

Fabricación de un detector de N₂O a base de un polímero conductor

Fabrication of a N₂O detector based on a conductive polymer

LUISA YOLANDA QUIÑONES-MONTENEGRO^{1,3}, EDUARDO HERRERA-PERAZA¹
Y LAURA ORTEGA-CHÁVEZ²

Recibido: Octubre 18, 2012

Aceptado: Enero 25, 2013

Resumen

Recientes investigaciones demuestran la capacidad de la polianilina (PANI) para detectar la presencia de diferentes gases por medio de cambios en sus propiedades eléctricas; este método resulta de fácil diseño, síntesis directa y costos accesibles. El objetivo de esta investigación es demostrar la capacidad del polímero para detectar la presencia de gases contaminantes, en este caso el óxido nitroso debido al cambio de resistencia eléctrica del PANI. Esta metodología se basa en exponer el polímero a cierta concentración de gas y medir sus cambios eléctricos. Existen métodos tales como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) que permiten medir dichas alteraciones. Se utilizó un dispositivo de cobre recubierto con sal de PANI y expuesto a 100% de concentración de N₂O conectado a un equipo Solatron Interfase modelo Electroquimic 1287. Se utilizó el software Z-view para interpretar los cambios eléctricos producidos en el material por medio de gráficos de Nyquist. Al conocer la estructura química del PANI y la del N₂O se supuso cómo se lleva a cabo el desplazamiento de un átomo de hidrógeno, para posteriormente ser ocupado por el sitio vacante por el nitrógeno y entonces modificar temporalmente la cadena polimérica y, como consecuencia, alterar las propiedades conductoras del polímero. El efecto se produce únicamente en la superficie de la película, por ello, el enlace puede disociarse al elevar la temperatura del sistema de 40 a 60 °C y entonces utilizar nuevamente el PANI para una siguiente prueba.

Palabras clave: detector, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), óxido nitroso (N₂O), polímero conductor.

Abstract

Recent investigations demonstrate the ability of polyaniline (PANI) for detecting the presence of different gases through changes in electrical properties, this method is easy to design, direct synthesis and affordable costs. The objective of this study is to demonstrate the ability of the polymer to detect the presence of gaseous pollutants, in this case the nitrous oxide due to the change of electrical resistance of PANI. This methodology is based on exposing the polymer to a certain concentration of gas and measure electrical changes. There are methods such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS for its acronym in English) that measure these changes. It was used a copper device coated with salt PANI and exposed to 100% concentration of N₂O connected to a computer interface Solatron Electroquimic model 1287. We used the Z-view software to interpret the electrical changes produced in the material by means of Nyquist plots. By knowing the chemical structure of PANI and N₂O the mechanism of displacement of a hydrogen atom was assumed to be subsequently occupied by nitrogen, leading to a temporal modification of the polymeric chain which alters the conductive properties of the polymer. The effect occurs only on the surface of the film, therefore, the link can be dissociated by raising the system temperature from 40 °C to 60 °C and then used PANI again for the next test.

Keywords: detector, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), nitrous oxide (N₂O), conductive polymer.

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), Departamento Medio Ambiente y Energía, Miguel de Cervantes 120, C.P. 31109. Chihuahua, Chih. México. Tel. (614) 439-1100.

² Instituto Tecnológico de Chihuahua II (ITCH II). Ave. de las Industrias 11101, C.P. 31130. Chihuahua, Chih. México. Tel. (614) 442-5000.

³ Dirección electrónica del autor de correspondencia: luisa.quinones@cimav.edu.mx.

Introducción

La contaminación atmosférica que producen los procesos de desnitrificación por el uso de agua residual tratada (ART) produce gases peligrosos para la salud humana, como es el caso de los óxidos de nitrógeno (NO_x), que ocasionan irritación en los pulmones y predisposición para contraer diferentes infecciones respiratorias, tales como la gripa y la influenza, debido a la disminución de la resistencia del organismo. Además, los óxidos de nitrógeno como el N₂O son importantes contribuyentes potenciales de fenómenos nocivos como la lluvia ácida y el efecto invernadero.

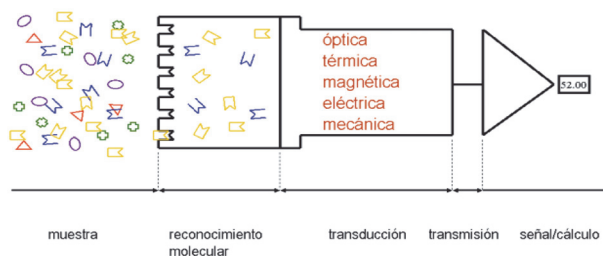
En el estado de Chihuahua, el uso sustentable del agua constituye un reto a vencer dadas las características climáticas e hidrológicas que condicionan su escasez en una gran parte del territorio chihuahuense. El aprovechamiento de las aguas residuales tratadas (ART) constituye una alternativa muy importante para contribuir a la solución de la problemática de escasez. Sin embargo, la práctica de reutilización de las aguas residuales tratadas genera impactos ambientales y sociales que es necesario identificar y valorar, con el fin de potenciar los positivos y contrarrestar los negativos. Por lo anterior, y desde el punto de vista ambiental y sociocultural, es importante que se lleven a cabo otras actividades de evaluación y seguimiento del impacto en los diferentes sitios de utilización, para ello, es necesario desarrollar dispositivos de detección y monitoreo con materiales accesibles y bajo costo de fabricación y uso.

Los sensores son dispositivos que transforman la información física o química en una señal útil que pueda ser procesada y, por tanto, que facilite información de interés de una manera rápida y sin necesidad de análisis muy complejos (Elizalde *et al.*, 2008).

Estas características, combinadas con la incorporación de los últimos avances en tecnologías de miniaturización en la fabricación masiva de sensores, hacen de estos dispositivos unas herramientas de gran interés en la industria dedicada al monitoreo del medio ambiente.

Los sensores químicos constan de un conjunto de elementos que se pueden agrupar en tres bloques básicos (Figura 1), que son: 1) el elemento de reconocimiento capaz de interaccionar de forma selectiva con el analito(s); interacción que no tiene por qué ser a través de una reacción química; 2) elemento mediante el cual se transforma la información química en información física, generalmente eléctrica; 3) un sistema electrónico para la amplificación y procesamiento de la señal que nos genera resultados en las unidades químicas (molaridad, porcentaje) o físicas de interés (Janata *et al.*, 1998).

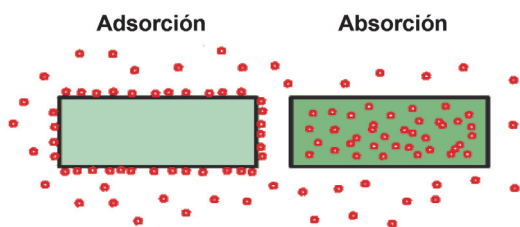
Figura 1. Bloques básicos de un sensor.



La determinación de gases tiene gran importancia en diversos campos, como medicina, medioambiente, biología, agricultura, transporte o industria. Los tipos de sensores para gases más usados son los de estado sólido, los electroquímicos y los infrarrojos. Dentro de los primeros, los sensores de estado sólido, hay tres tipos de amplio uso: a) los de electrolito sólido, b) los catalíticos y c) los de óxidos semiconductores.

Tratándose de electrolito sólido, la polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores de mayor interés debido a su estabilidad química y alta conductividad; sensores de gas basados en materiales PANI han atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus propiedades (Natta y Mazzanti, 1960); la conductividad del PANI depende de la capacidad de transporte de portadores de carga a lo largo de la espina dorsal del polímero (Natta *et al.*, 1958; Ito *et al.*, 1974). Así, las moléculas PANI fácilmente pueden reaccionar ante la presencia de agentes reductores y oxidantes y cambiar su conductividad a temperatura ambiente (Fatmanur *et al.*, 2002). La respuesta del sensor puede deberse a la absorción o adsorción del N₂O en la película de PANI, ambos procesos podrían manifestar un cambio en la resistencia eléctrica del polímero, sin embargo, la reversibilidad del efecto resulta muy diferente para cada caso. La *adsorción* es distinta a la *absorción* (Figura 2) y entre ambas debe establecerse una clara diferencia. En este último proceso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasando a través penetra y se distribuye por todo el cuerpo de un sólido o líquido. Así sucede con el agua absorbida por una esponja; mientras que varios gases son adsorbidos por el negro de humo. Cuando existe duda del proceso que tiene lugar, se emplea el término *sorción* (Levenspiel, 2002).

Figura 2. Diferencia entre absorción y adsorción.



Cada estado redox de la polianilina está asociado con una estructura electrónica específica, y el proceso de absorción de diferentes moléculas puede detectarse por sus cambios en la resistencia y/o conductividad eléctricas y debido a la alteración de la

estructura química, resulta muy difícil para el PANI volver a su estado original (Elizalde *et al.*, 2008). Sin embargo, si la interacción del gas con el polímero produce únicamente una adsorción y no una absorción, el enlace puede ser disociado con el aumento de temperatura del sistema (Yan *et al.*, 2006). Basándose en estas características, se han podido desarrollar dispositivos capaces de detectar la presencia de distintos gases, y su reversibilidad depende de las características de los materiales empleados.

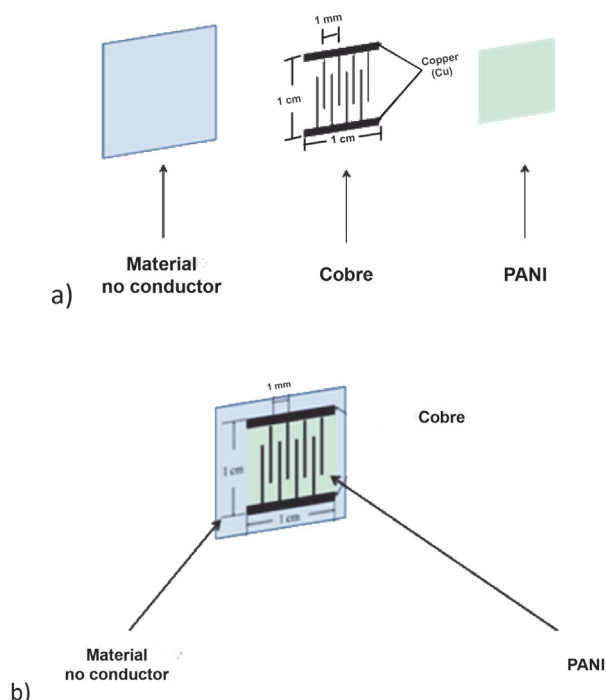
Materiales y métodos

Para la síntesis del PANI se utilizó monómero de anilina al 99%, sulfonato estireno de sodio como agente oxidante, ácido clorhídrico como ácido protónico y persulfato de amonio utilizado como el iniciador del proceso de polimerización.

Las pruebas fueron realizadas en el laboratorio de celdas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), con apoyo del laboratorio de química de polímeros. Para la elaboración del dispositivo se utilizó una película de cobre, compuesta de dos partes en forma de peines, cada uno con una longitud de 1 cm y con una separación entre cada diente de 1 mm; el área total del dispositivo es de 1 cm². Los peines de cobre fueron considerados uno como electrodo de trabajo y otro como el contraelectrodo; entre ellos se depositó el PANI, el cual se consideró el electrolito sólido y sobre el cual se realizaron las mediciones de cambio de resistencia eléctrica (Figura 3). Para las pruebas de voltametría se agregó una película de níquel-fósforo con un área de 30 mm² sobre uno de los electrodos de cobre, logrando así un tercero, el cual se utilizó como electrodo de referencia.

Síntesis de Polianilina. Ésta fue sintetizada a través de la polimerización oxidativa en el estado de oxidación de la base de esmeraldina. La síntesis se basa en la oxidación química de la anilina mediante el uso de un agente oxidante.

Figura 3. a) Elementos que conforman el dispositivo. b) Diseño del sensor.



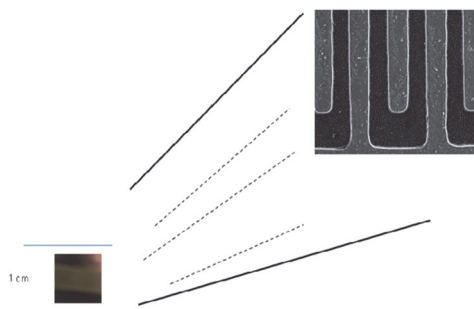
Procedimiento de síntesis. Se disolvió anilina (1.0 g) en 50 ml de agua destilada, en un segundo recipiente fue disuelto lauril éter sulfato de sodio (LESS) (3.74 g). Estas soluciones fueron mezcladas en un tercer vaso (el reactor) y se le adicionó 2.5 ml de HCl. Luego de una suave agitación, la solución se estabiliza. El reactor fue colocado en un recipiente con hielo y se le agrega el persulfato de amonio (APS), gota a gota con ayuda de una pipeta. La polimerización se dejó actuar durante 24 h a una temperatura promedio de 3 °C. Al día siguiente, el precipitado PANI se recogió en un papel filtro y fue lavado con agua destilada. Posteriormente, la parte sólida se volvió a dispersar en 100 ml de agua destilada y colocada en el agitador de ultrasonido durante 10 min. Esta solución de PANI se mantuvo en una botella de vidrio completamente cerrada hasta ser utilizada nuevamente.

Preparación de los electrodos. La formación del electrodo de referencia de Ni/P sobre el cobre, se realizó mediante una deposición por método redox con voltaje controlado durante un

tiempo de 15 minutos para obtener una película de aproximadamente 4 μm de espesor. Los electrodos metálicos de Cu se someten a tratamiento de limpieza antes de cada uso. El tratamiento se llevó a cabo mediante su exposición a una solución de ácido nítrico para limpiar rastros de pequeños contaminantes del ambiente. Una vez que se ha conseguido una óptima limpieza, la formación de la película de polianilina se realizó mediante la «técnica de aerógrafo» (Abdellah *et al.*, 2010) aplicado con un rociado fino sobre el peine de cobre 5 mL de PANI obteniendo una película de aproximadamente 1.6 μm. Se tomaron imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) para asegurar la deposición homogénea de la película (Figura 4).

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Las intensidades de corriente fueron medidas con un potenciostato galvanostato Solatron Electrochemical 1287 y el software de investigación electroquímica Z-View y Z-Plot para su control mediante un equipo de cómputo; se trabajó con un voltaje de 50 mV y un rango de frecuencia de 100 MHz a 0.1 Hz. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando tanto electrodo de trabajo y contraelectrodo de cobre (Cu) y electrodo de referencia de Ni/P. Se utilizó argón (Ar) como gas inerte y poder conocer las propiedades iniciales del sistema; posteriormente se expuso el dispositivo al flujo del gas en el PANI variando la concentración entre 100, 50 y 25 % de un volumen total de 250 ml, con una temperatura constante de 40 °C.

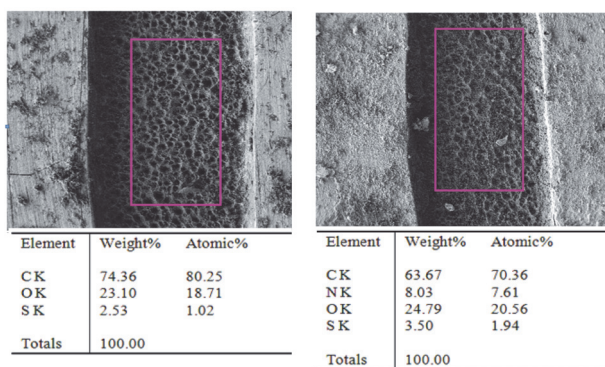
Figura 4. Imagen obtenida en microscopio de barrido de la deposición del PANI sobre el sustrato de cobre.



Resultados y discusión

Análisis de PANI expuesto al N₂O. Como resultado de la prueba de microscopía electrónica de barrido (Figura 5) se observa que el PANI después de haber sido expuesto al N₂O aumenta su contenido de nitrógeno (N) y oxígeno (O) como resultado de la composición química del gas que adsorbió la película de PANI.

Figura 5. Análisis EDS del PANI antes y después de ser expuesto al N₂O.



Considerando que la molécula del óxido de dinitrógeno presenta una estructura donde uno de los átomos de nitrógeno aparece como átomo central unido al nitrógeno mediante un triple enlace (Figura 6), y por otro lado unido al oxígeno a través de un enlace sencillo, podemos determinar el carácter iónico de cada enlace haciendo un análisis de electronegatividades y encontrando que entre los dos átomos de nitrógeno el enlace que se presenta es covalente puro, mientras que el enlace entre el nitrógeno central y el oxígeno es covalente polar con una diferencia de electronegatividades de 0.5 (según la escala de Pauling); a partir de este valor, y del conocimiento de que la geometría de la molécula es lineal, podemos inferir que la molécula es polar.

Figura 6. Estructuras de Lewis de la molécula de óxido nítrico.



Al analizar los sitios específicos donde se presentan cargas parciales positivas en la cadena del polímero, se sabe que debido al arrastre mecánico del flujo del óxido nítrico en conjunto con la resonancia de la molécula de PANI, se logra la sustitución de las moléculas de sulfonato estireno de sodio por moléculas de óxido nítrico; esta interacción es posible a través de un enlace de hidrógeno, el cual es tipo ión-dipolo inducido entre el átomo de nitrógeno de un enlace polar N–H (como sucede en la polianilina) y un átomo de alta electronegatividad como el oxígeno en el N₂O (Figura 7).

Figura 7. Mecanismo de reacción ocurrido en la película de PANI expuesta al N₂O.

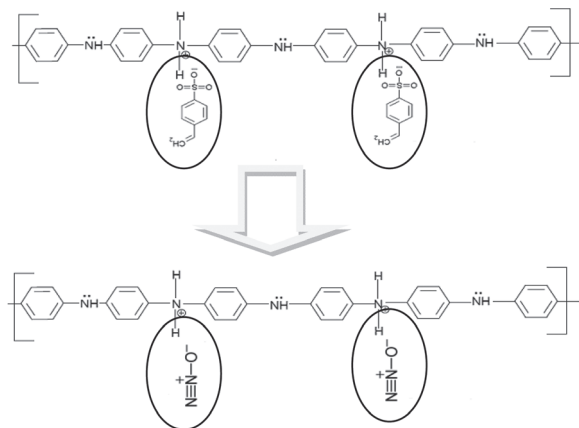
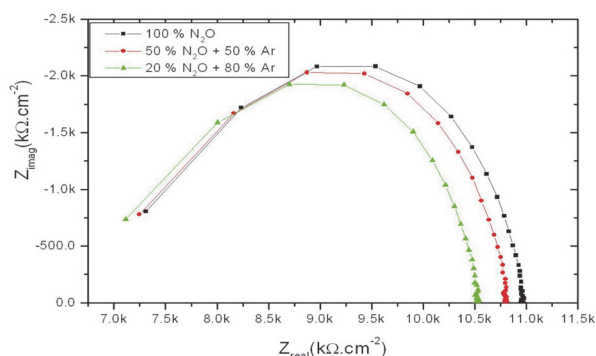


Figura 8. Gráfico Nyquist con diferentes concentraciones de N₂O sobre PANI.

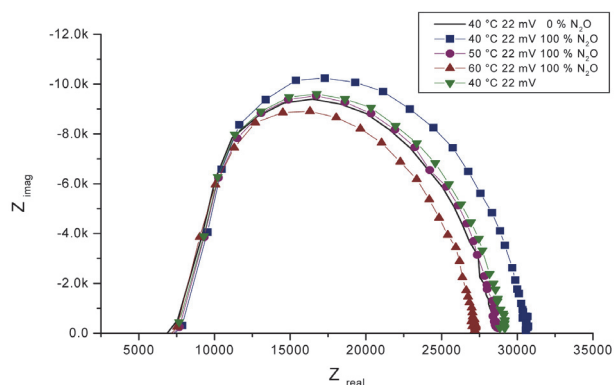


Mediciones de EIS. Los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica (Figura 8) demuestran que la resistencia del PANI se ve alterada por la presencia del gas, así mismo,

se observa que el aumento de la misma está relacionado directamente con la concentración de gas suministrado a una temperatura y presión constante. Se han reportado cambios semejantes en la resistencia de material cuando éste ha sido expuesto a otros gases, como por ejemplo el NO₂ (Agbor *et al.*, 1995) en donde la resistencia disminuye con respecto al aumento de la concentración del gas.

Elizalde *et al.* (2008) mencionan que cada estado redox de la polianilina está asociado con una estructura electrónica específica y que el proceso de absorción de diferentes moléculas puede detectarse por sus cambios en la resistencia y/o conductividad eléctricas, y que debido a la alteración de la estructura química, resulta muy difícil para el PANI volver a su estado original. Por su parte, Yan *et al.* (2006) señalan que si la interacción del gas con el polímero produce únicamente una adsorción y no una absorción, el enlace puede ser dissociado con el aumento de temperatura del sistema. De acuerdo con esta última afirmación, se demostró de forma experimental la recuperación de las propiedades eléctricas del dispositivo después de haber sido expuesto a altas temperaturas. La Figura 9 muestra la reversibilidad del proceso de adsorción por parte de la película de PANI después de haber adsorbido las moléculas de N₂O y variar la temperatura del sistema, lo que nos demuestra la posibilidad de utilizar el dispositivo en más de una medición.

Figura 9. Gráfico Nyquist concentraciones N₂O 100% a diferentes temperaturas.



Conclusiones


La polianilina puede ser utilizada como un sensor de gas basado en el cambio de sus propiedades eléctricas; el PANI puede ser manipulado eléctricamente y alterar así sus cambios químico-resistivos ante la presencia de un agente externo. La adsorción que se produjo por la interacción de ambos materiales representa un cambio físico en la superficie del polímero, y se obtuvo que este enlace puede ser dissociado con un aumento de temperatura, teniendo como resultado un dispositivo que puede ser reutilizado de manera eficiente.

Literatura Citada

- AGBOR, N. E., and M. C. Petty. 1995. Polyaniline thin-films for gas-sensing, *Sens. Actuators B: Chem.* 28: 173-179
- ANDERSON, I. C., and J. S. Levine. 1986. «Relative Rates of Nitric Oxide and Nitrous Oxide Production by Nitrifiers, Denitrifiers, and Nitrate Respirers.» *Applied and Environmental Microbiology* 51 (5) (May 1): 938-945.
- ABDELLAH, A., B. Fabel, P. Lugli, and G. Scarpa. 2010. Spray Deposition of Organic Semiconducting Thin-films: Towards the Fabrication of Arbitrary Shaped Organic Electronic Devices. *Organic Electronics* 11 (6) (June): 1031-1038.
- BOND, A.M., S. Fletcher, F. Marken, S. J. Shaw, and P. G. Symons. 1996. «Electrochemical and X-ray Diffraction Study of the Redox Cycling of Nanocrystals of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. Observation of a Solid-solid Phase Transformation Controlled by Nucleation and Growth.» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (20) (January 1): 3925-3933.
- FATMANUR, K. F., A. Ayse Onen, N. Niyazi Bacak, and Y. Yagci. 2002. Photoinitiated cationic polymerization using a novel phenacyl anilinium salt. *Polymer*: 2575-2579
- FREUND, M. S., A. Brajter-Toth, and M. D. Ward. 1990. Electrochemical and Quartz Crystal Microbalance Evidence for Mediation and Direct Electrochemical Reactions of Small Molecules at Tetrathiafulvalene-te. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 289 (1-2) (August 24): 127-141.
- HAYON, E., J. McGarvey. 1967. Flash photolysis in the vacuum ultraviolet region of SO₄²⁻, CO₃²⁻ and OH⁻ ions in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 71:1472-1477
- JANATA, M. Josowicz, P. Vanysek, and D.M. DeVaney. 1998. Chemical Sensors. *Analytical Chemistry* pp. 70- 179.
- ELIZALDE-TORRES, J., H. Hu, A. Guaderrama-Santana, A. García-Valenzuela and J.M. Saniger. 2008. Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on Semiconductor polyaniline Thin Films. *Revista Mexicana de Física* 54 (5): 358-36.
- NATTA, G., and G. Mazzanti. 1960. «Organometallic Complexes as Catalysts in Ionic Polymerizations.» *Tetrahedron* 8 (1-2): 86-100.
- PALANIAPPAN, S. and C. A. Amarnath 2006. A novel polyaniline-maleic acid-dodecylhydrogensulfate salt: Soluble polyaniline powder, *React Funct Polym* 66: 1741-1748.

RICKERBY, D.G., and M. Morrison. 2007. «Nanotechnology and the Environment: A European Perspective.» *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (1–2) (January): 19–24.

TOI, K., H. Takai, T. Shirakawa, T. Ito, and I. Ikemoto. 1989. Analysis of the Permeation of CO₂ Through Glassy Polymers. *Journal of Membrane Science* 41 (0) (February 15): 37–47.

YAN, X.B., Z.J. Han, Y. Yang, and B. K. Tay. 2006. NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization *Sens. Actuators B: Chem.* 123: 107-113. 

Este artículo es citado así:

Quiñones-Montenegro, L. Y., E. Herrera-Peraza y L. Ortega-Chávez. 2013: *Fabricación de un detector de N₂O a base de un polímero conductor*. *TECNOCENCIA Chihuahua* 7(1): 25-31.

Resúmenes curriculares de autor y coautores

LUISA YOLANDA QUIÑONES MONTENEGRO. Realizó estudios de licenciatura en el Instituto Tecnológico de Chihuahua, obteniendo el título de Ingeniero Industrial en 2006. Obtuvo el grado de Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en 2009. Es estudiante del programa Doctorado en Ciencia de los Materiales en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Ha tenido participación como ponente en diversos congresos nacionales e internacionales. Ha sido docente del Instituto Tecnológico de Chihuahua II a partir de 2008 a la fecha.

LAURA ANTONIA ORTEGA CHÁVEZ. Realizó estudios de licenciatura en el Instituto Tecnológico de Chihuahua, en el periodo de 1978 a 1982 obteniendo el título de Ingeniero Industrial Químico. Obtuvo el grado de Maestría en Ingeniería en Sistemas de Control de Contaminación Ambiental en Junio de 1985 por el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (campus Monterrey); y el Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en 2009. Ha laborado en el Sistema Nacional de Institutos Tecnológicos con la plaza de Profesor Titular C desde septiembre de 1985, inicialmente en el Instituto Tecnológico de Pachuca y en la actualidad en el Instituto Tecnológico de Chihuahua II. Su área de especialización es en Sistemas de Tratamiento de Aguas y en Energías Renovables. Es codirectora de una tesis de Doctorado. Es autora de 7 artículos científicos en revistas internacionales, más de 7 ponencias en congresos y ha impartido conferencias por invitación. Ha dirigido 3 proyectos de investigación financiados por fuentes externas. Pertenece a la Sociedad Mexicana del Hidrógeno y es árbitro de los trabajos presentados para el Congreso CIPITECH.

EDUARDO HERRERA PERAZA. En 1996 obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad de La Habana, Cuba. Se desempeña como Investigador Titular B en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), en el área de Medio Ambiente y Energía. Su línea de investigación es sobre Contaminación Atmosférica. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores (SNI) Nivel I. Tiene diversas publicaciones en revistas arbitradas e indizadas a nivel nacional e internacional. Es miembro honorario del Colegio de Ingenieros en Ecología. Imparte diversos cursos y ha participado como ponente en varios congresos a nivel nacional.