cambio bien diferenciadas, la primera que se encuentra en el rango de humedades entre 0-70%, en ésta zona la resistencia disminuye rápidamente al ir aumentando el porcentaje de humedad, es decir que, el polímero se vuelve más conductor debido a que los poros inicialmente ocupados con aire comienza a llenarse de vapor de agua, la cual posee una constante de transferencia térmica y eléctrica mayor. En este rango de humedades la variación en la resistencia total R_T se debe a que solo varía R_{med} . A valores superiores al 70% de humedad, la película polimérica comienza a expandirse, produciendo una separación mayor entre las cadenas poliméricas que conforman la película, este efecto tiende a reducir la conductividad eléctrica del material, compensando el aumento de conductividad debido al ingreso de vapor de agua. En este rango la resistencia total depende tanto de R_{med} como de R_{hop} y se define mediante la siguiente ecuación:

$$R_T = R_{med} - R_{hop} \quad \text{Ec. 27}$$

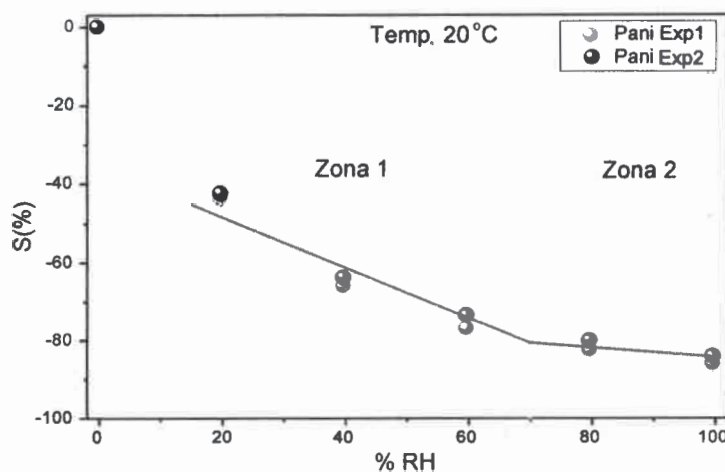


Figura 92: Porcentaje de señal $S(\%)$ vs humedad relativa $H(\%)$.

La Figura 93 muestra la relación que existe entre la resistencia global del material y la longitud de onda del máximo de absorción λ_{max} , a diferentes valores de pH. En la figura se observa dos regiones diferentes: la primera corresponde a valores de pH bajos (entre 1 y 3). En esta zona la resistencia de la película cambia 80% y el λ_{max} cambia en 30 nm, cuando el pH se incrementa una unidad. Por otro lado, en la región de pH comprendida entre 4 y 6, al variar el mismo en una unidad, la resistencia cambia 30% y el λ_{max} cambia la misma cantidad de nanómetros que en la primera región. Esto demuestra que el mecanismo de transferencia de protón, no es el responsable de producir el cambio en la resistencia eléctrica del polímero, debido a que de existir una transferencia de protón, en los espectros UV-visible, se debería observar un corrimiento de las bandas correspondientes de los polarones y bipolarones del polímero, indicando un cambio en las especies químicas del mismo.

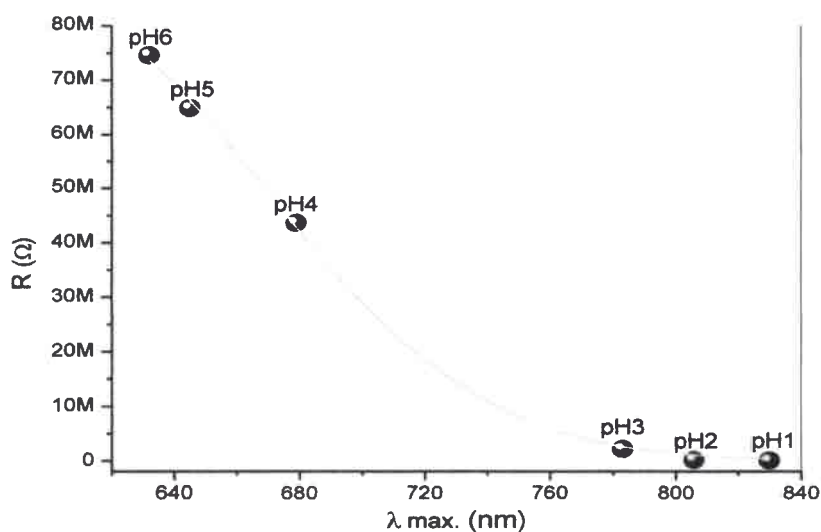


Figura 93: Resistencia de la película de PANI vs λ_{max} .

El sensor polimérico actúa como esponja, en el cual, el analito en fase gaseosa difunde ocupando los poros en el interior del mismo, dependiendo del tipo de

analito y de la interacción de este con el polímero, activa diferentes vías que modifican la conductividad intrínseca que posee estos materiales sensibles.

Como se demostró anteriormente, el porcentaje de humedad relativa influye sobre la conductividad de PANI, por lo tanto, también tendrá efecto sobre la intensidad de la respuesta generada por el polímero a otros analitos. La Figura 94 muestra la respuesta originada por un sensor de PANI a etanol, partiendo de diferentes valores de humedad relativa. En la misma, se observa que la respuesta depende del porcentaje de humedad del cual se inicia la medición. El $H(\%)$ no sólo cambia la intensidad de $S(\%)$, sino que además, al superar un determinado valor de humedad relativa la respuesta cambia de signo. Por ejemplo, para el rango de humedades iniciales comprendido entre 0 y 18% la respuesta del sensor $S(\%)$ es negativa, la resistencia del polímero disminuye al interaccionar con el etanol. Cuando la humedad inicial se encuentra comprendida en el rango de 18 a 100%, la respuesta generada por el sensor $S(\%)$ es positiva, esto se debe a un aumento en el valor de la resistencia eléctrica de la película polimérica. Este efecto se produce cuando el vapor de etanol desplaza al vapor de agua que ocupa los poros del material polimérico, dado a que la conductividad eléctrica del vapor de etanol es menor que la correspondiente al vapor de agua.

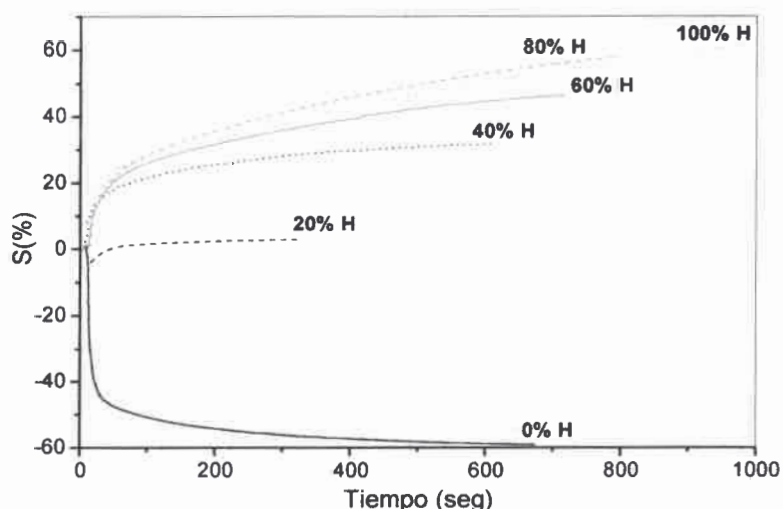


Figura 94: Respuesta de PANI a etanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.

La Figura 95 muestra la respuesta máxima del sensor en función de la humedad de partida.

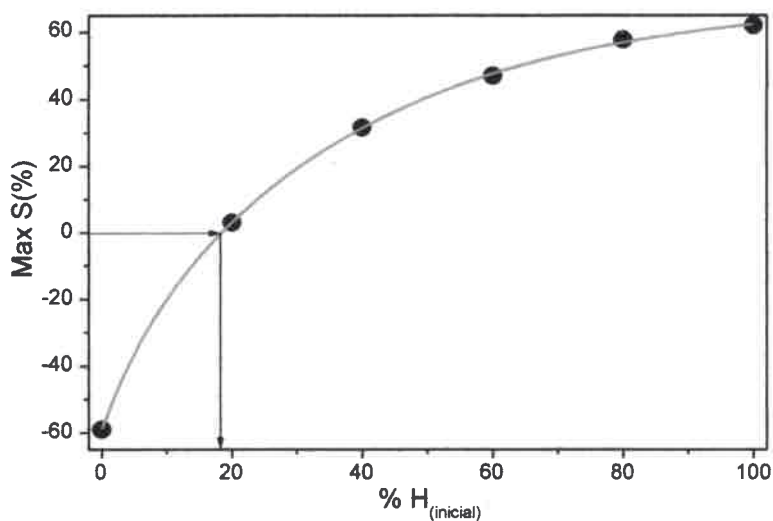


Figura 95: Respuesta máxima de PANI a etanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.

La Figura 96 esquematiza lo anteriormente mencionado, en el rango de humedades comprendido entre 0 y 18% la respuesta $S(\%)$ es negativa, la conductividad del polímero aumenta debido a que el etanol desplaza una baja cantidad de vapor de agua y una gran cantidad de aire, el cual, tiene una constante dieléctrica menor.

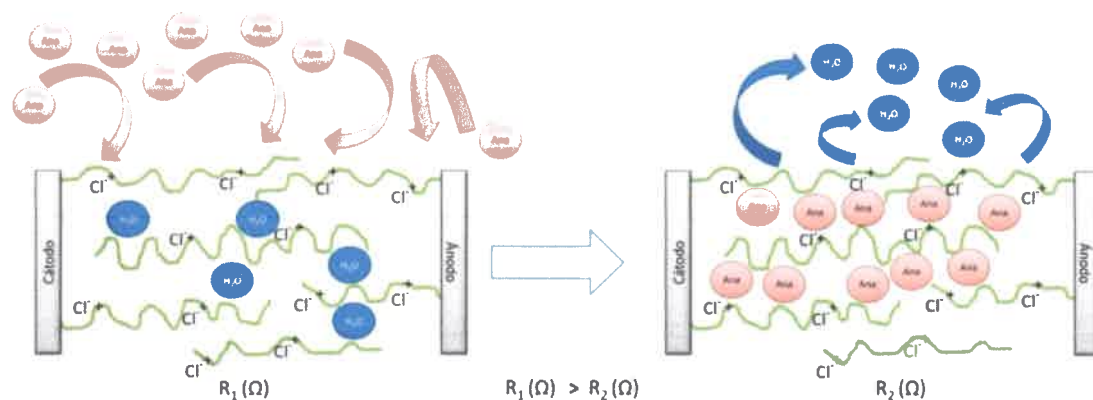


Figura 96: Esquema de la adsorción de analitos dentro del polímero.

En la Figura 97 se muestra como el porcentaje de humedad inicial afecta la respuesta del sensor de PANI a butanol. Al igual que en el caso del etanol, el signo de la respuesta generada por el sensor depende del rango de humedades iniciales desde el cual se comienza a realizar la medición.

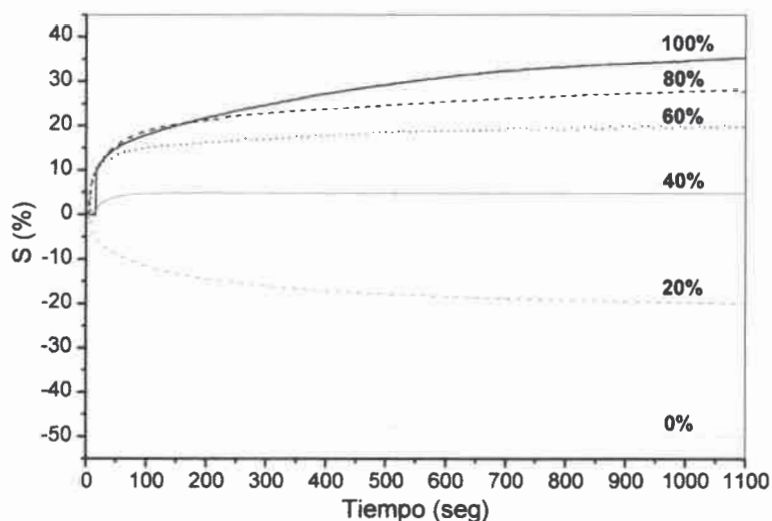


Figura 97: Respuesta de PANI a butanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.

En la Figura 98 se observa que a valores de humedades menores al 34%, el sistema responde con una disminución de la resistencia eléctrica, si la resistencia del polímero disminuye la señal $S(\%)$ es negativa. Para valores de humedad inicial mayores a 34%, el sistema genera una respuesta $S(\%)$ positiva, lo que implica un aumento en la resistencia del material polimérico.

De las experiencias realizadas se observa que, al aumentar el largo de la cadena carbonada del alcohol, se produce un aumento en el valor de humedad relativa, en el cual se genera el cambio de signo de la respuesta $S(\%)$. De la Figura 95 se calcula que a un valor de 18% de humedad relativa, se produce el cambio de signo de la señal. En la Figura 98 se observa que cuando el sensor interactúa con butanol, el valor en el cual se produce el cambio de signo es de 34%. Posiblemente, este efecto se debe a que la constante dieléctrica del butanol

es menor que la del etanol, además debido al tamaño y polaridad de la molécula de butanol, a este le resulte más difícil desplazar las moléculas de agua absorbidas, así como acceder los poros ocupados por aire dentro del material polimérico.

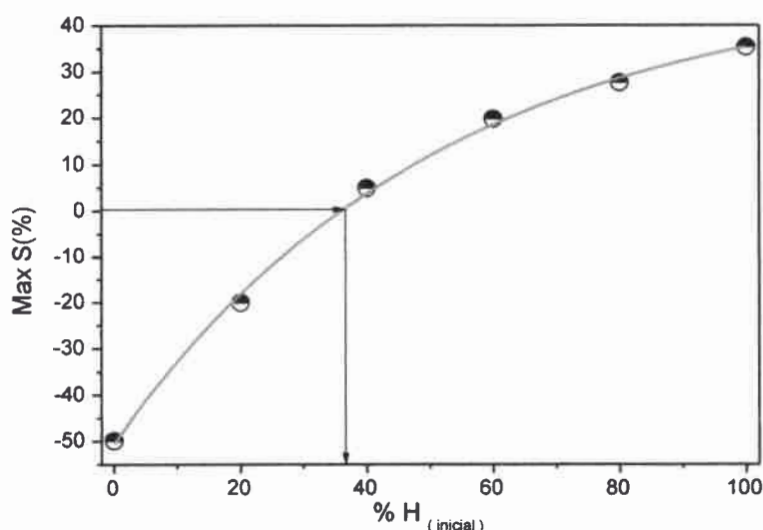


Figura 98: Respuesta máxima de PANI a butanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.

Estos resultados demuestran que las respuestas de los sensores basados en PANI, están fuertemente influenciadas por las variables externas como la humedad y la temperatura. Es muy importante el control de estas variables, primero para asegurar la reproducibilidad de las medidas. Segundo se demuestra que manipulando estas variables externas se modifican las propiedades físico-químicas del sistema sensible, generando información extra para la identificación de diferentes analitos a determinar. Es decir que, se configura el sistema para trabajar a una temperatura y humedad establecida, con lo cual, todos los sensores basados en PANI, bajo estas condiciones generarán un patrón de señales determinado. Ahora cambiando las condiciones operativas de humedad y/o temperatura, se modifican las condiciones de interacción analito polímero y el

sistema polimérico sensible generará un nuevo patrón de señales correspondiente a estas nuevas condiciones.

Es importante conocer que el estado de agregación del analito (agua, metanol, etanol, butanol, etc.) dentro de los poros del material polimérico es líquido, cuando este es absorbido tiende a organizarse formando nanogotas.¹⁷⁰

La Figura 99 muestra las respuestas en resistencia de PANI al interactuar con butanol, partiendo de distintos porcentajes de humedades, a tiempo cero se observan los valores de resistencia que presenta el sensor, cuando el mismo se encuentra en equilibrio con los correspondientes porcentajes de humedad relativa. A medida que transcurre el tiempo se observa como el butanol desplaza el vapor de agua, además de comenzar a llenar los poros del material sensible que están ocupados por aire. También se destaca que todas las curvas tienden a converger a un valor de resistencia termodinámicamente definido por el sistema polímero analito, bajo determinadas condiciones de presión y temperatura.

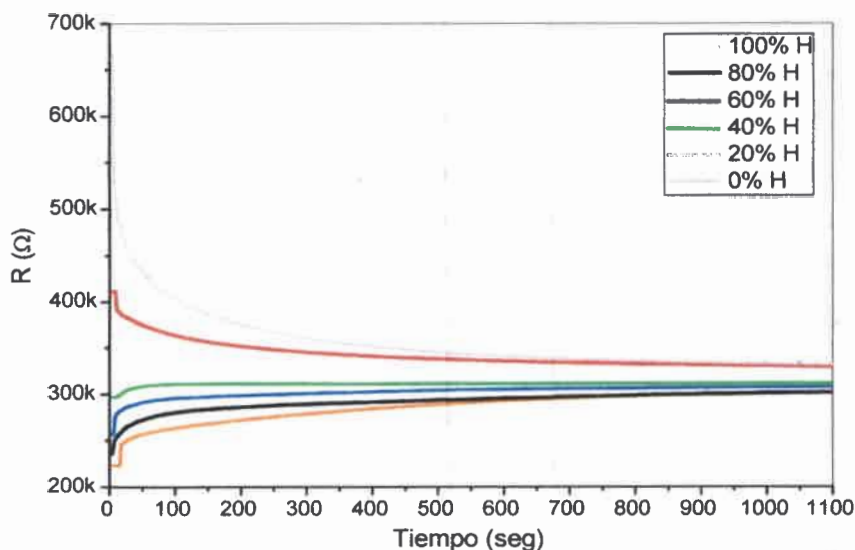


Figura 99: Resistencia de equilibrio de PANI a butanol partiendo de diferentes %H a 20 °C.

En la Figura 99 se observa que a un tiempo de 1100 segundos el valor de resistencia, al cual converge el sistema no es único, sino que dependiendo del valor inicial de humedad tiende a $330\text{ k}\Omega$ o a $301\text{ k}\Omega$. Esto se debe, a que el tiempo de exposición no es suficiente para alcanzar el equilibrio estático, ahora bien, si el sistema tuviera un tiempo de interacción infinito, el valor de resistencia al cual convergen todas las respuestas sería único y tal vez de un valor promedio de $315\text{ k}\Omega$.

Este tipo de gráfico permite determinar y decidir la sensibilidad que el sensor presenta a un determinado analito.

La Figura 100 muestra la respuesta dinámica de un sensor de PANI a metanol y etanol, la experiencia se realizó a humedad ambiente. La Figura 100a muestra la inversión del signo en la respuesta $S(\%)$ del sensor al interaccionar con metanol pero con una marcada tendencia creciente. Mientras que, en la Figura 100b se muestra la respuesta del sensor a etanol, en esta se observa el mismo efecto de inversión pero no existe una tendencia monotónica. La respuesta alcanza un máximo de 28% en 41 segundos, en el intervalo comprendido entre 0 y 28%, el etanol desplaza al vapor de agua contenida dentro del polímero y a su vez llena los poros ocupados por aire, como el efecto de desplazamiento del agua es más importante, dada a su alta constante dieléctrica, la resistencia del sistema sube, luego de alcanzar el valor máximo comienza a disminuir rápidamente hasta un valor mínimo de -20%, en un tiempo aproximado de 160 segundos. Este fenómeno ocurre debido a que el alcohol ha desplazado la totalidad del vapor de agua pero no ha llenado la totalidad de los poros ocupados por aire (baja constante dieléctrica). Conforme el etanol llena los poros, la constante dieléctrica del sistema comienza a subir y el sistema se vuelve menos resistivo hasta que la cantidad de etanol presente es lo suficientemente alta para producir el hinchazón del material polimérico, el cual genera una separación mayor entre las cadenas poliméricas produciendo una disminución de la resistencia. Pasando los 160 segundos el etanol comienza a desorberse, con lo cual se producen dos efectos,

uno el hinchamiento (*swelling*) empieza a disminuir produciéndose un aumento de la conductividad. Este aumento es acompañado por la incorporación rápida de aire, la cual disminuye la constante dieléctrica del medio existente entre las cadenas poliméricas, obviamente el segundo efecto gobierna la respuesta global del sensor. Por último el sistema a los 225 segundos se establece nuevamente en su valor inicial.

El sistema dinámico permite percibir los cambios temporales sufridos por el material polimérico, durante los procesos de absorción y desorción de las moléculas involucradas.

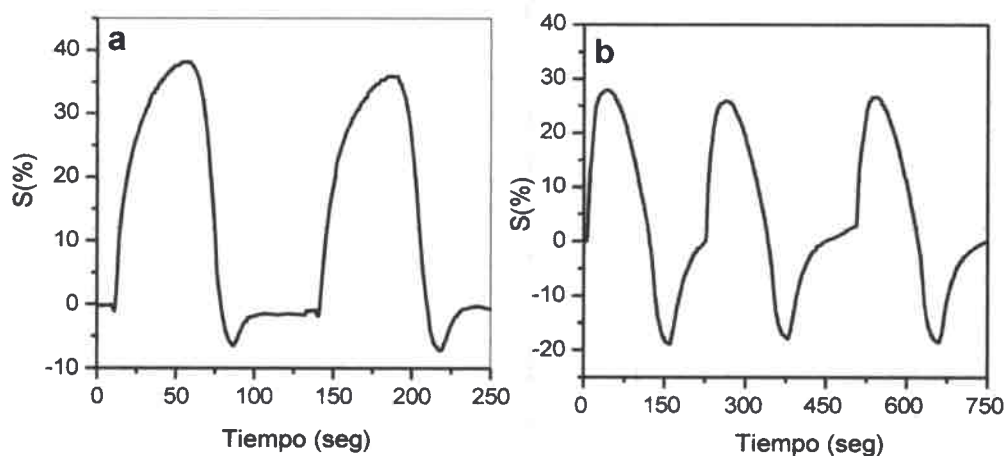


Figura 100: Respuesta dinámica de PANI a) metanol b) etanol a 50% humedad a 38 °C.

La Figura 101, muestra la respuesta a metanol y etanol de un sensor de PANI, la experiencia se desarrolló a 38 °C y a 0% de humedad. Para ambos casos el sensor responde con una disminución de la resistencia eléctrica, por lo que S(%) es negativo. La respuesta tiene una tendencia marcada a diferencia del caso anterior, en el cual se produce un efecto oscilatorio (*ringing*), donde la respuesta en la misma inyección de analito alterna entre valores positivos y negativos. Este comportamiento oscilatorio, es típico de sistemas conformados por fenómenos que producen efectos opuestos entre sí y que ocurren al mismo tiempo.

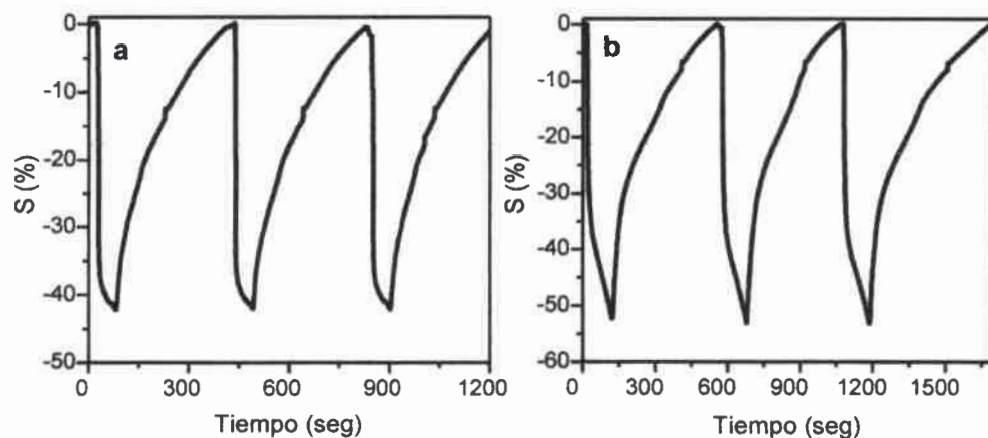


Figura 101: Respuesta dinámica de PANI a) metanol b) etanol a 0% humedad a 38 °C.

Comparando ambas condiciones de humedad, el ciclo de adsorción-desorción del analito es mucho más rápido en presencia de humedad. En la Figura 100 se observa que para el metanol el ciclo adsorción-desorción es de 125 segundos, mientras que en la Figura 101 se observa que el ciclo adsorción-desorción dura 430 segundos.

La presencia de humedad en el ciclo de desorción, favorece la restauración de las condiciones iniciales de estos sensores poliméricos. La restauración de las condiciones iniciales es una de las principales desventajas. Además, la presencia de humedad en el gas transportador genera sensores con respuestas más rápidas.

III.13 ANÁLISIS DE LAS RESPUESTAS A TRAVÉS DE DESCRIPTORES

FISICOQUÍMICOS.

Se establecieron descriptores de propiedades fisicoquímicas con el objetivo de representar cuantitativamente la relación estructura-actividad de PANI como

sensor y de esta manera utilizar la información generada para hallar un patrón en las respuestas generada a los analitos sensados.

Para ello se emplearon dos parámetros para modelar la interacción molecular, uno es el logaritmo del coeficiente de partición octanol/agua ($\log P$), que está relacionado con la hidrofobicidad, y el otro parámetro es la refractividad molar (MR), que está relacionada con las propiedades electrónicas del compuesto.

El coeficiente de partición (P) es la relación entre las concentraciones de un compuesto en dos fases inmiscibles en equilibrio.¹⁷¹ Por lo tanto estos coeficientes son una medida de la solubilidad diferencial del analito entre el ambiente circundante y el material polimérico. Normalmente uno de los solventes elegidos es agua y el otro es un solvente hidrofóbico como octanol. Por consiguiente el coeficiente de partición es una medida de que tan hidrofílico o hidrofóbico es el compuesto.

El coeficiente de partición de una sustancia es un cociente o proporción entre las concentraciones de un compuesto no-ionizado entre los dos disolventes. Para medir el coeficiente de reparto de solutos ionizables, el pH de la fase acuosa se ajusta de tal modo que la forma predominante del compuesto esté en la forma no ionizada. El logaritmo del cociente entre las concentraciones del soluto no ionizado en los solventes se llama $\log P$ y se presenta en forma logarítmica porque el rango de valores que puede tomar es muy amplio:

$$[\log (P)]_{(\text{oct/agua})} = \log \left(\frac{[\text{soluto}]_{\text{oct}}}{[\text{soluto}]_{\text{agua}}} \right) \quad \text{Ec. 28}$$

La refractividad molar (MR) es una propiedad constitutiva-aditiva calculada por la fórmula de Lorenz-Lorenz:

$$\text{MR} = \frac{n^2-1}{n^2+2} * \frac{M}{\rho} \quad \text{Ec. 29}$$

Donde M es el peso molecular, n es el índice de refracción y ρ la densidad, y su valor depende de la longitud de onda a la cual corresponde el índice de refracción.¹⁷² Para una radiación de infinitas longitudes de onda, la refractividad molar representa el volumen real de las moléculas. La refractividad molar está relacionada, no solo con el volumen de las moléculas sino que también con las fuerzas dispersivas de London, ya que se relaciona con la polarizabilidad de la molécula, de acuerdo a la forma más general de la ecuación de Lorenz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad \text{Ec. 30}$$

Donde N es el número de moléculas por unidad de volumen y α es la polarizabilidad. Ambos parámetros se calcularon con el programa ChemBioDraw 13.0, el cual se basa en el trabajo de Ghose y Crippen,¹⁷³ quienes estudiaron los valores atómicos de la refractividad molar para carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos usando una técnica de mínimos cuadrados. La evaluación de los valores de cada átomo se basa en la idea de que la suma de las contribuciones atómicas es el valor molecular. El mismo método lo emplearon para evaluar eficientemente el coeficiente de partición molecular agua-octanol.

A continuación se muestra en la Figura 102 el gráfico obtenido, cada punto corresponde al par $[MR; \log(P)]$ de cada analito sensado. Como se observa en dicha Figura, aquellos analitos que están muy próximos a la línea gris producen un cambio reversible en la resistencia de la PANI. Mientras que, los analitos que están distantes no son sensados o bien interaccionan con PANI pero no se observa un cambio reversible en la resistencia.

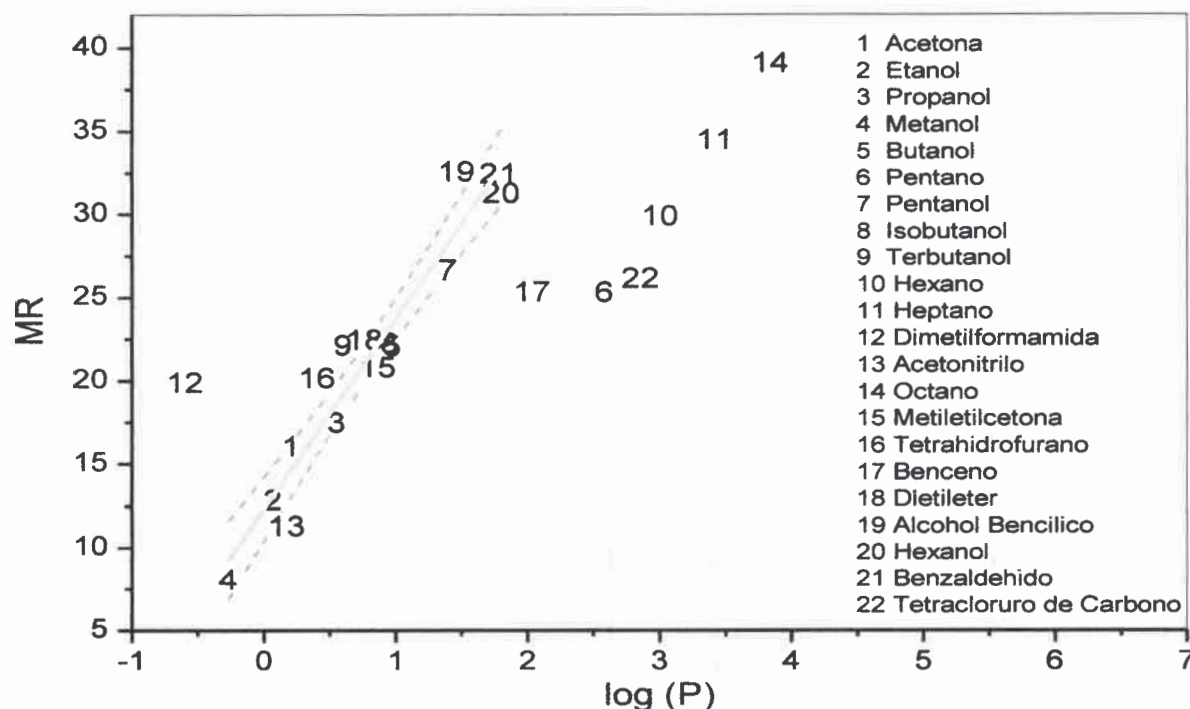


Figura 102: Gráfica del coeficiente de partición log (P) vs la refractividad molar (MR).

III.13.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RESPUESTA DEL SENSOR.

La temperatura también es un factor de influencia sobre la respuesta generada por el sensor, no sólo cambia la presión de vapor del analito sino que además modifica las interacciones moleculares establecidas entre el polímero y el analito. La Figura 103 muestra como a medida que aumenta la temperatura la resistencia del polímero disminuye, esta disminución es ocasionada por la suma de dos efectos: i) a mayor temperatura mayor conductividad del polímero dado a su comportamiento de semiconductor y ii) a mayor temperatura hay una mayor concentración del analito en la fase vapor debido a que la presión de vapor aumenta con la temperatura.

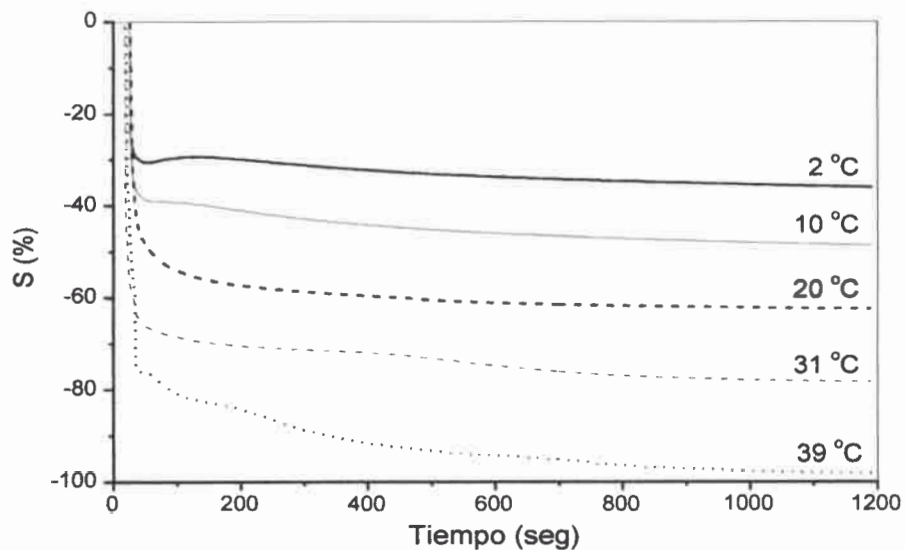


Figura 103: Sensibilidad del sensor (PANI) a etanol en función de la temperatura.

El efecto de la concentración sobre la respuesta se elimina dividiendo la señal $S(\%)$ por X_i donde $X_i = P^0/P_{atm}$.

P^0 es la presión de vapor del solventa a una temperatura dada.

P_{atm} es la presión atmosférica.

El efecto de la temperatura sobre la resistencia del polímero se compensa debido a que la señal está representada como $S(\%)$.

En la Figura 104 se observa que a medida que aumenta la temperatura la señal $S(\%)$ disminuye, probablemente se deba a que, a mayor temperatura la constante dieléctrica del vapor del etanol es menor.

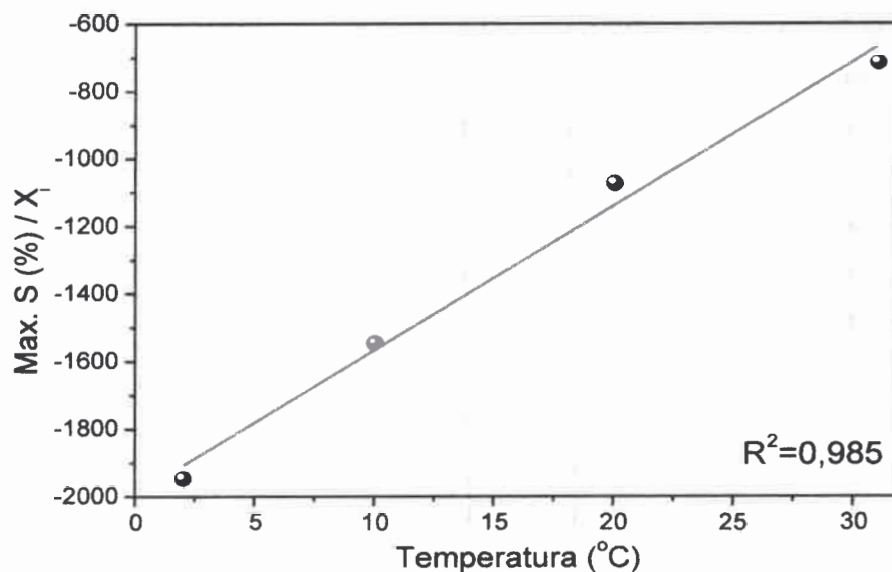


Figura 104: Efecto de la temperatura sobre la señal del sensor S(%).

III.13.2 CANTIDAD DE DOPANTE PRESENTE EN EL MATERIAL POLIMÉRICO.

La cantidad de agente dopante es un factor importante a controlar, debido a que influye sobre la respuesta del sensor. Una adecuada selección de la misma evita problemas asociados a la conductividad eléctrica (baja carga de agente dopante) y al deterioro del material polimérico (alta carga de agente dopante).

La Figura 105 muestra como el espectro UV-visible del polímero es afectado por la concentración del agente dopante, a medida que la concentración de dopante aumenta la banda correspondientes a los polarones y bipolarones se desplaza más al rojo (zonas de menor energía) por ejemplo para 1 molar de HCl la PANI presenta dicha banda de absorción a 800 nm, cuando el polímero está dedopado la banda se corre hacia el azul, a una longitud de onda de 580 nm aproximadamente. En este estado el polímero es material aislante, por lo cual, movilizar cargas dentro del mismo requiere de la aplicación de grandes cantidades energéticas.

Cuando la banda de absorción de los polarones y bipolarones se encuentra comprendida entre los 600 y los 700 nm, el polímero es conductor y la carga de dopante no es elevada, con lo cual, bajo las condiciones de medida el polímero es sumamente estable, lo que garantiza sensores con excelente reproducibilidad en su respuesta. Cabe destacar que las medidas se desarrollan en presencia de diferentes solventes orgánicos (acetona, etanol, propanol, etc.) y bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado en los extremos del polímero. Cuando el potencial aplicado y la concentración del agente dopante (HCl) son elevadas, se produce una reacción irreversible en el material polimérico que altera la sensibilidad del polímero, esta reacción genera una pobre reproducibilidad de las respuestas producidas por el sensor polimérico.

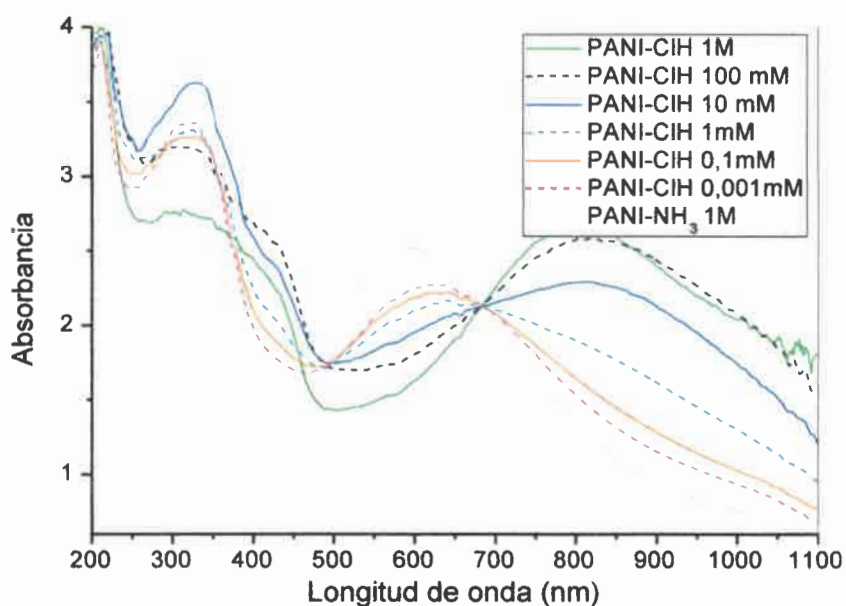


Figura 105: Espectro UV-visible de PANI a diferentes concentraciones de dopante.

En la Figura 106 se muestra este efecto de degradación, se observa que a medida que el potencial aumenta, el polímero sufre un cambio irreversible en su

estructura, la cual se refleja en una disminución de la conductividad eléctrica de este.

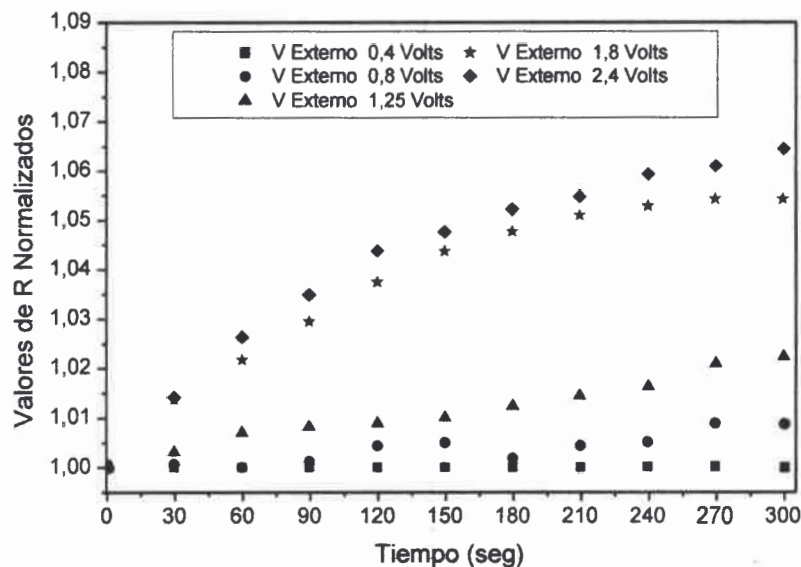


Figura 106: Resistencia en función del tiempo, para polianilina a diferentes potenciales.

Para evitar los efectos mencionados anteriormente se trabajó a bajos potenciales y con PANI lavada con agua destilada después del proceso de síntesis, esto genera un polímero con una conductividad aceptable y con una baja cantidad de agente dopante HCl.

En la Figura 107 se muestra los espectro UV-visible para PANI dopada con HCl 1 molar (línea llena negra), PANI dopada con 1 molar de HCl luego lavada con agua destilada (línea llena gris) y PANI dedopado con hidróxido de amonio 1 molar (línea punteada negra). Como se observa para la PANI lavada la banda de los polarones y bipolarones se encuentra a 630 nm aproximadamente con lo cual en este estado presenta conductividad apreciable y baja concentración de agente dopante. Por los motivos enunciado, el material polimérico para la elaboración de los sensores basados en PANI se sintetizan de manera convencional (oxidación

química)^{66b} y luego del lavado con ácido HCl 1 molar realizado para eliminar los restos de monómeros sin reaccionar presentes en el material polimérico, se lo lava con agua destilada con el fin de extraer el exceso de agente dopante.

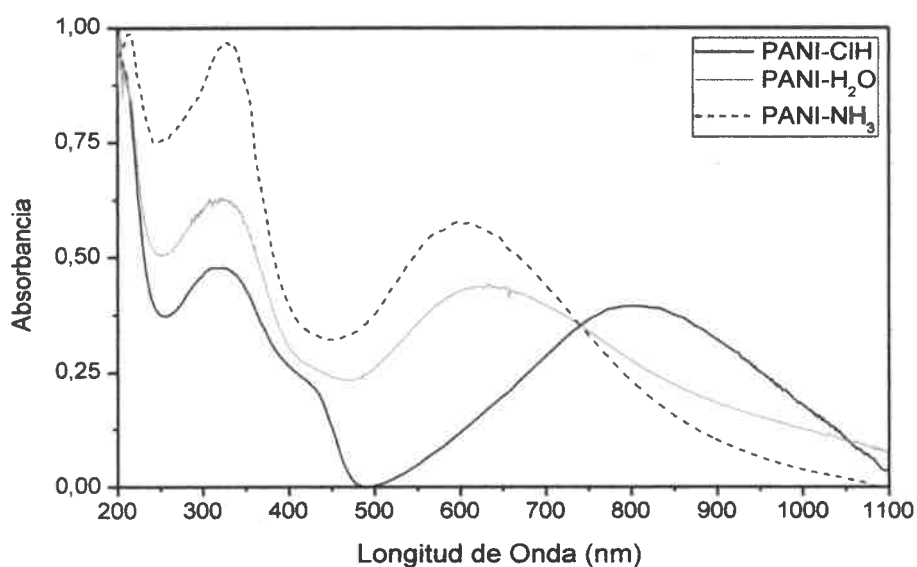


Figura 107: Espectro UV-visible de PANI en diferentes condiciones.

III.14 APLICACIONES DE LOS SENSORES POLIMÉRICOS.

III.14.1 IDENTIFICACIÓN DE VINOS.

Los colorantes producidos se utilizaron para modificar PANI, posteriormente se realizaron los sensores. Para verificar la modificación superficial del polímero prístino se utilizó la técnica de medición del ángulo de contacto, luego mediante un sistema de flujo se evalúa la respuesta de dichos sensores a analitos volátiles. Para muestras reales que contiene componentes no volátiles (vino, jugos, etc.) la respuesta se obtiene realizando la medición mediante un sistema estático, debido a la complejidad de eliminar de la cámara de evaporación estos componentes no volátiles.

En la Figura 108 se muestran las respuestas proporcionadas por un grupo de sensores pertenecientes a una familia de sensores basados en PANI modificada con colorantes azoicos. Se obtuvo la respuesta de estos a 25 °C al interactuar con 2 vinos comerciales partiendo de un estado inicial correspondiente al 0% de humedad.

Como se observa en la Figura 108 cada sensor genera una respuesta única que permite la identificación de cada uno de estos vinos, además la mayoría de los sensores generan una respuesta con buena sensibilidad y reproducibilidad.

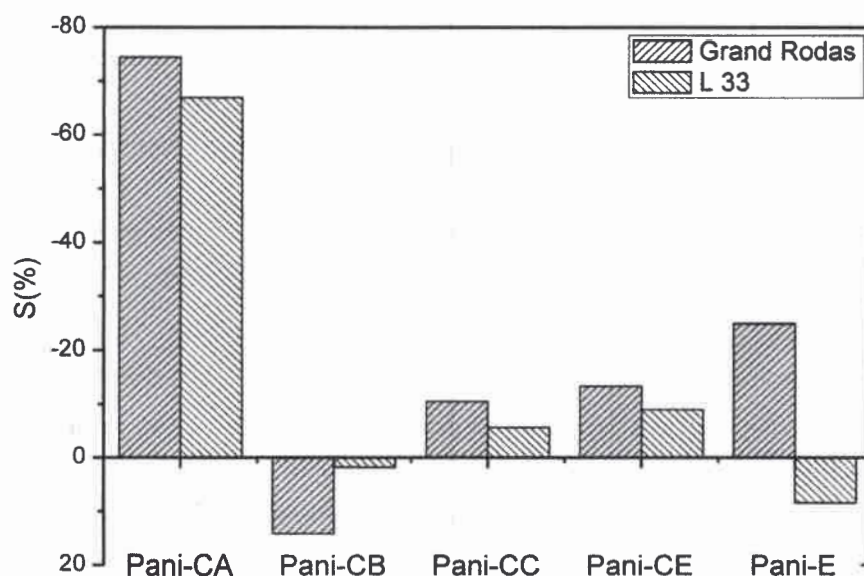


Figura 108: Respuesta de los sensores basados en PANI a dos tipos de vinos diferentes.

La sensibilidad $S(\%)$ es grande debido a que, se parte de una condición inicial bastante particular (0% de humedad) donde la mayoría los sensores alcanza su máximo valor de resistencia, luego al incorporar los diferentes analitos la resistencia de estos disminuye bastante, produciendo grandes cambios en el valor de $S(\%)$, el cual se define como.

$$S(\%) = \frac{(R - R_0) * 100}{R_0} \quad \text{Ec. 31}$$

R_0 corresponde a la resistencia del polímero en la condición inicial.

R es la máxima resistencia de la matriz polimérica en las condiciones de medida.

También se han evaluado las respuestas de estos sensores a diferentes analitos utilizando un sistema de medición dinámico. Este tipo de sistema permite interpretar de un modo más sencillo, el mecanismo por el cual el analito interacciona con la matriz polimérica, debido que la variable temporal aporta datos extras.

III.15 DESARROLLO DE MICRO SENSORES MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER.

Los polímeros conductores son materiales aptos para aplicar en el tecnológico campo de los sensores. La mayoría de los polímeros conductores basados en PANI, no son solubles en disolventes comunes y sólo pueden ser depositados a través de polimerización química in-situ o electroquímica.¹⁷⁴ El desarrollo de micro sensores mediante el procedimiento de polimerización in-situ es complicado y se desperdicia una gran cantidad de material polimérico. Otra opción, es la síntesis electroquímica, en la cual, el material debe depositarse sobre soportes sólidos conductores. Además, el desarrollo de polímeros funcionalizados que no pueden ser producidos por copolimerización electroquímica o química, deben ser producidos por la post modificación química.¹⁷⁵ Por lo tanto, un método físico para depositar películas poliméricas sería de gran interés.¹⁷⁶

La tecnología láser ha introducido una serie de ventajas a nivel industrial y de investigación. Las propiedades del láser son: alta velocidad, alta densidad de potencia, facilidad de automatización, sistemas sin contacto, posibilidad de operar de manera limpia sin la necesidad de funcionamiento adicionales y gran adaptabilidad a diversos tipos de materiales como el acero, aleaciones de

aluminio, de plástico, madera y materiales textiles. Teniendo en cuenta estas ventajas, la tecnología láser se ha utilizado para transferir polímeros conductores, sin la aplicación de alto vacío o solución congelada.

En la presente tesis se describe un método general para producir micro-sensores mediante transferencia inducida por láser. El método de transferencia láser directa (DLT) muestra que ser capaz de fabricar micro-sensores basados en PANI.

El polímero conductor se sintetizó por polimerización química sobre un sustrato transparente (PP, PE o vidrio). Se aplica pulso láser ($\lambda 532$ nm, fluencia 350 mJ/cm², duración del pulso 6 nanosegundos mediante Q-switched Nd: Yag) sobre este sustrato y el polímero se transfiere a un interdigitado situado a 500 micrómetros por debajo del sustrato. En la Figura 109 se muestra una micrografía SEM de PANI transferida sobre silicona.

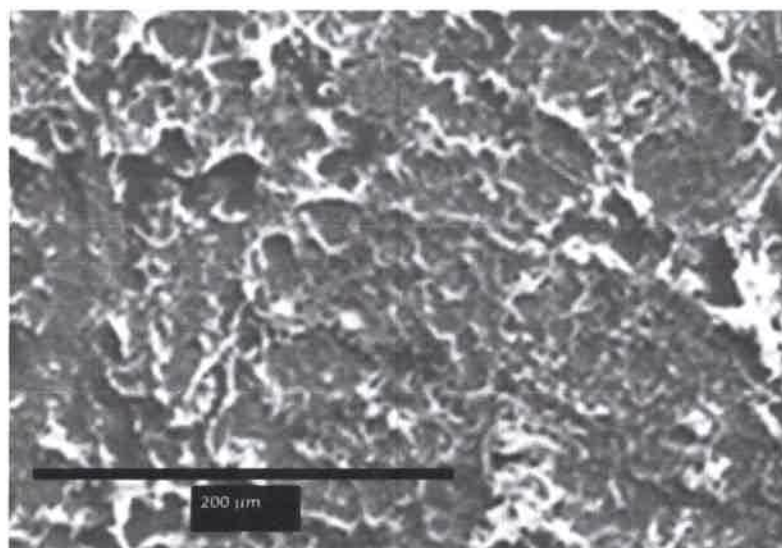


Figura 109: Micrografía SEM de PANI transferida.

Para comprobar si el polímero conductor se degrada durante la transferencia, este se transfiere a una pastilla de bromuro de potasio (KBr), y mediante

espectroscopia FTIR se compara la PANI depositada sobre el sustrato inicial contra la PANI transferida sobre la pastilla de KBr. La Figura 110 muestra los espectros infra rojo para PANI químicamente sintetizada y para PANI transferida sobre una pastilla de bromuro de potasio.

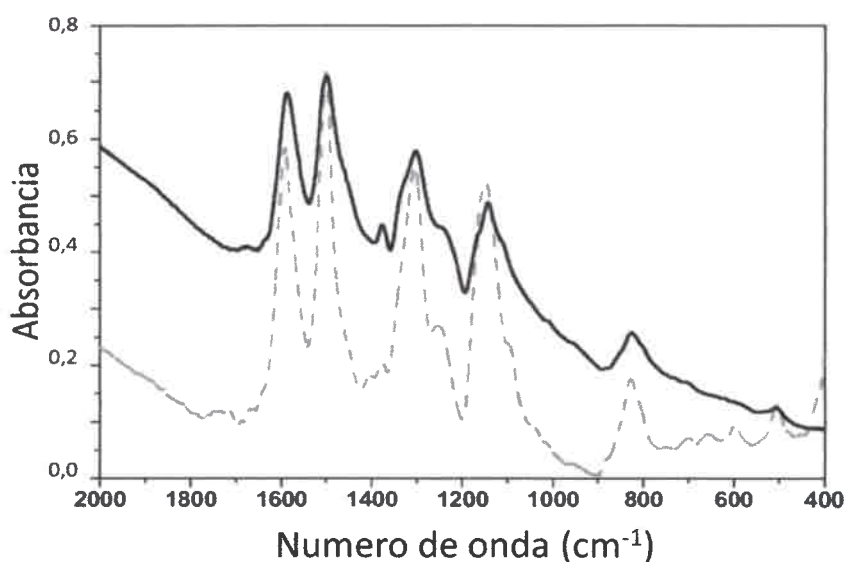


Figura 110: Espectros FTIR de PANI (línea negra) y PANI transferida (línea gris)

Como se observa, ambos espectros presentan las bandas características de PANI (ver Tabla 4), lo que significa que el material transferido no se degrada. Las propiedades electroquímicas se testaron mediante voltametría cíclica. La Figura 111 muestra los voltagramas cíclicos para PANI transferida a diferentes velocidades de barrido. La respuesta redox obtenida es acorde a los valores reportados en la literatura.^{175, 177} El voltagrama muestra el típico pico anódico a 230 mV, correspondiente a la oxidación de la leucoemeraldina para dar esmeraldina. Además, se observa un pico catódico a 150 mV correspondiente a la reacción inversa. Por otro parte, la película no presenta el denominado “pico medio” a 0,6 mV vs ECS, el cual está relacionado con los procesos de

degradación del polímero.¹⁷⁸ La corriente máxima tiene una dependencia lineal con respecto a la velocidad de barrido, dando un comportamiento típico de una película absorbida sobre la superficie del electrodo.

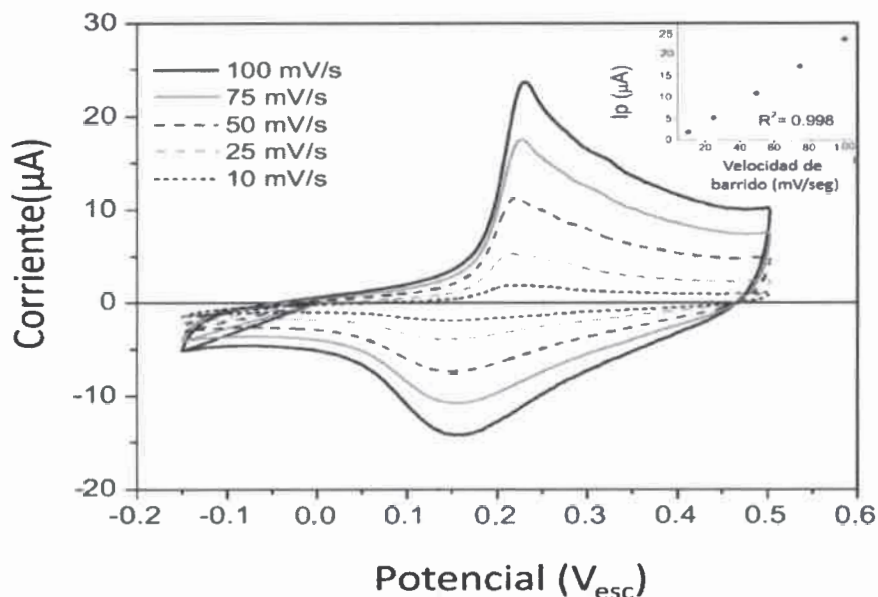


Figura 111: Voltagramas cíclicos de PANI transferida sobre oro usando: un contra electrodo Pt, un electrodo de calomel saturado como referencia, 2 M HCl como electrolito soporte y diferentes valores de velocidad de barrido 10, 25, 50, 75, 100 mV/seg.

La transferencia laser se aplicó a diferentes PANIs funcionalizadas. Los voltagramas de estas (Figura 112), muestran un desplazamiento a un potencial más anódico que el correspondiente al de PANI sin funcionalizar, probablemente debido al efecto estérico de los grupos unidos.¹⁷⁵ Cabe destacar que la corriente catódica varía para los diferentes polímeros.

Para construir multicapas poliméricas, se puede aplicar el método de transferencia, realizando sucesivas deposiciones en el mismo lugar del sustrato. Para estudiar las multicapas, el polímero fue transferido sobre un slide de vidrio cubierto con una película de óxido de indio (ITO), Este sustrato es transparente y

conductor, con lo cual nos permite realizar medidas electroquímicas y de espectroscopia UV-visible.

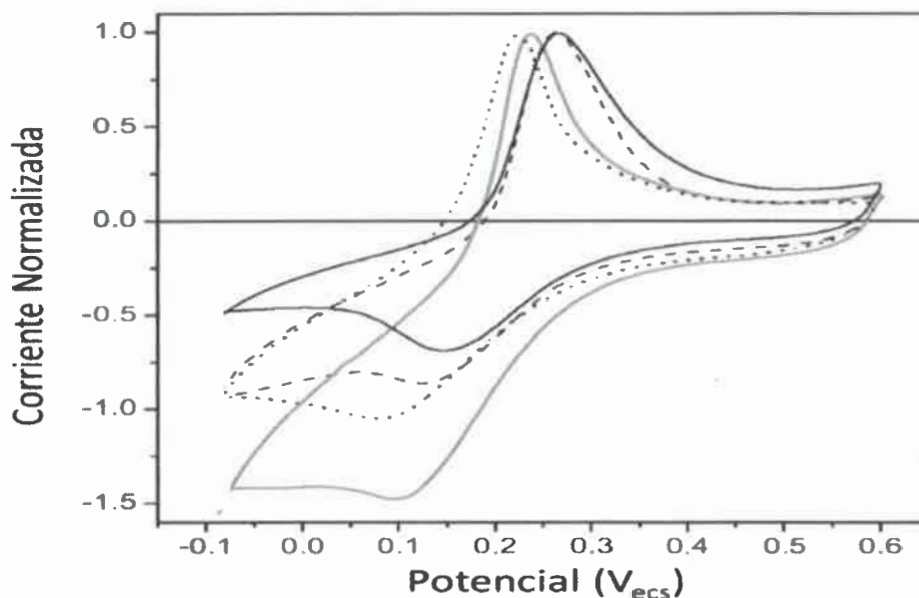


Figura 112: Voltagramas Cíclicos de: PANI (línea punteada negra), PANI azo (p-Nitrofenilazo) o-Cloroanilina (línea llena negra), PANI azo (o-Trifluormetilfenilazo) o-Tolidina (línea llena gris), PANI azo (o-carboximetilfenilazo) o-Anisidina (línea de trazos negra).

Las Figura 113 a y b muestran de manera correspondiente los espectros UV-visible y los voltagramas cíclicos en función del número de capas transferidas. Como muestran las figuras, tanto la absorbancia como el pico de corriente crecen a medida que aumenta el número de capas depositadas. En la Figura 113b, se observa que el potencial de pico de la primera capa depositada es levemente diferente. Esto puede deberse a una interacción específica entre la capa depositada y el sustrato. En el inserto de esta figura, se observa que la corriente máxima tiene una dependencia lineal con respecto al número de capas depositadas. Esto indica que el método de transferencia produce capas de manera altamente reproducible.

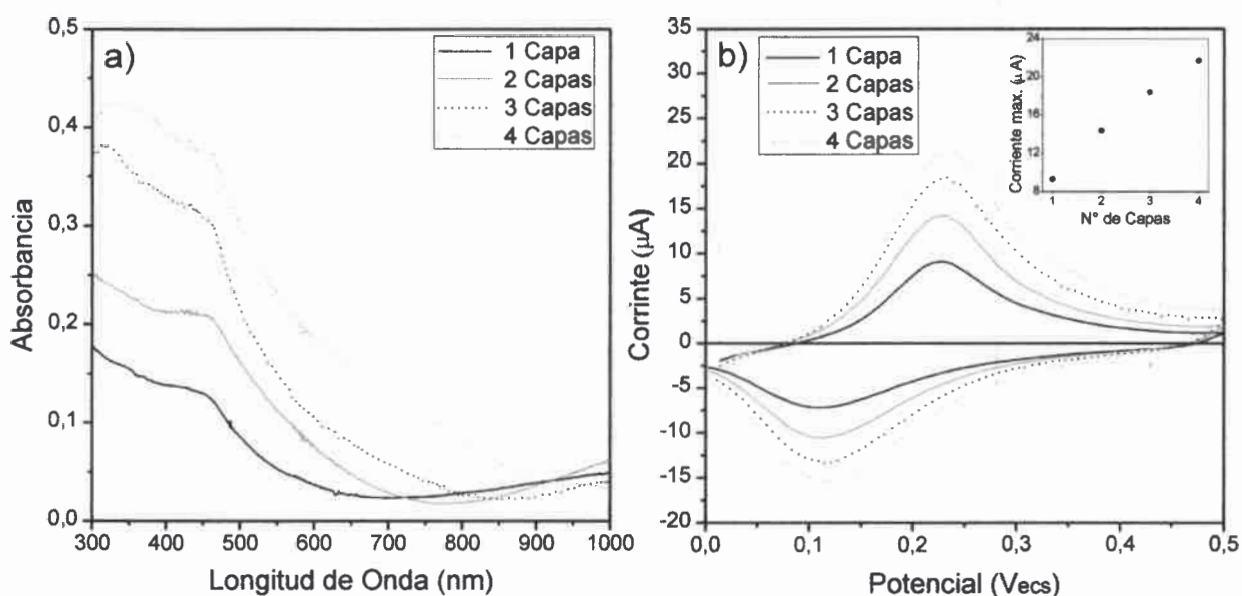


Figura 113: a) Espectros UV–visible de multicapas de PANI transferida sobre ITO. (b) Voltametría cíclica de multicapas de PANI sobre ITO. Electrolito soporte 1 M HCl, velocidad de barrido 50 mV/s. Inserto gráfico de corriente máxima vs número de capas.

III.15.1 RESPUESTA DE LOS MICROSENSORES.

La película polimérica fue transferida desde vidrio a un interdigitado utilizando un pulso láser (λ 532 nm, fluencia 350 mJ/cm², duración del pulso 6 nanosegundos mediante Q-switched Nd: Yag), la síntesis de la película sobre vidrio se realizó a través de una polimerización insitu (ver sección II.1.1). Una vez transferida la PANI sobre el interdigitado, se obtuvieron las siguientes respuestas del sensor utilizando un sistema dinámico (Figura 114). En dicha figura se observa, que la PANI transferida tiene una respuesta en intensidad $S(\%)$ similar a la encontrada para PANI depositada químicamente sobre tela. También, se observa que, la película transferida tiene una respuesta más rápida que la correspondiente a la PANI depositada químicamente sobre tela. Por ejemplo a metanol, la película de PANI transferida tiene un ciclo de respuesta que dura 230 segundos, mientras que

el sensor de PANI soportado sobre tela tiene un ciclo de 436 segundos. Para etanol, se observa lo mismo.

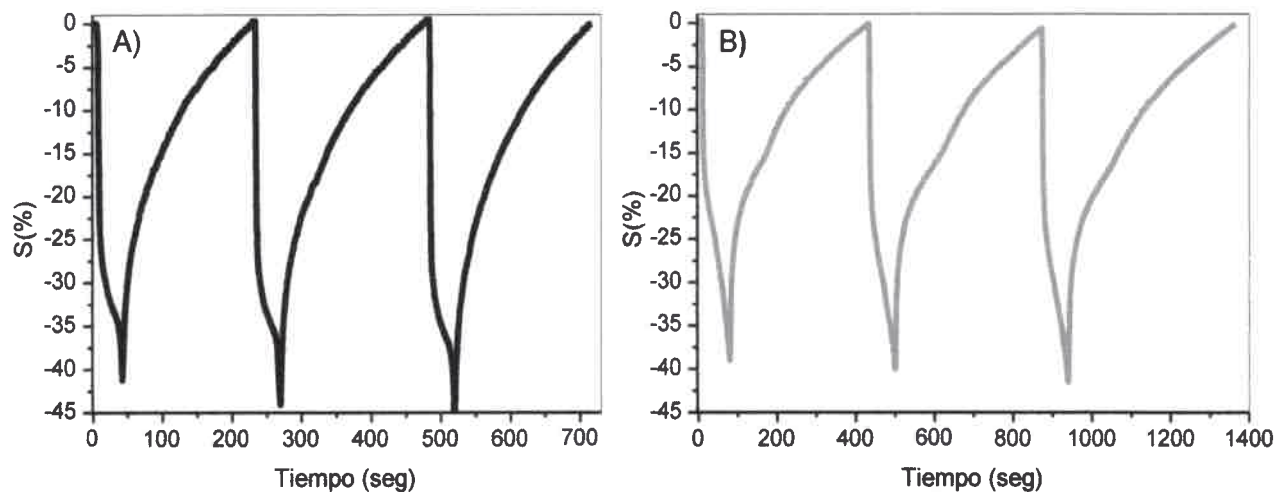


Figura 114: Respuestas de PANI transferida sobre un interdigitado a A) Metanol y B) Etanol.

Capítulo IV

CONCLUSIONES.

IV.1 CONCLUSIONES POR TEMAS.

Síntesis de PANI y PPy sobre soportes sólidos.

Se produjeron películas de PANI y PPy soportadas sobre distintos soportes (PE, PP, PET), mediante polimerización química insitu. Este método de polimerización genera de manera reproducible, películas homogéneas con una alta adhesividad en todas las superficies. Esto permite caracterizar y realizar diferentes estudios sobre el material polimérico, de manera rápida y eficiente.

Se propuso un modelo que permite simular los perfiles de T-t (temperatura-tiempo) de un reactor discontinuo, durante la reacción de polimerización de PANI. El modelo implica una constante de velocidad (k_1) en ausencia de polímero y otra (k_2) en presencia de polímero. La simulación predice que el salto de temperatura disminuye y el tiempo del pico aumenta cuando k_2 disminuye. Por otro lado, al disminuir k_1 sólo el tiempo del pico aumenta. Estos resultados coinciden con los datos experimentales.

El modelo también permite medir las constantes de velocidad a diferentes concentraciones de HCl. k_1 tiene una dependencia exponencial con la concentración de HCl, mientras que k_2 tiene una relación lineal.

Debido a que la reacción de polimerización de PANI es exotérmica, el modelo permite evaluar, como debe ser añadido el oxidante para controlar la temperatura máxima del reactor. De este modo, se puede obtener PANI utilizando soluciones concentradas de monómero y oxidante sin degradación del material polimérico.

Modificación y caracterización de las películas poliméricas.

Se construyó una librería de 25 colorantes azoicos con una amplia diversidad química, estos se utilizaron posteriormente para modificar a través de una reacción de sustitución electrofílica aromática películas de PANI. Obteniéndose un gran número de nuevos materiales sensibles e insolubles para la producción de sensores.

Además, mediante la reacción de adición nucleofílica se sintetizaron nuevos materiales sensibles e insolubles con características fisicoquímicas diferentes.

Para caracterizar estos nuevos materiales poliméricos se utilizaron diferentes técnicas, tales como espectroscopia UV-visibles, FTIR, Raman y ángulo de contacto.

A través de espectroscopia UV-visible se caracterizaron los colorantes azoicos producidos. Estas son moléculas coloreadas debido a la presencia de agentes cromóforos. La interacción de estos agentes con los diferentes analitos produce un cambio en el espectro UV-visible del colorante, estos cambios son de interés ya que es posible aprovechar esta propiedad para la fabricación de sensores que puedan obtener como respuesta los cambios de color del material sensible, los cuales se relaciona con las propiedades electrónicas.

Mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) se caracterizaron los colorantes azoicos producidos. La síntesis del colorante se confirma por la aparición de la banda N=N aproximadamente a 1400 cm^{-1} . Dado a que el enlace N=N es simétrico, en el espectro infrarrojo aparece como una banda débil. Por lo cual se recurre a la espectroscopia Raman, en la cual, el estiramiento de esta banda es intenso y nos permite confirmar lo observado mediante espectroscopia infrarroja.

Se comparó la mojabilidad de las películas de PANI modificadas nucleofílicamente, dando como resultado que la PANI-MPI y PANI-DOT son las superficies más hidrofóbicas. También se observó que las películas de PANI

modificadas a través este método de adición nucleofílica, mostraron ángulos de contacto superiores que el que presenta el polímero sin modificar.

La mojabilidad de las películas de PANI modificada mediante sustitución electrofílica aromática mostró que, aquellas películas modificadas con colorantes azoicos que poseen grupos hidrofóbicos, tienen un valor de ángulo de contacto mayor que la película sin modificar. Mientras que, aquellas películas poliméricas modificadas con colorantes azoicos, que en su estructura poseen grupos hidrofílicos, presentaron valores de ángulos de contactos menores a la película de PANI sin modificar. De esta forma se demuestra que es posible controlar la hidrofobicidad de una superficie de PANI mediante el empleo de reacciones de sustitución electrofílica aromática, lo cual extiende el campo de aplicación de la biblioteca sintetizada, sentando las bases para una futura investigación.

También, se comparó la mojabilidad de una superficie de PANI sin dopar, PANI dopada con HCl y PANI dopada con DBSA y CSA, dando como resultado que la PANI dopada con HCl es la superficie más hidrofílica. Luego le siguen la PANI dopada con CSA y DBSA, y finalmente la PANI sin dopar, que es la menos hidrofílica. De esta forma se demuestra que también es posible controlar la hidrofobicidad de una superficie de PANI mediante el empleo de contraiones anfífilicos.

Las reacciones de adición nucleofílica y sustitución electrofílica aromática permiten modificar las películas de PANI y de PPy manera rápida y sencilla. Si bien, la modificación de las películas ocurre mayormente en la superficie de las mismas, el método genera nuevos materiales conductores, insolubles y con propiedades fisicoquímicas definidas. Permite obtener un gran número de nuevos materiales sensibles para la producción de sensores, de manera rápida y sencilla.

Sistemas de medición.

Se compararon las capacidades de los sistemas estático y dinámico de flujo. El sistema dinámico, es un sistema complejo pero genera información acerca de la retención de cada analito. Permite analizar mezclas de analitos, dado a que se puede obtener de manera separada las respuestas generadas por cada analito que constituyen la mezcla. Además es más rápido y permite una exposición controlada. El sistema estático es más simple desde el punto de vista de operación y permite estudiar la respuesta del polímero en condiciones de equilibrio. Cabe destacar, que la forma de las respuestas de los sensores depende del sistema que se emplee.

Sensores basados en polímeros conductores.

Se demostró que los polímeros conductores sin modificar, los modificados y los dopados con diferentes tipos de ácidos son aptos para utilizarse como sensores únicos y como parte de sistemas sensoriales multicabeza, los sensores basados en estos polímeros tienen una buena reproducibilidad y son sencillos de fabricar, además trabajan a temperatura ambiente.

También se demostró que los sensores no solo responden a analitos puros (Acetona, Etanol, etc.), sino que, también estos interaccionan con mezclas complejas como vinos, aguas saborizadas, etc.

Los sensores desarrollados, son interesantes para utilizarse en la identificación y/o cuantificación de determinados analitos.

Estudio del mecanismo de respuesta de PANI.

El estudio de la respuesta generada por la PANI, nos permite comprender el mecanismo de interacción entre el analito y el polímero. El comprender este fenómeno, nos permite realizar modificaciones diseñadas para sensar un determinado analito en particular. Es decir que, dependiendo del analito a sensar

podemos modificar directamente el polímero, de una manera predeterminada con un agente modificante específico.

Se estudió el efecto de la humedad ambiente sobre la repuesta a analitos y se observó que el agua cumple el rol de un analito base presente en el blanco, que debe ser desplazado por el analito de interés. Esto sugiere la necesidad de controlar la humedad ambiente durante la medida. Usando espectroscopias y elipsometría, se observó que los analitos no afectan las propiedades electrónicas intrínsecas pero si la constante dieléctrica dentro de las películas.

El mecanismo propuesto permite explicar los datos experimentales obtenidos, este muestra que el principal cambio en la resistencia ocurre, debido a que la inserción del analito cambia la constante dieléctrica del medio en el interior de la película polimérica, este efecto produce un cambio en la movilidad de los portadores de carga dentro de la película.

IV.2 CONCLUSIONES GENERALES.

Se demostró que las películas de PANI y PPy son fáciles de sintetizar químicamente, que se pueden depositar mediante polimerización insitu sobre diferentes sustratos, lo que permite realizar modificaciones y caracterizaciones de estos materiales de manera rápida y sencilla. Son fáciles de modificar, la post-modificación mediante sales de diazonio y agentes nucleofílicos generan nuevos polímeros que son conductores y que poseen diversidad química.

Se propuso un modelo que permite simular los perfiles de T-t (temperatura-tiempo) de un reactor discontinuo y así obtener los parámetros cinéticos.

Los polímeros conductores sintetizados resultaron ser aptos para utilizarlos como materiales sensibles, en la producción de sensores de gases. La modificación química tiene lugar en la superficie de la película y esta gobierna las propiedades fisicoquímicas del material sensible. Estos sensores se probaron

utilizando dos sistemas de alimentación, uno estático y uno dinámico. Lo que se observó, es que la forma de las respuestas generadas por los sensores depende del sistema de alimentación empleado.

El estudio del mecanismo de respuesta de PANI, nos permite identificar los fenómenos que tienen lugar durante la interacción analito material sensible. El mecanismo predice que durante la interacción con alcoholes, acetonas e hidrocarburos, la conductividad cambia debido a la presencia de dos efectos contrapuestos, uno de ellos es el swelling que tiende a separar las cadenas poliméricas generando una disminución de la conductividad y el otro fenómeno involucrado es el cambio de la constante dieléctrica del sistema, un aumento de la constante dieléctrica produce un aumento en la conductividad, debido a que los portadores de carga pueden moverse con mayor facilidad.

El método DLT permite transferir capas de polímeros sobre diferentes sustratos. Además permite construir multicapas poliméricas, se puede aplicar el método de transferencia, realizando sucesivas deposiciones en el mismo lugar del sustrato. Para estudiar las multicapas, el polímero fue transferido sobre un sustrato de vidrio cubierto con una película de óxido de indio (ITO), Este sustrato es transparente y conductor, con lo cual nos permite realizar medidas electroquímicas y de espectroscopia UV-visible.

También, se transfirió PANI sobre un interdigitado y se la probó como sensor de gases, dando una respuesta similar a la generada por la PANI depositada sobre tela. Este método nos permite generar sensores más pequeños o bien nos permite tener un arreglo de varios materiales sensibles en el mismo interdigitado.

El trabajo realizado permite entonces, mediante la aplicación de los conocimientos adquiridos, realizar una búsqueda de nuevos materiales poliméricos que pueden luego ser procesados con las técnicas desarrolladas aquí, aumentando de esta manera la diversidad en todos los aspectos discutidos, lo que representa un abanico de posibilidades tanto para la generación de

bibliotecas de compuestos como para lograr con su procesado materiales
acordes para cada clase de aplicación.

GLOSARIO.

NE: Nariz electrónica

ARCP: Sistema de reconocimiento patrones

OMS: Óxidos metálicos semiconductores.

MOSFET: Transistor de efecto de campo metal-óxido- semiconductor.

DLT: Transferencia láser directa.

FDP: Función de densidad de probabilidad.

RNA: Redes neuronales artificiales.

ACP: Análisis de componentes principales.

AC: Análisis de clústeres.

NIR: Infrarrojo cercano.

OLED: Diodo emisores de luz orgánico.

IUPAC: La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

SAR: Relaciones estructura-actividad.

CM: Materiales producidos en forma combinatoria.

SAE: Sustitución electrofílica aromática.

A: o-Cloroanilina.

B: o-tolidina.

C: p-Nitroanilina.

D: o-Anisidina.

E: o-Trifluoruanilina.

AA: (o-Clorofenilazo) o-Cloroanilina

AB: (o-Clorofenilazo) o-Tolidina

- AC: (o-Clorofenilazo) p-Nitroanilina
- AD: (o-Clorofenilazo) o-Anisidina
- AE: (o-Clorofenilazo) o-Trifluorometilanilina
- BA: (4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Cloroanilina
- BB: (4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Tolidina
- BC: (4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) p-Nitroanilina
- BD: (4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Anisidina
- BE: (4-(4-Amino-3-metilfenil)-2-metilfenilazo) o-Trifluorometilanilina
- CA: (p-Nitrofenilazo) o-Cloroanilina
- CB: (p-Nitrofenilazo) o-Tolidina
- CC: (p-Nitrofenilazo) p-Nitroanilina
- CD: (p-Nitrofenilazo) o-Anisidina
- CE: (p-Nitrofenilazo) o-Trifluorometilanilina
- DA: (p-metoxifenilazo) o-Cloroanilina
- DB: (p-metoxifenilazo) o-Tolidina
- DC: (p-metoxifenilazo) p-Nitroanilina
- DD: (p-metoxifenilazo) o-Anisidina
- DE: (p-metoxifenilazo) o-Trifluorometilanilina
- EA: (o-Trifluorometilfenilazo) o-Cloroanilina
- EB: (o-Trifluorometilfenilazo) o-Tolidina
- EC: (o-Trifluorometilfenilazo) p-Nitroanilina
- ED: (o-Trifluorometilfenilazo) o-Anisidina

EE: (o-Trifluormetilfenilazo) o-Trifluormetilanilina

PANI: Polianilina.

PPy: Polipirrol.

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

APS: Persulfato de amonio

P3OTH: Poli-3-octiltiofeno

ACS: Ácido canforsulfónico

DBSA: Ácido dodecibencensulfónico

PSS: Poliestirensulfonato de sodio

CIA: Cisteamina

TIO: Ácido Tioglicólico

DOT: Dodecanotiol

ATF: o-Aminotiofenol.

CP: Polímeros conductores

PCI: Polímeros conductores intrínsecos

DLIP: Ablación directa por interferencia de láser pulsado

FTIR: Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta-Visible

SEM: Microscopía electrónica de barrido

AFM: Microscopía de fuerza atómica

TRIS: tris(hidroximetil)aminometano

Ionóforos: Moléculas hidrófobas que se disuelven en las monocapas o bicapa lipídicas, aumentando la permeabilidad iónica de la capa.

A continuación se presenta la definición de algunos de los términos utilizados en química combinatoria:

Alfiler (*Pin*): dispositivo alargado compuesto por un polímero inerte, que posee un extremo que actúa como soporte sólido para realizar la unión de las moléculas de partida de una síntesis en fase sólida. Un arreglo de alfileres puede ser dispuesto de forma tal que un grupo de éstos puede ser simultáneamente insertado o retirado de un reactor, permitiendo la preparación de una biblioteca utilizando una síntesis en paralelo.¹⁷⁹

Amplificación: síntesis de compuestos relacionados estructuralmente con el compuesto líder.

Bolsa de Té: dispositivo que consiste de un soporte poroso en cual se encierran resinas que actúan como soporte sólido para anclar los reactivos. Este dispositivo permite el paso a través del soporte poroso de los otros reactivos y del solvente cuando se sumerge en un contenedor secundario. Varias bolsas de té pueden ser tratadas en un mismo reactor sin que se mezclen las resinas contenidas por éstas; la manipulación de una serie de bolsas de té permite la preparación de bibliotecas utilizando la técnica de mezclado y separación.^{113a}

Blanco (*target*): propiedades de interés del compuesto buscado.

Bloque de construcción: uno de los reactivos intercambiables, los cuales pueden ser usados en la construcción de una biblioteca combinatoria.

Conector: molécula bifuncional que permite mediante uno de sus grupos funcionales, la unión del compuesto ya sea al soporte sólido o a otro reactivo de forma tal que el otro grupo funcional pueda ser utilizado para producir algún otro tipo de modificación.

Deconvolución: técnica utilizada para facilitar el proceso de encontrar un compuesto activo entre una familia generada mediante una síntesis de mezclado y separación.¹⁸⁰

Desanclado: proceso relacionado con la ruptura de la interacción de un compuesto con su soporte sólido.

Diversidad: grado de diferenciación entre miembros de la biblioteca en lo que respecta a sus propiedades físicas o bioactividad.

Exploración de alta eficiencia (*High-Throughput Screening (HTS)*): es un proceso que permite una rápida determinación de la actividad de un compuesto que pertenece a una biblioteca.

Familia: es un grupo de compuestos químicamente relacionados entre sí, que son utilizados para generar una biblioteca.

Biblioteca Combinatoria: grupo de compuestos preparados mediante química combinatoria que han sido sintetizados en forma paralela o por mezclado y separación.

Mezclado (*Pool*): proceso de combinar y mezclar componentes de una biblioteca (ver mezclado y separación).

Mezclado y Separación (*Pool/Split o Split/Pool*): estrategia para sintetizar una biblioteca combinatoria. El soporte sólido se divide en distintas porciones, a cada una de estas se las hace reaccionar con un bloque de construcción simple. Posteriormente se mezclan los soportes sólidos para proceder a la nueva reacción. Hay que tener en cuenta que en cada reactor existen varios soportes sólidos y que cada uno de estos posee anclado distintos reactivos. La repetición de la división y el proceso de recombinación producen una biblioteca, en la cual cada partícula discreta de soporte sólido contiene un miembro de la biblioteca, y el número de miembros es igual al producto del número total de bloques de construcción incorporados en cada paso.¹¹⁸

Miembro: compuesto específico incluido en una biblioteca.

MPS: síntesis múltiple paralela (ver: síntesis paralela).

Perla: partícula normalmente esférica utilizada como soporte sólido para anclar los reactivos de la síntesis combinatoria.

Pista o Líder (*lead*): componente de una biblioteca que posee alguna propiedad que excede a la de los demás miembros.

Síntesis en arreglo: síntesis en paralelo en la cual los reactores se mantienen en una distribución espacial definida, por ejemplo las de un "multipin".¹⁷⁹

Síntesis Paralela: estrategia por la cual un grupo de compuestos discretos son preparados en forma simultánea en arreglos, mediante reacciones que se producen en recipientes físicamente separados o en microcompartimientos, evitando la interacción entre los distintos reactivos. Opuesto a mezclado y separación.

Soporte Sólido: material polimérico insoluble que posee cierto tipo de funcionalidad que permite a los miembros de la biblioteca o a los reactivos unirse a este (puede ser mediante una molécula bifuncional) permitiendo también una separación fácil del producto sintetizado (mediante filtración, centrifugación, etc.) del exceso de reactivo, de subproductos solubles o solventes utilizados en el medio de reacción.^{114a, 181}

Química *click*: química de ejecución simple cuyos productos se obtienen con un alto rendimiento, debido a las favorables características cinéticas y termodinámicas de la reacción.

REFERENCIAS.

1. (a) S. Li, A. Simonian, B. A. Chin, *The Electrochemical Society Interface* **2010**, *19* (4), 41-46; (b) K. Kontturi, P. Pentti, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *453* (1-2), 231-238.
2. P. Jia, F. Tian, Q. He, S. Fan, J. Liu, S. X. Yang, *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, *201* (0), 555-566.
3. P. Zaragoza, I. Fernández-Segovia, A. Fuentes, J.-L. Vivancos, J. V. Ros-Lis, J. M. Barat, R. Martínez-Mañez, *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, *195* (0), 478-485.
4. S. Capone, M. Tufariello, L. Francioso, G. Montagna, F. Casino, A. Leone, P. Siciliano, *Sens. Actuators B-Chem.* **2013**, *179* (0), 259-269.
5. (a) K. Brudzewski, S. Osowski, W. Pawlowski, *Sens. Actuators B-Chem.* **2012**, *161* (1), 528-533; (b) C. Olguín, N. Laguarda-Miró, L. Pascual, E. García-Breijo, R. Martínez-Mañez, J. Soto, *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, *202* (0), 31-37.
6. P. Ciosek, M. Wesoly, M. Zabadaj, J. Lisiecka, K. Sołohub, K. Cal, W. Wróblewski, *Sens. Actuators B-Chem.* (0).
7. M. S. Freund, N. S. Lewis, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1995**, *92* (7), 2652-2656.
8. (a) S. R. Czarnik, *Combinatorial Chemistry*. New York, 1997; (b) N. K. Terret, *Combinatorial Chemistry*. Oxford, 1998; (c) A. W. Czarnik, S. H. Dewitt, *A practical Guide to Combinatorial Chemistry*. Washington, 1997; (d) R. L. A. Dias, A. G. Correa, *Quim. Nova* **2001**, *24*, 236-242.
9. (a) S. T. U. Borman, *Chemical & Engineering News* **1998**, *76* (33), 8-9; (b) J. N. Cawse, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (3), 213-221; (c) L. H. J. D. Hewes, M. A. Schen, B. Cuthill and R. Sienkiewicz, *Paper Developed from Industry Input* **1998**; (d) S. C. D. S. K. Braeckmans, M. Leblans, C. Roelant, R. Pauwels and J. Demeester, *Mod. Drug Discovery* **2003**, *6*, 28; (e) Szostak, J. W., *Chem. Rev.* **1997**, *97* (2), 347-348; (f) K. Watkins, *Chem. Eng. News* **2001**, *79*, 30.
10. (a) D. W. Lübbers, *Sens. Actuators B-Chem.* **1993**, *11* (1-3), 253-262; (b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, (16), 578-580; (c) A. J. Heeger, *Synth. Met.* **2001**, *125* (1), 23-42; (d) A. G. MacDiarmid, *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, *40* (14), 2581-2590.
11. (a) R. S. J. L. Bredas, *Conjugated Polymers - The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*. Dordrecht, 1991; (b) K. D. a. K. Rajeshwar, *Handbook of Conducting Polymers*. 2 nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1998; p 531.
12. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, (14), 635-636.
13. A. F. Diaz, J. I. Castillo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, (9), 397-398.
14. A. F. Diaz, J. A. Logan, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *111* (1), 111-114.

15. (a) G. E. W. D. L. Wise, D. J. Trantolo, T. M. Cooper and J. D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems*. New York, 1998; Vol. 17; (b) H. J. G. a. T. F. O. J. Rodriguez, *Handbook of organic Conductive Molecules and Polymers*. New York, 1997.
16. (a) J. Luo, C. Fan, X. Wang, R. Liu, X. Liu, *Sens. Actuators B-Chem.* **2013**, *188* (0), 909-916; (b) F. Lucarelli, S. Tombelli, S. Minunni, M. Marrazza, G. Mascini, *Analytica Chimica Acta* **2008**, *609*, 139-159; (c) F. F. Fang, H. J. Choi, J. Joo, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, *8*, 1559-1581; (d) I. C. Seung, B. L. Sang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 699-707; (e) F. Lucarelli, S. Tombelli, M. Minunni, G. Marrazza, M. Mascini, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *609* (2), 139-159.
17. (a) D. F. Acevedo, M. C. Miras, C. A. Barbero, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2005**, *7* (4), 513-516; (b) D. F. Acevedo, H. J. Salavagione, M. C. Miras, C. A. Barbero, *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (2), 259-269.
18. A. Guiseppi-Elie, G. G. Wallace, T. Matsue, *Handbook of conducting Polymers second edition*.
19. M. Cortés, M. Méndez, T. Otero, M. Suárez, M. Díaz, E. Vera, *Revista Colombiana de Física* **2006**, *38* (4).
20. P. N. Bartlett, J. M. Elliott, J. W. Gardner, *Food Technology* **1997**, *51* (12), 44-48.
21. J. W. Gardner, E. L. Hines, M. Wilkinson, *Meas. Sci. Technol.* **1990**, *1* (5), 446-451.
22. P. E. Keller, Physiologically inspired pattern recognition for electronic noses. In *SPIE proceedings series*, K. L. Priddy, P. E. Keller, D. B. Fogel, J. C. Bezdek, Eds. 1999; Vol. 3722, pp 144-152.
23. J. W. Gardner, P. N. Bartlett, In *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford University Press: 1999; Chap. 7.
24. P. K. Clifford, D. T. Tuma, *Sens. Actuators B-Chem.* **1982**, *3* (0), 233-254.
25. C. L. Phillips, H. T. Nagle, *Digital Control System Analysis and Design*. Prentice Hall,: New Jersey, 1995.
26. J. W. Gardner, M. Craven, C. Dow, E. L. Hines, *Meas. Sci. Technol.* **1998**, *9* (1), 120.
27. R. Gutierrez-Osuna, H. T. Nagle, *IEEE Systems, Man, and Cybernetics, Part B: Cybernetics* **1999**, *29* (5), 626-632.
28. J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford University Press: 1999; Vol. 1.
29. (a) J. W. Gardner, E. L. Hines, H. C. Tang, *Sens. Actuators B-Chem.* **1992**, *9* (1), 9-15; (b) J. W. Gardner, *Sens. Actuators B-Chem.* **1991**, *4* (1-2), 109-115.
30. J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Sens. Actuators B-Chem.* **1994**, *18* (1-3), 210-211.
31. G. Horner, C. Hierold, *Sens. Actuators B-Chem.* **1990**, *2* (3), 173-184.
32. J. V. Hatfield, P. Neaves, P. J. Hicks, K. Persaud, P. Travers, *Sens. Actuators B-Chem.* **1994**, *18* (1-3), 221-228.
33. K. C. Persaud, S. M. Khaffaf, J. S. Payne, A. M. Pisanelli, D.-H. Lee, H.-G. Byun, *Sens. Actuators B-Chem.* **1996**, *36* (1-3), 267-273.

34. A. Hierlemann, U. Weimar, G. Kraus, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Sens. Actuators B-Chem.* **1995**, *26* (1–3), 126-134.
35. H. Sundgren, F. Winquist, I. Lukkari, I. Lundstrom, *Meas. Sci. Technol.* **1991**, *2* (5), 464.
36. T. C. Pearce, J. W. Gardner, *Analyst* **1998**, *123* (10), 2057-2066.
37. (a) E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras, X. Correig, *Sens. Actuators B-Chem.* **1997**, *41* (1–3), 13-21; (b) B. W. Saunders, D. V. Thiel, A. Mackay-Sim, *Analyst* **1995**, *120* (4), 1013-1018.
38. F. Sarry, M. Lumbreras, *Sens. Actuators B-Chem.* **2000**, *67* (3), 258-264.
39. R. Gutierrez-Osuna, H. T. Nagle, S. S. Schiffman, *Sens. Actuators B-Chem.* **1999**, *61* (1–3), 170-182.
40. (a) J. White, J. S. Kauer, T. A. Dickinson, D. R. Walt, *Anal. Chem.* **1996**, *68* (13), 2191-2202; (b) B. G. Kermani, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on* **1998**, *47* (3), 728-741.
41. (a) D. M. Wilson, S. P. DeWeerth, *Sens. Actuators B-Chem.* **1995**, *28* (2), 123-128; (b) T. D. Gibson, O. Prosser, J. N. Hulbert, R. W. Marshall, P. Corcoran, P. Lowery, E. A. Ruck-Keene, S. Heron, *Sens. Actuators B-Chem.* **1997**, *44* (1–3), 413-422.
42. (a) T. Eklöv, P. Mårtensson, I. Lundström, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *353* (2–3), 291-300; (b) T. Nakamoto, A. Iguchi, T. Moriizumi, *Sens. Actuators B-Chem.* **2000**, *71* (3), 155-160.
43. E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, R. Alcubilla, J. Calderer, J. E. Sueiras, X. Correig, *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8* (10), 1133.
44. (a) P. Baldi, K. Hornik, *Neural Networks* **1989**, *2* (1), 53-58; (b) E. Oja, *Journal of Mathematical Biology* **1982**, *15* (3), 267-273.
45. H. A. Fayed, A. F. Atiya, *Neural Networks, IEEE Transactions on* **2009**, *20* (5), 890-896.
46. (a) M. A. Kramer, *AIChE J.* **1991**, *37* (2), 233-243; (b) E. Bair, T. Hastie, D. Paul, R. Tibshirani, *Journal of the American Statistical Association* **2006**, *101* (473), 119-137.
47. K. Fukunaga, *Introduction to statistical pattern recognition*. Academic Press Inc: San Diego, CA, 1992; Vol. 2.
48. E. Llobet, E. L. Hines, J. W. Gardner, S. Franco, *Meas. Sci. Technol.* **1999**, *10* (6), 538–548.
49. J. W. Gardner, H. V. Shurmer, T. T. Tan, *Sens. Actuators B-Chem.* **1992**, *6* (1–3), 71-75.
50. P. Boilot, E. L. Hines, J. Spencer, J. Mitchell, F. Lopez, J. W. Gardner, E. Llobet, M. Hero, C. Fink, M. Gongora., In *Electronic Noses and Olfaction 2000: Proceedings of the 7th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses*, J. W. Gardner, K. C. Persaud, Eds. IoP Publishing, Bristol: Brighton, UK, 2000; pp 189–196.
51. A. Diaz, J. M. V. Vallejo, A. M. Duran, *IBM Journal of Research and Development* **1981**, *25* (1), 42-50.
52. R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87* (8), 1459-1463.
53. A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111* (1), 111-114.

54. K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E. I. Iwuoha, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, (12), 11859-11875.
55. J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18 (10), 309-315.
56. G. Bidan, P. Bernier, S. Lefrant, *Advances in Synthetic Metals - Twenty Years of Progress in Science and Technology*. Switzerland, 1999; p 349.
57. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Reviews of Modern Physics* **1988**, 60 (3), 781-850.
58. Z. H. Wang, A. Ray, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Physical Review B* **1991**, 43 (5), 4373-4384.
59. (a) E. Spain, R. Kojima, R. B. Kaner, G. G. Wallace, J. O'Grady, K. Lacey, T. Barry, T. E. Keyes, R. J. Forster, *Biosensors & bioelectronics* **2011**, 26 (5), 2613-8; (b) J. Wu, L. Yin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, 3 (11), 4354-4362; (c) P. Humpolicek, V. Kasparkova, P. Saha, J. Stejskal, *Synth. Met.* **2012**, 162 (7-8), 722-727; (d) E. I. Yslas, P. Cavallo, D. F. Acevedo, C. A. Barbero, V. A. Rivarola, *Materials Science and Engineering: C* **2015**, 51 (0), 51-56; (e) R. Devi, C. S. Pundir, *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, 193 (0), 608-615.
60. (a) A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **1995**, 69 (1-3), 85-92; (b) X. Chen, L. Shen, C. A. Yuan, C. K. Y. Wong, G. Zhang, *Sens. Actuators B-Chem.* **2013**, 177 (0), 856-861.
61. W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Polymer* **1993**, 34 (9), 1833-1845.
62. E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23 (2), 277-324.
63. A. G. Green, A. E. Woodheads, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, 1117.
64. E. P. Koval'chuk, S. Whittingham, O. M. Skolozdra, P. Y. Zavalij, I. Y. Zavalij, O. V. Reshetnyak, M. Seledets, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 69 (1-3), 154-162.
65. R. L. Hand, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125 (7), 1059-1069.
66. (a) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **1987**, 18 (1-3), 285-290; (b) J.-C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1986**, 13 (1-3), 193-205.
67. (a) J. P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E. M. Genies, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 121 (1-4), 195-199; (b) E. M. Genies, C. Tsintavis, A. A. Syed, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 121, 181.
68. (a) G. M. Morales, M. Llusa, M. C. Miras, C. Barbero, *Polymer* **1997**, 38 (20), 5247-5250; (b) J. Stejskal, R. G. Gilber, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74 (5), 857-867; (c) P. C. Cavallo, D. J. Muñoz, M. C. Miras, C. Barbero, D. F. Acevedo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (4), 39409.
69. Y. Fu, L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 671.
70. C. P. de Melo, B. B. Neto, E. G. de Lima, L. F. B. de Lira, J. E. G. de Souza, *Sens. Actuators B-Chem.* **2005**, 109 (2), 348-354.
71. R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, 27 (1), 2-18.
72. (a) R. Kiefer, N. Aydemir, J. Torop, T. Tamm, R. Temmer, J. Travas-Sejdic, I. Must, F. Kaasik, A. Aabloo, *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, 201 (0), 100-106; (b) K. mukai, K. Yamato, K. Asaka, K. Hata, H. Oike, *Sens. Actuators B-Chem.* **2012**, 161 (1), 1010-1017; (c) M. S. Cho, J. J. Choi, T. S. Kim, Y.

- Lee, *Sens. Actuators B-Chem.* **2011**, *156* (1), 218-221; (d) C. Smyth, K. T. Lau, R. L. Shepherd, D. Diamond, Y. Wu, G. M. Spinks, G. G. Wallace, *Sens. Actuators B-Chem.* **2008**, *129* (2), 518-524.
73. (a) C. Debiemme-Chouvy, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25* (11), 2454-2457; (b) T. Tatzuma, M. Gondaira, T. Watanabe, *Anal. Chem.* **1992**, *64* (10), 1183-1187; (c) T. Peng, W. Sun, C. Huang, W. Yu, B. Sebo, Z. Dai, S. Guo, X.-Z. Zhao, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (1), 14-17.
74. (a) D. P. Dubal, S. H. Lee, J. G. Kim, W. B. Kim, C. D. Lokhande, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (7), 3044-3052; (b) H. P. de Oliveira, S. A. Sydlik, T. M. Swager, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (20), 10270-10276; (c) J. Tao, N. Liu, W. Ma, L. Ding, L. Li, J. Su, Y. Gao, *Sci. Rep.* **2013**, *3*; (d) M. D. Ingram, H. Staesche, K. S. Ryder, *Solid State Ionics* **2004**, *169* (1-4), 51-57; (e) S. Sahoo, S. Dhibar, G. Hatui, P. Bhattacharya, C. K. Das, *Polymer* **2013**, *54* (3), 1033-1042.
75. B. Scrosati, *Applications of electroactive polymers*. John Wiley & Sons, Ltd.: London, 1993; Vol. 33, p 354.
76. L. V. Conzuelo, J. Arias-Pardilla, J. V. Cauich-Rodríguez, M. A. Smit, T. F. Otero, *Sensors* **2010**, *10* (4), 2638-2674.
77. M. Singh, P. K. Kathuroju, N. Jampana, *Sens. Actuators B-Chem.* **2009**, *143* (1), 430-443.
78. (a) S. Geetha, C. R. K. Rao, M. Vijayan, D. C. Trivedi, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568* (1-2), 119-125; (b) M. Sharma, G. I. N. Waterhouse, S. W. C. Loader, S. Garg, D. Svirskis, *International Journal of Pharmaceutics* **2013**, *443* (1-2), 163-168.
79. (a) J. H. Collier, J. P. Camp, T. W. Hudson, C. E. Schmidt, *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *50* (4), 574-584; (b) T. J. Rivers, T. W. Hudson, C. E. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12* (1), 33-37; (c) Z. Zhang, *Materials Science and Engineering: A* **2013**, *577* (0), 125-137; (d) N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (8-9), 876-921; (e) J. Y. Wong, R. Langer, D. E. Ingber, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1994**, *91* (8), 3201-3204; (f) W. R. Stauffer, X. T. Cui, *Biomaterials* **2006**, *27* (11), 2405-2413; (g) X. Wang, X. Gu, C. Yuan, S. Chen, P. Zhang, T. Zhang, J. Yao, F. Chen, G. Chen, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2004**, *68A* (3), 411-422; (h) S.-Z. Yow, T. H. Lim, E. K. F. Yim, C. T. Lim, K. W. Leong, *Polymers* **2011**, *3* (1), 527-544; (i) K. M. Sajesh, R. Jayakumar, S. V. Nair, K. P. Chennazhi, *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *62* (0), 465-471.
80. J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, R. R. Chance, R. Silbey, *Synth. Met.* **1984**, *9* (2), 265-274.
81. J. C. Scott, J. L. Bredas, K. Yakushi, P. Pfluger, G. B. Street, *Synth. Met.* **1984**, *9* (2), 165-172.
82. A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *121* (0), 355-361.
83. J. r. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4724-4771.
84. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. 3 ed.; New York, 2007; p 1009.
85. (a) M. Zhou, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (40), 8443-8450; (b) J.-C. Lacroix, F. Maurel, P.-C. Lacaze, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 1989-1996.
86. J. Heinze, Electronically conducting polymers - Electrochemistry IV. In *Top. Curr. Chem.*, E. Steckhan, Ed. Springer Berlin / Heidelberg: 1990; Chap.

87. C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (24), 10158-10164.
88. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*. Second ed.; Marcel Dekker INC: New York, 1998; p 1070.
89. (a) S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini, *Synth. Met.* **1988**, *24* (3), 217-221; (b) S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch, *Synth. Met.* **1989**, *31* (3), 311-318; (c) T. H. Chao, J. March, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, *26* (3), 743-753.
90. J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (27), 6706-6714.
91. T. y. V. Vernitskaya, O. N. Efimov, *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66* (5), 443.
92. Q. Pei, R. Qian, *Synth. Met.* **1991**, *45* (1), 35-48.
93. W.-S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, *82* (8), 2385-2400.
94. (a) B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, R. Guyetant, B. Fahys, *Polymer* **2005**, *46* (26), 12233-12239; (b) B. Lakard, O. Segut, S. Lakard, G. Herlem, T. Gharbi, *Sens. Actuators B-Chem.* **2007**, *122* (1), 101-108.
95. (a) S. de Marcos, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* **1996**, *334* (1-2), 149-153; (b) T. Lindfors, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531* (1), 43-52; (c) T. Lindfors, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *580* (2), 320-329.
96. M. Vázquez, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9* (12), 865-873.
97. R. Prakash, Srivastava, Pandey, *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6* (3), 203-208.
98. V. Saxena, V. Shirodkar, R. Prakash, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2001**, *96* (1), 63-69.
99. (a) S. Soylemez, Y. A. Udum, M. Kesik, C. Gündoğdu Hizlitez, Y. Ergun, L. Toppare, *Sens. Actuators B-Chem.* **2015**, *212* (0), 425-433; (b) Z. Linting, L. Ruiyi, L. Zaijun, X. Qianfang, F. Yinjun, L. Junkang, *Sens. Actuators B-Chem.* **2012**, *174* (0), 359-365; (c) M. Kesik, F. Ekiz Kanik, J. Turan, M. Kolb, S. Timur, M. Bahadir, L. Toppare, *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, *205* (0), 39-49.
100. E. Pringsheim, E. Terpetschnig, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *357* (3), 247-252.
101. W. Prissanaroon, L. Ruangchuay, A. Sirivat, J. Schwank, *Synth. Met.* **2000**, *114*, 65.
102. T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Hashimoto, H. Yoneyama, *Synth. Met.* **1989**, *30*, 173.
103. (a) F. Mohammad, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 951; (b) Y. Sakurai, H. S. Jung, T. Shimanouchi, T. Inoguchi, S. Morita, R. Kuboi, K. Natsukawa, *Sens. Actuators B* **2002**, *83*, 270.
104. J. H. S. Virji, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 491.
105. B. Li, S. Santhanam, L. Schultz, M. Jeffries, M. C. Iovu, G. Sauve, J. Cooper, R. Zhang, J. C. Revelli, A. G. Kusne, *Sens. Actuators B* **2007**, *123*, 651.
106. C. K. Tan, D. J. Blackwood, *Sens. Actuators B* **2000**, *71*, 184.
107. S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry. Synthesis and Application*. Wiley and Sons: New York, 1997.

108. S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry: Synthesis and Application*. New York, 1997.
109. G. Jung, *Combinatorial Chemistry: Synthesis, Analysis, Screening*. Wiley-VCH: Germany, 2000; Vol. 1.
110. B. G. G. Lohmeijer, D. Wouters, Z. Yin, U. S. Schubert., *Chem. Commun.* **2004**, 10 (24), 2886.
111. D. Maclean, J. J. Baldwin, V. T. Ivanov, Y. Kato, A. Shaw, P. Schneider, E. M. Gordon, *J. Comb. Chem.* **2000**, 2 (6), 562-578.
112. (a) A. K. Sharma, C. Kulshreshtha, K. Sohn, K.-S. Sohn, *J. Comb. Chem.* **2008**, 11 (1), 131-137; (b) P. J. S. Buenconsejo, A. Siegel, A. Savan, S. Thienhaus, A. Ludwig, *ACS Combinatorial Science* **2011**, 14 (1), 25-30; (c) R. A. Potyrailo, W. G. Morris, R. J. Wroczynski, P. J. McCloskey, *J. Comb. Chem.* **2004**, 6 (6), 869-873; (d) J. Leisen, I. J. Gomez, J. A. Roper, J. C. Meredith, H. W. Beckham, *ACS Combinatorial Science* **2012**, 14 (7), 415-424.
113. (a) R. A. Houghten, General method for the rapid solid-phase synthesis of large numbers of peptides: specificity of antigen-antibody interaction at the level of individual amino acids. In *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 1985; Vol. 82, pp 5131-5135; (b) H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. J. Barteling, In *Proceeding of the National Academy of Sciences, USA*, 1984; Vol. 81, p 3998.
114. (a) D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, (21), 2275-2286; (b) D. F. Acevedo, M. C. Miras, G. A. Planes, C. A. Barbero, Síntesis de Polianilinas Modificadas con grupos azoicos. ARG-INPI, Ed. Argentina, 2003; Vol. P020104980.
115. K. E. Roskov, T. H. Epps, B. C. Berry, S. D. Hudson, M. S. Tureau, M. J. Fasolka, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10 (6), 966-973.
116. K. C. Nicolaou, R. Hanko, W. Hartwig, *Handbook of combinatorial chemistry: drugs, catalysts, materials*. Wiley-VCH: 2002.
117. E. G. Mata., *Trends and Applications of Combinatorial Chemistry and Molecular Design* **2001**, April, Selected Papers, ICS-UNIDO Publication.
118. Á. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibó, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1991**, 37, 487-493.
119. X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz., *Science* **1995**, 268, 1738.
120. R. A. Potyrailo, I. Takeuchi, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, 16 (1), 1-4.
121. *Combinatorial Materials Science*. Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey., 2007.
122. *Combinatorial Materials Synthesis*. Marcel Dekker: New York, 2003.
123. K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, R. Raue, K. Kunde, A. Engel, Azo Dyes. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000; Chap.
124. H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 1994.
125. (a) D. H. McDaniel, H. C. Brown, *The Journal of Organic Chemistry* **1958**, 23 (3), 420-427; (b) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79 (8), 1913-1917.

126. D. Chinn, J. Janata, *Thin Solid Films* **1994**, *252*, 145.
127. J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (7), 2665-2671.
128. P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **2001**, *13* (3), 163-174.
129. L. Bay, N. Mogensen, S. Skaarup, P. Sommer-Larsen, M. Jørgensen, K. West, *Macromol.* **2002**, *35* (25), 9345-9351.
130. A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Introduction to organic Chemistry*. Ontario, 1992.
131. (a) C. Barbero, G. M. Morales, D. Grumelli, G. Planes, H. Salavagione, C. R. Marengo, M. C. Miras, *Synth. Met.* **1999**, *101* (1-3), 694-695; (b) D. E. Grumelli, E. Forzani, G. Morales, M. C. Miras, C. A. Barbero, E. J. Calvo, *Langmuir* **2004**, *20*, 2349.
132. G. Liu, M. S. Freund, *Chem. Mater.* **1996**, *8* (6), 1164-1166.
133. G. A. Planes, G. M. Morales, M. C. Miras, C. Barbero, *Synth. Met.* **1998**, *97* (3), 223-227.
134. J. S. Long, R. Cheng, F. Liu, S. Dong, X. Zhang, J. Shen, *Colloids surf. A* **2000**, *169*, 209-217.
135. B. S. Furniss, A. J. Hanford, A. R. Smith, P. W. G. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Prentice Hall: London, 1989.
136. C. C. Han, R. C. Jeng, *Chem. Commun.* **1997**, (6), 553-554.
137. C. C. Han, S. P. Hong, K. F. Yang, M. Y. Bai, C. H. Lu, C. S. Huang, *Macromol.* **2000**, *34* (3), 587-591.
138. C. C. Han, W. D. Hsieh, J. Y. Yeh, S. P. Hong, *Chem. Mater.* **1999**, *11* (2), 480-486.
139. H. Salavagione, G. M. Morales, M. C. Miras, C. Barbero, *Acta Polymerica* **1999**, *50* (1), 40-44.
140. E. R. Brown, Quinone diimines, monoimines and related compounds. In *Chemistry of the Quinonoid Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport, Eds. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988; Chap. 21.
141. C. A. Barbero, H. Salavagione, M. C. Miras, Jornadas SAM/CONAMET/. In *Simposio materia*, 2003.
142. D. E. Grumelli, E. S. Forzani, G. M. Morales, M. C. Miras, C. A. Barbero, E. J. Calvo, *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2349-2355.
143. C. A. Barbero, M. C. Miras, M. C. Morales, H. J. Salavagione, D. E. Grumelli, Proceso para la síntesis de polianilinas modificadas por adición nucleofílica. Nº AR021531B1: Argentina, 1999.
144. J. Yue, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2800-2801.
145. A. A. Kutyrev, V. V. Moskva, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60* (1), 72.
146. I. Koltoff, E. Sandell, G. Meeham., Analisis Químico Cuantitativo 4ta Ed. In *Wigar S.R.L.*, Buenos Aires, 1972; Chap.
147. D. Acevedo, M. Miras, C. Barbero, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7* (4), 513-516.

148. B. S. Furniss, A. S. H. Ford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's textbook of practical organic chemistry*. 1989; Vol. Edición 5ta USA.
149. I. Koltoff, E. Sandell, G. Meeham, *Análisis Químico Cuantitativo*. 1972; Vol. 4ta Ed. Wigar S.R.L., Buenos Aires, p 1199.
150. C. Barbero, H. J. Salavagione, D. F. Acevedo, D. E. Grumelli, F. Garay, G. A. Planes, G. M. Morales, M. a. C. Miras, *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (22–23), 3671–3686.
151. P. Cavallo, R. Coneo Rodríguez, M. Broglia, D. F. Acevedo, C. A. Barbero, *Electrochim. Acta* **2014**, *116* (0), 194–202.
152. T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65–87.
153. P. G. de Gennes, *Reviews of Modern Physics* **1985**, *57* (3), 827–863.
154. R. Clausius, *Annalen der Physik* **1850**, *155* (4), 500–524.
155. P. Perrot, *A to Z of Thermodynamics*. Oxford University Press: 1998.
156. K. Nakamura, T. Nakamoto, T. Moriizumi, *Sens. Actuators B-Chem.* **1999**, *61* (1–3), 6–11.
157. (a) D. W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (50), 10992–10998; (b) M. I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J. P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (38), 7382–7392.
158. (a) W. D. Callister, *Material Science and Engineering*. 2004; Vol. 2da Ed; (b) J. M. G. Cowie, Blackie, Glasgow., *Chapman & Hall* **1991**, *2nd Ed*; (c) K. Huang, H. Qiu, M. Wan, *Macromol* **2002**, *35*, 23; (d) G. M. Morales, M. Llusá, M. C. Miras, C. Barbero, *Polymer* **1997**, *38* (20), 5247.
159. K. Tzou, R. V. Gregory, *Synth. Met.* **1992**, *47* (3), 267–277.
160. E. M. Geniès, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 14.
161. Y. Fu, R. L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.* **1994**, *6* (5), 671–677.
162. J. Arjomandi, A.-u.-H. A. Shah, S. Bilal, H. Van Hoang, R. Holze, *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *78* (1), 1–6.
163. S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *Nano Lett.* **2004**, *4* (3), 491–496.
164. C. Barbero, H. Salavagione, D. Acevedo, D. Grumelli, F. Garay, G. Planes, G. Morales, M. Miras, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3671.
165. C. Barbero, G. Morales, D. Grumelli, G. Planes, H. Salavagione, C. Marengo, M. Miras, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 694.
166. J.-S. Do, S.-H. Wang, *Sens. Actuators B-Chem.* **2013**, *185* (0), 39–46.
167. H. Jiang, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* **1997**, *84* (1–3), 125–126.
168. C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. Taylor & Francis: 2007.
169. M. Mohsen-Nia, H. Amiri, B. Jazi, *J. Solution Chem.* **2010**, *39* (5), 701–708.
170. J. Casanovas, M. Canales, G. Fabregat, A. Meneguzzi, C. Alemán, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (24), 7342–7350.

171. A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.* **1971**, *71* (6), 525-616.
172. M. Born, E. Wolf, The mean polarizability: the Lorentz - Lorenz formula. In *Principles of Optics Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, The press syndicate of the university of Cambridge: United Kingdom, 1999; Chap. 2.
173. A. K. Ghose, G. M. Crippen, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1987**, *27* (1), 21-35.
174. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, G. Ćirić-Marjanović, I. Sapurina, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (10), 2440-2448.
175. D. F. Acevedo, C. R. Rivarola, M. C. Miras, C. A. Barbero, *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (10), 3468.
176. (a) H. Lim, J.-H. Choi, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (1), 014710; (b) C. Constantinescu, N. Scarisoreanu, A. Moldovan, M. Dinescu, C. Vasiliu, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (19), 7711-7714; (c) N. Menegazzo, D. Boyne, H. Bui, T. P. Beebe, K. S. Booksh, *Anal. Chem.* **2012**, *84* (13), 5770.
177. C. Barbero, M. C. Miras, O. Haas, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (3), 669-672.
178. G. A. Planes, J. L. Rodríguez, M. C. Miras, G. Garcia, E. Pastor, C. A. Barbero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (35), 10584-10593.
179. H. M. Geysen, S. J. Rodda, T. J. Mason, *Mol. Immunol.* **1986**, *23*, 709-715.
180. L. Wilson-Lingardo, P. W. Davis, D. J. Ecker, N. Hébert, O. Acevedo, K. Sprankle, T. Brennan, L. Schwarcz, S. M. Freier, J. R. Wyatt, *Journal of Medicinal Chemistry* **1996**, *39* (14), 2720-2726.
181. M. Winter, *Combinatorial Peptide and Non-peptide Libraries*. Weinheim, 1996.