



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**“ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE ELECTRODOS
COMPOSITE GRAFITO - RESINA EPÓXICA
MODIFICADOS CON PELÍCULAS DE
Ppy-SULFATOS Y Ppy-NITRITOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN QUÍMICA

PRESENTA:

Q. TERESA DE JESÚS LICONA SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. GIAAN ARTURO ÁLVAREZ ROMERO

MINERAL DE LA REFORMA HGO., ENERO DEL 2012



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dirección

M. en C. Julio César Leines Medécigo

Director de Administración Escolar

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante del Doctorado en Química, L. en Q. Teresa de Jesús Licona Sánchez, quien presenta el trabajo "Estudio electroanalítico de electrodos composite grafito-resina epóxica modificados con películas de Ppy-Sulfatos y Ppy-Nitritos", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal (AAQ)

SECRETARIO: Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé (UAM)

VOCAL: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero (AAQ)

SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila (AAQ)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo. a 13 de enero de 2012

Dr. Orlando Ávila
Director del ICBI



EMPRESA
SOCIALMENTE
RESPONSABLE

Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231





El presente trabajo se realizó en:

- El Laboratorio de Química Analítica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- El Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica y Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco.

Algunos de los resultados del presente trabajo han sido presentados en los siguientes congresos:

- XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
Estudio cinético de películas de polipirrol dopadas con iones sulfato electrodepositadas potencioestáticamente sobre un composite de grafito - resina epóxica. Guadalajara, Jal. 2009.
 - XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica
Estudio del comportamiento potenciométrico de diversas películas de polipirrol dopadas con iones sulfato electrodepositadas sobre un composite de grafito-resina epóxica. Guadalajara, Jal. 2009.
 - Primer foro estudiantil “Jóvenes en el desarrollo de la Ciencia UAEH-2009.
Estudio del comportamiento potenciométrico y cinético de películas de polipirrol dopadas con iones sulfato electrodepositadas sobre un composite grafito-resina epóxica. Pachuca, Hgo. 2009.
 - I Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química.
Estudio electroanalítico de películas de Ppy-SO₄²⁻ electrodepositadas sobre un composite de grafito – resina epóxica. México, D.F. 2010.
 - XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 4th Meeting of the Mexican Section ECS.
Cuantificación amperométrica de iones nitrito mediante películas de Ppy-NO₂⁻. México, D.F. 2011
 - II Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química.
Estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicado a películas de Ppy-SO₄²⁻. México, D.F. 2011.
-
-

Algunos resultados han sido publicados en memorias en extenso en:

- Teresa de Jesús Licona Sánchez, Giaan Arturo Álvarez Romero, Carlos Andrés Galán Vidal, María Elena Páez Hernández. Estudio del comportamiento potenciométrico de diversas películas de polipirrol dopadas con iones sulfato electrodepositadas sobre un composite de grafito-resina epóxica. Memorias in extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Guadalajara, Jal. 2009.
 - Teresa de Jesús Licona Sánchez, Giaan Arturo Álvarez-Romero, Luis Humberto Mendoza Huizar, Carlos Andrés Galán Vidal. Estudio cinético de películas de polipirrol dopadas con iones sulfato electrodepositadas potencioestáticamente sobre un composite de grafito - resina epóxica. Memorias in extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica Guadalajara, Jal. 2009
 - Licona Sánchez Teresa de Jesús, Álvarez Romero Giaan Arturo, Palomar Pardavé Manuel Eduardo, Mendoza Huizar Luis Humberto, Herrera Hernández Héctor, Juárez García Juan Manuel, Galán Vidal Carlos Andrés. Estudio electroanalítico de películas de Ppy-SO₄²⁻ electrodepositadas sobre un composite de grafito – resina epóxica. Memorias in extenso del I Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. México, D.F. 2010.
 - T. de J. Licona Sánchez, G. A. Álvarez Romero, M. E. Palomar Pardavé, C. A. Galán Vidal, J. A. Rodríguez Ávila, M. E. Páez Hernández. Cuantificación amperométrica de iones nitrito mediante películas de Ppy-NO₂⁻. Memorias in extenso del XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 4th Meeting of the Mexican Section ECS. México, D.F. 2011
 - Licona Sánchez Teresa de Jesús, Álvarez Romero Giaan Arturo, Palomar Pardavé Manuel Eduardo, Herrera Hernández Héctor, Galán Vidal Carlos Andrés, Mendoza Huizar Luis Humberto. Estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicado a películas de Ppy-SO₄²⁻. Memorias in extenso del II Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. México, D.F. 2011.
-
-

Algunos resultados se enviaron para su publicación en:

- T. de J. Licona-Sánchez, G. A. Álvarez-Romero, M. E. Palomar-Pardavé, C. A. Galán-Vidal, María Elena Páez Hernández. Potentiometric behavior of diverse polypyrrole-sulphate films electrosynthesized on graphite – epoxy resin composite. *ECS Transactions*, 20 (1) 31-40 (2009) 10.1149/1.3268370. The Electrochemical Society.
 - T. de J. Licona-Sánchez, G. A. Álvarez-Romero, L. H. Mendoza-Huizar, M. E. Palomar-Pardavé, C. A. Galán-Vidal. Kinetics of polypyrrole films doped with sulphate ions electrodeposited over graphite – epoxy resin electrode. *ECS Transactions*, 20 (1) 385-392 (2009) 10.1149/1.3268406. The Electrochemical Society.
 - T. de J. Licona-Sánchez, G. A. Álvarez-Romero, L. H. Mendoza-Huizar, C. A. Galán-Vidal, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, J. Uruchurtu, J. M. Juárez-García. Nucleation and Growth Kinetics of Electrodeposited Sulfate-Doped Polypyrrole: Determination of the Diffusion Coefficient of SO_4^{2-} in the Polymeric Membrane. *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 9737–9743.
 - T. de J. Licona-Sánchez, G. A. Álvarez-Romero, M. Palomar-Pardavé, C. A. Galán-Vidal, M. E. Páez-Hernández, M. T. Ramírez Silva, M. Romero-Romo. Influence of the Cation Nature of the Sulphate Salt on the Electrochemical Synthesis of Sulfate-Doped Polypyrrole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1537 – 1549.
-
-

Agradezco al:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar estudios doctorales.
 - Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico recibido a través de los proyectos Conacyt 80058 y Promep 46481 para la adecuada realización de la investigación.
-
-

Agradecimientos

A Dios por estar conmigo a cada paso que doy, cuidándome, dándome valor y fortaleza para continuar y terminar los estudios de doctorado. Por haberme dado sabiduría, salud, coraje y no dejarme sola en los momentos difíciles, por todas las cosas maravillosas que me ha dado, por la dicha de contar con una familia maravillosa y por haberme permitido llegar a la meta de este proyecto.

*A mis padres **Eduardo** y **Eva**, por haber fomentado en mí el deseo de superación en la vida, por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos, por ser mi fuente de inspiración e impulsarme a realizar mis metas dejándome tomar siempre mis decisiones. Asimismo les doy gracias por todo el apoyo incondicional que me han brindado, siendo mi apoyo en todo momento, por sus sacrificios, esfuerzos constantes, comprensión y por sus consejos en los momentos difíciles que proporcionan siempre una palabra de aliento para continuar luchando, compartiendo así, mis penas, alegrías, triunfos, fracasos y por creer en mí.*

*A mis hermanos **Eva**, **Irma** y **Eduardo**, por el apoyo incondicional que me han brindado y por compartir conmigo tristezas, alegrías, éxitos y fracasos.*

*Mi más sincero agradecimiento al **Dr. Gian Arturo Álvarez Romero**, por haber confiado en mí, darme la oportunidad de trabajar con usted, por la dirección, contribución y tiempo dedicado a la realización de este trabajo, pero sobre todo por el apoyo moral, confianza, paciencia y amistad que me ha brindado durante todo este tiempo.*

También un sincero agradecimiento y reconocimiento al Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé por todo el apoyo académico y moral brindado cordialmente, durante todo este tiempo.

Al Dr. Carlos Andrés Galán Vidal por brindarme siempre amablemente su ayuda, apoyo y los comentarios realizados para la realización de este trabajo.

Al Dr. José Antonio Rodríguez Ávila por el apoyo, el ánimo y los comentarios realizados en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Héctor Herrera Hernández por los conocimientos compartidos y el apoyo brindado durante la realización de los estudios de Impedancia electroquímica.

A Karina por su amistad, por compartir conmigo alegrías, tristezas y sobre todo por estar conmigo en los momentos difíciles.

También doy gracias a Irma, Yu, Isra, Pris y Gabby por su amistad, todos los momentos que hemos pasado juntos y por el apoyo brindado.

Esta tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo, acompañando en los momentos difíciles y en los momentos de felicidad.

Teresa de Jesús Licona Sánchez

Índice general

Índice general

<i>Índice de figuras</i>	<i>i</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>vii</i>
<i>Símbolos y abreviaturas</i>	<i>x</i>
<i>Resumen</i>	<i>xiii</i>
<i>Abstract</i>	<i>xiv</i>
1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Polímeros conductores	4
2.1.1 Métodos de síntesis de los polímeros conductores	6
2.1.2 Polipirrol	9
2.1.2.1 Mecanismo de polimerización del pirrol	11
2.2 Aplicaciones de los polímeros conductores	17
2.3 Estudio cinético de los polímeros conductores	19
2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	21
3. Objetivos	
3.1 Objetivo general	29
3.2 Objetivos específicos	29
4. Estudio de las películas de Ppy dopadas con iones SO_4^{2-} (Ppy-SO_4^{2-})	
4.1 Introducción	31
4.2 Metodología experimental	31
4.2.1 Reactivos	31
4.2.2 Instrumentación	32
4.2.3 Construcción del electrodo composite (grafito - resina epóxica) miniaturizado de geometría cilíndrica	32
4.2.4 Síntesis electroquímica de las películas Ppy- SO_4^{2-}	33

4.2.4.1 Síntesis potenciodinámica	34
4.2.4.2 Síntesis potencioestática	34
4.2.5 Análisis electroquímico del ion SO_4^{2-}	34
4.2.6 Estudio electroquímico de las películas Ppy- SO_4^{2-}	34
4.2.7 Optimización de los parámetros de electrosíntesis de la película Ppy- SO_4^{2-}	35
4.2.8 Influencia de la naturaleza del catión de las sales de sulfato utilizadas durante el crecimiento de las películas Ppy- SO_4^{2-}	37
4.2.9 Estudio cinético de las películas Ppy- SO_4^{2-}	38
4.2.10 Estudio morfológico de las películas Ppy- SO_4^{2-} mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
4.2.11 Estudio de Espectroscopía Electroquímica de Impedancia	38
4.2.12 Métodos para determinar y cuantificar iones SO_4^{2-}	39
4.2.12.1 Caracterización analítica de la película Ppy- SO_4^{2-} que presenta respuesta potenciométrica aniónica	40
4.2.12.1.1 Evaluación de sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal	40
4.2.12.1.2 Evaluación de los tiempos de estabilización, de respuesta y deriva	40
4.2.12.1.3 Evaluación del tiempo de vida, repetibilidad y reproducibilidad	41
4.2.12.1.4 Influencia del pH en la respuesta de la membrana	41
4.2.12.1.5 Evaluación de iones interferentes	41
4.3 Caracterización voltamperométrica del sistema Ppy- SO_4^{2-}	42
4.3.1 Análisis voltamperométrico del ion SO_4^{2-}	42
4.3.2 Estudio voltamperométrico de las películas Ppy- SO_4^{2-}	44
4.3.3 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy- SO_4^{2-} sintetizadas de manera potenciodinámica	47
4.4 Caracterización cronamperométrica del sistema Ppy- SO_4^{2-}	50
4.4.1 Síntesis potencioestática de las películas Ppy- SO_4^{2-}	50

4.4.1.1 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻ sintetizadas de manera potencioestática	52
4.5 Estudio cinético de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻	55
4.6 Influencia de la naturaleza del catión de las sales de sulfato durante el crecimiento de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻	62
4.6.1 Síntesis potencioestática de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻	62
4.6.2 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻	63
4.7 Estudio morfológico de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻ mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	66
4.8 Estudio de Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS) de las películas Ppy-SO ₄ ²⁻	68
4.9 Aplicación de la película Ppy-SO ₄ ²⁻ como membrana selectiva de iones SO ₄ ²⁻	72
4.9.1 Antecedentes	72
4.9.2 Estudio analítico de la película Ppy-SO ₄ ²⁻ con respuesta aniónica	73
4.9.2.1 Evaluación de la sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal	74
4.9.2.2 Tiempo de respuesta, tiempo de estabilización y deriva	74
4.9.2.3 Influencia del pH en la respuesta de la película Ppy-SO ₄ ²⁻	76
4.9.2.4 Selectividad de la película Ppy-SO ₄ ²⁻	77
4.10 Conclusiones	77
5. Estudio de las películas de Ppy dopadas con iones NO₂⁻ (Ppy-NO₂⁻)	
5.1 Introducción	80
5.2 Metodología experimental	80
5.2.1 Reactivos	80
5.2.2 Instrumentación	81
5.2.3 Análisis electroquímico del ion NO ₂ ⁻	81

5.2.4 Síntesis y análisis electroquímico de las películas Ppy-NO ₂ ⁻	81
5.2.5 Optimización de la película Ppy-NO ₂ ⁻	82
5.2.6 Análisis del crecimiento de la película óptima Ppy-NO ₂ ⁻	84
5.2.7 Análisis de la variación de la velocidad de barrido y del potencial de oxidación de pico del monómero de Ppy	84
5.2.8 Métodos para determinar y cuantificar iones NO ₂ ⁻	84
5.2.8.1 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy-NO ₂ ⁻	85
5.2.8.1.1 Caracterización analítica de la película optima Ppy-NO ₂ ⁻	85
5.2.8.1.1.1 Evaluación de la sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal	85
5.2.8.1.1.2 Evaluación de los tiempos de estabilización, de respuesta y deriva	85
5.2.8.1.1.3 Evaluación del tiempo de vida y reproducibilidad	86
5.2.8.1.1.4 Influencia del pH en la respuesta de la membrana	86
5.2.8.1.1.5 Evaluación de iones interferentes	86
5.2.8.2 Método voltamperométrico propuesto	86
5.2.8.2.1 Caracterización analítica sobre la carga de la película Ppy-NO ₂ ⁻	87
5.2.8.2.1.1 Efecto de pH sobre la carga de la película	88
5.2.8.2.1.2 Efecto de iones interferentes en el proceso de carga de la película	88
5.2.9. Estudio morfológico de la película de Ppy-NO ₂ ⁻ mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	88
5.2.10 Estudio de Espectroscopía Electroquímica de Impedancia de la película Ppy-NO ₂ ⁻	89
5.3 Caracterización voltamperométrica del sistema Ppy-NO ₂ ⁻	90
5.3.1 Análisis electroquímico del ion NO ₂ ⁻	90
5.3.2 Síntesis y estudio potenciodinámico de la película Ppy-NO ₂ ⁻	90
5.4 Aplicación cuantitativa para determinar iones NO ₂ ⁻	100

5.4.1 Antecedentes	100
5.4.2 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy-NO ₂ ⁻	101
5.4.2.1 Evaluación de la sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal	101
5.4.2.1.1 Tiempo de estabilización, tiempo de respuesta y deriva	102
5.4.2.1.2 Influencia del pH en la respuesta de la película Ppy-NO ₂ ⁻	103
5.4.2.1.3 Selectividad de la película Ppy-NO ₂ ⁻	104
5.4.3 Método voltamperométrico propuesto para cuantificar iones NO ₂ ⁻	104
5.4.3.1 Efecto de pH sobre la carga de la película	111
5.4.3.2 Efecto de iones interferentes en el proceso de carga de la película	112
5.4.3.3 Estudio de reproducibilidad de la película	113
5.5. Estudio morfológico de las películas Ppy-NO ₂ ⁻ mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	113
5.6 Estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de las películas Ppy-NO ₂ ⁻	114
5.7 Conclusiones	121
6. Conclusiones generales	123
7. Referencias	125
8. Anexo	135

Índice de figuras

Figura 2.1.	Estructuras de: a) Radical catiónico o polarón, b) Dicación o bipolarón	5
Figura 2.2.	Estructura de polímeros conductores más utilizados	8
Figura 2.3.	Neutralidad del polímero de Ppy electrosintetizado.	10
Figura 2.4.	Oxidación del monómero R	12
Figura 2.5.	Formas de resonancia del radical catiónico	12
Figura 2.6.	Acoplamiento entre dos radicales catiónicos de Py	13
Figura 2.7.	Etapa de estabilización del dímero aromático de Py	13
Figura 2.8.	Reacción del radical catiónico en el dímero	14
Figura 2.9.	Formación del trímero	14
Figura 2.10.	Formas resonantes del trímero polimérico	15
Figura 2.11.	Producto polimérico final	15
Figura 2.12.	Estructura del polímero de Ppy dopado a) Estado neutro, b) Estado oxidado	16
Figura 2.13.	Reacción de polimerización global	16
Figura 2.14.	Respuesta sinusoidal de un voltaje AC aplicado y una corriente resultante	22
Figura 2.15.	Representación gráfica de los resultados de impedancia (EIS) en la forma a) Compleja (Nyquist), b) Bode y c) $-Z_{\text{imag}}$ vs. Log f	24
Figura 2.16.	Circuito equivalente de Randles (a) y su respuesta en el plano complejo (b) para un simple proceso de corrosión controlado por transferencia de carga o difusión.	25
Figura 2.17.	Circuito equivalente (EEC) propuesto por Mansfeld y Greene [89,92] para interpretar el comportamiento de los	

	materiales de aluminio pasivados con películas anódicas.	27
Figura 2.18.	Diagrama típico de EIS y su respectivo circuito equivalente (EEC) para un polímero	28
Figura 4.1	Construcción del electrodo composite (grafito-resina epóxica) miniaturizado de geometría cilíndrica	33
Figura 4.2	Voltamperograma cíclico usando un electrodo composite grafito – resina epóxica y una solución de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 0.1\text{M}$, una velocidad de barrido de 100 mV/s y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV	43
Figura 4.3	Diagrama tipo Pourbaix para el sistema Azufre	43
Figura 4.4	Voltamperogramas cíclicos obtenido usando un electrodo composite y una solución de $[\text{Py}]=0.1 \text{ M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}]= 0.1\text{M}$, con 10 ciclos, una velocidad de barrido de 100 mV/s y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV. (Comparados con el correspondiente al $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1\text{M}$).	44
Figura 4.5	a). Voltamperograma cíclico obtenido para la síntesis Ppy-SO_4^{2-} usando un electrodo composite y una solución de $[\text{Py}]=0.1 \text{ M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}]= 0.1\text{M}$, con 50 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s. b). Variación de la densidad de carga durante la oxidación de pirrol, obtenida de la integración de la onda anódica de los voltamperogramas.	46
Figura 4.6	Curva de calibración típica correspondiente a la respuesta potenciométrica catiónica (hacia Na^+). Condiciones de síntesis: $[\text{Py}]=0.05 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}]=0.3525 \text{ M}$, $E= 1000 \text{ a } -1000 \text{ V}$, ciclos=30 y una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1}	50
Figura 4.7	Variación del potencial del electrodo composite grafito - resina epóxica modificado con películas de Ppy-SO_4^{2-} inmerso en soluciones acuosas con diferentes concentraciones de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$.	53

- Figura 4.8 Transitorios de densidad de corriente representativos para las diferentes películas de Ppy-SO₄²⁻, crecidas potencioestáticamente. (a) Respuesta aniónica, [Py]=0.287 M, [SO₄²⁻]=0.546M, E=0.96 V y t=10.80 min (b) Respuesta catiónica [Py]=0.05 M, [SO₄²⁻]=0.5M, E=1.0 V y t=6.0 min, y (c) Respuesta aniónica – catiónica, [Py]=0.1 M, [SO₄²⁻]=0.1M, E=0.8 V y t=5.0 min 56
- Figura 4.9 Familia de transitorios de densidad de corriente característicos para las diferentes películas de Ppy-SO₄²⁻ crecidas electroquímicamente, que presentan respuesta: (a) aniónica (b) catiónica (c) aniónica – catiónica. 57
- Figura 4.10 Comparación entre un transitorio de densidad de corriente experimental (ooo) obtenido para cada respuesta potenciométrica (a) aniónica, (b) catiónica y (c) aniónica – catiónica, y el transitorio de densidad de corriente teórico (—) obtenido por el ajuste no lineal de la ecuación (2) con los datos experimentales. También se muestran las contribuciones debidas a J_{PO} y J_{3D}. 61
- Figura 4.11 Transitorios de densidad de corriente representativos para las diferentes películas crecidas electroquímicamente con diferentes sales de sulfatos (Na⁺, Li⁺, NH₄⁺ y K⁺), que presentan respuesta: (a) aniónica (b) catiónica (c) aniónica – catiónica 63
- Figura 4.12 Curvas de calibración típicas correspondientes a las diferentes sales de sulfatos (Na⁺, Li⁺, NH₄⁺ y K⁺) usadas para la electrosíntesis y calibración: (a) Respuesta aniónica, (b) Respuesta catiónica, (c) Respuesta aniónica – catiónica. 65
- Figura 4.13 Imágenes SEM correspondientes a: superficie del electrodo composite grafito resina-epóxica (a) y de las películas Ppy-SO₄²⁻ que presentan las diferentes respuestas

	potenciométricas (b) catiónica, (c) aniónica-catiónica (d) aniónica.	67
Figura 4.14	Diagramas de Nyquist obtenidos para las películas de Ppy-SO ₄ ⁻² con respuesta potenciométrica: a) Aniónica y b) Catiónica. Las líneas sólidas en los diagramas fueron obtenidas por un ajuste no lineal de los datos experimentales con el circuito equivalente propuesto	69
Figura 4.15	Circuito eléctrico equivalente propuesto utilizado para simular los diagramas de impedancia experimentales	69
Figura 4.16	Curva de calibración obtenida con las condiciones óptimas que sugiere el método Box-Behnken	74
Figura 4.17	Variación del potencial en función del tiempo en presencia de diferentes concentraciones de SO ₄ ⁻² en agua desionizada	75
Figura 4.18	Variación del potencial en función del tiempo en presencia de diferentes concentraciones de SO ₄ ⁻² en NaCl 0.1M	75
Figura 4.19	Variación del potencial de la película Ppy-SO ₄ ⁻² , debida a cambios en el pH de la solución de Na ₂ SO ₄ 0.01 M.	76
Figura 5.1	Voltamperogramas cíclicos usando un electrodo composite y una solución de [NaNO ₂] = 0.1 M y una velocidad de barrido de 100 mV/s	90
Figura 5.2	Voltamperograma cíclico usando un electrodo composite y una solución de [Py]=0.58 M y [NO ₂]= 0.66 M, con 40 ciclos, una velocidad de barrido de 0.05 V/s y una ventana de potencial de 1.2 a -1.2 V	92
Figura 5.3	Voltamperogramas obtenidos durante el crecimiento de las películas de Ppy-NO ₂ ⁻ a diferentes velocidades de barrido (10 a 100 mV/s), [NO ₂]= 0.66, [Py]=0.58, No. de ciclos =40 y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV.	97
Figura 5.4	J del máximo de corriente anódica vs raíz cuadrada de la	

	velocidad de barrido	97
Figura 5.5	E del máximo de corriente anódica vs log V.	98
Figura 5.6	Gráfico J correspondiente al máximo de la onda anódica vs número de ciclos durante el crecimiento de una película de Ppy-NO ₂ ⁻ .	99
Figura 5.7	Comparación del voltamperograma cíclico del ion NO ₂ ⁻ (----) usando un electrodo composite y una solución de [NaNO ₂] = 0.10 M, con 10 ciclos y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV con el voltamperograma realizado a la película de Ppy-NO ₂ ⁻ (—), obtenido en una solución de KCl 1.0 M con 10 ciclos y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV.	100
Figura 5.8	Curva de calibración de la película de Ppy-NO ₂ ⁻ con diferentes actividades de ion nitrito	102
Figura 5.9	Variación del potencial en función del tiempo en presencia de diferentes concentraciones de NO ₂ ⁻	102
Figura 5.10	Variación del potencial de la película Ppy-NO ₂ ⁻ , debida a cambios en el pH de la solución de NaNO ₂ 0.01 M.	103
Figura 5.11	Voltamperogramas de onda cuadrada de la película de Ppy-NO ₂ ⁻ , en una solución de KCl 1.0 M con una ventana de potencial de 0 a 1000 mV. Cargando película 5 minutos.	106
Figura 5.12	Relación de densidad de corriente de oxidación del nitrito en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (V ^{1/2})	107
Figura 5.13	Curvas de calibración típicas de la película Ppy-NO ₂ ⁻ : (2a) en términos de la [NO ₂ ⁻] vs J/mA. (2b) relación lineal en concentraciones bajas de nitritos y (2c) relación lineal con el logaritmo de la [NO ₂ ⁻] vs J/mA	109

Figura 5.14	Curva de calibración de la película 4, con diferentes concentraciones de nitrito obtenida mediante voltamperometría de onda cuadrada.	110
Figura 5.15	Curva de calibración de la película 2 de Ppy-NO ₂ ⁻ , obtenida mediante voltamperometría de onda cuadrada	111
Figura 5.16	Efecto de pH sobre la carga de la película Ppy-NO ₂ ⁻ en la determinación voltamperométrica de NO ₂ ⁻	112
Figura 5.17	Imágenes SEM correspondientes a: superficie del electrodo composite grafito resina-epóxica (a) y de las películas Ppy-NO ₂ ⁻ : (b) de la mejor respuesta potenciométrica, (c) de la peor respuesta potenciométrica	114
Figura 5.18	Diagramas de impedancia en la representación de Nyquist para: a) la película con la mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, b) la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos, c) la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la [NO ₂ ⁻] vs J/mA. Las líneas sólidas en los diagramas fueron obtenidas por un ajuste no lineal de los datos experimentales con el circuito equivalente propuesto	117
Figura 5.19	Circuitos eléctricos equivalentes propuestos utilizado para simular los diagramas de impedancia experimentales	118

Índice de tablas

Tabla 4.1	Fronteras de los parámetros de crecimiento potenciodinámico utilizadas en el método Box-Behnken	36
Tabla 4.2	Fronteras de los parámetros de crecimiento potencioestático utilizadas en el método Box-Behnken	36
Tabla 4.3	Combinación de variables de electrosíntesis potenciodinámica sugeridas por el método Box-Behnken	47
Tabla 4.4	Combinación de variables de electrosíntesis potencioestática sugeridas por el método Box-Behnken.	51
Tabla 4.5	Fronteras en que se pueden obtener las diferentes respuestas encontradas para la sal sódica	54
Tabla 4.6	Máximas pendientes encontradas para la sal de sodio (Na_2SO_4)	54
Tabla 4.7	Parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste estadístico para las diferentes respuestas potenciométricas	61
Tabla 4.8	Máximas pendientes para las diferentes sales de sulfato	65
Tabla 4.9	Parámetros de impedancia del electrodo grafito resina – epóxica cubierto con una película de Ppy-SO_4^{-2} , que muestra una respuesta potenciométrica aniónica, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.15	70
Tabla 4.10	Parámetros de impedancia de la película de Ppy-SO_4^{-2} , que muestra una respuesta potenciométrica catiónica, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.15	70
Tabla 4.11	Condiciones óptimas potencioestáticas para la película de Ppy-SO_4^{-2}	73
Tabla 4.12	Coeficientes de selectividad obtenidos para la película de	

	Ppy-SO ₄ ⁻² en presencia de varios aniones.	77
Tabla 5.1	Fronteras de los parámetros de crecimiento potenciodinámico utilizadas en el método Box-Behnken	83
Tabla 5.2	Condiciones de crecimiento de la película Ppy-NO ₂ ⁻	87
Tabla 5.3	Condiciones de onda cuadrada utilizadas durante la determinación voltamperométrica de NO ₂ ⁻	88
Tabla 5.4	Combinación de variables de electrosíntesis potenciodinámica sugeridas por el método Box-Behnken	93
Tabla 5.5	Condiciones óptimas para la respuesta potenciométrica de la película de Ppy-NO ₂ ⁻	96
Tabla 5.6	Coefficientes de selectividad obtenidos para la película de Ppy-NO ₂ ⁻ en presencia de varios aniones	104
Tabla 5.7	Condiciones de electrosíntesis y de carga de las diferentes películas de Ppy-NO ₂ ⁻ electrosintetizadas y analizadas	105
Tabla 5.8	Parámetros analíticos obtenidos de las curvas de calibración realizadas a las películas de Ppy-NO ₂ ⁻ , en términos de la [NO ₂ ⁻] vs J/mA	109
Tabla 5.9	Resultados de curvas de calibración en términos del logaritmo de la [NO ₂ ⁻] vs J/mA	110
Tabla 5.10	% de error relativo para cada uno de los interferentes utilizados	112
Tabla 5.11	Parámetros de impedancia del electrodo grafito resina – epóxica cubierto con una película de Ppy-NO ₂ ⁻ , que muestra la mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.19	119
Tabla 5.12	Parámetros de impedancia del electrodo grafito resina – epóxica cubierto con una película de Ppy-NO ₂ ⁻ , que muestra la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos,	

	obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la figura 5.19	119
Tabla 5.13	Parámetros de impedancia del electrodo de grafito cubierto con una película de Ppy-NO ₂ ⁻ , que muestra la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la [NO ₂ ⁻] vs J/mA usando el circuito equivalente mostrado en la figura 5.19	120
Tabla 6.1	Comparación del límite de detección e intervalo lineal de electrodos utilizados para la determinación de nitritos	124

Símbolos y abreviaturas

A	Área del electrodo
A^-	Aniones
a_A'	Actividad conocida
a_A	Actividad fija
AC	Corriente alterna
A_{corr}	Área corroída
C	Número de ciclos
C	Concentración del sulfato en mol/mL
$^{\circ}C$	Grados centígrados
C_{bl}	Capacitancia de la película interna
C_c	Capacitancia del recubrimiento
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa eléctrica
C_0	Capacitancia
cm	Centímetros
CPE	Elemento de fase constante
CPE_c	Elemento de fase constante de la película del polímero
CPE_{dl}	Elemento de fase constante de la interface de la doble capa
C_{po}	Capacitancia de la película porosa
D	Coefficiente de difusión del pirrol
E	Potencial
E (-)	Potencial de reducción
E (+)	Potencial de oxidación
EEC	Circuito eléctrico equivalente
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
E_o	Potencial normal del electrodo
Eoc	Potencial de circuito abierto
f	Frecuencia
F	Constante de Faraday
Hz	Hertz

I	Corriente
(i_{corr})	Densidad de corrosión
J	Densidad de corriente
$J_{3D}(t)$	Densidad de corriente debida a una nucleación 3D
$J_{PO}(t)$	Densidad de corriente de oxidación del Py sobre la superficie de Ppy
K	Constante
K	Grados Kelvin
k_{PO}	Constante de velocidad de la reacción de oxidación del Py sobre la superficie del Ppyl
$(K_{A,B}^{Pot})$	Coeficiente de selectividad
$\log V$	Logaritmo de la velocidad de barrido
m	Sensibilidad
M	Molar
min	Minutos
mV	Milivolts
mV/s	Milivolts por segundo
mm	Milímetros
mA	Miliamperes
MPM	Método de potenciales emparejados
No	Numero de sitios activos
PA	Poliacetileno
$PANI$	Polianilina
Ppy	Polipirrol
PT	Politiofeno
Py	Pirrol
Q	Densidad de carga
R	Constante de los gases ideales
R_c	Resistencia del polímero
R_s	Resistencia de la solución
Rad	Radianes
R_{po}	Resistencia de los poros
R_{bl}	Resistencia de la película externa
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga

R_s	Resistencia de la solución
$R^{(+)\bullet}$	Radical catiónico
Seg	Segundos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
t	Tiempo
T	Temperatura absoluta
V	Volts
VC	voltamperometría cíclica
$v^{1/2}$	raíz cuadrada de la velocidad de barrido
W	Impedancia de Warburg
Z	Impedancia
$ Z $	Valor absoluto de la impedancia
Z_w	Impedancia de Warburg del polímero
Z_{imag}	Impedancia imaginaria
Z_{real}	Impedancia real
z_{POF}	Transferencia de carga molar durante el proceso de oxidación del pirrol
2D	Bidimensional hemiesférico
3D	Tridimensional hemiesférico
ΔE	Cambio de potencial
ρ	Densidad del Ppy
ϕ	Ángulo de desfase
ω	Frecuencia radial

Resumen

En el presente trabajo se realizan estudios del comportamiento electroquímico en solución acuosa de dos diferentes materiales: Ppy-SO₄²⁻ y Ppy-NO₂⁻, sabiendo que el ión sulfato es un dopante con esfera de solvatación muy grande y por otro lado que el ion nitrito es un ion electroquímicamente activo.

Dado que se ha reportado que la difusión de los iones a través del polímero es un elemento importante para definir su comportamiento final como material, se estudia con detalle su comportamiento potenciométrico en solución acuosa al variar los parámetros de crecimiento.

También se estudia e identifica su comportamiento cinético, el tipo de nucleación y crecimiento de películas, a través del ajuste no lineal de los datos experimentales a modelos teóricos.

Mediante pruebas de impedancia electroquímica se evalúan las propiedades finales de los materiales sintetizados, tales como su resistencia, su conductividad y como una forma confiable de medir el coeficiente de difusión del ión con el cual fue dopada la película dentro de la matriz polimérica.

Con estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se intenta relacionar los diferentes comportamientos y propiedades del material con su morfología. Por último, se estudia la posible aplicación de estos materiales como parte de sensores químicos potenciométricos y/o voltamperométricos para determinar iones sulfato y nitrito en soluciones acuosas.

Abstract

In this work we carry out studies of the electrochemical behavior in aqueous solution of two different materials: Ppy-SO₄²⁻ and Ppy-NO₂⁻, knowing that the sulfate ion is a dopant with a large solvation sphere and secondly that the nitrite ion is an electrochemically active ion.

Since it has been reported that ions diffusion through the polymer is an important element to define the material's behavior, it's potentiometric characteristics in aqueous solution are studied varying the electrosynthesis parameters.

Also, the kinetic behavior is studied in order to identify the nucleation and growth mechanisms of the Ppy films, through nonlinear fitting of experimental data to theoretical models.

By means of Electrochemical Impedance Spectra (EIS) some final properties of the synthesized materials are studied, such as strength, conductivity and also this technique is applied as a reliable way for measuring the diffusion coefficient of the ion with which the film was doped into the polymer matrix.

Scanning Electron Microscopy (SEM) studies are performed to correlate the different behaviors and properties of the material with their morphology. Finally, the possible application of these materials as part of potentiometric chemical sensors and / or voltammetric is studied to determine sulfate and nitrite ions in aqueous solutions.

1. Introducción

Sin duda alguna el descubrimiento de los polímeros conductores ha causado una revolución en el mundo de la química de los materiales. Desde hace 30 años y hasta nuestros días se sigue haciendo mucha investigación tanto básica como aplicada para caracterizarlos y así poder mejorar sus propiedades y aumentar sus posibles campos de aplicación.

Uno de los polímeros conductores más estudiados y frecuentemente usados es el polipirrol (Ppy), dadas las propiedades que presenta, tales como su buena conductividad y estabilidad. Actualmente sus aplicaciones son muy amplias: fabricación de baterías, músculos artificiales, nervios artificiales, dispositivos electrónicos, etc. En el campo de la Química Analítica se ha explotado al Ppy para el desarrollo de sensores químicos de alta selectividad, pues al formarse el material los aniones presentes en solución “dopan” al polímero induciendo con esto la formación de “cavidades” apropiadas para ellos, provocando de esta manera que la película sea porosa y se dé un efecto de “impresión molecular” que le brinda sus propiedades selectivas.

Es bien sabido que las mejores técnicas para sintetizar estos materiales son las electroquímicas pues las variables relacionadas con la polimerización pueden ser controladas lo que a su vez resulta en un control de las características finales del material. Derivado de lo anterior, en la literatura se pueden encontrar un gran número de publicaciones científicas donde se realizan estudios de la electroquímica del Ppy, y así poder conocer mejor la influencia de las variables de crecimiento del polímero sobre las características finales del material.

Se sabe que uno de los factores determinantes en las características del Ppy es el ion dopante que se use, pues al ser la pieza fundamental que permite la conductividad en el polímero, está íntimamente correlacionado con el resto de las variables de electrosíntesis. Así, la gran mayoría de los estudios se ha realizado con iones que tienen esferas de solvatación pequeñas y que además son electroquímicamente inertes en las ventanas de potencial usadas, tales como nitratos, cloruros, fosfatos, surfactantes aniónicos, etc. Muy pocos estudios se han hecho con iones de gran tamaño o electroquímicamente

activos a pesar de que se han vislumbrado aplicaciones vastas y muy diversas con los mismos materiales sólo cambiando las variables de electrosíntesis.

Por lo anteriormente descrito, y tratando de contribuir al conocimiento del Ppy sintetizado con los aniones descritos anteriormente, en el presente trabajo se realizan estudios del comportamiento electroquímico en solución acuosa de dos diferentes materiales: Ppy-SO₄²⁻ y Ppy-NO₂⁻, sabiendo que el ión sulfato es un dopante con una esfera de solvatación muy grande y por otro lado que el ion nitrito es un ion electroquímicamente activo.

Dado que se ha reportado que la difusión de los iones a través del polímero es un elemento importante para definir su comportamiento final como material, se estudia con detalle su comportamiento potenciométrico en solución acuosa al variar los parámetros de crecimiento.

También se estudia e identifica su comportamiento cinético, el tipo de nucleación y crecimiento de películas, a través del ajuste no lineal de los datos experimentales a modelos teóricos.

Mediante pruebas de impedancia electroquímica se evalúan las propiedades finales de los materiales sintetizados, tales como su resistencia, su conductividad y como una forma confiable de medir el coeficiente de difusión del ión con el cual fue dopada la película dentro de la matriz polimérica.

Con estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se intenta relacionar los diferentes comportamientos y propiedades del material con su morfología. Por último, se estudia la posible aplicación de estos materiales como parte de sensores químicos potenciométricos y/o voltamperométricos para determinar iones sulfato y nitrito en soluciones acuosas.

A manera de presentar la contribución de la investigación realizada, esta tesis se presenta en ocho partes, comenzando con esta breve introducción que describe de manera general la importancia que tiene la realización de esta

investigación; en la parte 2 se presentan los antecedentes, donde se recopilan los datos más importantes reportados en la literatura y que están directamente relacionados con la presente investigación; en la parte 3 se presentan los objetivos tanto generales como particulares en los que está basado el trabajo de investigación, en las partes 4 y 5 se reportan y discuten los resultados obtenidos para el estudio y caracterización de las películas Ppy-SO₄²⁻, y Ppy-NO₂⁻ respectivamente; en la parte 6 se presentan las conclusiones generales de todo el trabajo de investigación; la parte 7 corresponde a las referencias bibliográficas que fueron base y ayuda para el desarrollo de esta tesis y en la parte 8 se presenta un anexo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

2. Antecedentes

2.1 Polímeros conductores

Hoy en día existe una gran variedad de nuevos materiales que se han desarrollado y que representan un avance tecnológico, entre los que se puede citar a los polímeros. Un polímero es una molécula, natural o sintética, que consiste esencialmente de unidades estructurales idénticas repetidas; su nombre se deriva del griego *poli* que significa varias y *meros* que significa unidad. Estos sistemas cuentan con propiedades como resistividad, maleabilidad, elasticidad y dureza, lo que ha hecho posible que desplacen a algunos metales y a la madera en su uso cotidiano [1].

Los polímeros se caracterizan en general por ser materiales aislantes, pero, desde hace unos cuarenta años se han logrado sintetizar polímeros que son conductores de la electricidad, tan buenos que se han denominado metales sintéticos y que han dado un gran impulso al desarrollo tecnológico, pues presentan las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos; en algunos casos han alcanzado una conductividad semejante a la del cobre [2]. Normalmente los polímeros conductores presentan buena estabilidad ya sea en solución acuosa o en seco.

Los polímeros utilizados como conductores son materiales constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno dispuestos en unidades monoméricas repetidas, como cualquier otro polímero. Además, estas unidades pueden también estar constituidas por algún heteroátomo como nitrógeno o azufre. Los átomos de C están unidos entre sí por una serie alternada de enlaces dobles y simples $(-CH=CH-)_n$, es decir, presentan hiperconjugación de enlaces, esta es una característica general de todos los polímeros conductores [3-5].

Cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catiónico, también llamado polarón, (figura 2.1a), y al seguir oxidando se puede extraer un segundo electrón para formar un dicatión o bipolarón, el cual es muy estable (figura 2.1b) [6,7]. Esta carga positiva puede desplazarse por la

cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser prolongada formándose más de un catión por cadena. El principio de electroneutralidad de los polímeros conductores se mantiene por la incorporación de contraiones (aniones) (A^-). Cuando en la literatura se habla de polímeros conductores, en realidad se trata de polímeros oxidados [8,9].

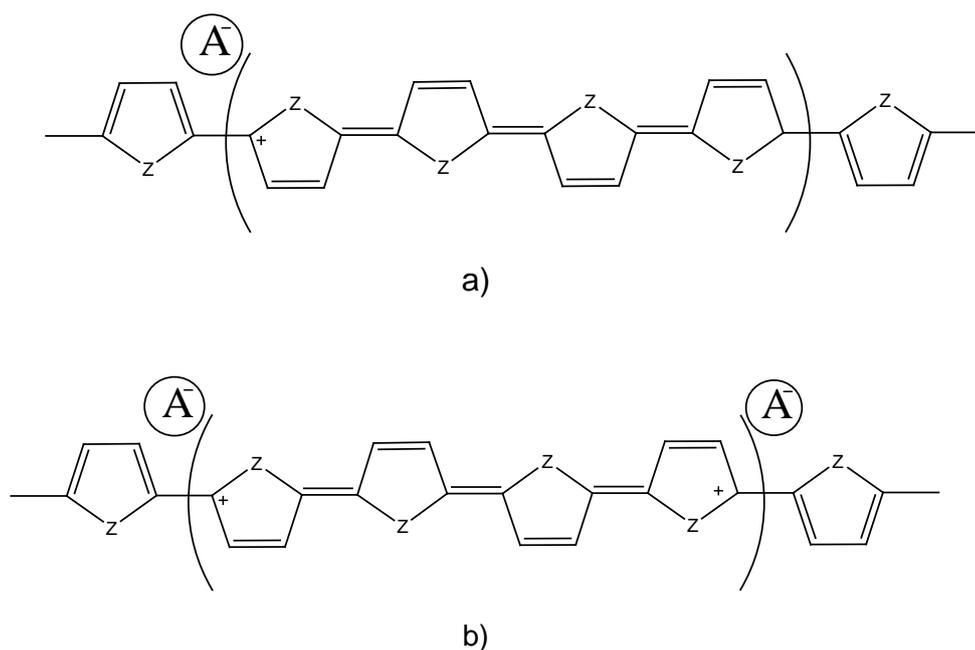


Figura 2.1. Estructuras de: a) Radical catiónico o polarón, b) Dicación o bipolarón

La conductividad en las películas de polímeros conductores se lleva a cabo por la oxidación o reducción, seguida por la inserción de especies aniónicas o catiónicas [10]. Debido a la conjugación de los dobles enlaces en la estructura de los polímeros conductores, las especies cargadas obtenidas durante el dopaje son capaces de moverse a lo largo de la cadena de carbonos (deslocalización) que permite el paso de un flujo de electrones, dando lugar a un material electrónicamente conductor [11,12].

La conductividad de un polímero neutro es baja, se encuentra en un intervalo de 10^{-7} - 10^{-5} S.cm⁻¹. Al ser oxidado la conductividad del material aumenta progresivamente hasta alcanzar 10^1 - 10^4 S.cm⁻¹. En los polímeros conductores la conductividad sigue un proceso que depende de la preparación y el dopado [13,14]. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parciales llenas, la conducción eléctrica no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores [15].

Los polímeros conductores ofrecen algunas ventajas sobre los materiales inorgánicos que tradicionalmente se utilizan como conductores: la primera es la obtención de los polímeros conductores por moldeo y otras técnicas de procesamiento de plásticos en aparatos eléctricos y electrónicos que son de más fácil obtención comparados con los procesos metalúrgicos utilizados para materiales conductores inorgánicos; y la segunda es que al tener un peso ligero, los materiales poliméricos son más prácticos; además los polímeros conductores son más económicos comparados con los materiales inorgánicos [16].

2.1.1 Métodos de síntesis de los polímeros conductores

Los métodos de síntesis que han sido utilizados para la obtención de polímeros conductores son:

- **Por síntesis directa:** Método desarrollado por Shirakawa en 1977. La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador de Ziegler-Natta (aluminios alquílicos junto con haluros de titanio), y al hacer pasar una corriente de acetileno se obtiene una película brillante de poliacetileno, debido a un exceso de catalizador [17].

- **Por oxidación química del monómero:** En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero, como por ejemplo el Fe^{3+} en disoluciones de pirrol, obteniendo un precipitado negro de polipirrol o con persulfato amónico en disolución acida de anilina dando lugar a polianilina (PANI) [18].
- **Por oxidación electroquímica:** Análoga a la oxidación química, pero mediante un proceso heterogéneo, teniendo lugar sobre el ánodo de una celda electroquímica que contiene un disolvente y una sal, lo cual permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero sobre la superficie de un electrodo [19].
- **Por oxidación en plasma:** En este caso la generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta [20,21].
- **A partir de polímeros precursores:** Se utiliza un polímero precursor, generalmente soluble, que es aplicado sobre la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble [8].
- **Otros métodos:** Existen otros métodos menos utilizados: polimerización fotoiniciada, polimerizaciones por condensación, síntesis por emulsión inversa [22] o recientemente mediante la oxidación del monómero con un intermediario catódicamente electrogenerado durante la reducción del O_2 disuelto [23].

De los métodos de síntesis utilizados destacan los métodos por oxidación electroquímica, debido a que de esta manera se puede tener control sobre los diferentes parámetros involucrados en las propiedades y características del polímero sintetizado, tales como: su grosor, su morfología, pureza, entre otros [24]. Dentro de los métodos electroquímicos, diferentes técnicas pueden ser utilizadas tales como: potencioestáticas (potencial constante), galvanostáticas

(corriente constante), y potenciodinámicas (potencial variable) [10]. La utilización de técnicas electroquímicas para la síntesis y caracterización de polímeros conductores se ha convertido hoy en día en atractivo para el desarrollo de sensores principalmente [25,26].

En la actualidad, los polímeros conductores que más atención han recibido por sus características especiales (como su buena conductividad) son: poliacetileno (PA), polipirrol (Ppy), politiofeno (PT) y polianilina (PANI), cuyas estructuras se muestran en la figura 2.2. Dichos polímeros poseen una distribución de dobles enlaces C = C alternándose con enlaces C - C sencillos a lo largo de la cadena con hibridación sp^2 . Esta hibridación crea enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado; estos orbitales se solapan y forman un enlace carbono-carbono sencillo a lo largo de la cadena [8,27-29].

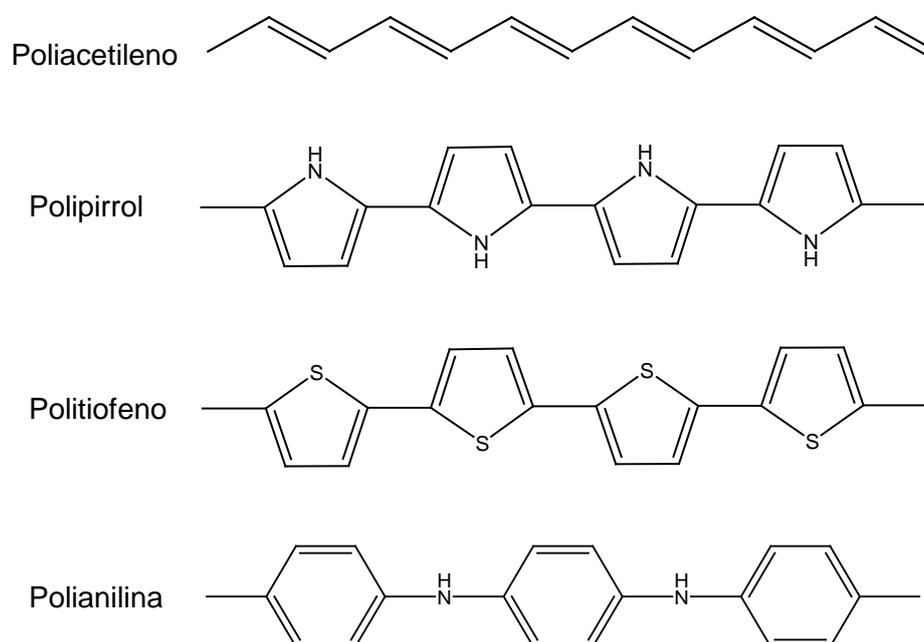


Figura 2.2. Estructura de polímeros conductores más utilizados.

2.1.2. Polipirrol

El polipirrol (Ppy) fue uno de los primeros polímeros conductores sintetizados y hasta hoy en día se le sintetiza electroquímicamente siendo la primera síntesis electroquímica registrada en 1968 [30]. El Ppy ha sido uno de los polímeros conductores más estudiados y frecuentemente utilizados, dadas las características y propiedades electroquímicas que este presenta, tales como: buena conductividad, propiedades redox reversibles, solubilidad en agua [31,32], disponibilidad comercial del monómero, síntesis relativamente sencilla a partir de la oxidación del monómero, buena estabilidad medioambiental y térmica aunque el polímero no oxidado es susceptible a ser oxidado en presencia de aire [31,33-35].

El Ppy posee una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces C-C sencillos a lo largo de la cadena. Sus aplicaciones van desde la fabricación de baterías, músculos artificiales, hasta el desarrollo de sensores químicos de alta selectividad [36-43]. La conductividad eléctrica de las películas de Ppy es poco sensible al contraion, no se ha establecido si este efecto se debe a una interacción electrónica entre la cadena del polímero y los aniones o a diferencias en la morfología de la película como resultado del crecimiento en diferentes superficies o en diferentes electrolitos [31, 44,45].

Al oxidar las cadenas poliméricas y extraer electrones se generan nuevos estados electrónicos: radicales, cationes, o estados polarónicos, y dicaciones, o bipolarones [46,47]. En estado neutro el polímero sólo absorbe en el ultravioleta. Al crearse y poblarse estados intermedios, el polímero comienza a absorber en el visible y aumenta progresivamente la absorción con la oxidación del material, el proceso es reversible. Se puede modular y regular la absorbancia y la transmitancia de luz en cualquier valor intermedio. Una película uniforme, en el estado neutro presenta un color tenue: amarillo-claro (polipirrol), verde tenue (polianilinas), naranja (politiofeno), rojo (poli 3-metil tiofeno). Al poblarse las bandas polarónicas y bipolarónicas a lo largo de la oxidación, aparecen nuevas transiciones electrónicas y nuevas absorciones en niveles menos energéticos.

En la literatura es posible encontrar numerosos estudios sobre el crecimiento electroquímico del Ppy. Su síntesis es relativamente sencilla a partir de la oxidación electroquímica del monómero de pirrol en radicales catiónicos, la cual está acompañada por la inserción de los aniones del electrolito soporte dentro de la matriz polimérica para mantener la neutralidad del polímero de Ppy electrosintetizado, teniendo en general cuatro unidades monoméricas por cada anión (figura 2.3) [48-58].

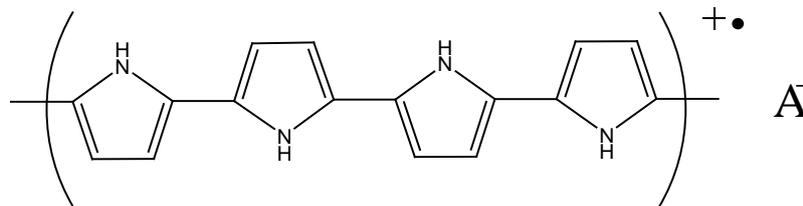


Figura 2.3. Neutralidad del polímero de Ppy electrosintetizado.

La estructura del polímero depende de las condiciones de electrosíntesis: el tipo de solvente, la concentración de los aniones en el electrolito soporte, el pH, el potencial y la densidad de corriente aplicados, la carga del anión dopante, etc. [48, 59,60]. Las características del material dependerán en gran medida de estas condiciones, por ejemplo, los aniones presentes en el electrolito soporte, tienen una influencia decisiva sobre la conductividad eléctrica, así como en algunas características físicas del polímero sintetizado, tal y como lo demostró Salmon et al. [34,61].

Durante la electrosíntesis del polímero de Ppy, los aniones son atrapados electroquímicamente dentro de la matriz polimérica de la película de Ppy durante la oxidación y durante la reducción son liberados. La conductividad, las propiedades de dopado y las propiedades nanoporosas (normalmente cerca de 2-10 nm) hacen que esto haya recibido considerable atención como membranas alternativas para sensores [62].

Dichos aniones son atraídos electrostáticamente y dopan al polímero induciendo con esto la formación de cavidades apropiadas para ellos dentro de la matriz polimérica, restringiendo de esta manera la difusión de otras especies dentro del polímero [32]. Cuando estos polímeros son usados como membranas selectivas para sensor al ión con el que se dopó, la selectividad por este ión aumenta en gran medida [63].

El comportamiento de los aniones en el polímero depende de la estructura del polímero formado, en el solvente utilizado y por supuesto de las propiedades de los aniones [1-4]. Una de las más importantes características de los aniones es su movilidad dentro del polímero. Los parámetros de los aniones, tales como: el tamaño y la carga son las propiedades principales que determinan la interacción de los aniones con la cadena del polímero. El grado de solvatación de los aniones influye en la movilidad de los iones [42], en general la movilidad de los aniones dentro de la matriz polimérica del Ppy depende del tamaño de los aniones: aniones pequeños tienen buena movilidad, aniones medianos tienen baja o mala movilidad; mientras que en los polianiones grandes la movilidad es muy baja, casi nula [64,65].

La diferencia en la movilidad de los aniones dentro de la matriz polimérica se puede relacionar con su diferente fuerza de interacción con la cadena del polímero conductor. Dicha interacción es más fuerte cuando se trata de iones con radios pequeños y carga grande [42]. Se ha establecido que este comportamiento es dependiente de muchos factores, tales como: las condiciones de síntesis del polímero, el solvente usado, la carga del anión dopante, etc. [38, 66,67].

2.1.2.1. Mecanismo de polimerización del pirrol

El mecanismo descrito por Díaz y colaboradores [12,68,69] es el que comúnmente se reporta en la literatura. Waltman y Bargon [70-71] confirmaron

este mecanismo por estudios teóricos basados en la correlación que hay entre la reactividad y la densidad del electrón unipar del radical catiónico.

El mecanismo propuesto por Díaz et al., puede describirse de acuerdo a los siguientes pasos:

Paso 1. Este paso implica la oxidación del monómero R en la superficie del electrodo hasta la forma del radical catiónico $R^{(+)\bullet}$ (1), como se muestra en la figura 2.4.

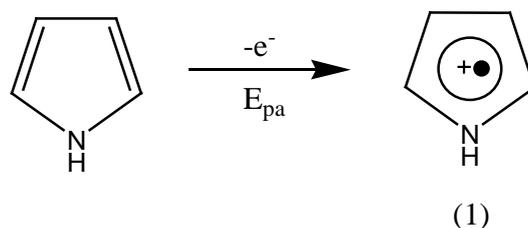


Figura 2.4. Oxidación del monómero R

Las formas de resonancia de este catión se representan en la figura 2.5.

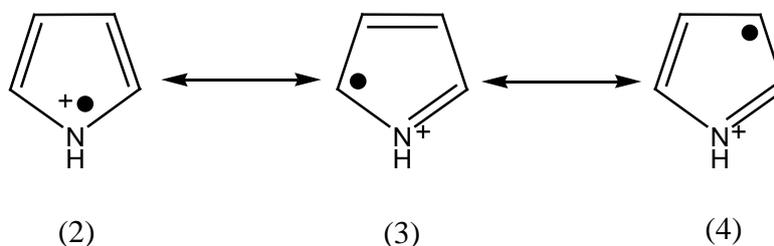


Figura 2.5. Formas de resonancia del radical catiónico.

La reacción de transferencia del electrón es más rápida que la difusión de R en la solución de la superficie del electrodo, como resultado del potencial aplicado las moléculas monoméricas cercanas al electrodo se encuentran en su estado oxidado $R^{(+)\bullet}$, esto resulta en una elevada concentración de $R^{(+)\bullet}$ mantenida por la difusión continua de R alrededor del electrodo.

Paso 2. El radical catiónico $R^{(+)\bullet}$ tiene una gran densidad electrónica en la posición α vía la forma resonante (3). El acoplamiento entre dos radicales resulta en la formación de un enlace entre sus posiciones α y la formación del dicatión dihidrómero (5) (figura 2.6).

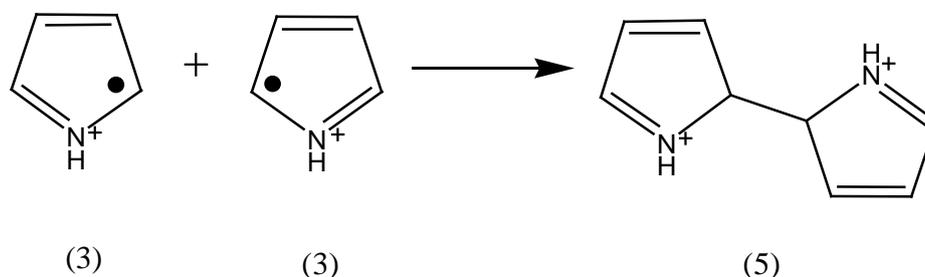


Figura 2.6. Acoplamiento entre dos radicales catiónicos de Py.

Paso 3. La pérdida de 2 protones forma el dímero aromático (6) (paso de estabilización) mostrado en la figura 2.7.

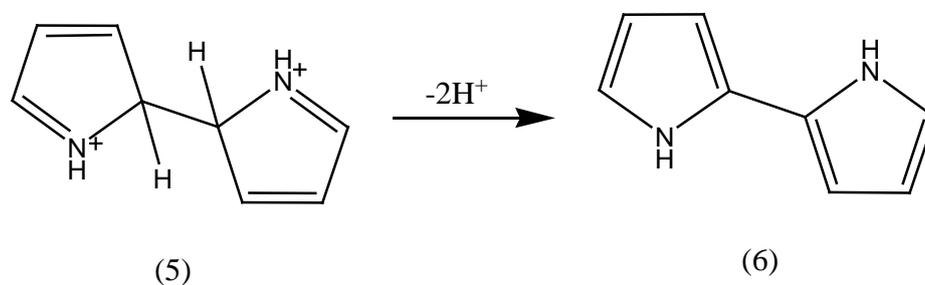


Figura 2.7. Etapa de estabilización del dímero aromático de Py

Paso 4. La reacción de polimerización continúa con la oxidación del dímero (6) (figura 2.8) hasta el radical catiónico (7), donde el electrón desapareado está deslocalizado sobre los dos anillos; el potencial de oxidación de (6) es más bajo que el potencial de oxidación del monómero. Otra consecuencia de esta estabilización es que el radical catiónico del dímero empieza a ser menos reactivo que el monómero. La posición 5-5' es el área más reactiva y la forma resonante (9) es la que más predomina con respecto a las otras formas.

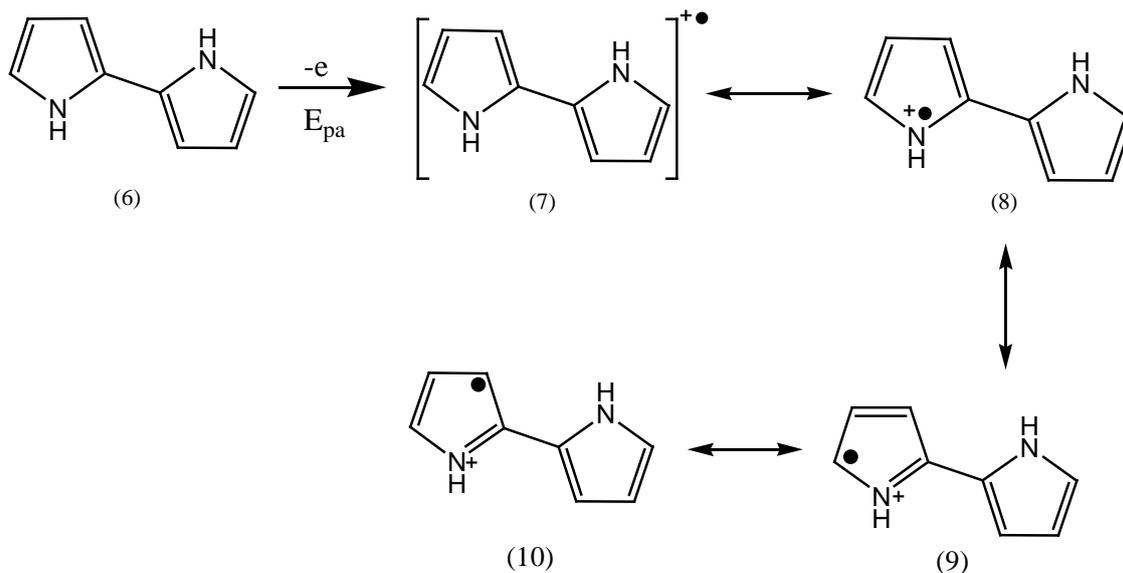


Figura 2.8. Formación del radical catiónico en el dímero.

Paso 5. La forma de resonancia (9) reacciona en la posición 5 o 5' con un radical catiónico del monómero (3) a la forma dicatiónica trimérica (11) que al desprotonarse forma el trímero neutro (12), como se muestra en la figura 2.9.

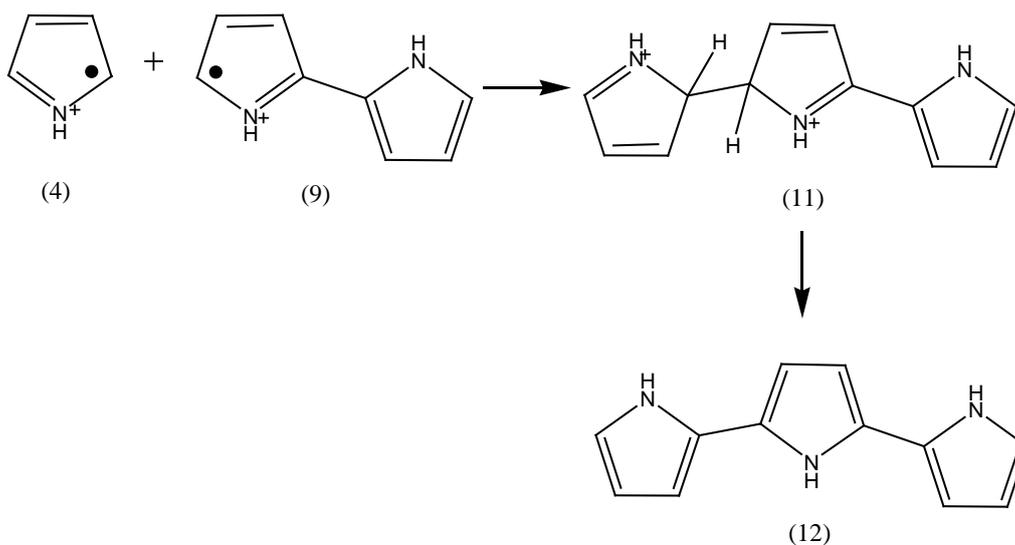


Figura 2.9. Formación del trímero

Paso 6. La electro – oxidación de (12) da el radical catiónico (13) (figura 2.10)

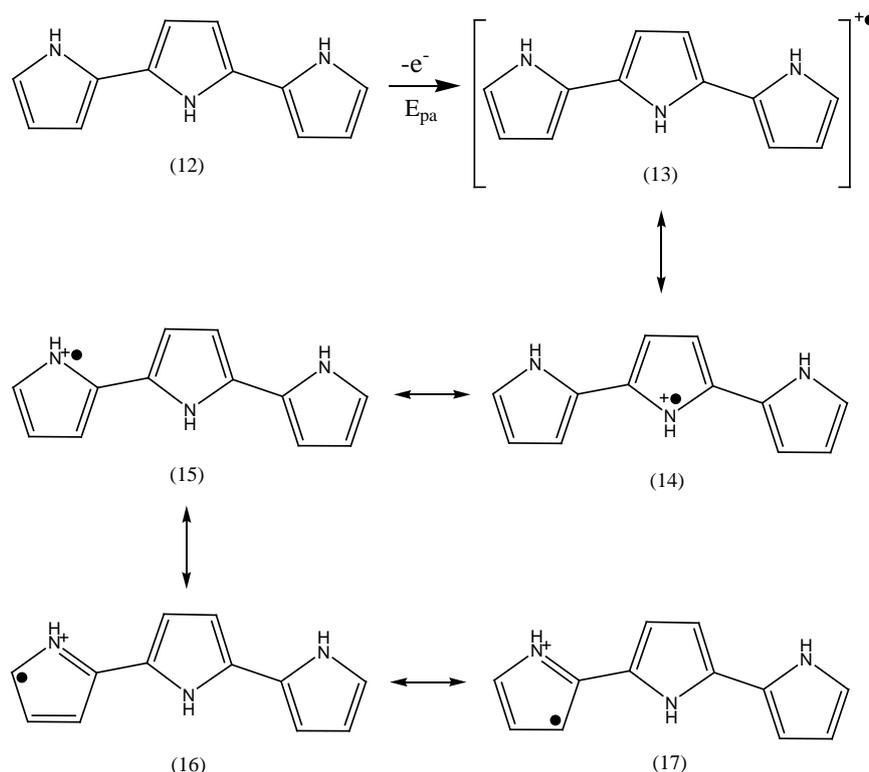


Figura 2.10. Formas resonantes del trímero polimérico.

Las posiciones 5 – 5' (posición α) y 3 – 3' (posición β) del trímero, son posiciones que pueden sufrir una reacción de acoplamiento con el oligómero formado, incluso si las posiciones β son impedidas estéricamente. El acoplamiento α - es el que predomina.

Paso 7. La propagación continúa vía la misma secuencia: oxidación, acoplamiento, desprotonación hasta la obtención del producto polimérico final (figura 2.11).

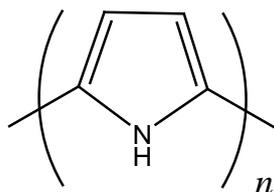


Figura 2.11. Producto polimérico final

Paso 8. La electropolimerización no forma el Ppy conductor neutro, pero este es oxidado a su forma conductora (dopado). La cadena del polímero final lleva una carga positiva por cada 3 o 4 unidades de pirrol, la cual es balanceada por un anión. La estructura del polímero dopado es presentada en la figura 2.12, donde A^- es el anión del electrolito soporte.

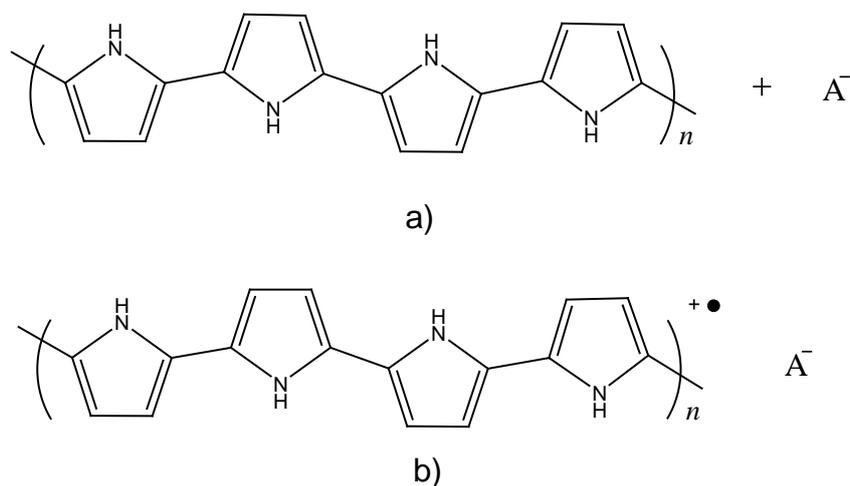


Figura 2.12. Estructura del polímero de Ppy dopado a) Estado neutro, b) Estado oxidado.

Las películas obtenidas consisten de un 65% del polímero y un 35 % del anión (% en peso). La reacción de polimerización global puede ser resumida por la ecuación presentada en la figura 2.13.

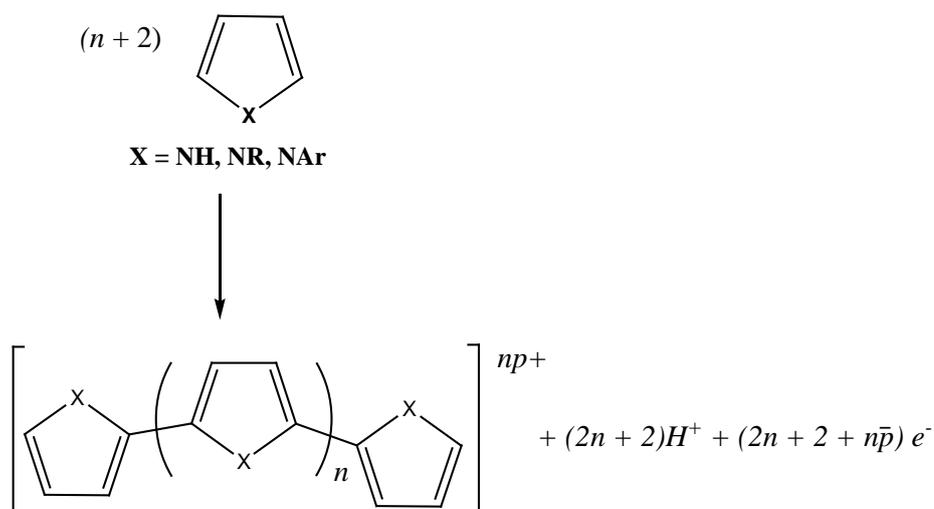


Figura 2.13. Reacción de polimerización global.

2.2 Aplicaciones de los polímeros conductores

En la actualidad ha habido muchos avances en la aplicación de los polímeros conductores, también es cierto que esta tendencia continúa en investigación para encontrar mejores propiedades. Como ya se ha mencionado una de las propiedades más interesantes de los polímeros conductores es su buena conductividad, la cual puede cambiar a través de una simple oxidación o una reducción.

Estos materiales se han aplicado y hasta la fecha se siguen aplicando en muchos desarrollos tecnológicos. Algunas de las aplicaciones de los polímeros conductores son:

- La oxidación o reducción de los polímeros conductores supone el almacenamiento de cargas positivas o negativas a lo largo de la cadena polimérica, hecho que es de interés, debido a que con esto se pueden generar baterías totalmente poliméricas y en estado sólido: ánodo, cátodo y electrolito [16]. La primera batería que se construyó fue con electrodos de plástico conductor [72]. Posteriormente se ha conseguido igualar la conductividad de los polímeros a la del cobre y se fabricó la primera batería recargable de plástico [2].
- Las aplicaciones debidas al electrocromismo, permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color e incrementa su reflectividad [16]. La reducción simultánea del oxidante provoca un cambio similar de incoloro a azul. La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso. Dispositivos electrocrómicos han sido fabricados con polímeros conductores [73-80].

- Se emplean membranas de polipirrol y polianilina como electrodos en cubas electrolíticas de transporte gracias a que la polaridad del polímero puede ser cambiada fácilmente con un pequeño ajuste en el potencial del sistema. Su uso más frecuente es la electrodiálisis en depuradoras de agua [81].
- Gracias a que durante el dopaje se puede decidir si una parte del polímero debe ser inerte electroactivamente se han diseñado recubrimientos para evitar la corrosión en aceros [82-83].
- Otro campo de aplicación es en electroanálisis. En análisis químico son aplicados en la detección de aniones y moléculas en fases líquidas. Lo anterior debido a que los polímeros conductores muestran sensibilidades hacia aniones o cationes y muestran un comportamiento nernstiano en relación al contraión. También los polímeros conductores son utilizados para construir sensores amperométricos donde la detección de la señal aumenta, debido a las propiedades catalíticas del polímero. La aplicación de estos sistemas como electrodos selectivos de iones en potenciometría, son un problema, porque el estado redox y ácido-base o el equilibrio iónico necesitan ser controlados simultáneamente. No obstante, se han desarrollado electrodos selectivos de iones con polímeros conductores [81,84]. El uso de los polímeros conductores en sensores es principalmente como material de reconocimiento (membrana selectiva) para mejorar la sensibilidad, proporcionar selectividad, evitar las interferencias y tener una matriz polimérica de apoyo para sensar moléculas. Se han desarrollado sensores de gas con polímeros conductores, los cuales presentan altas sensibilidades, respuestas en tiempos cortos y cuentan con la ventaja de poder trabajar a temperatura ambiente a diferencia de los sensores disponibles comercialmente basados en óxidos de metales [85- 89].
- Se han fabricado biosensores con polímeros conductores para detectar: glucosa, fructuosa, lactosa, urea, colesterol, ácido ascórbico, peróxidos, formaldehído, fenol, etc. Además, se han fabricado sensores biológicos con

etiquetas de polímeros que se modifican con el tiempo de exposición y la temperatura, los cuales son capaces de detectar determinados aromas, la presencia de pesticidas, de enzimas o de drogas [16].

- El cuerpo humano es otro sistema en el que los polímeros conductores podrían tener un papel importante en el futuro debido a su alta estabilidad y a su carácter inerte, se especula con la posibilidad de su utilización en prótesis neurológicas y musculares [90]. El desarrollo actual de los músculos artificiales permite aplicarlo en microrrobótica, en equipos quirúrgicos manejables al final de una sonda. La última generación de músculos artificiales (tiras de polímero) se asemeja a los naturales en que trabajan a bajo potencial similar al potencial del impulso nervioso; el mismo material es conductor electrónico, iónico y es actor y sensor de las condiciones de trabajo. Para hacer un músculo completo el requerimiento es que las tiras plásticas actúen de manera coordinada [90].
- Los polímeros conductores también pueden ser aplicados en tecnologías thin-film. En este sentido tiene dos campos de aplicación importantes que son protección antiestática e interferencia electromagnética [91,92].
- Los polímeros conductores pueden ser utilizados también como membranas e intercambiadores iónicos, debido a la porosidad que tienen, por lo que han sido utilizados para separar gases o líquidos [92-98].

En general los polímeros conductores presentan algunas semejanzas estructurales, aunque sus propiedades pueden ser muy diferentes, dependiendo del tipo de monómero y el método de síntesis [3].

2.3 Estudio cinético de los polímeros conductores

Lo estudios cinéticos en polímeros conductores se realizan con la finalidad de conocer el tipo de crecimiento, el tipo de nucleación y el proceso por el cual

está regida la electrosíntesis del polímero. Los datos experimentales de los transitorios de densidad de corriente se ajustan de manera estadística a un modelo teórico fisicoquímico, el cual se describe mediante gráficos de $j-t$. Los modelos que se utilicen para dicho ajuste no son solamente una descripción matemática de los transitorios de densidad de corriente, sino que cada parámetro involucrado tiene un significado físico, que nos proporciona información directa de: la cinética de nucleación y crecimiento de depósitos en dos o tres dimensiones, la morfología y la superposición de centros de crecimiento sobre algún substrato [99]. El conocer esta información ayuda a caracterizar las variables propias de la electrosíntesis de cierto material de interés, que a su vez tienen una influencia directa en las propiedades y características finales de dicho material.

El proceso de formación de una nueva fase en sistemas electroquímicos es inducido gracias a una perturbación provocada por cambios en el potencial eléctrico en una celda faradámica, que implica aplicar un potencial eléctrico externo a un electrodo. La formación de dicha fase requiere de un proceso inicial de nucleación, el cual ocurre bajo diferentes condiciones de electrosíntesis y es debida generalmente al sobrepotencial o a la densidad de corriente impuesta [100-101]. Algunos ejemplos de procesos electroquímicos que involucran la formación de una nueva fase son: electrodepósitos de metales, formación anódica de películas superficiales, adsorción de micelas y la formación de polímeros conductores [102-105].

Considerando algunos factores tales como: la naturaleza y la textura superficial del substrato, la etapa limitante del proceso total, la geometría de los núcleos formados, la posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente formando una película superficial, y el tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase, se han desarrollado modelos teóricos que pueden establecer la cinética de formación de agregados de la nueva fase de crecimiento (nucleación) y el tipo de crecimiento (dimensión) producido durante la electropolimerización [106,107].

La forma de los centros de crecimiento determina la forma de los transitorios obtenidos a partir de un potencial aplicado. Si el crecimiento de los núcleos está confinado solamente en el plano $x - y$ de la superficie del electrodo, entonces el proceso de nucleación y crecimiento será en dos dimensiones (2D). Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesferas o conos, el proceso se designa como nucleación y crecimiento en tres dimensiones (3D) [107].

El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesta por Erdy – Gruz y Volmer. Si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento; el proceso de nucleación se llama instantáneo y si estos son formados como una función del tiempo, la nucleación se denomina progresiva [100,107].

En la literatura se encuentra poca información sobre parámetros cinéticos para polímeros conductores; algunos autores reportan coeficientes de difusión para el pirrol en solución acuosa de $1.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [108], mientras que para algunas películas de Ppy dopadas han reportado coeficientes de difusión entre 1.0×10^{-6} y $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [109]. También se ha reportado que el valor del coeficiente de difusión está íntimamente relacionado con la naturaleza del ion que se use como dopante [109].

2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se basa en la aplicación de un voltaje AC o una corriente sinusoidal con bajas amplitudes sobre un intervalo de frecuencias, la corriente o el voltaje responden al sistema con la misma frecuencia e intensidad pero con un cierto ángulo de desfase (ϕ) [110-111]. La figura 2.14 muestra este comportamiento, este potencial sinusoidal puede ser expresado en función del tiempo (ecuación 2.1), donde $E(t)$, E_0 y ω son el potencial al tiempo t , la amplitud de la señal y la frecuencia angular, respectivamente. La corriente de respuesta es representada por ecuación 2.2. La relación entre estas expresiones permite el cálculo de la

impedancia del sistema. La impedancia (Z) se define como la relación del voltaje aplicado dividido por la corriente I y representa una oposición al flujo de electrones o de la corriente en un circuito AC debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores (ecuación 2.3).

$$E(t) = E_o \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

$$I(t) = I_o \cos(\omega t + \phi) \quad (2.2)$$

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t + \phi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \phi)} \quad (2.3)$$

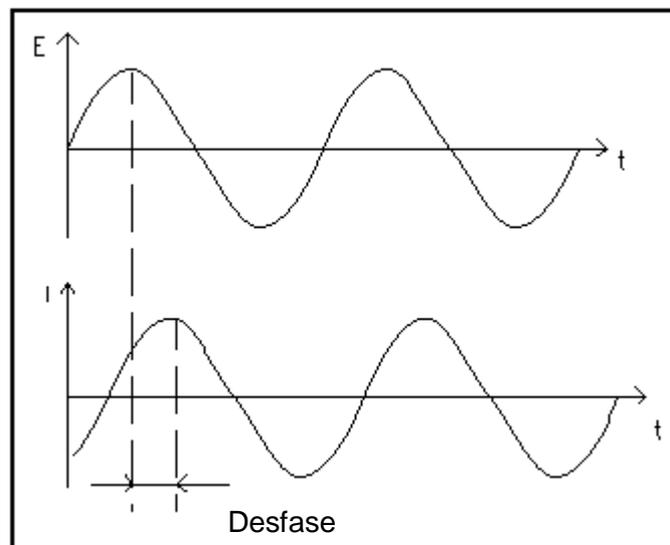


Figura 2.14. Respuesta sinusoidal de un voltaje AC aplicado y una corriente resultante.

La impedancia puede ser expresada como un número complejo donde la resistencia es la componente real y la reactancia capacitiva es la componente imaginaria. Esto se expresa de la manera siguiente (ecuación 2.4):

$$Z(j\omega) = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (2.4)$$

y su magnitud absoluta es (ecuación 2.5):

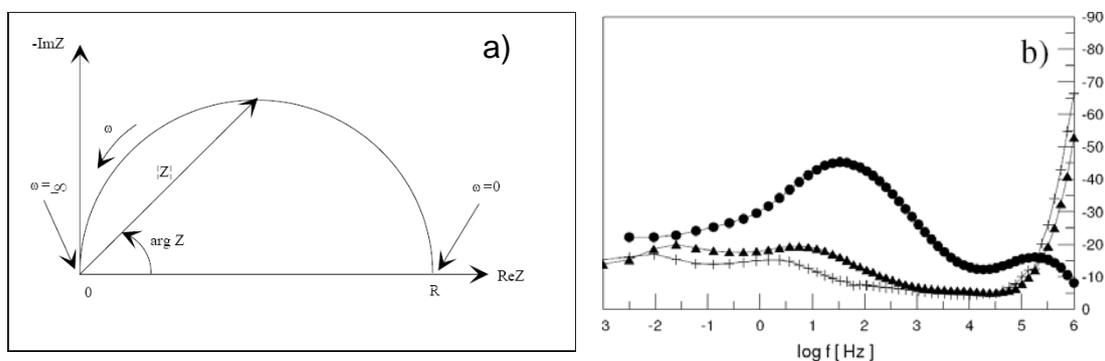
$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (2.5)$$

y su ángulo de fase está definido como sigue:

$$\tan \theta = \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \quad (2.6)$$

Mediante esta técnica EIS ha sido posible el estudio del comportamiento corrosivo de sistemas tales como materiales recubiertos con polímeros y anodizados en aleaciones de aluminio [112], también se ha utilizado esta técnica en el estudio de la eficiencia de inhibición de aceros en medio ácido utilizando moléculas orgánicas [113]; sin embargo existen pocos estudios reportados donde se aplique esta técnica a polímeros conductores [114].

Los resultados experimentales de impedancia son representados generalmente en diagramas complejos ($-Z_{imag}$ vs Z_{real} , diagrama de Nyquist) o en términos del $\log |Z|$ vs $\log \omega$ y el ángulo de fase ϕ vs $\log f$ que son conocidos como diagramas de Bode; otra posibilidad es graficar la parte imaginaria de la impedancia ($-Z_{imag}$) contra el logaritmo de la frecuencia ($\log f$) como se muestra en la figura 2.15.



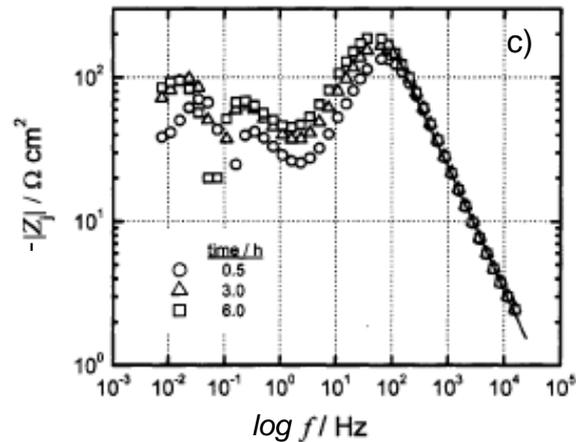


Figura 2.15. Representación gráfica de los resultados de impedancia (EIS) en la forma a) Compleja (Nyquist), b) Bode y c) $-Z_{imag}$ vs $\log f$.

El circuito equivalente de Randles mostrado en la figura 2.16(a), reproduce bastante bien la respuesta de un simple proceso de transferencia de carga con difusión de los productos o reactantes o ambos a través de la interfase de la doble capa eléctrica, donde R_{ct} representa la resistencia a la transferencia de carga que es inversamente proporcional a la densidad de corriente (i_{corr}) conectada en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}), R_s es la resistencia de la solución, la cual contiene todas las resistencias óhmicas del sistema (resistencia del electrolito, resistencia de la superficie, resistencia de las conexiones, etc.) y W es la impedancia de Warburg (ecuación 2.7), que está relacionada con la difusión de los iones presentes en el sistema, siendo σ el coeficiente de Warburg.

En un diagrama complejo, como el de la figura 2.16 (b), W se traduce en una recta pues a frecuencias altas el término $\omega^{-1/2}$ se hace despreciable en la ecuación 2.7. El circuito de la figura 2.16 (a) reproduce un diagrama de impedancia típico de control por difusión como el que se muestra en la figura 2.16(b). El cual es una combinación de un semicírculo y una recta de 45°, es decir, de procesos puros de transferencia de carga y de difusión.

$$[W = \sigma \omega^{-1/2} (1-j)] \quad (2.7)$$

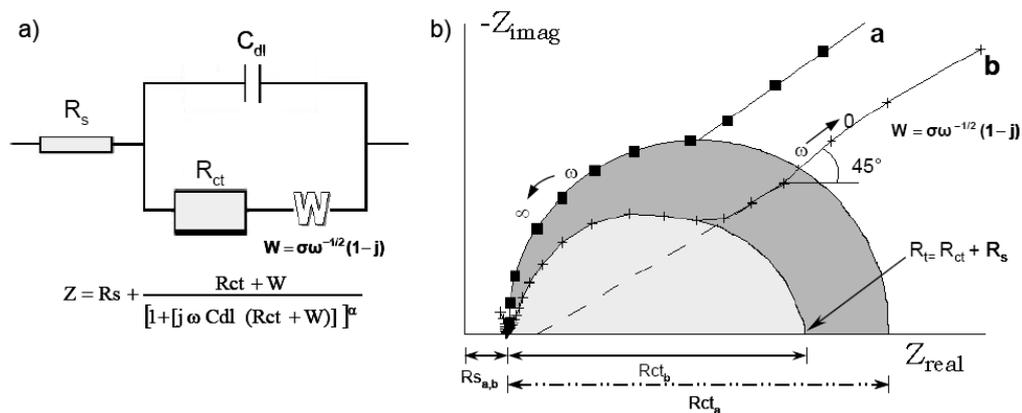


Figura 2.16. Circuito equivalente de Randles (a) y su respuesta en el plano complejo (b) para un simple proceso de corrosión controlado por transferencia de carga o difusión.

La difusión electroquímica crea una impedancia conocida como impedancia Warburg. Esta impedancia depende de la frecuencia y del potencial de perturbación. A baja frecuencia la impedancia Warburg es grande, pues los reactantes pueden desplazarse lejos, incrementando la impedancia [111]. La ecuación 2.8 representa la impedancia Warburg infinita, donde $1 / Y_0$ es la impedancia cuando $w = 1 \text{ rad/s} \sim 0.16 \text{ Hz}$. La impedancia Warburg infinita, es sólo válida cuando la capa de difusión es de espesor infinito; como este no es siempre el caso, esto es, si la capa de difusión está limitada la impedancia a bajas frecuencias no obedece la ecuación anterior, y suelen utilizarse el Warburg finito y el Warburg poroso. El elemento Warburg finito (ecuación 2.9) describe un proceso a través de un medio donde una de las fronteras obstruye las especies en difusión. El elemento Warburg poroso (ecuación 2.10) describe la difusión en un medio donde una de sus fronteras impone un valor fijo de concentración a las especies en difusión [115].

$$Z = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \quad (2.8)$$

$$Z_o = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \coth(B \sqrt{j\omega}) \quad (2.9)$$

$$Z_T = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \tanh(B \sqrt{j\omega}) \quad (2.10)$$

El elemento de fase constante (CPE), es un elemento que surgió como respuesta a la desviación respecto del comportamiento capacitivo ideal, de los sistemas reales. Esta expresión matemática, se muestra en la ecuación 2.11, y se observa que el condensador es un elemento de fase constante cuando $n = 1$ al igual que el Warburg infinito cuando $n = \frac{1}{2}$. Para la mayoría de metales reales y electrodos sólidos se tiene $0.9 < n < 1$, y el CPE asemeja a un condensador, aunque el ángulo de desfase es algo menor que -90° a todas las frecuencias, y C_0 es la capacitancia cuando $\omega = 1 \text{ rad/s}$, sólo en este rango de valores de [116]. Existen varias explicaciones físicas para este comportamiento del elemento CPE, la principal es que el CPE compensa la rugosidad del electrodo, que modifica la distribución de carga de la doble capa y por tanto su impedancia [117]. Se han propuesto varias teorías de la doble capa, aunque ninguna ha sido universalmente aceptada [118]. Actualmente se trata al exponente como una constante empírica sin hacer énfasis en la base física [111].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_0(j\omega)^n} \quad (2.11)$$

Los recubrimientos resistentes a la corrosión formados por anodizado, aplicación de un polímero, pinturas orgánicas o por inmersión en soluciones que contienen inhibidores (Ce^{3+} , Mo^{6+} ó Ni^{2+}), son modelados por diferentes circuitos eléctricos de acuerdo a sus propiedades físicas, químicas o a su degradación durante la exposición en un ambiente corrosivo. Por ejemplo, el modelo para evaluar películas anódicas se basa en un circuito eléctrico equivalente (EEC) propuesto por Mansfeld y Greene [119-121], el cual se muestra en la figura 2.17. Este circuito está compuesto por la combinación de elementos RC en paralelo de la película superficial porosa (C_{po} y R_{po}) y de una película delgada interna (R_{bi} y C_{bi}). R_{po} representa la resistencia de los poros sellados de la película externa.

Este modelo provee una buena correlación del espectro de impedancia en las regiones dominadas por C_{po} (alta frecuencia) y C_{bl} (baja frecuencia), sin embargo algunos resultados menos satisfactorios son obtenidos en la región de frecuencias intermedias el cual es dominado por R_{po} . En este intervalo la impedancia muestra una dependencia de la frecuencia debido a las características de los poros, tales como la variación de las propiedades del producto del sellado, tamaño y forma de los poros sellados que resultan en un diagrama de impedancia complejo. Por lo tanto R_{po} es reemplazado por un elemento de transmisión lineal (ecuación 2.12), donde $\omega = \pi f$, frecuencia de la señal aplicada AC en rad/seg, para obtener una mejor correlación de los datos experimentales [119,122]. Este modelo en conjunto con el programa ANODAL [123] permite una buena correlación de los datos experimentales con los ajustados del diagrama de impedancia en las regiones dominadas por C_{po} y C_{bl} .

$$|Z_{po}| = k(j\omega)^{-n} (\omega = \pi f) \quad (2.12)$$

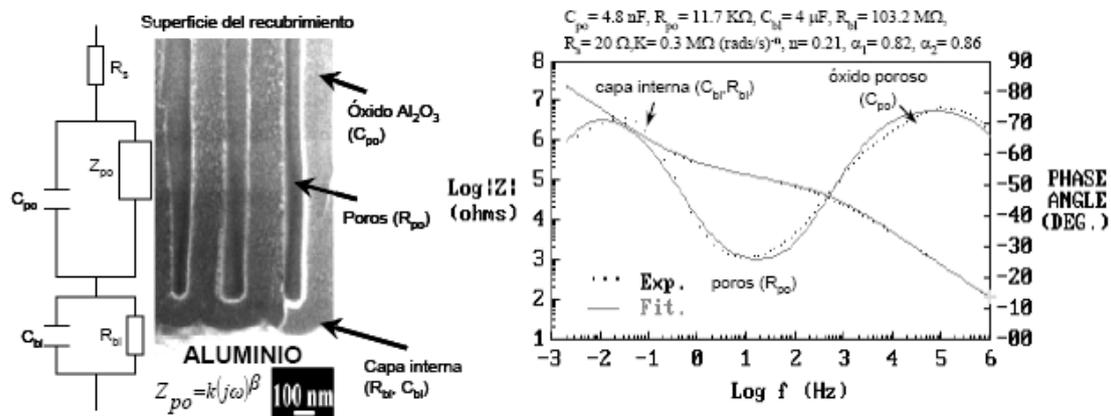


Figura 2.17. Circuito equivalente (EEC) propuesto por Mansfeld y Greene [89,92] para interpretar el comportamiento de los materiales de aluminio pasivados con películas anódicas.

Cuando se tiene una pintura o un polímero expuesto a un ambiente corrosivo la mayoría de los investigadores concuerdan con la aplicación de un circuito equivalente como el de la figura 2.18. [110].

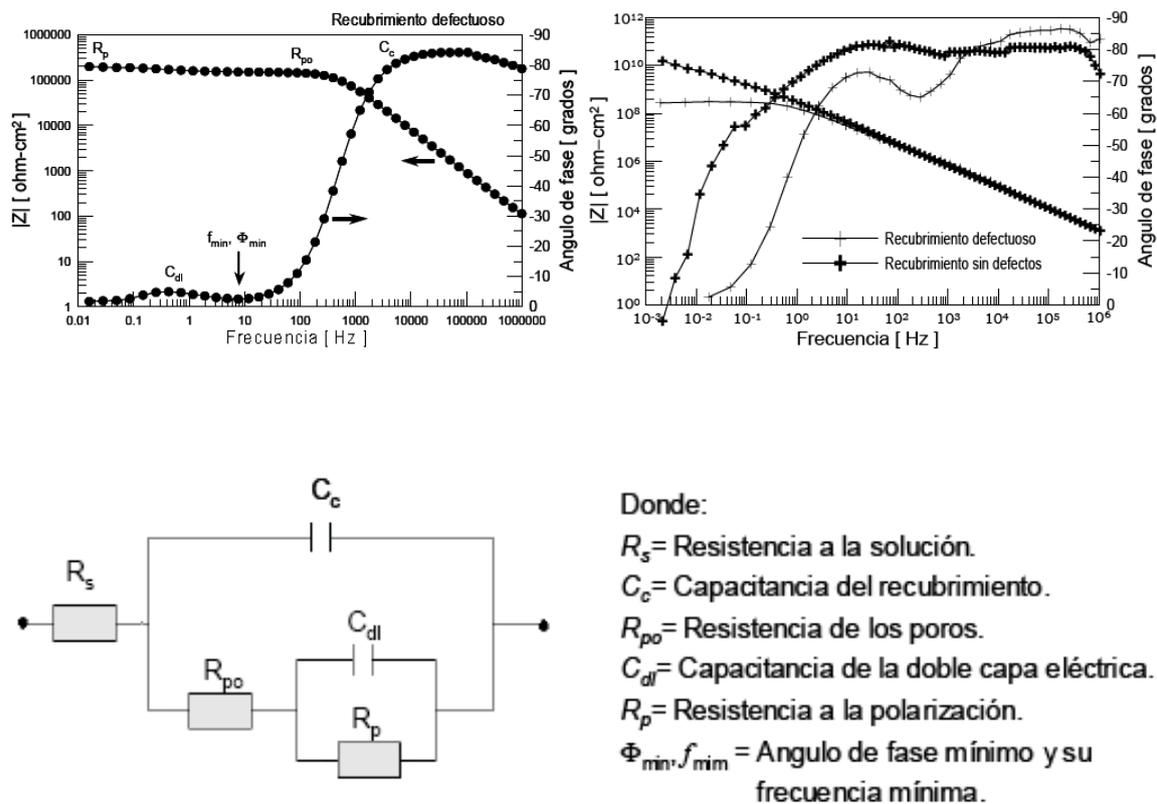


Figura 2.18. Diagrama típico de EIS y su respectivo circuito equivalente (EEC) para un polímero.

Los cambios en la capacitancia C_c con respecto al tiempo de inmersión indican un mecanismo de adsorción de las moléculas de agua en el recubrimiento, R_{po} “resistencia de los poros” da información concerniente a la degradación de las propiedades protectoras del recubrimiento. Para el caso de una película homogénea sin defectos, R_{po} es aproximadamente de $10^8 \Omega\text{-cm}^2$ y el espectro de impedancia muestra una constante de tiempo en todo el intervalo de frecuencia. Pero la presencia de defectos deterioran las propiedades protectoras del recubrimiento y los diagramas de impedancia presentan dos constantes de tiempo con un mínimo en el ángulo de fase (Φ_{min}) a frecuencias intermedias que indican la degradación del recubrimiento en función del tiempo de inmersión ($R_{po} < 10^3 \Omega\text{-cm}^2$). También se observa en estos diagramas que una segunda constante (C_{dl}) es más evidente conforme avanza el tiempo y la R_p disminuye a medida que incrementa el área corroída, A_{corr} [110,124].

3. Objetivos

3.1 Objetivos generales

- Caracterizar mediante técnicas electroanalíticas la síntesis de películas de polipirrol (Ppy) dopadas con iones sulfato y dopadas con iones nitrito sobre electrodos composite grafito-resina epóxica.
- Establecer relaciones entre las características morfológicas de las películas de Ppy y su respuesta potenciométrica a los iones dopantes.
- Evaluar la utilidad de las películas de Ppy como membranas selectivas para cuantificar iones sulfato y nitrito.

3.2 Objetivos específicos

- Establecer las características redox del sistema químico usado para la síntesis de las películas de Ppy.
- Sintetizar a potencial impuesto y a potencial variable diversas películas de Ppy con base en la optimización realizada con el método Box-Behnken para maximizar la sensibilidad potenciométrica de los materiales hacia los iones sulfato o nitrito.
- Estudiar la cinética de electrosíntesis de las películas de polipirrol obtenidas mediante el análisis de transitorios de densidad de corriente y su ajuste no lineal a modelos teóricos de crecimiento.
- Caracterizar la morfología de las películas de Ppy mediante estudios de SEM.

- Relacionar las características cinéticas y morfológicas de las películas de Ppy con sus correspondientes respuestas potenciométricas.
- Obtener los parámetros analíticos de las películas de Ppy optimizadas y evaluar su posible aplicación como membranas selectivas a sulfatos o nitritos.

4. Estudio de las películas de Ppy dopadas con iones SO_4^{2-} (Ppy- SO_4^{2-})

4.1 Introducción

Entre la gran variedad de aniones que se han usado para dopar las películas de Ppy destaca el ion sulfato, dadas las características electroquímicas y potenciométricas que han presentado estas películas y que difieren significativamente de otras dopadas con otros aniones. Considerando lo anterior, el potencial de aplicaciones para estas películas se amplía considerablemente. Se ha demostrado en particular que los iones sulfato (SO_4^{2-}) presentan baja movilidad dentro de la matriz polimérica del Ppy, debido a su tamaño y a su doble carga. Esto último hace que se forme un enlace iónico fuerte entre los iones presentes en la solución y la carga positiva de la cadena polimérica, provocando así que el intercambio de los aniones entre el polímero y la solución sea impedido [38,66].

En el caso particular del sulfato, éste interactúa con dos cargas positivas de la matriz del polímero [38], de esta forma se sabe que el nivel de dopaje se lleva a cabo satisfactoriamente. También se ha reportado que cuando el Ppy es dopado con aniones de baja movilidad como el sulfato, existe cierta respuesta hacia el catión [67].

4.2 Metodología experimental

4.2.1 Reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo fueron grado analítico. Se utilizó Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , K_2SO_4 (Aldrich) y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Fluka) como electrolito soporte, NaCl , NaI , NaNO_3 , NaH_2PO_4 , KBr , KHCO_3 , NaF , NaCH_3O , NaSCN , Na_2HPO_4 (Aldrich) para el estudio de iones interferentes, Pirrol (Py) (Aldrich) purificado por destilación en atmósfera de N_2 puro, polvo de grafito 99.999% grado monocristalino, resina Araldit y catalizador HY. Para la preparación de soluciones se utilizó agua desionizada obtenida de un sistema Milli Q (millipore) con resistividad $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ y para burbujear las soluciones de Py con SO_4^{2-} se

uso gas de N_2 puro, esto para desplazar al O_2 que se encuentre presente y para que no aparezca en el voltamperograma la onda referida al O_2 [125]. Los estándares que se utilizaron para hacer las curvas de calibración fueron preparados con diferentes concentraciones de SO_4^{2-} desde 10^{-5} a 10^{-1} M.

4.2.2 Instrumentación

Se utilizó una celda de tres electrodos: como contraelectrodo alambre de Pt, como referencia un electrodo de doble camisa Ag/AgCl (900200 Orion), (todas las mediciones fueron referidas a éste), y como electrodo de trabajo un electrodo composite miniaturizado con relación 60:40 grafito – resina epóxica, de geometría cilíndrica. Las películas de polipirrol (Ppy) fueron electrosintetizadas por voltamperometría cíclica (VC) y por cronamperometría utilizando un sistema electroquímico (Ecochemie) PGSTAT 30 AUTOLAB. Para las curvas de calibración se utilizó un potenciómetro Mettler Toledo Sevenmulti. En los ajustes teóricos de los transitorios de densidad de corriente se utilizó el programa OriginLab versión 6.1. Las imágenes SEM fueron tomadas en un microscopio Electron Probe Microanalyzer (EPMA) con 3 WDS/EDS combinado JXA-8200 (JEOL). El estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se realizó en un equipo electroquímico IM6-Zahner.

4.2.3 Construcción del electrodo composite (grafito - resina epóxica) miniaturizado de geometría cilíndrica.

Para la preparación del electrodo composite miniaturizado de geometría cilíndrica se utiliza un contacto eléctrico, un tubo de PVC de 0.5 cm de diámetro y se prepara una pasta composite a partir de polvo de grafito mezclado con resina epóxica Araldit y catalizador HY (relación 1:0.4) en proporción 60:40, el mezclado de la pasta se lleva a cabo durante 30 minutos con el fin de obtener una mezcla homogénea; la pasta antes mencionada se coloca dentro del tubo de PVC, de tal manera que haya contacto entre la pasta obtenida y el contacto eléctrico para obtener un electrodo como el que se muestra en la figura 4.1. El endurecimiento del composite se obtuvo durante un periodo de 12 horas a

temperatura constante de 60 °C. Posteriormente la superficie expuesta del electrodo composite fue pulida con lija del número 1500 antes del crecimiento electroquímico de la película de Ppy.



Figura 4.1. Construcción del electrodo composite (grafito-resina epóxica) miniaturizado de geometría cilíndrica.

4.2.4 Síntesis electroquímica de las películas de Ppy- SO_4^{2-}

Para la electrosíntesis de las películas de Ppy- SO_4^{2-} , se prepararon soluciones acuosas de diferentes concentraciones de Na_2SO_4 mezcladas con monómero de pirrol (Py) también a diferentes concentraciones y se burbujearon con gas de N_2 al 99.9% de pureza 25 ml de la solución durante 25 minutos antes de la electrosíntesis. El crecimiento de las películas de Ppy- SO_4^{2-} se realizó electroquímicamente sobre la superficie expuesta del electrodo grafito - resina epóxica, variando potencial y tiempo aplicado.

4.2.4.1 Síntesis potenciodinámica

Para la electrosíntesis potenciodinámica de las películas de Ppy se utilizó una celda de tres electrodos como se describe en la sección 4.2.2. El crecimiento se realizó mediante voltamperometría cíclica aplicando una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV a partir del potencial de corriente nula, con 40 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s en sentido anódico.

4.2.4.2 Síntesis potencioestática

Para la electrosíntesis potencioestática de las películas de Ppy se utilizó una celda de tres electrodos como se describe en la sección 4.2.2. El crecimiento se realizó mediante cronamperometría aplicando potenciales en un intervalo de 520 a 1200 mV y tiempos de 4 a 15 min.

4.2.5 Análisis electroquímico del ion SO_4^{2-}

Para este análisis se preparó una solución acuosa de Na_2SO_4 0.1 M y se burbujó con gas de N_2 puro durante 25 minutos. Se realizó un estudio potenciodinámico (voltamperometría cíclica) en sentido anódico aplicando un potencial de barrido de -1200 a 1200 mV, utilizando para ello una celda de tres electrodos como la que se menciona en la sección 4.2.2.

4.2.6 Estudio electroquímico de las películas Ppy- SO_4^{2-}

En este estudio se preparó una solución de Na_2SO_4 0.1M con el monómero de Pirrol 0.1 M. El crecimiento de la película se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica utilizando una celda de tres electrodos como la que se indica en la sección 4.2.2, aplicando un potencial de barrido de -1200 a 1200 mV iniciando del potencial de corriente nula en sentido anódico, con 10 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s.

4.2.7 Optimización de los parámetros de electrosíntesis de la película Ppy- SO_4^{2-}

La optimización se realiza tanto para el crecimiento potenciodinámico como para el crecimiento potencioestático de la película de Ppy- SO_4^{2-} . Durante la optimización de la película que proporcione la mejor difusión dentro de la película (mejor sensibilidad potenciométrica) hacia el ion SO_4^{2-} , se utiliza el método Box-Behnken, a través del cual se optimizan diversos parámetros de los cuales depende la manera en que se sintetiza el polímero de Ppy. Para la síntesis potenciodinámica los parámetros a optimizar son: concentración de pirrol [Py], concentración de sulfato [SO_4^{2-}] potencial de oxidación, E (+), potencial de reducción, E (-), número de ciclos y velocidad de barrido; en la síntesis potencioestática se optimizan parámetros tales como: potencial (E), tiempo (t), concentración de pirrol [Py] y concentración de sulfato [SO_4^{2-}].

Las fronteras que se consideran para controlar los parámetros de crecimiento potenciodinámico se muestran en la tabla 4.1, mientras que en la tabla 4.2 se muestran los parámetros de crecimiento potencioestático, estos valores frontera se basan en resultados observados en los experimentos que se describen a continuación:

- Para establecer el potencial E (V), se crece una película de manera potenciodinámica (usando voltamperometría cíclica) en una solución de Na_2SO_4 0.1 M y Py 0.1M en agua desionizada, aplicando un potencial de barrido de -1200 a 1200 mV, partiendo del potencial de corriente nula en dirección anódica, con 10 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s. Del análisis del voltamperograma y de observaciones físicas de la película se decide el intervalo de potenciales a probar.

En el caso del crecimiento potencioestático cuando se aplican potenciales por arriba de 520 mV se observa un adecuado crecimiento de la película, ya que a simple vista se observa que la superficie del electrodo es cubierta por completo.

Tabla 4.1. Fronteras de los parámetros de crecimiento potenciodinámico utilizadas en el método Box-Behnken.

Parámetro	Bajo	Alto
E (+) / V	0.80	1.2
E (-) / V	-0.80	-1.2
$[\text{SO}_4^{2-}]$ / M	0.005	0.7
[Py] / M	0.05	0.4
No. ciclos	6	30
Vel. barrido / Vs^{-1}	0.01	0.2

Tabla 4.2. Fronteras de los parámetros de crecimiento potencioestático utilizadas en el método Box-Behnken.

Parámetro	Bajo	Alto
E / V	0.52	1.2
$[\text{SO}_4^{2-}]$ / M	0.005	0.7
[Py] / M	0.05	0.4
t / min	4.0	15

- En el caso de la concentración de sulfatos $[\text{SO}_4^{2-}]$ (M), con algunos experimentos se observó que usando concentraciones menores a 5×10^{-3} M el crecimiento de la película no se favorece, mientras que usando concentraciones mayores a 0.7 M la sal sódica no se disuelve por completo, por lo que se establece un intervalo de trabajo entre 5×10^{-3} y 0.7 M.

- Las mismas consideraciones para establecer el intervalo de la concentración de sulfatos son las que se aplican para establecer el intervalo de concentración de pirrol [Py] (M), que resulta entre 0.05 y 0.4 M.

- Para establecer el número de ciclos durante el crecimiento de la película con algunos experimentos se observó que con un número de ciclos menores a 6 el crecimiento de la película no se favorece, mientras que con un número de ciclos mayores a 30 se observa que la densidad de corriente se va perdiendo, por lo que se establece un intervalo de trabajo entre 6 y 30 ciclos.

- En el caso de la velocidad de barrido se establece un intervalo de trabajo entre 0.01 y 0.2 Vs^{-1} , debido a que si se utilizan velocidades por debajo de 0.01 Vs^{-1} , aunque el crecimiento de la película es favorable este requiere tiempos muy prolongados, mientras que con velocidades por arriba de 0.2 Vs^{-1} , el barrido es muy rápido y no favorece el crecimiento de la película.

- En el caso del intervalo del tiempo t (min), se observa que con tiempos menores a cuatro minutos no se lleva a cabo el crecimiento de la película, y cuando utilizamos tiempos mayores a 15 minutos el crecimiento se logra, pero con el inconveniente de presentar tiempos de estabilización muy largos al momento de evaluar la respuesta potenciométrica. Esto último se atribuye a que el espesor de la película polimérica obtenida es mayor y no permite que se establezca rápidamente el equilibrio durante la difusión de los iones dentro de la misma. Dado lo anterior se establece que el intervalo tiempo adecuado se encuentra entre 4 y 15 minutos.

4.2.8 Influencia de la naturaleza del catión de las sales de sulfato utilizadas durante el crecimiento de las películas Ppy- SO_4^{2-}

Para el crecimiento de las películas de Ppy- SO_4^{2-} se sigue la misma metodología aplicada en la sección 4.2.4 y en la sección 4.2.4.2 para cada una de las siguientes sales de sulfato: Li_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y K_2SO_4 . En el estudio de cada sal de sulfato, se consideran las sensibilidades catiónicas como una respuesta al contraíón de la sal utilizada.

4.2.9 Estudio cinético de las películas Ppy- SO_4^{2-}

Se obtuvieron los transitorios para las películas que presentaron las diferentes respuestas potenciométricas, con las siguientes condiciones: para la respuesta aniónica: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{Py}] = 0.3 \text{ M}$, $t = 774 \text{ s}$ y $E = 0.86, 0.91$ y 0.92 V , para la respuesta catiónica: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.17 \text{ M}$, $[\text{Py}] = 0.13 \text{ M}$, $t = 570 \text{ s}$ y $E = 0.52, 0.69$ y 0.86 V , y para la respuesta aniónica-catiónica: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{Py}] = 0.3 \text{ M}$, $t = 774 \text{ s}$ y $E = 0.86, 0.91$ y 0.92 V . Una vez que se tienen los transitorios de densidad de corriente de las películas, se ajustaron los datos experimentales a diferentes modelos teóricos matemáticos, tales como: nucleación instantánea 2D y 3D, nucleación progresiva 2D y 3D, Scharifker, adsorción electroquímica, Lasia nucleación instantánea y progresiva, y Palomar Pardavé et al [102], para estudiar e identificar el comportamiento cinético, los procesos de nucleación y crecimiento de las películas de Ppy- SO_4^{2-} sobre la superficie del electrodo.

4.2.10 Estudio morfológico de las películas Ppy- SO_4^{2-} mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para este estudio se realizó la Microscopía Electrónica de Barrido a las películas de Ppy- SO_4^{2-} electrosintetizadas potencioestáticamente con las siguientes condiciones: para la respuesta aniónica $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{Py}] = 0.3 \text{ M}$, $t = 774 \text{ s}$ y $E = 0.96 \text{ V}$; para la respuesta catiónica: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{Py}] = 0.05 \text{ M}$, $t = 480 \text{ s}$ y $E = 1.0 \text{ V}$ y para la respuesta aniónica-catiónica: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.17 \text{ M}$, $[\text{Py}] = 0.13 \text{ M}$, $t = 570 \text{ s}$ y $E = 0.86 \text{ V}$.

4.2.11 Estudio de Espectroscopía Electroquímica de Impedancia

Se realizó el estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) de las películas de Ppy dopadas con iones sulfato que presentan respuesta potenciométrica aniónica (hacia SO_4^{2-}) y catiónica (hacia Na^+). El crecimiento de dicha película se realizó electroquímicamente de manera potencioestática, sobre la superficie expuesta del electrodo grafito - resina epóxica. El estudio de EIS se realizó sumergiendo las películas de Ppy en

soluciones acuosas de Na_2SO_4 a concentraciones 1×10^{-5} , 1×10^{-3} y 1×10^{-1} M. Los datos EIS fueron obtenidos aplicando un voltaje de ± 10 mV alrededor del potencial de circuito abierto (E_{oc}) en el intervalo de frecuencias de 10^6 a 10^3 Hz. Una vez obtenidos los datos experimentales de EIS se realiza un ajuste estadístico a un circuito eléctrico equivalente.

Durante los ajustes estadísticos de los resultados experimentales se obtiene la capacitancia de la película que está asociada con la constante dieléctrica, que está asociada con el modelo de Helmholtz (ecuación 4.1):

$$C_c = \frac{\epsilon_c \epsilon_0 A}{\delta} \quad (4.1)$$

Donde ϵ_c es la constante dieléctrica de el polímero, ϵ_0 es la permeabilidad al vacío, A es el área de la superficie del electrodo y δ es el grosor de la película. Lo encontrado con respecto a variaciones en la resistencia de la película, R_c , y la capacitancia, C_c , con los iones sulfato en solución, sugiere que los iones sulfato en solución pueden penetrar la película polimérica. El coeficiente de difusión para el transporte iónico en la matriz polimérica puede obtenerse con mediciones de impedancia utilizando el coeficiente de impedancia Warburg, Z_w , a partir de la ecuación 4.2 [126].

$$D = \left[\frac{RT}{\sqrt{2} A F^2 Z_w C} \right]^2 \quad (4.2)$$

donde: D es el coeficiente de difusión de los iones sulfato, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, A es el área del electrodo, cm^2 , Z_w es el coeficiente de impedancia de Warburg, $\Omega \text{cm}^2 \text{s}^{-1/2}$; C es la concentración del sulfato en mol/cm^3 , R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y F es la constante de Faraday.

4.2.12 Métodos para determinar y cuantificar iones SO_4^{2-}

Se utilizan los métodos potenciométricos y la película de Ppy- SO_4^{2-} que presenta la mejor respuesta potenciométrica aniónica, en donde a través de

curvas de calibración se registran los potenciales obtenidos de la membrana electrosintetizada a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 en un intervalo de 10^{-6} hasta 0.1 M.

4.2.12.1 Caracterización analítica de la película Ppy- SO_4^{2-} que presenta respuesta potenciométrica aniónica

Se realiza a la película Ppy- SO_4^{2-} que presenta la mejor respuesta en términos de sensibilidad potenciométrica hacia los iones SO_4^{2-} .

4.2.12.1.1 Evaluación de sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal.

Para la sensibilidad, se registran los potenciales obtenidos de la membrana electrosintetizada a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 en un intervalo de 10^{-6} hasta 0.1 M, ajustando a una línea recta los resultados en la zona donde hay tendencia lineal por mínimos cuadrados y obteniendo la pendiente correspondiente. Con la misma curva de calibración y utilizando el método recomendado por la IUPAC, se pudo establecer el límite de detección y el intervalo lineal de la mejor película de Ppy- SO_4^{2-} obtenida [127].

4.2.12.1.2 Evaluación de los tiempos de estabilización, de respuesta y deriva.

Durante la evaluación del tiempo de respuesta, el tiempo de estabilización y deriva de la película Ppy- SO_4^{2-} , se monitorea cómo cambia el potencial de la película en estudio en función del tiempo: primero en una solución blanco para determinar el tiempo de estabilización antes de iniciar la determinación, después se agrega cierta cantidad de sulfatos para alcanzar una concentración de sulfatos de 1×10^{-3} hasta $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en agua desionizada o NaCl y se registra el tiempo de respuesta de la película de Ppy. Se registraron las variaciones del potencial del electrodo con el tiempo sin

modificar el sistema medido y se determina la deriva en una solución fija de sulfatos, realizando un ajuste estadístico lineal a los datos obtenidos.

4.2.12.1.3 Evaluación del tiempo de vida, repetibilidad y reproducibilidad

Para determinar el tiempo de vida de la película de Ppy- SO_4^{2-} se realizaron varias curvas de calibración durante varios días con una misma película y se evalúa la variación en la sensibilidad con el tiempo, analizando el porcentaje de desviación estándar relativa con un 95% de confianza. Para la repetibilidad se realizaron varias curvas de calibración con una misma película de Ppy- SO_4^{2-} y se evalúa como cambia la sensibilidad de la película en estudio. Durante la evaluación de la reproducibilidad se crecieron varias películas de Ppy- SO_4^{2-} a las mismas condiciones y se realizó una curva de calibración para cada película crecida.

4.2.12.1.4 Influencia del pH en la respuesta de la membrana

Se evalúa la influencia del pH sobre la respuesta de la película de Ppy- SO_4^{2-} monitoreando el cambio del potencial en una solución 0.01 M de Na_2SO_4 variando el pH entre 0 y 13 con la adición de NaOH o HCl.

4.2.12.1.5 Evaluación de iones interferentes

Se evalúan los coeficientes de selectividad de la película de Ppy- SO_4^{2-} , en presencia de algunos aniones interferentes (Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , H_2PO_4^- , AcO^- , SCN^- , HCO_3^-), con el método de potenciales emparejados (MPM). En primer lugar, una actividad conocida (a_A') de los iones primarios en solución se añade a una solución de referencia que contiene una actividad fija (a_A) de los mismos iones, y el cambio correspondiente de potencial (ΔE) se registra. Después, una solución de un ion interferente se agrega a la solución de referencia hasta que el mismo cambio de potencial (ΔE) se registra [128]. La determinación se realizó en buffer Tris 0.1 M a pH=8. Los coeficientes de selectividad se obtienen por medio de la ecuación 4.3.

$$K_{A,B}^{\text{pot}} = (a'_A - a_A) / a_B \quad (4.3)$$

Los coeficientes de selectividad son expresados de acuerdo a la ecuación de Nicolsky–Eisenman 4.4:

$$E = E_0 + R T / (z_A F) \ln [a_A + \sum_B K_{A,B}^{\text{pot}} (a_B)^{z_A/z_B}] \quad (4.4)$$

Donde E es el potencial medido, E₀ es una constante que incluye el potencial normal del electrodo, el potencial del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida, Z_A y Z_B son la carga del ion A y del ion interferente B, a_A y a_B son la actividad del ion primario A, y el ion interferente B y K_{A,B}^{Pot} es el coeficiente de selectividad potenciométrico del ion A, contra el ion interferente B. R, T y F tiene las mediciones usuales. Si K_{A,B}^{Pot} es más grande que 1, el electrodo (en este caso la película de Ppy- SO_4^{2-}) es más selectivo al ion primario que al ion interferente. En la mayoría de los casos es deseable que K_{A,B}^{Pot} sea más pequeña que 1, porque quiere decir que el electrodo es más selectivo al ion primario que a los iones interferentes [128].

4.3 Caracterización voltamperométrica del sistema Ppy- SO_4^{2-}

4.3.1 Análisis voltamperométrico del ion SO_4^{2-}

Con la finalidad de conocer cuál es el comportamiento electroquímico del ion SO_4^{2-} , se lleva a cabo un estudio potenciodinámico (voltamperometría cíclica). El voltamperograma obtenido se muestra en la figura 4.2, en donde puede observarse el comportamiento del ion SO_4^{2-} , siendo evidente al inicio del barrido anódico, que no hay evolución electroquímica del ion de interés, pero conforme continua el barrido se observan dos ondas en sentido catódico, apareciendo la primera alrededor de un potencial de 300 mV que se asocia a la reducción hacia el azufre, S, y otra en -400 mV que corresponde a la reducción hacia el ion sulfuro S⁻²; observándose en el segundo ciclo una onda en sentido anódico a partir de -400 mV que representa la oxidación correspondiente a la

formación del ion SO_4^{2-} , lo cual se estableció de acuerdo a un diagrama tipo Pourbaix de azufre (figura 4.3) [129]. En el primer ciclo se dan los siguientes cambios de estado para el azufre: $\text{S(VI)} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{2-}$.

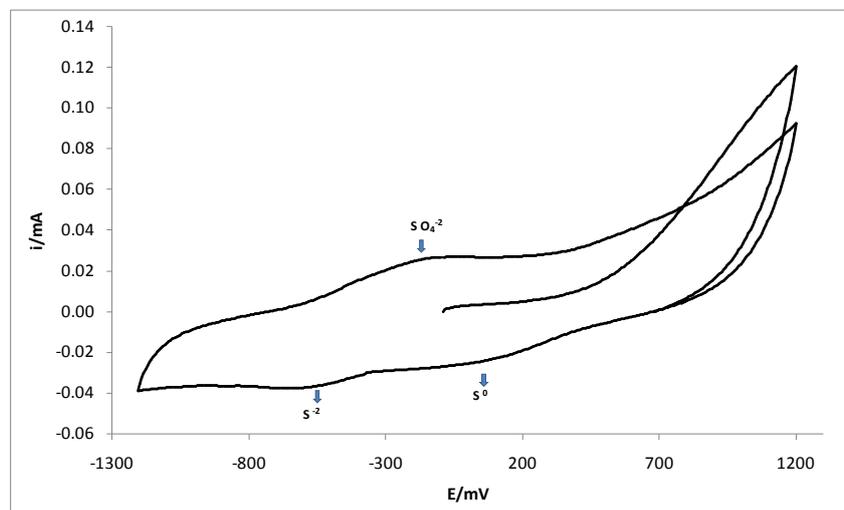


Figura 4.2 Voltamperograma cíclico usando un electrodo composite grafito – resina epóxica y una solución de $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, una velocidad de barrido de 100 mV/s y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV .

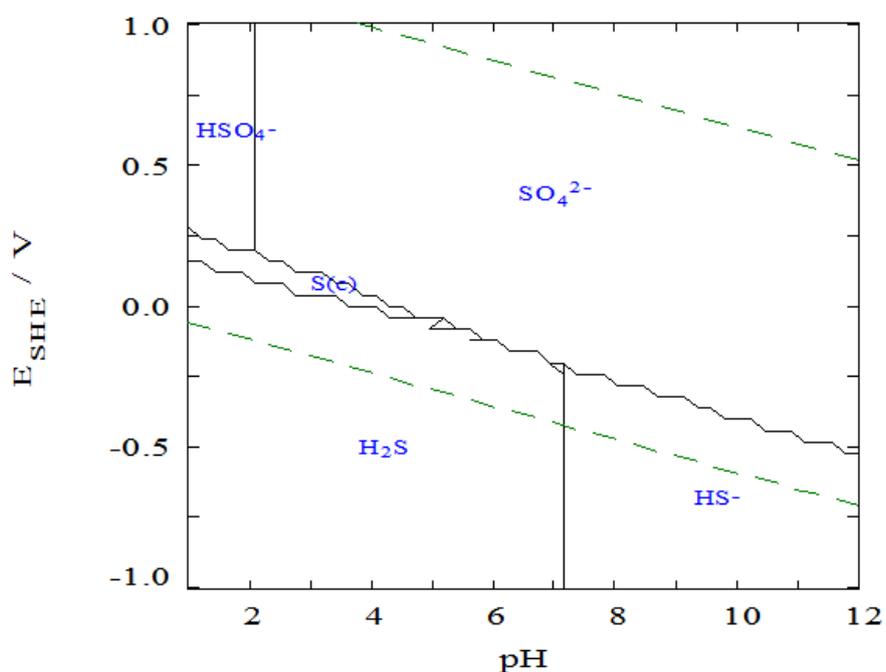


Figura 4.3 Diagrama tipo Pourbaix E vs pH , para el sistema Azufre

4.3.2 Estudio voltamperométrico de las películas Ppy- SO_4^{2-}

Para el estudio electroquímico de la película de Ppy- SO_4^{2-} , se crece una película de manera potenciodinámica (voltamperometría cíclica), el voltamperograma obtenido se muestra en la figura 4.4, en donde se observa la aparición de un cruce que se presenta entre el primer barrido anódico y el subsecuente barrido catódico, que indica la formación de núcleos en la superficie del electrodo. También en la figura 4.4 se hace una comparación del voltamperograma del ion SO_4^{2-} con el del crecimiento del Ppy- SO_4^{2-} y se puede observar que estos difieren significativamente; lo que sugiere que las ondas que aparecen en el voltamperograma de la solución Ppy- SO_4^{2-} en sentido anódico son debidas a la oxidación del pirrol y sus oligómeros, mientras que las ondas que aparecen en sentido catódico se deben a la reducción del polímero.

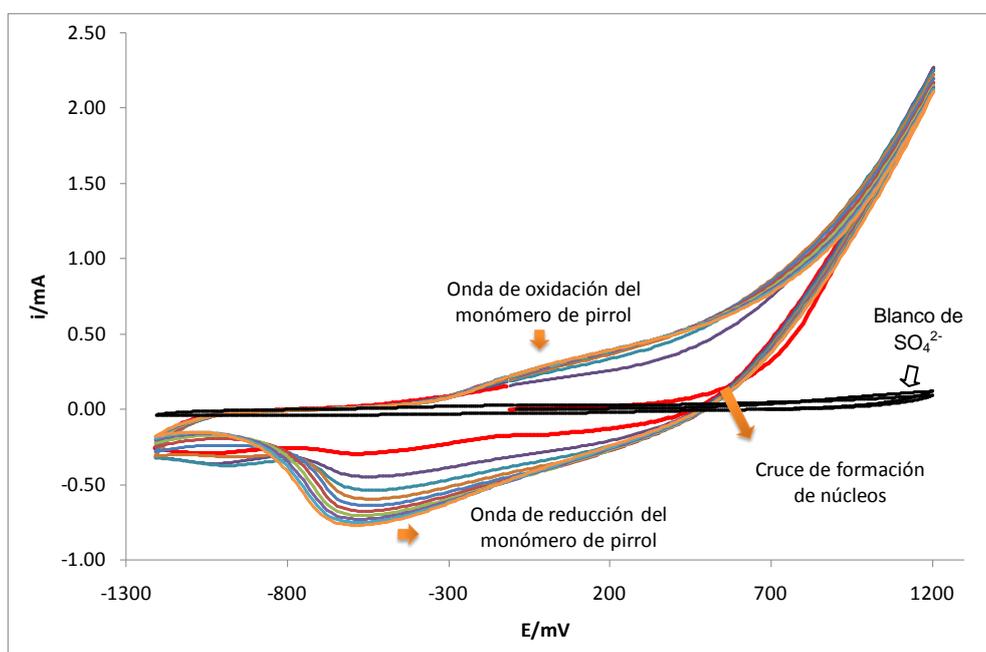


Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos obtenido usando un electrodo composite y una solución de $[\text{Py}] = 0.1 \text{ M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$, con 10 ciclos, una velocidad de barrido de 100 mV/s y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV . (Comparados con el correspondiente al $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$).

En dicha figura se observa que la onda anódica atribuida a la oxidación del monómero de Py se produce a potenciales mayores de -300 mV. Sin embargo en la práctica, cuando se aplican potenciales entre -300 y 200 mV a simple vista se puede observar que no se forma el polímero en la superficie del electrodo; en cambio cuando se aplican potenciales entre 200 y 800 mV sólo se forman pequeños cúmulos de este en la superficie del electrodo. Sólo cuando se aplican potenciales por arriba de 800 mV se lleva a cabo un adecuado crecimiento de la película, ya que a simple vista se ve que la superficie del electrodo es cubierta por completo, esto se observa físicamente y se atribuye a que con estos potenciales se alcanza la energía necesaria para la formación adecuada del polímero insoluble en lugar de ciertos oligómeros solubles.

En la figura 4.5(a) se muestra el voltamperograma cíclico obtenido durante la formación potenciodinámica de la película de Ppy- SO_4^{2-} , obtenido con la metodología descrita en la sección 4.2.4.1. En dicha figura puede observarse un aumento en la carga de oxidación como función del número de ciclos, comportamiento típico que indica la formación y crecimiento electroquímico de un polímero conductor [130]. En la figura 4.5(b) se presenta también cómo varía la densidad de carga (Q) en función del número de ciclos, observándose una relación proporcional, esto confirma que en cada ciclo de potencial se genera una mayor cantidad de polímero sobre la superficie del electrodo. En la misma figura se puede observar que el incremento en la carga es continuo hasta el ciclo 25 disminuyendo apreciablemente en los ciclos subsecuentes, debido probablemente a la pérdida en la conductividad conforme aumenta el espesor de la misma. El proceso de electrosíntesis de la película de interés no es reversible, lo que se confirma con la diferencia de magnitudes de las ondas catódicas y anódicas así como los potenciales de pico anódico y catódico [131].

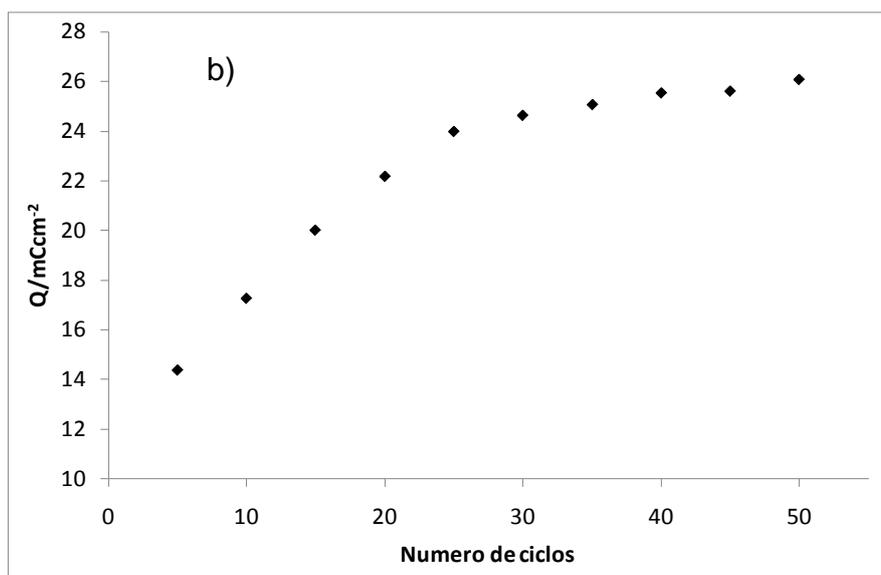
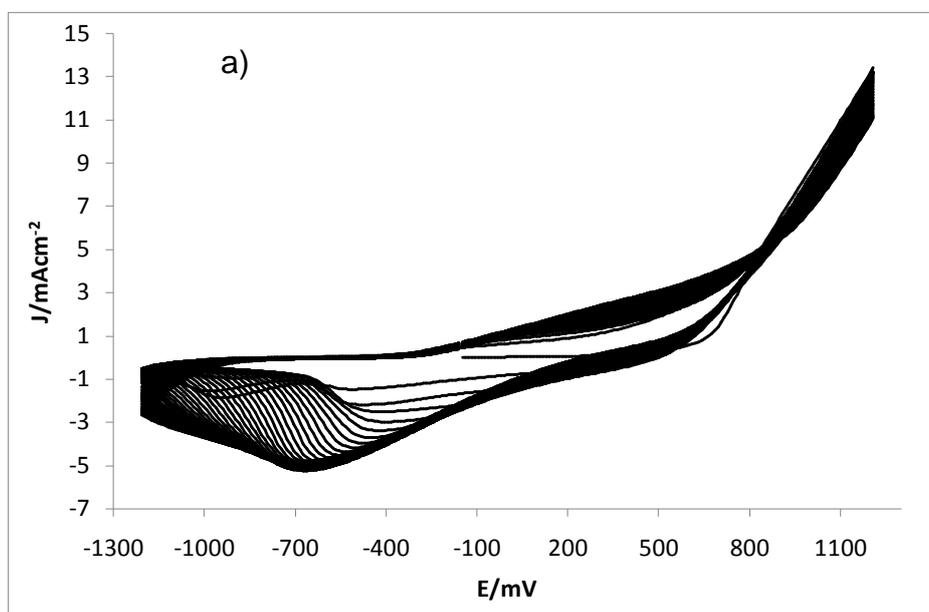


Figura 4.5. a) Voltamperograma cíclico obtenido para la síntesis Ppy-SO_4^{2-} usando un electrodo composite y una solución de $[\text{Py}]=0.1 \text{ M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}]=0.1 \text{ M}$, con 50 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s . b). Variación de la densidad de carga durante la oxidación de pirrol, obtenida de la integración de la onda anódica de los voltamperogramas.

4.3.3 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy- SO_4^{2-} sintetizadas de manera potenciodinámica

Se llevó a cabo la optimización de los parámetros potenciodinámicos de crecimiento de la película de Ppy- SO_4^{2-} , con la finalidad de encontrar los parámetros que nos proporcionen la mejor difusión de los iones SO_4^{2-} , que correspondería a la obtención de una pendiente nernstiana en curvas de calibración potenciométricas. Lo anterior debido a que uno de los factores más importantes en el comportamiento de un polímero conductor es la capacidad de los iones para difundir a través de él. Se optimizan los parámetros de electrosíntesis que se mencionan en la sección 4.2.7 mediante el método de optimización Box – Behnken, que se basa en un diseño factorial de segundo orden a tres niveles [132] que nos proporciona la opción de evaluar la optimización de las variables antes mencionadas, y además nos permite evaluar la reproducibilidad del método. Las fronteras que se consideran para dicha optimización se muestran en la tabla 4.1, las cuales fueron establecidas a través de estudios previos, mientras que en la tabla 4.3 se muestran las combinaciones de las variables utilizadas durante la optimización Box-Behnken y las sensibilidades obtenidas.

Tabla 4.3. Combinación de variables de electrosíntesis potenciodinámica sugeridas por el método Box-Behnken.

No. exp	$[\text{SO}_4^{2-}]$	[Py]	E (+) / V	E (-) / V	No. ciclos	Vel barrido / V	m/mA década $[\text{SO}_4^{2-}]$
1	0.3525	0.225	1	-1	18	0.105	6.94
2	0.3525	0.225	1	-1	18	0.105	12.49
3	0.7	0.4	1	-0.8	18	0.105	11.73
4	0.005	0.225	1	-0.8	6	0.105	0
5	0.3525	0.4	1	-1	30	0.2	0
6	0.3525	0.4	1	-1	6	0.01	4.85
7	0.005	0.225	0.8	-1	18	0.01	15.44
8	0.3525	0.4	1.2	-1	30	0.105	16.04
9	0.005	0.4	1	-1.2	18	0.105	0
10	0.3525	0.225	1	-1	18	0.105	22.4
11	0.3525	0.4	1	-1	30	0.01	0
12	0.3525	0.225	1	-1	18	0.105	11.36

13	0.005	0.05	1	-1.2	18	0.105	0
14	0.3525	0.05	0.8	-1	6	0.105	0
15	0.3525	0.05	1	-1	30	0.2	2.8
16	0.005	0.225	1.2	-1	18	0.2	0
17	0.3525	0.05	1	-1	6	0.2	0
18	0.7	0.225	1.2	-1	18	0.01	5.33
19	0.3525	0.05	1	-1	30	0.01	40.75
20	0.7	0.4	1	-1.2	18	0.105	0
21	0.3525	0.225	0.8	-1.2	18	0.2	0
22	0.7	0.05	1	-1.2	18	0.105	11.25
23	0.3525	0.225	0.8	-0.8	18	0.01	11.95
24	0.3525	0.225	1.2	-0.8	18	0.01	0
25	0.005	0.225	1.2	-1	18	0.01	2.1
26	0.3525	0.4	0.8	-1	30	0.105	0
27	0.7	0.05	1	-0.8	18	0.105	12.12
28	0.005	0.225	1	-1.2	6	0.105	0
29	0.3525	0.225	1.2	-1.2	18	0.01	15.7
30	0.3525	0.225	1.2	-0.8	18	0.2	7.64
31	0.3525	0.225	1	-1	18	0.105	9.38
32	0.7	0.225	0.8	-1	18	0.01	26.85
33	0.3525	0.225	1.2	-1.2	18	0.2	16.7
34	0.005	0.225	1	-0.8	30	0.105	6.75
35	0.3525	0.225	0.8	-1.2	18	0.01	13.4
36	0.7	0.225	1	-1.2	6	0.105	0
37	0.005	0.05	1	-0.8	18	0.105	0
38	0.7	0.225	1	-0.8	6	0.105	8.25
39	0.3525	0.05	1.2	-1	30	0.105	6.38
40	0.3525	0.4	1.2	-1	6	0.105	25.61
41	0.3525	0.05	0.8	-1	30	0.105	0
42	0.7	0.225	1	-1.2	30	0.105	12.45
43	0.3525	0.225	0.8	-0.8	18	0.2	2.55
44	0.7	0.225	0.8	-1	18	0.2	8.8
45	0.3525	0.4	0.8	-1	6	0.105	0
46	0.3525	0.05	1.2	-1	6	0.105	13.25
47	0.3525	0.225	1	-1	18	0.105	0
48	0.7	0.225	1.2	-1	18	0.2	4.97
49	0.7	0.225	1	-0.8	30	0.105	24.65
50	0.005	0.4	1	-0.8	18	0.105	0
51	0.005	0.225	1	-1.2	30	0.105	0
52	0.005	0.225	0.8	-1	18	0.2	0
53	0.3525	0.05	1	-1	6	0.01	12.17
54	0.3525	0.4	1	-1	6	0.2	0

*en los que casos en donde el comportamiento no fue lineal, la respuesta (sensibilidad) se tomo como cero.

De los resultados obtenidos durante la realización del método Box-Behnken se obtuvo también la ecuación 4.5 que describe matemáticamente la combinación de las variables utilizadas durante la optimización potenciodinámica.

$$m = 9.45 + 4.96S - 2.11P + 2.04E + 1.4A + 0.82C - 3.92V - 1.70S^2 - 4.22P^2 + 1.6E^2 - 1.44A^2 - 1.16C^2 - 1.96V^2 - 0.58SP - 0.94SE + 1.80SA + 4.13SC + 0.45SV + 4.75PE + 1.79PA - 0.22PC + 0.93PV - 4.08EA - 2.20EC + 4.05EV + 2.01AC + 2.18AV + 2.40CV \quad (4.5)$$

Donde: m = sensibilidad; K = constante; S = $[SO_4^{2-}]$; P = [Py]; C = número de ciclos; V = velocidad de barrido; E = potencial de oxidación (E/+) y A = potencial de reducción (E/-).

Durante la optimización de las diferentes películas Ppy- SO_4^{2-} propuestas por el método de optimización en términos de sensibilidad potenciométrica hacia el ion SO_4^{2-} , se encontró que en todas las posibles combinaciones de las variables al evaluar la respuesta de la película en términos de sensibilidad se obtuvieron sólo respuestas potenciométricas catiónicas, que se atribuyen al contraíón del electrolito soporte utilizado, en este caso al ion Na^+ , como puede observarse en la tabla 4.3, ver figura 4.6. Lo anterior era de esperarse, debido a que en la literatura se reportan respuestas potenciométricas catiónicas [66] para polímeros de Ppy- SO_4^{2-} lo que se atribuye a que el ion SO_4^{2-} tiene una movilidad muy baja debida a su tamaño y carga, mientras que el ion Na^+ tiene una movilidad mucho mayor porque tiene menor carga y menor tamaño que el ion SO_4^{2-} [42, 66, 67].

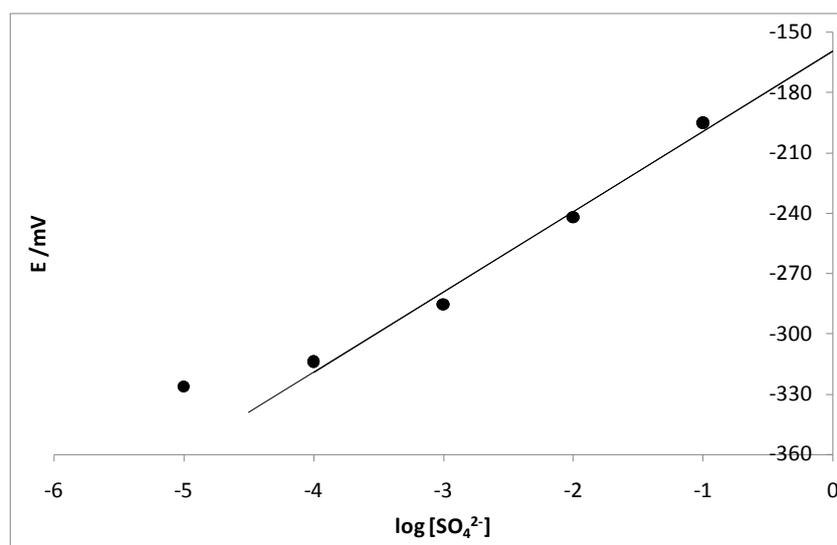


Figura 4.6. Curva de calibración típica correspondiente a la respuesta potenciométrica catiónica (hacia Na^+). Condiciones de síntesis: $[\text{Py}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.3525 \text{ M}$, $E = 1000 \text{ a } -1000 \text{ V}$, ciclos=30 y una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

4.4 Caracterización cronamperométrica del sistema Ppy- SO_4^{2-}

4.4.1 Síntesis potencioestática de las películas Ppy- SO_4^{2-}

Al igual que en el caso potenciodinámico, se optimizan los parámetros de electrosíntesis potencioestática (sección 4.2.7) hacia una mejor sensibilidad aniónica (mejor difusión de los iones sulfato), ya que se encuentra reportado en la literatura que estos parámetros influyen directamente en las propiedades que presenta el polímero electroquímicamente crecido y además se encuentran altamente correlacionadas [133]. Las fronteras que se consideran para dicha optimización se muestran en la tabla 4.2, las cuales fueron establecidas a través de estudios previos, mientras que en la tabla 4.4 se muestran las combinaciones de las variables sugeridas por el método de optimización Box-Behnken y las sensibilidades obtenidas. Durante la optimización potencioestática al evaluar la respuesta de las películas electrosintetizadas, en

términos de sensibilidad, a diferencia de la electrosíntesis potenciodinámica de las películas de Ppy- SO_4^{2-} , se obtuvieron diferentes respuestas potenciométricas, siendo estas: catiónica, que se atribuye la respuesta al contraíón del electrolito soporte utilizado, en este caso al ion Na^+ ; aniónica, que se atribuye la respuesta al ion SO_4^{2-} y en algunos casos una combinación de respuesta aniónica-catiónica, como puede observarse en la tabla 4.4

Tabla 4.4. *Combinación de variables de electrosíntesis potencioestática sugeridas por el método Box-Behnken.*

Potencial	Tiempo	[Py]	[SO_4^{2-}]	m
1.2	15	0.225	0.3525	0
0.86	9.5	0.225	0.3525	-14.1
0.86	9.5	0.225	0.3525	-14.2
0.86	4	0.225	0.7	-9.47
0.86	15	0.4	0.3525	-9.93
0.52	9.5	0.4	0.3525	0
0.52	4	0.225	0.3525	0
0.86	15	0.05	0.3525	0
0.86	4	0.05	0.3525	6.65
0.86	15	0.225	0.005	4.15
0.52	9.5	0.225	0.7	10.55
0.52	9.5	0.225	0.005	0
0.86	9.5	0.05	0.7	8.25
0.86	4	0.4	0.3525	3.9
1.2	9.5	0.4	0.3525	-12.47
0.52	15	0.225	0.3525	6.74
1.2	4	0.225	0.3525	0
1.2	9.5	0.225	0.7	-9.55
0.52	9.5	0.05	0.3525	11.5
0.86	9.5	0.05	0.005	0
1.2	9.5	0.225	0.005	-8.15
0.86	9.5	0.4	0.7	-7.65
0.86	9.5	0.225	0.3525	-14
0.86	4	0.225	0.005	-11.95
0.86	15	0.225	0.7	-11.6
0.86	9.5	0.4	0.005	0
1.2	9.5	0.05	0.3525	9.65

*en los casos donde la respuesta (sensibilidad) tenía dos comportamientos (hacia el catión y hacia el anión) se considero como cero.

De los resultados obtenidos durante la realización del método Box-Behnken se obtuvo también la ecuación 4.6 que describe matemáticamente la combinación de las variables utilizadas durante la optimización potenciodinámica.

$$m = 41.21 - 94.87E - 1.42t - 27.38P + 6.19S + 62.33E^2 + 0.19t^2 + 208.27P^2 + 23.50S^2 - 0.90Et - 52.39EP - 2.96ES - 2.58tP - 1.84tS - 31.45PS \quad (4.6)$$

Donde: m = sensibilidad; K = constante; S = $[\text{SO}_4^{2-}]$; P = [Py]; t = tiempo; E = potencial.

4.4.1.1 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy- SO_4^{2-} sintetizadas de manera potencioestática

Una vez obtenidas las películas de Ppy- SO_4^{2-} con las diferentes condiciones sugeridas por el Método Box-Behnken, se evalúa la respuesta de estas en términos de la sensibilidad potenciométrica. Se encontraron diferentes respuestas de la película, lo cual llama la atención y es de interés, ya que de acuerdo a lo reportado en la literatura y a los resultados obtenidos con el crecimiento potenciodinámico sólo se esperaba encontrar respuestas de tipo catiónico [66]. Dependiendo de las condiciones de crecimiento, se registraron sensibilidades aniónicas (pendiente negativa, se atribuye la respuesta al ion SO_4^{2-}), catiónicas (pendiente positiva, se atribuye la respuesta al contraion, en este caso el Na^+) y curvas que presentaron las dos sensibilidades dependiendo del intervalo de concentraciones considerado, esto se muestra en la figura 4.7.

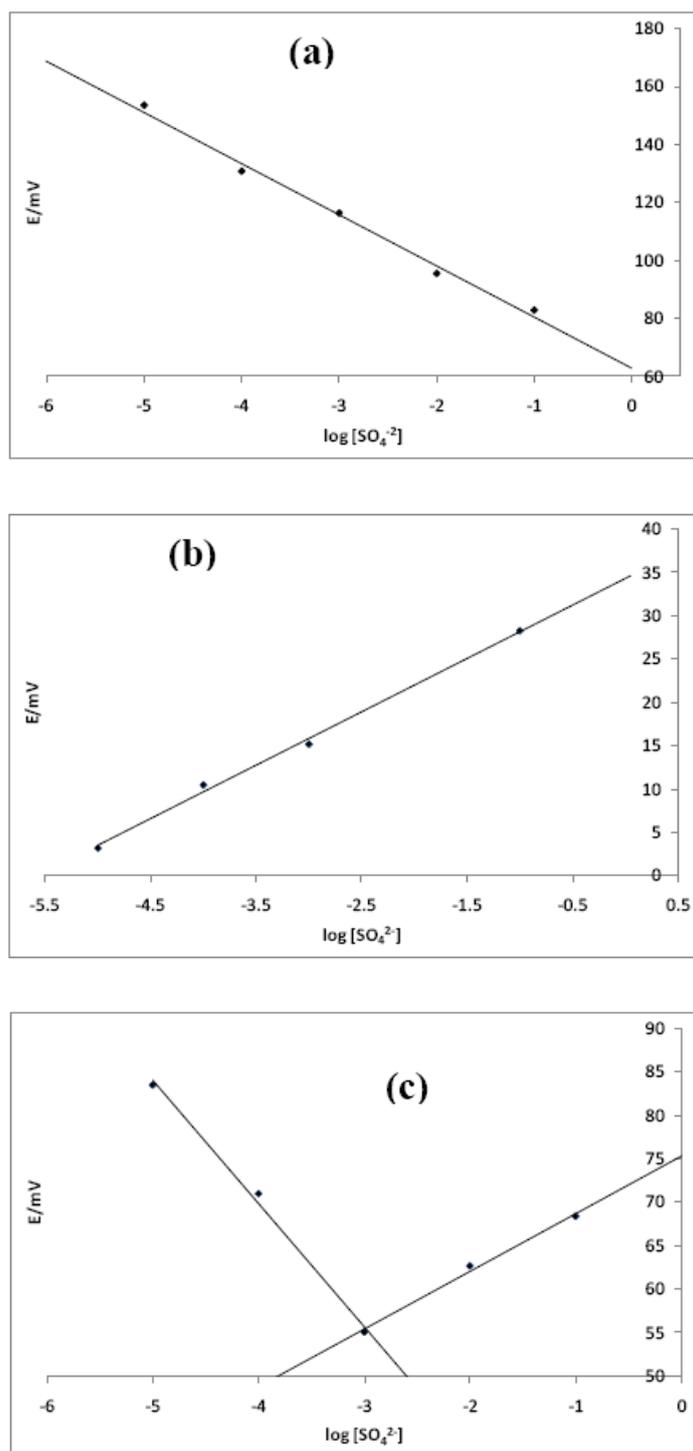


Figura 4.7. Variación del potencial del electrodo composite grafito - resina epóxica modificado con películas de Ppy-SO_4^{2-} inmerso en soluciones acuosas con diferentes concentraciones de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$.

Con los resultados obtenidos en esta investigación queda demostrado que dependiendo de las condiciones de crecimiento potencioestático, se pueden inducir los diferentes comportamientos en términos de la sensibilidad.

El análisis de los resultados nos permite sugerir las condiciones de electrosíntesis para inducir las diferentes respuestas encontradas, estas se muestran en la tabla 4.5. En la tabla 4.6 se muestran las máximas pendientes encontradas para cada tipo de respuesta. Para el comportamiento aniónico, el cual depende del ion SO_4^{2-} , se espera una pendiente teórica de -29.60 mV por década de concentración; mientras que para el comportamiento catiónico, el cual depende del ion Na^+ , se espera una pendiente teórica de 59.14 mV por década de concentración (ambos datos a 25°C). Las pendientes encontradas son subnernstianas en todos los casos dado que sus valores están por debajo de los valores teóricos.

Tabla 4.5. Fronteras en que se pueden obtener las diferentes respuestas encontradas para la sal sódica.

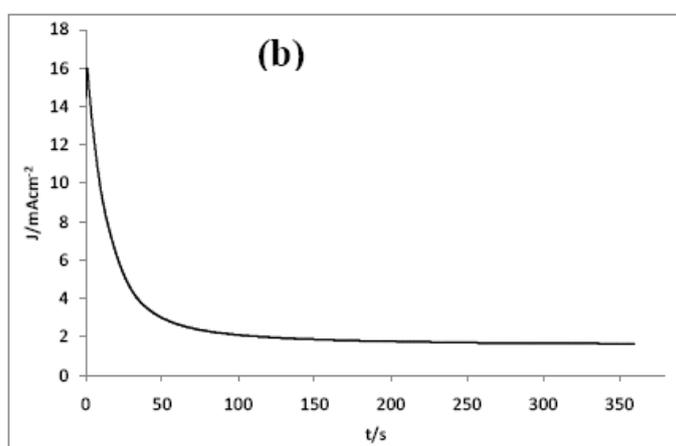
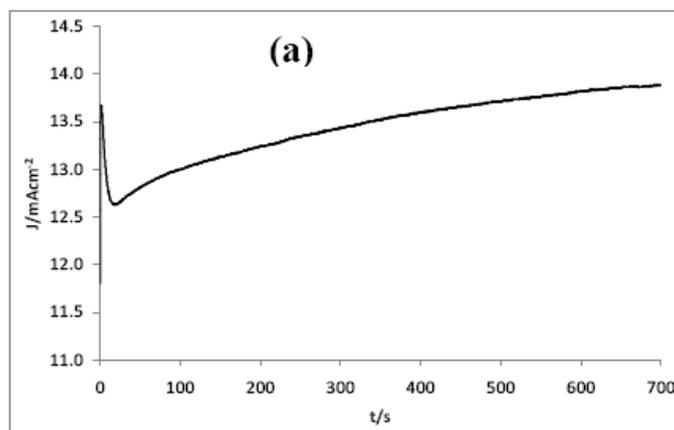
	Aniónica	Catiónica	Aniónica-Catiónica
E (V)	0.86 – 0.96	0.80 – 1.0	0.52 – 0.86
t (min)	10.8 – 15.0	6.0 – 10.0	4.00 – 15.00
[Py] (mol L ⁻¹)	0.28 – 0.40	0.05 – 0.4	0.05 – 0.225
[SO ₄ ²⁻] (mol L ⁻¹)	0.35 – 0.54	0.005 – 0.5	0.005 – 0.35

Tabla 4.6. Máximas pendientes encontradas para la sal de sodio (Na_2SO_4).

Respuesta	Máxima pendiente (mV por década)
Aniónica	-16.2
Catiónica	9.2
Aniónica - catiónica	-14.2 y 6.7

4.5 Estudio cinético de las películas Ppy- SO_4^{2-}

En la figura 4.8 se muestran tres diferentes transitorios de densidad de corriente típicos obtenidos con diferentes condiciones experimentales durante la optimización potencioestática de las películas de Ppy- SO_4^{2-} . En dicha figura, pueden observarse diferencias significativas entre ellos, hecho que indica la modificación de las propiedades de la película y sugiere que la cinética de polimerización y los mecanismos de crecimiento del polímero serán diferentes para cada caso, por ende la morfología será diferente y como consecuencia de esto se registran comportamientos diferentes, como los observados.



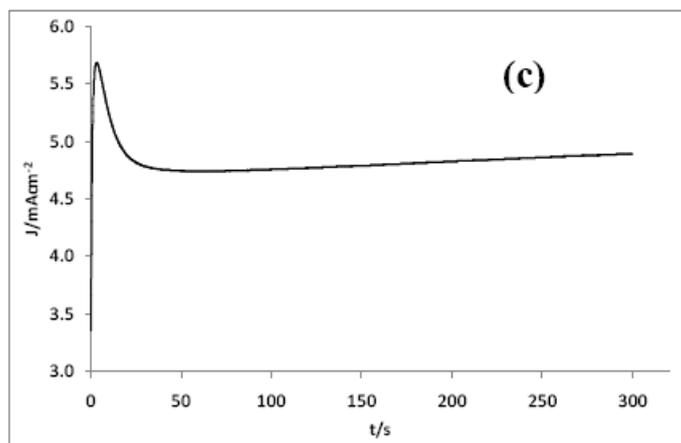


Figura 4.8. Transitorios de densidad de corriente representativos para las diferentes películas de Ppy- SO_4^{2-} , crecidas potencioestáticamente (a) Respuesta aniónica, $[\text{Py}]=0.287 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}]=0.546 \text{ M}$, $E=0.96 \text{ V}$ y $t=10.80 \text{ min}$ (b) Respuesta catiónica $[\text{Py}]=0.05 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}]=0.5 \text{ M}$, $E=1.0 \text{ V}$ y $t=6.0 \text{ min}$, y (c) Respuesta aniónica – catiónica, $[\text{Py}]=0.1 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}]=0.1 \text{ M}$, $E=0.8 \text{ V}$ y $t=5.0 \text{ min}$.

Con base en lo discutido anteriormente, se realiza el estudio electrocinético de las películas de Ppy- SO_4^{2-} , por lo que con las condiciones de electrosíntesis que se proponen para inducir las diferentes respuestas potenciométricas (tabla 4.3), se crecen películas de Ppy- SO_4^{2-} de manera potencioestática para los tres comportamientos descritos, con condiciones fijas de $[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol L^{-1}), $[\text{Py}]$ (mol L^{-1}), y t (min) variando únicamente el potencial impuesto.

En la figura 4.9 se muestran las familias de transitorios de densidad de corriente para las diferentes respuestas encontradas. En el caso de la familia de transitorios de respuesta aniónica (figura 4.9a) presentan una tendencia similar, pero con diferente magnitud en cuanto a la densidad de corriente, obteniendo la mayor intensidad para el mayor potencial aplicado (0.96 V) y la menor intensidad para el menor potencial aplicado (0.86 V), esto se atribuye al hecho de que al aplicar un potencial mayor, aumenta la energía que se utiliza para sintetizar el polímero, lo que provoca que se transforme una mayor

cantidad de especie electroactiva. Por otro lado, la similitud de las formas de los transitorios sugiere que se está llevando a cabo el mismo tipo de crecimiento y nucleación durante la formación del Ppy.

En el caso de la familia de respuesta catiónica (figura 4.9b), los transitorios obtenidos presentan una tendencia diferente a la aniónica, tanto en la forma como en la intensidad de corriente.

Para el caso de la familia de respuesta aniónica – catiónica (figura 4.9c), se observa que los transitorios obtenidos con potenciales 0.69 y 0.86 V, presentan una forma muy parecida, pero con diferente intensidad de corriente, mientras que con el potencial de 0.52 V la forma difiere, esto puede atribuirse a que el crecimiento y la nucleación son diferentes en cada caso.

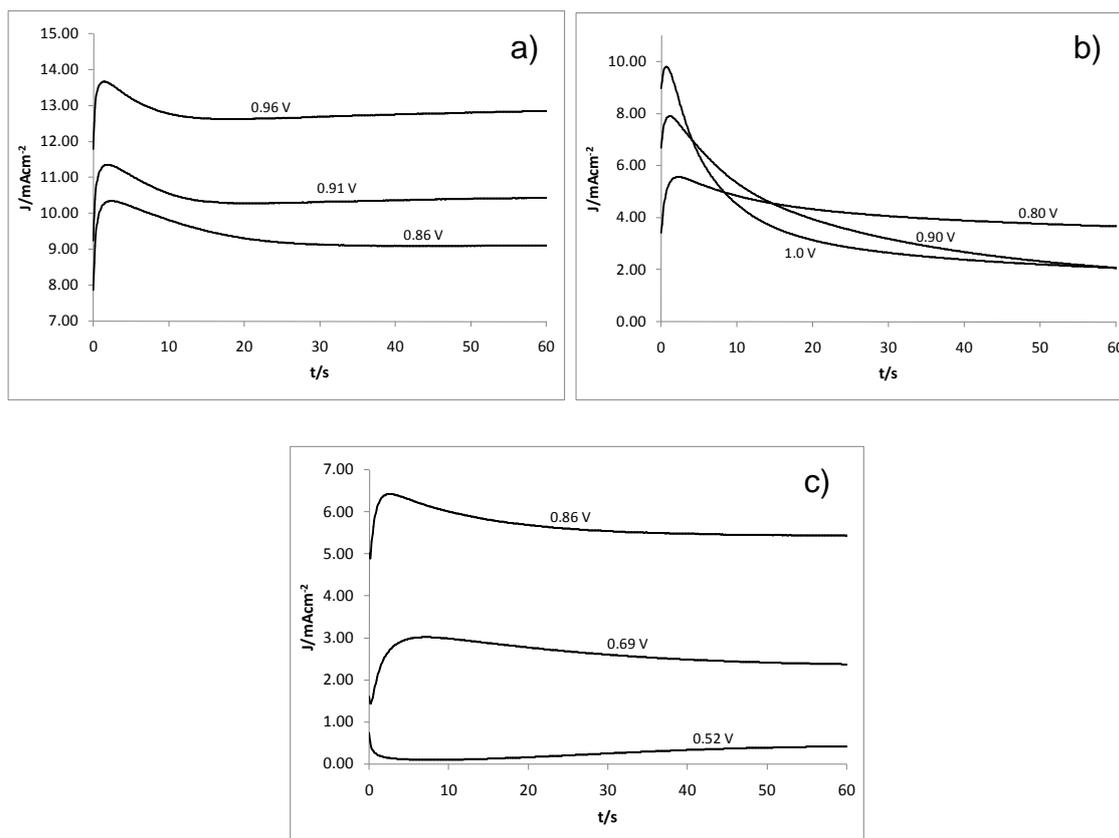


Figura 4.9. Familia de transitorios de densidad de corriente característicos para las diferentes películas de Ppy- SO_4^{2-} crecidas potencioestáticamente, que presentan respuesta: (a) aniónica (b) catiónica (c) aniónica – catiónica.

Se ajustan los datos experimentales de los transitorios de densidad de corriente de manera estadística a los modelos teóricos matemáticos que se mencionan en la sección 4.2.9, con la finalidad de conocer el tipo de crecimiento, el tipo de nucleación y el proceso por el cual está regida la electrosíntesis de las diferentes películas de Ppy- SO_4^{2-} . De todos los modelos teóricos utilizados el único que ajusta estadísticamente, es el modelo que propuso Palomar-Pardavé, et al [102].

El modelo utilizado es un modelo teórico fisicoquímico que describe los grafico de $j-t$, que presentan forma similar a los mostrados en la figura 4.9. Este modelo no es solamente una descripción matemática de los transitorios de densidad de corriente, sino que cada parámetro involucrado tiene un significado físico.

La formación potencioestática de una nueva fase sobre la superficie del electrodo considera dos reacciones simultaneas sobre el electrodo de trabajo, llamadas nucleación y crecimiento tridimensional hemiesférico (3D), limitada por reacciones de transferencia de masa, $J_{3D}(t)$, tal es el caso del modelo de Palomar et al [102]. La nucleación y el crecimiento del Ppy presenta otro proceso faradáico que ocurre sobre la superficie de la nueva fase crecida; en este caso la oxidación del pirrol sobre la superficie de Ppy, $J_{PO}(t)$. En este sentido la ecuación que describe el proceso global es (ecuación 4.7):

$$J_{total}(t) = J_{3D}(t) + J_{PO}(t) \quad (4.7)$$

donde la densidad de corriente total como función del tiempo, $J_{total}(t)$, está dada por la suma de las contribuciones debidas a la oxidación del pirrol sobre la superficie limpia del electrodo, la formación de oligómeros, y como consecuencia la nucleación y el crecimiento del depósito de Ppy, $J_{3D}(t)$, y debida a la oxidación del pirrol, $J_{PO}(t)$, sobre superficie de Ppy crecido. Además, esta contribución de la densidad de corriente total, puede considerar

que la oxidación del Ppy ocurre a potenciales más bajos que la oxidación del monómero, que ocurre inmediatamente después de que el polímero es formado.

La ecuación 4.7, puede desglosarse de la siguiente manera:

$$J_{total}(t) = \left(P_1 + P_4 t^{-1/2} \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \right) \quad (4.8)$$

con

$$P_1 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{PO} F k_{PO} \quad (4.9)$$

$$P_2 = N_o \pi k' D \quad (4.10)$$

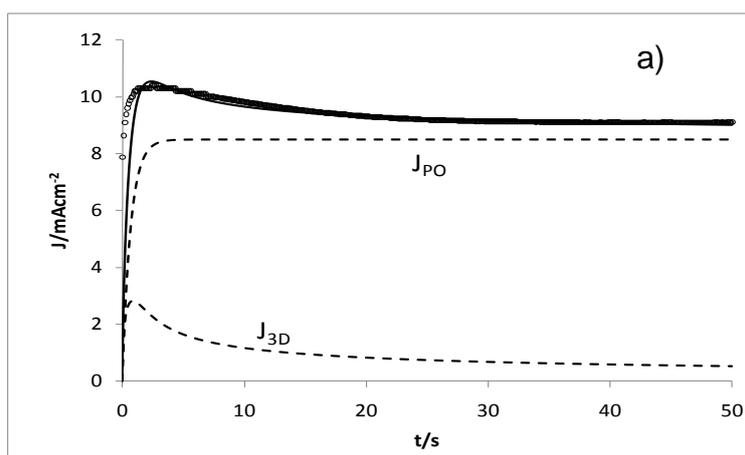
$$P_3 = A \quad (4.11)$$

$$P_4 = \frac{zFD^{1/2} c_0}{\pi^{1/2}} \quad (4.12)$$

$$k' = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2} \quad (4.13)$$

donde c_0 es la concentración de pirrol en la solución, F es la constante de Faraday, ρ es la densidad del Ppy, M es la masa molar del Ppy, $z_{PO}F$ es la transferencia de carga molar durante el proceso de oxidación del pirrol, k_{PO} es la constante de velocidad de la reacción de oxidación del pirrol sobre la superficie del polipirrol, D es el coeficiente de difusión del pirrol, A es la velocidad de nucleación del pirrol y N_o es el numero de sitios activos para nucleación del Ppy sobre la superficie del electrodo.

En la figura 4.10 se muestra una comparación de los gráficos $j-t$ obtenidos experimentales durante la nucleación y crecimiento del Ppy, y el transitorio teórico de densidad de corriente obtenido por el ajuste no lineal de los datos experimentales con el modelo propuesto por Palomar, et al (ecuación 4.8). De este análisis, se obtuvieron los parámetros cinéticos A y N_0 , ver tabla 4.7, a partir de lo cual se encontró que la respuesta potencioestática de la película de Ppy- SO_4^{2-} presenta la misma velocidad de nucleación, lo cual se atribuye a que el crecimiento del Ppy en todas las electrosíntesis de las películas de Ppy- SO_4^{2-} , son debidas a una nucleación 3D regida por difusión o transferencia de carga, independientemente del tipo de respuesta que presente la película en estudio, mientras que el número de sitios activos se ve afectado. El conocer esta información es de importancia, debido a que nos ayuda a entender mas sobre el crecimiento y las diferentes respuestas encontradas de los materiales poliméricos sintetizados. Es importante mencionar que k_{PO} es obtenida del valor de P1, ver ecuación 4.9, conociendo que la densidad del Ppy es 1.5 gcm^{-3} , que es una constante física reportada en la literatura [134]; sin embargo en nuestro caso no es posible estimar el valor de k_{PO} , debido a la dificultad de encontrar un valor exacto de la masa molar del Ppy.



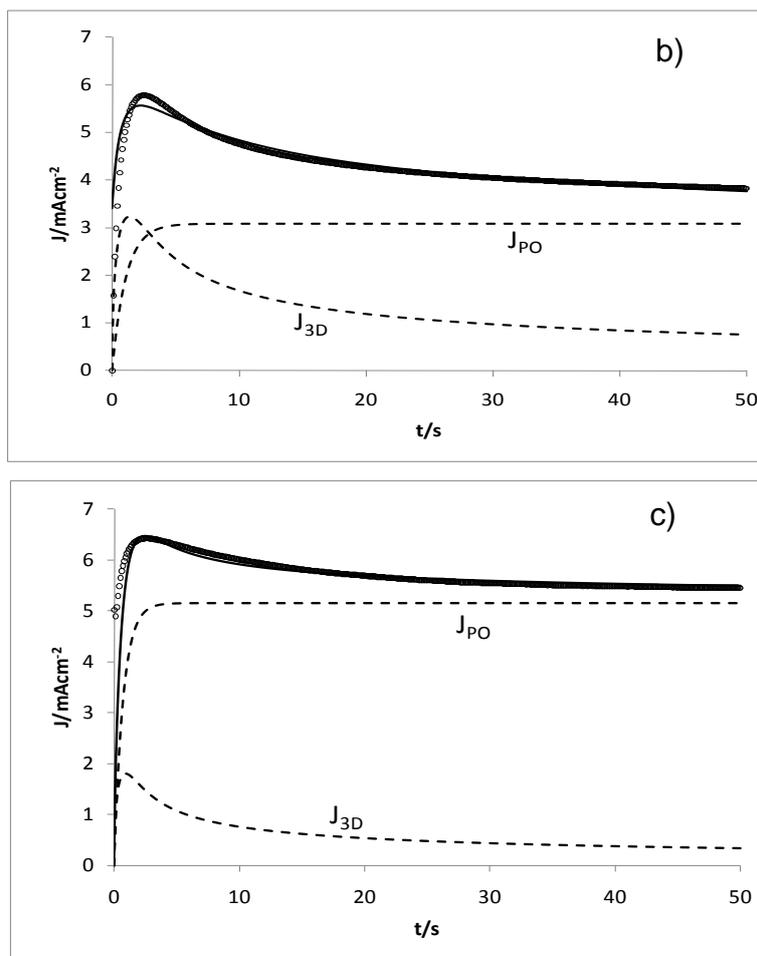


Figura 4.10. Comparación entre un transitorio de densidad de corriente experimental (ooo) obtenido para cada respuesta potenciométrica de acuerdo a la sección 4.2.9.(a) aniónica, (b) catiónica y (c) aniónica – catiónica, y el transitorio de densidad de corriente teórico (—) obtenido por el ajuste no lineal de la ecuación 4.8 con los datos experimentales. También se muestran las contribuciones debidas a J_{PO} y J_{3D} .

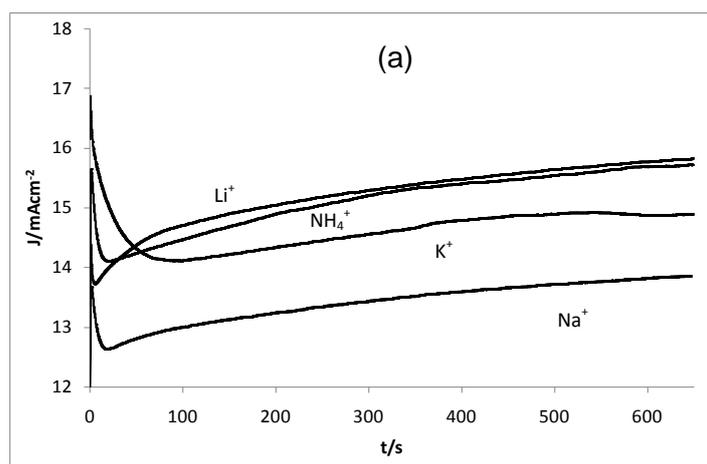
Tabla 4.7. Parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste estadístico para las diferentes respuestas potenciométricas.

Tipo de respuesta de la película Ppy- SO_4^{2-}	$10^{-4} N_0/\text{cm}^{-2}$	A/s^{-1}
Aniónica	415	100
Aniónica-catiónica	175	100
Catiónica	8.6	100

4.6 Influencia de la naturaleza del catión de las sales de sulfato durante el crecimiento de las películas Ppy- SO_4^{2-}

4.6.1 Síntesis potencioestática de las películas Ppy- SO_4^{2-}

Debido a las diferentes respuestas encontradas, se realizó un estudio del crecimiento de películas de Ppy- SO_4^{2-} dopadas con diferentes sales de sulfatos (Li_2SO_4 , K_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) para estudiar la influencia que pudiera tener el catión en el crecimiento y en las diferentes respuestas encontradas para dichas películas. En la figura 4.11 se presentan los transitorios de densidad de corriente obtenidos para las diferentes sales, en donde puede observarse, que tanto los transitorios en la respuesta catiónica como en la respuesta aniónica – catiónica presentan el mismo comportamiento encontrado para la sal sódica, lo que sugiere que en todos los casos se tiene el mismo mecanismo de crecimiento de los núcleos y la misma cinética; mientras que los transitorios correspondientes a la respuesta aniónica difieren entre sí, lo cual puede deberse a que en este caso el mecanismo de crecimiento y la cinética son diferentes.



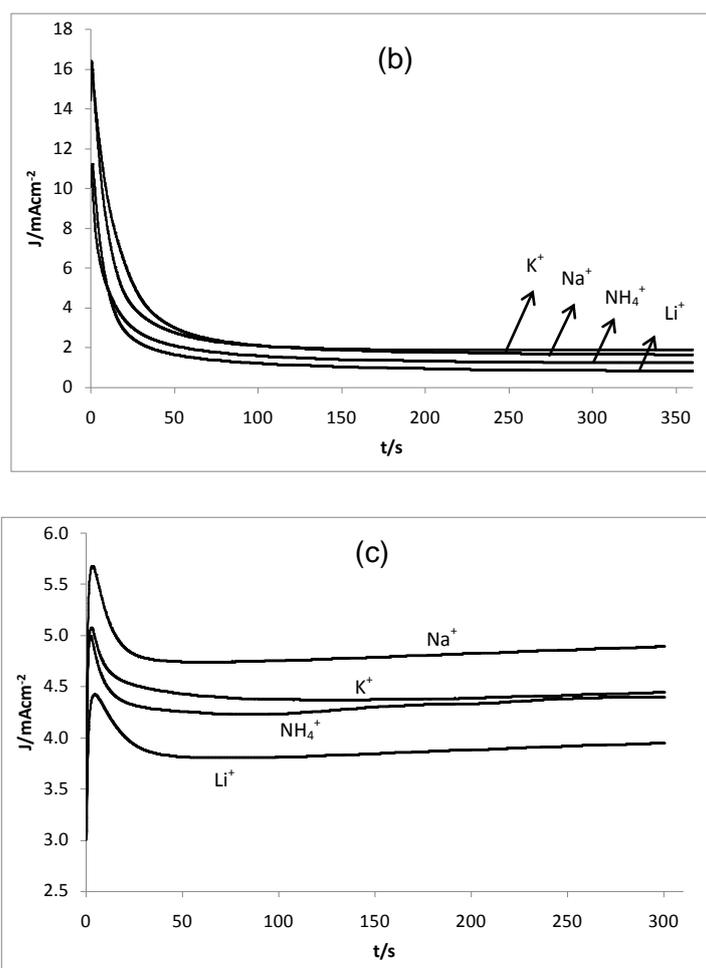
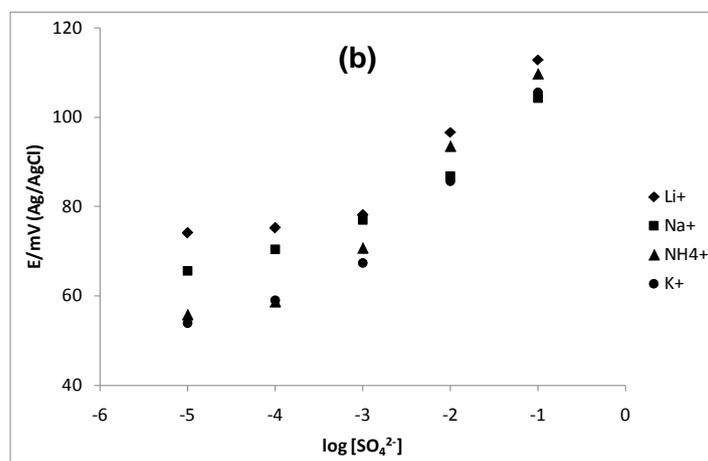
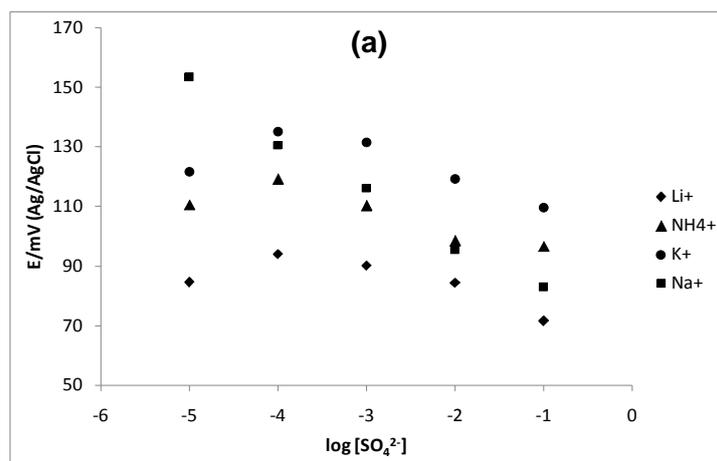


Figura 4.11. Transitorios de densidad de corriente representativos para las diferentes películas crecidas electroquímicamente con diferentes sales de sulfatos (Na^+ , Li^+ , NH_4^+ y K^+), que presentan respuesta: (a) aniónica (b) catiónica (c) aniónica – catiónica.

4.6.2 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy- SO_4^{2-}

En la figura 4.12 se presentan las diferentes curvas de calibración obtenidas para cada tipo de respuesta encontrada con las diferentes sales y puede observarse que estas presentan tendencias muy similares a las encontradas para la sal sódica, aunque las magnitudes de las pendientes correspondientes son diferentes como puede observarse en la tabla 4.8, donde se presentan las máximas pendientes encontradas para las películas crecidas con diferentes sales, dichas pendientes fueron obtenidas ajustando a una línea

recta los resultados en la zona donde hay tendencia lineal por mínimos cuadrados. Se puede observar que la sal de amonio presenta la mejor respuesta catiónica encontrada, esto puede atribuirse a que es el catión con radio más grande y con menor facilidad de ser hidratado, por lo tanto se favorece su movilidad dentro del polímero; caso contrario ocurre para el ion litio que presenta la menor respuesta catiónica.



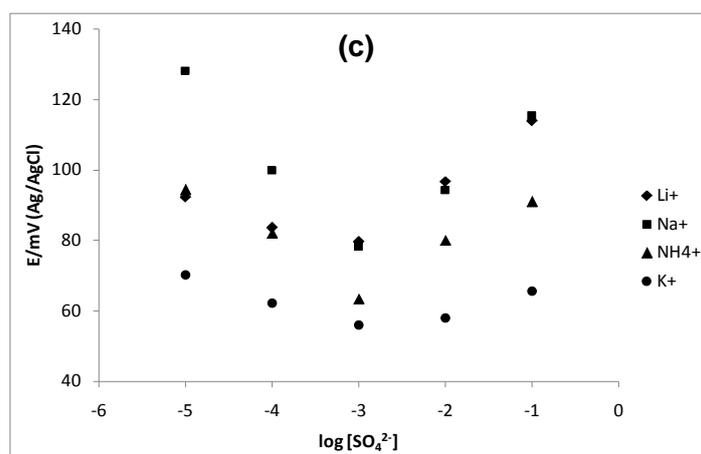


Figura 4.12 Curvas de calibración típicas correspondientes a las diferentes sales de sulfatos (Na^+ , Li^+ , NH_4^+ y K^+) usadas para la electrosíntesis y calibración: (a) Respuesta aniónica, (b) Respuesta catiónica, (c) Respuesta aniónica – catiónica.

Tabla 4.8. Máximas pendientes para las diferentes sales de sulfato.

	Aniónica	Catiónica	Aniónica - catiónica
Na_2SO_4	-16.2	9.2	-14.2 y 6.7
Li_2SO_4	-9.35	7.6	-6.35 y 17.2
K_2SO_4	-8.82	8.35	-7.1 y 4.75
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-10.35	17.61	-15.5 y 13.8

Con el estudio que se realizó de las películas de Ppy- SO_4^{2-} obtenidas a partir de las diferentes sales se encontró similitud respecto al tipo de respuesta potenciométrica, no importando la sal de sulfato utilizada para la síntesis de la película, además de pequeñas diferencias en los transitorios de densidad de corriente obtenidos. Dado lo anterior, se continúa con el estudio de las películas de Ppy- SO_4^{2-} , utilizando la sal de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

4.7 Estudio morfológico de las películas Ppy- SO_4^{2-} mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido SEM, con la finalidad de estudiar y evaluar si las diferentes respuestas potenciométricas encontradas y discutidas anteriormente, se atribuyen a diferencias en la morfología de los materiales poliméricos electrosintetizados.

Las imágenes obtenidas mediante SEM, de las películas de Ppy- SO_4^{2-} representativas para cada comportamiento potenciométrico encontrado se muestran en la figura 4.13. En estas puede observarse claramente como el crecimiento del Ppy ocurre sobre la superficie del electrodo a través de una nucleación tridimensional hemisférica limitada por reacciones de transferencia de masa, $J_{3D}(t)$, donde la nucleación y el crecimiento del Ppy presenta otro proceso faradáico que ocurre sobre la superficie de la nueva fase crecida; en este caso la oxidación del pirrol sobre la superficie de Ppy, $J_{PO}(t)$; tal y como lo describe el modelo teórico utilizado para el análisis de los transitorios de densidad de corriente.

En la figura 4.13, también puede observarse en todos los casos, que las partículas hemisféricas que forman la película monomérica muestran diferentes tamaños dependiendo de las condiciones de electrosíntesis. El orden del tamaño de las partículas es el siguiente: aniónico > aniónico-catiónico > catiónico. Estos resultados coinciden con los obtenidos por el análisis teórico de los correspondientes transitorios de densidad de corriente, ver tabla 4.5. Lo anterior sugiere que los mecanismos de crecimiento del polímero son diferentes, por lo tanto su morfología, y de ahí la razón de las diferentes respuestas potenciométricas encontradas. Dados los resultados se sugiere que cuando el tamaño del cúmulo es grande, el material es más poroso, hecho que permite que puedan difundir los iones SO_4^{2-} más fácilmente dentro de la matriz polimérica [42,66,67] favoreciendo así una respuesta aniónica. Caso contrario ocurre cuando el tamaño del cúmulo es pequeño, porque se

forman huecos compactos entre los cúmulos, que sólo permiten que puedan difundir dentro de la matriz polimérica los iones sodio que son más pequeños que los iones sulfatos favoreciendo así la respuesta catiónica. En la respuesta aniónica - catiónica existe una competencia difusional entre el ion Na^+ y el ion SO_4^{2-} dentro de la matriz polimérica debida a la diferencia de tamaño de los iones.

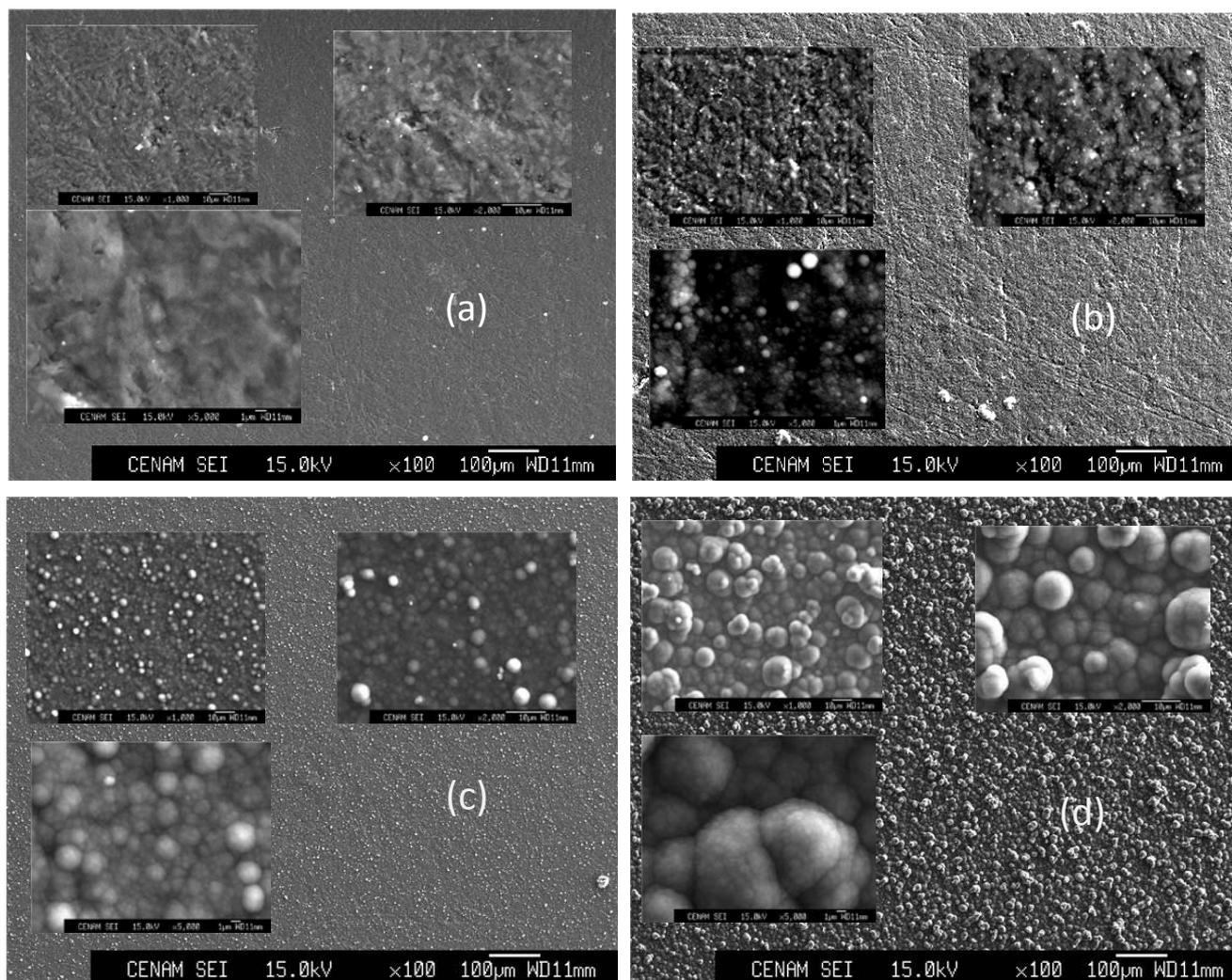


Figura 4.13. Imágenes SEM correspondientes a: superficie del electrodo composite grafito resina-epoxica (a) y de las películas Ppy- SO_4^{2-} que presentan las diferentes respuestas potenciométricas: (b) catiónica (c) aniónica-catiónica (d) aniónica.

4.8 Estudio de Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS) de las películas Ppy- SO_4^{2-}

El estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se realiza con la finalidad de estudiar algunas de las propiedades electroquímicas de la película de Ppy- SO_4^{2-} tales como su resistencia, su conductividad; así como poder determinar el coeficiente de difusión de los iones dentro de la matriz polimérica. En la figura 4.14 se muestran los diagramas de impedancia de Nyquist obtenidos para las películas de Ppy- SO_4^{2-} con respuesta potenciométrica aniónica y catiónica.

Para el ajuste de los resultados experimentales, se utilizan y proponen circuitos equivalentes que incluyen: la resistencia de la solución (R_s), un elemento de fase constante de la película del polímero (CPE_c), la resistencia del polímero (R_c), un elemento de fase constante de la interface de la doble capa (CPE_{dl}), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la impedancia de Warburg del polímero (Z_w).

De acuerdo a la forma de los diagramas de Nyquist obtenidos se propone utilizar el circuito equivalente que se muestra en la figura 4.15 para ajustar las mediciones de impedancia experimentales. En este circuito se consideraron elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores, con la finalidad de tomar en cuenta la rugosidad de la superficie del electrodo [111,112]. El circuito que se muestra en la figura 4.14 se basa en la ecuación 4.14

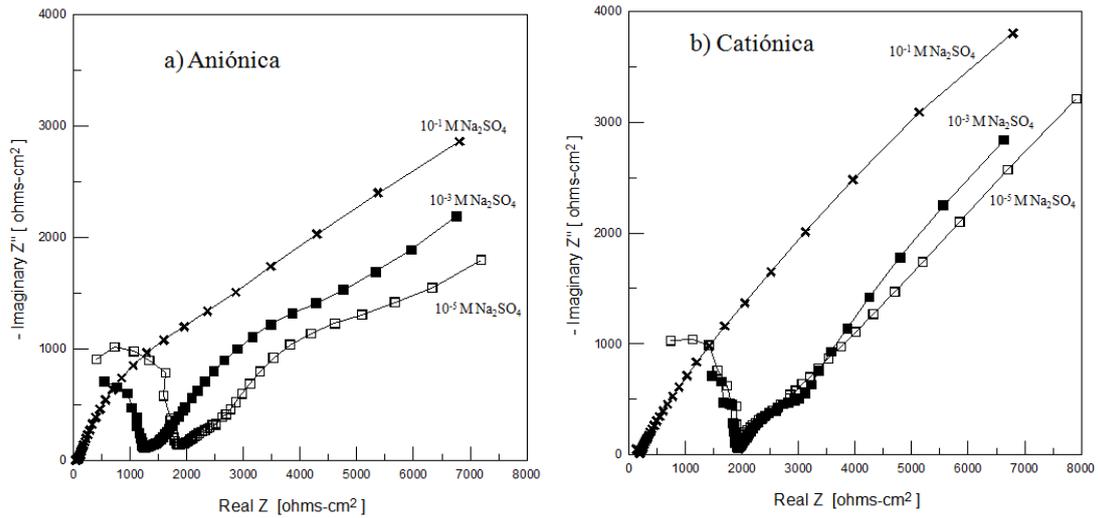


Figura 4.14. Diagramas de Nyquist obtenidos para las películas de $Ppy-SO_4^{2-}$ con respuesta potenciométrica: a) Aniónica y b) Catiónica. Las líneas sólidas en los diagramas fueron obtenidas por un ajuste no lineal de los datos experimentales con el circuito equivalente propuesto.

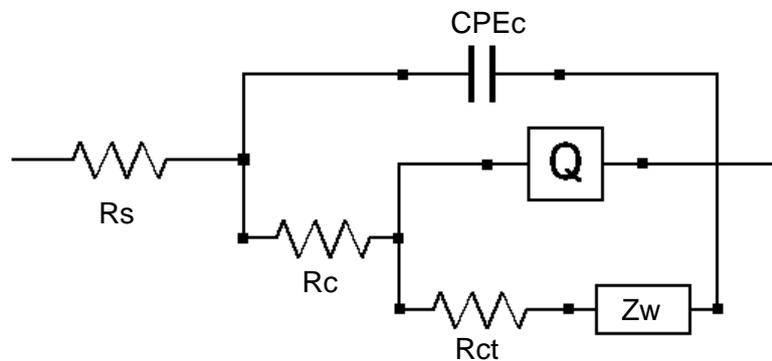


Figura 4.15. Circuito eléctrico equivalente propuesto utilizado para simular los diagramas de impedancia experimentales.

$$|Z| = R_s + \frac{R_{Ppy}}{1 + (j\omega R_{Ppy} C_{Ppy})^n} + \frac{R + c + w}{1 + [j\omega Q(R + cw)]^n} \quad (4.14)$$

donde:

$$0 < n < 1;$$

$$w = 2\pi f \quad (4.15)$$

$$w = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{w}} \quad (4.16)$$

La figura 4.14 compara las mediciones de impedancia experimentales con los obtenidos por el ajuste no lineal de los datos experimentales con el circuito equivalente propuesto que se muestra en la figura 4.15. Los mejores parámetros obtenidos del ajuste no lineal se muestran en la tabla 4.9 para la película con respuesta aniónica y en la tabla 4.10 para la película con respuesta catiónica.

Tabla 4.9. Parámetros de impedancia del electrodo grafito resina – epóxica cubierto con una película de Ppy- SO_4^{2-} , que muestra una respuesta potenciométrica aniónica, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.15.

[Na ₂ SO ₄] / M	10 ¹⁰ C _c * / Fcm ⁻²	R _c / Ω*cm ²	n	10 ⁴ C _{dl} * / F cm ⁻²	R _{ct} / KΩ cm ²	n	Z _w / Ω cm ² s ^{-1/2}
10 ⁻⁵	4.98	510	1	8.6	3.74	0.3	-
10 ⁻³	5.13	340	1	4.2	4.01	0.3	-
10 ⁻¹	11820	106	0.8	2.7	4.1	0.8	257.5

Tabla 4.10. Parámetros de impedancia de la película de Ppy- SO_4^{2-} , que muestra una respuesta potenciométrica catiónica, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.15.

[Na ₂ SO ₄] / M	10 ¹⁰ C _c * / Fcm ⁻²	R _c / Ω*cm ²	n	10 ⁴ C _{dl} * / F cm ⁻²	R _{ct} / KΩ cm ²	n	Z _w / Ω cm ² s ^{-1/2}
10 ⁻⁵	2.63	370	1	0.98	945	0.4	129263
10 ⁻³	4.84	336	1	5.17	500	0.4	12083
10 ⁻¹	695.7	20.77	0.9	18.22	1314	0.5	515.22

En las tablas 4.9 y 4.10 se observa que los valores de la resistencia de la película de Ppy- SO_4^{2-} , R_c , disminuyen mientras el valor de la capacitancia, C_c , aumenta conforme aumenta la concentración del ion SO_4^{2-} , lo cual indica que a medida que aumenta la concentración de iones en el medio la conductividad de la película aumenta. El área de la superficie del electrodo, A , y el grosor, δ , de la película fueron el mismo en todos los casos; el incremento observado en la capacitancia podría ser asociado a un incremento en la constante dieléctrica, como puede observarse en el modelo de Helmholtz (ecuación 4.1)

Para el caso de la película de Ppy- SO_4^{2-} , que muestra respuesta potenciométrica aniónica (hacia SO_4^{2-}), fue posible determinar el coeficiente de difusión del ion SO_4^{2-} , mediante el valor de la impedancia de Warburg (ver tabla 4.9). Como puede observarse en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 4.14a), sólo cuando se utiliza una concentración de Na_2SO_4 0.1 M se obtiene una línea recta con un ángulo de aproximadamente 45° , hecho que indica que hay un proceso de difusión de los iones SO_4^{2-} a través de la matriz polimérica de Ppy. El coeficiente de difusión obtenido es $1.38 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, mientras que para las concentraciones de 1×10^{-5} y 1×10^{-3} M no se logró determinar un coeficiente de difusión, ya que en el diagrama de Nyquist (figura 4.13a) no se observa la línea recta que indica el proceso de difusión. Es importante mencionar que Otero et al. [135] reportaron, valores similares de coeficientes de difusión para percloratos en Ppy que van de 0.4×10^{-9} a $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Utilizando cronoamperometría y con diferentes grados de degradación del polipirrol por sobreoxidación los cálculos van de 0.4×10^{-9} a $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [136].

Para la película con respuesta potenciométrica catiónica (hacia Na^+) fue posible determinar tres coeficientes de difusión en diferentes concentraciones de Na_2SO_4 (10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-1} M), a través de la impedancia de Warburg (ver tabla 4.10). A diferencia de la película que presenta respuesta aniónica, en este caso en el diagrama de Nyquist, se obtienen tres líneas rectas con un ángulo de aproximadamente 45° para cada una de las concentraciones utilizadas (figura 4.14b), hecho que indica que hay un proceso de difusión de los iones Na^+ a través de la matriz polimérica de Ppy. Los coeficientes de difusión obtenidos

son 550×10^{-9} , 6.3×10^{-9} y $0.35 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ respectivamente. Como puede observarse en la tabla 4.10 el coeficiente de difusión disminuye conforme aumenta la concentración de iones Na^+ , hecho que se atribuye a que conforme aumenta la concentración de sodios en el medio se van saturando los sitios disponibles para que estos puedan difundir. Cabe mencionar que en la literatura no se han encontrado reportes de coeficientes de difusión para cationes en polímeros conductores utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

4.9 Aplicación de la película Ppy- SO_4^{2-} como membrana selectiva de iones SO_4^{2-}

4.9.1 Antecedentes

Dada la caracterización realizada a las películas de Ppy- SO_4^{2-} y los resultados encontrados, una posible aplicación para estos materiales sería como parte de un sensor químico potenciométrico para iones SO_4^{2-} en soluciones acuosas. Una de las grandes ventajas que favorece el utilizar membranas poliméricas de Ppy, sobre las membranas convencionales de PVC, es que cuando estas son utilizadas como membranas selectivas hacia el ión con el que se dopó la selectividad por este ión aumenta en gran medida dado que al formarse el polímero se crea una restricción conformacional restringiendo de esta manera la difusión de aniones interferentes [137] dentro del polímero.

El sulfato es uno de los aniones más importantes que se encuentra presente en aguas naturales y residuales, debido a las aplicaciones que este presenta. Si en agua potable se encuentra por arriba del límite permisible que es de 250 mg/l, provoca un sabor amargo y efectos purgantes, mientras que en agua residual provoca la formación de gases y ácidos altamente tóxicos para la salud. Por lo que se ha motivado al desarrollo de sistemas de detección y cuantificación.

Existen varios métodos, que han sido utilizados para detectar SO_4^{2-} , tales como: turbidimétricos, colorimétricos, gravimétricos, titulaciones complejométricas, métodos potenciométricos, etc. [56-63]. Dentro de las técnicas que existen para determinar los iones sulfatos, destacan los métodos electroquímicos y las técnicas electroanalíticas, debido a las ventajas que presentan comparados con otros métodos, tales como: obtener mediciones rápidas, buena sensibilidad, límite de detección bajo, uso sencillo, entre otras.

4.9.2 Estudio analítico de la película Ppy- SO_4^{2-} con respuesta aniónica

Considerando los resultados obtenidos durante la aplicación del método de optimización Box-Behnken para la optimización de los parámetros de electrosíntesis potencioestática (sección 4.2.7), se lograron establecer las condiciones de electrosíntesis de la película Ppy- SO_4^{2-} que proporciona la mejor respuesta potenciométrica aniónica, que nos sugiere trabajar con las condiciones que se muestran en la tabla 4.11. En donde teóricamente con dichas condiciones se obtiene una sensibilidad máxima de -16.9 mV por década. Este estudio se realiza con la finalidad de que la película de Ppy- SO_4^{2-} tenga una posible aplicación como membrana sensora de sulfatos. En la sección 4.4.1 se realiza una discusión más detallada de los resultados del método Box-Behnken obtenidos para este sistema.

Tabla 4.11. Condiciones óptimas potencioestáticas para la película de Ppy- SO_4^{2-}

Parámetro	Valor
E / V	0.92
t / min	10.70
[Py] / M	0.27
[SO_4^{2-}] / M	0.47

4.9.2.1 Evaluación de la sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal.

Cuando se evalúa la respuesta potenciométrica de la película de Ppy- SO_4^{2-} óptima a través de una curva de calibración, como la que se muestra en la figura 4.16, se obtiene una sensibilidad experimental de -13.61 mV por década de concentración, con un límite de detección por debajo de 10^{-5} M, mientras que el intervalo lineal es de 10^{-5} a 10^{-2} M.

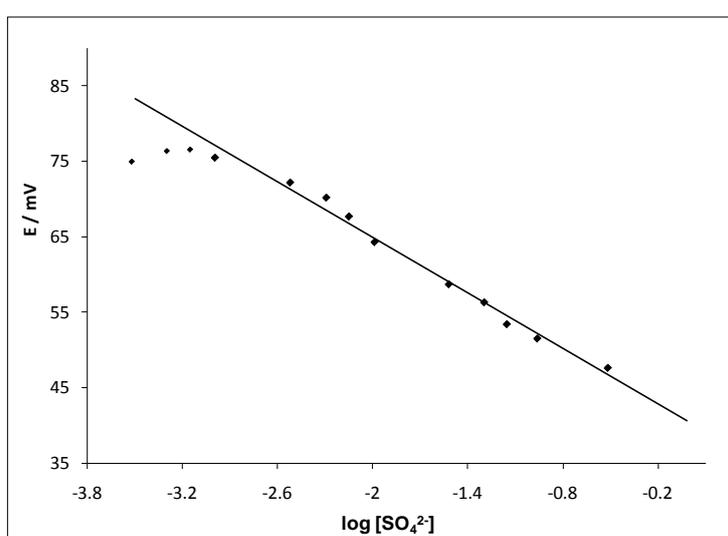


Figura 4.16. Curva de calibración obtenida con las condiciones óptimas que sugiere el método Box-Behnken.

4.9.2.2 Tiempo de respuesta, tiempo de estabilización y deriva

Se realizan estudios para evaluar el tiempo de respuesta, el tiempo de estabilización y deriva de la película Ppy- SO_4^{2-} que resultó óptima en la difusión de iones sulfato. En los gráficos obtenidos para estos estudios se hace una comparación del comportamiento del ion SO_4^{2-} en agua y en soluciones de NaCl (figuras 4.17 y 4.18). Se encontró que en agua se obtienen menores tiempos de estabilización que van de 10.3 a 12.8 minutos, con tiempos de respuesta entre 5.75 y 6.25 minutos dependiendo de la concentración de SO_4^{2-}

en el sistema, observándose una deriva negativa. En NaCl se obtienen mayores tiempos de estabilización que van de 8.5 a 20.7 minutos, tiempos de respuesta entre 9.0 y 25.5 minutos dependiendo de la concentración de SO_4^{2-} en el sistema, observándose también una deriva negativa.

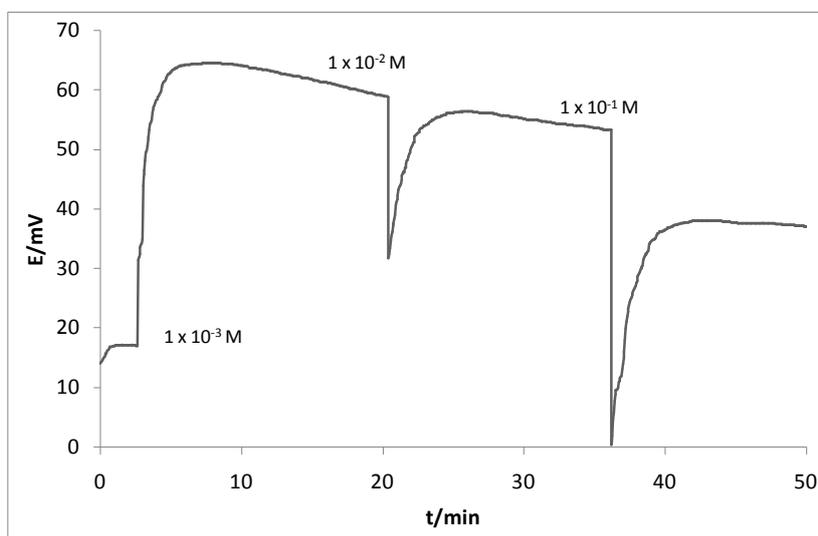


Figura 4.17. Variación del potencial en función del tiempo en presencia de diferentes concentraciones de SO_4^{2-} en agua desionizada.

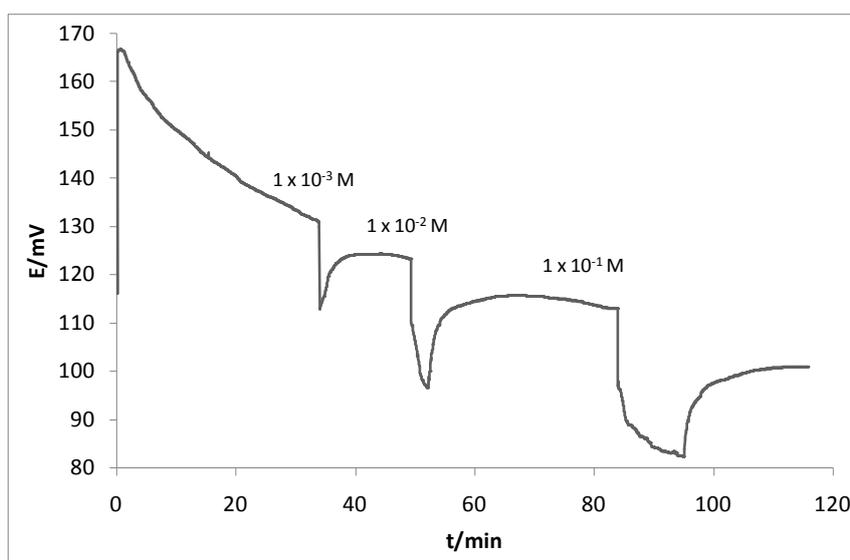


Figura 4.18. Variación del potencial en función del tiempo en presencia de diferentes concentraciones de SO_4^{2-} en NaCl 0.1M.

4.9.2.3 Influencia del pH en la respuesta de la película Ppy- SO_4^{2-}

También se evalúa la influencia del pH sobre la respuesta de la película de Ppy- SO_4^{2-} , en donde se monitorea cómo cambia el potencial en una solución 0.01 M de Na_2SO_4 cuando se varía el pH entre 0 y 13 con la adición de NaOH o HCl. El gráfico obtenido se muestra en la figura 4.19, en donde puede observarse que el intervalo de trabajo de pH se encuentra en un intervalo de 5 a 9, que corresponde a la zona donde no se observan variaciones significativas en el potencial. El cambio en la densidad de cargas en la superficie del polímero puede explicar que en pH ácidos se pueden adsorber protones en la membrana polimérica, mientras que a pH's básicos se esperaría la adsorción de hidróxidos y un aumento en el potencial, debido a que los hidróxidos cuentan con cargas negativas que son atraídas electrostáticamente por la carga positiva del Ppy que se genera cuando este es oxidado. Sin embargo parece que esto no sucede debido a que como se observa en la figura 4.19 a pHs básicos el potencial disminuye; esto podría asociarse a la degradación de la película de Ppy- SO_4^{2-} , ya que se observa que a potenciales básicos la solución toma un color café.

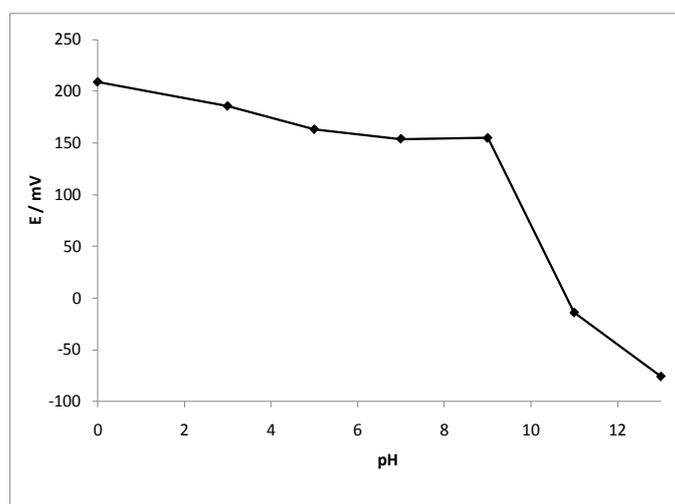


Figura 4.19. Variación del potencial de la película Ppy- SO_4^{2-} , debida a cambios en el pH de la solución de Na_2SO_4 0.01 M.

4.9.2.4 Selectividad de la película Ppy- SO_4^{2-}

Posteriormente se evalúan los coeficientes de selectividad de la película de Ppy- SO_4^{2-} , en presencia de algunos aniones interferentes a través del método de potenciales emparejados (MPM) recomendado por la IUPAC [128]. Los valores de los coeficientes de selectividad ($K_{A,B}^{\text{Pot}}$) obtenidos en base a la ecuación 4.3 se muestran en la tabla 4.12, en donde puede observarse que la mayor interferencia corresponde al ion H_2PO_4^- , mientras que la menor interferencia se registra con el ión NO_2^- .

Tabla 4.12. Coeficientes de selectividad obtenidos para la película de Ppy- SO_4^{2-} en presencia de varios aniones.

Anión	$K_{A,B}^{\text{pot}}$
Cl^-	0.041
Br^-	0.088
I^-	0.049
F^-	0.042
NO_3^-	0.049
NO_2^-	0.038
H_2PO_4^-	0.113
AcO^-	0.047
SCN^-	0.064
HCO_3^-	0.092

4.10 Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que creciendo la película de Ppy- SO_4^{2-} de manera potencioestática se obtienen tres diferentes tipos de respuestas potenciométricas, siendo estas: aniónica, catiónica y una

combinación aniónica-catiónica, hecho que se atribuye a la forma en que se lleva a cabo el crecimiento de la película, ya que este es completamente diferente para cada una de las respuestas encontradas.

Durante el crecimiento potenciodinámico de la película Ppy- SO_4^{2-} se observó, que la densidad de carga aumenta, conforme aumenta el número de ciclos; sin embargo, se encontró que con ciclos mayores a 25 se va perdiendo la carga, lo cual se atribuye a que el grosor de la película es mayor y por lo tanto se pierde conductividad.

Se demostró, con el análisis de los transitorios de densidad de corriente de las diferentes respuestas encontradas de las películas de Ppy- SO_4^{2-} , que el mecanismo involucrado en el proceso de electropolimerización del Ppy, es debido a una nucleación 3D hemisférica y a un crecimiento limitado por reacciones de transferencia de masa en donde simultáneamente está ocurriendo un proceso faradáico, tal como una reacción de oxidación que ocurre sobre la superficie crecida de la nueva fase.

Podemos concluir en base a los resultados, que entre más grande sea el catión del electrolito soporte utilizado para crecer la película de Ppy- SO_4^{2-} , va a ser más fácil que este se mueva dentro de la película de Ppy, porque es menos hidratado, favoreciendo de esta forma la respuesta catiónica; este comportamiento se observó para la sal de NH_4^+ , donde se encontró que la mayor respuesta catiónica fue de 17.61 mV por década; mientras que la menor respuesta catiónica encontrada fue de 7.6 mV por década, que corresponde a la película de Ppy- SO_4^{2-} donde se utilizó la sal de litio, lo cual se atribuye a que es el catión con radio más pequeño utilizado.

Con el estudio de las imágenes SEM obtenidas, los diferentes tipos de respuestas potenciométricas que presenta la película de Ppy- SO_4^{2-} se atribuyen a diferencias en la morfología de la película. Lo anterior es debido a que se observó que para cada respuesta el tamaño del cúmulo es diferente. Cuando el cúmulo es grande permite que los iones SO_4^{2-} difundan dentro de la matriz polimérica debido a su tamaño y a su doble carga favoreciendo así la respuesta aniónica. Caso contrario ocurre cuando el cúmulo es pequeño,

debido a que permite que el contraión, en este caso el ion Na^+ difunda más fácilmente dentro de la matriz polimérica que el ion SO_4^{2-} , favoreciendo así una respuesta catiónica.

Mediante el análisis de impedancia electroquímica que se realizó para la película de Ppy- SO_4^{2-} que proporciona respuesta potenciométrica hacia los iones SO_4^{2-} , se encontró que la difusión de estos iones a través de la película de Ppy provoca una disminución de la resistencia eléctrica y un aumento de la constante dieléctrica. También se logró determinar con el coeficiente de impedancia de Warburg el coeficiente de difusión del ión sulfato en la película de polipirrol que es de $1.38 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

A pesar de que la película de Ppy- SO_4^{2-} no proporciona una sensibilidad nernstiana hacia los iones sulfato, se propone utilizarla como membrana sensora para sulfatos.

5. Estudio de las películas de Ppy dopadas con iones NO_2^- (Ppy-NO_2^-)

5.1 Introducción

En la literatura se encuentran varios reportes sobre el estudio, síntesis y aplicación de películas de Ppy dopadas con varios iones, tales como: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SDS^- , entre otros, pero no se han encontrado reportes del estudio, crecimiento y aplicación de películas de Ppy dopadas con iones NO_2^- , y otros que presenten oxidación en la ventana de potenciales anódicos.

Los iones nitrito presentan un particular interés pues presentan reacciones redox características; considerando que las características de las películas de Ppy dependen directamente del dopante agregado, el hecho de poder hacer electroquímica sobre los nitritos dopantes dentro de una película de Ppy conductora puede ayudarnos a obtener materiales con diferentes características y aplicaciones.

5.2 Metodología experimental

5.2.1 Reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo fueron grado analítico. Se utilizó NaNO_2 , (Aldrich) como electrolito soporte, NaCl , NaNO_3 , NaH_2PO_4 , KHCO_3 , NaF , NaCH_3O , Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 (Aldrich) para el estudio de iones interferentes Pirrol (Py) (Aldrich) purificado por destilación en atmósfera de N_2 puro, polvo de grafito 99.999% grado monocristalino, resina Araldit y catalizador HY. Para la preparación de soluciones se utilizó agua desionizada obtenida de un sistema Milli Q (millipore) con resistividad $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ y para burbujear las soluciones de Py con NO_2^- se uso gas de N_2 al 99.9% de pureza, esto para desplazar al O_2 [125]. Los estándares que se utilizaron para hacer las curvas de calibración fueron preparados con diferentes concentraciones de NO_2^- desde 10^{-5} a 10^{-1} M .

5.2.2 Instrumentación

Se utilizó una celda de tres electrodos, como electrodo de trabajo una barra de grafito y/o un electrodo composite miniaturizado con relación 60:40 (grafito – resina epóxica) de geometría cilíndrica, construido en base a la metodología planteada en la sección 4.2.3, como contraelectrodo una barra de grafito y como referencia un electrodo de doble camisa Ag/AgCl (900200 Orion), (todas las mediciones potenciométricas fueron referidas a éste). Las películas de polipirrol (Ppy) fueron electrosintetizadas por voltamperometría cíclica (VC) utilizando un sistema electroquímico (Ecochemie) PGSTAT 30 AUTOLAB. Para las curvas de calibración se utilizó un potenciómetro Mettler Toledo Sevenmulti. Las imágenes SEM fueron tomadas en un microscopio Electron Probe Microanalyzer (EPMA) con 3 WDS/EDS combinado JXA-8200 (JEOL). El estudio de EIS se realizó en un equipo electroquímico IM6-Zahner.

5.2.3 Análisis electroquímico del ion NO_2^-

Para este análisis se preparó una solución acuosa de NaNO_2 0.1 M y se burbujeo con gas de N_2 puro 25 ml de la solución durante 25 minutos antes del barrido. Se realizó un estudio potenciodinámico (voltamperometría cíclica) en sentido anódico aplicando un potencial de barrido de -1200 a 1200 mV a una velocidad de barrido de 100 mV/s, utilizando una celda de tres electrodos como la que se menciona en la sección 5.2.2.

5.2.4 Síntesis y análisis electroquímico de las películas Ppy- NO_2^-

Para la electrosíntesis potenciodinámica de las películas de Ppy se utilizó una celda de tres electrodos como se menciona en la sección 5.2.2. Durante la electrosíntesis de las películas de Ppy- NO_2^- , se prepararon soluciones acuosas de diferentes concentraciones de NaNO_2 con el monómero de pirrol, Py, y se burbujearon con gas de N_2 puro durante 25 minutos antes de la electrosíntesis. El crecimiento de las películas de Ppy- NO_2^- se realizó electroquímicamente de manera potenciodinámica sobre la superficie expuesta del electrodo grafito -

resina epóxica, y sobre una barra de grafito, aplicando una ventana de potencial entre -1200 y 1200 mV en sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. Se usaron ciclos desde 6 hasta 40 y velocidades de barrido entre 10 y 200 mV/s variando potencial aplicado.

5.2.5 Optimización de la película Ppy- NO_2^-

Se optimiza la película Ppy- NO_2^- de forma que presente la mejor difusión (reflejada en la mejor sensibilidad potenciométrica) hacia el ion NO_2^- . Se utiliza el método de optimización Box-Behnken, a través del cual se varían diversos parámetros relacionados con la electrosíntesis del polímero de Ppy. Para la síntesis potenciodinámica los parámetros a optimizar son: concentración de pirrol [Py], concentración de nitrito [NO_2^-] potencial de oxidación, E (+), potencial de reducción, E (-), número de ciclos y velocidad de barrido.

Las fronteras que se consideran para controlar los parámetros de crecimiento potenciodinámico se muestran en la tabla 5.1, estos valores frontera se basan en experimentos previos que se describen a continuación:

- Para establecer el potencial E (V), se crece una película de manera potenciodinámica (usando voltamperometría cíclica) en una solución de NaNO_2 0.1 M y Py 0.1M en agua desionizada, aplicando un potencial de barrido de -1200 a 1200 mV, partiendo del potencial de corriente nula, con 10 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s. Con el voltamperograma obtenido se analizan los potenciales de oxidación donde se puede llevar a cabo la electrosíntesis y se confirma físicamente la formación de la película sobre el electrodo.

Tabla 5.1. Fronteras de los parámetros de crecimiento potenciodinámico utilizadas en el método Box-Behnken.

Parámetro	Bajo	Alto
E (+) / V	0.70	1.2
E (-) / V	-1.20	-0.3
$[\text{NO}_2^-]$ / M	0.05	1.0
[Py] / M	0.05	0.7
No. ciclos	4	40
Vel. barrido / Vs^{-1}	0.01	0.05

- En el caso de la concentración de nitritos $[\text{NO}_2^-]$ (M), con algunos experimentos se observó que usando concentraciones menores a 5×10^{-2} M el crecimiento de la película no se favorece, mientras que usando concentraciones mayores a 1.0 M la sal sódica no se disuelve por completo, por lo que se establece un intervalo de trabajo entre 5×10^{-2} y 1.0 M.

- Las mismas consideraciones para establecer el intervalo de la concentración de nitritos son las que se aplican para establecer el intervalo de concentración de pirrol [Py] (M), que resulta entre 0.05 y 0.7 M.

- Para establecer el número de ciclos durante el crecimiento de la película, con algunos experimentos se observó que con ciclos menores a 4 el crecimiento de la película no se favorece, mientras que con ciclos mayores a 40 se observa que la densidad de corriente se va perdiendo, por lo que se establece un intervalo de trabajo entre 4 y 40 ciclos.

- En el caso de la velocidad de barrido se establece un intervalo de trabajo entre 0.01 y 0.05 Vs^{-1} , debido a que si se utilizan velocidades por debajo de este intervalo, aunque se logra el crecimiento de la película se

requieren tiempos de síntesis muy prolongados. No se consideraron velocidades mayores a $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para asegurar una adecuada formación del Ppy- NO_2^-

5.2.6 Análisis del crecimiento de la película óptima Ppy- NO_2^-

Para este análisis se electrosintetiza una película de Ppy- NO_2^- , con las condiciones óptimas encontradas anteriormente: $[\text{NO}_2^-] = 0.66 \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{Py}] = 0.58 \text{ mol L}^{-1}$, 40 ciclos, una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV a partir del potencial de corriente nula y una velocidad de barrido de 50 mV/s, siguiendo la metodología que se indica en la sección 5.2.4 en donde se analiza cómo varía la densidad de corriente en función del número de ciclos durante la electrosíntesis de la película. Con dicho estudio se espera que la densidad de corriente aumente conforme aumenta el número de ciclos durante la síntesis de la película, tal y como se encuentra reportado en la literatura para el crecimiento de los polímeros conductores [130].

5.2.7 Análisis de la variación de la velocidad de barrido y del potencial de oxidación de pico del monómero de Ppy

Para este estudio se electrosintetizan varias películas de Ppy- NO_2^- con las mismas condiciones tanto de $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{Py}]$, número de ciclos, ventana de potencial y variando la velocidad de barrido desde 10 hasta 100 mV/s, siguiendo la metodología que se indica en la sección 5.2.4, utilizando una celda de tres electrodos como se indica en la sección 5.2.2. Este estudio se realiza con la finalidad de conocer si es el proceso por el cual se lleva a cabo el crecimiento de la película de Ppy- NO_2^- es controlado por difusión o por transferencia de carga.

5.2.8 Métodos para determinar y cuantificar iones NO_2^-

Para esto, se utilizan los métodos potenciométricos y se propone un método voltamperométrico para la determinación y cuantificación de iones NO_2^- utilizando una película de Ppy- NO_2^- dopada con estos iones.

5.2.8.1 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy- NO_2^-

Una vez obtenidas las películas de Ppy- NO_2^- , se registran los potenciales obtenidos de la membrana a diferentes concentraciones de NaNO_2 en un intervalo de 10^{-6} hasta 0.1 M, ajustando por mínimos cuadrados a una línea recta la zona donde hay tendencia lineal y obteniendo la pendiente correspondiente.

5.2.8.1.1 Caracterización analítica de la película óptima Ppy- NO_2^-

La caracterización analítica se realiza a la película Ppy- NO_2^- que presenta la mejor respuesta potenciométrica hacia los iones NO_2^- de acuerdo a los estudios realizados anteriormente con el método de optimización Box-Behnken.

5.2.8.1.1.1 Evaluación de la sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal

Para la sensibilidad, se registran los potenciales obtenidos de las membranas electrosintetizadas a diferentes concentraciones de NaNO_2 en un intervalo de 10^{-6} hasta 0.1 M, siguiendo la metodología descrita en la sección 5.2.10.1. Con la misma curva de calibración, se evalúa el límite de detección y el intervalo lineal de la mejor película de Ppy- NO_2^- .

5.2.8.1.1.2 Evaluación de los tiempos de estabilización, de respuesta y deriva

Para estos estudios se monitorea cómo cambia el potencial de la película en estudio en función del tiempo: primero en una solución blanco para determinar el tiempo de estabilización (tiempo que tarda en estabilizarse el potencial de membrana en el electrolito soporte, antes de iniciar las mediciones). Después se agrega cierta cantidad de nitritos para alcanzar una concentración 1×10^{-3} M y se registra el cambio en el potencial hasta su estabilización (tiempo de respuesta), se hace lo mismo para una concentración

1×10^{-1} M. Del seguimiento de los cambios de potencial del electrodo sin modificar la concentración de nitritos se determina la deriva, realizando un análisis estadístico por mínimos cuadrados.

5.2.8.1.1.3 Evaluación del tiempo de vida y reproducibilidad

Para determinar el tiempo de vida de la película de Ppy- NO_2^- se realizaron varias curvas de calibración durante varios días con una misma película y se evalúa la variación en la sensibilidad con el tiempo, analizando el porcentaje de desviación estándar relativa con un 95% de confianza. Mientras que para la reproducibilidad se realizó el crecimiento de la película de Ppy dopada con el anión varias veces, utilizando diferentes soluciones en las mismas condiciones y con los mismos electrodos.

5.2.8.1.1.4 Influencia del pH en la respuesta de la membrana

Se registra el cambio del potencial del electrodo modificado en una solución 0.01 M de NaNO_2 variando el pH entre 0 y 13 con la adición de NaOH o HCl.

5.2.8.1.1.5 Evaluación de iones interferentes

Se evalúan los coeficientes de selectividad de la película de Ppy- NO_2^- , en presencia de algunos aniones interferentes: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , AcO^- , SCN^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} , con el método de potenciales emparejados (MPM), siguiendo la metodología que se describe en la sección 4.2.12.1.5.

5.2.8.2 Método voltamperométrico propuesto

Una vez electrosintetizadas las películas de Ppy- NO_2^- se propone realizar la siguiente metodología para un análisis voltamperométrico cuantitativo del ion nitrito:

- Sumergir la película de interés en estándares de NaNO_2 desde 10^{-7} a 10^{-1} M durante cierto tiempo agitando la solución, procedimiento al que se denomina “cargar” la película de Ppy- NO_2^- .
- Posteriormente el electrodo modificado se lleva a un electrolito libre del ion de interés y se cuantifican los iones NO_2^- que difundieron en la película mediante voltamperometría de onda cuadrada, esto se realiza para todas las concentraciones utilizadas.
- Se relaciona la concentración de NO_2^- contra la corriente anódica máxima registrada en los voltamperogramas.

5.2.8.2.1 Caracterización analítica sobre la carga de la película Ppy- NO_2^-

Se realiza a la película Ppy- NO_2^- que presenta la mejor respuesta hacia los iones NO_2^- en términos del log $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA. El crecimiento de la película se realizó electroquímicamente de manera potenciodinámica con las condiciones que se muestran en la tabla 5.2. La caracterización se evalúa a través de barridos de onda cuadrada, utilizando las condiciones que se muestran en la tabla 5.3, utilizando para ello una celda de tres electrodos como se indica en la sección 5.2.2 y una solución de KCl 1.0 M, a través de lo cual se determina mediante curvas de calibración de $[\text{NO}_2^-]$ vs J / mA, la sensibilidad y el intervalo de cuantificación.

Tabla 5.2. Condiciones de crecimiento de la película Ppy- NO_2^- .

Parámetro	Valor
$[\text{NO}_2^-]$ / M	1.0
[Py] / M	0.58
No. de ciclos	4
E / V	1.2 a -1.2
Vel. de barrido / Vs^{-1}	0.05

Tabla 5.3. Condiciones de onda cuadrada utilizadas durante la determinación voltamperométrica de NO_2^-

Parámetro	Valor
Frecuencia / Hz	10
Potencial inicial / V	0
Potencial final / V	1.0
Paso de potencial / V	0.005
Amplitud / V	0.301

5.2.8.2.1.1 Efecto de pH sobre la carga de la película

También se estudia la influencia del pH sobre la carga de la película de Ppy- NO_2^- , monitoreando el cambio de la corriente en una solución a concentración 0.01 M de NaNO_2 y variando el pH entre 4 y 12.

5.2.8.2.1.2 Efecto de iones interferentes en el proceso de carga de la película

Además se analiza el efecto que tiene la presencia de otros iones durante la carga de la película, para esto se sigue la misma metodología propuesta en la cuantificación de los iones NO_2^- pero ahora con el ion interferente presente a diferentes concentraciones.

5.2.9 Estudio morfológico de la película de Ppy- NO_2^- mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

Este estudio se aplicó para encontrar diferencias morfológicas entre los electrodos modificados que presentaron la mejor y la peor respuesta a nitritos en las dos técnicas de análisis estudiadas: potenciométrica y voltamperométrica. Para este estudio se electrosintetizaron sobre el electrodo composite las siguientes películas de Ppy- NO_2^- :

- Mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos: $[\text{NO}_2^-] = 0.66 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Py}] = 0.58 \text{ mol L}^{-1}$, con 40 ciclos, una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV y una velocidad de barrido de 50 mV/s,
- Peor respuesta potenciométrica hacia nitritos: $[\text{NO}_2^-] = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Py}] = 0.58 \text{ mol L}^{-1}$, con 22 ciclos, una ventana de potencial de 950 a -750 mV y una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Utilizando una barra de grafito, se sintetizó la película:

- Para la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA: $[\text{NO}_2^-] = 0.66 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Py}] = 0.58 \text{ mol L}^{-1}$, con 40 ciclos, una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV y una velocidad de barrido de 50 mV/s,
- Para la mejor respuesta hacia nitritos en términos del $\log [\text{NO}_2^-]$ vs J/mA: $[\text{NO}_2^-] = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Py}] = 0.58 \text{ mol L}^{-1}$, con 4 ciclos, una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV y una velocidad de barrido de 50 mV/s.

5.2.10 Estudio de Espectroscopía Electroquímica de Impedancia de la película Ppy- NO_2^-

Se realizó el estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a las películas de polipirrol dopadas con iones nitrito que se mencionan en la sección 5.2.8. El crecimiento de las películas se realizó electroquímicamente de manera potenciodinámica, sobre la superficie expuesta del electrodo grafito - resina epóxica y del electrodo de grafito de 3 mm. El estudio de EIS se realizó sumergiendo las películas de polipirrol en soluciones acuosas de NaNO_2 1×10^{-5} , 1×10^{-3} y 1×10^{-1} M. Los datos EIS fueron obtenidos aplicando un voltaje de ± 10 mV alrededor del potencial de circuito abierto (E_{oc}) en el intervalo de frecuencias de 10^6 a 10^{-3} Hz.

Para el ajuste de los resultados experimentales, se utilizan y proponen circuitos equivalentes como los que se mencionan en la sección 4.2.11. También se determina tanto la capacitancia como el coeficiente de difusión por medio de las ecuaciones 4.1 y 4.2.

5.3 Caracterización voltamperométrica del sistema Ppy- NO_2^-

5.3.1 Análisis electroquímico del ion NO_2^-

Se evaluó el comportamiento electroquímico del ion NO_2^- utilizando la voltamperometría cíclica. El voltamperograma obtenido se muestra en la figura 5.1, en donde puede observarse que al inicio del barrido en sentido anódico, no hay un evolución electroquímica del ion de interés, sin embargo, conforme continúa el barrido se observa una onda en sentido catódico en -800 mV, la cual puede asociarse a la reducción de los iones NO_3^- que se forman durante la oxidación del ion NO_2^- [39,105].

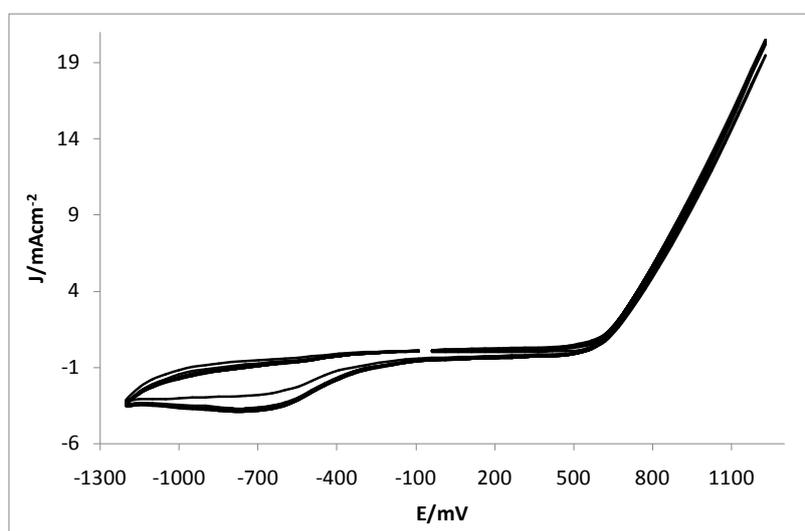


Figura 5.1. Voltamperogramas cíclicos usando un electrodo composite y una solución de $[\text{NaNO}_2] = 0.1 \text{ M}$, y una velocidad de barrido de 100 mV/s .

5.3.2 Síntesis y estudio potenciodinámico de la película Ppy- NO_2^-

Con estudios previos se pudo establecer que el crecimiento de la película de Ppy- NO_2^- de manera potencioestática presenta inconvenientes, como el no cubrir completamente la superficie del electrodo. Dado lo anterior, se realizan estudios del crecimiento de la película de Ppy- NO_2^- de manera potenciodinámica utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

El voltamperograma obtenido durante la formación potenciodinámica de la película se muestra en la figura 5.2, donde se observa que la onda anódica donde se lleva a cabo la oxidación del monómero de Py se produce a potenciales mayores de 500 mV. Sin embargo en la práctica durante el crecimiento potenciodinámico, cuando se aplican potenciales entre 500 y 700 mV a simple vista se puede ver que no se modifica la superficie del electrodo; en cambio cuando se aplican potenciales por arriba de 800 mV se ve un adecuado crecimiento de la película, ya que a simple vista se observa que la superficie del electrodo es cubierta por completo. Este comportamiento se atribuye a que con estos potenciales se alcanza la energía necesaria para la formación adecuada del polímero insoluble en lugar de ciertos oligómeros solubles.

En dicha figura 5.2 se hace una comparación del voltamperograma del ion NO_2^- con el de la película de interés en donde puede observarse que estos difieren significativamente. Las ondas que aparecen en el voltamperograma de la película de Ppy- NO_2^- en sentido anódico son debidas a la oxidación del Ppy y la onda que se encuentra desplazada a potenciales más positivos se asocia a la oxidación del NO_2^- , mientras que las ondas que aparecen en sentido catódico se deben a la reducción del Ppy y la onda que se encuentra a potenciales más negativos se asocia a la reducción del NO_3^- [39,105]. La figura 5.2 indica también que el crecimiento de la película de Ppy es cuasireversible, lo que se confirma con la diferencia de magnitudes de potencial en que se presentan tanto los picos catódico y anódico como los potenciales de pico anódico y catódico [131].

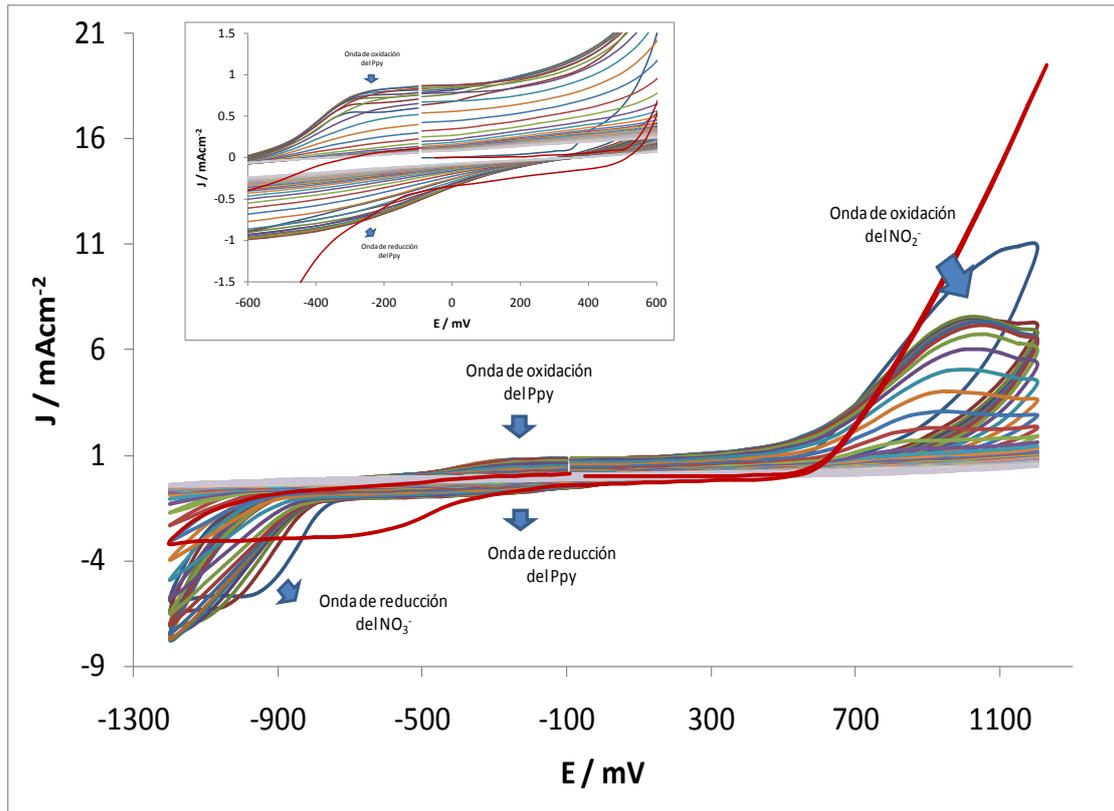


Figura 5.2. Voltamperograma cíclico usando un electrodo composite y una solución de $[\text{Py}]=0.58 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2^-]=0.66 \text{ M}$, con 40 ciclos, una velocidad de barrido de 0.05 V/s y una ventana de potencial de $1.2 \text{ a } -1.2 \text{ V}$.

Posteriormente, con la finalidad de obtener una película en donde difundan mejor los iones nitrito (la que presente la pendiente potenciométrica más cercana a la nernstiana), se optimizan entonces los parámetros que se mencionan en la sección 5.2.6, ya que se encuentra reportado en la literatura que estos parámetros influyen directamente en las propiedades que presenta el polímero electroquímicamente crecido; además de que se encuentran altamente correlacionadas [130].

Para optimizar dichos parámetros se utiliza el método Box – Behnken, que se basa en un diseño factorial de segundo orden a tres niveles [132]; debido a que nos proporciona la opción de evaluar la optimización de los parámetros antes mencionados; además de que nos orienta acerca de cuál

de las variables es más significativa para el crecimiento de las películas que presentan una buena sensibilidad hacia los iones nitrito. Las fronteras que se consideran para dicha optimización se muestran en la tabla 5.1, las cuales fueron establecidas a través de estudios previos, mientras que en la tabla 5.4, se muestran las combinaciones de las variables utilizadas durante la optimización Box-Behnken y las sensibilidades obtenidas. Durante la optimización también se encontró que en todas las posibles combinaciones de las variables al evaluar la respuesta de la película electrosintetizadas, en términos de sensibilidad se encontraron solo respuestas potenciométricas aniónicas, respuestas que se atribuyen al ion NO_2^- , como puede observarse en la tabla 5.4

Tabla 5.4. Combinación de variables de electrosíntesis potenciodinámica sugeridas por el método Box-Behnken.

$[\text{NO}_2^-]$	[Py]	ciclos	Vel barrido / V	E (+) / V	E (-) / V	m / mA década de $[\text{NO}_2^-]$
1	0.375	40	0.03	0.95	-0.3	-29.685
1	0.375	22	0.01	1.2	-0.75	-29.463
0.525	0.375	22	0.03	0.95	-0.75	-40.407
0.05	0.375	22	0.05	1.2	-0.75	-39.938
0.525	0.375	22	0.03	0.95	-0.75	-40.407
0.525	0.375	4	0.01	0.95	-1.2	-38.382
1	0.7	22	0.05	0.95	-0.75	-41.834
1	0.375	4	0.03	0.95	-1.2	-13.127
0.525	0.375	4	0.05	0.95	-0.3	-2.385
0.05	0.375	40	0.03	0.95	-1.2	-41.278
0.05	0.05	22	0.05	0.95	-0.75	-14.131
0.525	0.7	22	0.03	0.7	-0.3	-36.315
0.05	0.375	4	0.03	0.95	-1.2	-18.872
0.05	0.375	22	0.01	1.2	-0.75	-40.788
0.525	0.05	4	0.03	0.7	-0.75	8.402
0.525	0.05	4	0.03	1.2	-0.75	-1.966
0.05	0.375	22	0.01	0.7	-0.75	-33.142
0.05	0.7	22	0.01	0.95	-0.75	-46.879
0.525	0.7	4	0.03	1.2	-0.75	-22.381
0.525	0.05	22	0.03	1.2	-1.2	-29.138
0.525	0.375	40	0.01	0.95	-0.3	-14.79
0.525	0.375	40	0.05	0.95	-0.3	-42.16
0.525	0.375	40	0.05	0.95	-1.2	-57.87

0.525	0.05	40	0.03	1.2	-0.75	-3.37
0.525	0.7	22	0.03	1.2	-1.2	-52.223
0.525	0.375	22	0.03	0.95	-0.75	-40.407
0.525	0.375	22	0.03	0.95	-0.75	-40.407
0.525	0.375	40	0.01	0.95	-1.2	-42.653
1	0.375	22	0.05	0.7	-0.75	-37.292
0.05	0.375	22	0.05	0.7	-0.75	-16.517
0.525	0.375	4	0.01	0.95	-0.3	-22.225
0.525	0.7	22	0.03	0.7	-1.2	-42.71
0.525	0.05	22	0.03	0.7	-0.3	-1.355
1	0.05	22	0.05	0.95	-0.75	-20.271
1	0.375	22	0.05	1.2	-0.75	-41.468
0.525	0.7	22	0.03	1.2	-0.3	-46.178
0.05	0.7	22	0.05	0.95	-0.75	-25.669
0.525	0.7	40	0.03	0.7	-0.75	-47.101
0.05	0.375	40	0.03	0.95	-0.3	-14.49
0.525	0.7	40	0.03	1.2	-0.75	-48.555
0.525	0.05	22	0.03	0.7	-1.2	-27.18
0.525	0.7	4	0.03	0.7	-0.75	-4.458
0.05	0.375	4	0.03	0.95	-0.3	-3.79
0.525	0.05	40	0.03	0.7	-0.75	-9.471
1	0.375	40	0.03	0.95	-1.2	-46.473
0.525	0.05	22	0.03	1.2	-0.3	-3.663
0.525	0.375	22	0.03	0.95	-0.75	-40.407
0.05	0.05	22	0.01	0.95	-0.75	-10.396
1	0.375	4	0.03	0.95	-0.3	-8.045
1	0.375	22	0.01	0.7	-0.75	-41.062
1	0.7	22	0.01	0.95	-0.75	-50.189
0.525	0.375	22	0.03	0.95	-0.75	-40.407
0.525	0.375	4	0.05	0.95	-1.2	-6.392
1	0.05	22	0.01	0.95	-0.75	-3.681

De los resultados obtenidos durante la realización del método Box-Behnken se obtuvo también la ecuación 5.1 que describe matemáticamente la combinación de las variables utilizadas durante la optimización potenciodinámica. A partir de la cual se determinan los parámetros que influyen en el crecimiento de las películas que presentan buena sensibilidad hacia los iones nitrito, siendo estos: la velocidad de barrido y la concentración de pirrol en mayor proporción; mientras que el potencial de oxidación (E/+), el número de ciclos, la concentración de nitritos y potencial de reducción (E/-) influyen en menor proporción.

$$m = 62.34 - 53.56N - 112.54P - 1.49C + 1258.19V - 59.81E + 37.06A + 23.43N^2 + 90.79P^2 + 0.04C^2 - 2752.78V^2 - 20.20E^2 - 1.44A^2 - 16.23NP - 0.32NC - 338.29NV + 40.52NE - 11.70 NA - 1.06PC + 959.42PV - 23.25PE - 33.21PA - 32.78CV + 0.91CE + 0.36CA - 788.75 VE - 337.50 VA - 0.78EA \quad (5.1)$$

Donde: m = sensibilidad; K = constante; N = $[\text{NO}_2^-]$; P = [Py]; C = numero de ciclos; V = velocidad de barrido; E = potencial de oxidación (E/+) y A = potencial de reducción (E/-).

Las soluciones empleadas se preparan de acuerdo a las diferentes combinaciones de condiciones que nos sugiere el método empleado. Después de haber obtenido las películas de Ppy- NO_2^- con las diferentes condiciones, se evalúa cómo es la respuesta de éstas hacia el ion de interés, a través de curvas de calibración con estándares de diferentes concentraciones de NO_2^- desde 10^{-5} a 10^{-1} M. Se ajusta usando el método de mínimos cuadrados a una línea recta, en donde a través del valor de la pendiente obtenemos la sensibilidad. Con esto se encuentran sólo respuestas con pendiente negativa que nos indican la difusión de los iones nitrito, a diferencia de la película de Ppy- SO_4^{2-} en donde se encontraron también pendientes positivas, hecho que se esperaba, debido a que la respuesta de la película se basa en la ecuación de Nernst (5.2) [131]. Lo anterior es de interés y da lugar a que la película pueda tener una aplicación como membrana sensora hacia los iones en estudio.

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log a_{\text{NO}_2^-} \quad (5.2)$$

Donde:

E = potencial medido (mV)

E^0 = potencial estándar

n = electrones transferidos

a = actividad de NO_2^-

En base al método Box-Behnken se encontraron las condiciones potenciométricas que nos proporcionan la membrana polimérica donde difunden más fácilmente los iones NO_2^- , véase tabla 5.5. En donde teóricamente según el método de optimización empleado se obtiene una sensibilidad de -63.0 mV por década.

Tabla 5.5. Condiciones óptimas para la respuesta potenciométrica de la película de Ppy- NO_2^-

Parámetro	Valor
$[\text{NO}_2^-] / \text{M}$	0.66
$[\text{Py}] / \text{M}$	0.58
No. de ciclos	40
E / V	1.2 a -1.2
Vel. de barrido / Vs^{-1}	0.05

Con la finalidad de conocer si el proceso de electrosíntesis de la película de Ppy- NO_2^- está regido por la adsorción o la difusión de los iones NO_2^- se realizó un estudio del sistema variando la velocidad de barrido. En la figura 5.3 se muestran los voltamperogramas obtenidos para las diferentes velocidades de barrido, en donde se observa que conforme aumenta la velocidad de barrido la densidad de corriente aumenta y la onda de oxidación se va desplazando a potenciales más anódicos. Con base a esto se analizó el tercer ciclo de cada voltamperograma obtenido a las diferentes velocidades de barrido, la relación de la densidad de corriente de pico de oxidación anódica del polímero de polipirrol (Ppy) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($V^{1/2}$). En el gráfico obtenido que se muestra en la figura 5.4 se observa que la distribución de puntos se ajusta a la ecuación de una línea recta. Esto demuestra que la reacción electroquímica que ocurre durante el crecimiento de la película en estudio está controlada por difusión [131].

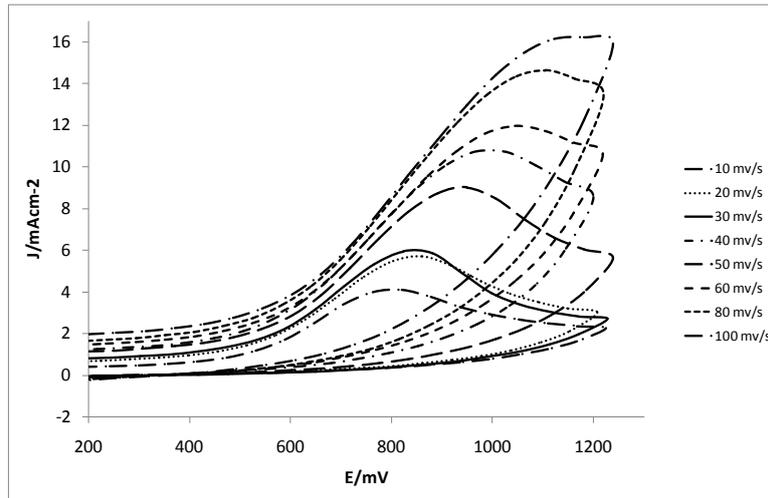


Figura 5.3. Voltamperogramas obtenidos durante el crecimiento de las películas de Ppy-NO_2^- a diferentes velocidades de barrido (10 a 100 mV/s), $[\text{NO}_2^-] = 0.66$, $[\text{Py}] = 0.58$, No. de ciclos =40 y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV.

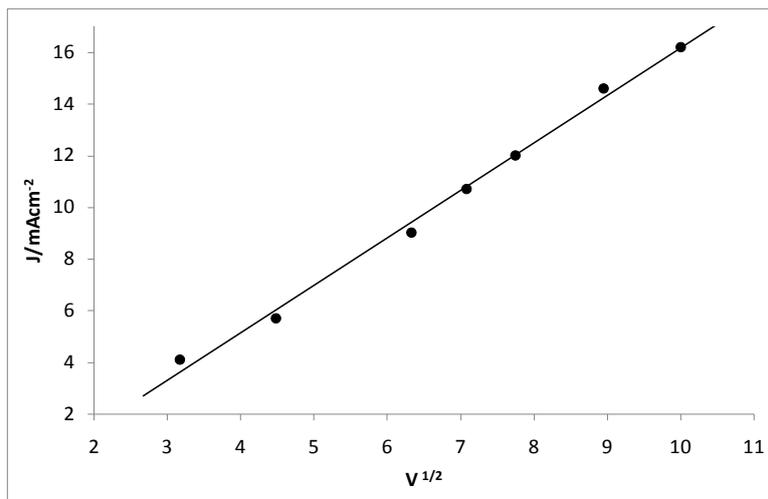


Figura 5.4. J del máximo de corriente anódica vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Considerando el estudio de las velocidades de barrido en la figura 5.5 se muestra el comportamiento del potencial máximo de pico anódico como función del logaritmo de la velocidad de barrido. En dicho grafico se observa que el potencial de oxidación aumenta conforme aumenta el logaritmo de la velocidad de barrido. Dicho comportamiento da evidencia que el proceso de transferencia

de carga tiene acoplada una reacción química, la cual podría asociarse a una reacción de oxidación que ocurre sobre la superficie de la nueva fase, además de que sugiere que la oxidación se efectúa a una velocidad lenta.

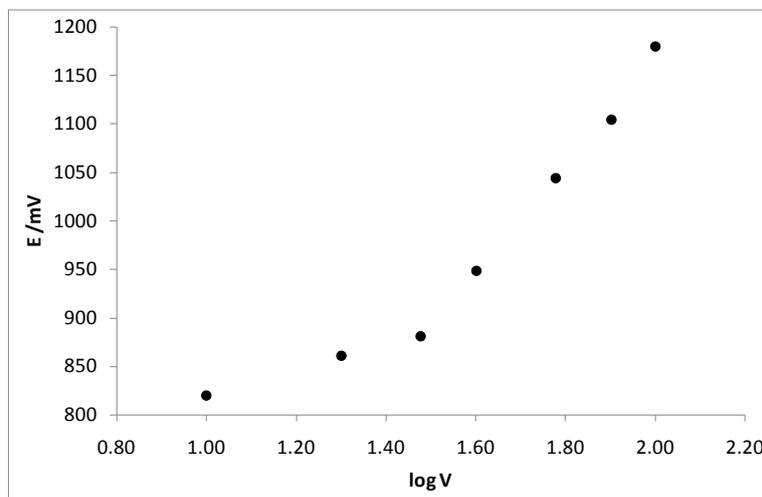


Figura 5.5. E del máximo de corriente anódica vs log V.

En la figura 5.6 se muestra cómo varía la densidad de corriente en función del número de ciclos, en donde se observa que conforme aumenta el número de ciclos y después del tercer ciclo la densidad de corriente empieza a disminuir provocando de esta manera que la película de Ppy- NO_2^- se vaya haciendo resistiva, lo cual podría asociarse a que conforme aumenta el número de ciclos los iones nitrito que están dentro de la película se van oxidando probablemente a $\text{NO}_{2(g)}$, esto debido a que durante el crecimiento de la película la solución va tomando un color café amarilloso.

Con base a lo mencionado anteriormente, se realizó un estudio a la película de Ppy- NO_2^- con la finalidad de poder evidenciar que se están oxidando los iones NO_2^- en el sistema utilizado; para lo cual se hizo lo siguiente: se realiza un voltamperograma cíclico en KCl 1.0 M a un electrodo modificado con la película Ppy- NO_2^- , con el propósito de observar la onda anódica correspondiente a los iones NO_2^- dentro del polímero, los voltamperogramas obtenidos se muestra en la figura 5.7. En la figura antes mencionada se hace una comparación del

voltamperograma del ion NO_2^- con el de la película de interés en donde puede observarse que en el voltamperograma correspondiente a la película Ppy-NO_2^- , no aparece ninguna onda anódica en la zona donde se observaría la oxidación del nitrito, como se observa en el voltamperograma correspondiente al ion NO_2^- (ver figura 5.1), lo cual nos estaría dando evidencia de la pérdida de los iones NO_2^- dentro de la matriz polimérica.

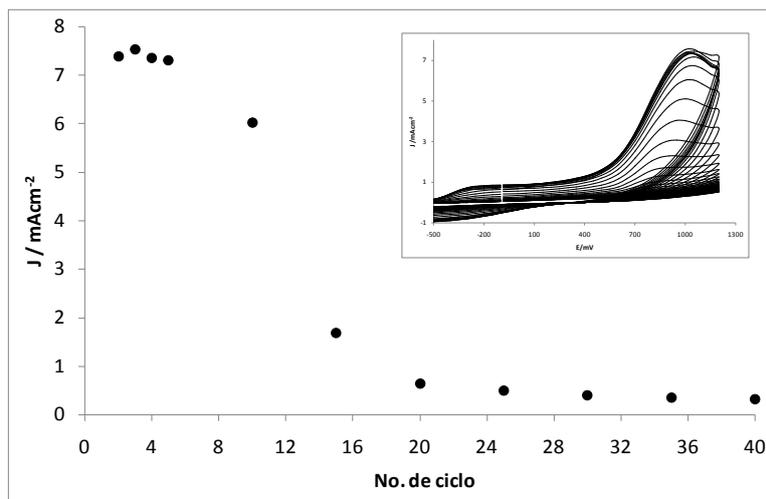


Figura 5.6. Gráfico J correspondiente al máximo de la onda anódica vs número de ciclos durante el crecimiento de una película de Ppy-NO_2^- .

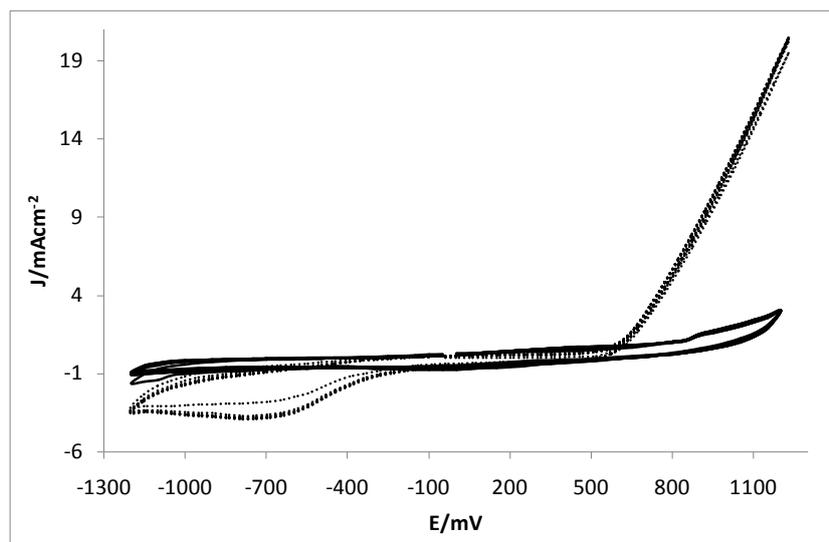


Figura 5.7. Comparación del voltamperograma cíclico del ion NO_2^- (-----) usando un electrodo composite y una solución de $[\text{NaNO}_2] = 0.10 \text{ M}$, con 10 ciclos y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV con el voltamperograma realizado a la película de Ppy- NO_2^- (—), obtenido en una solución de $\text{KCl } 1.0 \text{ M}$ con 10 ciclos y una ventana de potencial de 1200 a -1200 mV.

5.4 Aplicación cuantitativa para determinar iones NO_2^-

5.4.1 Antecedentes

En la literatura se encuentra reportado que durante la electrosíntesis de las películas de Ppy se forman huecos que adoptan la forma de los aniones presentes en solución, provocando de esta manera que la película sea porosa y selectiva; esto se ha encontrado reportado en la literatura para cuantificar otras especies [37,137]. Aprovechando esto, en esta investigación se utiliza la potenciometría y se propone un método voltamperométrico para la determinación y cuantificación de iones NO_2^- utilizando para ello una película de Ppy dopada con estos iones.

La importancia de la cuantificación de iones nitrito radica en que los iones nitrito son contaminantes ampliamente encontrados en la biósfera y en aguas naturales, lo cual se debe a que presentan una amplia gama de aplicaciones

[138], normalmente se utilizan como conservadores en productos alimenticios, los podemos encontrar también en fertilizantes, en fijadores del color, como un inhibidor de la corrosión en procesos industriales del agua, etc. [139,140]. La ingesta continúa de estos iones pueden tener implicaciones serias para la salud humana [138,103]. La Organización Mundial de la Salud (WHO), recomienda que el nivel de NO_2^- en aguas no sobrepase los 3 mgL^{-1} [138,141].

5.4.2 Evaluación potenciométrica de las películas Ppy- NO_2^-

Considerando los resultados obtenidos durante la aplicación del método de optimización Box-Behnken para la optimización de los parámetros de electrosíntesis potenciodinámica, se lograron establecer las condiciones de electrosíntesis de la película Ppy- NO_2^- que proporciona la mejor respuesta potenciométrica hacia los iones nitrito. Dentro de las técnicas que existen para determinar los iones nitritos, tales como: los métodos espectrofotométricos, los métodos cromatográficos, los métodos electroquímicos, entre otros [142-144]. Los métodos electroquímicos, sobre todo la utilización de electrodos químicamente modificados han sido utilizados extensivamente, debido a las ventajas que presentan comparados con otros métodos, tales como: obtención de respuesta rápida, buena sensibilidad, límite de detección bajo, uso sencillo, entre otras

5.4.2.1 Evaluación de la sensibilidad, límite de detección e intervalo lineal

Con la finalidad de conocer más acerca de las propiedades de los materiales de Ppy- NO_2^- electrosintetizados, se realizan estudios sobre su caracterización analítica, para lo cual se realizó una curva de calibración con diferentes concentraciones de NO_2^- , a la película Ppy- NO_2^- optimizada (figura 5.8). Es importante mencionar que las concentraciones empleadas anteriormente para la realización de la curva de calibración se corrigen en cuanto a la actividad, a través de la ecuación de Debye Hückel simplificada, a partir de la cual se determina una sensibilidad de -53.36 mV por década de

actividad de NO_2^- , con un límite de detección de 3.98×10^{-5} M, mientras que el intervalo lineal va de 1.07×10^{-4} a 6.05×10^{-1} M.

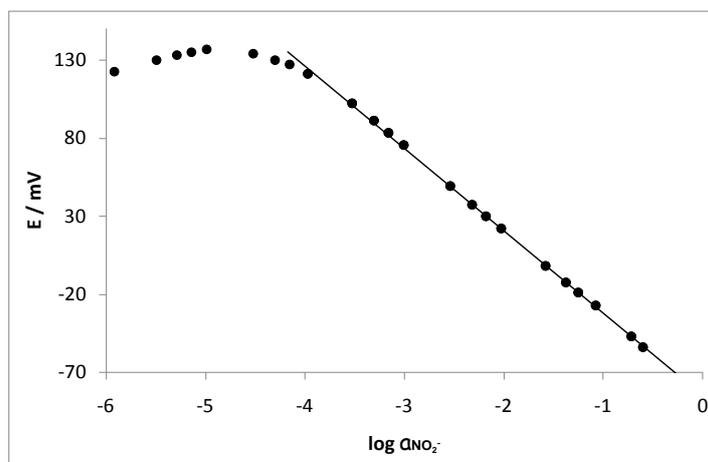


Figura 5.8. Curva de calibración de la película de Ppy- NO_2^- con diferentes actividades de ion nitrito.

5.4.2.1.1 Tiempo de estabilización, tiempo de respuesta y deriva

El gráfico obtenido para este estudio se muestra en la figura 5.9, a partir del cual se obtienen tiempos de respuesta que van de 6 a 10 minutos dependiendo de la concentración de NO_2^- empleada en el sistema, observándose una deriva de 5×10^{-4} mV/s.

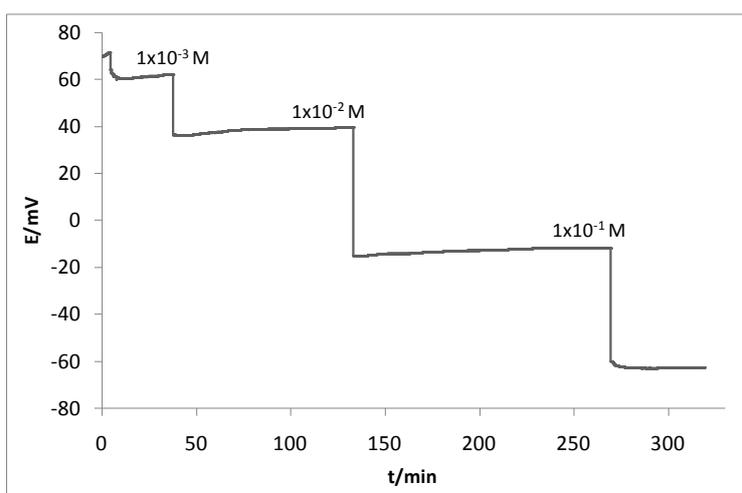


Figura 5.9. Variación del potencial en función del tiempo en presencia de diferentes concentraciones de NO_2^- .

5.4.2.1.2 Influencia del pH en la respuesta de la película Ppy- NO_2^-

El gráfico mostrado en la figura 5.10 describe el comportamiento de la respuesta potenciométrica de la película optimizada a cambios de pH en el medio. Puede observarse que el pH de trabajo se encuentra en el intervalo de 7 a 9, que corresponde a la zona donde las variaciones en el potencial son más pequeñas. El cambio en la densidad de cargas en la superficie del polímero puede explicar que en pH ácidos se pueden adsorber protones en la membrana polimérica; mientras que a pH's básicos se esperaría la adsorción de hidróxidos y un aumento en el potencial, debido a que los hidróxidos cuentan con cargas negativas que son atraídas electrostáticamente por la carga positiva del Ppy que se genera cuando este es oxidado. Sin embargo parece que esto no sucede debido a que como se observa en la figura 5.10 a pHs básicos el potencial disminuye; esto podría asociarse a la degradación de la película de Ppy- NO_2^- , ya que se observa que a potenciales básicos la solución toma un color café. De los resultados obtenidos se infiere que es muy recomendable el uso de un amortiguador que mantenga un valor fijo de pH para evitar variaciones en la respuesta del sensor.

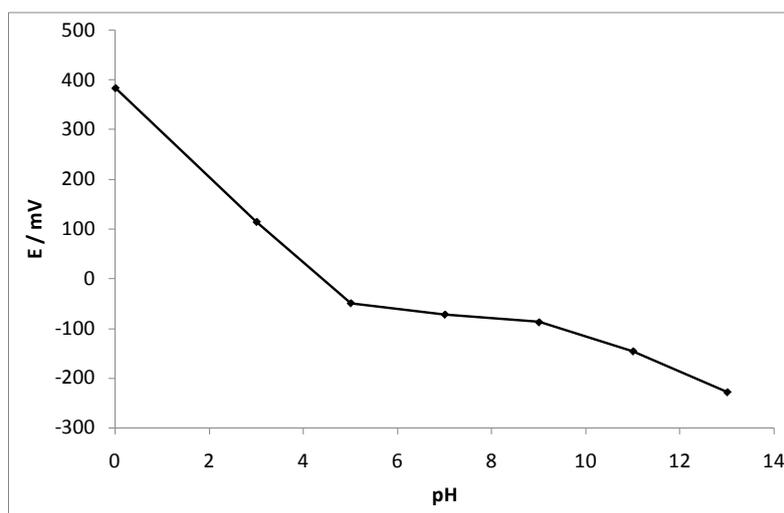


Figura 5.10. Variación del potencial de la película Ppy- NO_2^- , debida a cambios en el pH de la solución de NaNO_2 0.01 M.

5.4.2.1.3 Selectividad de la película Ppy- NO_2^-

Se evalúan los coeficientes de selectividad de la película de Ppy- NO_2^- , en presencia de algunos aniones interferentes a través del método de potenciales emparejados (MPM) recomendado por la IUPAC [128]. Los valores de los coeficientes de selectividad $K_{A,B}^{pot}$ obtenidos con base en la ecuación 4.3, se muestran en la tabla 5.6, en donde puede observarse que la mayor interferencia corresponde al ion HPO_4^- , mientras que la menor interferencia se registra con el ión F^- .

Tabla 5.6. Coeficientes de selectividad obtenidos para la película de Ppy- NO_2^- en presencia de varios aniones.

Anión	$K_{A,B}^{pot}$
Cl^-	0.0076
Br^-	0.0250
I^-	0.0320
F^-	0.0034
NO_3^-	0.0607
AcO^-	0.0708
SCN^-	0.1050
HCO_3^-	0.1307
HPO_4^-	0.2650

5.4.3 Método voltamperométrico propuesto para cuantificar iones NO_2^-

Se propone un método voltamperométrico para cuantificar iones NO_2^- con la película de Ppy- NO_2^- , de acuerdo a lo descrito en la sección 5.2.10.2. Con la finalidad de encontrar la película que nos proporcione la mejor respuesta voltamperométrica hacia los iones nitritos se realiza el estudio de diferentes

películas de Ppy crecidas a diferentes condiciones de electrosíntesis, las cuales pueden estar afectando la determinación voltamperométrica de nitritos, tales como: el número de ciclos, la concentración de nitritos y el tiempo de carga. En la tabla 5.7 se muestran las diferentes condiciones analizadas de las películas en estudio.

Tabla 5.7. Condiciones de electrosíntesis y de carga de las diferentes películas de Ppy- NO_2^- electrosintetizadas y analizadas.

Película	Condiciones de crecimiento y carga
1	4 ciclos, 0.6M NO_2^- , 3 min carga
2	4 ciclos, 1.0 M NO_2^- , 3 min carga
3	10 ciclos, 1.0 M NO_2^- , 3 min carga
4	40 ciclos, 0.6 M NO_2^- , 5 min carga
5	10 ciclos, 1.0 M NO_2^- , 5 min carga

Dichas películas fueron analizadas mediante curvas de calibración derivadas del estudio voltamperométrico, con el propósito de poder relacionar la concentración del ion de interés con la corriente, tal y como se encuentra reportado en la literatura [131,145].

En la figura 5.11 se muestra un voltamperograma de onda cuadrada típico en la determinación de NO_2^- con la película de Ppy- NO_2^- , se observa que la densidad de corriente también va aumentando conforme aumenta la concentración de iones en el medio de carga.

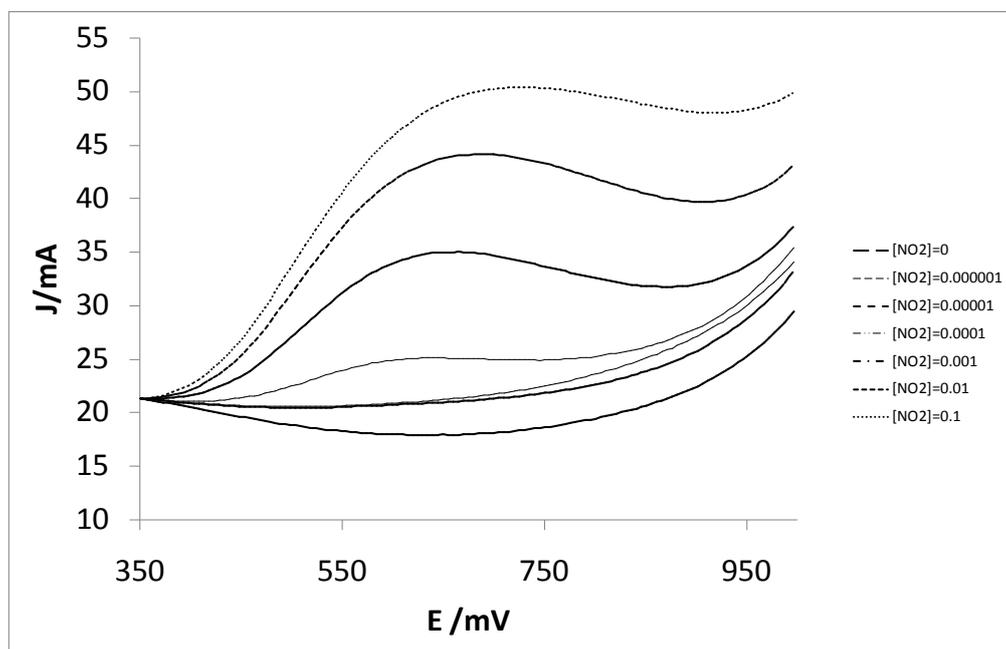


Figura 5.11. Voltamperogramas de onda cuadrada de la película de Ppy-NO_2^- , en una solución de KCl 1.0 M con una ventana de potencial de 0 a 1000 mV. Cargando película 5 minutos.

Con la finalidad de conocer si el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de determinación de NO_2^- mediante la película de Ppy-NO_2^- es por adsorción o por difusión del ion NO_2^- , se realizaron estudios a diferentes velocidades de barrido desde 10 a 200 mV/s con la película en estudio en KCl 1.0 M. Se analiza para ello la relación de densidad de corriente de pico de oxidación del nitrito en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($V^{1/2}$). El grafico obtenido se muestra en la figura 5.12, donde se observa que la distribución de puntos se ajusta a la ecuación de una línea recta. Lo cual sugiere que el ion NO_2^- está difundiendo dentro de la matriz polimérica.

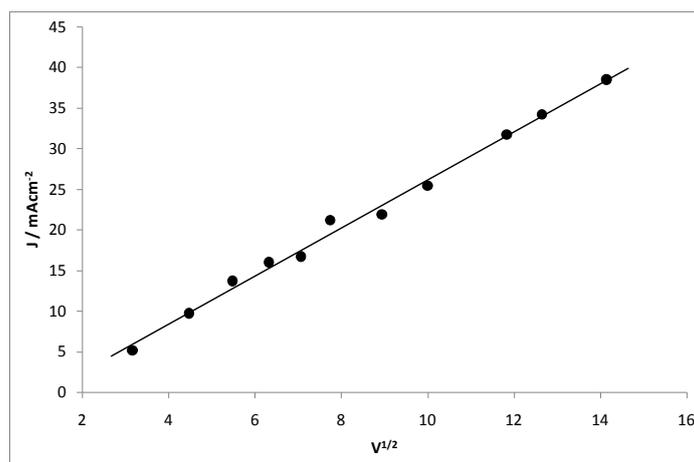
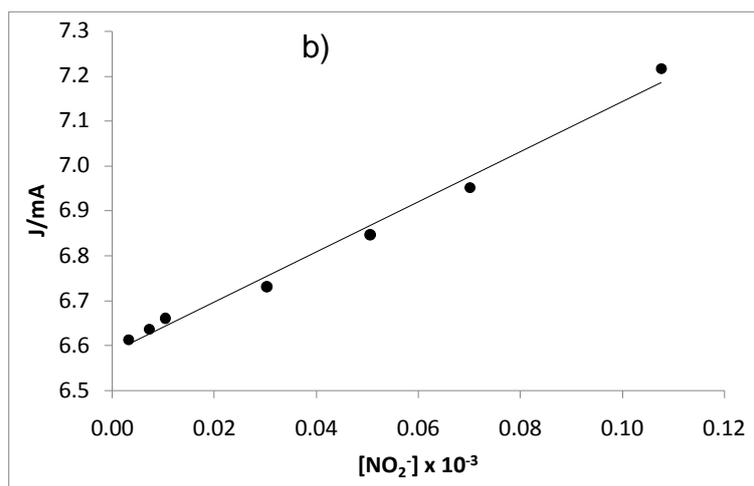
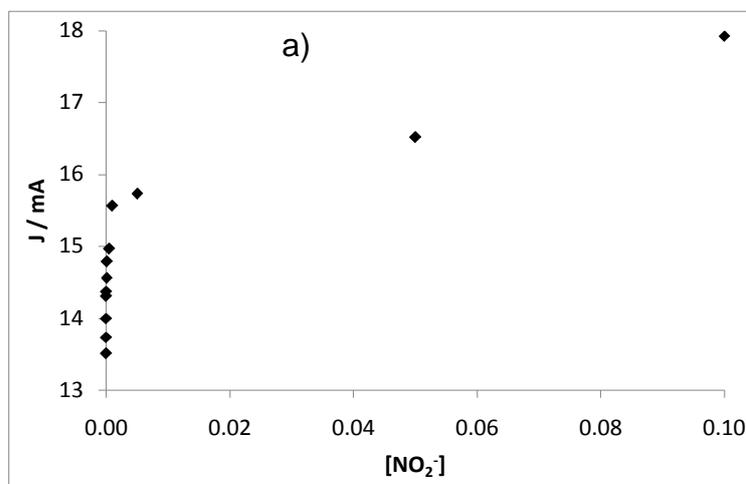


Figura 5.12. Relación de densidad de corriente de oxidación del nitrito en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($V^{1/2}$).

En la figura 5.13 se muestra una curva de calibración típica de las películas de $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA , en donde puede observarse que el comportamiento es parecido al de un biosensor (figura 5.13a). Sin embargo como se muestra en la figura 5.13b, se puede obtener una relación lineal en concentraciones bajas de nitritos; de la misma manera con ciertas películas se obtiene una relación lineal con el $\log [\text{NO}_2^-]$ vs J/mA (figura 5.13c).

Considerando lo antes mencionado, se analizan las películas propuestas en la tabla 5.8 mediante curvas de calibración relacionando tanto la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA como $\log [\text{NO}_2^-]$ vs J/mA , los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.10 y 5.11. En la tabla 5.9, puede observarse que la película 4 proporciona una mejor sensibilidad y un intervalo lineal mayor en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA , la curva de calibración obtenida se muestra en la figura 5.14, a partir de la cual se obtuvo una sensibilidad de $5570 \pm 260.7 \text{ mA} / [\text{NO}_2^-]$ y un intervalo lineal de 3.0×10^{-6} a $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, mientras que en la tabla 5.9, se observa que la película 2 nos proporciona el mejor intervalo lineal en términos del $\log [\text{NO}_2^-]$ vs J/mA . La curva de calibración obtenida se observa en la figura 5.15 a partir de la cual se obtuvo una sensibilidad de $0.516 \pm 0.03 \text{ mA} / \text{década} [\text{NO}_2^-]$ y un intervalo de cuantificación de 1.0×10^{-7} a $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Si en el sistema que se desea medir o sensor nitritos en bajas concentraciones, se pueden utilizar la película que proporciona los mejores parámetros en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA; pero si el sistema a medir contiene altas concentraciones, podría utilizarse la película que proporciona los mejores parámetros en términos del $\log [\text{NO}_2^-]$ vs J/mA aunque este presenta grandes error en la determinación, es posible detectar los iones nitrito en el medio.



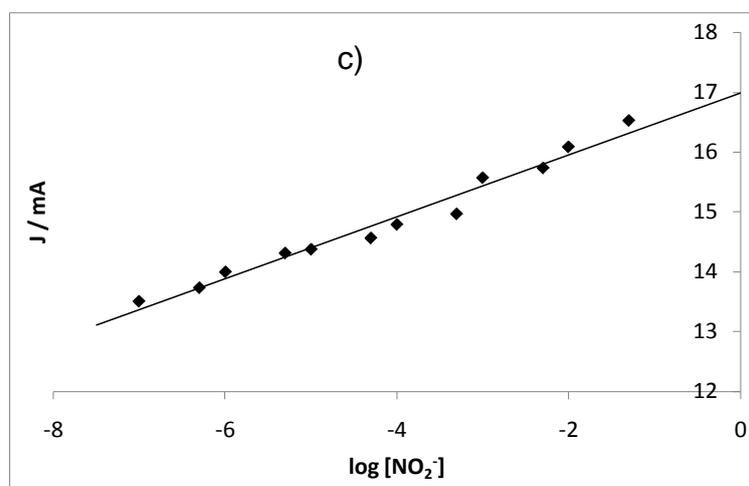


Figura 5.13. Curvas de calibración típicas de la película Ppy-NO_2^- : a) en términos de la $[NO_2^-]$ vs J/mA . b) relación lineal en concentraciones bajas de nitritos y c) relación lineal con el logaritmo de la $[NO_2^-]$ vs J/mA . La determinación se realizó a 620 mV

Tabla 5.8 Parámetros analíticos obtenidos de las curvas de calibración realizadas a las películas de Ppy-NO_2^- , en términos de la $[NO_2^-]$ vs J/mA .

$[NO_2^-]$ vs J/mA				
Película	Intervalo lineal (M)		Sensibilidad $mA/[NO_2^-]$	r^2
1	1×10^{-5}	1×10^{-3}	703.32	0.997
2	1×10^{-7}	1×10^{-6}	5397	0.999
3	1×10^{-4}	1×10^{-3}	-	-
4	3×10^{-6}	1×10^{-4}	5570	0.989
5	5×10^{-6}	5×10^{-4}	1415	0.971

Tabla 5.9. Resultados de curvas de calibración en términos del logaritmo de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA

log $[\text{NO}_2^-]$ vs J / mA				
Película	Intervalo lineal (M)		Sensibilidad mA / década $[\text{NO}_2^-]$	r^2
1	1×10^{-3}	1×10^{-1}	2.011	0.994
2	1×10^{-7}	5×10^{-2}	0.516	0.972
3	1×10^{-4}	1×10^{-2}	1.342	0.971
4	5×10^{-5}	3×10^{-1}	1.814	0.982
5	5×10^{-5}	1×10^{-1}	0.756	0.992

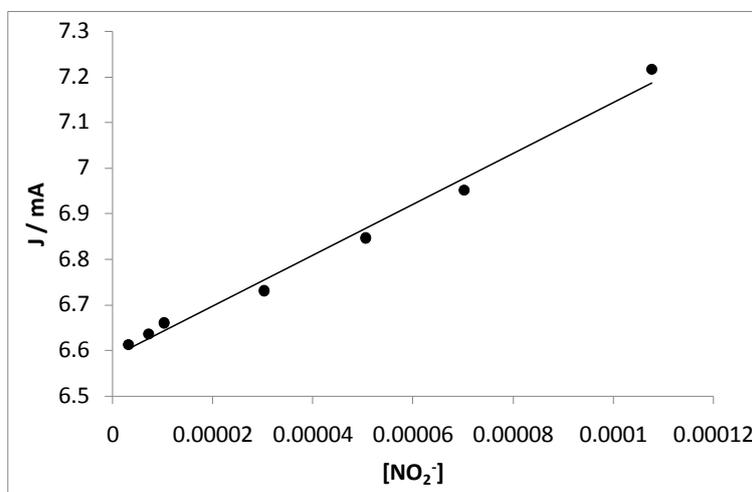


Figura 5.14. Curva de calibración de la película 4, con diferentes concentraciones de nitrito obtenida mediante voltamperometría de onda cuadrada.

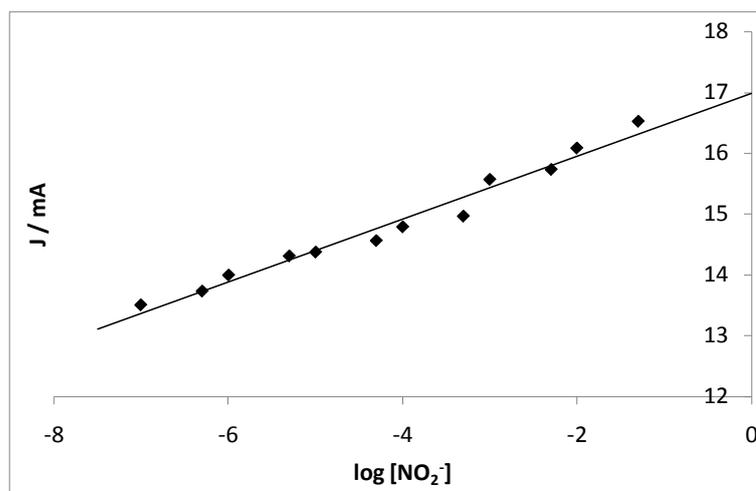


Figura 5.15. Curva de calibración de la película 2 de Ppy- NO_2^- , obtenida mediante voltamperometría de onda cuadrada.

5.4.3.1 Efecto de pH sobre la carga de la película

Posteriormente como parte de la caracterización analítica se evalúa el efecto de pH sobre la carga de la película de Ppy- NO_2^- . Los resultados se resumen en el gráfico que se muestra en la figura 5.16, donde el pH de trabajo se encuentra en un intervalo de 6 a 9 que corresponde a la zona donde no se observan variaciones significativas en la corriente. El cambio en la corriente a pH's ácidos pueden deberse a que en estas condiciones los protones se enlazan con la cadena polimérica, influyendo de esta manera durante el proceso de carga, mientras que a pH's básicos la adsorción de hidróxidos con cargas negativas no dejan que los iones nitrito difundan adecuadamente dentro de la matriz polimérica, lo que provoca que la corriente disminuya porque no hay movimiento de iones nitrito a través de la matriz polimérica.

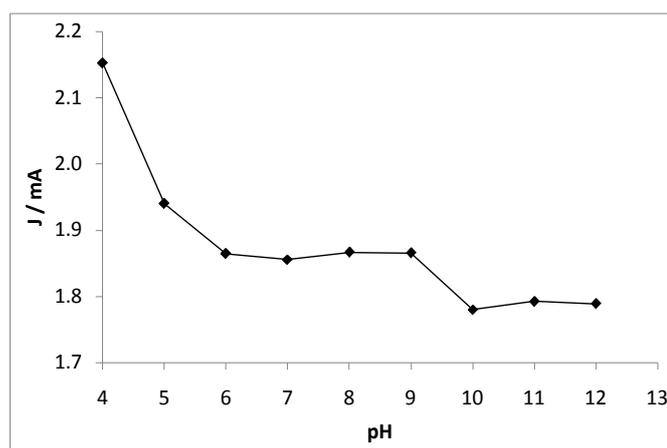


Figura 5.16. Efecto de pH sobre la carga de la película Ppy- NO_2^- en la determinación voltamperométrica de NO_2^-

5.4.3.2 Efecto de iones interferentes en el proceso de carga de la película

Se evalúa el efecto que tienen diversos iones interferentes en la etapa de carga de la película en estudio, en la tabla 5.10 se muestran los % de error relativo para cada interferente estudiado. Puede observarse que a pesar de que los iones interferentes se encuentran a la misma concentración, 10 y 100 veces más concentrados que el NO_2^- , los porcentajes de error obtenidos son pequeños; lo cual demuestra que los interferentes evaluados no afectan significativamente la carga de la película.

Tabla 5.10. % de error relativo para cada uno de los interferentes utilizados.

Interferente	1.0 M	0.1 M	0.01 M
NO_3^-	1.3482	0.8157	0.4077
HCO_3^-	0.4714	0.1409	0.1196
AcO^-	0.9106	0.4763	0.2658
H_2PO_4^-	0.7536	0.4495	0.0790
HPO_4^{2-}	0.8015	0.8432	0.2600
SO_4^{2-}	1.0786	0.3881	0.3323
Cl^-	1.1301	0.6484	0.3665
F^-	0.8705	0.7015	0.3717

5.4.3.3 Estudio de repetibilidad de la película

El estudio de reproducibilidad se realiza el crecimiento de la película de Ppy- NO_2^- , siguiendo la metodología descrita en la sección 5.2.10.1.1.3, realizando repetidamente el mismo procedimiento con los mismos electrodos, se registra la corriente de onda anódica y se realiza el análisis estadístico correspondiente para obtener la desviación estándar relativa que representa la reproducibilidad. Obteniéndose con esto una reproducibilidad de 1.06 %, lo cual demuestra que el método es confiable.

5.5 Estudio morfológico de las películas Ppy- NO_2^- mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido SEM, con el propósito de estudiar y evaluar si existen o no diferencias en la morfología de los materiales poliméricos electrosintetizados.

Las imágenes obtenidas mediante SEM, para cada una de las películas de Ppy- NO_2^- estudiadas y analizadas anteriormente (sección 5.1) se muestran en la figura 5.17. Puede observarse claramente como el crecimiento del Ppy ocurre sobre la superficie del electrodo. También en dicha figura puede observarse que las partículas hemisféricas que forman la película de Ppy presentan diferentes tamaños, los cuales dependen de las condiciones de electrosíntesis. Para la película que presenta la mejor respuesta potenciométrica se observa que los cúmulos formados son más grandes que los observados para la película que presenta la peor respuesta potenciométrica. Esto se ve reflejado en las respuestas obtenidas, debido a que si el cúmulo es más grande, el material es más poroso, favoreciendo de esta manera la difusión de los iones nitrito a través de la matriz polimérica. Caso contrario ocurre cuando el tamaño del cúmulo es pequeño, ya que no existe difusión del ion NO_2^- , sino del contraión de la sal de nitritos utilizada, en este caso el ion Na^+ que es más pequeño que los iones nitrito.

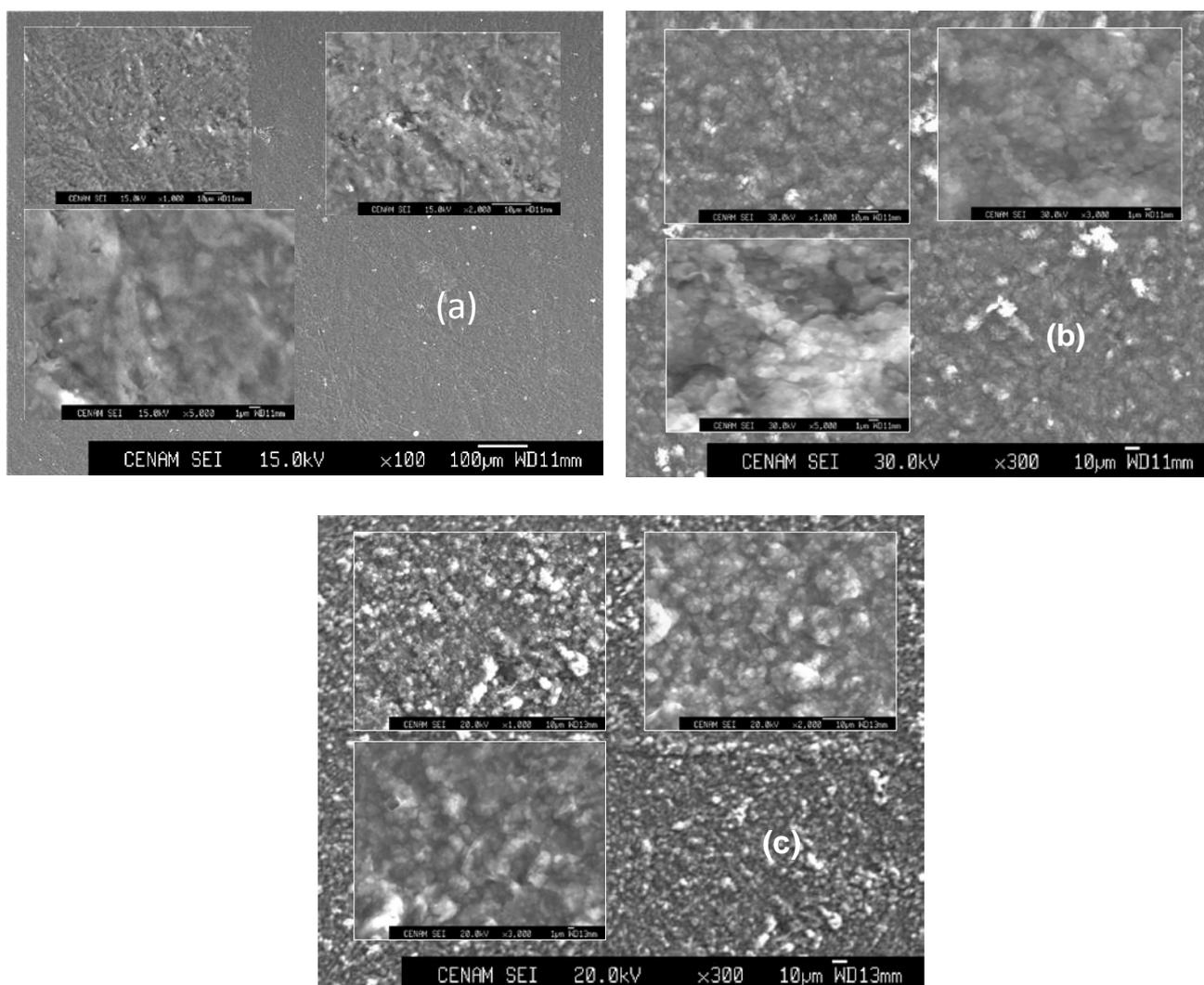


Figura 5.17. Imágenes SEM correspondientes a: superficie del electrodo composite grafito resina-epóxica (a) y de las películas Ppy-NO_2^- : (b) de la mejor respuesta potenciométrica, (c) de la peor respuesta potenciométrica.

5.6 Estudio de Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS) de las películas Ppy-NO_2^-

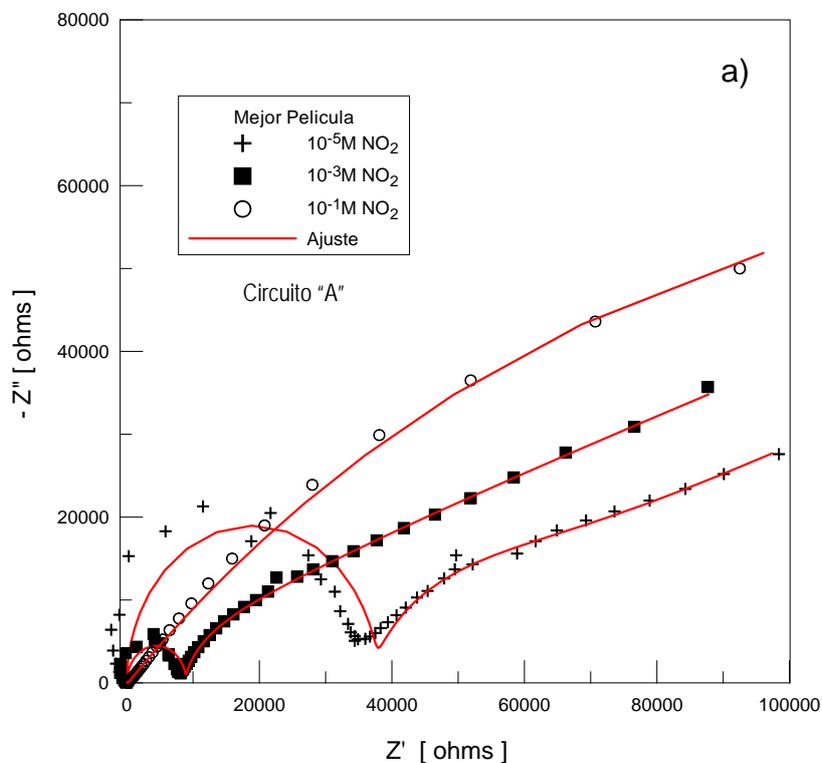
El estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se realiza para estudiar algunas propiedades electroquímicas de la película de Ppy-NO_2^- tales como su resistencia, su conductividad; así como poder determinar el coeficiente de difusión de los iones dentro de la matriz polimérica. En la figura 5.18 se muestran los diagramas de impedancia de Nyquist obtenidos para:

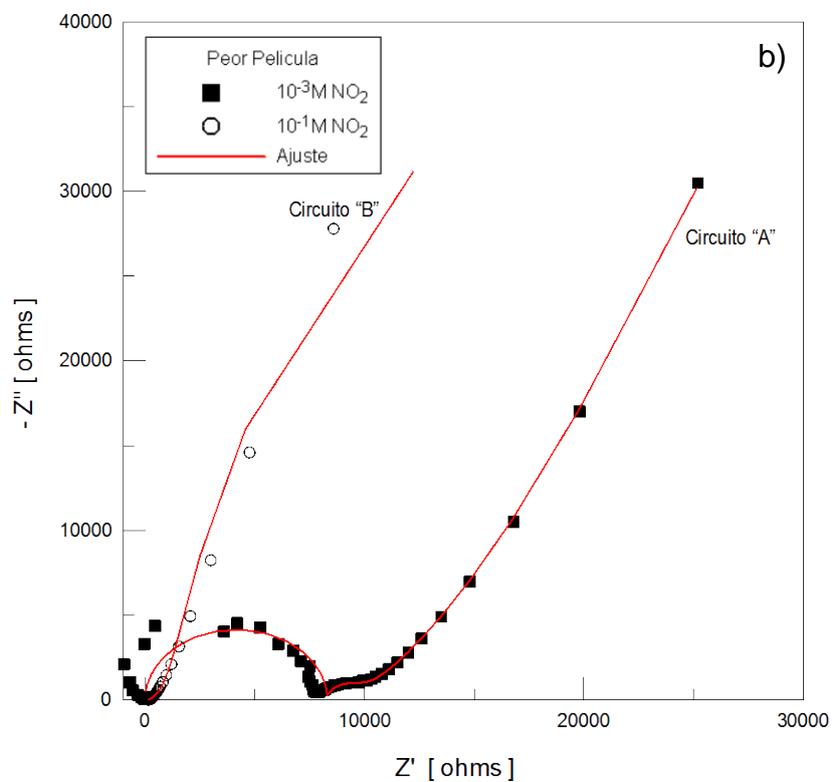
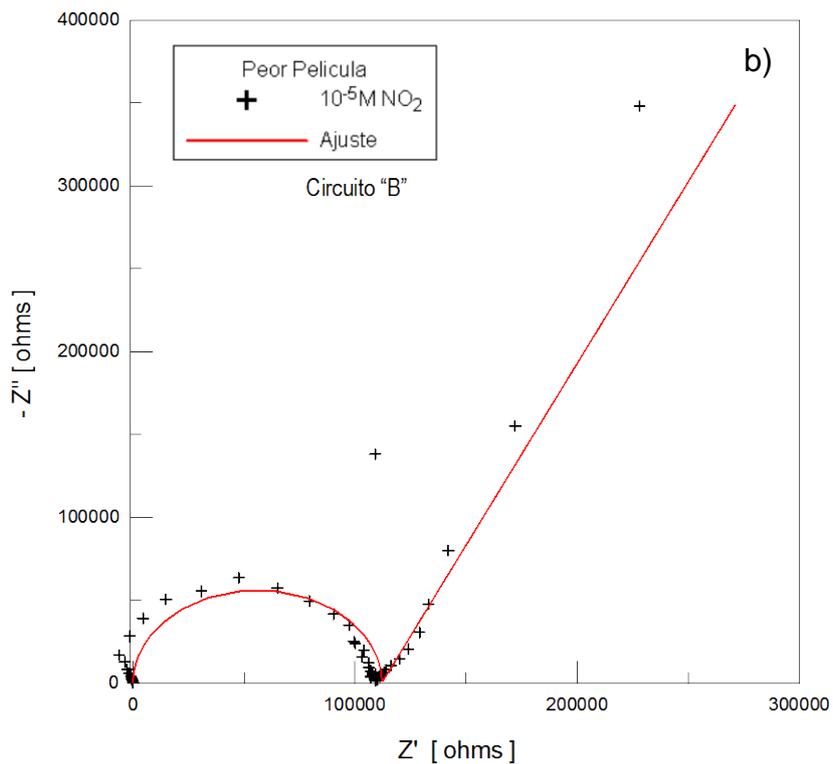
película con la mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, para la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos, y para la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA.

Para el ajuste de los resultados experimentales, al igual que en el caso del estudio EIS que se realizó a las películas de Ppy-SO_4^{2-} , se utilizan y proponen circuitos equivalentes con las características que se mencionan en la sección 4.8.

De acuerdo a la forma de los diagramas obtenidos se propone utilizar los circuitos equivalentes que se muestra en la figura 5.9 para ajustar las mediciones de impedancia experimentales. Los circuitos equivalentes que se muestra en la figura 5.19 se basan en las ecuaciones 5.3, circuito A, 5.4, circuito B y 5.5 circuito C.

Cabe mencionar que la película con y para la mejor respuesta hacia nitritos en términos del $\log [\text{NO}_2^-]$ vs J/mA que se muestra en la figura 5.7d estuvo fuera de tendencia, motivo por el cual no pudo ajustarse con ningún circuito equivalente





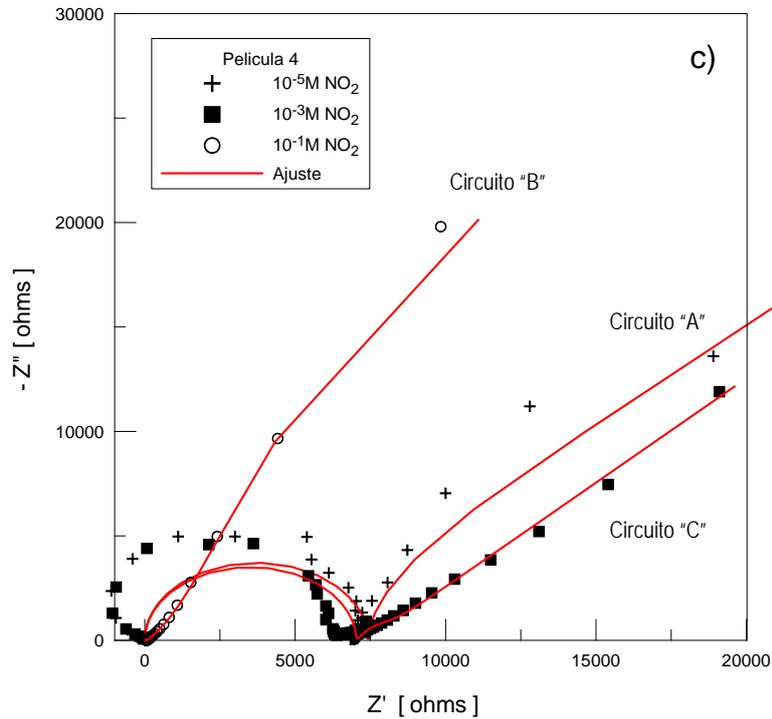
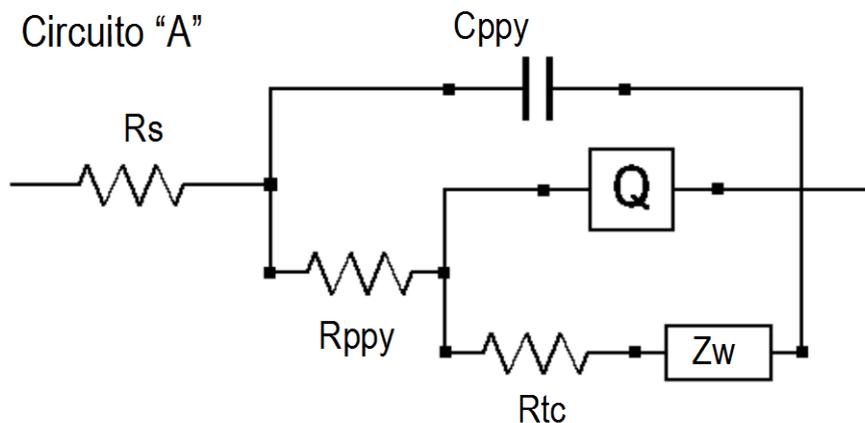


Figura 5.18. Diagramas de impedancia en la representación de Nyquist para: a) la película con la mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, b) la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos, c) la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA . Las líneas sólidas en los diagramas fueron obtenidas por un ajuste no lineal de los datos experimentales con el circuito equivalente propuesto.



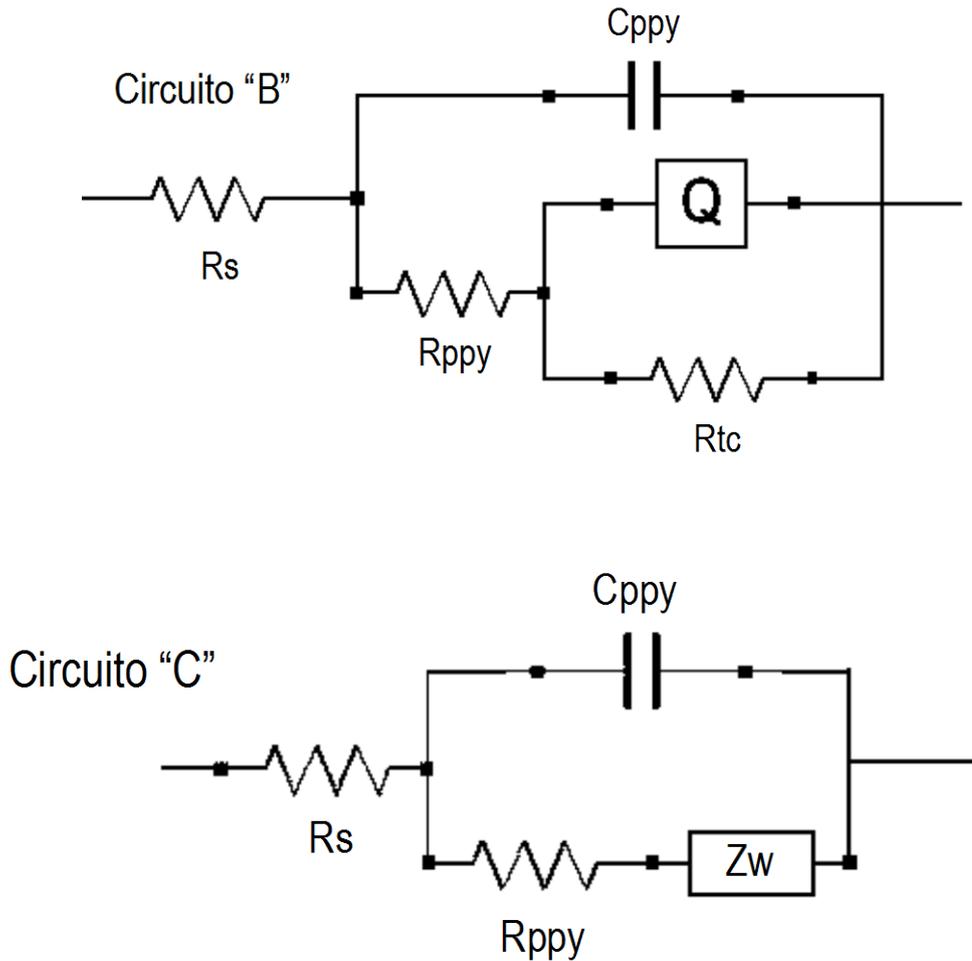


Figura 5.19. Circuitos electricos equivalentes propuestos utilizado para simular los diagramas de impedancia experimentales.

$$|Z| = R_s + \frac{R_{Ppy}}{1 + (j\omega C_{Ppy} R_{Ppy})^n} + \frac{R + c + w}{1 + [j\omega Q(R + cw)^n]} \quad (5.3)$$

$$|Z| = R_s + \frac{R_{Ppy}}{1 + (j\omega C_{Ppy} R_{Ppy})^n} + \frac{R + c}{1 + [j\omega Q(R + c)^n]} \quad (5.4)$$

$$|Z| = R_s + \frac{R_{Ppy} + w}{1 + (j\omega C_{Ppy} R_{Ppy} + w)^n} \quad (5.5)$$

Véase ecuaciones: 4.15 y 4.16.

La figura 5.18 compara las mediciones de impedancia experimentales con los obtenidos por el ajuste no lineal de los datos experimentales con el circuito equivalente propuesto que se muestra en la figura 5.19. Los mejores parámetros obtenidos del ajuste no lineal se muestran en la tabla 5.11 para la película con mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, en la tabla 5.12 para la película con la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos, y en la tabla 5.13 para la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA.

Tabla 5.11. Parámetros de impedancia del electrodo grafito resina – epóxica cubierto con una película de Ppy-NO_2^- , que muestra la mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.19

$[\text{NaNO}_2]$ / M	$10^{-10} C_c^*$ / F cm^{-2}	Rc / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$10^{-6} C_{dl}^*$ / F cm^{-2}	Rct / $\text{K}\Omega \text{cm}^2$	n	$Z_w /$ $\Omega \text{cm}^2 \text{s}^{-1/2}$
10^{-5}	6.40	7.38	1.18	11.5	0.7	19634.9
10^{-3}	5.44	1.75	0.51	4.54	0.8	3006.88
10^{-1}	0.64	0.04	0.63	5.08	0.5	1324

Tabla 5.12. Parámetros de impedancia del electrodo grafito resina – epóxica cubierto con una película de Ppy-NO_2^- , que muestra la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos, obtenidos usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.19.

$[\text{NaNO}_2]$ / M	$10^{-10} C_c^*$ / F cm^{-2}	Rc / $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$10^{-6} C_{dl}^*$ / F cm^{-2}	Rct / $\text{K}\Omega \text{cm}^2$	n	Z_w / Ω $\text{cm}^2 \text{s}^{-1/2}$
10^{-5}	13.60	21.99	1110.26	-	0.7	-
10^{-3}	8.40	1.62	870.89	75.34	0.8	2496.50
10^{-1}	4.58	0.03	526.61	41.05	0.8	-

Tabla 5.13. Parámetros de impedancia del electrodo de grafito cubierto con una película de Ppy- NO_2^- , que muestra la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.19

$[\text{NaNO}_2]$ / M	$10^{-10} C_c^*$ / Fcm ⁻²	Rc / k Ω *cm ²	$10^{-6} C_{dl}^*$ / F cm ⁻²	Rct / K Ω cm ²	n	Z_w / Ω cm ² s ^{-1/2}
10^{-5}	20	1.46	1092.43	9.07	0.9	133389.63
10^{-3}	5.11	1.38	-	-	-	13955.19
10^{-1}	5.47	0.31	521	9.21	0.5	-

En las tabla 5.11, 5.12 y 5.13 se observa que los valores de la resistencia de la película de Ppy- NO_2^- , Rc, disminuyen mientras el valor de la capacitancia, C_c , disminuye conforme aumenta la concentración del ion NO_2^- , lo cual indica que a medida que aumenta la concentración de iones en el medio la conductividad de la película aumenta. El área de la superficie del electrodo, A, y el grosor, δ , de la película fueron el mismo en todos los casos; la disminución observada en la capacitancia podría ser asociado a una disminución en la constante dieléctrica, como puede observarse en el modelo de Helmholtz (ecuación 4.1):

Utilizando el valor de la impedancia de Warburg, se lograron determinar los coeficientes de difusión para cada una de las películas analizadas anteriormente (sección 5.1). Para la película con mejor respuesta potenciométrica hacia nitritos, fue posible determinar tres coeficientes de difusión en diferentes concentraciones de NaNO_2 (10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-1} M). Los coeficientes de difusión obtenidos son: 23830×10^{-9} , 101.6×10^{-9} y 0.054×10^{-9} cm²s⁻¹. Para la película con la peor respuesta potenciométrica hacia nitritos, se determinó solo un coeficiente de difusión: 147.40×10^{-9} cm²s⁻¹. Y para la mejor respuesta hacia nitritos en términos de la $[\text{NO}_2^-]$ vs J/mA, se determinaron dos coeficientes de difusión: 516.32×10^{-9} y 4.71×10^{-9} cm²s⁻¹.

Lo anterior debido a que como puede observarse en los diagrama de Nyquist obtenidos para cada una de las películas, cuando se obtiene una línea recta con un ángulo de aproximadamente 45° , indica que hay un proceso debido a la difusión de los iones NO_2^- a través de la matriz polimérica de Ppy.

La posible determinación de los coeficientes de difusión, sugiere que los iones nitrito difunden a través de la matriz polimérica de Ppy. En este análisis se encontró lo observado para las películas de Ppy- SO_4^{2-} , que el coeficiente de difusión disminuye conforme aumenta la concentración de iones NO_2^- , hecho que se atribuye a que conforme aumenta la concentración de nitritos en el medio se van saturando los sitios disponibles para que estos puedan difundir. En la literatura no se han encontrado reportes de coeficientes de difusión para nitritos en polímeros conductores utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

5.7 Conclusiones

Se demostró con el estudio de velocidades de barrido que el mecanismo por el que se lleva a cabo el proceso de crecimiento de la película Ppy- NO_2^- es controlado por difusión, mientras que la oxidación del monómero de pirrol se efectúa a una velocidad lenta, dando evidencia con esto que el proceso de transferencia de carga tiene acoplada una reacción química. Durante el crecimiento potenciodinámico de la película se observó que la densidad de corriente disminuye conforme aumenta el número de ciclos debido a la pérdida en la conductividad conforme aumenta el número de ciclos y a la pérdida de iones NO_2^- dentro de la película de Ppy- NO_2^- .

A través del método Box-Behnken empleado se logró determinar que los parámetros que influyen en el crecimiento de las películas que presentan buena sensibilidad hacia los iones nitrito, son: la velocidad de barrido y la concentración de pirrol en mayor proporción; mientras que el potencial de

oxidación, el número de ciclos, la concentración de nitritos y potencial de reducción influyen pero en menor proporción.

Con base a los resultados podemos concluir que el Ppy proporciona sensibilidad hacia los iones NO_2^- , característica que hace que las películas de Ppy- NO_2^- puedan ser utilizadas como membranas sensoras o agentes de reconocimiento para determinar y cuantificar iones nitrito, mediante curvas de calibración, utilizando los métodos potenciométricos y/o el método voltamperométrico propuesto en esta investigación, ya sea en términos de la concentración de nitritos o en términos del logaritmo de la concentración de nitritos.

El mecanismo que se lleva a cabo durante el proceso de determinación de NO_2^- con la película Ppy- NO_2^- mediante voltamperometría de onda cuadrada y mediante potencimetría es por difusión del ion NO_2^- a través de la matriz polimérica de Ppy.

Con las imágenes SEM obtenidas se demostró que las respuestas potenciométricas hacia el nitrito están correlacionadas a diferencias en la morfología de la película, debido a que se observó que para cada respuesta el tamaño del cúmulo es diferente, encontrando que el cúmulo más grande presenta la mejor respuesta potenciométrica, mientras que el cúmulo más pequeño presenta la peor respuesta potenciométrica hacia los iones nitritos

6. Conclusiones generales

De acuerdo a los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación, se demostró que a través del uso de las técnicas electroquímicas, tales como voltamperometría cíclica, cronamperometría, etc., se lograron controlar los parámetros de electrosíntesis de los materiales poliméricos de Ppy, mientras que con la utilización del método de optimización Box-Benhken se determinaron los parámetros que influyen en gran medida durante la electrosíntesis de los mismos. Correlacionando los resultados del análisis electroquímico y las morfologías encontradas por SEM se pudo demostrar que al dopar con iones que tienen una gran esfera de solvatación y/o muestran electroactividad, las características de los polímeros difieren en gran medida de lo que se encuentra reportado en la literatura para aquellas con el dopaje de iones pequeños e inertes. Esto demuestra el potencial de aplicación de las películas estudiadas al tener variado tipo de comportamientos que dependen sólo de las condiciones de electrosíntesis.

Es interesante el hecho de que el crecimiento de los núcleos Ppy-SO_4^{-2} en todos los casos esté regido por un único mecanismo que es el mismo que se ha reportado en estudios de polipirroles dopados con otros iones, lo que puede indicar un comportamiento electroquímico general para este polímero.

Se pudo aplicar por primera vez la técnica de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para el cálculo de los coeficientes de difusión de los iones a través de las películas de Ppy evidenciando la correlación que existe en características importantes como la conductividad con la cantidad de iones que se encuentran en la matriz del polímero.

Al buscar una aplicación analítica para las películas electrosintetizadas, se puede decir que en el caso del Ppy-SO_4^{-2} presenta una muy buena selectividad al usarse como parte de una membrana selectiva a iones; sin embargo, presenta también pobres respuestas en cuanto a su sensibilidad subnernstiana. Aún así, se podría explotar una aplicación cualitativa altamente selectiva para este tipo de películas.

En el caso de las películas Ppy-NO_2^- , estas presentan un mejor comportamiento analítico como membranas selectivas potenciométricas que

incluso supera al de algunos otros sensores reportados en la literatura, aunque sus tiempos de respuesta son altos, demostrando una mayor utilidad que el caso de las dopadas con ion sulfato.

Comparando los resultados obtenidos para las películas de Ppy-NO₂⁻, con algunos electrodos reportados en la literatura utilizados para la determinación de nitritos, se encontró que la película Ppy-NO₂⁻ presenta un límite de detección más bajo, mientras que el intervalo de cuantificación es pequeño (ver tabla 6.1). Con lo cual se demuestra la utilidad de la membrana polimérica para determinar iones NO₂⁻.

Tabla 6.1. Comparación del límite de detección e intervalo lineal de electrodos utilizados para la determinación de nitritos.

Electrodo	Límite de detección (10⁻³ M)	Intervalo lineal (M)
CNTPMEs [146]	8	1.6 – 150
Copper NPs/MPTMS/ITO [147]	20	0.05 – 30
PdPCNF/Al electrode [148]	4	0.01 – 0.5
Ppy-NO ₂ ⁻	0.1	0.0001 – 0.1

Por otro lado, la aplicación como membrana selectiva para una preconcentración y determinación voltamperométrica resulta muy prometedora para el análisis cuantitativo de especies con características similares al ion nitrito.

Así, el trabajo de investigación presentado en esta tesis, más que presentar un estudio definitivo para las dos películas de Ppy caracterizadas, pretende ser un parteaguas para investigaciones más aplicadas para el conocimiento de este tipo de materiales cuyo uso es y será tema de primordial interés en la Química de los Materiales.

7. Referencias

-
-
- [1] B. Richard, K. MacDiannid, A. MacDiannid. "Plásticos que conducen la electricidad", investigación y ciencia (ICYT), Madrid España.
- [2] J.W. Schultze and H. Karabulut, *Electrochim. Acta*, 50, Issues 7-8, 1739-1745 (2005).
- [3] A. J. Heeger. *Novel lecture*, December 8, (2000).
- [4] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas. *Chem. Rev.* 97, 207-281 (1997).
- [5] S. Roth, *Material Science Forum*, J. Plochanski, S. Roth (Ed.), Trans. Tech, *Publications*, Suiza (1989).
- [6] W.P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1698 (1979)
- [7] W.P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 22, 42, 2099 (1980).
- [8] T. Fernández, *Rev. Iberoamericana de Polímeros* 4, 4, (2003).
- [9] D. McInnes, Jr, M. A. Druy, Jr, M, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid and A.J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 317 (1991).
- [10] K. Doblhofer and K. Rajeshwar, in *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Edn., ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 531 (1998)
- [11] M. E. G. Lyons, in *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, ed. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, vol. 94, 297 (1997).
- [12] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodiec and G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283–293 (2000).
- [13] H. Shirakawa, E.J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J.

-
- Heeger, *Chem. Commun.* 578 (1977).
- [14] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J Heeger, H Shirakawua and E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977).
- [15] A. J. Epstein. *Adv in Synth Met*, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [16] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik and D. P. Amalnerkar, *Materials Chem and Phys*, 61, Issue 3, 173-191 (1999).
- [17] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 579 (1977).
- [18] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* 15, 161 (1862).
- [19] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13, 193 (1986).
- [20] M. Millard, *Synthesis of Organics Polymers Films in Plasma. Techniques and Application of Plasma Chemistry*, Willey, N. York, (1974).
- [21] M. Shen, *Plasma Chem of Polymers*, Marcel Dekker, New York, (1976).
- [22] J. E Osterholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, *Polymer* 35, 2902 (1994).
- [23] Y. Shao, Y. Jin, X. Sun, S. Dong, *Thin Solid Films* 458, 47 (2004).
- [24] J. Heinze, *Top. Curr. Chem.*, 152, 2 (1990).
- [25] BreÁ das JL, Street GB. *Acc Chem Res.*18, 309 (1985).
- [26] Y.J. Yuan et al. *European Polymer Journal*, 35, 1761-1772 (1999).
- [27] M. Wang, F. Zhao, Z. Guo, Y. Wang and S. Dong. *J. Electroanal. Chem.*, 570, Issue 2, 201-208 (2004).
- [28] Kwang Sun Ryu, Youngil Lee, Kyoo-Seung Han and Min Gyu Kim *Mat. Chem. and Phys.*, 84, Issues 2-3, 380-384 (2004).
- [29] C. K. Chiang. *Solid State Ionics*, 10, 445-446 (1983).
- [30] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Seances Acad. Sci.*,

-
- Ser. C, 267, 433 (1968).
- [31] L. S. Curtin, G. C. Komplin, and W. J. Pietro, *J. Phys. Chem.* 92, 12-13 (1988).
- [32] Y. Ouyang, Y.F. Li, *Polymer* 38, 1971 (1997).
- [33] J. Jang, *Adv Polym Sci.*, 199, 189–259 Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [34] J. Chengyou, Y. Fenglin, *Sensors and Actuators B* 114, 737–739 (2006)
- [35] W. J. Bae, K. H. Kim, and W. H. Jo, Y. H. Park, *Macromolecules*, 38, 1044-1047 (2005).
- [36] A. Ivaska, *Electroanalysis* 3, 247 (1991).
- [37] M. Josovicz, *Analyst.*, 120, 1019 (1995).
- [38] J. Tamm, A. Hallik, A. Alumaa, and V. Sammelselg, *Electrochim. Acta*, 42, 2929 (1997).
- [39] G. A. Álvarez Romero, E. Garfías García, M.T. Ramírez Silva, C. Galán Vidal, M. Romero Romo, M. Palomar Pardavé, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 5783 (2006).
- [40] A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed., New York: Marcel Dekker, (1986).
- [41] R.H. Baugham, *Synth. Met.*, 78, 339 (1996).
- [42] J. Tamm, Alumaa, Hallik, Johanson, L. Tamm, T. Tamm. *Russ J. Electrochem.*, 38, 2, 182–187 (2002).
- [43] J. Li, X. Lin, *J. Microchem.*, 87, 41–46 (2007).
- [44] A.F. Diaz, B. Hall, *J. Res. Deu.*, 27, 342 (1983).
- [45] A.F. Diaz, *Chem. Scr.*, 17, 145 (1981).
-

-
- [46] G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, 34, 83 (1989).
- [47] A.R. Hillman, and S. Bruckenstein, *J. Chem. Soc.*, 89, 339 (1993).
- [48] D.J. Fermín. Mecanismo de la formación electroquímica de películas de polipirrol en medio acuoso. Bs Thesis Universidad Simón Bolívar, Venezuela, (in Spanish) (1992).
- [49] D.J. Fermín, J. Mostany, B.R. Scharifker, *Electrochem. 2*, 131 (1993).
- [50] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Guanawardena, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 177, 229 (1984).
- [51] B.R. Scharifker, E. García-Pastoriza, W. Marino, *J. Electroanal. Chem.* 300, 85 (1991).
- [52] D.J. Fermín, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 357, 273 (1993).
- [53] B.R. Scharifker, D.J. Fermín, *J. Electroanal. Chem.* 365, 35 (1994).
- [54] S.B. Saidman, J.B. Bessone, *J. Electroanal. Chem.* 521, 87 (2002).
- [55] B.J. Hwang, R. Santhanam, Y.L. Lin, *Electrochim. Acta* 46, 2843 (2001).
- [56] B.J. Hwang, R. Santhanam, Y.L. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 147, 2252 (2000).
- [57] T. Hernández-Pérez, M. Morales, N. Batina, M.S. Salmón, *J. Electrochem. Soc.* 148, C369 (2001).
- [58] A.F. Díaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 635 (1979).
- [59] T.A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed., New York: Marcel Dekker, (1986).
- [60] R.H. Baugham, *Synth. Met.*, 78, 339 (1996).
- [61] M. Salmon, A.F. Díaz, A.J. Logan, M. Krounbi, J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 83, 265 (1982).
-

-
-
- [62] Yun Tian, Jixiao Wang, Zhi Wang, Shichang Wang, *Sensors and Actuators B* 104, 23–28 (2005).
- [63] V. K. Gupta, S.Chandra, R. Mangla, *Electrochim Acta* 47, 1579 (2002).
- [64] U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, J. Tamm, *Electrochim. Acta* 50, 1523–1528 (2005).
- [65] A. Hallik, A. Alumaa, V. Sammelseg, J. Tamm, *J. Solid State Electrochem.* 5, 265 (2001).
- [66] J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik and V. Sammelseg, *Electroanal Chem.*, 448, 25 (1998).
- [67] J. Tamm, A. Alumaa A. Hallik, T. Silk, and V. Sammelseg, *Electroanal Chem.*, 414, 149 (1996).
- [68] B. L. Funt and A. F. Diaz, *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide*, Marcel Dekker, New York, 1337 (1991).
- [69] E. M. Genies, G. Bidan and A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101 (1983).
- [70] R. J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64, 76 (1985).
- [71] R. J. Waltman and J. Bargon, *Tetrahedron*, 40, 3963 (1984).
- [72] C. K. Chiang, *Solid State Ionics*, 10, 445-446 (1983).
- [73] A.G. MacDiarmid *Angew Chem Int Ed* 40, 2581 (2001)
- [74] PMS Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism*. VCH, Weinheim, 124–143 (1995).
- [75] PS Antonel, FV Molina, EM Andrade, *J Electroanal Chem* 599, 52 (2007)
- [76] A. Bessiere, C. Duhamel, J. C. Badot, V. Lucas, M.C. Certiat, *Electrochim. Acta* 49, 2051 (2004).
- [77] M. Haro, A. Villares, I. Gascon, H. Artigas, P. Cea, M.C López

-
- Electrochim Acta* 52, 5086 (2007).
- [78] MJL Santos, AF Rubira, RM Pontes, EA Basso, EM Giroto, *J. Solid State Electrochem* 10, 117 (2006).
- [79] RD Rauh, F Wang, JR Reynolds, DL Mecker, *Electrochim. Acta* 46, 2023 (2001).
- [80] C. Pozo-Gonzalo, JA Pomposo, JA Alduncin, M. Salsamedi, Al Mikhaleva, LB Krivdin, BA Trofimov, *Electrochim Acta* 52, 4784 (2007).
- [81] AA, Karyakin, M. Vuki, L. V. Lukachova, E. E. Karyakina, A. V. Orlov, G. P. Karpachova, J. Wang, *Anal. Chem.* 71, 2534 (1999).
- [82] S. Biallozor, A. Kupniewska, *Synth. Met.* 155, 443 (2005).
- [83] M. Kraljic, Z. Mandic, LJ. Duic, *Corr. Sci.*, 45, 181 (2003).
- [84] A. Lewenstam, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Electroanal Chem.* 368, 23 (1994).
- [85] K.L. Robinson, N. S. Lawrence, *Electrochem Commun* 8, 1055 (2006).
- [86] B. Slijukic, C. E. Banks, C. Salter, A. Crossley, R. G. Compton, *Analyst* 131, 670 (2006).
- [87] K. Suganandanm, P. Santhosh, M. Sankarasubramanian, A. Gopalan, T. Vasudevan, K. P. Lee, *Sensor Actuators B* 105, 223 (2005).
- [88] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, *J Electrochem Soc* 143, 2925 (1996)
- [89] J Miasik, A. Hooper, B. Tofield, *J Chem Soc Faraday Trans* 82, 1117 (1986).
- [90] H. Susumu, Z. Tetsuji, W. Takashima and K. Kaneto, *Synth. Met*, 149, Issues 2-3, 199-201 (2005).
- [91] E. Hakanson, A. Amiet, S. Nahavandi, A. Kaynak, *Eur Polymer J*, 43, 205 (2007).

-
-
- [92] T. Taka, *Synth Met* 41 (1991).
- [93] J. Bobacka, Z. Gao, A. Ivaska, A. Lewenstam, *J Electroanal Chem* 368, 33 (1994).
- [94] VM Schmidt, D Tegtmeier, J. Heitbaum, *J Electroanal Chem* 385, 149 (1995).
- [95] CW Weidlich, KM Mangold, K. Jüttner, *Electrochim Acta* 50, 1547 (2005)
- [96] CW Weidlich, KM Mangold, K. Jüttner, *Electrochim Acta* 50, 5247 (2005).
- [97] C. Ehrenbeck, K. Jüttner, *Electrochim Acta*, 41, 1815 (1996).
- [98] I. Staasen, T. Sloboda, G. Hambitzer, *Synth Met.*, 71, 219 (1995).
- [99] Y. M. Abyaneh, M. Fleischmann, *Electroanal. Chem*, 119, 189 (1981).
- [100] E. Garfías García, M. Romero Romo, M.T. Ramírez Silva, J. Morales, M. Palomar Pardavé, *Electroanal. Chem.*, 613, 67 (2008).
- [101] Gamini Gunagardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *Electroanal. Chem.*, 138, 225 (1982).
- [102] M. Palomar Pardavé, B.R Scharifker, E.M. Arce, M. Romero Romo, *Electrochim Acta*, 50, 4736, (2005).
- [103] L .I. Espinoza Ramos, C. Ramírez, J.M. Hallen López, E. Arce, M. Palomar Pardavé, M. Romero Romo, *Electrochem. Soc.*, 149, 543 (2002).
- [104] E. Sánchez Rivera, V. Vitla Vaquier, M. Romero Romo, M. Palomar Pardavé, M.T. Ramírez-Silva, *Electrochem. Soc.*, 151, 666 (2004).
- [105] J.A. Cobos Murcia, L. Galicia, A. Rojas Hernández, M.T. Ramírez Silva, R. Álvarez Bustamante, M. Romero Romo, G. Rosquete Pina, M. Palomar-Pardavé, *Polymer* 46 9053 (2005).
- [106] E. Matthijs, S. Langerock, E. Michailova , L. Heerman, *Electroanal. Chem.*, 570, 123 (2004).
- [107] L.H. Mendoza Huizar, J. Robles, M. Palomar Pardavé, *Electroanal.*

-
- Chem.*, 545, 39 (2003).
- [108] Q. Fulian and R. G. Compton, *Anal. Chem.*, 72, 1830 (2000).
- [109] I. J. Suárez, T. F. Otero and M. Marquez, *J. Phys. Chem. B*, 109, 1723 (2005).
- [110] F. Mansfeld, *Journal of Appl. Electrochem.*, 25, 187 (1995).
- [111] E. Mark Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, AJohn Wiley v Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey (2008).
- [112] H. Herrera-Hernández, J.R. Vargas-García, J. M. Hallen-López, F. Mansfeld, *Mat and Corros.*, 11, 58 (2007).
- [113] A. Espinoza V, G. Negrón, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, I. Rodríguez, H. Herrera-Hernández, *ECS Transactions*, 20, 543 (2009).
- [114] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corr. Sci*, 45, 1243, (2003).
- [115] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Material and Systems* (1987).
- [116] C. S. Hsu, F. Mansfeld, *Corr.*, 57, 747 (2001).
- [117] *Circuits Elements, Zview2 Help*, Scribner Associates, <http://www.scribner.com> (2000).
- [118] J.O'M Bockris, A. K. N. Reddy, *Electroquímica Moderna* (tomo 2), Reverté, Barcelona (1980).
- [119] F. Mansfeld, H. Shih, H. Greene, and C. H. Tsai, "Analysis of EIS Data for Common Corrosion Processes," *Electrochemical impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 37-53 (1993).
- [120] H. Greene, "Evaluation of Corrosion Protection Methods for Al-Based Metal Matrix Composites," *Ph.D. diss., University of Southern California*, May (1992).
- [121] H. J Greene, and F. Mansfeld, *Corr. Sci.* 53, 920-927 (1997).

-
- [122] S. Lin, H. Greene, H. Shih, and F. Mansfeld, *Corr. Sci.* 48, 61-67 (1992).
- [123] ANODAL PROGRAM GUIDE: ANALEIS A/S 1.0, A software Program for the Simulation and Analysis of Electrochemical Impedance Data for Anodized Aluminum, *Module 4 ANODAL* (Copyright F. Mansfeld, H. Shih and C.H. Tsai 1991/92)
- [124] R.L. Twite, and P. G. Bierwagen, "Defect Area Calculated from Electrochemical Noise and Impedance Measurements," *Organic Coatings for Corrosion Control*, edited by Gordon p. Bierwagen, Chapter 25, 308-320 (1998).
- [125] J. Wang, *Analytical Electrochemistry, Second edition*, New York: Wiley-VCH (2000).
- [126] R. Vedalakshmi, Saraswathy, V.; Song, H.-W.; Palaniswamy, N.; *Corr. Sci.* 51, 1299 (2009).
- [127] IUPAC. *Pure & Appl. Chem.*, 67, 1699-1723 (1995).
- [128] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Applied Chemistry*, 72, 1851(2000).
- [129] Medusa and Hydra Programs: <http://www.kemi.kth.se/medusa> (2011).
- [130] J. A. Cobos-Murcia, L. Galicia, A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva, R. Álvarez-Bustamante, M. Romero-Romo, G. Rosquete-Pina, M. Palomar-Pardavé. *Polymer* 46, 9053 (2005).
- [131] Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & sons, inc (2001).
- [132] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, et al. *Anal. Chim Acta*, 597, 179 (2007).
- [133] B. R Scharifker; En: Bockris JOM, Conway BE, White RE (eds), *Moderns Aspects of electrochemistry* Plenum Press, Nueva York, no 22 (1992).
- [134] Tietje-Girault, J.; Ponce de León, C.; Walsh, F. C. *Surf. Coat. Technol.*

-
- 201, 6025 (2007).
- [135] T. F. Otero, M. Márquez, I. J. Suárez, *J. Phys. Chem. B*, *108*, 15429 (2004).
- [136] I. J. Suárez, T. F. Otero, M. Márquez, *J. Phys. Chem. B*, *109*, 1723 (2005).
- [137] V. Jovanovic, L. Markicevic, S. Stankovic, R. Stankovic, M. Jovanovic, *Electroanalysis*, *7*, 574-578 (1995).
- [138] H. Chen, C. Mousty, S. Cosnier, C. Silveira, J.J.G. Moura, M.G. Almeida. *Electrochem. Comms* *9*, 2240–2245 (2007).
- [139] G. Lammel, G. Metzger. *Chemosphere*. *37*, 1603 (1998).
- [140] P.N. Okafor, and U.I. Ogbonna. *J. of Food Comp. Anal.* *16*, 213 (2003).
- [141] S.C. Larsson, N. Orsini, A. Wolk, *J. Nat. Canc. Inst.* *98*, 1078 (2006).
- [142] N. Mikac, W. Yan, and R.M. Harrison, *Anal. Chim. Acta.* *326*, 57 (1996).
- [143] A.J. Blasco, M. C. González, and A. Escarpa. *Anal. Chim. Acta.* *511*, 71 (2004).
- [144] L. Jing, L. Xiangqin. *J. Microchem.*, *87*, 41–46 (2007).
- [145] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* *29*, 283 (2000).
- [146] Y.D. Zhao, W.D. Zhang, Q.M. Luo, S.F.Y. Li, *J. Microchem.* *75*, 189 (2003).
- [147] H.Y. Wang, Y.G. Huang, Z. Tan, X.Y. Hu, *Anal. Chim. Acta* *526*, 13 (2004).
- [148] M.H. Pournaghi-Azar, H. Dastangoo, *J. Electroanal. Chem.* *567*, 211 (2004).

8. Anexo

Teoría Elemental de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

- **Teoría del circuito de corriente alterna, CA, y representación de valores complejos de Impedancia.**

Definición de impedancia: concepto de impedancia compleja.

Casi todos sabemos sobre el concepto de resistencia eléctrica. Se define como la capacidad de un elemento de un circuito para resistir al flujo de corriente eléctrica. La ley de Ohm (ecuación 8.1) define la resistencia en términos de la relación voltaje E y corriente I.

$$R = \frac{E}{I} \quad (8.1)$$

Aunque ésta es una relación bien conocida, su uso se limita sólo a un elemento del circuito: la resistencia ideal. Una resistencia ideal tiene varias propiedades:

- Sigue la Ley de Ohm en todos los niveles de corriente y voltaje.
- El valor de la resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente alterna, CA, y voltaje a través de una resistencia están en fase con respecto a la otra.

El mundo real contiene elementos de circuito que muestran comportamientos mucho más complejos. Estos elementos nos obligan a abandonar el concepto simple de la resistencia. En su lugar se utiliza la **Impedancia**, que es un parámetro más general del circuito. Como la resistencia, la impedancia es una medida de la capacidad de un circuito para resistir del flujo de corriente eléctrica. A diferencia de la resistencia, la impedancia no está limitada por las propiedades mencionadas anteriormente.

La Impedancia Electroquímica se mide mediante la aplicación de un potencial de CA a una celda electroquímica y la medición de la corriente a través de la

celda. Supongamos que aplicamos un potencial de excitación sinusoidal. La respuesta a este potencial es una señal de corriente alterna, que contiene la frecuencia de excitación y sus armónicos. Esta señal de corriente puede ser analizada como una suma de funciones sinusoidales (una serie de Fourier).

La Impedancia Electroquímica se mide normalmente con una pequeña señal de excitación. Esto se realiza para que la respuesta de celda sea pseudo-lineal. La linealidad se describe con más detalle en la sección siguiente. En un sistema lineal (o pseudo lineal), la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal será una senoide a la misma frecuencia pero desplazada en la fase (ver figura 8.1).

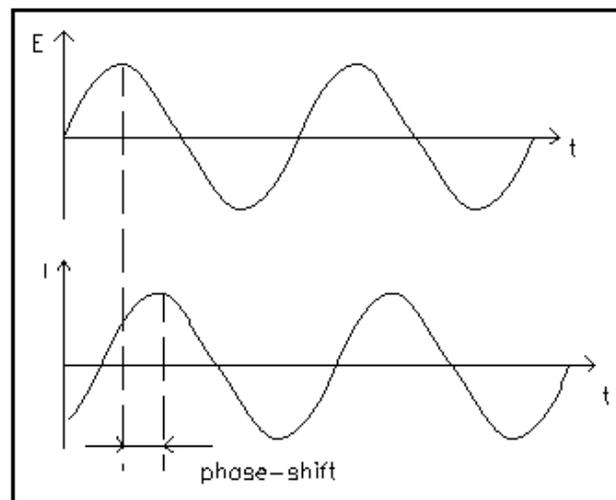


Figura 8.1. Respuesta de corriente sinusoidal en un sistema lineal.

La señal de excitación, expresada como función del tiempo, tiene la siguiente forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (8.2)$$

$E(t)$ es el potencial en el tiempo t_r , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial, ω (expresada en radianes/segundo) y frecuencia, f (expresada en hertz) es:

$$\omega = 2\pi f \quad (8.3)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, $I(t)$, se desplaza en fase (ϕ) y tiene una amplitud diferente, I_0 :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (8.4)$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm nos permite calcular la impedancia (Z) del sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (8.5)$$

Así, la impedancia es expresada en términos de una magnitud, Z_0 , y un cambio de fase, ϕ .

Si graficamos la señal sinusoidal aplicada sobre el eje X de un gráfico y la señal de respuesta sinusoidal $I(t)$ sobre el eje Y, se obtiene un ovalo (ver figura 8.2). Este ovalo es conocido como una “*figura de Lissajous*”. El análisis de las figuras de Lissajous en las pantallas del osciloscopio, fue el método aceptado de medición de impedancia antes de la disponibilidad de amplificadores *lock-in* y analizadores de respuesta de frecuencia.

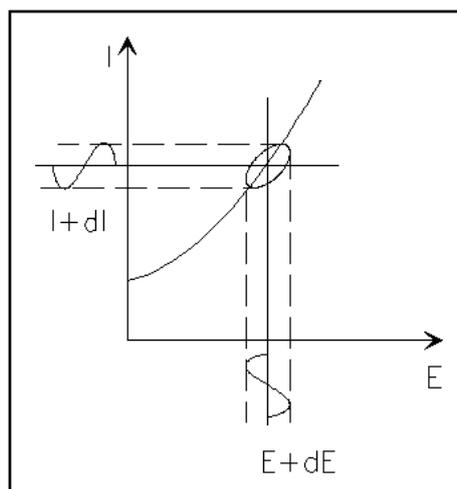


Figura 8.2 Origen de la figura Lissajous

Usando la relación de Eulers, (ecuación 8.6).

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j\text{sen}\phi \quad (8.6)$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial se describe como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (8.7)$$

Y la respuesta de corriente como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (8.8)$$

Entonces la impedancia es representada como un número complejo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j\text{sen}\phi) \quad (8.9)$$

Presentación de datos

Al observar la ecuación 8.9, la expresión para $Z(\omega)$ se compone de una parte real y una parte imaginaria. Si la parte real se representa en el eje Z y la parte imaginaria en el eje Y de un gráfico, se obtiene un *diagrama de Nyquist* (ver figura 8.3). Observe que en este gráfico el eje Y es negativo y cada punto en el diagrama de Nyquist es la impedancia a una frecuencia.

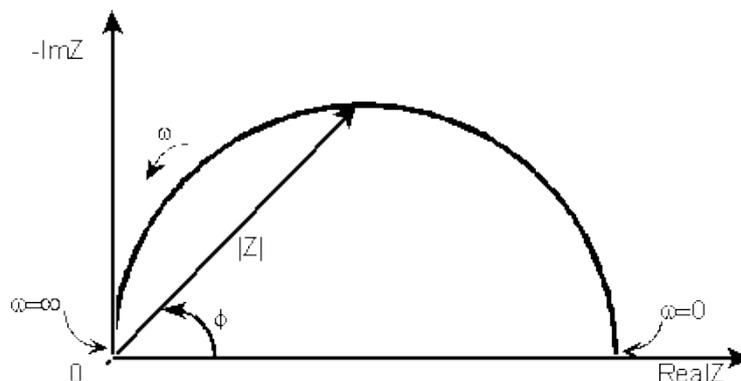


Figura 8.3. Diagrama de Nyquist con vector de impedancia.

La figura 8.3 ha sido dibujada de forma que se muestre que los datos de baja frecuencia están en el lado derecho y las frecuencias más altas en el lado izquierdo del grafico. Esto es cierto para datos de EIS donde la impedancia cae a medida que aumenta la frecuencia (esto no es válido para todos los circuitos).

En el diagrama de Nyquist la impedancia se puede representar como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo entre este vector y el eje X es ϕ , donde: $\phi = \arg(Z)$. Los diagramas de Nyquist tienen una limitación importante. Cuando nos fijamos en cualquier punto de un dato sobre el grafico, no se puede saber qué frecuencia se utiliza para obtener ese dato.

El diagrama de Nyquist de la figura 8.3 resulta del circuito eléctrico de la figura 8.4. El semicírculo es característico de una sola constante de tiempo. Los gráficos de Impedancia Electroquímica frecuentemente contienen varias constantes de tiempo. A menudo sólo una parte de uno o más de sus semicírculos son observados.

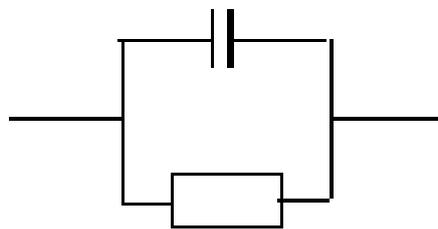


Figura 8.4. Circuito simple equivalente con una constante de tiempo.

Otro método de representación popular es el *diagrama de Bode*. La impedancia se representa con el log de frecuencia en el eje X y ambos: el valor absoluto de la impedancia ($|Z| = Z_0$) y el cambio de fase en el eje Y.

El diagrama de Bode para el circuito eléctrico de la figura 8.4 se muestra en la figura 8.5. A diferencia del diagrama de Nyquist, el diagrama de Bode muestra explícitamente la información de frecuencia.

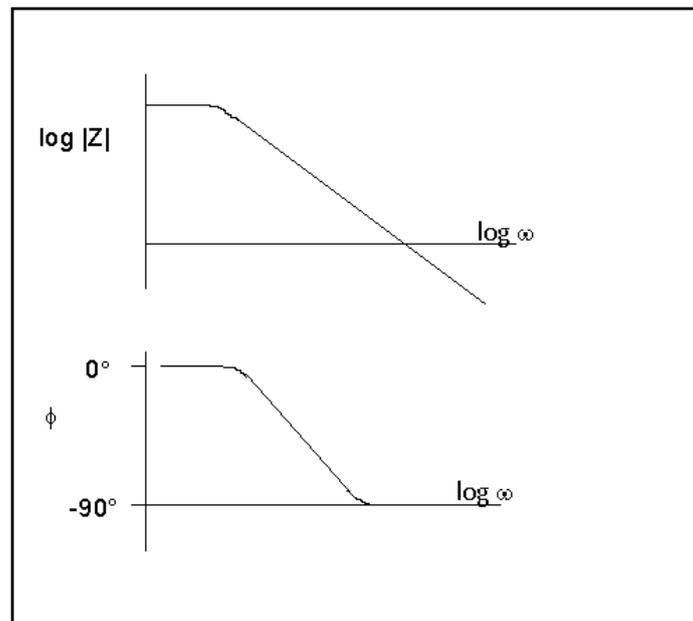


Figura 8.5. Diagrama de Bode con una constante de tiempo.

¿Electroquímica, un sistema lineal?

La teoría de circuitos eléctricos distingue entre sistemas lineales y no lineales (circuitos). El análisis de impedancia de circuitos lineales es mucho más sencillo que el análisis de los no lineales.

La siguiente definición de un sistema lineal se toma de *Signals and Systems* de Oppenheim y Willsky:

Un sistema lineal... es el que cuenta con la importante propiedad de la superposición: Si la entrada consiste en la suma ponderada de varias señales, entonces la salida es simplemente la superposición, es decir, la suma ponderada de las respuestas del sistema para cada una de las señales. Matemáticamente, dejemos $y_1(t)$ sea la respuesta de un sistema de tiempo continuo a $x_1(t)$ y dejemos que $y_2(t)$ sea la salida correspondiente de la entrada $x_2(t)$. Entonces el sistema es lineal si:

1. La respuesta $x_1(t) + x_2(t)$ es $y_1(t) + y_2(t)$
2. La respuesta $ax_1(t)$ es $ay_1(t)$

Para una la celda electroquímica polarizada, la entrada es el potencial y la salida es la corriente. Las celdas electroquímicas no son lineales: duplicando el voltaje no necesariamente se duplicará la corriente. Sin embargo, la figura 8.6 muestra como los sistemas electroquímicos pueden ser pseudo lineales. Cuando se observa una proporción lo suficientemente pequeña de la curva de corriente contra el voltaje de la celda, se puede observar una línea.

En la práctica normal de EIS, una pequeña señal de CA (1 a 10 mV) es aplicada a la celda. La señal es lo suficientemente pequeña como para limitarse a un segmento pseudo lineal de la curva de corriente en función del voltaje de celda. No se mide la respuesta no lineal de la celda al potencial CD, porque en EIS sólo se mide la corriente de celda en la frecuencia de excitación.

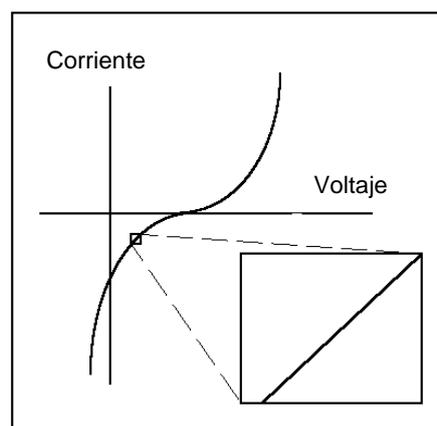


Figura 8.6. Curva de corriente contra el voltaje mostrando pseudo linealidad.

Si el sistema es no lineal, la respuesta de corriente contendrá armónicos de la frecuencia de excitación.

Algunos investigadores han hecho uso de este fenómeno. Los sistemas lineales no deben generar armónicos, por lo que la presencia o ausencia de respuesta armónica significativa permite determinar la linealidad del sistema. Otros investigadores han utilizado intencionalmente grandes potenciales de excitación de amplitudes. Ellos utilizan la respuesta armónica para estimar la curvatura de la gráfica corriente – voltaje de la celda.

Sistemas en estado estacionario

Obtener un espectro de EIS toma tiempo (a menudo muchas horas). El sistema que se está midiendo debe estar en estado estacionario durante todo el tiempo requerido para medir el espectro EIS. Una causa común de problemas en las mediciones de EIS y su análisis se deriva en fugas del sistema medido.

En la práctica un estado estacionario puede ser difícil de lograr. La celda puede cambiar a través de la adsorción de impurezas en la solución, el crecimiento de una capa de oxido, acumulación de productos de la reacción en solución, degradación del recubrimiento, cambios de temperatura, por mencionar algunos factores.

Dominios de tiempo, transformación de frecuencia y transformaciones

La teoría del procesamiento de señales se refiere a los datos de dominio. Los mismos datos pueden ser representados en diferentes dominios. En EIS, se utilizan dos de estos dominios, el dominio del tiempo y el dominio de la frecuencia.

En el dominio del tiempo, las señales se representan como amplitud de la señal en función del tiempo. La figura 8.7 demuestra esto para una señal que consta de dos ondas sinusoidales superpuestas.

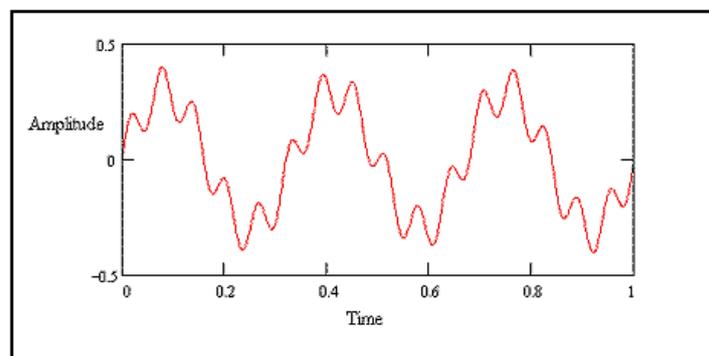


Figura 8.7. Dos ondas sinusoidales en el dominio del tiempo

La figura 8.8 muestra los mismos datos en el dominio de frecuencia. Los datos graficados se representan como amplitud contra frecuencia.

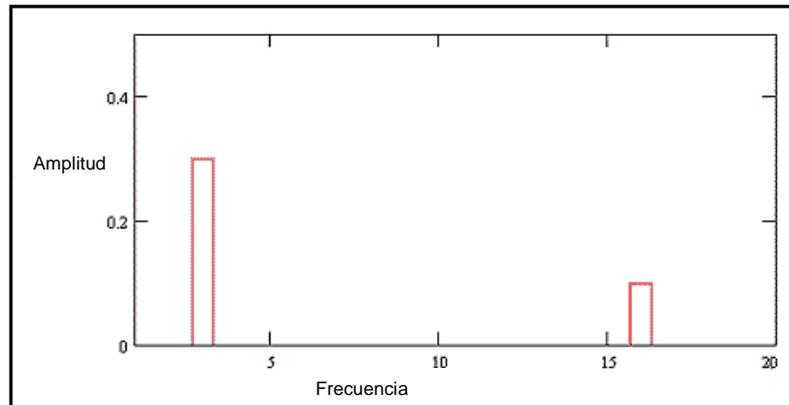


Figura 8.8. Dos ondas sinusoidales en el dominio de frecuencia.

Se utiliza la transformada de Fourier y la inversa de la transformada de Fourier para cambiar entre los dominios. El término común, FFT, se refiere a una implementación computarizada, rápida, de la transformada de Fourier.

En sistemas modernos de EIS, datos de frecuencia más bajas son normalmente medidas en el dominio tiempo. La computadora aplica una aproximación digital a una onda sinusoidal a la celda por medio de un convertidor analógico a digital. La respuesta de corriente es medida utilizando una computadora analógica a-digital. Una FFT se utiliza para convertir la señal de corriente en el dominio de frecuencia.

Elementos de circuitos eléctricos

Los datos de EIS son comúnmente analizados mediante el ajuste a un modelo de circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los elementos del circuito en el modelo son comúnmente elementos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductores. Para ser útiles, los elementos en el modelo deben tener una base en la electroquímica del sistema. A modo de ejemplo, la mayoría de los modelos contienen una resistencia que representa la resistencia de la solución de la celda.

El conocimiento de la impedancia de los componentes normales del circuito es muy útil. En la tabla 8.1 se listan los elementos de circuito más comunes, la ecuación para su relación corriente contra voltaje y la impedancia.

Tabla 8.1 Elementos comunes eléctricos.

Componente	Corriente Vs Voltaje	Impedancia
resistencia	$E = IR$	$Z = R$
inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Tenga en cuenta que la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y sólo tiene una componente real. Dado que no hay impedancia imaginaria, la corriente a través de una resistencia siempre está en fase con el voltaje.

La impedancia de un inductor aumenta a medida que aumenta la frecuencia. Los inductores tienen solo una componente de impedancia imaginaria. Como resultado de esto, la corriente de un inductor se desfasa 90 grados con respecto al voltaje. El comportamiento de impedancia contra la frecuencia de un capacitor es opuesta a la de un inductor. La impedancia de un capacitor disminuye conforme la frecuencia aumenta. Los capacitores también tienen solo una componente de impedancia imaginaria. La corriente a través de un capacitor tiene un desfase de -90 grados con respecto al voltaje.

Combinación de elementos del circuito en serie y en paralelo.

Muy pocas celdas electroquímicas se pueden modelar utilizando un solo elemento del circuito equivalente. En cambio, los modelos de EIS por lo general consisten de varios elementos de un circuito equivalente. Ambas, combinaciones de elementos en serie y en paralelo, pueden ocurrir.

Afortunadamente, existen formulas simples que describen la impedancia de los elementos del circuito en ambas serie (figura 8.9) y paralelo (figura 8.10).

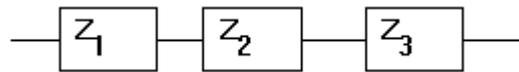


Figura 8.9. Impedancias en serie

Para los elementos de impedancia lineal en serie, se calcula la impedancia equivalente de la siguiente ecuación:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (8.10)$$

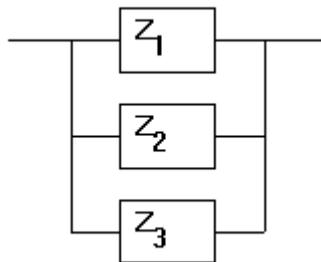


Figura 8.10 Impedancias en paralelo.

Para los elementos de impedancia lineal en paralelo, se calcula la impedancia equivalente de:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad (8.11)$$

Vamos a calcular dos ejemplos para ilustrar la combinación de los elementos del circuito. Supongamos que tenemos una resistencia de 1Ω y una de 4Ω en serie. La impedancia de una resistencia es la misma que su resistencia (ver tabla 8.1). De esta manera calculamos la impedancia total como:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 = R_1 + R_2 = 1\Omega + 4\Omega = 5\Omega \quad (8.12)$$

La resistencia y la impedancia aumentan cuando se combinan resistencias en serie.

Ahora, supongamos que conectamos dos capacitores $2\mu\text{F}$ en serie. La capacitancia total de la combinación de capacitores es $1\mu\text{F}$. (ecuación 8.13)

$$\begin{aligned} Z_{\text{eq}} &= Z_1 + Z_2 = \frac{1}{j\omega C_1} + \frac{1}{j\omega C_2} \\ &= \frac{1}{j\omega(2e-6)} + \frac{1}{j\omega(2e-6)} \\ &= \frac{1}{j\omega(1e-6)} \end{aligned} \tag{8.13}$$

La impedancia aumenta pero la capacitancia disminuye cuando dos capacitores son conectados en serie. Esto es una consecuencia de la relación inversa entre la capacitancia y la impedancia.

Electroquímica y elementos del circuito equivalente.

Resistencia del electrolito

La resistencia de la solución es a menudo un factor importante en la impedancia de una celda electroquímica. Un potencióstato moderno de 3 electrodos compensa la resistencia de la solución entre los electrodos contra y de referencia. Sin embargo, cualquier resistencia de soluciones entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo deben ser consideradas cuando se modela la celda.

La resistencia de una solución iónica depende de la concentración iónica, el tipo de iones, la temperatura y la geometría del área en donde se lleva la corriente. En un área limitada con área A y longitud l en donde se lleva una corriente uniforme, la resistencia es definida como: (ecuación 8.14)

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{8.14}$$

Donde ρ es la resistividad de la solución. La conductividad de la solución κ , es comúnmente utilizada en los cálculos de la resistencia de la solución. Esta relación con la resistencia de la solución es:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa = \frac{l}{RA} \quad (8.15)$$

En los manuales de química hay una lista de los valores de κ para soluciones específicas. Para otras soluciones se puede calcular k de la conductancia del ion específico. Las unidades para k son Siemens por metro (S/m). El Siemens es el recíproco del ohm, entonces $1\text{S}=1/\text{ohm}$.

Desafortunadamente, la mayoría de las celdas electroquímicas no tienen una distribución de corriente uniforme a través de un área definida del electrolito. El principal problema en el cálculo de la resistencia de la solución es la determinación del camino del flujo de corriente y la geometría del electrolito que lleva la corriente. Una discusión amplia de los enfoques utilizados para el cálculo de resistencias de conductores iónicos en la práctica está más allá del alcance de esta discusión.

Afortunadamente, no es común calcular la resistencia de la solución a partir de conductores iónicos. En su lugar, se encuentra cuando se ajustan a un modelo los datos de EIS experimentales.

Capacitancia de la doble capa

La doble capa eléctrica existe en la interfase entre un electrodo y el electrolito soporte. Esta doble capa se forma cuando los iones de la solución son atraídos hacia la superficie del electrodo. Las cargas en el electrodo están separadas de las cargas de los iones. La separación es muy pequeña, en el orden de los Angstroms.

Las cargas son separadas por un aislante de un capacitor. En un metal sumergido en un electrolito, se puede estimar que habrá aproximadamente 30 μF de capacitancia por cada cm^2 de área del electrodo.

El valor de la capacitancia de la doble capa depende de muchas variables, incluyendo el potencial del electrodo, temperatura, concentración iónica, tipo de iones, capas de óxidos, rugosidad del electrodo, adsorción de impurezas, etc.

Resistencia de la polarización

Siempre que el potencial de un electrodo es forzado fuera de su valor de circuito abierto, nos referimos a la polarización del electrodo. Cuando un electrodo es polarizado, este puede causar que la corriente fluya a través de reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del electrodo. La cantidad de corriente es controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de reactivos hacia el electrodo y fuera de él.

En celdas donde un electrodo sufre corrosión uniforme en circuito abierto, el potencial de circuito abierto es controlado por el equilibrio entre dos diferentes reacciones electroquímicas. Una de las reacciones genera corriente catódica y otra corriente anódica. El potencial de circuito abierto termina en el potencial donde las corrientes catódica y anódica son iguales. Esto es conocido como potencial mixto. El valor de la corriente para ambas reacciones es conocido como corriente de corrosión.

El control del potencial mixto también ocurre en celdas donde el electrodo no está corroído. En esta sección se analizan las reacciones de corrosión, la modificación de la terminología hace esta aplicación en casos donde no hay corrosión. Cuando hay dos reacciones simples controladas cinéticamente, el potencial de celda está relacionado a la corriente por la siguiente ecuación (conocida como la ecuación de Butler-Volmer).

$$I = I_{\text{corr}} \left(10^{\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_a}} - 10^{\frac{-2.303(E-E_{oc})}{\beta_c}} \right) \quad (8.16)$$

donde I es la corriente de celda medida en amperes, I_{corr} es la corriente de corrosión en amperes, E_{oc} es el potencial de circuito abierto en volts, β_a es el coeficiente beta anódico en volts/década, β_c es el coeficiente beta catódico en volts/década.

Si se aplica una pequeña señal de aproximación ($E - E_{\text{oc}}$ es pequeña) a la ecuación 8.16, tenemos lo siguiente:

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (8.17)$$

que introduce un nuevo parámetro, R_p , la resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización se comporta como una resistencia.

Si las constantes de Tafel se conocen, se puede calcular la I_{corr} de R_p utilizando la ecuación 8.17. La I_{corr} puede ser utilizada para calcular la velocidad de corrosión. Seguiremos discutiendo el parámetro R_p cuando hablemos de modelos de celdas.

Resistencia a la transferencia de carga

Una resistencia similar está formada por una sola reacción electroquímica controlada por la cinética. En este caso no tenemos un potencial mixto, sino más bien una sola reacción en el equilibrio.

Considere un sustrato metálico en contacto con un electrolito. Las moléculas del metal pueden disolverse electrolíticamente en el electrolito de acuerdo a:



o más en general:



En la reacción de la primera ecuación, los electrones entran al metal y los iones del metal difunden hacia el electrolito. La carga está transfiriéndose.

Esta reacción de transferencia de carga tiene una velocidad determinada. La velocidad depende del tipo de reacción, la temperatura, la concentración de los productos de reacción y el potencial.

La relación general entre el potencial y la corriente es:

$$i = i_0 \left[\frac{C_o}{C_o^*} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right] \quad (8.20)$$

con: i_0 = densidad de corriente intercambiada, C_o = concentración del oxidante en la superficie del electrodo, C_o^* = concentración del oxidante en el bulk de la solución, C_R = concentración del agente reductor en la superficie del electrodo, F = constante de Faraday, T = temperatura, R = constante de los gases, α = orden de reacción, n = número de electrones involucrados, η = sobrepotencial ($E - E_0$)

El sobrepotencial, η , mide el grado de polarización. Este es el potencial de electrodo menos el potencial de equilibrio para la reacción. Cuando la concentración en el bulk de la solución es la misma que en la superficie del electrodo, $C_o = C_o^*$ y $C_R = C_R^*$. Esto simplifica la ecuación 8.20 en:

$$i = i_0 \left[e^{\alpha \frac{n F \eta}{RT}} - e^{-(1-\alpha) \frac{n F \eta}{RT}} \right] \quad (8.21)$$

Esta ecuación se llama *ecuación de Butler-Volmer*. Es aplicable cuando la polarización sólo depende de la cinética de transferencia de carga. Agitando se minimizan los efectos de difusión y se mantienen las relaciones de $C_o = C_o^*$ and $C_R = C_R^*$.

Cuando el sobrepotencial, η , es muy pequeño y el sistema electroquímico está en equilibrio, la expresión para la resistencia a la transferencia de carga cambia a:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2-23)$$

A partir de esta ecuación de la densidad de corriente intercambiada se puede calcular cuando R_{ct} es conocida.

Difusion

La difusión puede crear una impedancia conocida como la *impedancia de Warburg*. Esta impedancia depende de la frecuencia de perturbación del potencial. A frecuencias altas la impedancia de Warburg es pequeña ya que los reactivos que difunden no se mueven muy lejos. A frecuencias bajas, los reactivos tienen que difundir más, lo que aumenta la impedancia de Warburg.

La ecuación para la impedancia de Warburg *infinita* es: (ecuación 8.23).

$$Z = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (8.23)$$

En un diagrama de Nyquist la impedancia de Warburg infinita aparece como una línea diagonal con un pendiente de 0.5. En un diagrama de Bode, la impedancia de Warburg muestra un cambio de fase de 45°.

En la ecuación 8.23, σ es el coeficiente de Warburg definido como: (ecuación 8.24)

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_0^* \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (8.24)$$

En el que: ω = frecuencia radial, D_0 = coeficiente de difusión del oxidante, D_R = coeficiente de difusión del reductor, A = área de la superficie del electrodo, n =

número de electrones transferidos, C^* = concentración en el bulk de la solución de la especie que difunde (moles/cm^3). Esta forma de la impedancia de Warburg sólo es válida si la capa difusional tiene un espesor infinito. Muy a menudo este no es el caso. Si la capa difusional es limitada, la impedancia a frecuencias bajas no obedece la ecuación anterior. En su lugar se obtiene la forma:

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \tan\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right) \quad (8.25)$$

Con: δ = espesor de la capa difusional de Nernst, D = valor promedio de los coeficientes de difusión de la especie que difunde.

Esta ecuación más general es llamada el Warburg finito. Para frecuencias altas, donde $\omega \rightarrow \infty$, o para un espesor infinito de la capa difusional donde $\delta \rightarrow \infty$, la ecuación 8.25 se simplifica a la impedancia de Warburg infinita.

Capacitancia del recubrimiento

Un capacitor se forma cuando dos placas conductoras son separadas por un medio no conductor llamado dieléctrico. El valor de la capacitancia depende del tamaño de las placas, la distancia entre las placas y las propiedades dieléctricas. La relación es:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (8.26)$$

Con: ϵ_0 = permeabilidad eléctrica, ϵ_r = permeabilidad eléctrica relativa, A = superficie de una placa, d = distancia entre las dos placas.

Considerando que la permeabilidad eléctrica es una constante física, la permeabilidad eléctrica relativa depende del material. La tabla 8.2 proporciona algunos valores de ϵ_r útiles.

Tabla 8.2 Permeabilidades típicas eléctricas relativas.

Material	ϵ_r
Vacío	1
Agua	80.1 (20° C)
Recubrimiento orgánico	4 - 8

Observe la gran diferencia entre la permeabilidad eléctrica del agua y la de un recubrimiento orgánico. La capacitancia de un sustrato recubierto cambia a medida que este absorbe agua. La EIS puede ser utilizada para medir ese cambio.

Elementos de fase constante

Los capacitores en experimentos de EIS a menudo no se comportan idealmente, más bien actúan como un elemento de fase constante (CPE), tal como se define a continuación:

La impedancia de un capacitor tiene la forma:

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (8.27)$$

Cuando esta ecuación describe un capacitor, la constante $A = 1/C$ (inverso de la capacitancia) y el exponente $\alpha = 1$. Para un elemento de fase constante, el exponente α es menor a 1.

El capacitor de la doble capa en celdas reales se comporta muy a menudo como un CPE en lugar de un capacitor. Varias teorías han sido propuestas para explicar el comportamiento no ideal de la doble capa, pero ninguno ha sido aceptado universalmente. En la mayoría de los casos, se puede tratar α como una constante empírica y no preocuparse por sus bases físicas

Inductor virtual

La impedancia de una celda electroquímica también puede parecer inductiva. Algunos autores han atribuido el comportamiento inductivo a los reactivos adsorbidos. Tanto el proceso de adsorción y la reacción electroquímica son dependientes del potencial. El resultado neto de estas dependencias puede ser un cambio de fase inductiva en la corriente de celda.

El comportamiento inductivo también puede ser resultado de una distribución de corriente no homogénea, la inductancia de celda y comportamientos potencioestáticos no ideales. En este caso, esto representa un error en las mediciones de EIS.

Modelos de circuitos equivalentes comunes

En la siguiente sección se muestran algunos modelos de circuitos equivalentes comunes. Estos modelos pueden ser utilizados para interpretar los datos simples de EIS. Muchos de estos modelos han sido incluidos como modelos estándar en el paquete de análisis como el CMS300.

Los elementos utilizados en los siguientes circuitos equivalentes son presentados en la tabla 8.3. Las ecuaciones tanto para la admitancia como para la impedancia se dan para cada elemento.

Tabla 8.3 Elementos de circuitos utilizados en los modelos

Elemento equivalente	Elemento equivalente	Impedancia
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
W (Infinito Warburg)	$Y_0\sqrt{(j\omega)}$	$1/Y_0\sqrt{(j\omega)}$
O (finito Warburg)	$1/Y_0\sqrt{(j\omega)}\text{Coth}(B\sqrt{(j\omega)})$	$\text{Tanh}(B\sqrt{(j\omega)})/Y_0\sqrt{(j\omega)}$
Q (CPB)	$Y_0(j\omega)^\alpha$	$1/Y_0(j\omega)^\alpha$

Las variables dependientes utilizadas en estas ecuaciones son R , C , L , Y_o , B y α .

Modelo #1. Recubrimiento capacitivo puro.

Un recubrimiento metálico con un recubrimiento que no presenta daños tiene una impedancia muy alta. El circuito equivalente para esta situación se muestra en la figura 8.11.

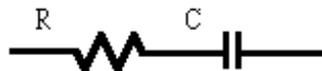


Figura 8.11. Recubrimiento capacitivo puro.

El modelo incluye una resistencia (debida principalmente al electrolito) y la capacitancia del recubrimiento en serie. Un diagrama de Nyquist para este modelo se muestra en la figura 8.12. Realizando este diagrama, los valores siguientes fueron asignados:

$R = 500 \Omega$ (alta pero realista para una solución poco conductora), $C = 200 \text{ pF}$ (real para 1 cm^2 de muestra, un recubrimiento de $25 \mu\text{M}$, $F_i = 0.1 \text{ Hz}$ (frecuencia de barrido más baja, un poco más alta que la típica), $F_f = 100 \text{ kHz}$ (frecuencia de barrido más alta).

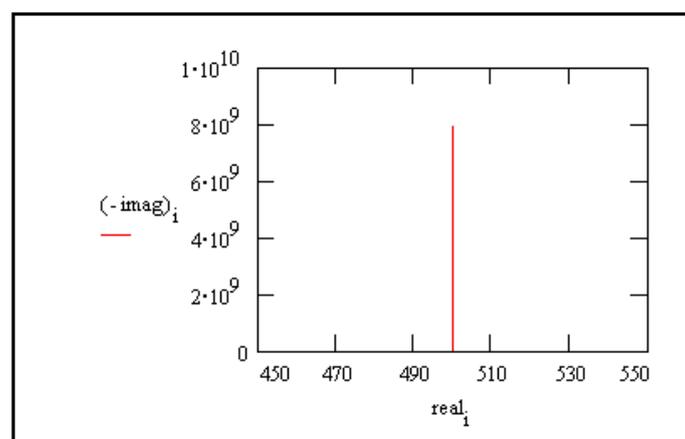


Figura 8.12. Diagrama de Nyquist típico para un recubrimiento excelente.

El valor de la capacitancia no puede ser determinado del gráfico de Nyquist. Este puede ser determinado por el ajuste de una curva o de un análisis de los datos. Observe que del origen de la curva con el eje real se obtiene una estimación de la resistencia de la solución. La impedancia más alta en este gráfico se encuentra cerca a $10^{10} \Omega$. Este está cerca del límite de la mayoría de las mediciones de los sistemas de EIS.

Los mismos datos se muestran en un diagrama de Bode en la figura 8.13. Tenga en cuenta que la capacitancia puede estimarse del gráfico pero el valor de la resistencia de la solución no aparece en el gráfico. Incluso a 100kHz, la impedancia del recubrimiento es mayor que la resistencia de la solución.

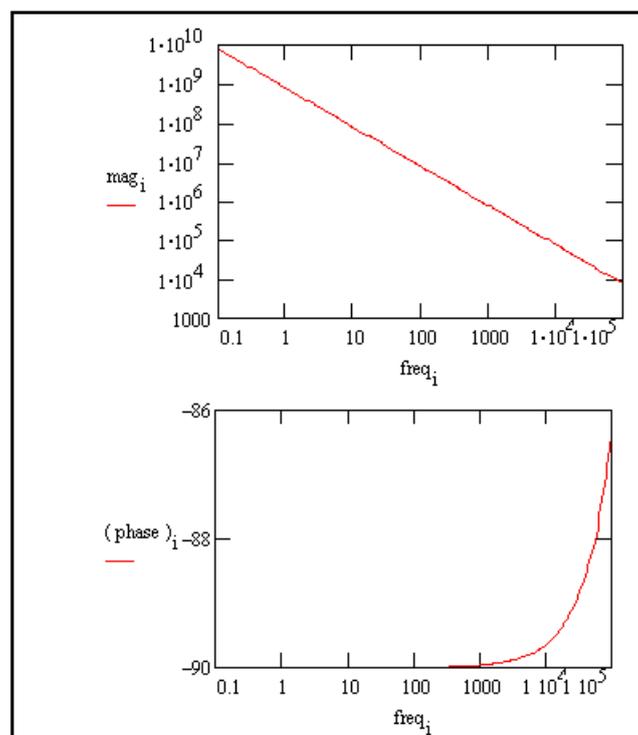


Figura 8.13. Diagrama de Bode típico para un recubrimiento excelente.

La absorción de agua en la película normalmente es un proceso lento. Este se puede medir tomando espectros EIS a intervalos de tiempo determinados. Un aumento en la capacitancia de la película se puede atribuir a la absorción de agua.

Modelo #2. Celda de Randles

La celda de Randles es uno de los modelos de celda más simple y común. Este incluye una resistencia de la solución, un capacitor de la doble capa y una resistencia a la polarización o transferencia de carga. Además de ser un modelo útil en este sentido, el modelo de celda de Randles frecuentemente es el punto de partida para otros modelos más complejos.

El circuito equivalente para la celda de Randles se muestra en la figura 8.14. La capacitancia de la doble capa esta en paralelo con la impedancia debida a la reacción de transferencia de carga.

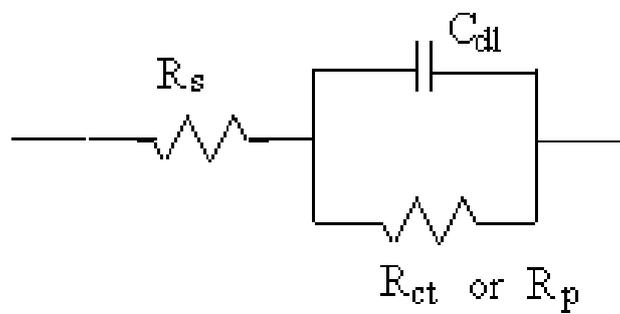


Figura 8.14. Diagrama esquemático de la celda de Randles.

La figura 8.15 es el diagrama de Nyquist para una celda típica de Randles. Los parámetros en este gráfico se calculan asumiendo que 1 cm^2 del electrodo sufre una corrosión uniforme a una velocidad de 1 mm/año . Las estimaciones fueron realizadas para el coeficiente β , la densidad del metal y el peso equivalente. La resistencia a la polarización bajo estas condiciones fue calculada a 250Ω . Una capacitancia de $40 \mu\text{F/cm}^2$ y una resistencia a la solución de 20Ω fueron también considerados.

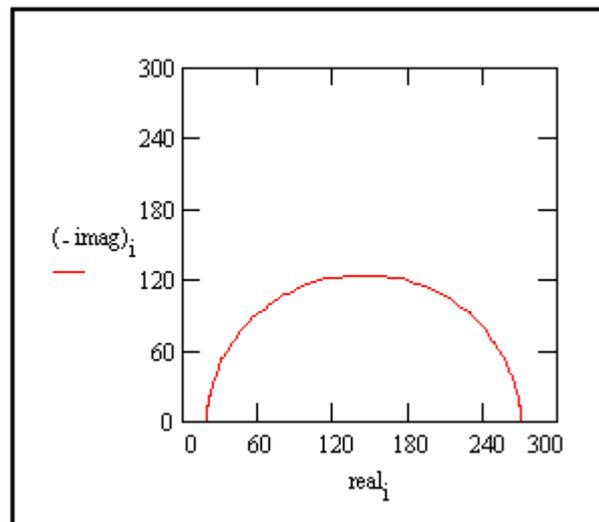


Figura 8.15. Diagrama de Nyquist para una velocidad de corrosión de 1 mm/año

El diagrama de Nyquist para una celda de Randles siempre es un semicírculo. La resistencia de la solución se puede encontrar mediante la lectura del valor del eje real en el intercepto de la frecuencia alta. Este es el intercepto cerca del origen del gráfico. Recuerde que este argumento se ha obtenido asumiendo que $R_s = 20 \Omega$ y $R_p = 250 \Omega$.

El valor del eje real en el otro (frecuencia baja) intercepto es la suma de la resistencia a la polarización y la resistencia de la solución. El diámetro del semicírculo es por consiguiente igual a la resistencia de la polarización (en este caso 250Ω)

La figura 8.16 es el diagrama de Bode para la misma celda. La resistencia de la solución y la suma de la resistencia de la solución y la resistencia de la polarización se pueden leer en el grafico. El ángulo de fase no alcanza los 90° como en el caso de una impedancia capacitiva pura. Si los valores de R_s y R_p estuvieran mas separados el ángulo de fase se acercaría a los 90° .

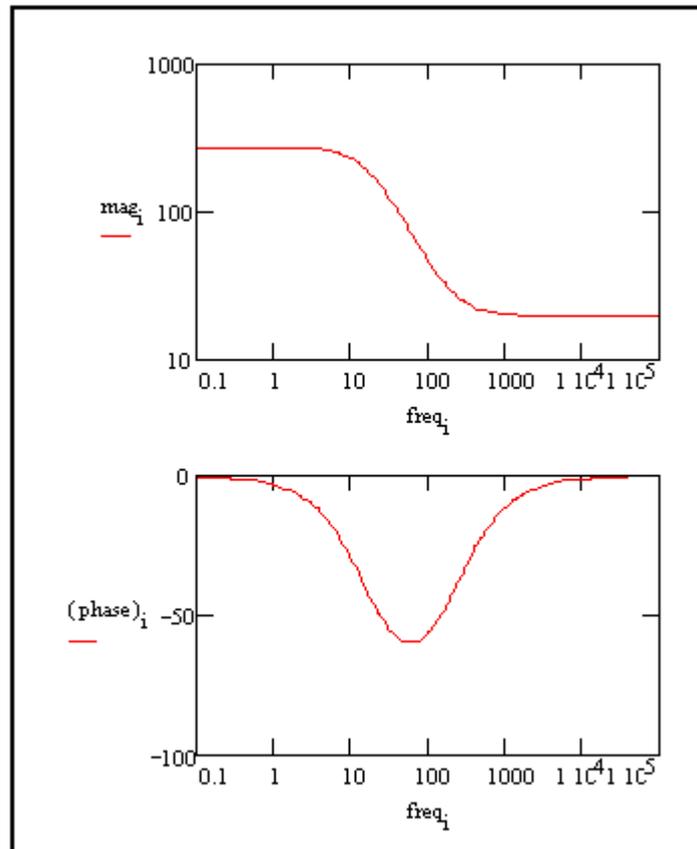


Figura 8.16. Diagrama de Bode para una velocidad de corrosión de 1 mm/año.

Modelo #3. Control mixto de la cinética y la difusión.

Consideremos en primer lugar una celda donde la difusión semi-infinita es el paso determinante de la velocidad, con una serie de resistencia de la solución como la impedancia de celda.

Un diagrama de Nyquist para esta celda se muestra en la figura 8.17. Se asume que R_s es 20 Ω . El coeficiente de Warburg calculado está cerca de 120 $\Omega \text{ seg}^{-1/2}$ a temperatura ambiente, para una transferencia de dos electrones, la difusión de una sola especie con una concentración de 100 μM y un coeficiente de difusión típico de $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tenga en cuenta que la impedancia de Warburg aparece como una línea recta con una pendiente de 45°.

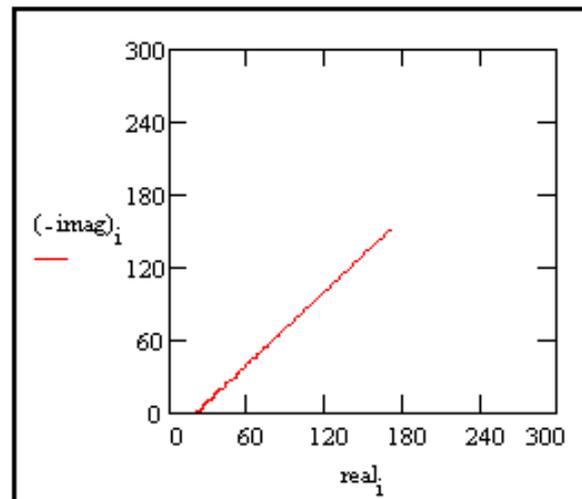


Figura 8.17. Diagrama de Nyquist para una impedancia Warburg.

Los mismos datos se representan en el diagrama de Bode en la figura 8.18. El ángulo de fase de una impedancia Warburg es de 45° .

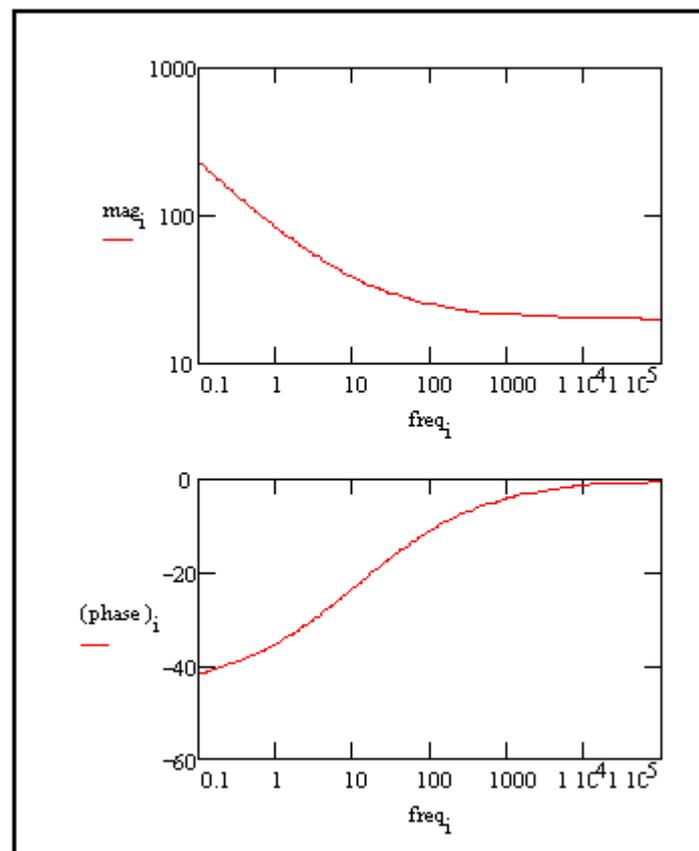


Figura 8.18. Diagrama de Bode para una impedancia Warburg.

Agregando una capacitancia de la doble capa y una impedancia de transferencia de carga, se obtiene el circuito equivalente mostrado en la figura 8.19.

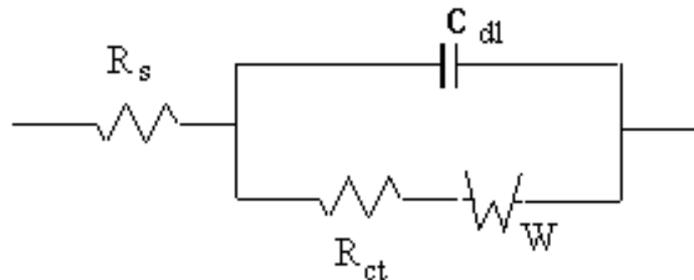


Figura 8.19. Circuito equivalente con cinética mixta y control de la transferencia de carga.

Este circuito representa una celda donde la polarización es debida a una combinación de procesos cinéticos y difusionales. El diagrama de Nyquist para este circuito se muestra en la figura 8.20. Como en el ejemplo anterior, el coeficiente de Warburg se asume que está cerca de $150 \Omega \text{ s}^{-1/2}$. Otras estimaciones: $R_s = 20 \Omega$, $R_{ct} = 250 \Omega$ y $C_{dl} = 40 \mu\text{F}$.

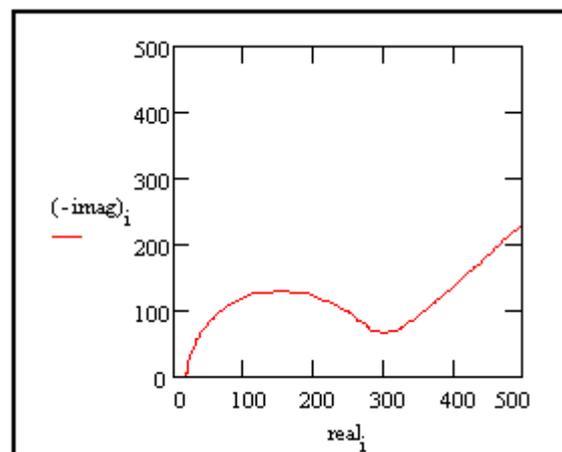


Figura 8.20. Diagrama de Nyquist para un circuito de control mixto.

El diagrama de Bode para los mismos datos se muestra en la figura 8.21. El límite de frecuencia más bajo se movió cerca de 1mHz para mostrar mejor las diferencias de magnitud en la pendiente y en la fase entre el capacitor y la impedancia de Warburg. Tenga en cuenta que la fase se acerca a 45° a baja frecuencia.

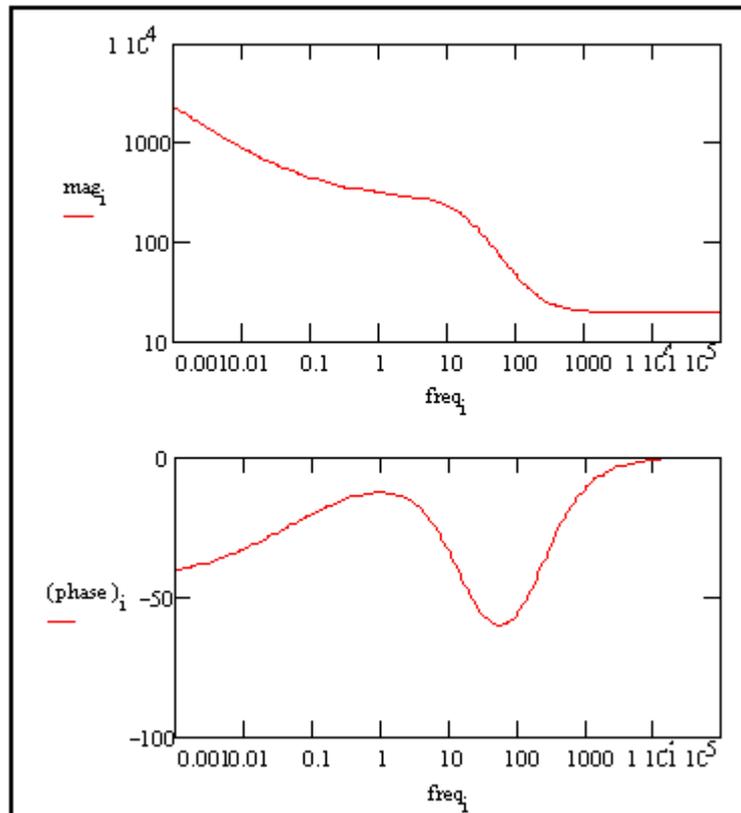


Figura 8.21. Diagrama de Bode para un circuito de control mixto.

Modelo #4. Metal recubierto

El comportamiento de la impedancia de un recubrimiento capacitivo puro fue mencionado anteriormente. La mayoría de los recubrimientos se degradan con el tiempo, produciendo un comportamiento más complejo.

Después de cierto tiempo, el agua penetra dentro del recubrimiento y forma una nueva interface metal – líquido bajo la interface del recubrimiento. Fenómenos de corrosión pueden ocurrir en esta nueva interface.

La impedancia de recubrimientos metálicos ha sido muy estudiada. La interpretación de los datos de impedancia de recubrimientos puede ser muy complicada. Sólo el circuito simple equivalente que se muestra en la figura 8.22 se discutirá aquí.

Incluso este modelo sencillo ha sido la causa de controversia en la literatura. La mayoría de los investigadores coinciden en que este modelo puede ser utilizado para evaluar la calidad del recubrimiento. Sin embargo, no están de acuerdo en los procesos físicos que crean los elementos del circuito equivalente. El análisis que sigue es por lo tanto sólo una de las varias interpretaciones de este modelo.

La capacitancia del recubrimiento intacto está representada por C_c . Su valor es mucho más pequeño que la capacitancia típica de la doble capa. Sus unidades son pF o nF no μF . R_{po} (resistencia del poro) es la resistencia de los caminos de conducción iónica que se desarrollan en el recubrimiento. Estos caminos podrían no ser poros físicos llenos de electrolito.

En la parte metálica del poro, se supone que un área del recubrimiento ha sido deslaminada y una "bolsa" se ha llenado con la solución del electrolito soporte. La solución del electrolito soporte puede ser diferente que aquella del bulk de la solución fuera del recubrimiento. La interface entre esta bolsa con solución y el metal se modela como la capacitancia de una doble capa en paralelo con una reacción de transferencia de carga controlada cinéticamente.

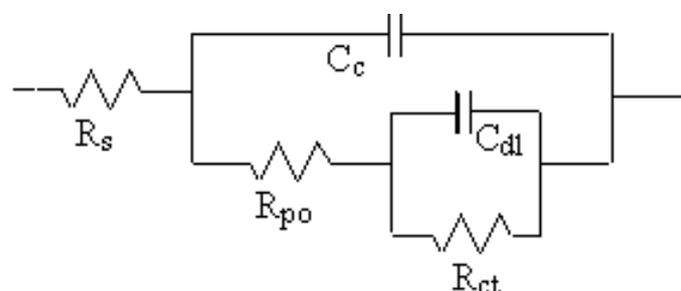


Figura 8.22. Circuito equivalente para un recubrimiento erróneo.

Cuando se utiliza EIS para probar un recubrimiento, se ajusta una curva experimental a este tipo de modelo. Con el ajuste se estiman los valores de los parámetros del modelo, tales como la resistencia del poro o la capacitancia de la doble capa. A continuación, se utilizan estos parámetros para evaluar el grado en que el recubrimiento ha fallado

Con el fin de mostrar una curva con datos reales, tenemos que hacer esta operación a la inversa. Supongamos que tenemos una muestra de 10 cm^2 de metal recubierto con una película de $12 \text{ }\mu\text{M}$ y que tiene cinco áreas deslaminadas. El 1% de la superficie total del metal se encuentra deslaminado. Los poros en la película que accesan en esta área deslaminada se representan como cilindros llenos de solución con $30 \text{ }\mu\text{M}$ de diámetro.

Los parámetros utilizados para realizar las curvas son: $C_c = 4 \text{ nF}$ calculados para 10 cm^2 de área, $\epsilon_r = 6$ y $12 \text{ }\mu\text{M}$ de espesor, $R_{po} = 3400 \text{ }\Omega$ calculados asumiendo que $k = 0.01 \text{ S/cm}$, $R_s = 20 \text{ }\Omega$ asumida, $C_{dl} = 4 \text{ }\mu\text{F}$ calculada para el 1% de 10 cm^2 de área, suponiendo 40 mF/cm^2 , $R_{ct} = 2500 \text{ }\Omega$ calculado para el 1% de 10 cm^2 de área utilizando resistencia a la polarización asumiendo la discusión anterior. Con estos parámetros, el diagrama de Nyquist para este modelo es mostrado en la figura 8.23. Tenga en cuenta que hay dos constantes de tiempo bien definidas en este gráfico.

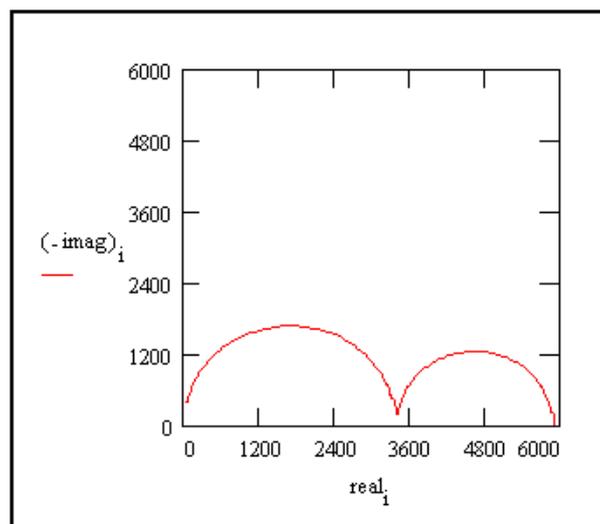


Figura 8.23. Diagrama de Nyquist para un mal recubrimiento.

El diagrama de Bode para los mismos datos se muestra en la figura 8.24. Las dos constantes de tiempo son visibles, pero menos pronunciadas en este grafico. El diagrama de Bode no muestra una frecuencia lo suficientemente alta para medir la resistencia de la solución. En la práctica esto no es un problema, porque la resistencia de la solución es una propiedad de la solución de prueba y la geometría de la celda de ensayo, no una propiedad del recubrimiento. Por lo tanto, no suele ser muy interesante cuando se están probando los recubrimientos.

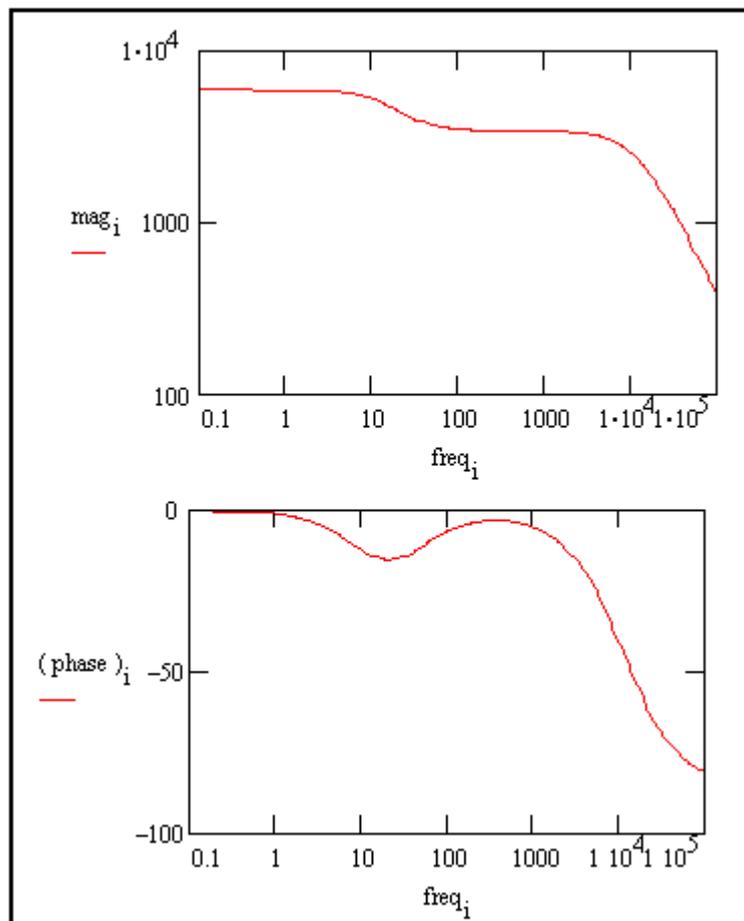


Figura 8.24. Diagrama de Bode para un mal recubrimiento.

Extracción de los parámetros del modelo de datos

Modelo general

Los datos EIS generalmente son analizados en términos de un modelo de circuito equivalente. El analista trata de encontrar un modelo cuya impedancia coincida con los datos medidos.

Los tipos de componentes eléctricos en el modelo y sus interconexiones controlan la forma del espectro de los modelos de impedancia. Los parámetros del modelo (por ejemplo, el valor de la resistencia de una resistencia) controla el tamaño de cada característica en el espectro. Estos dos factores actúan sobre el grado en que el modelo del espectro de impedancia coincide con un espectro de EIS medido.

En un modelo físico, cada uno de los componentes del modelo se postula que provienen de un proceso físico en la celda electroquímica. Todos los modelos discutidos anteriormente en este capítulo son modelos físicos. La elección del modelo físico aplicado a una celda se realiza del conocimiento de las características físicas de la celda. Analistas con experiencia en EIS utilizan la forma de una celda del espectro EIS para ayudarse a elegir entre los posibles modelos físicos de esta celda.

Los modelos también pueden ser parcial o totalmente empíricos. Los componentes del circuito de este tipo de modelo no se asignan a procesos físicos en la celda. El modelo que se elija es el que ha dado el mejor ajuste posible entre la impedancia teórica y la impedancia experimental.

Un modelo empírico se puede construir sucesivamente restando impedancias de los componentes de un espectro. Si la resta de una impedancia simplifica el espectro, la componente se agrega al modelo, y la siguiente componente de impedancia siguiente se resta del espectro simplificado. Este proceso termina cuando el espectro ha desaparecido por completo ($Z=0$). Como veremos los modelos físicos son generalmente preferibles a los modelos empíricos.

Ajuste no lineal por mínimos cuadrados

Análisis modernos de EIS utilizan una computadora para encontrar los parámetros del modelo que dan el mejor ajuste entre el modelo teórico de un espectro de impedancia y un espectro medido. Para la mayoría de programas de análisis de datos de EIS, se utiliza un ajuste no lineal por mínimos cuadrados (NLLS), el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

NLLS empieza con propuestas iniciales para todos los parámetros del modelo. A partir de este punto inicial, el algoritmo hace cambios en varios o en todos los valores de parámetros y evalúa el ajuste resultante. Si el cambio mejora el ajuste, el nuevo valor del parámetro se acepta. Si el cambio empeora el ajuste, el valor anterior del parámetro se mantiene. Después un parámetro diferente se cambia y la prueba se repite. Cada ensayo con los nuevos valores se llama iteración. Las iteraciones continúan hasta que el ajuste excede un criterio de aceptación, o hasta que el número de iteraciones alcance un límite. Los algoritmos NLLS no son perfectos. En algunos casos no convergen en una forma útil. Esto puede ser el resultado de varios factores, tales como:

- Un modelo incorrecto para el ajuste de datos.
- Estimaciones pobres para valores iniciales.
- Ruido.

Además, el ajuste de un algoritmo NLLS puede parecer pobre cuando el ajuste del espectro se compara con el espectro experimental. Pareciera que el ajuste ignora una región de los datos. Hasta cierto punto esto es lo que sucede. El algoritmo NLLS optimiza el ajuste considerando todo el espectro. No importa si el ajuste es pobre en una sección pequeña del espectro.

Singularidad de modelos

El espectro de impedancia que se muestra en la figura 8.25, donde se observan claramente dos constantes de tiempo definidas.

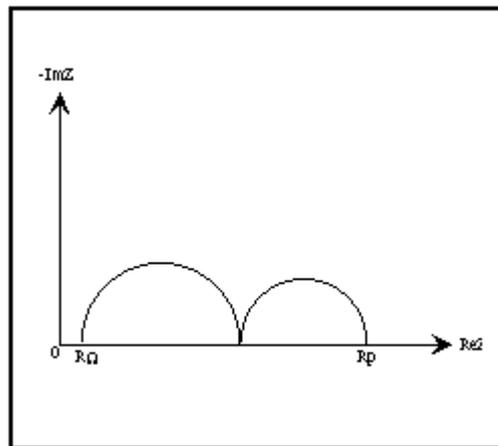


Figura 8.25. Espectro de dos constantes de tiempo.

Este espectro puede ser modelado por cualquiera de los circuitos equivalentes que se muestran en la figura 8.26.

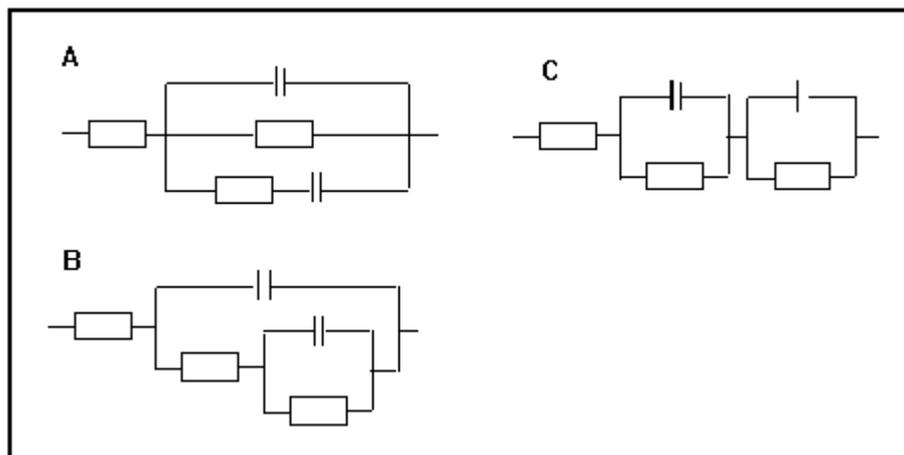


Figura 8.26. Modelos de circuitos equivalentes con dos constantes de tiempo.

Como se puede observar, no hay un único circuito equivalente que describa los espectros. No se puede asumir que un circuito equivalente que resulta en un buen ajuste representa un modelo físico exacto de la celda.

Incluso los modelos físicos son sospechosos en este sentido. Siempre que sea posible, el modelo físico debe verificarse antes de ser utilizado. Una forma de

verificar el modelo, es modificar un solo componente de celda (por ejemplo, aumentar un espesor del recubrimiento de película) y ver si se observan los cambios esperados en el espectro de impedancia.

Los modelos empíricos deben ser tratados con precaución. Siempre se puede conseguir un buen ajuste mediante la adición de varios elementos de circuito a un modelo. Desafortunadamente, estos elementos tienen poca relevancia para los procesos de celda que se pretende estudiar. Sacar conclusiones basadas en los cambios en estos elementos es riesgoso. Es por esto que los modelos empíricos deben utilizar la menor cantidad posible de elementos.

Referencias:

- Electrochemical Impedance and Noise, Robert Cottis and Stephen Turgoose, NACE International, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906. Phone: 281-228-6200. Fax: 281-228-6300. ISBN: 1-57590-093-9.
- Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems, J.R. Macdonald, Wiley Interscience publications, 1987.
- Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience publications, 1980.
- Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, editors, ASTM, 1993.
- Physical Chemistry, P.W. Atkins, Oxford University Press ,1990.
- Signals and Systems, A.V. Oppenheim and A.S. Willsky, Prentice-Hall, 1983.
- The Use of Impedance Measurements in Corrosion Research; The Corrosion Behavior of Chromium and Iron Chromium Alloys, J.A.L. Dobbelaar, PhD thesis TU-Delft, 1990.
- Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements; A Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion, F. Geenen, PhD thesis, TU-Delft, 1990.

- Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, C. Gabrielle, Solartron Instrumentation Group, 1980.
- Comprehensive Treatise of Electrochemistry; Volume 9 Electrodeics: Experimental Techniques; E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, Chapter 4 "AC Techniques", M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Plenum Press, 1984.
- Mansfeld, F., "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection", *Electrochimica Acta* 35(10), pp 1533-1544, 1990.
- Walter, G.W., "A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals", *Corrosion Science* 26(9), pp 681-703, 1986.
- Kendig, M., J. Scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals", *Corrosion* 1990 (1), pp 22.