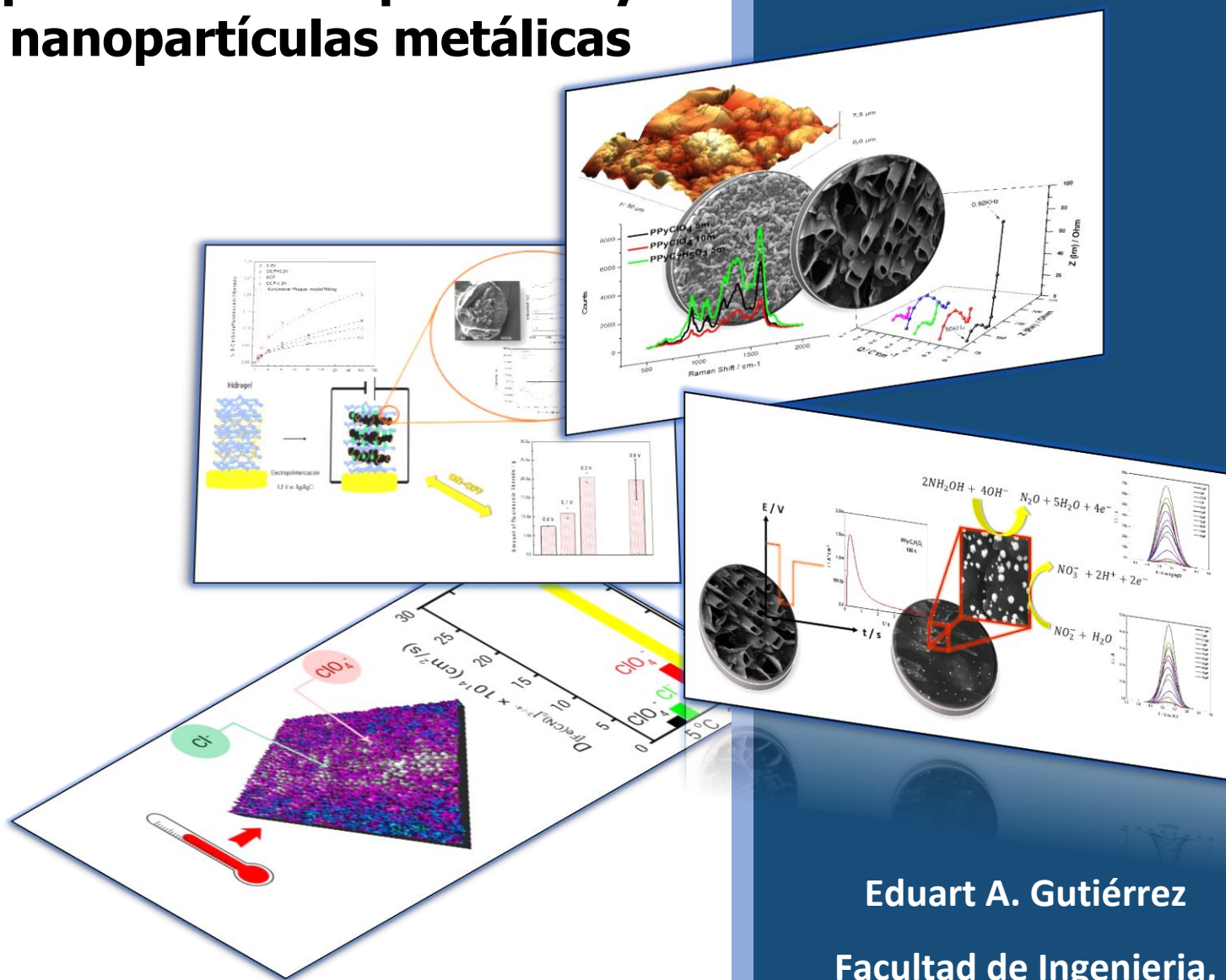


# Ingeniería de superficies de electrodo modificadas mediante materiales poliméricos responsivos y nanopartículas metálicas

## Tesis doctoral



Eduart A. Gutiérrez  
Facultad de Ingeniería,  
Universidad Nacional de  
La Plata (UNLP)

2017



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE MECANICA

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor en ingeniería:

**“Ingeniería de superficies de electrodo modificadas mediante materiales  
poliméricos responsivos y nanopartículas metálicas”**

Presentado por:

Qco. Eduart A. Gutiérrez Pineda

Director

Claudio A. Gervasi

Codirector: Agustín E. Bolzán

Subdirectora: María José Rodríguez Presa

2017



---

## AGRADECIMIENTOS

Todo empezó siendo un sueño y ahora es realidad. Quiero dar sinceras gracias a los entes financiadores de mis estudios doctorales en la Argentina, el Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas otorgadas, sin las cuales el sostenimiento en la Argentina hubiese sido imposible. También agradecer a la universidad pública por su educación gratuita y de calidad para todos.

También, un agradecimiento muy especial y lleno de cariño a mis directores de tesis el Dr. Claudio A Gervasi, el Dr. Agustín E. Bolzan y la Dra. Maria José Rodríguez, quienes día a día ofrecieron su conocimiento y disposición para guiarme en este camino. A ellos, mis mayores agradecimientos, gracias a ustedes y a su confianza este proyecto de vida se ha materializado.

Por otra parte, quisiera agradecer a esas personas que a la distancia siempre estuvieron ahí con una palabra de ánimo, un consejo a la hora precisa o bien esperándome siempre con los brazos abiertos para cuando quisiera volver, Beto, Polo y Nico. Gracias por tanto, han sido fundamentales en este proceso. Me hubiera costado mucho si no hubieran estado ahí.

La Plata, la ciudad que me adopto me hace recordar a la Jhonja, quizá una de las personas más importantes en casi toda la temporada en La Plata, gracias por tanto amigo, nos hicimos fuertes juntos entre veranos y otoños. Angelita y Aleja, las mejores gracias, por tanto. Siempre ahí para las que sea, de lo mejor que me ha dejado esta experiencia.

En el CICbiomaGUNE, lugar que me abrió las puertas y me enseñó como es el mundo científico europeo, quisiera agradecer al Dr. Sergio E. Moya, por todos sus consejos y horas de interminables charlas. También a todas las personas que allí conocí y se volvieron grandes amigos, Joseba, Maria, Ele, Desi, Paolin.

Gracias a la energía de vida y a mi familia por todas las bendiciones y oportunidades que me han dado a lo largo de este camino. Gracias totales

---

*A mis padres y hermanos.*

"I have nothing now but praise for my life. I'm not unhappy. I cry a lot because I miss people. They die and I can't stop them. They leave me and I love them more...What I dread is the isolation. ... There are so many beautiful things in the world which I will have to leave when I die, but I'm ready, I'm ready, I'm ready."

M. Sendak, *Where the Wild Things Are*

---

## OBJETIVO GENERAL

El objetivo general del presente trabajo de tesis es el de optimizar el diseño de electrodos modificados mediante la utilización de materiales poliméricos responsivos, en la forma de cepillos poliméricos o polímeros conductores, y nanopartículas metálicas, a fin de obtener nuevos materiales de electrodo compuestos que, de acuerdo a la finalidad de su diseño, presenten o una función responsiva "inteligente" o una actividad electrocatalítica superior a materiales ya existentes. Por ejemplo, en este último caso, se plantea, concretamente, obtener un electrodo modificado adecuado para el sensado de compuestos de interés en el campo de la industria farmacéutica o cárnica, tales como la hidroxilamina y el ion nitrito. Para ello se han caracterizado las estructuras superficiales de los electrodos desarrollados y determinado los procesos químicos y electroquímicos involucrados en el empleo de los electrodos en sus destinos respectivos, intentando correlacionar los datos obtenidos para establecer el posible diseño óptimo de los mismos.

### Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades de transporte molecular a través de cepillos poliméricos basados en cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio (PMETAC) en función de la temperatura, según resultan de efectos específicos de la interacción con iones del electrolito. Se apunta a resolver separadamente los efectos térmicos sobre la difusión y la transferencia de electrones durante la reacción electroquímica de la cupla redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  sobre sustratos de Au modificados con el cepillo de polielectrolito. El uso combinado de técnicas electroquímicas (impedancia y voltamperometría cíclica) con microbalanza de cuarzo con disipación es la estrategia para este fin propuesta y única alternativa a las técnicas basadas en fluorescencia en lo que concierne a la medida de la difusión.

- 
- Realizar la electrosíntesis y la caracterización de electrodos de polipirrol (PPy) sobre sustratos de acero inoxidable y decorarlos con nanopartículas (NPs) de Au para optimizar la performance de este sistema compuesto en aplicaciones de sensado electroquímico. De este modo se implementa una nueva estrategia de síntesis en función del tipo de sustrato, el anión dopante usado durante la electropolimerización, las variables de obtención del nanoarreglo de partículas de Au, etc. Esto representa un mejoramiento distintivo y necesario de la información existente en la literatura en el campo de los sensores electroquímicos basados en nanocompuestos de polímero conductor/NPs metálicas. Desde el punto de vista de la caracterización de los materiales una estrategia innovadora empleada en el presente trabajo es la utilización de microscopía confocal Raman para determinar un perfil en profundidad del electrodepósito de oro en la matriz polimérica.
  - Obtener películas de PPy por electropolimerización con diferentes tipos de estructuras tridimensionales capaces de producir una gran superficie de contacto con un hidrogel basado en monómero metacrilato de 2-(dimetilamino etilo) (PDEA), estudiando con particular interés la naturaleza del anión dopante del PPy para mejorar la conductividad electrónica del PPy y su facilidad para oxidarse, aspectos esenciales para la protonación del hidrogel y su capacidad de respuesta a cambios locales de pH.





---

El presente trabajo de Tesis Doctoral se realizó bajo la dirección del Dr. Claudio A. Gervasi y la codirección del Dr. Agustín E. Bolzán y la Dra. María José Rodríguez Presa en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP). El mismo se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ingeniería de la UNLP para acceder al título de Doctor en Ingeniería (Área Materiales).

La Plata (Argentina), 2017.

Qco. Eduart A. Gutiérrez

e-mail:eduaragp@gmail.com

---

## TABLA DE CONTENIDO

OBJETIVO GENERAL.....	V
TABLA DE CONTENIDO.....	IX
CAPÍTULO 1.....	13
1.    INTRODUCCIÓN.....	14
1.1.    Materiales inteligentes.....	14
1.2.    Materiales de construcción.....	15
1.2.1.    Polímeros conductores.....	16
1.2.2.    Nanopartículas metálicas .....	20
1.2.3.    Hidrogeles .....	24
1.2.4.    Cepillos polielectrolíticos .....	27
1.3.    NANOCOMPÓSITOS.....	30
1.3.1.    Electrodos compósito .....	31
CAPÍTULO 2.....	35
2.    TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	36
2.1.    Microscopía Electrónica.....	36
2.1.1.    Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	38
2.1.2.    Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) .....	41
2.2.    Microscopia de fuerza atómica (MFA) .....	43
2.3.    Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS) .....	47
2.4.    Espectroscopía Raman.....	52
2.5.    Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	55
2.6.    Potencial Z ( $\xi$ ) y doble capa eléctrica.....	57
2.7.    Microbalanza de cristal de cuarzo con disipación (QCM-D) .....	59

---

2.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....	61
2.8.1. Cronoamperometría .....	64
2.8.2. Voltamperometría cíclica.....	65
2.8.2.1. Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica .....	67
2.8.3. Voltamperometría de pulso diferencial (DPV) .....	69
2.8.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	70
CAPÍTULO 3.....	79
3. INTRODUCCIÓN.....	80
3.1. Dopaje en polímeros altamente conjugados.....	80
3.2. Electrodo modificado con polímeros conductores.....	82
3.3. Electropolimerización del polipirrol.....	85
3.4. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	90
3.4.1. Reactivos.....	90
3.4.2. Preparación de electrodos.....	90
3.4.3. Instrumentos y técnicas experimentales .....	91
3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	92
3.5.1. Electropolimerización de películas de PPy dopadas con $\text{KClO}_4$ y $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ soportadas sobre SS AISI 304 .....	92
3.5.2. Caracterización morfológica de películas PPy/ $\text{ClO}_4$ y PPy/ $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ .....	97
3.5.3. Caracterización electroquímica de electrodos de SS modificados con PPy.....	102
3.5.4. Caracterización espectroscópica .....	113
3.6. CONCLUSIONES.....	118

---

CAPÍTULO 4.....	120
4. INTRODUCCIÓN.....	121
4.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	127
4.1.1. Reactivos.....	127
4.1.2. Preparación de los electrodos.....	127
4.1.3. Instrumentos y técnicas experimentales.....	128
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	129
4.2.1. Nucleación y crecimiento de nanopartículas de Au sobre electrodos de SS modificados con películas de PPy/C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub> .....	129
4.2.2. Diseño y optimización de un compuesto PPy/Au para la detección de hidroxilamina y nitrito.....	139
4.2.3. Optimización de las condiciones experimentales para la detección de NH <sub>2</sub> OH y NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	148
4.3. CONCLUSIONES.....	155
CAPÍTULO 5.....	156
5. INTRODUCCIÓN.....	157
5.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	163
5.2.1. Reactivos.....	163
5.2.2. Instrumentos y técnicas experimentales.....	165
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	167
5.3.1. Síntesis y caracterización del hidrogel.....	167
5.3.2. Caracterización Morfológica del PDEA.....	169
5.3.3. Síntesis y caracterización del Hidrogel electroconductor PPy/PDEA ....	172
- Caracterización del compuesto PPy/PDEA mediante Microscopía Raman.....	174

---

- Medida del grado de hinchamiento (Q) .....	176
- Caracterización electroquímica .....	177
5.3.4. Evaluación del compuesto PPy/PDEA en la liberación electroestimulada de una droga modelo (6carboxifluoresceína/6-FAM).....	180
5.4. CONCLUSIONES.....	185
CAPÍTULO 6.....	186
6. INTRODUCCIÓN.....	187
6.1. METODOS EXPERIMENTALES.....	190
6.1.1. Reactivos.....	190
6.1.2. Síntesis del cepillo polimérico basado en METAC .....	190
6.1.3. Instrumentos y caracterización.....	191
6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	192
6.2.1. Síntesis y caracterización de cepillos de PMETAC.....	192
6.3. CONCLUSIONES.....	211
BIBLIOGRAFIA .....	214
TRABAJOS PRESENTADOS .....	246
PUBLICACIONES.....	249

# CAPÍTULO 1

---

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Materiales inteligentes

Durante muchos siglos, se han utilizado diversos materiales debido a sus propiedades mecánicas o estructurales, entre ellos metales como el acero, ya que son fuertes y duros, y polímeros, como el polietileno, ya que son ligeros y flexibles. Estos materiales tradicionales pueden ser descritos como estructurales, pero en los últimos años se han empezado a utilizar y desarrollar materiales denominados funcionales (Tani, J., et al. 1998). Estos materiales funcionales generalmente no se utilizan debido a sus propiedades mecánicas pobres. Dichos materiales han llamado la atención del mundo científico debido a alguna propiedad especial, ya sea óptica, electrónica o térmica. En este sentido, los materiales inteligentes o *smart materials*, podrían ser clasificados como un grupo de materiales funcionales.

Los materiales inteligentes existen desde hace muchos años y pueden encontrarse en numerosas aplicaciones en la vida diaria. El uso de los términos *smart* e *intelligent* para describir los materiales y sistemas provino de los EE.UU. y se los dio a conocer en la década de 1980, a pesar de que algunos de estos materiales inteligentes existían desde décadas atrás. Estos materiales son diseñados con una o más propiedades que se pueden cambiar significativamente de una manera controlada mediante una perturbación externa, tales como el estrés mecánico, la temperatura, campos eléctricos o magnéticos. Los cambios generados son reversibles y por lo tanto permiten a estos materiales cumplir funciones de accionamiento y de detección en un solo componente. El diseño de materiales inteligentes en componentes altamente integrados es técnicamente más avanzado y requiere un conocimiento interdisciplinario (Iyer, S. S., & Haddad, Y. M. 1994).

---

Es decir, un material inteligente es aquel que reacciona por sí mismo a un cambio en su entorno. El cambio es inherente a la materia y no es resultado de la electrónica externa. La reacción puede presentarse como un cambio en el volumen, un cambio de color o un cambio en la viscosidad y esto puede ocurrir en respuesta a un cambio de temperatura, un estrés mecánico o variaciones de gradientes de concentración, entre otros (Wallace, G. G. 2002).

A manera de ejemplo puede mencionarse el recubrimiento utilizado en lentes de gafas para convertirlas en gafas de sol en un día soleado; dicho recubrimiento es un material inteligente, ya que cambia según el nivel de la radiación UV. La creación de estructuras inteligentes debe incluir la identificación de sistemas moleculares cuyas propiedades químicas y físicas puedan ser manipuladas y controladas.

## **1.2. Materiales de construcción**

Existen hoy en día diversos tipos de materiales funcionales como polímeros conductores (Otero, T. F., 2003), nanopartículas metálicas (Nogi, K. 2012), hidrogeles (Ullah, F. *et al.* 2015), polielectrólitos (Rühe, J. *et al.* 2006), dendrímeros (Abbasi, E. *et al.* 2014), etc. Los cuales responden a diferentes estímulos produciendo respuestas específicas. Estos pueden combinarse entre sí mediante determinadas rutas físicas o químicas, conduciendo a materiales con funciones específicas que pueden ser controladas mediante la aplicación de estímulos externos (cambio de pH, concentración, temperatura, campo eléctrico). Este tipo de materiales hoy día también conocidos como compósitos, tienen un amplio espectro de aplicaciones.



---

### 1.2.1. Polímeros conductores

Los polímeros conductores se predijeron "prácticamente" en 1962 (Pople, J.A., Walmsley, S.H. 1962) antes de su descubrimiento experimental. En este trabajo clásico, los autores introdujeron el concepto de "solitones" en el poliacetileno. Estos sugirieron que tal defecto podría ser móvil y, de serlo, podría ser responsable de una alta conductividad eléctrica.

En una serie de trabajos que datan de 1963 se reporta la síntesis de un compuesto con alta conductividad, el polipirrol (PPy) oxidado con yodo (Bolto, B. A et al. 1963). En dicho trabajo los autores proponen que el yodo molecular está presente como un complejo de transferencia de carga. Además, describen la influencia de este complejo en las propiedades electrónicas del PPy. De igual manera, estudian el efecto del dopaje con yodo en la conductividad ( $n,p$ ), y la resonancia de spin electrónico en el PPy.

Los polímeros con enlaces- $\pi$  conjugados distribuidos espacialmente a lo largo de todo un sistema polimérico, son conocidos como polímeros conductores (CP/PC). Aunque éstos se conocían desde hace muchos años como se mencionó anteriormente, no tuvieron suficiente atención hasta mediados de 1970 debido a que la gran mayoría eran difíciles de procesar y en muchos aspectos presentaban propiedades inferiores en comparación con los polímeros ya desarrollados. Antes de 1977, los trabajos que abordaban esta temática eran escasos y raros, y la investigación dedicada a estos materiales no era sistemática. Ni la estructura molecular ni la electrónica de los polímeros conjugados en su estado dopado fueron dilucidadas. Por otra parte, la naturaleza química de las reacciones de dopaje que hacen que estos polímeros sean conductores y el mecanismo por el cual conducen no se conocían, a pesar de que se habían publicado algunos documentos que describían la inusual conductividad de este tipo de polímeros.

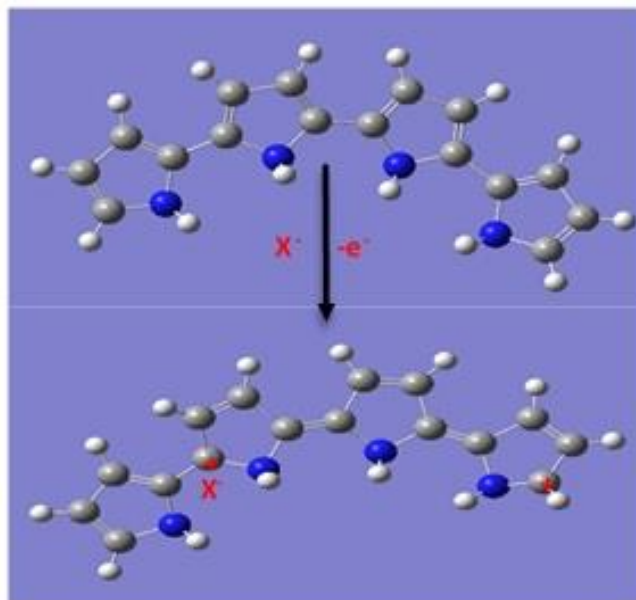
---

En 1977 Heeger, MacDiarmid y Shirakawa demostraron que el poliacetileno, el cual es simplemente un sistema policonjugado, podía hacerse conductor mediante una reacción con vapores de iones bromo o yodo (Chiang, C. K. et al. 1977). Mediante estudios espectroscópicos posteriores corroboraron que estas reacciones son de naturaleza redox, transformando una cadena polimérica neutra en polycarbonaciones con inserción simultánea de aniones  $\text{Br}_3^-$  o  $\text{I}_3^-$  entre las cadenas poliméricas con el fin de neutralizar la carga positiva de la cadena polimérica en la reacción de dopaje.

Este importante descubrimiento inició una extensa y sistemática investigación dedicada a diversos aspectos de la química y la física de los polímeros conjugados tanto en estado neutro (no dopado) como en estado cargado (dopado). Estos estudios llevaron al grupo de investigadores a ganar el premio Nobel en química en el año 2000, fundando así lo que hoy se conoce como "La ciencia de los polímeros conjugados".

Ahora bien, un polímero cuyas unidades monoméricas conectadas por enlaces ( $\sigma$ ) constituye una cadena neutra (ej., no cargada) puede ser designado como polímero conductor intrínseco. Mediante un proceso de reducción u oxidación de esta cadena neutra, se forman radicales aniones o radicales cationes dando lugar a estructuras altamente conjugadas (enlaces  $\pi$ ) que involucran muchas unidades monoméricas a lo largo de la cadena como se ilustra en la **Figura 1-1**.

Estas estructuras altamente conjugadas permiten el flujo de electrones a través del material bajo un gradiente de potencial. En una película de polímero conductor parcialmente oxidado o parcialmente reducido, los electrones pueden saltar entre estructuras polarónicas (radicales aniones o radicales cationes) vecinas desde la misma cadena (salto intra-cadena) o entre diferentes cadenas (salto inter-cadena). Aquí las cadenas, y por ende las películas de polímero, empiezan a convertirse en conductores eléctricos debido a los saltos de electrones.



**Figura 1-1.** Proceso de oxidación de un polímero intrínsecamente conductor

La conductividad eléctrica aumenta bajo el control del estado de oxidación o reducción de la cadena, lo cual determina el número de polarones por cadena y la concentración polarónica (portadores de carga) en la película. Es así que la presencia de mayor cantidad de polarones por unidad de cadena y una mayor concentración polarónica, significarían cortas distancias de saltos electrónicos, baja resistencia eléctrica y alta conductividad. La conductividad eléctrica es una propiedad intrínseca de la cadena polimérica, controlada por su estado de oxidación o reducción.

Los polímeros conductores intrínsecos como el poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno, por mencionar algunos, pueden ser oxidados o reducidos fácilmente utilizando agentes de transferencia de carga (dopantes) para una mayor actividad electroquímica (Otero, T. F., et al. 2012). En general, los electrones son los encargados de la conducción eléctrica de un material, o más precisamente, la electricidad es transportada por los electrones libres en el material.

---

Los electrones de valencia (electrones de la capa más externa de los átomos, los cuales no intervienen en la conductividad del material) pueden ser ubicados en estados de energía bajos designados como banda de valencia (B.V). Los electrones en la banda de conducción (B.C, electrones libres del material) tienen mayor energía que los electrones en la capa de valencia y se pueden mover libremente. Para la conducción eléctrica por electrones debe suministrarse la suficiente energía, para promover electrones de la banda de conducción a la de valencia y viceversa. En consecuencia, para que un material sea buen conductor de la corriente eléctrica debe presentar poca o ninguna separación entre la B.C y la B.V (que pueden llegar a solaparse), de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas.

Cuando la separación entre bandas sea mayor, el material se comportará como un aislante. En ocasiones, la separación entre bandas permite el salto entre las mismas de sólo algunos electrones. En estos casos, el material se comportará como un semiconductor. Para que el salto de electrones entre bandas se produzca deben darse alguna o varias de las siguientes situaciones: que el material se encuentre a altas presiones, a una temperatura elevada o se le añadan impurezas (que aportan más electrones).

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada banda prohibida o *gap*, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones. Para los polímeros, el orbital HOMO está ocupado por electrones y se denota como la banda de valencia y el orbital vacío LUMO como banda de conducción, por ende, la región entre ambos (HOMO-LUMO) será la banda prohibida. Esta diferencia en polímeros intrínsecamente conductores (neutros) es muy parecida a la de los materiales aislantes (3-6 eV) con conductividades muy bajas ( $10^{-7}$ - $10^{-11}$  S\*cm<sup>-1</sup>). Para aplicaciones prácticas, donde se requieren materiales electroquímicamente activos con conductividades más elevadas ( $10^{-2}$ - $10^5$  S\*cm<sup>-1</sup>), una solución al problema es el dopaje, el cual reduce la diferencia de la banda prohibida a (1-4 eV) (Kar, P. 2013).

---

Los polímeros conjugados cubren un amplio rango de aplicaciones, desde materiales usados en generación y almacenamiento de energía hasta la biotecnología. En la actualidad se encuentran numerosas publicaciones en que estos materiales son una pieza clave en el desarrollo de nuevas tecnologías para biosensores (Rahman, M. A., et al. 2008), baterías (Guerfi, A., et al. 2016), componentes electrónicos (Guo, X., et al. 2013), recubrimientos contra la corrosión (Gopi, D., et al. 2013), sensores (Gutiérrez Pineda, E., et al. 2015), sistemas de liberación controlada (Saha, S., et al. 2015), paneles solares (Saranya, K., Subramania, A. 2015), etc.

Entre los criterios más importantes, a la hora de elegir materiales para aplicaciones de este tipo, se encuentran los de estabilidad medio ambiental, compatibilidad, precio, densidad y fácil fabricación. Los polímeros conjugados no sólo ofrecen buena conductividad, también imparten interesantes propiedades mecánicas y ópticas.

El desempeño de estos materiales está influenciado por la naturaleza del dopante y su nivel de distribución en el polímero. Además, las propiedades mecánicas, ópticas y electroquímicas, pueden ser modificadas controlando el tamaño y la movilidad de los contraiones dopantes.

### **1.2.2. Nanopartículas metálicas**

Las nanopartículas metálicas son, como su nombre indica, partículas de tamaño nanométrico con al menos una de las dimensiones dentro de 1 a 100 nm. Con esta definición, se puede clasificar a los nanomateriales metálicos en cuatro categorías principales, según su dimensionalidad. Estas son, nanopartículas metálicas (0D), nanocables metálicos y varillas (1D), laminas metálicas y nanoestructuras metálicas tipo plaquetas (2D), y nanoflores metálicas (3D) (Bensebaa, F. 2013). Entre las nanopartículas metálicas más estudiadas se encuentran las de oro (Au NPs) y las de plata (Ag NPs) (Majdalawieh, A., et al. 2015).

---

Sin embargo, los científicos han desarrollado nanopartículas metálicas con casi todos los metales estables de la tabla periódica.

La primera aplicación de nanopartículas metálicas es probablemente su uso en la fabricación de vitrales en la época medieval, los cuales fueron utilizados originalmente para decorar las ventanas de las catedrales. La primera exploración científica reportada de partículas metálicas con tamaños pequeños fue hecha por Michel Faraday aproximadamente en 1857, que investigó los parámetros de estabilidad de estas partículas (Faraday, M. 1857). Una explicación científica a sus propiedades de color (longitudes de onda de absorbanca) fue dada por Mie en 1908 (Mie, G. 1908). En el año de 1925, Richard Zsigmondy recibió el Premio Nobel de Química por su papel pionero en el campo de la química coloidal y por su invención del ultramicroscopio por sus estudios en sales de oro (Zsigmondy, R., Thiessen P. A. 1925).

La reducción de iones metálicos en una solución utilizando agentes de reducción apropiados es el método más ampliamente utilizado para la producción de nanopartículas y se clasifica como un método químico. Sin embargo, hay varios métodos de síntesis que se han desarrollado para la generación de nanopartículas metálicas, tales como la síntesis en fase vapor, pulverización catódica, fotoquímico (Bensebaa, F. 2013), electroquímico (Gutiérrez Pineda, E., et al. 2015), síntesis asistida por rayos X (Kim, C. C., et al. 2006).

En la mayoría de estos procesos, los iones metálicos se convierten en átomos del metal con valencia cero en un entorno reductor. En la síntesis química, esto se consigue mediante agentes reductores como los citratos (Campbell, F. W., Compton, R. G. 2010).

---

Por lo general, en este método de síntesis también se añaden otras sustancias químicas para aumentar la estabilidad de las partículas producidas. El potencial de reducción de los agentes necesariamente será más negativo que el de los iones para producir nanopartículas. Cabe resaltar que las nanopartículas metálicas tienen una alta tendencia a la agregación generando así estructuras más grandes debido a la alta energía superficial que impulsa al proceso de coalescencia el cual está termodinámicamente favorecido. Las partículas más grandes tienen una baja energía superficial, por lo tanto, la tendencia natural de estas nanopartículas es a aglomerarse y hacer estructuras más grandes, a menos que se estabilicen superficialmente.

La estabilización de las partículas metálicas en un medio líquido se consigue principalmente mediante dos estrategias. En la primera, las partículas se estabilizan mediante la formación de la doble capa eléctrica formada por la adsorción de iones con carga negativa sobre la superficie de las nanopartículas metálicas. Este enfoque se denomina estabilización estática. Esta capa cargada puede repeler a las nanopartículas individuales entre sí, previniendo la aglomeración. La fuerza de esta doble capa eléctrica se mide por un parámetro conocido como el "potencial Zeta". Éste puede ajustarse cambiando el pH de la solución, la fuerza iónica del medio, o la temperatura, para conseguir la estabilidad requerida. Sin embargo, este método sólo funciona en líquidos polares como agua y etanol.

La segunda estrategia se refiere a la estabilización estérica la cual implica la modificación superficial de las nanopartículas metálicas con un agente polimérico, un agente tensioactivo, o un ligando, típicamente con largas cadenas de alquilo, unido a la superficie de la partícula. Las largas cadenas que sobresalen de estas moléculas orgánicas evitan que las partículas individuales se agreguen, ya que alejan las partículas que están cercanas.

---

Por otra parte, una técnica que permite un control fino en la síntesis de nanopartículas con una distribución de tamaño uniforme y sin el uso de agentes estabilizantes, es la síntesis electroquímica, la cual, mediante un pulso de potencial, lo suficientemente negativo con respecto al potencial de reducción de los iones en solución, permite formar núcleos metálicos en toda la superficie sobre la cual se depositan las nanopartículas. En una etapa inmediata, aplicando un potencial menos negativo, es posible controlar el crecimiento de estas. Aquí los parámetros tiempo y potencial, aplicados en cada etapa, juegan un papel muy importante en la morfología y tamaño de las nanopartículas resultantes, al igual que la concentración de la sal metálica empleada y el electrolito soporte utilizado. Esta técnica permite obtener partículas metálicas de tamaño nanométrico, soportadas o depositadas directamente al sustrato en el que se pretende dar aplicación a estas.

En las últimas décadas, las Au NPs han recibido especial atención debido a sus posibles aplicaciones en diversos campos, como la catálisis (Campus, M. 2014), dispositivos ópticos (Lee, D. S., et al. 2016), numerosas aplicaciones biomédicas (Dykman, L., Khlebtsov, N. 2012), microelectrónica, biosensores (Li, X., et al. 2017) por mencionar algunas. Recientemente, se ha reportado la inmovilización de nanopartículas metálicas con alta área superficial y una elevada actividad catalítica en comparación con el metal masivo sobre diversas matrices poliméricas conductoras como: polipirrol (Ghanbari, K. 2014), polianilina (Song, M.-J., et al. 2012), politiofeno (Guan, H., et al. 2008). Los compósitos polímero conductor/nanopartículas metálicas presentan una elevada conductividad y excelente comportamiento catalítico frente a diversas reacciones de oxidación (Cesarino, I., et al. 2014) y reducción (Çirimi, D., et al. 2015) de una gran variedad de especies redox.



---

### 1.2.3. Hidrogeles

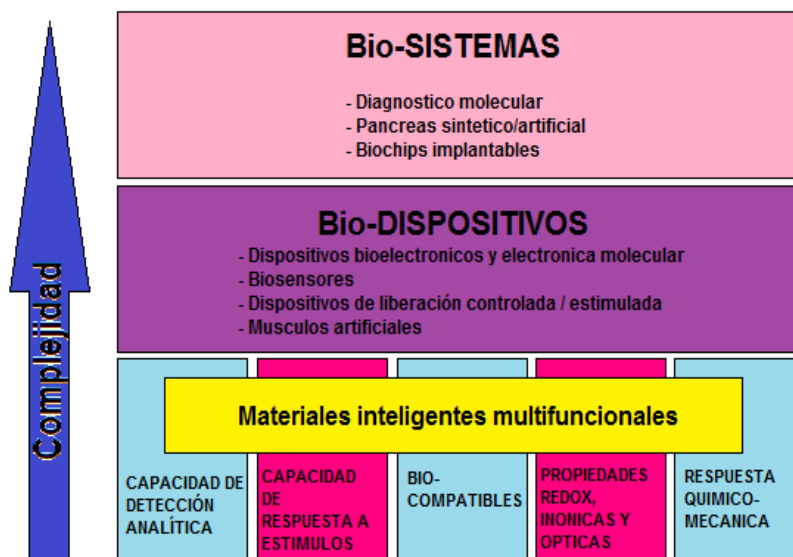
Los hidrogeles poliméricos son redes tridimensionales formadas por monómeros altamente hidrófilos que se tornan insolubles por un entrecruzamiento electrostático o covalente. Los hidrogeles son capaces de embeber grandes cantidades de agua sin perder su forma hasta alcanzar un equilibrio termodinámico, el agua embebida puede ser unida o libre. Los hidrogeles como consecuencia de un estímulo externo pueden cambiar su forma expulsando o incorporando efectivamente agua u otras sustancias, siendo ésta una de las características intrínsecas. Por otra parte, pueden absorber monómeros, especies reactivas altamente polimerizables en sus intersticios, ocupando esencialmente su volumen vacío e interaccionando con segmentos de cadena o restos del hidrogel.

Los hidrogeles aparecen tempranamente a finales del siglo XX, siendo de gran importancia en el campo de los biomateriales. Sus características únicas, hacen a estos materiales blandos y de naturaleza elastómera útiles ya que minimizan efectos de irritación mecánica y de fricción en tejidos conectivos, su baja tensión interfacial contribuye a una disminución en la adsorción de proteínas y por ende una incrustación y adhesión celular alta, y su capacidad de hinchamiento/deshinchamiento permite atrapar o liberar de su interior fármacos y metabolitos de bajo peso molecular. Todas estas características han permitido que los hidrogeles sean utilizados en aplicaciones biomédicas diversas incluyendo biosensores, sistemas de liberación controlada de fármacos, lentes de contacto, entre otros (Ullah, F., et al. 2015). En la actualidad, existen numerosas investigaciones acerca de bioadhesión (Peppas, N. A., Sahlin, J. J. 1996), biocompatibilidad (Sun, Z., et al. 2016), relajación eléctrica (Chakraborty, S., et al. 2009), y propiedades de transporte de materia de estos materiales (Drury, J. L., Mooney, D. J. 2003).

---

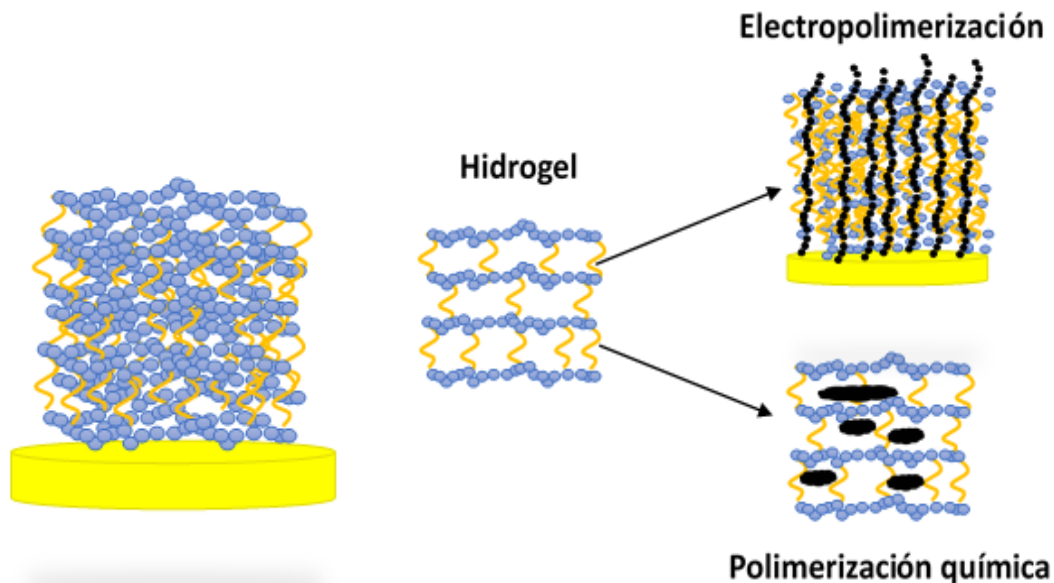
La teoría de la cinética de hinchamiento de estos materiales ha sido muy bien desarrollada. En los hidrogeles poliméricos ionizables el cambio de un estado de altamente hidratado a uno deshidratado, modulado electroquímicamente constituye un fenómeno de gran importancia, dichos procesos son muy bien explicados en términos de procesos electrocinéticos. Por lo tanto, un hidrogel ionizado varía su volumen discontinuamente a medida que la composición del disolvente varía continuamente (ocurre una transición de fase). Esta transición de fase no solo es inducida por un cambio en la composición del disolvente, también puede ser inducida por un cambio en el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la aplicación de un campo eléctrico (Saha, S., et al. 2015). Los marcados cambios en los hidrogeles han abierto aplicaciones de éstos como actuadores en bioMEMs (Kotanen, C. N., Guiseppi-Elie, A. 2012) y como músculos artificiales (Moschou, E. A., et al. 2004) debido a los drásticos cambios que estos sufren, en términos físicos, causados por el cambio en la polaridad del campo eléctrico aplicado. Estos dispositivos mecano-químicos permiten un control dinámico de fármacos y otras moléculas solubles a través y desde la matriz del hidrogel.

Un campo que despierta mucho interés en el área de los biomateriales es la combinación de las propiedades conductoras de los polímeros conjugados con las de los hidrogeles altamente hidratados, generando redes poliméricas semi-interpenetradas. Guiseppi-Elie y Wallace (Guiseppi-Elie, A. 2010) y (Wallace, G. G., 2002) fueron los pioneros en este tipo de investigaciones. Estos materiales compósito reciben el nombre de hidrogeles electroconductores (HEC). Los hidrogeles electroconductores pertenecen a la clase general de materiales inteligentes multifuncionales como se muestra en la **Figura 1-2**. Como materiales emergentes, estos materiales intentan combinar creativamente las propiedades inherentes de los materiales constituyentes para dar lugar a propiedades tecnológicamente relevantes en dispositivos y sistemas.



**Figura 1-2.** Ilustración del concepto generalizado de materiales inteligentes multifuncionales que combinan las propiedades de los materiales constituyentes para producir dispositivos y sistemas tecnológicamente relevantes de creciente complejidad.

En la actualidad existen numerosas publicaciones en las cuales se discute la obtención y caracterización de estos materiales; la electropolimerización del componente conductor en el hidrogel sintetizado previamente es una de las estrategias más empleadas en la actualidad (Brahim, S., 2003), **la Figura 1-3** ilustra brevemente este concepto. Igualmente se utilizan estrategias de derivatización de monómeros y síntesis conjuntas de los componentes de la red polimérica.



**Figura 1-3.** Ilustración esquemática de las rutas sintéticas generalizadas para la obtención de hidrogeles electroconductores

#### 1.2.4. Cepillos polielectrolíticos

Los cepillos poliméricos han surgido en la última década como una nueva clase de bloques constructores con características especiales. Consisten en cadenas poliméricas sujetas por un extremo a un sustrato sólido que forman una película macromolecular semejante a un cepillo.

La capacidad de estas películas de reorganizarse y cambiar de conformación entre un estado extendido y uno totalmente colapsado frente a cambios del entorno (pH, concentración salina, solvente, temperatura) determina su comportamiento y su utilización en interfaces inteligentes (Chen, J.; Chang, C., 2014). Se pueden depositar cepillos poliméricos soportados sobre un material conductor, en lo que representan sistemas interesantes por su aplicación en diversos campos tecnológicos.

---

Los cepillos de polielectrolitos, que son de considerable interés por su aplicación en el control de propiedades de superficies, son bloques de construcción ideales para la nanotecnología blanda y la ingeniería de superficies.

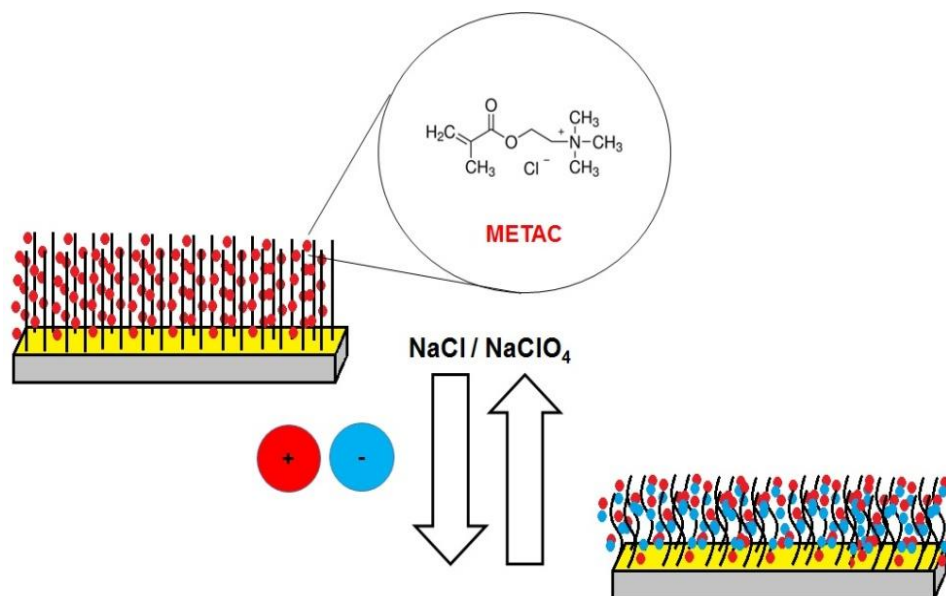
Se han fabricado cepillos, con espesores que van desde pocos a varios cientos de nanómetros, y de diversa composición. Los cepillos de polielectrolitos consisten en polímeros cuyas unidades monoméricas contienen grupos cargados. Las cadenas pueden cambiar de modo reversible entre un estado extendido y otro colapsado. Constituyen plataformas adecuadas para diseñar películas poliméricas con propiedades ajustables, ya que simples disparadores ambientales, como fuerza iónica, pH y el tipo de solvente pueden producir los cambios descritos a continuación en las propiedades de la superficie que modifican (Azzaroni, O., 2012).

Los cambios en fuerza iónica, pH o propiedades del solvente pueden llevar a diferentes propiedades de la superficie (energía superficial, hidratación, distribución de carga) debido a las transiciones entre el estado completamente estirado y casi colapsado de los cepillos poliméricos. Por lo tanto, estas películas "blandas" han demostrado una creciente importancia en diversos campos tecnológicos, desde superficies inteligentes hasta dispositivos biomédicos (por ej., uno de ellos se ha utilizado en stents intravasculares o lentes de contacto blandas).

Es decir, estos sistemas pueden ser útiles en diversas tecnologías, incluyendo biosensores, materiales de electrodo para dispositivos de almacenamiento de energía y datos (Chen, T. et al. 2010), dispositivos electrocrómicos entre otros (Azzaroni, O., 2012). Además, las transiciones reversibles hinchamiento-colapso de los cepillos pueden aprovecharse en el desarrollo de nanoactuadores. Más aún, los cepillos de polielectrolitos ofrecen una valiosa herramienta para acondicionar sustratos antes de un depósito no electrolítico (Azzaroni, O. 2006).

---

La capacidad de estas películas de reorganizarse y cambiar de conformación entre un estado extendido y uno totalmente colapsado frente a cambios del entorno (**Figura 1-4**) determina su comportamiento y su utilización en interfaces inteligentes (Azzaroni, O., et al. 2005) (Farhan, T. 2007). Desde un punto de vista electroquímico esta transición conformacional afecta el proceso de transferencia de carga en la interface del sustrato o electrodo modificado (Choi, E.; Azzaroni, O. 2007).



**Figura 1-4.** Esquema de un cepillo de PMETAC anclado sobre una superficie de Au

Además, gobierna el de transporte de materia a través de la estructura macromolecular, pudiendo actuar, así como una "compuerta molecular" de dimensiones nanométricas (Chen, J.; Chang, C. 2014) (Wang, S., et al. 2014). El poli-[2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio (poli-METAC), es uno de los homopolímeros más estudiados para la fabricación de cepillos de polielectrolitos, con posibles aplicaciones industriales por la posibilidad de controlar sus propiedades de mojado, y en dispositivos de mecanotransducción (Dunlop, I. E., et al. 2012)

---

### 1.3. NANOCOMPÓSITOS

Los nanocompósitos son compuestos en los cuales al menos uno de los constituyentes está en la dimensión nanométrica ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) (Roy, R.; et al. 1986). Los nanocompósitos se presentan como una alternativa frente a las limitaciones que presentan los compuestos monolíticos y micro-estructurados. Estos materiales presentan un gran desafío para la comunidad científica en cuanto al diseño y fabricación controlando finamente la composición elemental y estequiométrica de la fase nanométrica. Son los materiales del siglo XXI, en vista de su diseño y la combinación de propiedades que no se encuentran en compuestos convencionales. La comprensión de estas propiedades derivadas de la combinación de las propiedades individuales de los componentes constituyentes del nanocompósito aún no ha sido alcanzada, a pesar de que se informó sobre ellos ya en 1992 (Gleiter, H. 1992).

Las nuevas tecnologías requieren materiales con propiedades novedosas y/o un mejor rendimiento en comparación con los componentes convencionalmente procesados. Estos materiales compuestos nano-estructurados ofrecen un mejor rendimiento sobre homólogos micro-compuestos y son, por consiguiente, candidatos adecuados para superar las limitaciones de muchos materiales y dispositivos actualmente existentes. Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados en la industria debido a su fácil producción, flexibilidad y, a menudo, ductilidad. Sin embargo, tienen algunas desventajas, tales como propiedades mecánicas pobres y altas resistencia en comparación con los metales y las cerámicas. En este contexto, un enfoque muy eficaz para mejorar las propiedades mecánicas es añadir fibras, plaquetas o partículas como refuerzos a la matriz polimérica. Por ejemplo, los polímeros se han llenado con varios compuestos inorgánicos, ya sean sintéticos o naturales, con el fin de aumentar la resistencia al calor y al impacto, hacerlos retardantes de llama y proveerlos de una excelente

---

resistencia mecánica, al igual que para disminuir la conductividad eléctrica (Fischer, H. 2003). Además, los refuerzos metálicos y cerámicos ofrecen rutas sorprendentes a determinadas propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas o catalíticas únicas, procedentes de nanopartículas inorgánicas, que se suman a otras propiedades del polímero, tales como la capacidad de procesamiento y formación de película (Athawale, A. A., et al. 2003). Utilizando este enfoque, los polímeros se pueden mejorar manteniendo su carácter ligero y dúctil (Zavyalov, S .A., et al. 2002). Otro aspecto importante es que los refuerzos a nanoescala tienen un potencial excepcional para generar nuevos fenómenos, lo que conduce a propiedades especiales en estos materiales (Henrique, P. 2009).

### **1.3.1. Electrodo compósito**

La modificación de la superficie de materiales de electrodo convencionales con el objeto de mejorar sus propiedades ha sido tema de investigación desde hace muchos años. El interés en electrodos químicamente modificados se basa en sus posibles aplicaciones en diversos campos, entre ellos sensores, almacenamiento y conversión de energía, liberación controlada de medicamentos, protección contra la corrosión, etc. (Gooding, J. J., et al. 2009).

Existe hoy día, una amplia variedad de materiales adecuados para modificación de superficies de electrodos, entre ellos cabe destacar los anteriormente mencionados polímeros conductores, arreglos de nanopartículas metálicas, cepillos poliméricos, entre otros. Desde hace unos años hay gran interés en el desarrollo de electrodos híbridos o compósitos basados en diversas combinaciones de polímeros conductores con otros materiales orgánicos e inorgánicos, para fines electroanalíticos con el objeto de mejorar la sensibilidad y selectividad en la detección de diversos analitos. Una de las combinaciones más estudiadas es la de electrodos híbridos de polímeros conductores y nanopartículas metálicas (Domínguez-Domínguez, S. 2008).



---

Entre los polímeros conductores conocidos actualmente, los basados en PPy han provocado un especial interés a causa de su alta conductividad, la sencillez y flexibilidad de la síntesis, su buena estabilidad y adecuadas propiedades mecánicas. Sin embargo, luego de sintetizado el polipirrol es difícil de manipular y por tal razón debe ser sintetizado en el lugar y con las características finales adecuadas, lo que ha llevado a diseñar diferentes estrategias de síntesis. La estrategia electroquímica para sintetizar películas electroactivas/conductoras es muy versátil y provee una vía rápida para alterar de un modo controlado sus propiedades finales simplemente variando las condiciones de electrólisis (por ejemplo, el potencial de electrodo, la densidad de corriente, el solvente y el electrolito). La polimerización electroquímica posee además un número de ventajas comparativas respecto de los métodos químicos. La primera es que el producto de reacción es una película electroactiva adherida a la superficie del sustrato electródico que mantiene una alta conductividad.

La segunda es que la eficiencia en términos de carga es cercana al 100 %, lo que posibilita controlar la masa y el espesor de la película depositada. Y finalmente, las propiedades de la película, como se anticipó, pueden ser controladas directamente durante el curso de la síntesis mediante adecuaciones del monómero o del electrolito. La naturaleza y concentración de la mezcla monómero/electrolito, el solvente, el potencial de electrodo, la temperatura y el pH, son todas variables con marcados efectos en la reacción de electropolimerización y en la calidad de la película así obtenida. Como consecuencia, no es una tarea sencilla la optimización de todos los parámetros en un solo experimento, pero sí su logro resulta de gran utilidad.

De gran relevancia resulta también el área expuesta al medio electrolítico al actuar como un electrodo de volumen, la conductividad del material (afectada por el dopante), y finalmente su estabilidad como película superficial (influenciada por una adhesión adecuada al sustrato).

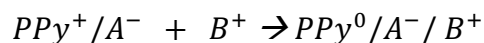
---

El PPy puede formar electrodos de materiales compuestos con NPs metálicas y con otros polímeros responsivos. Es posible incorporar NPs metálicas a los polímeros conductores, en forma electroquímica. El electrodeposito es una técnica conceptualmente muy apta para la preparación de nanoestructuras. Hay varias razones para ello. Una, es que se trata usualmente de una técnica a baja temperatura. Esto impone un freno al crecimiento cristalino (los materiales electrodepositados tienden a exhibir pequeños tamaños de grano). Otra importante propiedad del electrodeposito es el control muy preciso, con las variables operativas eléctricas, de la cantidad de material depositado, mediante la aplicación de la ley de Faraday, que relaciona la masa depositada con la carga que circula durante el proceso (Hodes, G. 2005). Este tipo de compósito presenta propiedades únicas que lo hacen un material prometedor en el campo de los sensores.

De igual manera, se han incorporado polímeros conductores en dispositivos de liberación controlada de fármacos explotando la facilidad con que los PCs, mediante un proceso de dopaje controlado eléctricamente, pueden incorporar/expulsar iones desde y hacia su estructura. Debido a ciertas limitaciones se empezaron a emplear electrodos compósitos con hidrogeles responsivos al pH (Amalvy, J.I., et al. 2004). La combinación de PC con otras moléculas poliméricas responsivas conduce a la formación de sistemas interesantes, cuya respuesta al estímulo externo es consecuencia del hecho que durante la modificación del estado de oxidación del polímero conductor se produce un movimiento de iones que permite mantener la condición de electroneutralidad dentro de la matriz del PC. En particular esos iones al interactuar con los grupos funcionales de un hidrogel producen cambios morfológicos que controlan la liberación de un fármaco retenido en el mismo.

---

Empleando el polipirrol (PPy) como polímero conductor típico y el contra-anión  $A^-$  y el catión  $B^+$  genéricos, se puede ilustrar el proceso redox:



### **Ecuación 1-1**

donde el catión  $B^+$ , generalmente más móvil que el anión  $A^-$ , migra para balancear las cargas sobre el polímero. En el caso que el catión sea  $H^+$  se produce la protonación de los grupos activos del hidrogel pH-responsivo, produciendo un cambio morfológico y una transición del tipo:

hidrofóbica  $\rightarrow$  hidrofílica

Esta transición produce en medio acuoso una hidratación importante del hidrogel pH-responsivo. Si éste está aditivado o cargado con un principio activo soluble en agua, la incorporación de la misma producirá la solubilización del principio activo. De esa manera, es posible controlar la liberación a través del hinchamiento del polímero empleando una diferencia de potencial aplicada al sistema (Saha, S., et al. 2015).

# CAPÍTULO 2



En este apartado se describen brevemente los fundamentos de las técnicas empleadas en esta tesis, así como los equipos y las condiciones de operación de cada uno de ellos. Y se ejemplifica el uso de estas en la síntesis y caracterización de materiales.

---

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1. Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica ha jugado un papel muy importante en el acelerado avance de la nanotecnología y las nanociencia. Después de terminar su tesis doctoral en lentes magnéticas en 1929 Ernst Ruska y Max Knoll desarrollaron el primer microscopio electrónico. En éste, la superficie de la muestra se colocó perpendicular a la dirección de observación y se iluminó mediante un haz de electrones con un ángulo de incidencia ( $\theta_g$ ) con respecto a la superficie. El microscopio logró aumentar 10 veces la imagen de superficies de Cu y Au. Años después (1938), Albert Prebus y James Hillier de la Universidad de Toronto desarrollaron el primer microscopio electrónico de transmisión. Más tarde, Von Borrien (1940) tuvo más éxito con su método de ángulo de incidencia en el desarrollo del microscopio electrónico de transmisión (MET). Este colocó la superficie de la muestra unos pocos grados con respecto tanto a la dirección de visualización como al haz de iluminación.

La microscopía electrónica involucra las interacciones entre los electrones y la materia, empleando haces de electrones de alta energía que interactúan con el material. Como resultado de esta interacción se obtiene información correspondiente a la topografía, composición química, morfología y estructura cristalina del material. Los microscopios electrónicos son capaces hoy en día de examinar características a escala nanométrica y son quizá una de las herramientas de caracterización más empleada en la nanotecnología. La microscopía electrónica, es apta para la caracterización tanto de materiales orgánicos como inorgánicos. Sin embargo, al ser los materiales expuestos prolongadamente a haces de electrones de tan altas energías, algunos de ellos, particularmente los polímeros y biomateriales, pueden llegar a ser dañados, deformados o destruidos.

---

Además, la microscopía electrónica generalmente opera a alto vacío y, como consecuencia, no es recomendada para muestras que contengan componentes líquidos. Los microscopios electrónicos operan de manera similar a los microscopios ópticos, ya que ambos cuentan con una fuente de iluminación y lentes de magnificación. Sin embargo, mientras que la microscopía óptica usa lentes de vidrio, la microscopía electrónica, dado que aquí la fuente de iluminación es un haz de electrones de alta energía, emplea campos electromagnéticos y lentes optoelectrónicas o electromagnéticas para desviar o enfocar el haz de electrones.

Los microscopios electrónicos tienen muchísima mejor resolución que sus homólogos ópticos, debido a la interacción electrón-materia. De la ley de Bragg, la separación mínima,  $d_{min}$ , que puede resolver un microscopio está dada por:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

### **Ecuación 2-1**

La resolución puede ser mejorada empleando longitudes de onda corta. La longitud de onda de un electrón está establecida por la ecuación de Broglie (Feldman, L. C.; Mayer, J. W. 1986):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}}$$

### **Ecuación 2-2**

Donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $E_k$  es la energía cinética, y  $h$  es la constante de Planck. Los electrones en el microscopio obtienen su energía cinética mediante la aplicación de un potencial eléctrico del orden del kilo o incluso mega voltios. Dependiendo de la energía cinética, un rango típico de longitudes de onda comprendido entre 1 - 0.005 Å, que es mucho más pequeño que el de la luz visible

---

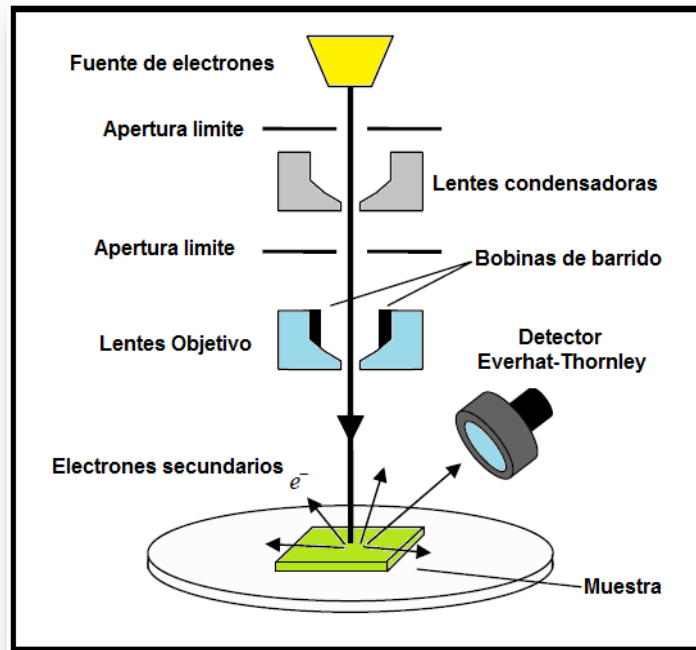
(400-700 nm) utilizado en microscopios ópticos, da como resultado una resolución mucho mejor. Como consecuencia, se pueden observar rasgos a nanoescala no observables con microscopios ópticos. El haz de electrones incidentes causa la emisión desde la superficie de electrones secundarios los cuales pueden ser monitoreados produciendo una imagen topológica.

### **2.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

El MEB es quizá el instrumento más usado en la caracterización de nanomateriales, con un MEB es posible obtener imágenes de electrones secundarios de materiales orgánicos e inorgánicos con una resolución nanométrica permitiendo llevar a cabo estudios de topografía y morfología, mediante el escaneo de una superficie con un haz de electrones y monitoreando los electrones secundarios emitidos. Mediante el monitoreo de los rayos X emitidos por la interacción electrón-materia puede obtenerse la composición del material.

Así, se pueden obtener análisis completos de la distribución elemental. En el campo de los sensores, esta microscopía es muy utilizada en el estudio de superficies de películas delgadas y películas modificadas con nanopartículas. La **Figura 2-1**, muestra un esquema del MEB. El haz de electrones es emitido de un filamento caliente, el cual comúnmente se fabrica de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) o tungsteno. El filamento es calentado mediante la aplicación de un voltaje, lo que causa la emisión de electrones.

Los electrones son acelerados hacia la muestra mediante la aplicación de un potencial eléctrico, enfocando el haz de electrones mediante el uso de lentes condensadoras, proyectando la imagen de la fuente sobre la abertura del condensador. A continuación, se enfoca mediante un lente objetivo y se escanea la muestra mediante bobinas de escaneo.



**Figura 2-1.** Diagrama esquemático de un MEB

Esto se logra variando el voltaje producido por el generador de barrido en las bobinas de escaneo que están energizadas, creando un campo magnético, que desvía el haz hacia adelante y hacia atrás, en un patrón controlado.

Cuando los electrones primarios golpean la muestra, dan parte de su energía a los electrones en la muestra, dando por resultado la emisión de electrones secundarios. Estos electrones secundarios, que poseen bajas energías (alrededor de 20 eV), son colectados por un detector *Everhart-Thornley*, produciendo un voltaje, amplificados y convertidos en imagen. Su intensidad se muestra frente a la posición del haz primario sobre la muestra.

La muestra examinada mediante MEB debe ser conductora o recubierta con una delgada capa metálica (< 10 nm) con el fin de asegurar la conductividad de la muestra y evitar que esta se cargue.



---

La exploración tiene lugar a bajas presiones, de modo que los electrones no se dispersan por las moléculas de gas dentro de la cámara. Además, con un MEB es posible obtener imágenes de un área comparativamente grande de la muestra.

Aparte de los electrones secundarios también hay electrones de alta energía, originados del haz de electrones (produciendo rayos-X), que son retrodispersados de la interacción del volumen de la muestra. Estos electrones pueden usarse para detectar contraste entre áreas con diferentes composiciones químicas.

Un MEB puede monitorear la formación y crecimiento de películas delgadas y nano estructuras. En nanotecnología, en aplicaciones de sensado, el MEB desempeña un papel importante ayudando a los investigadores a comprender las interacciones entre la película sensante y el analito. Esto se debe a la fuerte dependencia de la sensibilidad del electrodo con la morfología y topografía de la superficie sensante. La información morfológica y topológica obtenida empleando MEB puede ser correlacionada con la respuesta de los sensores, permitiendo así a los investigadores optimizar el rendimiento y desempeño de los materiales utilizados en el campo de los sensores.

Actualmente, los MEB son diseñados para un rango específico de aplicaciones desde estudios rutinarios de morfología, estudios criogénicos, hasta análisis composicionales de alta velocidad o estudio de materiales sensibles al medio ambiente. En el campo de los polímeros conductores el MEB ha sido bastante empleado para evaluar los cambios morfológicos de películas conductoras electrogeneradas mediante diferentes rutas sintéticas. Ashassi-Sorkhabi, H. et al. 2017; Abalyaeva, V., et al. 2015; Hajian, A., et al. 2015; muestran en sus trabajos diferentes arquitecturas en películas de polipirrol, polianilina y politiofeno respectivamente. También se ha utilizado el MEB en el estudio del electrodeposición de diferentes metales como: Pd (Gupta, R., et al. 2014), Cu (Im, B., Kim, S. 2014.), Pt (Simonov, A. N., et al. 2014) y Ag (Ivanov, S., Tsakova, V. 2004).

---

### 2.1.2. Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)

En el MET, un haz de electrones de alta energía es transmitido a través de una muestra delgada, revelando información acerca de su morfología, cristalinidad, distribución de tamaño y composición elemental. El MET es capaz de proporcionar tanto imágenes con resolución atómica como información química a una resolución espacial de 1 nm o menor. Debido a que las propiedades físicas y químicas únicas de los nanomateriales no sólo dependen de su composición, sino también de sus estructuras, el MET es una herramienta capaz de caracterizar y comprender tales estructuras. El MET es único, ya que es capaz de enfocar una sola nanopartícula en una muestra e identificar y cuantificar directamente su estructura química y electrónica. Tal vez la aplicación más importante del MET es la resolución atómica de imágenes en espacio real de las nanopartículas (Wang, Z. L. 2000).

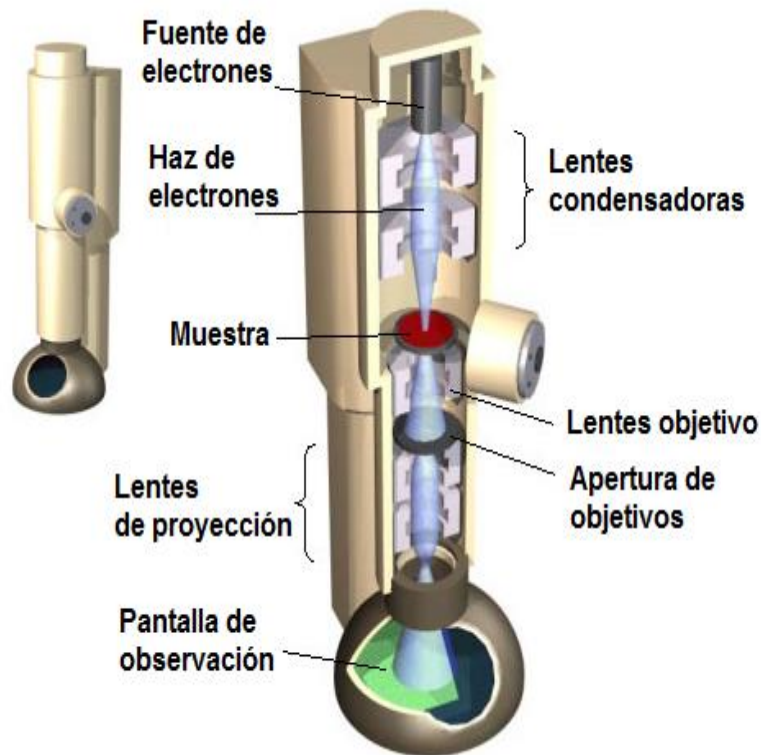
El MET opera de manera similar a un proyector de películas. A medida que el haz de electrones pasa a través de la muestra sólo ciertas partes de ella se transmiten, produciendo una imagen de contraste de amplitud. La imagen pasa a través de una lente de aumento y luego se proyecta sobre una pantalla de fósforo o un dispositivo de carga acoplada (CCD), que permite el procesamiento de datos cuantitativos. La información también puede ser obtenida de electrones secundarios o retrodispersados, así como de fotones emitidos. Una gran variedad de materiales puede ser caracterizados con un MET, incluyendo metales, minerales, cerámicas, semiconductores y polímeros. Debido a que los electrones deben transmitirse a través del material esto requiere que la muestra sea lo suficientemente delgada. En la **Figura 2-2**, se observa de manera simplificada el esquema de un MET. El cañón de electrones es un cátodo en forma de perno que está hecho típicamente de materiales tales como  $\text{LaB}_6$ . El calentamiento de este cátodo mediante la aplicación de una gran corriente produce un vapor de electrones casi monocromáticos que se desplaza por una columna larga después de ser acelerada por un alto voltaje (kV).

---

Al aumentar este voltaje aumenta la energía cinética de los electrones y por lo tanto disminuye su longitud de onda. Cuanto menor sea la longitud de onda del haz de electrones, mayor será la resolución, aunque la calidad de los sistemas de lentes es el factor limitante. Las lentes del condensador enfocan el haz a un cilindro pequeño y coherente, mientras que la abertura del condensador elimina electrones dispersos en ángulos grandes.

El haz golpea el espécimen en el portamuestras, y la mayoría se transmite, se enfoca mediante el objetivo, después pasa a través del intermedio y las lentes del proyector y es ampliada. Finalmente, golpea una superficie de fósforo o CCD, y formar la imagen.

El MET es capaz de crear tanto imágenes de microscopía electrónica (información en espacio real) como patrones de difracción (información en espacio recíproco) para la misma región ajustando la resistencia de las lentes magnéticas (Bendersky, L. A.; Gayle, F. W. 2001). Mediante la inserción de una abertura de área seleccionada y el uso de iluminación de haz incidente paralelo, se obtiene un patrón de difracción de electrones del área seleccionada desde un área tan pequeña como unos pocos nanómetros a unos cientos de nanómetros. Claramente, el MET puede brindar un amplio rango de información de los materiales nanoestructurados, incluyendo patrones de difracción, constantes de red y tamaño de partículas. El hecho de poder seleccionar una nanopartícula y caracterizar individualmente hace del MET una de las herramientas de caracterización más poderosas en la nanotecnología.



**Figura 2-2.** Diagrama esquemático de un MET

## 2.2. Microscopia de fuerza atómica (MFA)

El MFA es utilizado para medir fuerzas atractivas o repulsivas entre la punta de la sonda de exploración y la superficie de la muestra, así como para adquirir imágenes a escala atómica de las superficies. Éste fue desarrollado en 1986 por Quate y Gerber (Binnig, G., et al. 1986), y desde entonces ha tenido gran impacto en la ciencia y la tecnología. Cuando la punta del MFA y la superficie de la muestra se encuentran a unos pocos nanómetros uno con respecto del otro, las fuerzas entre los átomos de la punta y de la muestra hacen que ésta se desvíe.

La cantidad de deflexión es entonces medida y correlacionada con la fuerza. Las fuerzas generalmente medidas son: Van der Waals, electrostáticas, magnéticas, capilares, Casimir y de solvatación.

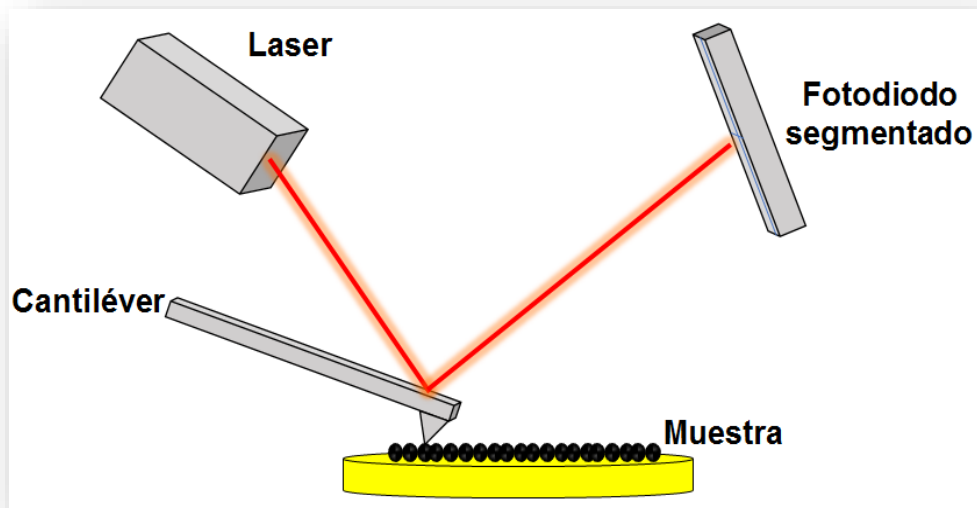
---

El MFA no solamente es usado como una herramienta de caracterización para obtener imágenes topográficas y fuerzas de superficies (particularmente en superficies sensoras), sino que también es capaz de funcionar como sensor químico, físico, biológico y de corriente. (Lee, G. U., et al. 1994; Nakagawa, T., et al. 1994; Florin, E. L., et al. 1995; Nakagawa, T. 1997; Zhao, J. W., Uosaki, K. 2001). Con el MFA prácticamente cualquier superficie, ya sea aislante, conductora, orgánica, inorgánica o biológica puede ser examinada (Milling, A. J. 1999). Los materiales también pueden ser analizados en diferentes ambientes, como en medios líquidos, bajo vacío y a bajas temperaturas.

El MFA tiene inconvenientes tales como sólo ser capaz de examinar una altura máxima en el orden de micrómetros, así como de tener un área de exploración limitada. Además, la forma de la punta puede deformarse a medida que se mueve a través de una superficie, particularmente si encuentra una fuerza de cizallamiento sustancial.

La **Figura 2-3**, ilustra de manera esquemática los componentes de un MFA. El mismo consiste en un cantiléver a micro-escala, usualmente de silicio o nitruro de silicio. Al final del cantiléver se encuentra la punta la cual tiene una curvatura con un radio del orden de unos pocos nanómetros ( $\approx 30 \text{ nm}$ ).

Al acercar la punta a la superficie de la muestra, las fuerzas que actúan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que el cantiléver se doble y se desvíe de manera similar a un pequeño trampolín. Las fuerzas no se miden directamente. Por el contrario, se calculan midiendo la deflexión del cantiléver.



**Figura 2-3.** Esquema de un MFA

Si se conoce la rigidez del cantiléver, entonces la fuerza se mide por utilizando la ley de Hooke:

$$F = -kz$$

### **Ecuación 2-3**

Donde  $F$  es la fuerza,  $k$  es la rigidez del cantiléver y  $z$  es la distancia de la palanca doblada. La muestra se monta sobre un portaobjetos piezoeléctrico cuya posición puede controlarse con precisión aplicando un voltaje. La muestra es escaneada lateralmente con respecto a la punta, y la deflexión del cantiléver se mide en función de la posición. La deflexión del cantiléver puede detectarse de varias maneras diferentes, siendo la más común medir la luz láser que se refleja desde la parte superior del cantiléver sobre un detector, sensible a las posiciones, realizado a partir de una serie de fotodiodos. El MFA puede operar en diferentes modos. El más común es *el modo de contacto*, en el cual la punta está en contacto con la superficie de la muestra.

---

Al barrer la superficie, la punta se desvía al encontrar corrugaciones superficiales. Otra manera es el modo de fuerza constante, donde la distancia entre la muestra y la punta es constantemente ajustada con el fin de obtener siempre una desviación y altura constante encima de la muestra. Otro camino, es el *modo tapping* o *modo de fuerza dinámica (MFD)* en el cual, un cantiléver rígido es llevado cerca de la superficie. Entonces éste oscila y los cambios en la frecuencia de resonancia o amplitud del cantiléver se miden durante el escaneo. Durante la oscilación, parte de la punta toca o toca intermitentemente la superficie. El MFD requiere el uso de cantileveres muy rígidos para evitar que queden atascados en la superficie de la muestra. La elección de los modos de operación depende de la muestra y su entorno.

El modo *tapping* ofrece una resolución lateral mejorada en muestras blandas, ya que las fuerzas laterales como el arrastre, que es común en el modo de contacto, se eliminan virtualmente. También es ventajoso para materiales que están mal adsorbidos sobre un sustrato. En general, para muestras delicadas se utilizan modos de fuerza constante o tapping.

La sensibilidad de la fuerza medida está directamente relacionada con el tamaño y la dureza del cantiléver, la cual puede estar en el rango de 1 pN a 1nN por nm, y el sensor de deflexión mide movimientos en el rango de varios micrómetros hasta incluso 0.01 nm. La fuerza mínima que puede ser medida con el MFA es típicamente 5 pN.

---

### 2.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*), llamada en sus inicios espectroscopía electrónica para análisis químico (*electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA*), se basa en el efecto fotoeléctrico, descubierto en 1887 por H. R. Hertz y cuyas bases teóricas fueron explicadas por A. Einstein en 1905, quien se basó en los trabajos de Max Planck para su formulación. Sin embargo, recién en la década de 1960 se desarrolló su uso analítico, gracias a los trabajos pioneros del grupo de K. M. Siegbahn, quien obtuvo por ello el Premio Nobel de Física en 1981. La capacidad de detectar diferencias en los estados químicos junto con la sensibilidad superficial ha hecho que esta técnica espectroscópica sea la más aplicada para el análisis general de superficies. Puede detectar todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio y las muestras pueden ser gaseosas, líquidas o sólidas.

La profundidad de análisis de los materiales sólidos varía desde las 2 últimas capas atómicas hasta aproximadamente 10 capas, es decir, aproximadamente los primeros 10–20 nm; con un tamaño de área examinada mínima de unos 30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$ . Es aplicable a materiales orgánicos, inorgánicos, biológicos y poliméricos, así como también metales, semiconductores y cerámicos. Es una técnica no destructiva, aunque hay casos en los que el haz de rayos X puede dañar la muestra, sobre todo si ésta es orgánica.

El proceso básico consiste en la absorción de un cuanto de energía ( $h\nu$ ) con la consecuente eyección de un electrón, conocido como fotoelectrón, cuya energía cinética (referida a un cero de energía apropiado) está relacionada con la energía de ligadura del electrón al átomo blanco (efecto fotoeléctrico). En este proceso el fotón incidente transfiere su energía por completo al electrón unido y se logra la identificación del elemento a través de la medida de la energía de los electrones que se desprenden de la muestra sin pérdida de energía.

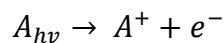


---

Esto da como resultado espectros de energía que permiten la identificación del átomo en sus distintos estados de oxidación con la posibilidad de realizar medidas cuantitativas.

En la región de rayos X (de 0.1 KeV a 0.1 MeV) los fotones tienen energía suficiente para interactuar con los electrones de la estructura interna de los átomos y detectar así con mucha sensibilidad distintos estados químicos de los elementos, a excepción del hidrógeno y el helio.

No ocurre lo mismo con, por ejemplo, los fotones con energías en el rango del espectro UV-visible los cuales interactúan con los electrones más externos que están involucrados en las uniones químicas y no en la estructura electrónica interna de cada átomo en particular. Por este motivo, estos últimos carecen de utilidad para la identificación elemental. (Feldman, L. C., Mayer, J. W. 1986; Briggs, D., Seah, M. P. 1990; Manual CasaXPS 2.3.15 Rev 1.2 2009). Cuando un fotón de suficiente energía colisiona contra un electrón de un nivel electrónico interno produce un electrón libre eyectado en un proceso conocido como fotoemisión:



**Ecuación 2-4**

De acuerdo con el principio de conservación de la energía:

$$E(A) + hv = E(A^+) + E(e^-)$$

**Ecuación 2-5**

Como la energía del electrón eyectado está presente únicamente como energía cinética, la **Ecuación 2-5**, se puede reescribir de acuerdo con:

$$E_K(e^-) = hv - [E(A^+) - E(A)]$$

**Ecuación 2-6**

---

El término entre corchetes representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el neutro y se denomina energía de unión del electrón,  $E_B$ , que conduce a la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$E_k = h\nu - E_B$$

### **Ecuación 2-7**

De acuerdo con la **Ecuación 2-7**, conociendo la energía de la fuente de rayos X, es posible determinar la medida de  $E_B$  a partir de  $E_k$ .

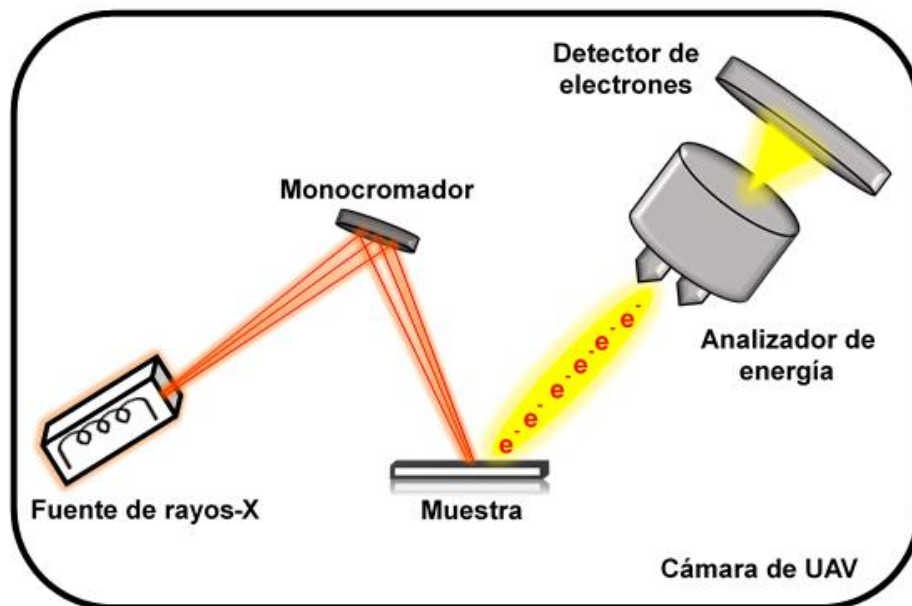
Para ello, es necesario contar con una fuente de radiación (en lo posible monocromática), un espectrómetro de electrones y una cámara de ultra alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*) con presiones alrededor del orden de  $10^{-10}$  Torr, disminuyendo así la contaminación superficial.

Las cámaras que se emplean son de acero inoxidable dentro de las cuales se colocan los diferentes componentes, así como también las muestras en un portamuestras de material inerte (**Figura 2-4**). La energía de los fotoelectrones se determina por la deflexión de un campo electrostático o magnético. El sistema de detección se basa en la ganancia provista por los multiplicadores electrónicos, denominados *channeltron*, los cuales son tubos de alta resistividad con una abertura cónica. En este amplificador los electrones incidentes crean una lluvia de electrones secundarios, alcanzando una ganancia de  $10^8$ .

En general, cuando se trata de una muestra sólida conviene que esté en contacto eléctrico con el espectrómetro y que sea conductora; evitando así que la muestra se cargue (por la emisión de electrones) respecto del espectrómetro y genere en la superficie un campo eléctrico retardador. El análisis de los materiales sólidos dependerá de su naturaleza y del espesor de la muestra.

Las medidas de XPS se inician adquiriendo un espectro de baja resolución en una amplia región de energías (*survey o wide scan*), en el cual se observan una serie de picos de fotoelectrones que expresan las  $E_B$  discretas de los electrones presentes en la muestra sólida, es decir, de todos los fotoelectrones emitidos por los elementos presentes en la muestra cuya  $E_B$  sea menor a la energía de la

fuentes de rayos X. Los picos del espectro obtenidos pueden dividirse en tres grupos: los picos de fotoemisión de niveles internos (éstos son los picos de interés en medidas de XPS), los picos de niveles de valencia y aquellos causados por la emisión Auger.



**Figura 2-4.** Esquema componentes de un XPS

Los picos de valencia aparecen a bajas energías de unión (0 – 20 eV) formando una estructura de banda. Por otro lado, después de la emisión de un electrón interno, como por ejemplo los 1s de la capa K, queda un hueco en la estructura. El hueco puede ser llenado por un electrón de la capa L o de la banda de valencia V, llevando la energía de otro electrón L o V. Este proceso denominado Auger constituye la desexcitación dominante en elementos livianos ( $Z < 35$ ). Los picos Auger se pueden identificar fácilmente ya que no dependen de la fuente de radiación empleada.

Es necesario tener en cuenta una serie de factores en la cuantificación de elementos a través de los espectros de XPS. Uno de ellos, son las intensidades de los picos de los diferentes niveles energéticos (para un mismo átomo) que no son iguales, debido a que la probabilidad de fotoeycción desde cada orbital (denominada sección transversal de fotoionización,  $\sigma$ ) es diferente.

---

La probabilidad también varía para un orbital dado en diferentes átomos y depende de la energía de los rayos X utilizados. Por otra parte, a excepción de los subniveles s, los otros subniveles (p, d, f) aparecen en el espectro como dobletes como consecuencia del acoplamiento spin-orbital ( $j-j$ ) y la diferencia de energía entre los dos estados.

Cuando existe interferencia por distintas contribuciones de picos de una misma señal, se debe hacer un ajuste adecuado mediante un modelo típicamente creado por medio de curvas Gaussianas/Lorentzianas (deconvolución).

Entonces, resumiendo en función de lo descrito hasta ahora, el número de picos en el espectro corresponde al número de niveles de energía ocupados en los átomos cuya  $E_B$  es menor que la energía de los rayos X y la posición de los picos mide directamente las  $E_B$  de los electrones en los orbitales e identifica a los átomos en cuestión. Las intensidades de los picos depende del número de átomos presentes y del valor de  $\sigma$  para el orbital considerado. Todos estos puntos dependen de la consideración de que los electrones se comportan como partículas independientes, es decir, los niveles de energía de uno de ellos no son afectados por los otros electrones internos "pasivos" (no foto-eyectados).

Sin embargo, cabe mencionar que la energía de unión exacta para un electrón,  $E_B$ , depende del entorno químico en el que se encuentra dicho elemento, lo que se denomina generalmente "corrimiento químico" (por analogía a la técnica de resonancia magnética nuclear, RMN).

En los niveles internos, la energía del electrón está determinada por las interacciones coulombicas con otros electrones y por el potencial de atracción del núcleo. Cualquier cambio en el entorno químico involucra una redistribución espacial en los electrones de valencia produciendo una variación en la carga del átomo y la creación de un potencial diferente, que será percibido por los electrones internos, lo cual resulta en un cambio en sus  $E_B$ . Este hecho quizás es el más relevante en las aplicaciones del XPS como técnica analítica, ya que, de

---

este modo, se pueden detectar distintos estados de oxidación, átomos vecinos en una molécula, diferentes sitios de adsorción, etc. Por último, para la cuantificación de los espectros de XPS, se debe tener en cuenta dos factores: la intensidad y la posición de los picos. El ancho de pico a mitad del máximo (FWHM, *full width at half maximum*) es un indicativo del número de enlaces involucrados, de la carga diferencial en la superficie y de los posibles daños por rayos X.

Los criterios para tener en cuenta antes de empezar a cuantificar un espectro son: definir un rango de energías, en el cual la señal pueda ser atribuida a la transición de interés y la correcta remoción de la señal de fondo que no corresponde al pico elegido. Este último criterio, hace referencia a que un pico puede tener contribuciones de la señal correspondiente a diferentes estados de oxidación del elemento. Ante este hecho, es posible realizar una deconvolución de la señal en diferentes componentes.

## 2.4. Espectroscopía Raman

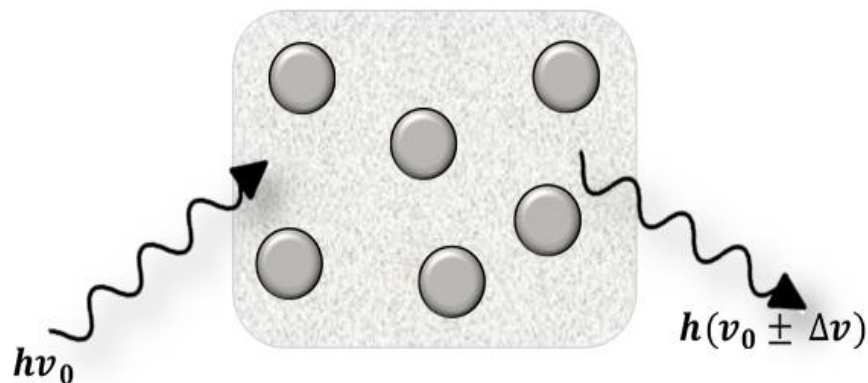
La espectroscopía Raman se basa en el monitoreo de la intensidad y longitud de onda de la luz que se dispersa inelásticamente a partir de moléculas o cristales. Es adecuado para caracterizar muestras orgánicas e inorgánicas. En un experimento Raman, se irradia una muestra con luz polarizada y de longitud de onda conocida (generalmente en los rangos visible o infrarrojo), se produce la dispersión inelástica (o Raman) y la luz dispersada es desplazada en longitud de onda con respecto a la luz incidente (**Figura 2-5**). El espectro de la luz dispersada se analiza a continuación para determinar los cambios en su longitud de onda. La espectroscopía Raman es una potente herramienta analítica para investigar cualitativa y cuantitativamente la composición de los materiales. (Ross, C., Carron, K. T. 2004; Ferraro, J. R., Nakamoto, K. 1994). En un espectro Raman la longitud de onda de los desplazamientos Raman se representa contra sus respectivas intensidades, las que se originan a partir de la interacción de fotones con vibraciones moleculares (fonones en un cristal) (Wolf, I., et al. 2001).

---

Cuando la irradiación de una fuente láser interactúa con los fonones de la muestra, puede haber un intercambio de energía entre ellos. Los fonones pueden ganar o perder energía. Los modos fonón son propiedades intrínsecas relacionadas con el enlace químico (Schrader, B. 1994; Colthup, N. B., et al. 1975).

Por lo tanto, la información contenida dentro de un espectro Raman puede proporcionar una "huella digital" mediante la cual las moléculas pueden ser identificadas. Esto no sólo sirve para propósitos de caracterización, sino también en aplicaciones sensantes.

Cuando las moléculas se unen, pueden aparecer nuevos enlaces, el número de tipos existentes de enlaces puede aumentar/disminuir, los grupos funcionales pueden cambiar. En las aplicaciones de sensado, el seguimiento de las intensidades y posiciones de los picos pueden proporcionar información cuantitativa sobre el número de moléculas de analito que han participado en la interacción, tal como en el sensado basado en la afinidad. Si la dispersión Raman del fotón tiene una energía más baja que la luz incidente, su frecuencia se desplaza hacia menores frecuencias lo que se conoce como una emisión de Stokes. Por otro lado, si el fotón disperso tiene mayor energía que la luz incidente, la frecuencia se desplaza hacia arriba y se la denomina una emisión anti-Stokes (Long, D. A. 1977; McCreery, R. L. 2000; Szymanski, A. 1967).



**Figura 2-5.** Representación de la dispersión Raman de partículas.

---

La energía del fotón disperso,  $E$ , está relacionada con la energía del fotón incidente,  $E_0 = hv_0$ , mediante:

$$E = hv_0 \pm \Delta E_\nu$$

**Ecuación 2-8**

$$\nu = \nu_0 - \Delta\nu$$

**Ecuación 2-9**

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu$$

**Ecuación 2-10**

donde  $\Delta E_\nu$  es el cambio en la energía y  $\Delta\nu$  es el cambio en la frecuencia. Aunque hay un cambio en la longitud de onda, no se pierde energía durante la interacción. Esto se debe a que la nube de electrones en un enlace se deforma durante la interacción con la luz incidente. La cantidad de deformación es la polarizabilidad, y esto determina el cambio Raman de intensidad y frecuencia (Koningstein, J. A. 1972). La dispersión de Raman comprende una fracción muy pequeña de la luz dispersada, solamente un fotón con dispersión Raman de  $10^6$  a  $10^8$  fotones de excitación. Por lo tanto, la principal limitación de la dispersión Raman es discernir la débil luz inelásticamente dispersa de la intensa luz dispersada de Rayleigh. Además, dependiendo de la energía luminosa incidente, puede producirse fotoluminiscencia que puede oscurecer el espectro Raman.

La intensidad de la dispersión Raman es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de emisión (Pelletier, M. J., Pelletier, C. C. 2004). Así, la disminución de la longitud de onda de la fuente de luz debería dar lugar a un aumento de la señal Raman. Sin embargo, la disminución de la longitud de onda incrementa la probabilidad de observar la fotoluminiscencia (Pelletier, M. J. 1999). Los cambios de Stokes son susceptibles a la interferencia de fotoluminiscencia, pero no los anti-Stokes.

---

Si la muestra es altamente fluorescente, entonces se puede emplear una excitación diferente, que no cause excitación electrónica, para eludir este problema. A diferencia de la espectroscopía IR, donde la contaminación del agua puede bloquear regiones enteras del espectro, un espectro Raman es menos susceptible a la presencia de agua.

La señal Raman es intrínsecamente débil, lo que impide alcanzar límites de detección bajos con la espectroscopía Raman normal (Vo-Dinh, T. 1998). La señal Raman se puede mejorar si las moléculas se adsorben sobre superficies metálicas rugosas, normalmente de oro o plata. Esto se denomina Espectroscopía Raman de superficie mejorada (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)*, (Littleford, R. E., et al. 2004, Fleischmann, M., et al. 1977)) y explora cambios en la polarizabilidad del analito perpendicular a la superficie, lo que aumenta la dispersión en más de un millón de veces. La superficie metálica debe tener un plasmón en la región de frecuencias cercana al láser de excitación. La rugosidad superficial es necesaria para la dispersión de la luz por los plasmones de superficie, sin embargo, no es el factor determinante. Para que ocurra el efecto SERS, las partículas deben ser pequeñas cuando se comparan con la longitud de onda de la luz incidente. Los sistemas activos al SERS deben poseer estructuras típicamente en el rango de 5-100 nm (Moskovits, M. 2006).

## **2.5. Dispersión dinámica de la luz (DLS)**

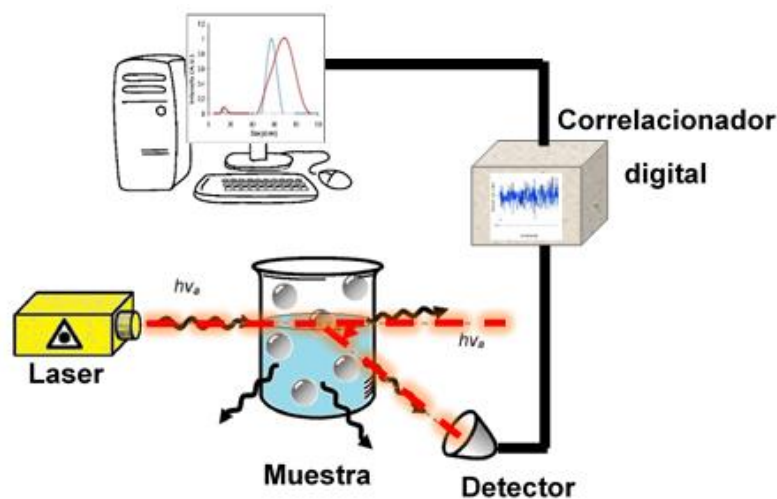
La DLS (Dynamic light scattering, DLS), también conocida como dispersión de la luz cuasi-elástica y espectroscopía de correlación de fotones, se emplea comúnmente para estudiar sistemas coloidales, ya que es una técnica relativamente rápida y directa, en la que un haz de luz se dirige a una muestra que dispersa la luz elásticamente. Esta luz se dispersa durante un período de tiempo y luego se analiza estadísticamente (Milling, A. J. 1999; Bohren, C. F., Huffman, D. R. 1983).



---

La DLS tiene dos aplicaciones principales: el estudio de la dinámica del sistema en tiempo real y la determinación absoluta de los tamaños de las nanopartículas (Bryant, G., et al. 1996; Bryant, G., Thomas, J. C. 1995), quizá siendo esta última más importante en nanotecnología.

De hecho, es adecuada para examinar la monodispersidad de nanopartículas sintetizadas y para determinar pequeños cambios en el diámetro medio de las partículas después de la adsorción de moléculas o cambio en el medio de éstas. La DLS tiene algunas limitaciones. Esta solo se cumple para partículas que exhiban dispersión de Rayleigh. Para las partículas cuyo tamaño es mayor que aproximadamente una décima parte de la longitud de onda del haz incidente, la intensidad es dependiente del ángulo y la dispersión se explica por la teoría de Mie (Bohren, C. F., Huffman, D. R. 1983). El DLS se utiliza para medir tamaños de partículas en el rango de unos pocos nanómetros a unos pocos micrones. Otras limitaciones incluyen: el uso (en la mayoría de los casos) de suspensiones muy diluidas con el fin de minimizar la dispersión múltiple, la dificultad para diferenciar entre fluctuaciones y ruido, (Criekinge, W., et al. 1995) y, por último, la imposibilidad de diferenciar la luz dispersada de un único aglomerado de partículas primarias.



**Figura 2-6.** Diagrama de un experimento de DLS

---

La **Figura 2-6** ilustra un experimento típico de DLS. Un haz de luz monocromática pasa a través de una solución que contiene las partículas, las cuales generalmente son coloides o micelas, generando la dispersión de la luz incidente. La intensidad de la luz dispersada es uniforme en todas las direcciones. La cantidad de dispersión de Rayleigh es dependiente del tamaño de las partículas y de la longitud de onda de la luz incidente.

Mientras que en la solución las partículas se mueven alrededor en patrones aleatorios pequeños (movimiento browniano) a temperatura constante, las partículas más grandes se mueven más lentamente que las más pequeñas, y por lo tanto la distancia entre las partículas está variando constantemente. Así, las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de dispersión pueden ser observadas contando el número de fotones que regresan al detector después de la dispersión (Pecora, R. 1985; Berne B. J., Pecore, R. 1976). La función de autocorrelación se analiza ajustando numéricamente los datos con cálculos basados en distribuciones de tamaño de partícula. El análisis de la fluctuación dependiente del tiempo da el coeficiente de difusión de las partículas,  $D$ . Si se conoce la viscosidad ( $\eta$ ) de la solución, entonces se puede conocer el radio para una partícula esférica mediante la relación *Stokes-Einstein* (Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R. 1997):

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

### **Ecuación 2-11**

Donde  $k$ , es la constante de Boltzmann ( $1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta.

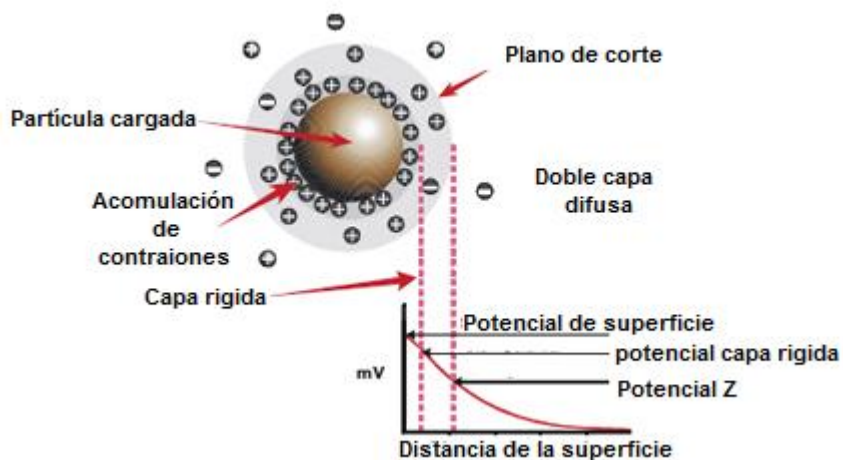
## **2.6. Potencial Z ( $\xi$ ) y doble capa eléctrica**

El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta la distribución de los iones en la región interfacial circundante, dando como resultado una concentración aumentada de contra iones (iones de carga opuesta a la de la

---

partícula) cerca de la superficie. Así, existe una doble capa eléctrica alrededor de cada partícula.

La capa líquida que rodea la partícula se basa en un modelo comprendido en dos regiones; una interna, denominada capa rígida donde los iones están fuertemente unidos y una región externa, difusa, donde están menos unidos. Dentro de la capa difusa hay un límite teórico dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo, debido a la gravedad), los iones dentro del límite se mueven con él, pero ningún ion más allá del límite viaja con la partícula. Esta frontera se denomina superficie de corte hidrodinámico. El potencial que existe en este límite es conocido como el potencial Zeta ( $\xi$ ).



**Figura 2-7.** Esquema de un modelo simplificado de la doble capa eléctrica en una interfaz cargada en solución acuosa

La magnitud del  $\xi$  brinda información de la estabilidad del sistema coloidal. Un sistema coloidal es cuando uno de los tres estados de la materia: gaseoso, líquido o sólido, se dispersa finamente en uno de los otros. Para esta técnica interesan dos tipos de estado: un sólido disperso en un líquido, y un líquido dispersado en un líquido, es decir una emulsión.

---

Si todas las partículas en suspensión tienen un valor de  $\xi$  muy negativo o muy positivo, la tendencia es a repelerse entre sí y no hay tendencia a flocular. Sin embargo, si las partículas tienen bajos valores de  $\xi$ , entonces no hay fuerza para evitar que las partículas se junten y floculen. La línea divisoria general entre suspensiones estables e inestables se toma generalmente a + 30mV o -30 mV. Las partículas con potencial zeta más positivo que + 30mV o más negativo que -30 mV se consideran normalmente estables. El factor más importante que afecta a  $\xi$ , es el pH. Un valor de  $\xi$  por sí solo, sin ser referido a un pH, es un número virtualmente sin sentido.

## 2.7. Microbalanza de cristal de cuarzo con disipación (QCM-D)

La QCM-D (*Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, QCM-D*) es una técnica que utiliza ondas acústicas generadas por la oscilación de una placa piezoeléctrica de cuarzo cristalino con el fin de estimar la masa adsorbida, con sensibilidad ng cm<sup>-2</sup>. Estas placas de cuarzo en la actualidad son generalmente una pieza circular de cuarzo intercalada entre dos electrodos de metal. Cuando se aplica un campo eléctrico alterno a través del dispositivo, se induce una oscilación que se propaga a través del cristal. La frecuencia de dicha oscilación está determinada por el espesor del cristal y la velocidad de las ondas de corte en cuarzo (Dixon, M. C. 2008). En 1959, Sauerbrey demostró que hay una relación lineal entre el cambio en la frecuencia de oscilación ( $\Delta f$ ) del cristal y la masa adsorbida sobre la superficie ( $\Delta m$ )<sup>2</sup>. Esta relación es:

$$\Delta m = -C \frac{\Delta f_i}{i}$$

### Ecuación 2-12

Donde  $i$  es un número armónico y  $C$  está definida como:

---

---

$$C = \frac{t_p \rho_q}{f_0}$$

### **Ecuación 2-13**

Donde  $t_q$  es el espesor del cuarzo,  $\rho_q$  es la densidad del cuarzo y  $f_0$  es la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo. Por lo tanto, para un cristal con  $4.92 \pm 0.02$  MHz el valor de C resulta de  $18.06 \pm 0.15$  ng (Hz cm<sup>2</sup>). Esta teoría sólo es válida si se cumplen tres supuestos:

- La masa adsorbida es pequeña en relación con la masa del cristal de cuarzo.
- La masa se adsorbe rígidamente a la superficie.
- La masa se distribuye por toda la superficie activa del cristal.

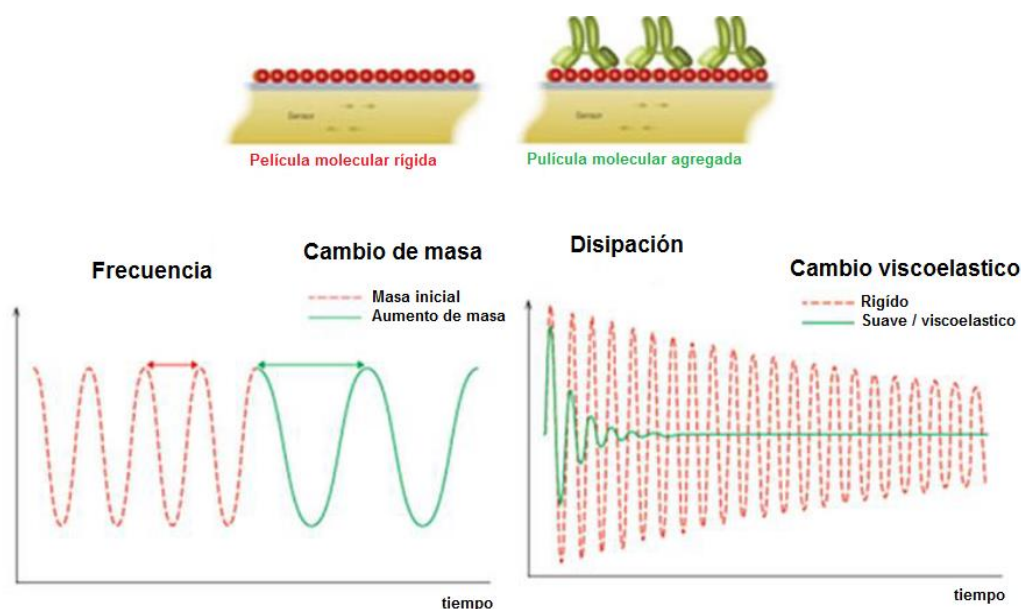
Inicialmente, esta teoría era solamente aplicada en vacío o fase gaseosa. Sin embargo, en 1980 se demostró que era aplicable en ambientes líquidos (Cernosek, R. W. et al. 1998). El inconveniente de aplicaciones en líquido es que la fase líquida a menudo incorpora contribuciones viscosas y elásticas al cambio de frecuencia, violando así la suposición de la condición Sauerbrey de rigidez de la película adsorbida. Una película que es suave (viscoelástica) no se acoplará completamente a la oscilación del cristal; de ahí que la relación de Sauerbrey subestime la masa adsorbida.

Una película suave amortigua la oscilación del sensor. Este amortiguamiento o disipación de energía (D) revela la viscoelasticidad de la película.

$$D = \frac{E_{perdida}}{2\pi E_{guardada}}$$

### **Ecuación 2-14**

Donde  $E_{perdida}$  es la energía perdida mediante un ciclo de oscilación y  $E_{guardada}$  es la energía total contenida en el oscilador. La resolución en frecuencia y disipación para líquidos es del orden de  $\pm 0.1\text{Hz}$  y  $10^{-7}$ , respectivamente, y ambos son aproximadamente un orden de magnitud mayor en aire o vacío. La QCM-D permite registrar simultáneamente los valores  $f$  y  $D$  en armónicos múltiples ( $n = 3, 5, 7$ ) de una frecuencia de resonancia en una escala de tiempo de milisegundos.



**Figura 2-8.** Cambios en la frecuencia y disipación en un resonador de cristal de cuarzo con una capa rígida o una capa viscoelástica.

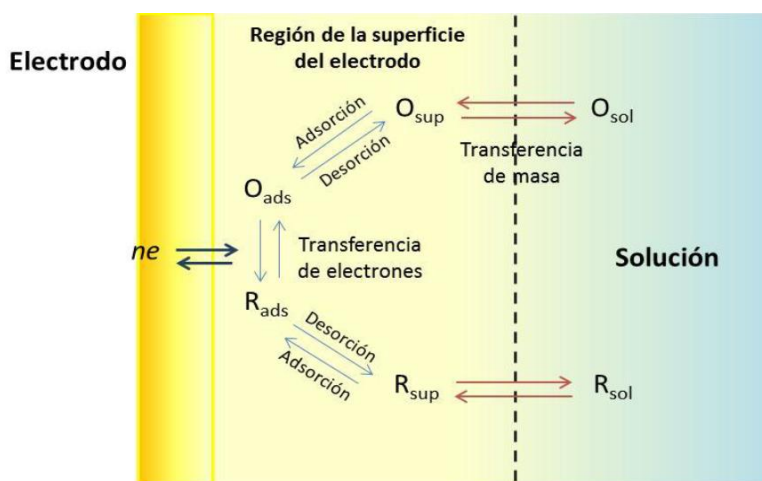
Los datos registrados permiten la estimación de múltiples parámetros tales como masa, espesor, densidad, viscosidad o módulo de almacenamiento. Combinado con técnicas complementarias, tales como elipsometría o resonancia de plasmón superficial, se puede estimar también el contenido de agua o el disolvente asociado.

## 2.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

En los sistemas electroquímicos se estudian los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfaz entre fases químicas, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito).

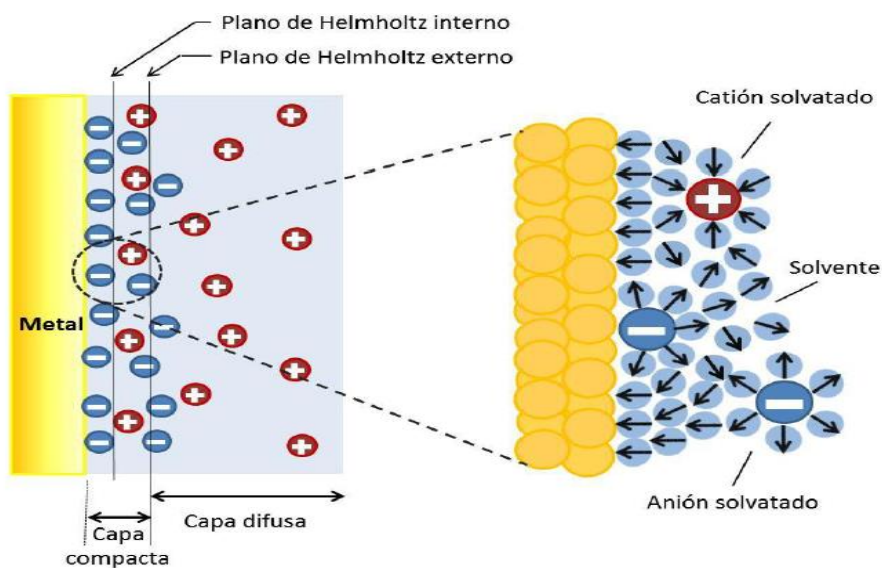
La carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de electrones (y huecos) mientras que, en la fase del electrolito, la carga es llevada por el movimiento de los iones. Dos tipos de procesos ocurren en los electrodos. Un tipo comprende reacciones en donde las cargas, por ejemplo, electrones son transferidas a través de la interfaz metal/solución (**Figura 2-9**). La transferencia de electrones causa la oxidación o la reducción de moléculas presentes en la superficie del electrodo. Como estas reacciones están gobernadas por la ley de Faraday (la cantidad de masa transformada por un proceso de transferencia de electrones es proporcional a la cantidad de electricidad circulada), se llaman procesos farádicos. Bajo algunas condiciones, una interfaz electrodo/solución mostrará un rango de potenciales donde no ocurren procesos de transferencia de carga porque dichas reacciones no son favorables termodinámica o cinéticamente.

Sin embargo, pueden ocurrir procesos como adsorción o desorción, y la estructura de la interfaz electrodo-solución puede cambiar con la variación del potencial o de la composición de la solución. Estos procesos se llaman no farádicos. Aunque la carga no cruce la interfaz, las corrientes externas pueden fluir (al menos transitoriamente) cuando el potencial, el área del electrodo o la composición de la solución cambian.



**Figura 2-9.** Esquema general de los fenómenos en la superficie de un electrodo

Estos procesos dan origen a la denominada "corriente de doble capa". Las interfaces electrodo/electrolito exhiben una capacidad cuya magnitud refleja la distribución de iones en el lado de la solución de la interfaz. La doble capa de electrolito está compuesta por la capa de Helmholtz, una capa de iones y solvente en contacto físico con el electrodo, y la capa difusa, una capa de iones cercana al electrodo cuya concentración se desvía de la concentración en el seno de la solución (**Figura 2-10**). Una celda electroquímica convencional consta de tres electrodos inmersos en una solución electrolítica: el electrodo denominado de trabajo, donde se desarrolla la reacción de interés, el electrodo auxiliar, que permite cerrar el circuito eléctrico y el electrodo de referencia, respecto del cual se mide el potencial del electrodo de trabajo. La diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y trabajo puede ser modificada por medio de una fuente de potencia externa que produce una corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.



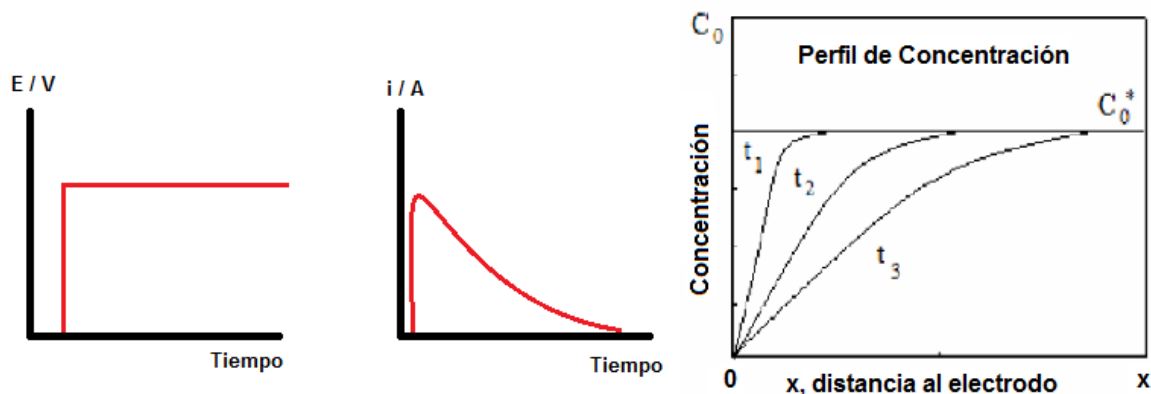
**Figura 2-10.** Modelo de la doble capa eléctrica en condición de adsorción específica de aniones



---

Como el electrodo de referencia tiene un potencial fijo e idealmente no circula corriente a través de él, cualquier cambio en el potencial aplicado a la celda modifica la polarización del electrodo de trabajo. Llevando el electrodo a potenciales más negativos, se aumenta la energía de los electrones en él, alcanzando así un nivel suficientemente alto para transferirse a estados electrónicos vacantes en especies del electrolito. En ese caso, aparece un flujo de electrones desde el electrodo a la solución (*corriente de reducción*). De manera similar, la energía de los electrones en el metal (o semiconductor) puede ser disminuida imponiendo un potencial mayor. A cierto potencial aplicado los electrones de especies donantes en la solución pueden ser transferidos hacia el electrodo, produciéndose procesos de *oxidación*.

### 2.8.1. Cronoamperometría



**Figura 2-11.** Experimento cronoamperométrico

Esta técnica implica la medición de la cantidad de corriente que circula por el circuito de medida, tras un determinado escalón de potencial aplicado (**Figura 2-11**). Este parámetro, intensidad de corriente, tiene utilidad analítica ya que se relaciona con la concentración del analito que se desea cuantificar. Para ello, se trabaja en condiciones donde el único mecanismo de transporte actuante con el analito sea la difusión.

---

Así se obtiene una “corriente límite difusional” independiente de la polarización del electrodo y que será directamente proporcional a la concentración de analito, como se expresa en la ecuación de Ilkovic para electrodos de gota de mercurio. También ha sido empleada en procesos de electropolimerización de diversas películas poliméricas (Bazzaoui, M. et al., 2002), al igual que en el estudio de transitorios para la formación de fases metálicas sobre diferentes sustratos (Grubač, Z., et al., 2013). Para llevar a cabo una determinación amperométrica con electrodos sólidos, se trabaja a un valor de potencial constante y se registra el valor de la corriente. Esta relación intensidad-concentración se trata de acuerdo con el modelo matemático basado en la Ley de Fick,

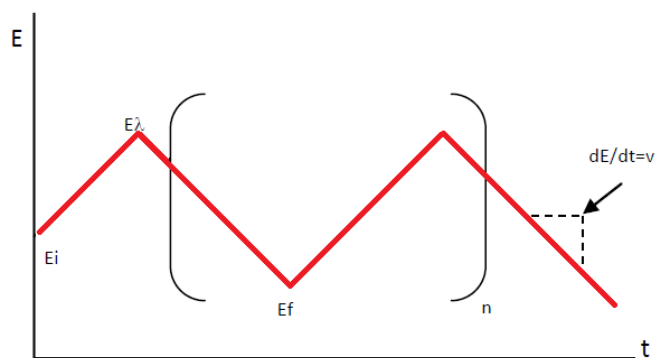
$$I = nFAD_0 \frac{\delta(C_0(0, t))}{\delta x}$$

### **Ecuación 2-15**

Donde  $A$  es el área del electrodo de trabajo,  $D_0$  y  $C_0$  son el coeficiente de difusión y la concentración del analito, respectivamente, y  $\delta x$  representa el espesor de la película difusional cuando el gradiente de concentración es lineal.

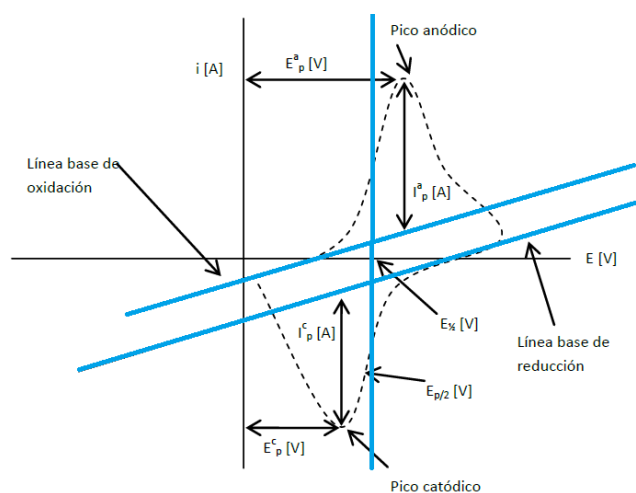
## **2.8.2. Voltamperometría cíclica**

Una de las técnicas que más se emplea para estudiar sistemas electroquímicos es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento electroquímico del sistema en estudio. Como se muestra en la **Figura 2-12**, la señal de perturbación de potencial es triangular, se repite un número  $n$  de ciclos entre dos potenciales de inversión  $E_\lambda$ , y la variación del potencial con el tiempo está definida por la velocidad  $v = dE/dt$ .



**Figura 2-12.** Programa de perturbación para voltamperometría a  $n$  ciclos

En la **Figura 2-13**, se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, un pico de una electro-oxidación y otro pico conjugado de la correspondiente electro-reducción. Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito.



**Figura 2-13.** Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo con el convenio planteado por la IUPAC

---

En la **Figura 2-13**, se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

$E_{pc}$  = potencial de pico catódico

$E_{pa}$  = potencial de pico anódico

$i_{pc}$  = intensidad de corriente de pico catódico

$i_{pa}$  = intensidad de corriente de pico anódico

### 2.8.2.1. Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica

La ecuación de Randles – Sevcik (**Ecuación 2-16**) establece una proporcionalidad entre, la corriente máxima de un pico de corriente y la velocidad de barrido para un proceso controlado por la difusión de la especie reactiva:

$$I_p = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2}$$

#### **Ecuación 2-16**

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

#### **Ecuación 2-17**

donde:

$i_p$  = intensidad de corriente de pico [A]

$n$  = número de electrones transferidos

$A$  = área superficial del electrodo [ $\text{cm}^2$ ]

$D$  = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$C$  = concentración de la especie electroactiva [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]

$v$  = velocidad de barrido [ $\text{V s}^{-1}$ ]

Para un sistema reversible el gráfico de  $i$  vs  $v^{1/2}$  es lineal, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico. Para especies irreversibles la ecuación de Randles–Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos (**Ecuación 2-18**).

$$I_p = (2.69 \times 10^5) \alpha^{1/2} n A D^{1/2} C v^{1/2}$$

### **Ecuación 2-18**

Si la reacción está controlada por un proceso de transferencia de carga superficial, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada. Un criterio temprano para identificar la reversibilidad de un sistema consiste en realizar el cociente de las señales de corriente anódica y catódica para diversas concentraciones o diversas velocidades de barrido. Debe cumplirse que  $i_{ap}/i_{cp} = 1$  para una electro-reducción y  $i_{cp}/i_{ap} = 1$  para una electro-oxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera en el electrodo se coloca en el numerador del cociente. El potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) se aproxima al valor del potencial normal ( $E^{0'}$ ) para un sistema reversible, de acuerdo con la siguiente relación:

$$E^{0'} \cong E_{1/2} = \frac{(E_p^c + E_p^a)}{2}$$

### **Ecuación 2-19**

Los sistemas reversibles que son lo suficientemente rápidos como para mantener las concentraciones de reactivo y producto en la superficie del electrodo muestran un comportamiento típico, pues el potencial donde se manifiestan los picos anódico y catódico presentan una diferencia constante (Harris, D. 2001)

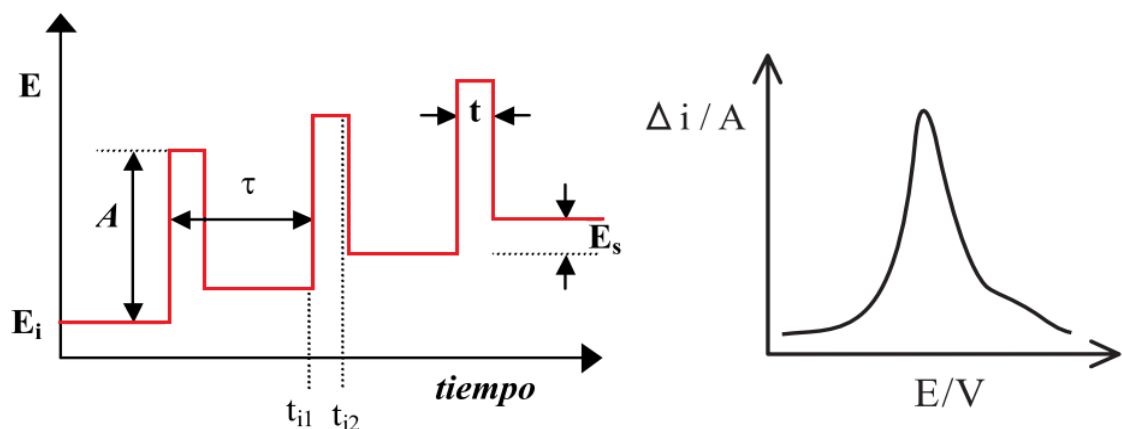
$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{2.23RT}{nF} = \frac{59.0 \text{ mV}}{n}$$

### **Ecuación 2-20**

Los argumentos anteriores permiten calcular el término voltamperométrico  $E_{p/2}$  (potencial de medio pico) para un sistema reversible, que indica una mejor estimación del punto medio entre los picos de un voltamperograma (el valor de potencial correspondiente para  $i_{p/2}$ ).

### 2.8.3. Voltamperometría de pulso diferencial (DPV)

En la voltamperometría de pulso diferencial (Bard, A.J., Faulkner L.R. 1980; Florence, T.M. 1986), (*Differential pulse voltammetry, DPV*) (**Figura 2-14**), el potencial inicial aplicado durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota (para un electrodo gotero de Hg) aumenta de gota en gota, en pequeños incrementos de amplitud constante,  $E_s$ ; un poco antes de la caída de la gota se aplica un pulso de potencial de valor constante durante un tiempo corto. Se miden dos intensidades de corriente en la misma gota: una inmediatamente antes de la aplicación del pulso, al tiempo  $t_{i1}$ , y otra inmediatamente antes de la caída de la gota, al tiempo  $t_{i2}$ . El registro se efectúa como la diferencia entre estas dos intensidades de corriente,  $i_2 - i_1$ , en función del potencial, dando origen a voltamperogramas en forma de "pico".



**Figura 2-14.** Técnica DPV: a la izquierda, la forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha, el correspondiente tipo de voltamperograma  $\Delta I = I_2 - I_1$  vs  $E/V$

---

El aumento de sensibilidad en esta técnica se debe a la disminución de la contribución de las corrientes capacitiva, una vez que se procede a la sustracción de dos valores relativamente próximos, permitiendo alcanzar límites de detección, para la generalidad de los elementos o especies, del orden de los  $10^{-7}$  hasta  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>

#### **2.8.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones cercanas a la de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. La técnica consiste en la aplicación sobre el electrodo de una perturbación senoide de potencial eléctrico de frecuencia variable y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente de las transformadas de Laplace entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida (Macdonald, J.R., Johnson, W.B., 2005). En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos.

---

A partir de las mediciones de desfase (entre perturbación y respuesta) y de la amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado ( $Z^*$ ). Si el sistema es lineal, la corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase (Macdonald, J.R., Johnson, W.B., 2005):

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

**Ecuación 2-21**

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la intensidad,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y un desfase  $\phi$ . Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real  $Z'$  se puede calcular la conductancia  $G$  y de la parte imaginaria  $Z''$  la capacitancia  $C$ . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones (Macdonald, J.R., Johnson, W.B., 2005)

$$Z^* = a \cos \phi + b \sin(\phi) i = Z' + Z'' i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega C} i$$

**Ecuación 2-22**

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

**Ecuación 2-23**

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{b}{a} \right)$$

**Ecuación 2-24**



---

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación sinusoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación sinusoidal se superpone a la intensidad aplicada. Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

**1) Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ( $-Z''$ ), frente a la parte real ( $Z'$ ). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

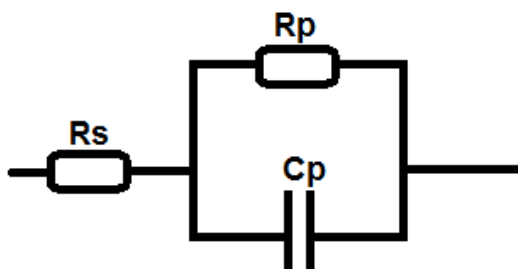
**2) Diagramas de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\varphi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log \omega$ ).

La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia. Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda sinusoidal, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

---

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la solución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la solución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo. Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- 1) Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- 2) Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro.



**Figura 2-15.** Circuito equivalente sencillo

Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales.

---

Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning (Macdonald, J.R., Johnson, W.B., 2005), según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular  $Z''$  a partir de  $Z'$  y viceversa. Estos investigadores propusieron también que, si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos como el mostrado en la **Figura 2-15**.

El circuito equivalente representado en la **Figura 2-15**, corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica,  $Z(\omega)$ , se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia  $R_p$  y una capacitancia  $C_p$ , ambas en serie con otra resistencia  $R_s$  (Mansfeld, F., et al. 1993; Kelly, R.G., et al. 2003)

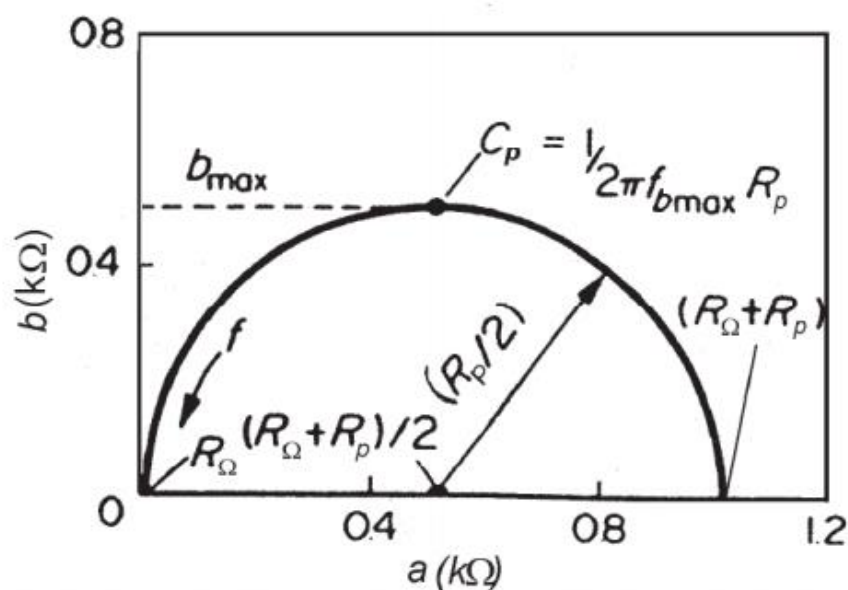
$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_p + i \cdot \omega \cdot C_p}$$

**Ecuación 2-25**

$R_s$  representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias.  $R_p$  es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa ( $C_p$ ) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además,  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia en rad/s (siendo  $f$  la frecuencia en Hz) e  $i$  es la unidad imaginaria. Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la **Figura 2-15**, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS. De la **Ecuación 2-25** se deduce que  $Z(\omega)$  tiene componente real e imaginaria, es decir,  $Z(\omega) = a + b \cdot i$ . Si se representa la parte imaginaria  $b$  con signo negativo en función de la parte real ( $a$ ), se obtiene el gráfico de Nyquist (**Figura 2-16**). Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda de este.

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización ( $R_p$ ) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo ( $R_s$ ). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_p$ ).



**Figura 2-16.** Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple

---

A partir de dichos parámetros pueden efectuarse por ejemplo comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado. En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido (Juttner, K. 1990). Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0^{-1} \cdot (i \cdot \omega)^{-n}$$

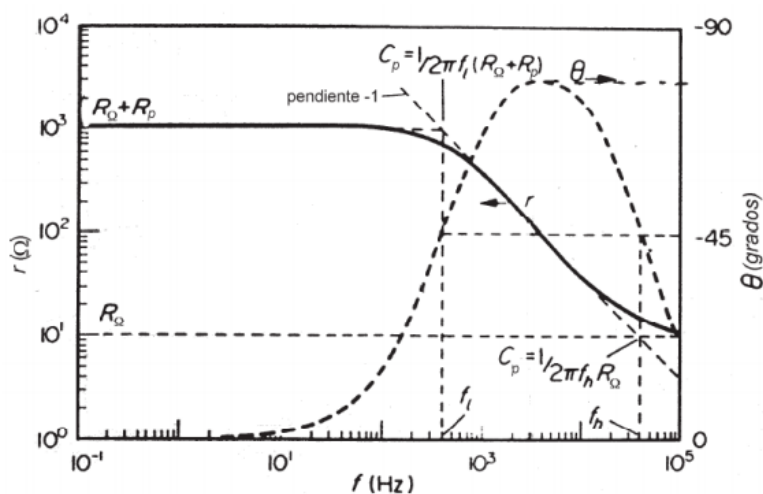
### **Ecuación 2-26**

Donde  $Z_0$  es el CPE,  $\omega$  es la frecuencia angular en rad/s y  $n$  es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de  $n$ , el CPE puede representar una resistencia ( $n = 0$ ), una capacitancia ( $n = 1$ ), una inductancia ( $n = -1$ ) o una impedancia de Warburg para  $n = 0,5$ .

La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semiinfinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro. La hipótesis de difusión semi-infinita es válida cuando  $(D_{ox}/w) \cdot 0,5 \ll d_{ox}$ , donde  $D_{ox}$  es el coeficiente de difusión iónico en el medio iónico en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $d_{ox}$  es el espesor de la capa de difusión en nanómetros y  $w$  es la frecuencia.

El valor de impedancia correspondiente resulta de la suma de una serie infinita de grupos electrónicos compuestos de elementos estándar como resistencias y condensadores. Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, fractalidad, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas (Igual Muñoz, A., et al. 2006; Herting, G., et al. 2006; Norlin, A., et al. 2002).



**Figura 2-17.** Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple

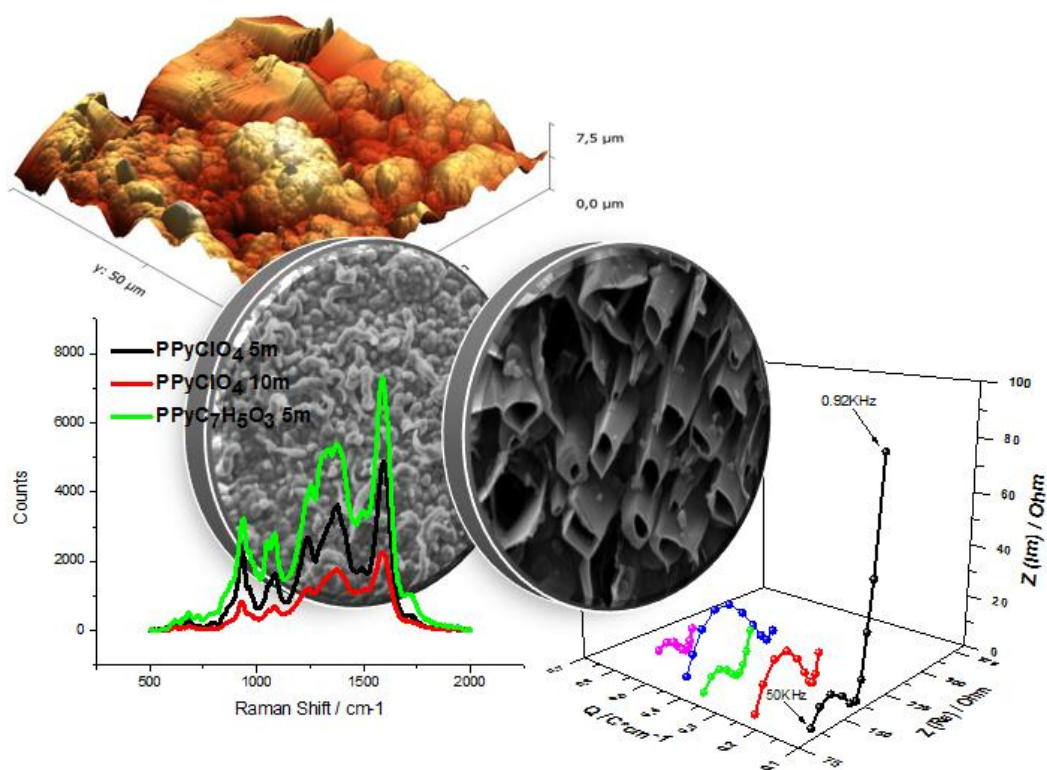
Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (**Figura 2-17**), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\theta$ ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log f$ ) (Macdonald, J.R., Johnson, W.B., 2005; Mansfeld, F., et al. 1993). En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como  $R_s$  (resistencia de la disolución) y  $R_p$  (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y  $\log f$ , se determina el pico máximo de  $f_{\theta_{max}}$ , que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo (Mansfeld, F., et al. 1993).

---

Ahora bien, para lograr resultados satisfactorios es necesario trabajar en un rango de frecuencias muy amplio, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la EIS permite obtener otros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del de circuito abierto, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos. Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

# CAPÍTULO 3



ELECTRODÉPÓSITO DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL (PPY), DOPADAS CON DIFERENTES ANIONES, SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y POSIBLES APLICACIONES EN FUNCIÓN DEL ANIÓN DOPANTE.



---

## 3. INTRODUCCIÓN

### 3.1. Dopaje en polímeros altamente conjugados

Los polímeros conjugados cubren un amplio espectro de aplicaciones desde las tecnologías del estado sólido hasta la biotecnología. En los últimos años, se han desarrollado diversos dispositivos basados en estos materiales. Entre los criterios más importantes para su selección en diversas aplicaciones se destacan su estabilidad ambiental, bajo costo, facilidad en su fabricación y biocompatibilidad (Das, T. K., Prusty, S. 2012). Los polímeros conductores (C.P de sus siglas en inglés) presentan conductividad en un extenso rango ( $10^{-3} - 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pero no sólo exhiben una alta conducción, también poseen interesantes propiedades mecánicas y ópticas. Por ende, los C.P se presentan como una alternativa al uso de materiales electrónicos inorgánicos, optoelectrónicos y semiconductores. La ventaja de la utilización de éstos en lugar de materiales inorgánicos radica en la facilidad de su procesamiento, la flexibilidad de las arquitecturas obtenidas, la adaptabilidad, entre otras. Sin embargo, en su estado basal, es decir neutro (no dopado) los polímeros conjugados conducen electricidad sólo en una pequeña región y su actividad electroquímica es muy pobre. La conductividad de los polímeros conjugados, ya sean semiconductores débiles o aislantes, aumenta varios órdenes de magnitud debido al "dopaje." Así, los polímeros conjugados pueden pasar de ser aislantes o semiconductores muy poco conductores, a conductores o semiconductores mediante un proceso de dopaje. Por lo tanto, se puede decir que:



---

Aunque, la conductividad de los polímeros conjugados dopados es mayor que la de los polímeros conjugados aislantes, es mucho menor que la de los metales conductores, por ejemplo, Cu, Ag, Au, etc., y cabe resaltar que la mayoría de los polímeros conjugados dopados muestran conductividad en la región semiconductor (Kar, P. 2013). Se acepta universalmente que el procedimiento de dopaje es un método eficaz para convertir polímeros conjugados en polímeros conductores. Este proceso juega un papel muy importante en las características finales del polímero y en su posterior aplicación, por ende, estas características están fuertemente influenciadas por la naturaleza de los dopantes y su nivel de distribución dentro del polímero. Es así que, las propiedades electroquímicas, mecánicas y ópticas de los polímeros conjugados dopados pueden manipularse controlando el tamaño y la movilidad de los contraiones dopantes (Kar, P. 2013). La idea esencial sobre la naturaleza inusual de las especies que llevan cargas, es decir, los estados dopados excitados en los sistemas conjugados, ha sido ampliamente discutida en los últimos veinte años. En este contexto, la comprensión de la interacción del dopante con los sistemas poliméricos conjugados es de primordial importancia desde el punto de vista de la aplicación real.

Se considera al dopante como una sustancia química presente en una cantidad pequeña, que cambia la conductividad eléctrica del polímero conjugado no conductor o de baja conducción a uno conductor o semiconductor. La adición controlada de especies químicas en una cantidad no estequiométrica, generalmente pequeña, resulta en cambios drásticos en las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y estructurales de los polímeros conjugados. La incorporación de éstas se denomina "dopaje". Un polímero conjugado que tiene una conductividad baja en el intervalo de  $10^{-11}$  a  $10^{-7}$   $S \cdot cm^{-1}$  (aislante o semiconductor débil) se convierte en un semiconductor o incluso en un conductor similar a un metal (rango de conductividad de  $10^{-3}$  a  $10^5$   $S \cdot cm^{-1}$ ) debido a este proceso.

---

El término dopaje se emplea de manera diferente a la empleada en los semiconductores inorgánicos tradicionales, aquí este proceso es generalmente debido a la incorporación de agujeros en la banda de valencia o la adición de electrones en la banda de conducción. La red cristalina tridimensional de los semiconductores inorgánicos está ligeramente distorsionada debido al dopaje en el rango de las ppm. Sin embargo, el dopaje en semiconductores poliméricos conjugados difiere de esta definición. Generalmente en el polímero conjugado los contraiones (iones dopantes) se insertan simultáneamente con la reacción de polimerización, en la matriz polimérica conjugada. Así, los polímeros dopados se consideran como sales orgánicas poliméricas. Los agentes oxidantes o reductores, que convierten el polímero en sal polimérica, se conocen como "agentes dopantes" o simplemente "dopantes". Por lo tanto, el proceso de dopaje en polímeros conjugados significa la adición de moléculas donadoras oceptoras de electrones al polímero. Este proceso se puede realizar de diferentes maneras: químicamente en solución o en fase gaseosa, electroquímicamente durante o después de la polimerización, *in-situ*, donde el polímero obtiene los iones dopantes directamente de la solución de polimerización ya sea química o electroquímica (Malinauskas, A. 2001; Waltman, R. J., Bargon, J. 1986), en forma inducida por radiación o foto-dopaje (por ejemplo, rayos  $\gamma$ , haz de electrones, radiación de neutrones, etc.) y por inyección de carga (Angelopoulos, M., et al. 1990; Li, Y. 2015 ).

### **3.2. Electrodo modificado con polímeros conductores**

Durante la última década se han producido considerables avances en el desarrollo de materiales poliméricos que pueden ser utilizados para la obtención de sensores. Entre éstos, en este apartado, se abordarán los electrodos modificados con películas de polímeros conductores. Se ha demostrado que el empleo de recubrimientos poliméricos para producir superficies modificadas conlleva varias ventajas importantes desde el punto de vista del análisis.

---

Quizás, la más significativa sea que estos recubrimientos, en forma de multicapas, proporcionan una zona de reacción tridimensional en la superficie del electrodo, que ocasiona un aumento en el flujo de las reacciones que ocurren en dicha superficie, lo que a su vez produce un aumento de la sensibilidad (Gooding, J. 2009). Las propiedades electroquímicas de electrodos modificados con polímeros conductores juegan un papel muy importante debido a la variedad de aplicaciones que éstos presentan, como por ejemplo en baterías, sensores, sistemas emisores de luz, entre otros (Yanyan Cao. 2008). Numerosas publicaciones demuestran que la electropolimerización de películas conductoras sobre sustratos metálicos (Gutiérrez Pineda, E., et al. 2015; Layek, R. K., Nandi, A. K. 2013; Wang, J., et al. 2005), constituye una ruta de síntesis simple, limpia y eficiente.

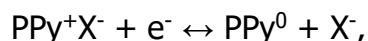
Utilizando métodos electroquímicos se pueden controlar cuidadosamente la velocidad y la extensión del proceso de electropolimerización mediante la aplicación de las condiciones electroquímicas adecuadas. Además, también pueden controlarse las propiedades físicas y químicas del polímero resultante por dichas condiciones electroquímicas durante el proceso de síntesis. En comparación con los electrodos modificados químicamente mediante la formación de monocapas, los electrodos modificados con películas poliméricas ofrecen una mayor estabilidad física y química, una mayor densidad de centros activos, y una respuesta electroquímica muy sensible. Estas ventajas están asociadas con la estructura, composición y propiedades de los polímeros.

Durante la electropolimerización, se producen cadenas positivas del polímero respectivo. Con el fin de garantizar la electroneutralidad del sistema, se incorpora al polímero una cantidad estequiométrica de aniones de la solución (dopaje). El proceso de dopaje, como se describió anteriormente, determina muchas de las propiedades de los polímeros conductores.

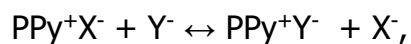
---

El comportamiento de los aniones dopantes en el polímero depende fuertemente de la estructura del polímero formado, del disolvente utilizado y, por supuesto, de las propiedades de los aniones dopantes utilizados. Una de las características más importantes de los dopantes es su movilidad en el polímero (Kar, P. 2013).

En este orden de ideas, entre las principales propiedades de los dopantes que determinan la interacción de éstos con la cadena polimérica, se destacan la carga y el tamaño del anión. En los C.P los aniones están generalmente más o menos solvatados lo que influye adicionalmente en la movilidad de éstos. En la mayoría de los casos, los aniones pequeños con alta simetría ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) son bastante móviles en el polímero y pueden salir de éste durante la reducción electroquímica e insertarse de nuevo si el polímero se oxida. Para el caso del polipirrol (PPy),



donde el  $\text{PPy}^+$  y el  $\text{PPy}^0$  corresponden a los estados oxidado y reducido, respectivamente, y  $\text{X}^-$  representa un anión con una alta movilidad. Este tipo de aniones puede ser reemplazado por otro anión móvil ( $\text{Y}^-$ ) simplemente cambiando el electrolito por otro que contenga el nuevo anión:



Este auto-intercambio de iones puede ocurrir a gran velocidad. La rapidez del proceso de intercambio de iones complica las medidas electroquímicas. Es casi imposible estudiar las propiedades electroquímicas de un electrodo modificado con PPy, dopado con aniones móviles en una solución que contiene otros aniones móviles, ya que incluso durante el muy corto tiempo necesario para la saturación de la solución con un gas inerte y la preparación de la medición, la mayoría de los

---

aniones presentes en el PPy se sustituyen por los aniones de la solución (Porjazoska-Kujundziski, A., et al. 2016).

En el caso de aniones con baja movilidad como el salicilato  $C_5H_7O_3^-$ , o aniones de doble carga relativamente más pequeños como el  $SO_4^{2-}$ , el intercambio iónico entre el polímero y el electrolito se ve obstaculizado (Kuwabata, S., et al. 1987; Mazeikiene, R., Malinauskas, A. 2000; Pron, A., et al. 2002). Los aniones dopantes inorgánicos con alta movilidad generan películas más conductoras que los dopados con aniones orgánicos. A pesar de que los polímeros conjugados dopados con iones inorgánicos tienen mayor conductividad, el uso de polímeros conjugados dopados con aniones orgánicos de gran tamaño es de particular interés para mejorar la capacidad de procesamiento en solución de éstos. Así, el uso de estos dopantes de gran tamaño aumenta la procesabilidad del polímero, pero también disminuye la conductividad del mismo (Kar, P. 2013).

### **3.3. Electropolimerización del polipirrol**

El polipirrol (PPy) es uno de los polímeros conductores p-dopados de más interés, debido a sus características únicas como alta capacitancia, excelente conductividad eléctrica, mecanismo de carga y descarga de alta velocidad, buena estabilidad térmica y química, y bajo costo. Las películas de PPy son conductoras en su estado oxidado y sus propiedades físicas y espectroscópicas dependen fuertemente del método de preparación, es decir, de la naturaleza del disolvente, del anión dopante, del pH de la solución, la concentración de monómero y la rutina de electrodeposición. Esto significa que, por ejemplo, cambiando el electrolito soporte que contiene el anión dopante, la morfología de la película puede modificarse de una estructura compacta a una abierta porosa.

---

Por lo tanto, se han reportado partículas esféricas utilizando tetra-oxalato de potasio (Oukil, D.; et al. 2013), estructuras porosas grandes empleando sulfato de dodecil sulfato (Li, J., Lin, X. Q. 2007), nanocables con perclorato de litio (Li, J.; Lin, X. 2007), o microtubos huecos de sección transversal rectangular con soluciones de salicilato (González, M. B.; et al. 2012).

El PPy es típicamente dopado con aniones monovalentes como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  o aniones divalentes como  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estudios indicaron que el PPy dopado con aniones divalentes da como resultado polímeros altamente entrecruzados (Porjazoska-Kujundziski, A., et al. 2016). Por lo tanto, se puede lograr una alta capacitancia con este tipo de PPy entrecruzado, debido a la alta difusividad iónica y porosidad que se genera en el material activo debido al entrecruzamiento. También se ha informado la síntesis de películas de PPy de gran densidad exhibiendo una alta capacidad por unidad de volumen de aproximadamente  $400\text{-}500 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Li, X., Zhitomirsky, I. 2012). Sin embargo, se comprobó que en películas de gran espesor se limita el acceso del ion dopante a los sitios interiores del esqueleto del polímero, por lo que la capacitancia por gramo se reduce significativamente para películas más gruesas depositadas sobre electrodos metálicos.

Se han propuesto varios mecanismos para la electropolimerización del pirrol (Py). El mecanismo descrito aquí es un resumen de lo propuesto por Sadki et al. 2000. que se basa en la versión originalmente propuesta por Diaz et al., 1988. El mecanismo propuesto se muestra en la **Figura 3-1**. El paso inicial es la oxidación del Py para formar un radical catión. En la polimerización química, el radical catión formado a partir de la oxidación del monómero ataca a otra molécula monomérica generando un radical catión dimérico. Sin embargo, la polimerización electroquímica difiere de ésta, ya que la concentración de radicales cationes en la capa de difusión es mucho mayor que la concentración de monómeros neutros.

---

La transferencia de electrones es más rápida que la difusión del pirrol desde el seno de la solución a la superficie del electrodo, por ende, la concentración de los radicales catiónicos aumenta. La polimerización ocurre a través de un acoplamiento radical-radical que da como resultado una dicatión radical, como se muestra en la **Figura 3-1**.

Estos cationes de radicales monoméricos pueden experimentar diferentes reacciones dependiendo de su reactividad. Los cationes más estables difunden en solución lejos de la superficie del electrodo como un producto soluble. Los cationes muy reactivos pueden reaccionar aleatoriamente con nucleófilos en la proximidad del electrodo y difundir en solución como producto soluble. La reactividad de los radicales cationes hace que estos experimenten una reacción de dimerización. La estructura de resonancia con el radical en la posición 2 es la más estable (ya que tiene una mayor densidad de electrones no desapareados). El acoplamiento entre dos radicales produce un catión di-hidromérico el cual sufre una desprotonación para dar un producto dimérico neutro. La polimerización sigue con la oxidación del dímero a un catión radical dimérico. Dado que el electrón desapareado está ahora deslocalizado sobre los dos anillos, el potencial de oxidación es menor que para el monómero, por lo tanto, el dímero tiene mayor tendencia a oxidarse, y otra consecuencia de esta estabilización es que el radical catión dimérico se vuelve menos reactivo que el monómero. Predomina entonces la forma de resonancia en la posición 5-5', donde el catión de radical dimérico en la posición 5 reacciona con el radical catión en la posición 2 para formar un catión trimérico que se desprotona lo que conlleva a la formación de un trímero neutro. Se produce un trímero neutro a partir de la electro-oxidación de un radical catiónico trimérico, que tiene varias formas de resonancia (no mostradas aquí).

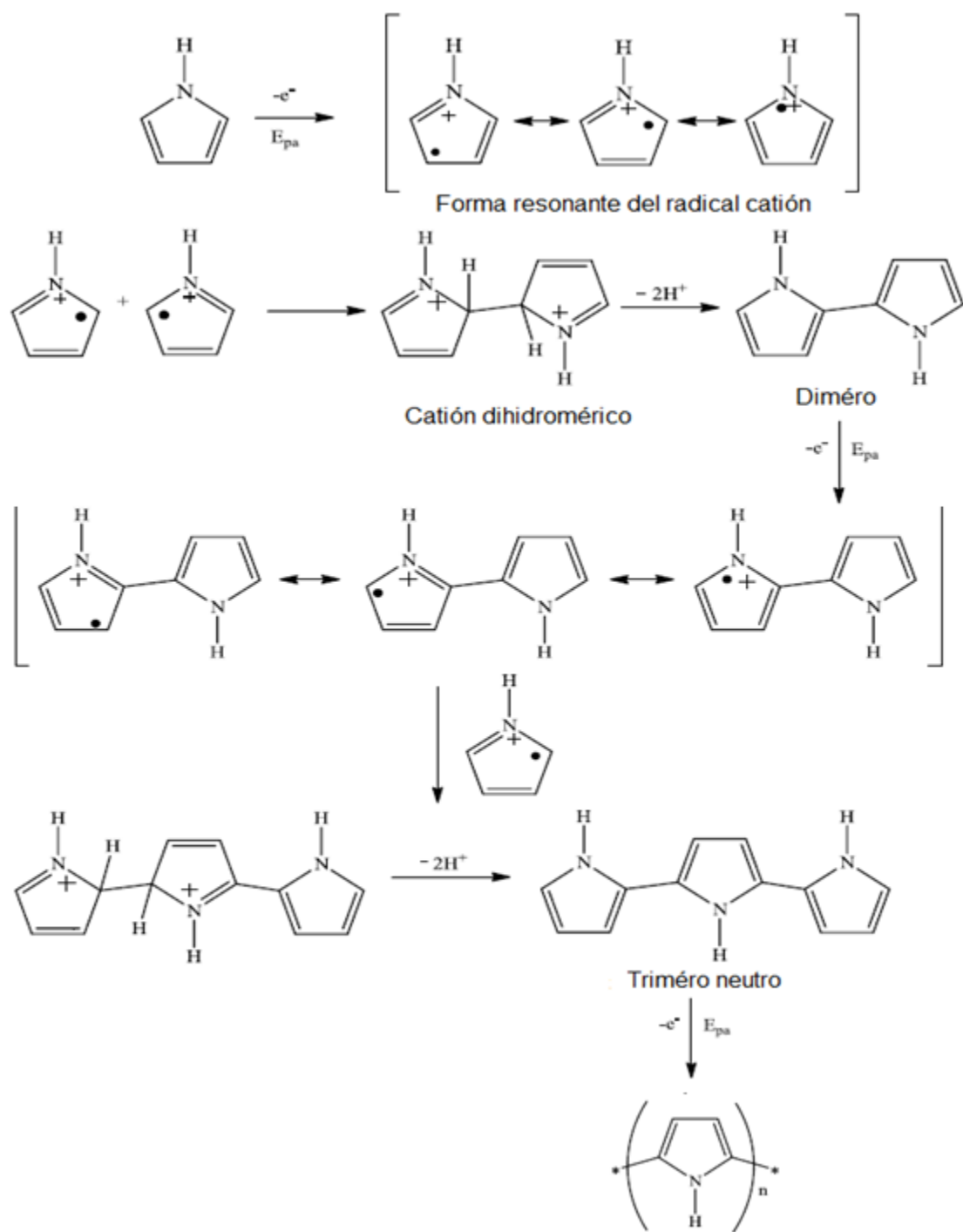


---

Las posiciones 5-5'- $\alpha$  del trímero y las posiciones 3-3'- $\beta$  pueden experimentar reacciones de acoplamiento con los otros oligómeros. El acoplamiento  $\alpha$  prevalecerá hasta que las cadenas de los oligómeros aumenten junto con la deslocalización de electrones no emparejados, dando como resultado una mayor probabilidad de que se formen enlaces- $\beta$ .

La propagación continúa con la misma secuencia de oxidación, acoplamiento y desprotonación hasta que se obtiene el producto polimérico final, que es una forma oxidada de PPy con una carga positiva cada tres a cuatro unidades de Py que son compensadas por aniones dopantes. Se considera que este mecanismo representa la electropolimerización de Py.

La espectroscopía de resonancia de spin de electrones (EPR) no identificó el radical Py cuando se investigó por medio de técnicas de captura de spin; lo que soporta la dimerización vía acoplamiento de radical catión. La pérdida de un protón en la posición  $\alpha$  indica que el mecanismo propuesto concuerda con la disminución de pH en la solución durante la polimerización.



**Figura 3-1.** Polimerización electroquímica del polipirrol

---

## 3.4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 3.4.1. Reactivos

El monómero pirrol (Sigma-Aldrich) fue destilado a presión reducida con el fin de eliminar cualquier tipo de impureza presente, manteniéndose bajo atmósfera inerte y en refrigeración hasta antes de su utilización. Se emplearon  $\text{KClO}_4$  y  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$  (Fluka, p.a) como electrolitos soporte y agentes dopantes. Todas las soluciones fueron preparadas con agua Milli-Q como solvente.

### 3.4.2. Preparación de electrodos

Se utilizaron como electrodos de trabajo sustratos de acero inoxidable (SS) AISI 304 (UNS S30400) con una composición p/p: 0.070% C, 1.61% Mn, 0.43% Si, 0.022% P, 0.005% S, 8.33% Ni, 17.94% Cr, 0.03% V, 0.04% Nb, 0.34% Mo, 0.22% Co, 0.20% Cu, y 0.001% Ti y Fe para balancear. Los electrodos de SS ( $0.45 \text{ cm}^2$ ) fueron pulidos mecánicamente con papel de lija (tamaño de grano 1000), posteriormente se sumergieron en una solución 1:1 v/v de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  durante 15 s, seguidamente se lavaron y sonicaron durante 15 min en agua Milli-Q con el fin de obtener superficies de partida limpias y lisas. Para el depósito del PPy sobre los sustratos de SS se utilizó una celda de tres electrodos convencional. La electropolimerización fue llevada a cabo a potencial constante ( $E = +0.8\text{V vs. SCE}$ ) durante 1 min a 5 min en soluciones acuosas de pirrol 0.25 M +  $\text{KClO}_4$  0.1 M o pirrol 0.25 M +  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$  0.5 M. (los experimentos se realizaron por triplicado y se muestran los resultados concluyentes)

---

### 3.4.3. Instrumentos y técnicas experimentales

Los experimentos cronoamperométricos y voltamperométricos fueron llevados a cabo utilizando un potenciostato Voltalab 10 (Radiometer Analytical). Mediante un equipamiento de trabajo electroquímico Zahner IM6e se realizaron las medidas correspondientes a la espectroscopía de impedancia electroquímica, en un rango de frecuencias ( $f$ ) comprendido entre  $10^{-3} \leq f \leq 10^5$  Hz y con una perturbación AC de amplitud 0.01 V; todos los experimentos electroquímicos fueron realizados a temperatura ambiente en atmósfera de  $N_2$ . Todos los potenciales en este apartado están referidos al electrodo de calomel saturado (SCE).

La caracterización morfológica de las películas de PPy electrodepositadas sobre sustratos de SS se realizó mediante un MEB, equipado con un sistema de análisis químico EDX. Se utilizó un microscopio FEI Quanta 200 ESEM, con voltaje de aceleración de 12–15 kV, detector Everhardt- Thornley y un sistema EDX Oxford Inca 300. También se examinaron las películas poliméricas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA), en modo *tapping* debido a la altura de las muestras; con un microscopio Veeco Multimode AFM conectado a un controlador Nanoscope V. Para el procesamiento de las imágenes SEM se utilizó el software de libre acceso ImageJ y para las imágenes de AFM, el software Gwyddion también de libre acceso desde su web.

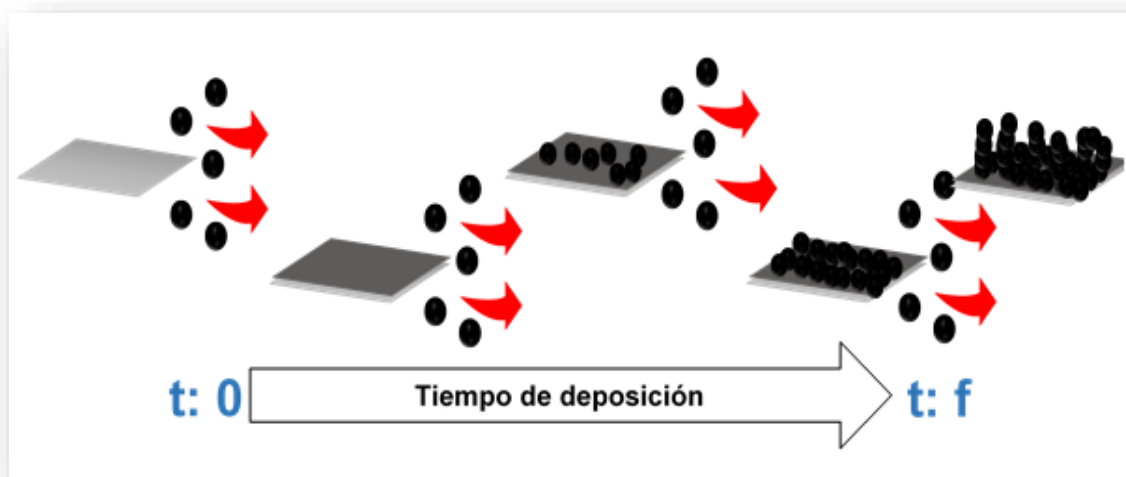
Las características espectroscópicas de las películas se evaluaron de mediante espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Los espectros Raman fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Renishaw 2000 equipado con tres láseres de 532, 633 y 785 nm, una cámara CCD, fuente de calibración interna y un porta muestras motorizado controlado por el software Wire 2.0.4

---

Los experimentos XPS se realizaron en un espectrómetro SPECS Sage HR 100 con una fuente de rayos X no monocromática (línea Magnesio K $\alpha$  de 1253,6 eV de energía y una potencia aplicada de 250 W y calibrada utilizando la línea de Ag 3d $_{5/2}$  con un ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de 1,1 eV. Todas las mediciones se realizaron en una cámara de ultra alto vacío (UHV) a una presión inferior a 5x10 $^{-8}$  mbar. Para el ajuste de los datos se utilizaron funciones gaussianas-Lorentzianas (después de una corrección de línea base Shirley) donde los FWHM de todos los picos se mantuvieron restringidos mientras que la posición de pico y el área se mantuvieron libres.

### 3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

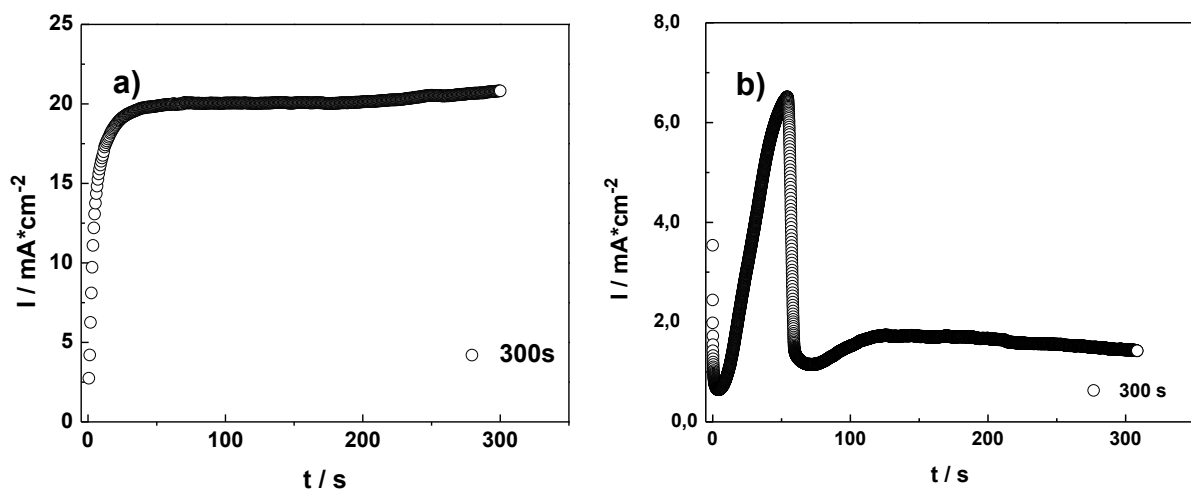
#### 3.5.1. Electropolimerización de películas de PPy dopadas con KClO $_4$ y C $_7$ H $_5$ NaO $_3$ soportadas sobre SS AISI 304



**Figura 3-2.** Esquema ilustrativo de la variación en la morfología de las películas de PPy en función del tiempo de polimerización.

Como se discutió anteriormente, el electrolito soporte empleado en la electrogeneración de películas conductoras sobre sustratos metálicos, ejerce una gran influencia en la morfología y propiedades finales de los polímeros conductores. En esta tesis se han utilizado  $\text{KClO}_4$  y  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$  como agentes de dopaje, en la electropolimerización de pirrol sobre sustratos de SS. En cada caso las películas fueron generadas polarizando el electrodo de trabajo (SS) a un potencial constante de  $+0.8\text{V vs. SCE}$  por periodos de tiempo definidos.

Una de las mayores ventajas del método electroquímico en comparación con el método químico en la obtención de películas conductoras, es la posibilidad de obtener las películas adheridas al sustrato metálico que se va a utilizar en una aplicación posterior, de la misma manera, controlando el tiempo del proceso de electrodeposición se puede ejercer un control fino sobre la morfología y espesor de las películas obtenidas (Sarac, A. S. 2004), como se indica en la **Figura 3-2**.



**Figura 3-3.** Cronoamperogramas típicos obtenidos en la electropolimerización de pirrol sobre sustratos de SS. **a)** Polimerización de PPy utilizando  $\text{ClO}_4^-$  como agente dopante, **b)** Polimerización de PPy utilizando  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$  como agente dopante (Ambos experimentos a  $+0.8\text{V vs SCE}$ , tiempo de depósito de 60 a 300 s)

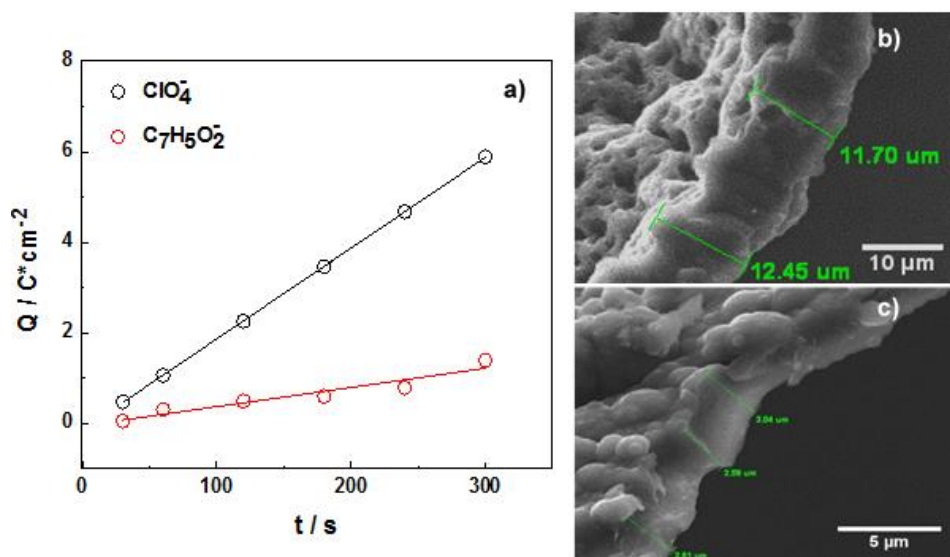
---

A tiempos cortos ( $\sim 15$  s) la electropolimerización genera películas muy delgadas, alrededor de los nanómetros (nm) de espesor, las cuales copian la morfología del sustrato utilizado, y a tiempos largos ( $\sim 300$  s) se obtienen estructuras muy diversas. Dependiendo del tipo de electrolito soporte utilizado, también depósitos de espesores que van desde unos cuantos micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) hasta cientos de micrómetros pueden ser obtenidos. Por ende; como se ha venido discutiendo en esta tesis, el tipo de electrolito soporte, el tiempo de depósito y el programa eléctrico utilizado para el depósito de películas conductoras, juegan un papel muy importante en las propiedades finales y en la posterior aplicación que éstas puedan presentar.

El depósito de películas de PPy sobre sustratos de SS, como se comentó en el **inciso 3.4.2**, se realizó a potencial constante, a diferentes tiempos de polimerización y empleando dos aniones dopantes diferentes. La **Figura 3-3 (a y b)** muestra la curva corriente en función del tiempo  $I$  vs.  $t$  para estos procesos. De la comparación de estas se aprecia, que la velocidad de crecimiento de las películas está fuertemente influenciada por el anión dopante utilizado. En el caso del  $\text{ClO}_4^-$  (**Figura 3-3a**), se observa un rápido aumento de la corriente a tiempos muy cortos, lo que sugiere un rápido crecimiento de la película sobre el sustrato. En cambio, con las películas generadas en presencia de  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  (**Figura 3-3b**) a tiempos cortos se observa una rápida caída de la corriente, seguida por un aumento de la corriente anódica; este fenómeno, conocido como tiempo de inducción, el cual se debe a la nucleación y posterior crecimiento del polímero (Páramo-García, U., et al. 2011). Luego la corriente decae nuevamente indicando que hay un proceso que limita la tasa de crecimiento. Este crecimiento implica la formación de radicales cationes mediante oxidación y reacción con monómeros de Py, seguido por la oxidación rápida y la pérdida de dos protones para recuperar una cadena de PPy más larga.

Así, la población de polarones permanece baja durante el crecimiento de PPy y se obtiene una baja conductividad (Scharifker, B., Fermin, D. 1994; Otero, T., et al. 1996), el caso contrario ocurre con las películas generadas en presencia de  $\text{ClO}_4^-$  en las que hay un crecimiento continuo hasta alcanzar un corriente límite generándose especies polarónicas y bipolarónicas a lo largo de toda la cadena.

La influencia entonces del anión es evidente en la velocidad de crecimiento de las películas de PPy. Kar, P. 2013 discutió la influencia de aniones inorgánicos pequeños como  $\text{ClO}_4^-$  en la conductividad de los polímeros conductores y cómo ésta se ve disminuida con la presencia de aniones orgánicos grandes como el  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ . Dependiendo de la posterior aplicación que estos depósitos vayan a tener, es posible manipular el espesor de la película dopando estas con  $\text{ClO}_4^-$  o con  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  ya que exhiben un requerimiento mayor y menor de carga respectivamente, lo cual sugiere que es posible obtener películas muy gruesas o muy delgadas tan solo cambiando el medio electrolítico.



**Figura 3-4. a)** Carga de electropolimerización de PPy a diferentes tiempos; **b)** y **c)** micrografías MEB espesores de películas de PPy/ $\text{ClO}_4^-$  y PPy/ $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3^-$  respectivamente, electrodepositadas por 300s.



---

El área bajo la curva  $I$  vs.  $t$  de las **Figuras 3-3 (a y b)**, para la electropolimerización de PPy representa la carga requerida para generar depósitos de diferentes espesores, esto aceptando el criterio de que una carga de  $1.00 \text{ C/cm}^2$  produce una película de  $2.5 \mu\text{m}$  de espesor o que una carga de  $410 \text{ mC/cm}^2$  genera un espesor de  $1 \mu\text{m}$  (Diaz, A., et al. 1981; Wang, Y, Rajeshwar, K. 1997; Raudsepp, T., et al. 2008).

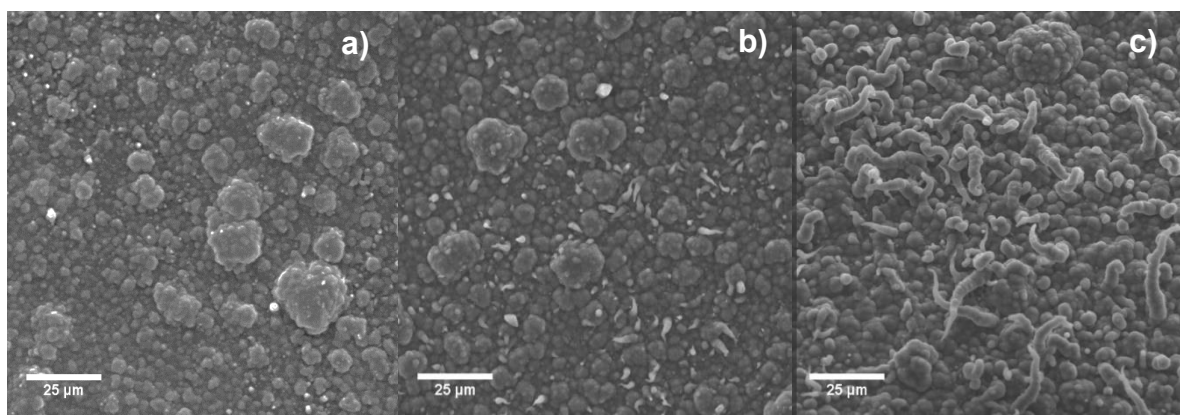
Las **Figuras 3-4b** y **3-4c**, corresponden a espesores reales de depósitos de PPy dopados con  $\text{ClO}_4^-$  y con  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  respectivamente, electrogenerados por 300 s. La carga de depósito de PPy/ $\text{ClO}_4^-$  fue  $5.8 \text{ C/cm}^2$  la cual, aceptando el anterior criterio, generaría un espesor de aproximadamente  $14.5 \mu\text{m}$ , un valor muy cercano al obtenido realmente mediante MEB el cual fue de  $12.45 \mu\text{m}$  (**Figura 3-4b**). Por otra parte, para las películas PPy/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  la carga fue de  $1.1 \text{ C/cm}^2$  que produciría una película de  $2.75 \mu\text{m}$ , este valor difiere en  $0.06 \mu\text{m}$  con respecto al observado mediante MEB (**Figura 3-4c**), que fue de  $2.81 \mu\text{m}$ . De acuerdo a estos resultados, y según el criterio utilizado, existe una clara influencia del agente dopante en el espesor de los depósitos generados. Tamm, J., et al. 2002; Páramo-García, U., et al. 2011; Kar, P. 2013, discuten y demuestran la influencia del tamaño del anión dopante en el espesor final de las películas, y coinciden en que cuanto mayor sea el tamaño del anión dopante, menor será el espesor de la película formada. Tamm, J., et al. 2002; Patois, T., et al. 2011, mencionan que el tamaño del catión de la sal electrolítica dopante influye en el espesor de las películas, y aquí la tendencia es, a mayor tamaño de catión, menor espesor de las películas. También se puede observar que los agentes dopantes juegan un papel clave en el proceso de polimerización, produciendo diferentes tiempos de inducción, diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento; por lo tanto, la velocidad de polimerización varía con cada agente dopante.

---

El rendimiento electroquímico del proceso de polimerización, estimado a partir de la carga eléctrica consumida durante la polimerización (integración del área bajo la curva  $I$  vs.  $t$ ), depende fuertemente del electrolito utilizado como agente dopante.

### 3.5.2. Caracterización morfológica de películas PPy/ $\text{ClO}_4$ y PPy/ $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$

#### - Estudio mediante MEB



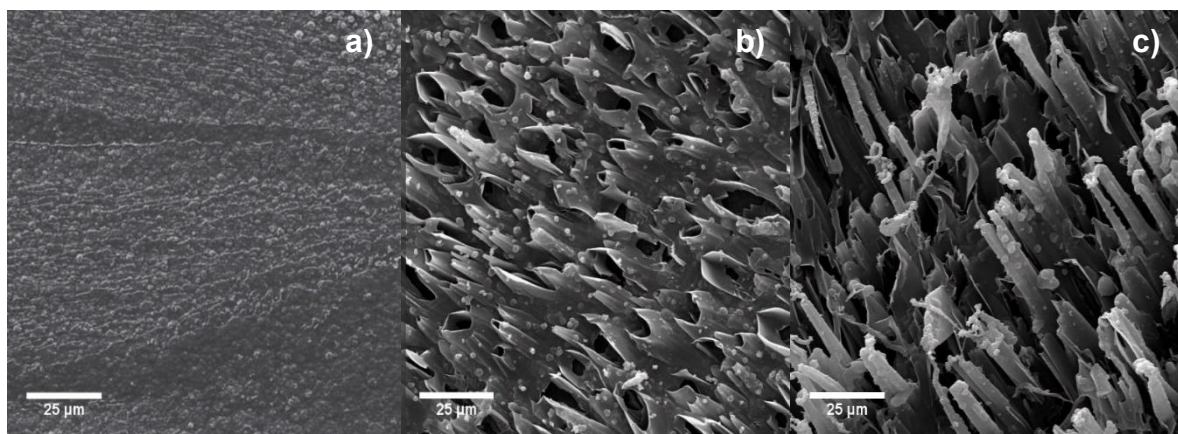
**Figura 3-5.** Micrografías MEB de PPy/ $\text{ClO}_4$  **a)** 60 s, **b)** 180 s y **c)** 300 s de polimerización.

La evolución de la morfología de los depósitos de PPy sobre sustratos de SS fue seguida mediante MEB. Las **Figuras 3-5** y **3-6**, muestran como a diferentes tiempos de polimerización la morfología de las películas cambia drásticamente. A cortos tiempos de polimerización se presentan estructuras típicas de depósitos de PPy (**Figuras 3-5a**, **3-6a**), de forma globular tipo coliflor (Bonastre, J., et al. 2014; Çirmi, D., et al. 2015), las cuales aparecen cubriendo todo el sustrato. Cuando el electrolito soporte empleado fue  $\text{ClO}_4^-$  estas formas globulares presentaron mayor tamaño que las obtenidas con  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  lo cual, pueda deberse, como se discutió anteriormente, a que la velocidad del proceso de electropolimerización es mayor cuando se utiliza el anión  $\text{ClO}_4^-$  como agente dopante.

---

Con el aumento en el tiempo de electropolimerización curiosas estructuras se revelan, para las películas PPy/CIO<sub>4</sub> las formas globulares siguen creciendo sobre sí, generando estructuras tipo coliflor cada vez más grandes, compactas y con la aparición de arquitecturas tipo "gusano" (**Figura 3-5b**), que continúan creciendo formando una película muy densa y compacta sobre la cual se observan dichas estructuras cubriendo toda la superficie del electrodo (**Figura 3-5c**) para un tiempo de 300 s. Este tipo de estructuras son inusuales, sin embargo, se han reportado casos en los cuales se han observado morfologías similares a ésta (Licona-Sanchez, T. D. J., et al. 2010; Anicai, L., et al. 2013)

A partir de los 180 s de polimerización utilizando C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> como agente dopante, aparecen sobre toda la superficie del electrodo arquitecturas en forma de micro tubos huecos, todos presentando una misma orientación y sección transversal rectangular, estructuras muy similares a las reportadas por González, M. B., & Saidman, S. B. 2011.



**Figura 3-6.** Micrografías MEB de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> **a)** 60 s, **b)** 180 s y **c)** 300 s de polimerización.

---

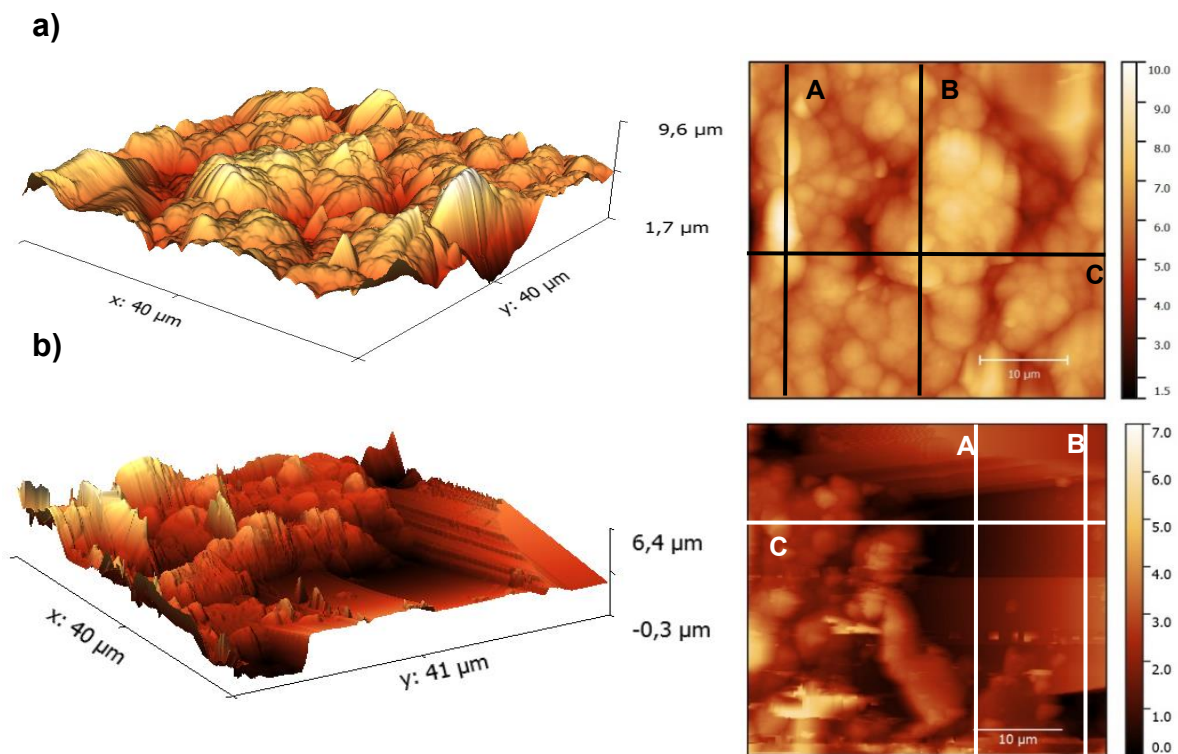
Este tipo de morfología se presenta debido a la cristalización del ácido salicílico, que ocurre cuando el pH de la solución de polimerización empieza a disminuir, debido a la liberación de protones provenientes de la oxidación del monómero en la superficie del electrodo. Esta cristalización en la superficie del electrodo permite que el polímero crezca cubriendo la superficie del cristal (González, M. B., et al. 2012). Como se observa en la **Figura 3-6b** (los cristales fueron removidos con etanol), en este caso al aumentar el tiempo de polimerización se siguen presentando los microtubos, pero esta vez el polímero cubre toda la superficie del cristal perdiendo así su estructura hueca y su sección transversal se hace más chica **Figura 3-6c**; también se observa que el crecimiento del polímero sobre la superficie del cristal se da de manera globular que es la forma típica de crecimiento de este polímero **Figura 3-6a**. Claramente se puede observar aquí la fuerte influencia que tiene el agente dopante en la morfología de las películas electro-generadas y como se discutirá más adelante el efecto que tienen estos agentes de dopaje en las propiedades eléctricas y estructurales de los depósitos.

### - **Imágenes de MFA**

Las figuras que se muestran a continuación representan las micrográficas de microscopía de fuerza atómica de sustratos de SS modificados por electropolimerización con películas de PPy. Las **Figuras 3-7a** y **3-7b** muestran la imagen 3D Y la vista superior de un área de  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  de películas de PPy/ $\text{ClO}_4$  y PPy/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$  respectivamente.

La presencia de dominios globulares es claramente observable cuando se utiliza  $\text{ClO}_4^-$  (**Figura 3-7a**) como agente dopante y estructuras columnares cuando las películas se generan en presencia de  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  (**Figura 3-7b**).

Esta última concuerda con lo reportado en la literatura para películas generadas en soluciones de  $C_7H_5NaO_3$ , las cuales presentan la formación de microtubos de PPy en la película, después de la inmersión de éstas en etanol (González, M. B., et al. 2012).

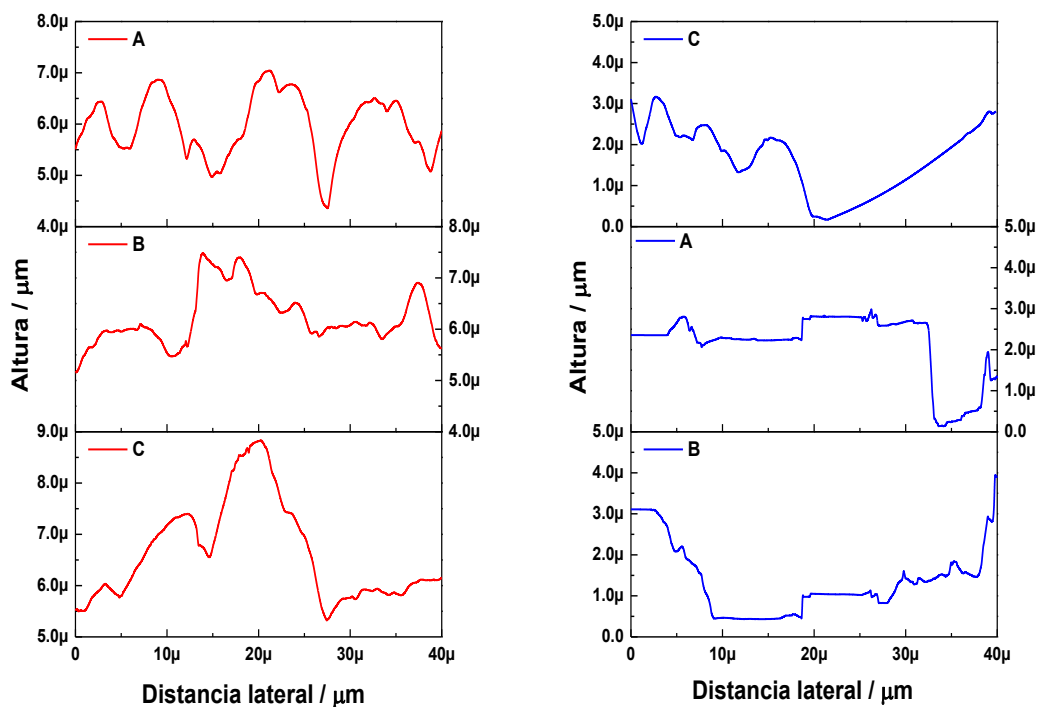


**Figura 3-7.** Micrografías MFA **a)** PPy/ $ClO_4$  y **b)** PPy/ $C_7H_5O_3$  electrogeneradas sobre SS por 300 s.

En la **Figura 3-8** se ilustran varios perfiles de sección transversal correspondientes a las líneas A, B y C en las imágenes topográficas de las **Figuras 3-7a** y **3-7b**. Se evidencia que tanto el RMS y la rugosidad promedio ( $R_q$ ) de las películas se incrementa cuando el dopante pasa de  $KClO_4$  a  $C_7H_5NaO_3$ . Por ende, en el primer caso, debido a la formación de grandes dominios globulares, se obtienen un RMS de 920.6 nm y un  $R_q$  de 701.26 nm, mientras que, en el segundo caso, cuando las estructuras columnares están presentes, el RMS se incrementa a 956.13 nm al igual que el  $R_q$  cuyo valor es de 756.42 nm.

Los análisis de AFM permiten confirmar que el dopante involucrado en la electrosíntesis de PPy determina las características topográficas de las películas depositadas. El análisis cuantitativo de la rugosidad superficial RMS y  $R_q$  de las películas aquí estudiadas establece diferencias definitivas entre las diversas condiciones de síntesis.

Los resultados obtenidos aquí concuerdan con lo reportado en la literatura (Paramo-García, U., et al. 2013), como es el caso de las películas sintetizadas en presencia de perclorato las cuales producen estructuras globulares compactas de tamaños relativamente homogéneos. Kaynak, A. 1997 encontró que la concentración y el tiempo de polimerización cambian la rugosidad de las películas de PPy sintetizadas sobre acero inoxidable. Si la concentración del dopante cambia de 0,025 a 0,300 M durante una síntesis de 30 minutos, el RMS aumenta de 70 a 350 nm. Además, para tiempos de síntesis mayores, la rugosidad también aumenta.



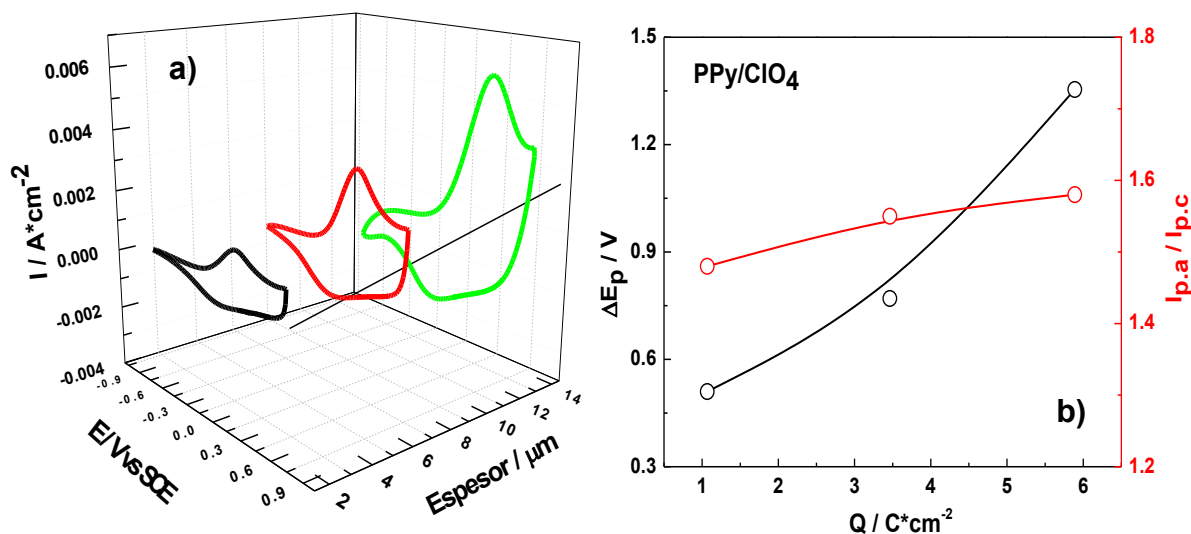
**Figura 3-8.** Perfiles de secciones transversales de películas de PPy/ $\text{ClO}_4$  (línea roja) y PPy/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$  (línea azul) electro-sintetizadas sobre SS por 300 s.

### 3.5.3. Caracterización electroquímica de electrodos de SS modificados con PPy

Se estudió el comportamiento electroquímico de las películas de PPy electrogeneradas a +0,8 V vs. SCE, a diferentes tiempos de polimerización, sobre sustratos SS mediante experimentos de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Además de esto, se investigó mediante EIS el comportamiento de dichas películas en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo +/- 0.2V con respecto al potencial de circuito abierto.

#### - Voltamperometría cíclica

Las **Figuras 3-9a** y **3-10a** muestran la respuesta típica de electrodos de PPy dopados con diferentes aniones, a diferentes tiempos de polimerización. El espesor de las películas está representado en términos de la carga consumida durante la electropolimerización, como indican las figuras en el eje Z.



**Figura 3-9. a)** Respuesta voltamperométrica a  $0.005 V \cdot s^{-1}$  de  $PPy/ClO_4$  (60, 180 y 300 s) en  $KClO_4$  0.1 M, **b)**  $\Delta E_p$  y  $I_{p,a}/I_{p,c}$  en relación con el espesor de las películas.

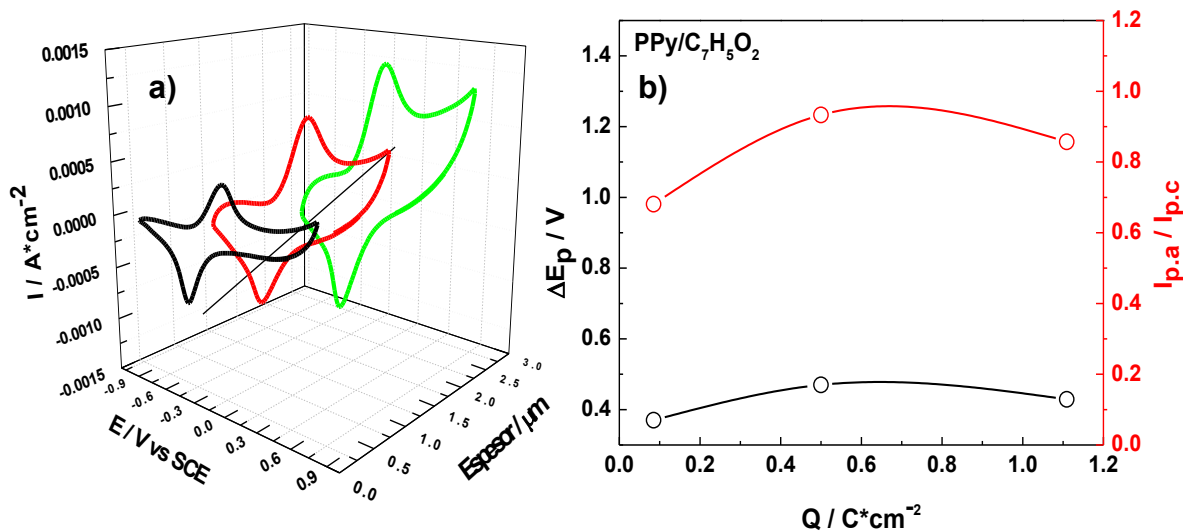
---

Se evaluó la respuesta voltamperométrica entre -1.0 y 1.0 V cuando se usó  $\text{ClO}_4^-$  como agente dopante, y entre -1.0 y 0.6 V en presencia de  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ . En solución de  $\text{KClO}_4$ , en el voltamperograma de la **Figura 3-9a** en el trazado en negro (60 s de polimerización), se observan un pico de corriente anódica aproximadamente a 0.0075 V, y un pico de corriente catódica aproximadamente a -0.190 V. A medida que el espesor de la película aumenta, el potencial de pico de oxidación se mueve hacia potenciales más positivos. Se observa el mismo comportamiento para el pico de corriente catódico el cual se desplaza hacia potenciales más negativos.

Se verifica una tendencia similar cuando los experimentos voltamperométricos son llevados a cabo utilizando como electrolito soporte  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ . Se observa en el voltamperograma de la **Figura 3-10a**, para el trazo en negro (60 s de polimerización) un pico de corriente anódica aproximadamente a -0.11 V y un pico de corriente catódica aproximadamente a -0.49 V, los cuales presentan un comportamiento similar al mencionado anteriormente, cuando el espesor de la película aumenta con el tiempo de polimerización. Estos resultados pueden ser fácilmente explicados, si se toma en cuenta la disminución en la velocidad de difusión de los dopantes cuando el espesor de la película aumenta. Los gráficos de las **Figuras 3-9b** y **3-10b** permiten visualizar de mejor manera estos hechos experimentales. El valor de  $\Delta E_p$  refleja la reversibilidad de la reacción de dopaje aniónico. Por ende, comparando este parámetro en función de la carga (Q) para las distintas películas (**Figuras 3-9b** y **3-10b**), se observa en películas de  $\text{PPy}/\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  que el valor de  $\Delta E_p$  es similar independientemente de la carga de polimerización.

Sin embargo, las películas de  $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$  presentan una variación considerable de este valor ( $\Delta E_p$ ), en referencia al aumento del espesor de estas. Éste podría deberse a la limitación de la difusión del anión dopante en la película, cuando el espesor aumenta.





**Figura 3-10. a)** Respuesta voltamperométrica a  $0.005 V \cdot s^{-1}$  de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (60, 180 y 300 s) en NaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> 0.5 M, **b)**  $\Delta E_p$  y  $I_{p.a} / I_{p.c}$  en relación con el espesor de las películas.

La relación de picos  $I_{pa}/I_{pc}$  demuestra que las películas en presencia de  $ClO_4^-$  presentan un comportamiento más irreversible, comparadas con las preparadas en  $C_7H_5O_3^-$ ; esta irreversibilidad aumenta con el espesor de los depósitos en películas de PPy/ $ClO_4^-$  y no presenta un cambio significativamente alto en películas PPy/ $C_7H_5O_3^-$ . Este comportamiento, podría relacionarse con las estructuras de los depósitos, obtenidas a diferentes tiempos de electropolimerización. Se obtienen estructuras de gran espesor a tiempos altos de electropolimerización en  $ClO_4^-$  (**Figura 3-4a**) en las cuales es más lento el proceso de dopaje, debido a que los iones dopantes tienen limitado el acceso a toda la película, actuando solo la superficie de esta. El caso contrario ocurre con las películas obtenidas en  $C_7H_5O_3^-$ , donde si bien hay un aumento de la masa polimérica, ésta crece en área mas no en espesor (tubos huecos de sección transversal) lo que hace que el acceso del anión dopante a toda la estructura sea más fácil (Paramo-García, U., et al. 2013; Paramo-García, U., et al. 2011).

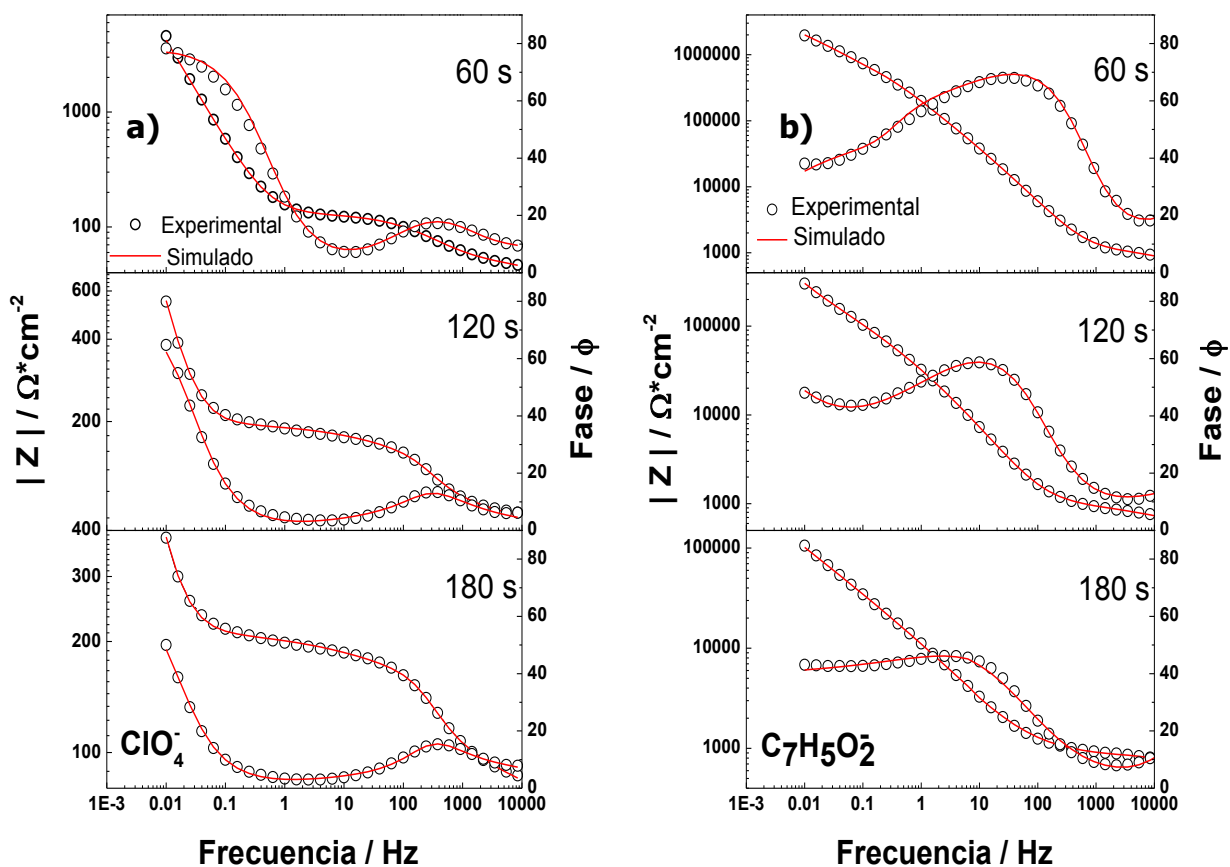
---

Adicionalmente, para las películas dopadas con perclorato, se observa una gran contribución capacitiva en toda la ventana de potencial del ciclo voltamperométrico.

### - **Espectroscopía de impedancia electroquímica**

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una poderosa técnica para examinar superficies de electrodo modificadas. Ésta ha sido ampliamente utilizada para la caracterización cuantitativa y cualitativa de procesos electroquímicos en polímeros conductores depositados sobre superficies de electrodo (Hallik, A.; et al. 2006; Karyakin, A. 2010; Li, X.; Li, J.; et al. 2011; Zhitomirsky, I. 2012). Por ende, se caracterizaron sustratos de SS modificados con PPy, realizando medidas de impedancia electroquímica a potencial de circuito abierto (Open circuit potential, OCP), para diferentes cargas de PPy (dopado con los aniones propuestos en esta tesis). También, se examinó el comportamiento de las películas en una ventana de potencial de +/-0.2V con respecto al OCP.

La respuesta de los electrodos modificados con películas de polímeros conductores está bien establecida, y presenta a altas frecuencias un comportamiento tipo Randles, a medianas frecuencias aparece una respuesta tipo Warburg y, a bajas frecuencias, un comportamiento puramente capacitivo debido a la capacitancia de la matriz polimérica. En los experimentos presentados en este trabajo se encuentran desviaciones típicas de este tipo de respuesta. Una de las razones que puede ser tomada en cuenta es la heterogeneidad de la película polimérica. Cuando estas películas presentan regiones finas y gruesas, no es notable la presencia de un comportamiento Warburg. Además, puede observarse la presencia de pendientes finitas a bajas frecuencias en los diagramas de impedancia compleja considerando la distribución de espesores. Por lo tanto, los diagramas de Bode obtenidos en solución de  $\text{KClO}_4$  muestran una sola constante de tiempo ( $\tau$ ) a frecuencias mayores de 0.6 Hz como respuesta a la transferencia de carga en la matriz del PPy.



**Figura 3-11.** Gráfico de Bode a OCP para películas de PPy, polimerizadas en diferentes electrolitos en relación con su espesor. **a)** PPy/ $\text{ClO}_4^-$  y **b)** PPy/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$

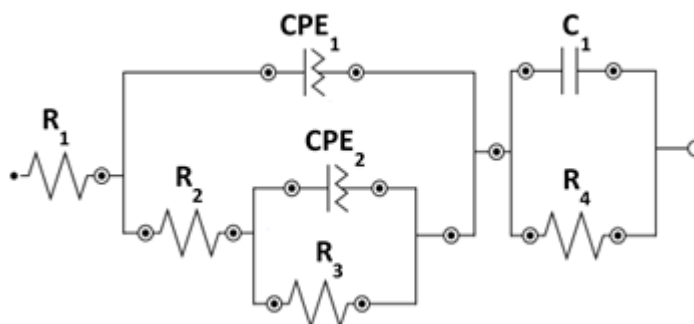
Este semicírculo (en un diagrama de Nyquist) es seguido por una respuesta casi puramente capacitiva a bajas frecuencias, particularmente cuando las medidas fueron realizadas a OCP, como se evidencia en **las Figuras 3-11a y 3-11b**. Además, cuando el potencial del electrodo se aleja del OCP, se evidencia un aumento en la resistencia a la transferencia de carga del proceso redox del polímero, particularmente a potenciales más negativos que el OCP (**Figura 3-13a**), como es de esperar para películas poliméricas en las cuales la conductividad disminuye cuando se empiezan a reducir (Liu, Y. C. 2004). El efecto del espesor ( $L$ ) en la respuesta de impedancia a bajas frecuencias se observa en la disminución del ángulo de la inclinación con respecto al comportamiento lineal comparado con una línea vertical, es decir se desvía del ángulo de  $90^\circ$ .

---

El decaimiento en la inclinación del ángulo es inversamente proporcional al incremento de L. El factor de propagación mide la heterogeneidad de la película debido a las variaciones morfológicas de una parte a otra (Lyons, M. 1994). Por otra parte, los gráficos de Bode para las películas dopadas con  $C_7H_5O_3^-$  registrados en soluciones de  $C_7H_5NaO_3$  también muestran una única constante de tiempo a altas frecuencias, mientras que el comportamiento capacitivo observado con anterioridad a bajas frecuencias no es observado aquí (**Figura 3-11b**) por lo tanto, el comportamiento dinámico en el rango de frecuencia estudiado es dominado únicamente por el proceso redox.

### - **Determinación de parámetros eléctricos películas de PPy**

Con el objetivo de analizar cuantitativamente el comportamiento de las películas de PPy electrogeneradas, se ajustaron los resultados experimentales mostrados en las **Figuras 3-11 y 3-13**, al circuito equivalente presentado en la **Figura 3.12**, utilizando un método de ajuste no lineal de mínimos cuadrados mediante el software Nova (versión 2.1.0) de la compañía Metrohm Autolab. En el circuito  $R_1$  representa la resistencia del electrolito a frecuencias altas que, en el caso de las películas estudiadas, en diferentes electrolitos no presentó un cambio significativo con el espesor o potencial aplicado. El  $CPE_1$ , elemento de fase constante (*constant phase element*, CPE), representa la capacidad de la doble capa,  $R_2$  hace alusión a la resistencia de transferencia de carga iónica a altas frecuencias entre la interfaz polímero/electrolito.  $R_3$  representa la resistencia a la transferencia electrónica en los procesos redox a bajas frecuencias, y el  $CPE_2$  la pseudocapacitancia farádica del electrodo masivo. Por último, los elementos  $C_1$  y  $R_4$  representan la interfaz PPy/SS a muy bajas frecuencias.



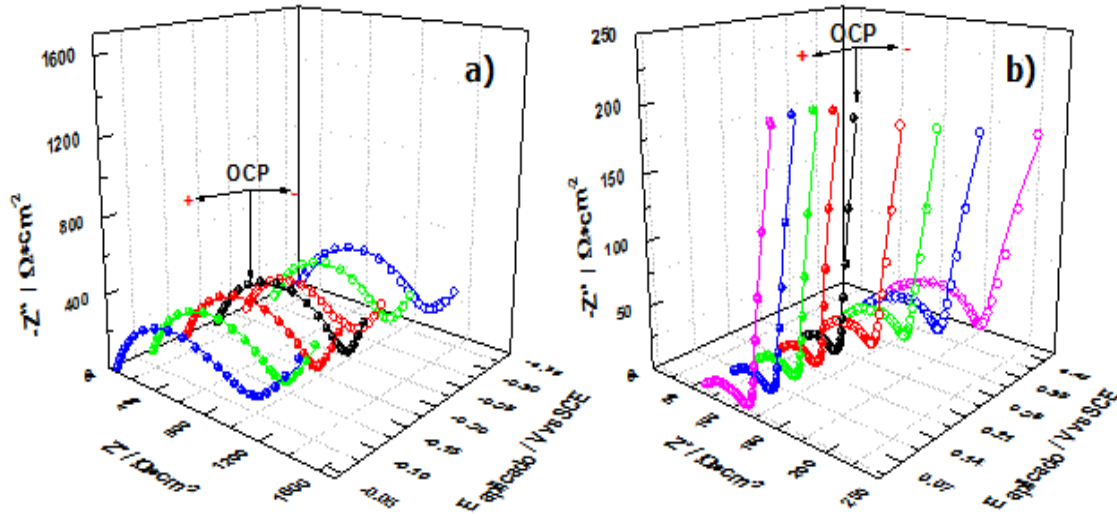
**Figura 3-12.** Circuito equivalente usado en el ajuste de los datos experimentales.

$t_{pol}/s$ *	$R_2 / \Omega \cdot cm^{-2}$		$Y_{(1)} / F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$		$n_1$		$Y_{(2)} / F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$		$n_2$	
	$ClO_4$	$C_7H_5O_3$	$ClO_4$	$C_7H_5O_2$	$ClO_4$	$C_7H_5O_3$	$ClO_4$	$C_7H_5O_3$	$ClO_4$	$C_7H_5O_3$
<b>60</b>	80.5	1030.8	1.66E-04	1.76E-06	0.58	0.64	0.007	2.59E-07	0.89	0.91
<b>180</b>	87.9	677.9	6.13E-04	8.76E-06	0.44	0.67	0.025	2.67E-06	0.95	0.72
<b>300</b>	110.8	490.6	8.21E-04	3.76E-08	0.34	0.68	0.040	2.80E-05	0.93	0.63

\* $t_{pol}/s$  tiempo de polimerización en segundos

**Tabla 3-1.** Datos obtenidos del ajuste en función del tiempo de polimerización de PPy.

En el presente trabajo  $C_1$  y  $R_4$  no tienen un significado físico que sea de interés. En algunos casos se elimina  $R_3$  (cuando ésta presenta valores muy altos) para mejorar el ajuste de los datos experimentales (Hallik, A., et al. 2006). El uso de un CPE en lugar de un C (capacitor) se debe a la heterogeneidad de la superficie examinada (elevada rugosidad o presencia de poros), y es necesario para compensar la heterogeneidad geométrica y energética de las superficies de electrodo.



**Figura 3-4.** Gráfico de Nyquist para películas de PPy sintetizadas en **a)**  $\text{KClO}_4$  y **b)**  $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$  evaluadas a diferentes E.

La impedancia del elemento de fase constante está definida como  $Z_{\text{CPE}} = Y^{-1}(j\omega)^{-n}$ , donde  $n$  presenta valores entre 0 y 1;  $j = \sqrt{-1}$ ;  $\omega = 2\pi f$  la cual representa la frecuencia angular y,  $Y$  es un parámetro independiente de la frecuencia. Para valores de  $n = 1$ , se presenta como un capacitor ideal ( $Y = C$ );  $n = 0.5$  indica una difusión semi-infinita o comportamiento tipo Warburg (Lasia, A., et al. 1999; MacDonald, J.R., Johnson, W.B. 1987), para  $n = 0$  se habla de un comportamiento resistivo. También el CPE describe los tiempos de relajación de los procesos que ocurren en la película polimérica (Hallik, A., et al. 2006).

La **Tabla 3-1** muestra cómo se comportan los parámetros del circuito mostrado en la **Figura 3-12**, con respecto al espesor de las películas aquí referido como el tiempo de polimerización; realizando medidas de EIS a OCP. La resistencia a la transferencia de carga a altas frecuencias  $R_2$ , la cual indica la resistencia cinética a la transferencia de iones en la interface polímero/solución, presenta dependencia con el espesor de las películas, tanto para las dopadas con  $\text{ClO}_4^-$  como para las dopadas con  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ .

En el primero de los casos se observa un aumento en el valor de este parámetro debido al incremento en el espesor, que como se mencionó anteriormente, se puede atribuir a la estructura compacta que se genera. En la cual, no todos los iones pueden viajar a la misma velocidad y participar en el proceso de dopaje de la película. El caso contrario ocurre con las películas dopadas con salicilato, en las que se producen depósitos de menor espesor, pero con estructuras muy abiertas las cuales presentan gran área superficial, por lo cual, el proceso de dopaje se puede ver favorecido.  $R_2$  también fue evaluado manteniendo constante la carga de los depósitos (180 s de polimerización), pero variando el potencial del electrodo con respecto al OCP, como se ilustra en las **Tablas 3-2 y 3-3**.  $R_2$  tiende a aumentar cuando el potencial aplicado se mueve hacia valores negativos, en los cuales la película tiende a perder conductividad haciéndose así más resistiva. Por otra parte,  $R_2$  disminuye o permanece cercano al valor determinado a OCP, cuando se hace más positivo el potencial de electrodo, es decir, cuando la película está siendo oxidada.

<b>KClO<sub>4</sub></b>					
<b>E aplicado / V</b>	<b>R<sub>2</sub> / Ω*cm<sup>-2</sup></b>	<b>Y<sup>(1)</sup> / F cm<sup>-2</sup> s<sup>n-1</sup></b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>Y<sup>(2)</sup> / F cm<sup>-2</sup> s<sup>n-1</sup></b>	<b>n<sub>2</sub></b>
<b>0.03</b>	108.79	2.40E-04	0.675	6.65E-02	0.898
<b>0.08</b>	92.23	2.74E-04	0.612	7.09E-02	0.916
<b>0.13</b>	65.723	2.98E-04	0.646	6.83E-02	0.903
<b>0.18</b>	60.868	8.51E-04	0.431	6.89E-02	0.932
<b>0.23</b>	48.309	4.36E-04	0.493	7.00E-02	0.937
<b>0.28</b>	53.316	1.27E-03	0.345	6.76E-02	0.975
<b>0.33</b>	55.966	1.24E-03	0.353	6.49E-02	0.969
<b>0.38</b>	58.738	1.26E-03	0.352	6.31E-02	0.964
<b>0.43</b>	61.999	1.26E-03	0.352	6.15E-02	0.958

**Tabla 3-2.** Ajuste datos experimentales PPy/ClO<sub>4</sub> (180 s) a diferentes E

<b>NaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub></b>					
<b>E aplicado / V</b>	<b>R<sub>2</sub> / Ω*cm<sup>-2</sup></b>	<b>Y<sup>(1)</sup> / F cm<sup>-2</sup>s<sup>n-1</sup></b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>Y<sup>(2)</sup> / F cm<sup>-2</sup>s<sup>n-1</sup></b>	<b>n<sub>2</sub></b>
<b>-0.046</b>	913.57	2.14E-04	0.631	3.24E-02	0.874
<b>-0.096</b>	813.93	1.91E-04	0.641	2.90E-02	0.822
<b>-0.146</b>	756.06	1.74E-04	0.640	1.31E-02	0.583
<b>-0.196</b>	878.65	1.76E-04	0.646	3.18E-02	0.849
<b>-0.246</b>	892.97	1.65E-04	0.650	2.46E-02	0.814
<b>-0.296</b>	888.49	1.64E-04	0.648	1.55E-02	0.707
<b>-0.346</b>	919.46	1.70E-04	0.642	9.69E-03	0.614

**Tabla 3-3.** Ajuste datos experimentales PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (180 s) a diferentes E

El parámetro de admitancia del elemento de fase constante Y(1) obtenido del CPE<sub>1</sub> a altas frecuencias mediante el ajuste de los datos experimentales al circuito (**Figura 3-12**), para películas dopadas con ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> se incrementó proporcionalmente con el aumento en el tiempo de polimerización (**Tabla 3-1**), en el caso del C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, este valor no tuvo un cambio sustancial con la variación de la cantidad de material depositado sobre el electrodo. El exponente n<sub>1</sub> para ambos casos permaneció alrededor de 0.6 sin importar el tiempo de polimerización, lo cual es indicio de que las partes más grandes e irregulares del polímero, por lo tanto, menos energéticas, están activas. Los valores cercanos a 0.5 indican que los procesos que ocurren en la interfaz electrodo/solución están controlados por difusión.

Y(1) también fue evaluado a diferentes potenciales como se ilustra en la **Figura 3-13a** y **3-13b**. Los datos obtenidos del ajuste de los datos experimentales se muestran en las **Tablas 3-2** y **3-3**. Y(1) mostró una dependencia clara con el potencial aplicado, en el caso del perclorato, este valor se incrementa con el aumento del E<sub>aplicado</sub>.



---

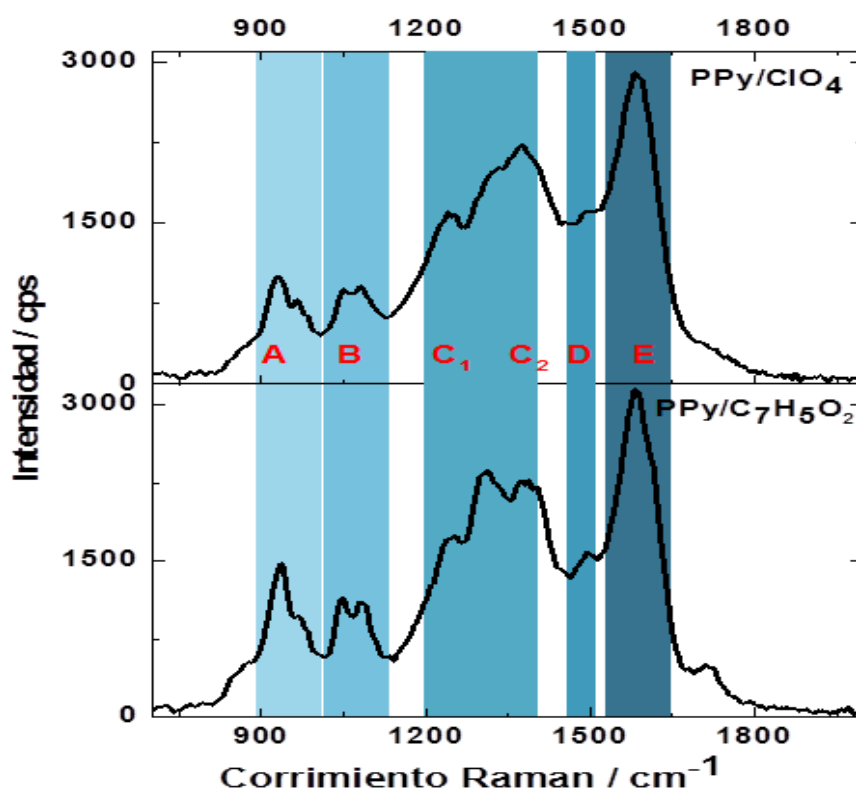
Se observa un comportamiento similar para el  $C_7H_5O_3^-$ , en el cual el valor del factor  $Y$ , aumenta a medida que el  $E_{\text{aplicado}}$  se mueve hacia valores más positivos que el OCP. En este caso el valor del exponente  $n_1$  permanece alrededor de 0.6 ya que los  $E$  aplicados, no se encuentran a valores extremos, donde pudiesen estar ocurriendo otro tipo de procesos en la matriz polimérica. Mientras que para el  $ClO_4^-$ , el valor de  $n_1$  a potenciales cercanos al OCP permanece en el valor correspondiente al control difusional (valores cercanos a 0.5), cuando el potencial aplicado es muy alto, cercano a 0.45 V *vs.* SCE; en la zona de sobre-oxidación del polímero,  $n_1$  tiende a tomar valores entre 0.2 y 0.3, con lo que se puede deducir que se van perdiendo sitios activos en la película y se presenta un comportamiento resistivo.

La componente pseudocapacitiva a bajas frecuencias de la impedancia farádica  $Y(2)$ , muestra una fuerte tendencia a aumentar con el espesor de las películas, independientemente del agente dopante utilizado (**Tabla 3-1**). Los depósitos electrogenerados normalmente se encuentran oxidados, por ende, las especies polarón/bipolarón (transportadores de carga) responsables de la conducción de estos materiales están presentes, éstas suelen aumentar con el tiempo de polimerización del monómero; a mayor tiempo de polimerización mayor número de transportadores de carga en la película. Este valor tiende a decaer cuando la película está reducida. Como se observa en las **Tablas 3-2 y 3-3**, el valor de  $Y(2)$  está fuertemente influenciado por el potencial y en concordancia con lo aquí discutido, es decir si se cambia el potencial de electrodo a valores de reducción de la película,  $Y(2)$  se hace más chico debido a que las especies transportadoras de carga desaparecen de la matriz (J. Mostany, B.R. Scharifker. 1997), y si, el potencial de electrodo se desplaza hacia valores correspondientes a la zona de oxidación de la película, el valor de la constante pseudocapacitiva aumenta, debido al incremento de transportadores de carga en la película.

El valor del exponente  $n$  para el  $CPE_2$ , caracteriza la heterogeneidad del área superficial que participa en el proceso redox y depende en gran medida del  $E_{aplicado}$ , y suele aumentar cuando el  $E_{aplicado}$  se encuentra en la zona de reducción del polímero. En los experimentos presentados en esta tesis, este valor permanece entre 0.7 y 0.8 indicando una desviación del proceso de difusión iónica homogénea semi-infinita, hacia un control limitado por adsorción en el proceso redox de las películas.

### 3.5.4. Caracterización espectroscópica

#### - Espectroscopía Raman

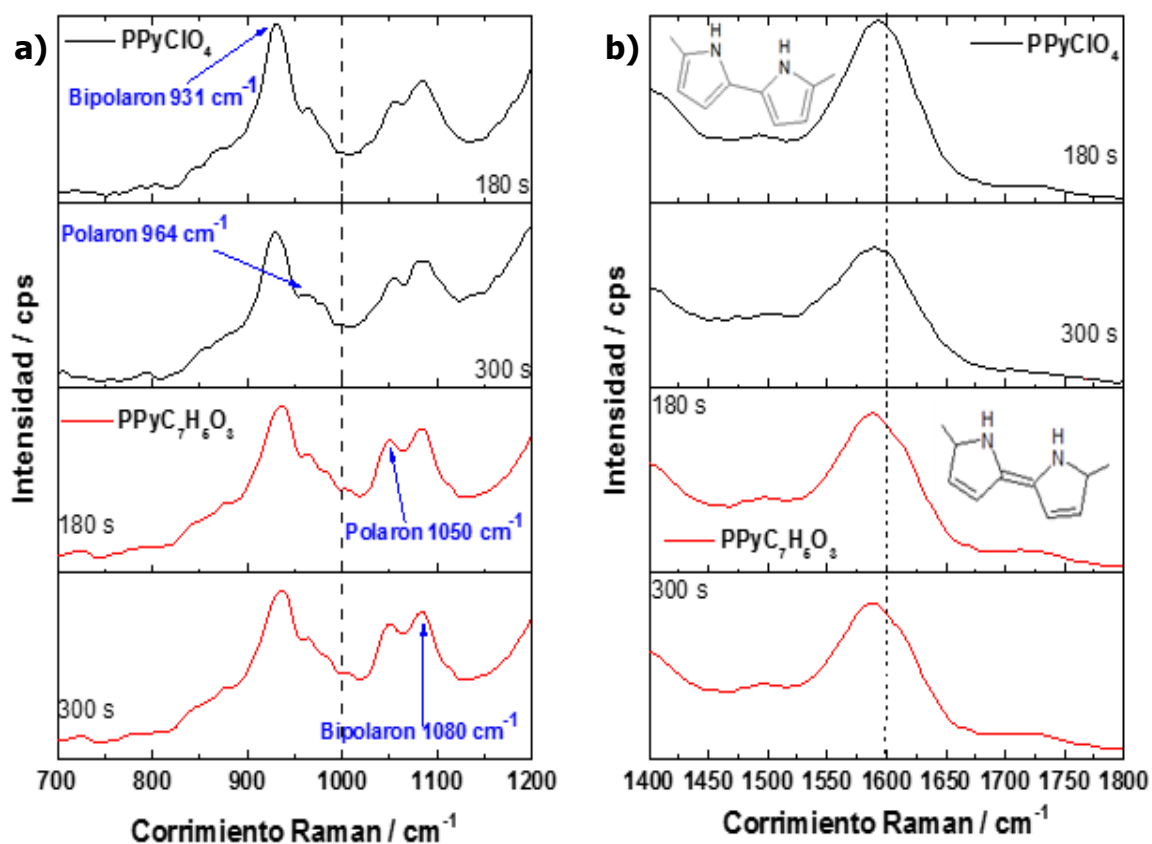


**Figura 3-14.** Espectros Raman de películas de PPy dopadas con **a)** ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y **b)** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>

3

La espectroscopía Raman es una herramienta imprescindible a la hora de obtener información estructural y electrónica de materiales poli-conjugados, ya que muestra características propias de los electrones  $\pi$  deslocalizados en la estructura. Por lo general, se piensa que existe una relación directa entre la conductividad de un material y el grado de conjugación que éste presenta.

Se midieron los espectros Raman de películas de PPy dopadas con diferentes aniones a distintos tiempos de polimerización lo que permite obtener espectros con diferentes características, como se ilustra en la **Figura 3-14**. La asignación de bandas se realizó basándose en trabajos de Furukawa et al. 1988.



**Figura 3-15.** Espectros Raman de películas de PPy/ $\text{ClO}_4$  (trazado negro) y PPy/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$  (trazado rojo), a) Región entre 700-1200 $\text{cm}^{-1}$ ; y b) Región entre 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$

---

La zona A ( $900-1000\text{ cm}^{-1}$ ) en la **Figura 3-15a**, corresponde a las estructuras bipolarónica ( $934\text{ cm}^{-1}$ ) y polarónica ( $968\text{ cm}^{-1}$ ), éstas asociadas a la deformación del anillo. En esta misma figura, B indica la flexión simétrica en el plano del enlace C-H asociado con los estados bipolarónicos ( $1086\text{ cm}^{-1}$ ) y polarónicos ( $1055\text{ cm}^{-1}$ ). Se considera que el pico de estiramiento C=C a  $1595\text{ cm}^{-1}$  (Zona E), es una superposición de las dos estructuras oxidadas. Se puede obtener más información de los espectros Raman mediante el cálculo de la relación de bandas entre la intensidad de una banda sensible al estado de oxidación del polímero (banda  $1595\text{ cm}^{-1}$ ) y la intensidad de la banda esquelética aquí representada como D (banda a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ); estas bandas pueden ser observadas en más detalle en la **Figura 3-15b**. La **Tabla 3-4**, muestra la relación entre las bandas E/D ( $I_{1595/1500}$ ), se observa una disminución de esta relación cuando el espesor del PPy aumenta cuando el ion dopante  $\text{ClO}_4^-$  está presente en la estructura, y, una tendencia a aumentar cuando el dopante utilizado fue el salicilato, este efecto está bien marcado para estructuras tubulares de PPy. (Demoustier-Champagne, S., & Stavaux, P.-Y. 1999; Santos, M. J. L., et al. 2007; Varade, V., et al. 2013).

Los estados polarón y bipolarón se asocian a los niveles de energía intermedia que surgen dentro de la región de banda electrónica del polímero debido a la oxidación. Éstos se forman debido al dopaje del polímero en su estado oxidado. El transporte por saltos bipolarónicos explica la alta conductividad del polipirrol oxidado. La deformación localizada asociada con un polarón o bipolarón consiste en alargar los dobles enlaces y acortar los enlaces simples. Conceptualmente, esto puede ser visto como un par solitón-antisolitón, unido por la energía que se necesita para intercambiar enlaces simples y dobles en el estado fundamental del sistema no degenerado.

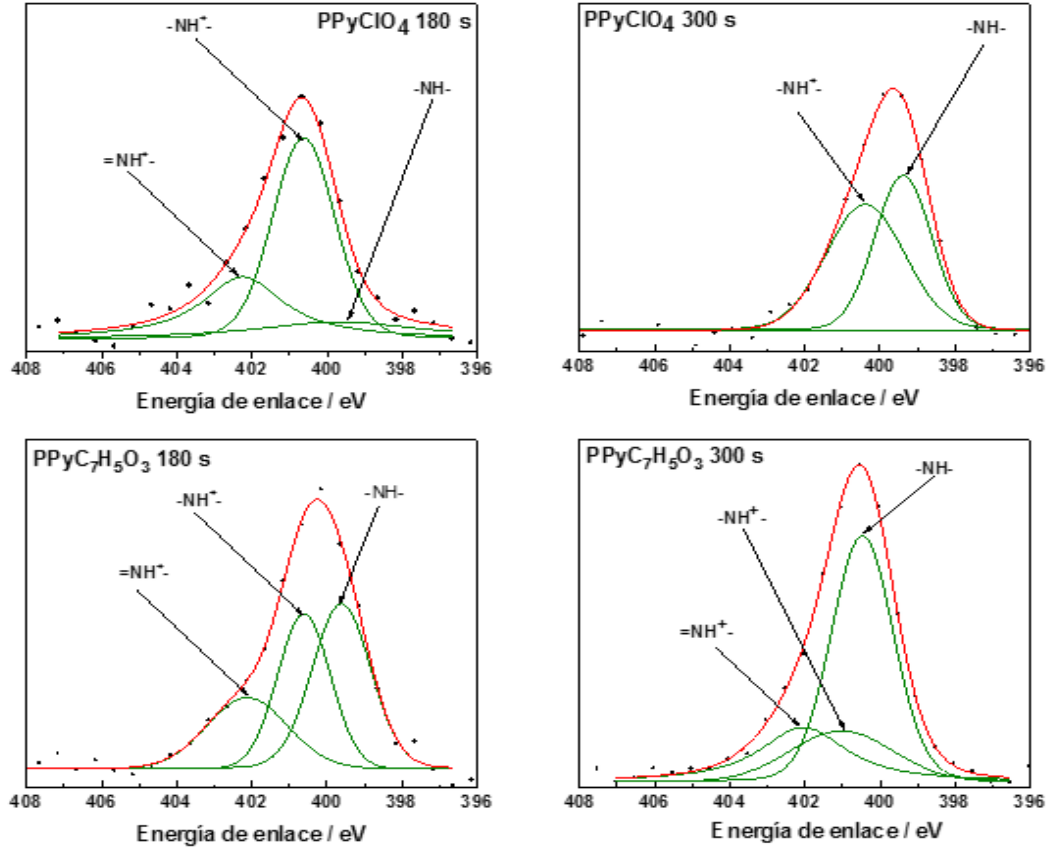
Los polarones se forman en las cadenas a bajo nivel de oxidación; a mayores niveles de oxidación, los polarones se combinan para formar bipolarón y bandas anchas de bipolarón están presentes en el espacio en el régimen altamente conductor, lo que confirma las predicciones basadas en ESR que los bipolarones son los portadores reales (Santos, M. J. L., et al. 2007; F. Genoud, M. et al. 1985; Street, G. B. 1984).

Muestra	t/pol (s)	Relación N <sup>+</sup> /N	I <sub>940/990</sub>	I <sub>1080/1050</sub>	I <sub>1595/1500</sub>
PPyClO <sub>4</sub>	180	1.82	3.62	2	3.01
	300	1.12	5.85	2	1.58
PPyC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	180	0.57	4.58	1.23	1.9
	300	0.47	4.56	1.24	2.01

**Tabla 3-4.** Relación de intensidad de picos en los espectros Raman y XPS para películas de PPy

#### - Espectroscopía de electrones emitidos por rayos X (XPS)

Se realizaron análisis de XPS para obtener información sobre la composición elemental y el nivel de dopaje de las películas. En ambos casos, los espectros de exploración (no mostrados aquí) exhibieron la presencia de señales de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O), mientras que no se observó señal del sustrato, indicando la formación de una película que cubre completamente el mismo. Para la determinación del nivel de dopaje, se investigó la región correspondiente al N 1s (**Figura 3-16**). La señal del N 1s puede descomponerse en 3 componentes (397.9, 400.1 y 403.8 eV), correspondientes a las estructuras amina (-NH-), polarón (-NH+) y bipolarón (=N+) respectivamente (Et Taouil, a., et al. 2011). La relación en las intensidades de las componentes (polarón y bipolarón) con la señal del nitrógeno de la amina representa el nivel de dopaje de las películas depositadas electroquímicamente (Petitjean, J., et al. 1999).



**Figura 3-6.** Espectros XPS N1s de PPy a diferentes tiempos de polimerización.

El nivel de dopaje, calculado de la relación de la intensidad de los picos  $N^+/N$  utilizando el factor de sensibilidad del instrumento apropiado (Cairns, D.B., et al. 2009) se muestra en la **Tabla 3-4**. El valor de la relación  $N^+/N$  disminuye con el espesor, el concepto encontrado en la literatura dice que, un aumento en la relación  $N^+/N$  está ligado a aumentos en la conductividad de las películas (Liu, Y.-C. 2004); este hecho en este caso podría atribuirse como se comentó anteriormente, al incremento en el espesor de las películas el cual restringe el proceso de dopaje, disminuyendo la conductividad de estas.

---

### 3.6. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis, se logró demostrar la formación de películas conductoras basadas en PPy sobre electrodos de SS. Mediante el cambio del anión dopante, se evidenció la posibilidad de controlar la velocidad del proceso de electropolimerización, así como la morfología, espesor y propiedades eléctricas de las películas. Las películas generadas en presencia en  $\text{KClO}_4$  presentaron una tasa de crecimiento mayor, comparada con películas obtenidas en  $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ . Las primeras resultaron en estructuras compactas de gran espesor y las segundas, en estructuras de menor espesor, pero de gran área debido a la formación de estructuras tubulares.

Se evidenció la influencia del anión dopante en la estructura final del depósito, controlando el tiempo de polimerización ( $t_{\text{pol}}$ ). Cuando se utilizó  $\text{ClO}_4^-$ , se obtuvieron películas de  $12.45 \mu\text{m}$  de espesor para un tiempo de polimerización de 300 s, con estructuras globulares muy compactas y un RMS de 920.6 nm. Por otra parte, cuando se usó  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  como agente dopante se obtuvieron depósitos de  $2.45 \mu\text{m}$  de espesor a 300 s de polimerización, presentando estructuras menos compactas de gran área superficial y un RMS de 956.13 nm.

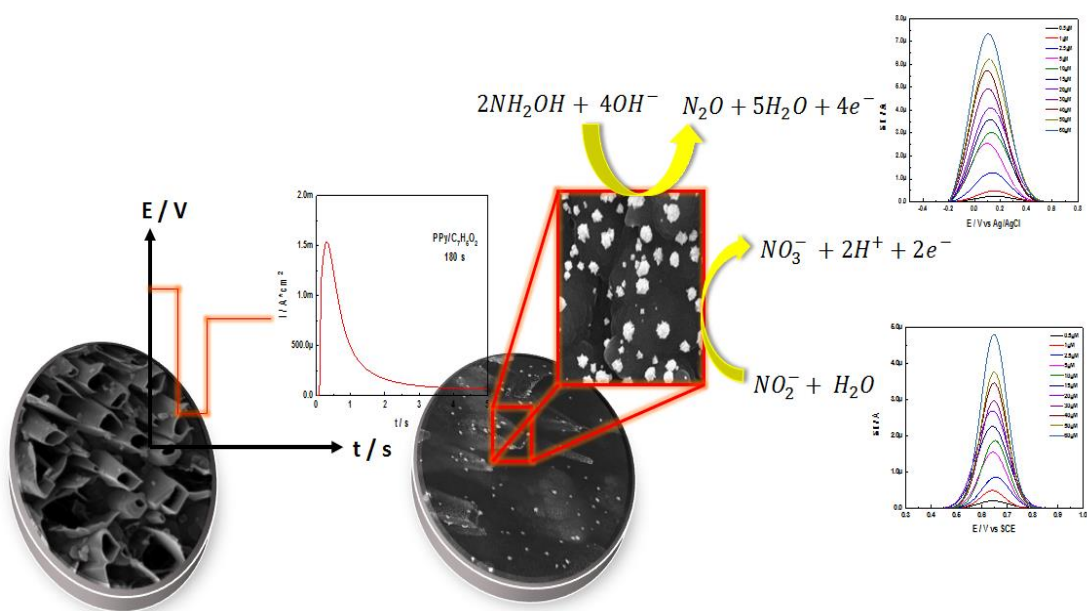
Las características eléctricas y espectroscópicas de este tipo de películas también fueron fuertemente influenciadas por el tipo de anión dopante utilizado en la generación de los depósitos. El  $\Delta E_p$  el cual caracteriza la facilidad del proceso de dopaje, tiende a aumentar con el espesor en películas de PPy/ $\text{ClO}_4$  debido a que se ve limitada la difusión de iones para dopar toda la película. En el caso del PPy/ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$  el valor del  $\Delta E_p$  permanece casi constante en comparación con el anterior, ya que las películas crecen en área más que en espesor, haciendo el proceso de dopaje más accesible.

---

Las medidas de XPS, Raman y EIS, permitieron evidenciar la disminución de los estados bipolarón/polarón en las películas cuando el tiempo de polimerización aumenta. Las características eléctricas y morfológicas de las películas PPy/ C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> y PPy/ ClO<sub>4</sub> presentan a estos electrodos como candidatos en diversas aplicaciones debido al rápido crecimiento sobre sustratos metálicos y a la generación de estructuras de gran área superficial.



# CAPÍTULO 4



ELECTRODÉPÓSITO DE Au NPS SOBRE ELECTRODOS DE PPY DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL; ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL COMPÓSITO PPY/AU EN LA ELECTROOXIDACIÓN DE  $\text{NH}_2\text{OH}$  Y  $\text{NO}_2^-$ .

---

## 4. INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores como el polipirrol (PPy), la polianilina (PANI), el politiofeno (PTh), y sus derivados, han emergido como materiales muy prometedores para la síntesis de materiales y dispositivos nanoestructurados (Nguyen, D. N., Yoon, H. 2016). Los polímeros conductores nanoestructurados recientemente han ganado interés por su potencial aplicación en áreas como la electrocatálisis, el sensado y en actuadores mecánicos, entre otros (Otero, T. F. 2003). Estos presentan excelentes propiedades eléctricas y ópticas, similares a los metales y semiconductores, manteniendo la flexibilidad y propiedades comúnmente asociadas a los materiales poliméricos. Recientemente se han desarrollado compósitos basados en polímero conductor/nanopartículas metálicas para mejorar las propiedades y adaptar nuevas a estos materiales. Los polímeros conductores aparecen como matrices aptas para la fabricación de compósitos con nanopartículas metálicas debido a que éstas permiten el fácil flujo de carga eléctrica a través de la película polimérica en el proceso electroquímico (Eftekhari, A. 2010).

Las partículas metálicas en escala micro y nanométrica, con uniformidad de tamaño, homogeneidad morfológica y alta pureza, son una clase de material de gran interés para muchas aplicaciones en el campo de la nanotecnología debido a sus inusuales propiedades catalíticas y fisicoquímicas. Gran parte del interés se centra en su posible explotación en catálisis y aplicaciones tecnológicas avanzadas. Se han empleado varias técnicas dirigidas a la fabricación de nanopartículas de diferentes metales, por ejemplo: la reducción química de sales metálicas, la síntesis a partir de vapor metálico y el depósito electroquímico (Bensebaa, F. 2013; Low, C. T. J., et al. 2006). Algunos otros métodos que se utilizan para la preparación de nanopartículas de oro utilizan el método sol-gel, o la deposición-precipitación, entre otros (Kim, C. C., et al. 2006).

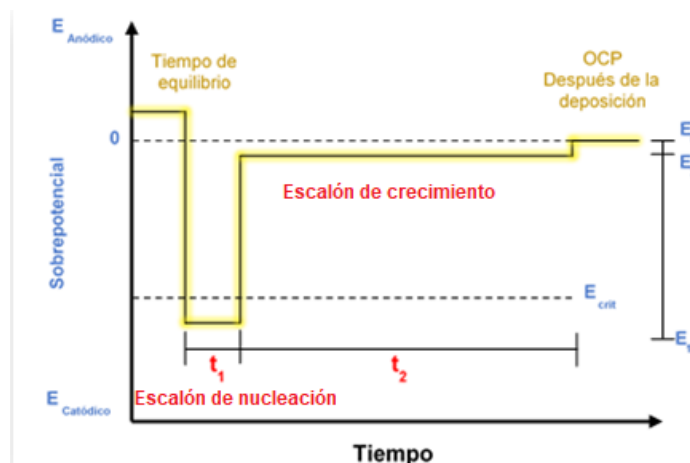
---

El electrodepósito de metales es uno de los métodos más usados en la obtención de capas metálicas para muchas aplicaciones decorativas e ingenieriles, principalmente debido a su bajo coste y fácil control. Este proceso involucra la formación de una nueva fase sobre el sustrato, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas (Jayakrishnan, D. S. 2012). La síntesis electroquímica de nanopartículas metálicas, y otras nanoestructuras se considera actualmente, como una ruta potencial para el desarrollo de materiales y dispositivos funcionales avanzados. Con potenciales aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas, incluyendo detección química, almacenamiento magnético, microelectrónica, electroanálisis y electrocatálisis.

Existen dos parámetros principales que controlan las propiedades químicas, físicas y electrocatalíticas de las nanopartículas estos son, el tamaño y la forma de las partículas (orientación cristalográfica). El control del tamaño y la geometría de las nanopartículas preparadas mediante métodos químicos, físicos o electroquímicos inclusive sigue siendo un aspecto difícil de controlar. Para disminuir la dispersión en el tamaño de las partículas durante la electrocristalización, se deben tener en cuenta dos principios importantes. En primer lugar, la formación de núcleos del cristal debe ocurrir instantáneamente, evitando así la nucleación progresiva. En segundo lugar, el crecimiento de cristales tiene que llevarse a cabo a una velocidad lenta, es decir, a baja sobretensión. La importancia y coherencia de estos principios fundamentales ha sido aclarada por Zach M. P., Penner R. M. 2000. Así, el método ideal para transformar sales metálicas en nanopartículas, favoreciendo la monodispersidad es mediante la técnica potencioestática de doble escalón. Este método, propuesto por Scheludko, A., Todorova, M. 1952, se basa en un escalón de potencial a tiempos extremadamente cortos y una alta polarización catódica, para formar los núcleos, seguida de un escalón de potencial a baja sobretensión catódica que favorezca el crecimiento de los núcleos formados previamente.

El tiempo en esta etapa es determinante del tamaño del producto final. La situación ideal sería aquella en la cual la nucleación sólo ocurre dentro del primer escalón de potencial, y el crecimiento de partículas se produce exclusivamente durante el segundo escalón de potencial. El primer escalón de potencial es más negativo que el  $E_{CRIT}$ , el potencial crítico para la nucleación, y el segundo escalón es más positivo que el  $E_{CRIT}$ , pero más negativo que el potencial reversible (**Figura 4-1**).

La nucleación sobre la superficie ocurre durante el tiempo  $t_1$  del primer escalón de potencial. Para lograr esto, el sobrepotencial del segundo escalón debe ser lo suficientemente bajo como para inhibir la generación de nuevos núcleos. En tales circunstancias, la distribución original de los núcleos estables formados durante el primer escalón debe ser preservada. Según la teoría, el procedimiento de doble pulso potencioestático es una herramienta eficaz para controlar la distribución del tamaño de partículas electrodepositadas. Después de un período de equilibrio, se aplica un escalón de nucleación de potencial  $E_1$  durante un tiempo  $t_1$ . Para formar sitios de nucleación,  $E_1$  debe ser más negativo que el potencial de nucleación crítico  $E_{CRIT}$ . El primer escalón es inmediatamente seguido por un escalón de crecimiento de potencial  $E_2$  durante un tiempo  $t_2$ . Como  $E_2$  es más positivo que  $E_{CRIT}$ , no es posible una posterior nucleación en el sustrato.



**Figura 4-1.** Representación esquemática del método potencioestático de doble escalón.

---

El electrodeposición de nanopartículas metálicas sobre polímeros conductores, presenta especial interés para la obtención de materiales altamente conductores y con características electrocatalíticas y de sensado especiales. A pesar de la gran cantidad de trabajos en depósito electroquímico de metales sobre electrodos modificados con polímeros conductores, pocos de ellos se centran en las peculiaridades de la nucleación y crecimiento del metal, introducidas por la presencia del polímero como sustrato heterogéneo para la formación de la fase metálica (Rapecki, T., 2013). La clave para el electrodeposición de nanopartículas con forma y tamaño controlados es el conocimiento de la cinética y el mecanismo de las etapas iniciales de electrocristalización en el sistema electroquímico estudiado (Tsakova, V. 2008). La sensibilidad, las capacidades catalíticas y la conductividad de electrodos modificados con polímeros conductores y nanopartículas metálicas son mucho mejores que las de los electrodos modificados únicamente con polímero conductor. Las nanopartículas de oro (Au NPs) son de particular interés debido a las excepcionales propiedades electrocatalíticas y ópticas que, además de su buena biocompatibilidad, las convierten en un material atractivo para el diseño de sensores electroquímicos y biosensores (Gooding, J. J., et al 2009).

El creciente desarrollo en el área de los sensores electroquímicos basados en nanopartículas depositados sobre y entre, películas poliméricas conductoras, reside en que contrariamente a los electrodos planos de Au liso utilizados para la detección de diversos analitos, los materiales compósito micro y nanoestructurados, como ejemplo películas de PPy decoradas con nanopartículas de Ag (Cesarino, I., et al. 2014), generan electrodos de gran área superficial activa, cuyo espesor y morfología pueden variar según las condiciones experimentales de producción.

---

Además, se ha demostrado que la formación simultánea de un depósito de nanopartículas de Au y de una película de polímero conductor presentan una buena sensibilidad, propiedades catalíticas y conductividad frente a la detección de analitos de interés (Li, J. 2009). La mayoría de las propiedades obtenidas en el compuesto provienen de los constituyentes individuales y, por lo tanto, el estudio y entendimiento de la formación de nanopartículas bien dispersas y con homogeneidad en su tamaño y estructura geométrica son de especial interés.

La hidroxilamina se conoce como un reductor que es ampliamente utilizado en la industria química y farmacéutica. Se identifica como un intermediario clave en los ciclos del nitrógeno y la producción de óxido nitroso (Fernando, P. N., et al. 2002). Aunque la hidroxilamina es un mutagénico bien conocido, moderadamente tóxico y perjudicial para los seres humanos, animales y plantas, se utiliza ampliamente como materia prima para la síntesis de productos farmacéuticos intermedios y sustancias farmacéuticas finales. Por lo tanto, la determinación cuantitativa de hidroxilamina es también muy importante tanto en estudios de procesos biológicos como para fines industriales (Kolasa, T., Wardencki, W. 1974).

Asimismo, el nitrito está ampliamente distribuido en el medio ambiente, en los alimentos y en los sistemas fisiológicos, ya que generalmente se utiliza como aditivo en algunos alimentos y como inhibidor de la corrosión. El nitrito presenta una elevada toxicidad a través de la formación de nitrosamina cancerígena; la determinación de nitrito es importante en la protección del medio ambiente y la salud pública (Mohammadian, M., et al. 2013).

Se han utilizado diversas técnicas analíticas como la cromatografía, la espectrofotometría, la electroforesis, y las electroquímicas para determinar el contenido de nitrito e hidroxilamina en muestras ambientales, fisiológicas y alimentarias.

---

Entre ellos, los métodos electroquímicos se han convertido en potenciales candidatos para la detección sensible, rápida, económica y conveniente para la determinación de estas especies.

Se han reportado numerosos estudios en los cuales han dispersado diferentes metales como Pt (Gupta, R., et al. 2014), Cu (Çirimi, D., et al. 2015), Au (Li, J. 2009), otros metales y óxidos de metales de transición (Inamdar, a. I., et al. 2007), sobre la superficie de polímeros conductores como polipirrol, polianilina, y politiofeno entre otros con la finalidad de construir sensores electroquímicos que mejoren la sensibilidad y límite de detección de diversos analitos de interés tanto medio ambiental como industrial; entre éstos figuran la hidracina (Casella, I. G., et al. 1997), la hidroxilamina (Li, J., et al.2011), el nitrito (Çirimi, D., et al. 2015), la dopamina (Song, M.-J., et al. 2012), la serotonina (Cesarino, I., 2014) por mencionar algunos.

---

## 4.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 4.1.1. Reactivos

El monómero pirrol (Sigma-Aldrich) fue destilado a presión reducida con el objeto de eliminar cualquier tipo de impureza presente y se mantuvo bajo atmósfera inerte en refrigeración hasta antes de su utilización. Se emplearon  $C_7H_5NaO_3$  (Fluka, p.a) como electrolito soporte y agente dopante,  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  y  $H_2SO_4$  (Sigma-Aldrich) para el electrodeposición de las nanopartículas de Au y,  $KH_2PO_4$  y  $K_2HPO_4$  (Merck, p.a) como buffer (PBS: buffer fosfato) en la evaluación del electrodo compuesto como sensor voltamperométrico.  $NH_2OH \cdot HCl$  (Fluka, p.a) y  $NaNO_2$  (Merck, p.a) fueron los analitos evaluados en el desempeño del electrodo compuesto como sensor. Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua Milli-Q como solvente y fueron desgasificadas con  $N_2$  antes de realizar cada ensayo electroquímico.

### 4.1.2. Preparación de los electrodos

La preparación de electrodos se llevó a cabo como se describió en la **sección 3.4.2**. La electropolimerización fue llevada a cabo a potencial constante ( $E = 0.8V$  vs. SCE) durante 180 s en soluciones acuosas de pirrol 0.25 M +  $C_7H_5NaO_3$  0.5 M. Se realizó el electrodeposición de nanopartículas de Au sobre las películas de  $PPy/C_7H_5NaO_3$ , mediante una perturbación eléctrica en forma de doble escalón secuencial de potencial de duraciones y amplitudes variables, en una solución de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  1 mM +  $H_2SO_4$  5mM.



---

### 4.1.3. Instrumentos y técnicas experimentales

Los experimentos cronoamperométricos, de voltamperometría cíclica y voltamperometría de pulso diferencial (DPV), fueron llevados a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados a temperatura ambiente en atmósfera de N<sub>2</sub>. Todos los potenciales de los experimentos voltamperométricos están referidos al electrodo de Ag/AgCl (en solución de KCl 3 M) y, los experimentos cronoamperométricos al de calomel saturado (SCE).

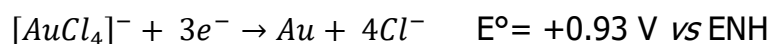
La caracterización morfológica del electrodo compuesto PPy/Au se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y con un sistema de análisis químico EDX con un microscopio FEI Quanta 200 ESEM, voltaje de aceleración de 12–15 kV, detector Everhardt- Thornley y un sistema EDX Oxford Inca 300. Asimismo, se examinó la superficie de los electrodos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), estos análisis fueron realizados en modo *tapping* debido a la altura de las muestras empleando un microscopio Veeco Multimode AFM conectado a un controlador Nanoscope V. Para el procesamiento de las imágenes SEM se utilizó el software de libre acceso ImageJ y para las imágenes de AFM se utilizó el software Gwyddion también de libre acceso desde su web.

Se evaluaron las características espectroscópicas de las películas de PPy mediante espectroscopía Raman. Los espectros Raman fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Renishaw 2000 equipado con tres láseres de 532, 633 y 785 nm, una cámara CCD, fuente de calibración interna y un porta muestras motorizado controlado por el software Wire 2.0.

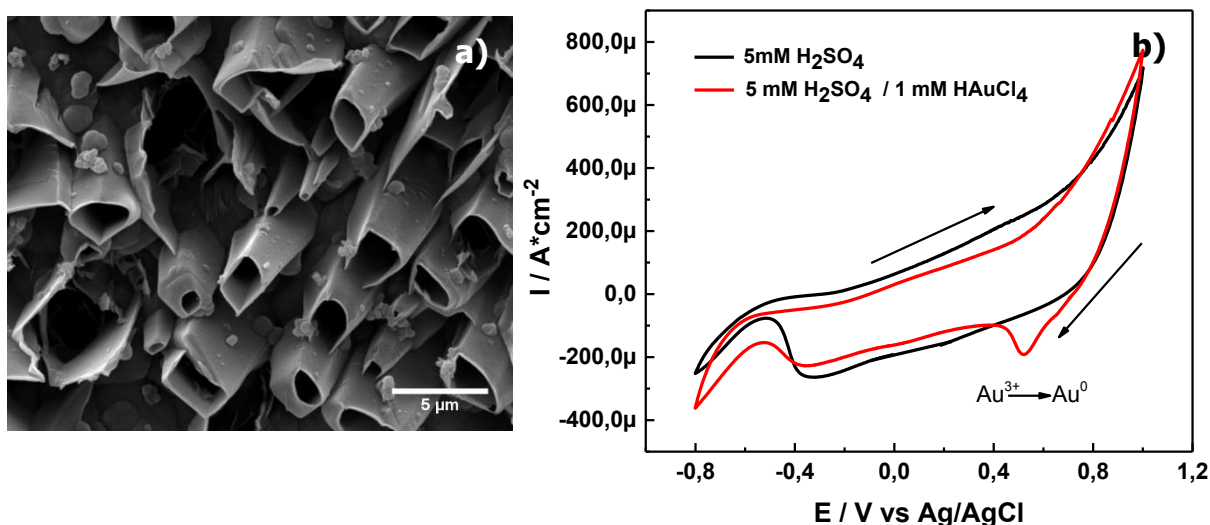
## 4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.2.1. Nucleación y crecimiento de nanopartículas de Au sobre electrodos de SS modificados con películas de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub>

El voltamperograma mostrado en la **Figura 4-2b**, ilustra el comportamiento electroquímico del sistema PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM + HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O 1 mM. En este sistema la especie activa de Au en el electrolito corresponde al ion complejo [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y la reacción global de depósito se puede expresar como:



**Ecuación 4-1**



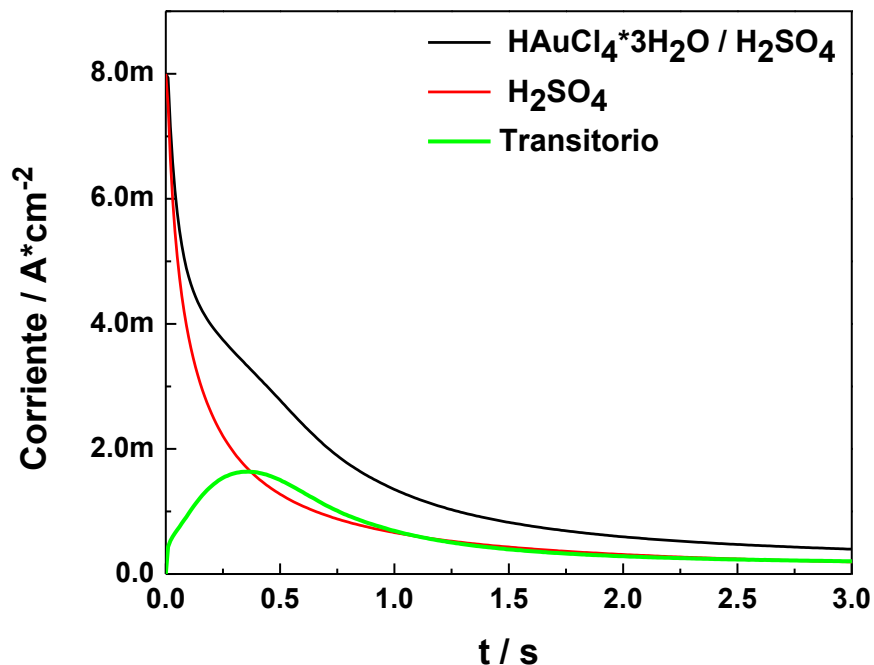
**Figura 4-2.** a) Micrografía MEB de la película de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub> utilizada en el electrodepósito de Au. b) Voltamperograma para la reducción de [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sobre sustratos de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub> (0.005 V\*s<sup>-1</sup>)

---

La ausencia de un pico catódico a potenciales mayores a 1 V, cuando se inicia el barrido catódico en la voltamperometría cíclica (**Figura-4-2b**), indica que el depósito de Au en el sistema no ocurre a subpotenciales de depósito y en vez de esto el proceso de depósito sigue un crecimiento tipo Volmer-Weber de nanopartículas 3D (Komsiyiska, L., Staikov, G. 2008). El incremento de la corriente catódica a potenciales por debajo de 1 V indica el inicio del electrodeposición de Au. En el trazo en negro de la **Figura 4-2b** se observan a +0.40 V y -0.38 V dos picos asociados al proceso de redox de la película, proceso que se ve desfavorecido cuando los iones complejos de la sal de oro están presentes en la solución (trazo en rojo **Figura 4-2b**). Sin embargo, este proceso puede darse de modo simultáneo con el proceso de depósito del metal sobre el polímero, pudiendo realizarse el estudio de los transitorios de corriente de la nucleación y crecimiento de las NPs. Uno de los principales problemas que se presentan al momento de estudiar la modificación de películas poliméricas con nanopartículas metálicas es encontrar las condiciones experimentales que permitan relacionar los resultados experimentales con la teoría del fenómeno de nucleación y crecimiento, y la dependencia de éste con el espesor de las películas.

Un factor importante en el depósito de metales es la superficie sobre la cual se va a formar la nueva fase. En esta tesis es el PPy, el cual es oxidado entre 0.35 y 0.50 V. Se ha demostrado que el estado de oxidación inicial del CP, su estructura superficial y masa juegan un papel importante en el depósito de las partículas de metal (Tsakova, V. 2008).

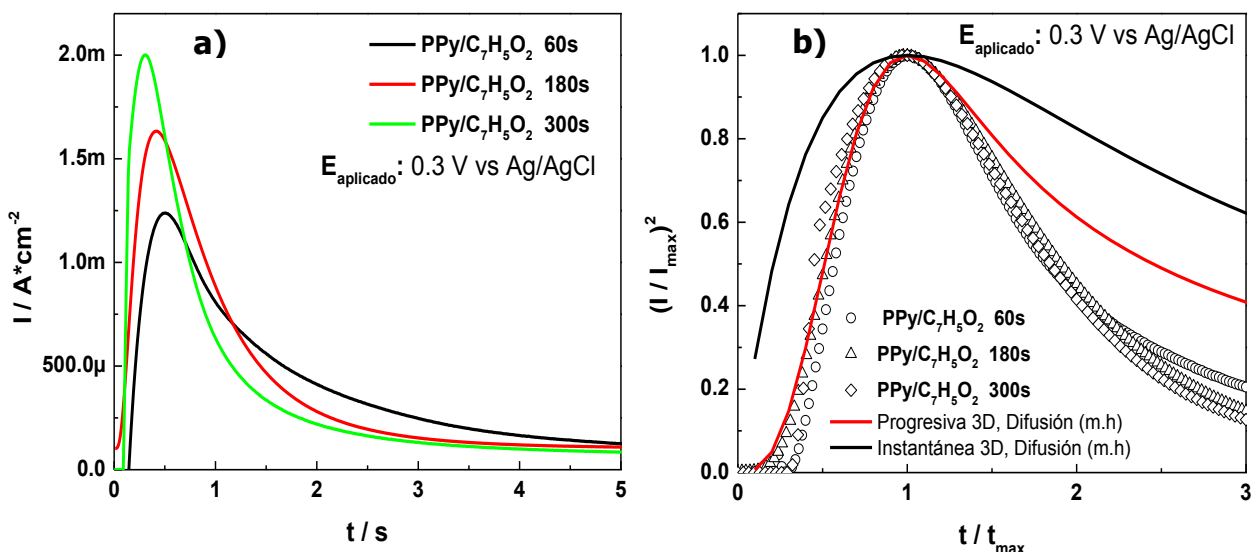
La **Figura 4-3** ilustra, mediante el trazo negro y rojo, dos transitorios de corriente, los cuales no solamente reflejan la nucleación y crecimiento de una fase. La rápida caída de corriente observada en los primeros segundos del transitorio es inusual en los esperados transitorios  $I$  vs.  $t$ , en los cuales un aumento en la corriente a cortos tiempos es típicamente observado en este tipo de experimentos cuando están asociados a la formación de la película polimérica.



**Figura 4-3.** Obtención de transitorios de corriente, para el electrodeposición de NPs Au sobre sustratos de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>

La línea verde en **la Figura 4-3**, corresponde al transitorio de corriente obtenido de la sustracción de los transitorios realizados, al potencial de depósito del metal. En soluciones H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM (trazado rojo) y HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O 1mM + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM (trazo negro), se observa que el transitorio resultante presenta el típico incremento con la presencia de un máximo de un experimento de nucleación y crecimiento (Ivanov, S., & Tsakova, V. 2004). Este procedimiento permite ajustar los datos experimentales a la bien conocida teoría de Sharifker y Mostany de crecimiento 3D controlado por difusión, que ha sido empleada para explicar la formación de fases metálicas nanoestructuradas sobre diversos sustratos.

Se evaluó la influencia del espesor de los depósitos de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> en el mecanismo de nucleación y crecimiento de Au, mediante un pulso a +0.30 V (en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM y H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O 1mM + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM) en películas con tiempos de polimerización de 60, 120 y 180 s. Para obtener los transitorios mostrados en la **Figura 4-4a** se procedió como se discutió anteriormente para la **Figura 4-3**.



**Figura 4-4. a)** Transitorios de nucleación y crecimiento obtenidos en películas de PPy de diferentes espesores a +0.30 V, **b)** transitorios adimensionales experimentales y teóricos para nucleación 3D para la electrocristalización de Au (línea continua: datos teóricos, símbolos geométricos: datos experimentales)

En la **Figura 4-4a**, se presentan los transitorios de corriente para las películas de PPy de diferente espesor, el máximo de corriente observado en el gráfico, para cada espesor, puede ser analizado con la finalidad de dilucidar el mecanismo de nucleación, comparando los datos experimentales con los gráficos teóricos para los diferentes tipos de nucleación. La forma adimensional de la nucleación 3-D progresiva (**Ecuación 4-2**) o instantánea (**Ecuación 4-3**) está dada por las siguientes expresiones:

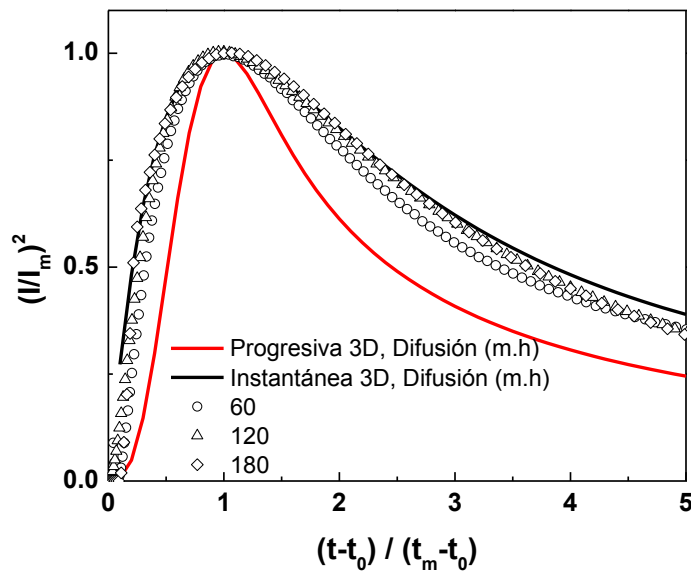
$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \{1 - \exp[-2.336(t/t_{max})^2]\}^2$$

**Ecuación 4-2**

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_{max})]\}^2$$

**Ecuación 4-3**

La comparación se realizó utilizando los datos experimentales obtenidos a diferentes espesores de película. No se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales con las gráficas teóricas (**Figura 4-4b**). Este comportamiento de los resultados experimentales y teóricos también fue reportado por otros autores (Ortega, J.M. 2000; Hernández, N., et al. 2001)



**Figura 4-5.** Curva adimensional corregida para el electrodeposición de NPs Au sobre PPy. Los gráficos teóricos para los mecanismos 3D progresivos e instantáneos se agregan como referencia.

La **Figura 4-4b**, muestra claramente que las corrientes correspondientes a la nucleación y crecimiento de NPs Au en las películas de PPy, aparecen un poco después que las corrientes teóricamente calculadas para ambos mecanismos de nucleación. En la teoría se supone que la nucleación comienza en  $t= 0$  s. En la práctica, un tiempo de inducción,  $t_0$ , ocurre antes de que aparezca una nueva fase. En algunos casos, el tiempo de inducción está en un intervalo de varios segundos (Allongue, P., Souteyrand, E. 1990), y debe considerarse en el análisis de las curvas experimentales. La magnitud del tiempo de inducción (la cual difiere para cada potencial aplicado y espesor del polímero) se estimó realizando el análisis de los gráficos  $I^{2/3}$  vs.  $t$  y extrapolando  $t$  a  $i = 0$  (Rapecki, T., et al. 2013). La **Figura 4-5**, ilustra el gráfico adimensional corregido para los datos experimentales, comparados con los transitorios teóricos obtenidos mediante las **Ecuaciones 4-4** y **4-5**.

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t-t_0}{t_{max}-t_0}\right)} \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t-t_0}{t_{max}-t_0}\right)\right]\right\}^2$$

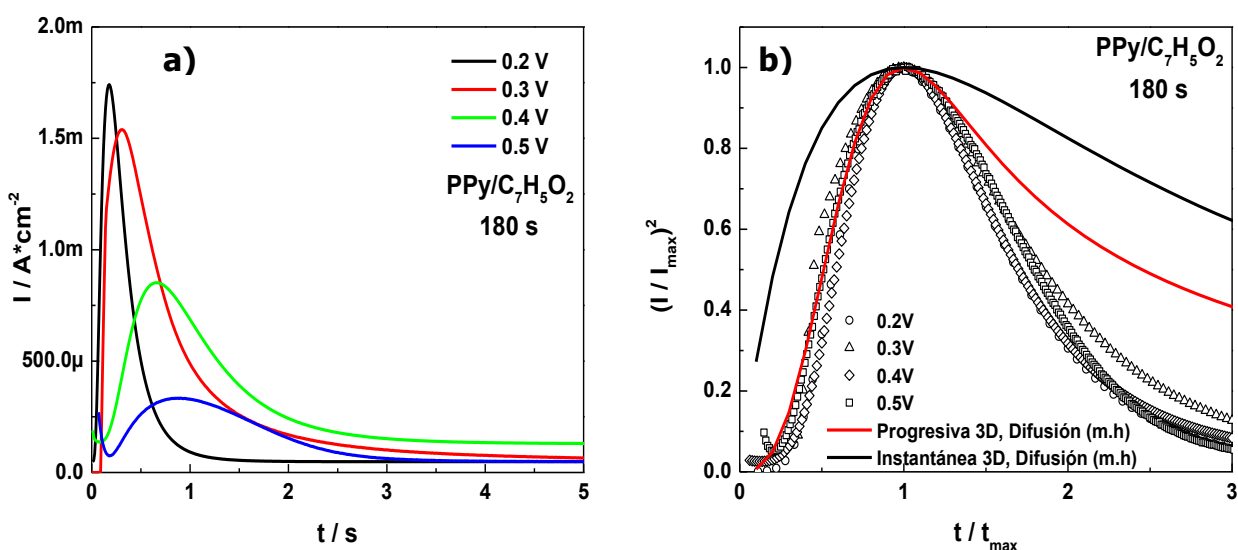
**Ecuación 4-4**

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t-t_0}{t_{max}-t_0}\right)} \left\{1 - \exp\left[-2.336\left(\frac{t-t_0}{t_{max}-t_0}\right)^2\right]\right\}^2$$

**Ecuación 4-5**

Como se evidencia en la **Figura 4-5**, los transitorios experimentales ajustan muy bien a uno de los modelos teóricos. El mecanismo de depósito instantáneo de NPs Au sobre superficies de PPy de diferentes espesores debe ser asignado al potencial de depósito aquí referido. Las **Figuras 4-6a** y **4-6b** representan los transitorios corriente-tiempo para películas de PPy sintetizadas por 180 s, las cuales exhiben estructuras abiertas haciendo atractivo a este material, por su alta área superficial activa para el depósito de NPs Au con fines electrocatalíticos. (**Figura 3-6b**).

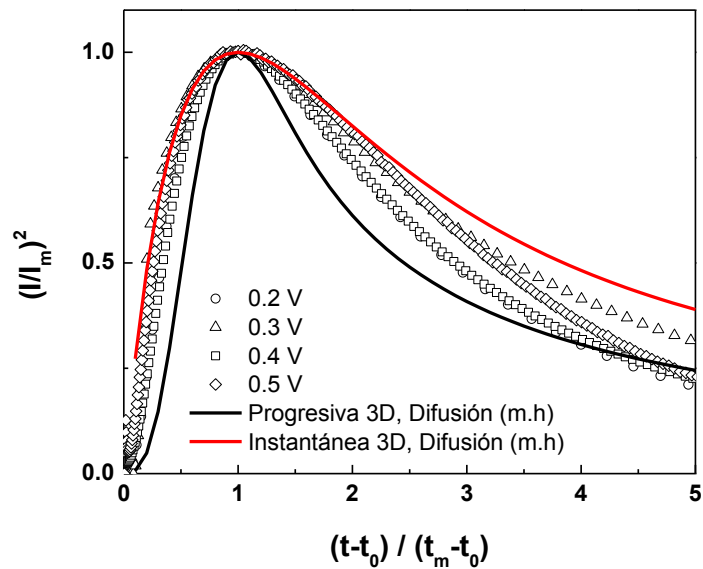
Los transitorios mostrados en la **Figura 4-6a y 6b** fueron obtenidos de igual manera que en el caso anterior para películas de PPy de diferentes tiempos de polimerización. Los transitorios experimentales mostrados en la **Figura 4-7**, ajustan bien al modelo de nucleación instantánea. Se observa que el espesor de las películas no representa una variable que desplace el mecanismo de nucleación de instantáneo a progresivo (**Figura 4-5**) a un  $E_{\text{aplicado}}$  fijo.



**Figura 4-6. a)** Transitorios de nucleación y crecimiento obtenidos en películas de PPy 180s a diferentes  $E$ , **b)** transitorios adimensionales experimentales y teóricos nucleación 3D para la electrocristalización de Au (línea continua: datos teóricos, símbolos geométricos: datos experimentales)

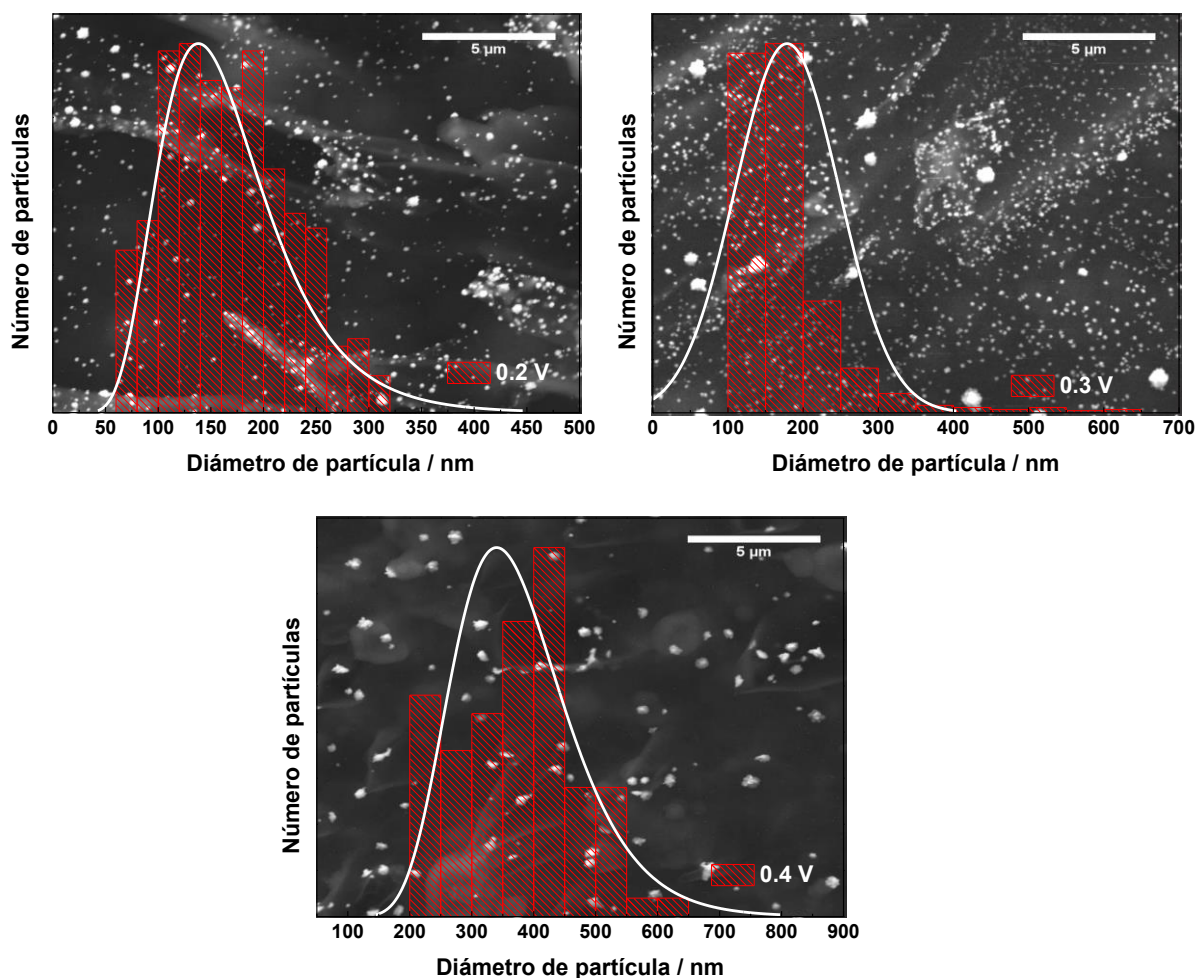
El  $E_{\text{aplicado}}$  para la nucleación de NPs Au sobre películas de PPy (180 s), parece tener influencia en el mecanismo de nucleación moviéndolo ligeramente respecto al potencial aplicado. Este hecho quizá pueda tener repercusión en el tamaño del núcleo y la densidad DE núcleos ( $N_0$ ) formados a  $t_m$ . La **Figura 4-8**, muestra la distribución de tamaño de NPs Au electrodepositadas sobre electrodos de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (180 s), a diferentes  $E_{\text{aplicado}}$  de nucleación.





**Figura 4-7.** Curva adimensional corregida para el electrodeposición de NPs Au sobre PPy. Los gráficos teóricos para los mecanismos 3D progresivos e instantáneos se agregan como referencia

Se puede observar, la variación en el tamaño con la variación en  $E_{\text{aplicado}}$ . Para realizar una comparación de densidad de nucleación ( $N_0$ ) para diferentes sobrepotenciales, se detuvieron los depósitos a los máximos actuales de las curvas  $I - t$ , donde según la teoría de Scharifker, B., Hills, G. 1983, las capas de difusión de los núcleos comienzan a superponerse. Parece que bajo estas condiciones la influencia del tiempo de depósito sobre el tamaño cristalino no es decisiva.



**Figura 4-8.** Distribución de tamaño núcleos de NPs Au sobre PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> a diferentes potenciales de nucleación **a)** 0.2 V, **b)** 0.3 V y **c)** 0.4 V

Suponiendo que  $t = t_{max}$  es despreciable, la densidad numérica ( $N_0$ ), de NPs Au creciendo instantáneamente en los sitios de nucleación activos puede estimarse a partir de las coordenadas del máximo  $i_{max}$  y  $t_{max}$ , que se acoplan según el modelo teórico propuesto Scharifker, B., Hills, G (**Ecuación 4-6**).

$$(i_{max}t_{max})^2 = 0.065(zF)^2 \left( \frac{c^3}{8\pi V_m N_0^2} \right)^{1/2}$$

**Ecuación 4-6**

donde  $z= 3$  es el número de electrones transferidos en la reacción total de depósito,  $F$  es la constante de Faraday,  $c= 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  es la concentración de oro en la solución y  $V_m= 0.111 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  es el volumen molar del oro.

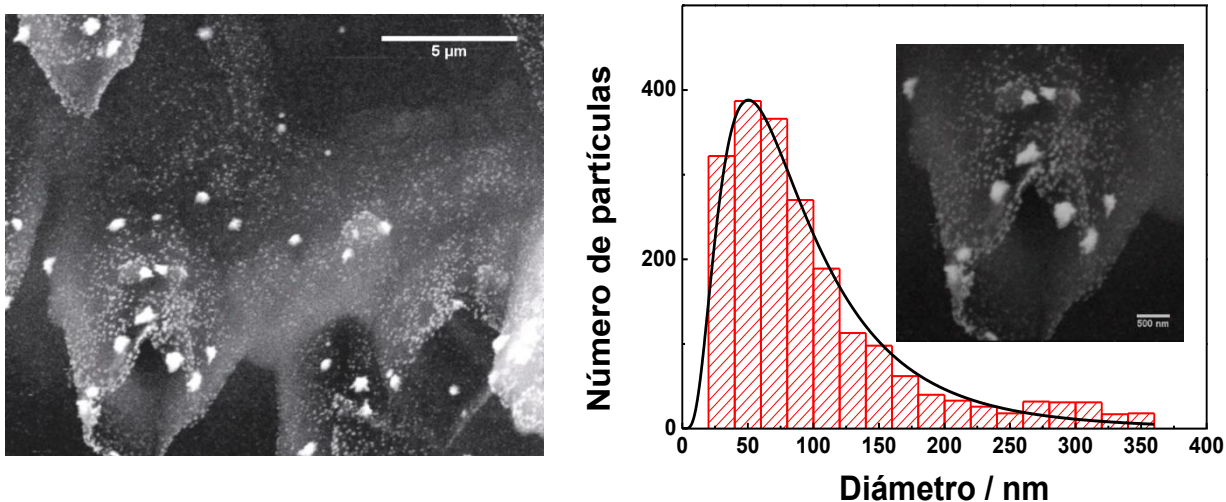
<b>t/pol</b>	<b><math>N_0 / \text{cm}^{-2} \times 10^6</math></b>
<b>60</b>	4.16
<b>120</b>	6.70
<b>180</b>	8.61
<b><math>E_{\text{aplicado}}</math></b>	<b><math>N_0 / \text{cm}^{-2} \times 10^7</math></b>
<b>0.2</b>	3.20
<b>0.3</b>	1.14
<b>0.4</b>	0.95
<b>0.5</b>	0.65

**Tabla 4-1.** Densidad de partículas sobre electrodos de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>

En la **Tabla 4-1**, se muestra la variación del parámetro  $N_0$ , el cual tiende a aumentar con el espesor de la película, relacionado aquí con el tiempo de polimerización. Dicho parámetro, muestra una tendencia a disminuir, cuando el espesor del PPy se mantuvo constante y se varió el potencial de depósito de NPs Au. El número de cristales aumenta con el espesor, debido a que hay más área de electrodo activa disponible para el depósito del metal. El número de partículas decae con aumentos del potencial aplicado, pero su tamaño aumenta (**Figura 4-8**). La morfología de las NPs Au confirma el mecanismo de nucleación instantánea 3D de Au en la superficie del polipirrol, ya que se ve claramente que el tamaño de los cristales se ve afectado con el potencial aplicado.

#### 4.2.2. Diseño y optimización de un compuesto PPy/Au para la detección de hidroxilamina y nitrito.

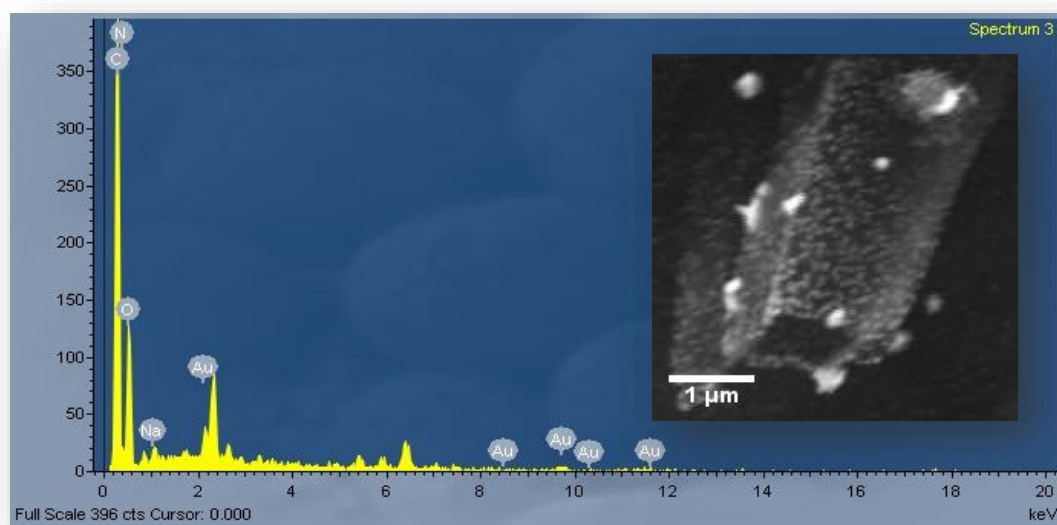
- Depósito de Nanopartículas de Au mediante la técnica de doble escalón potencioestático.



**Figura 4-9.** a) Micrografía MEB electrodo de PPy modificado con NPs Au mediante doble escalón potencioestático y b) distribución de tamaño de NPs Au electro depositadas mediante doble pulso potencioestático.

Con el fin de lograr la nucleación instantánea, sin tener una gran fuerza impulsora para el crecimiento, es necesario separar las etapas de nucleación y crecimiento. En esta tesis, se aplica en primer lugar, un escalón de nucleación con un potencial suficientemente grande como para lograr una nucleación instantánea sobre todo el electrodo, ( $E_n$ ), y generar efectivamente núcleos sobre toda la superficie. A continuación, se cambia el potencial para que el crecimiento avance sin la formación de nuevos núcleos ( $E_c$ ). La modificación de electrodos de PPy con nanopartículas de Au se realizó mediante el siguiente protocolo. Inicialmente se mantuvo el electrodo a 0.8V vs. Ag/AgCl por 10 s con el objetivo de activar/limpiar la superficie.

Seguidamente se aplicó un escalón de signo catódico de amplitud 0.8 V ( $E_n$ ) por 0.5 s ( $t_n$ ), permitiendo la nucleación de Au sobre toda la superficie del PPy, posterior a esto se aplicó un escalón de 0.1 V ( $E_c$ ) por 30 s ( $t_c$ ) en el cual se produjo el crecimiento de los núcleos anteriormente formados. Como es bien sabido, las propiedades de un amplio rango de materiales y el rendimiento de una gran variedad de dispositivos dependen fuertemente de las características superficiales finales.



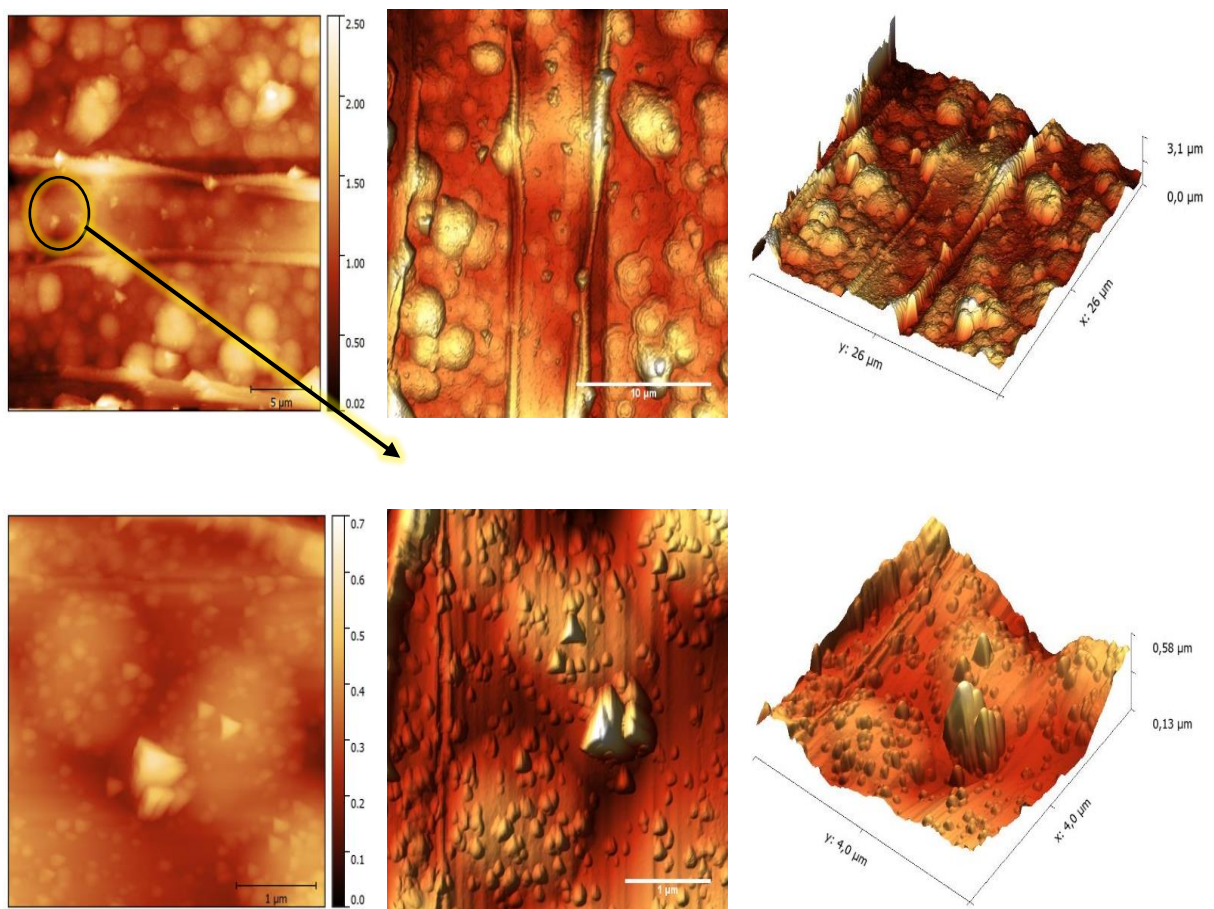
**Figura 4-10.** Espectro EDAX compuesto PPy/ $C_7H_5O_3$ /Au

La morfología de la superficie de los electrodos compuesto PPy/Au fue caracterizada mediante MEB, la **Figura 4-9a**, muestra las NPs Au electrodepositadas sobre los electrodos de PPy/ $C_7H_5NaO_3$  (180 s). La distribución de tamaño de las nanopartículas se encuentra entre 40-100nm (**Figura 4-9b**). Estos depósitos están homogéneamente distribuidos en la superficie de la película polimérica y dentro de los microtubos de sección transversal como muestra el recuadro de la **Figura 4-10**.

Cabe resaltar que la técnica de doble escalón potencioestático, para la formación de nuevas fases nanoestructuradas sobre polímeros conductores, permite producir nanopartículas de tamaños muy homogéneos.

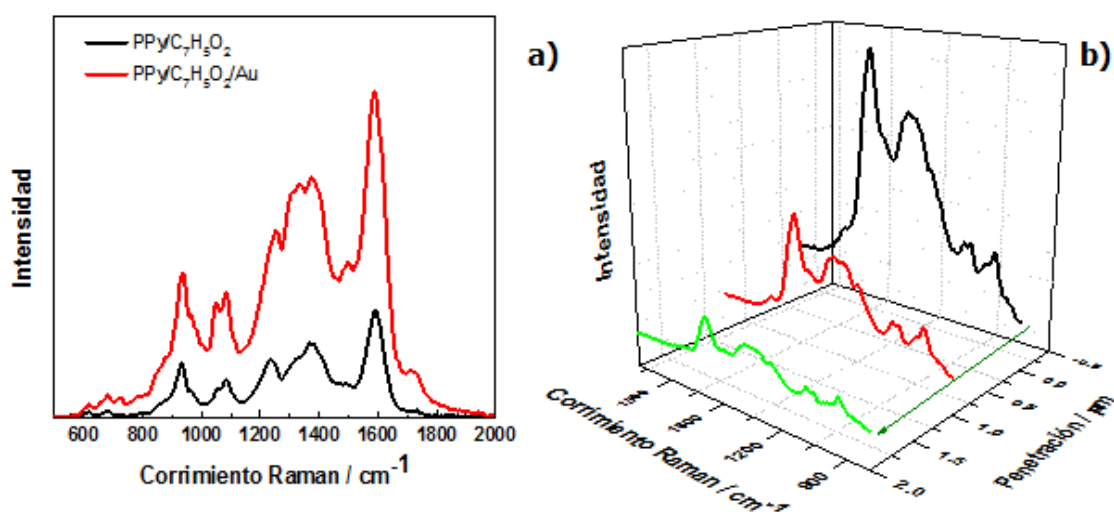
Existen *clusters* de tamaño superior a los 200nm también distribuidos homogéneamente sobre la superficie del electrodo, mas no en el interior de las estructuras poliméricas.

La imagen EDAX mostrada en la **Figura 4-10**, del compuesto PPy/Au muestra los picos correspondientes a los elementos C, N, Na, O y Au; confirmando así la formación de NPs de Au ensambladas en la superficie de la película polimérica.



**Figura 4-11.** Micrografías MFA PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>/Au

En la **Figura 4-11** se muestran las imágenes MAF obtenidas para el compuesto PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>/Au. Esta técnica como complemento de las micrografías MEB permite confirmar que las nanopartículas depositadas poseen una distribución de tamaño entre los 50-150 nm y que dichas nanopartículas tienen una morfología tipo pirámide triangular; una vista ampliada de una de las zonas elegida al azar permite observar que las nanopartículas electrodepositadas sobre la superficie del PPy son de morfología piramidal y el estado de agregación no es muy marcado.



**Figura 4-12.** Efecto SERS NPs Au sobre PPy.

demostrado tener un fuerte efecto en la señal Raman (Bocchetta, P., et al. 2014; Wang, W., et al. 2013). Este efecto conocido como superficie amplificada, es un excelente indicio del mejoramiento en las propiedades del compuesto obtenido en comparación con sus constituyentes individuales. El efecto *SERS* (espectroscopía Raman de superficie mejorada, de sus siglas en inglés), ha sido ampliamente utilizado en la detección de moléculas individuales que no poseen suficiente señal en el espectro Raman (Giovannozzi, A. M., et al. 2014).

---

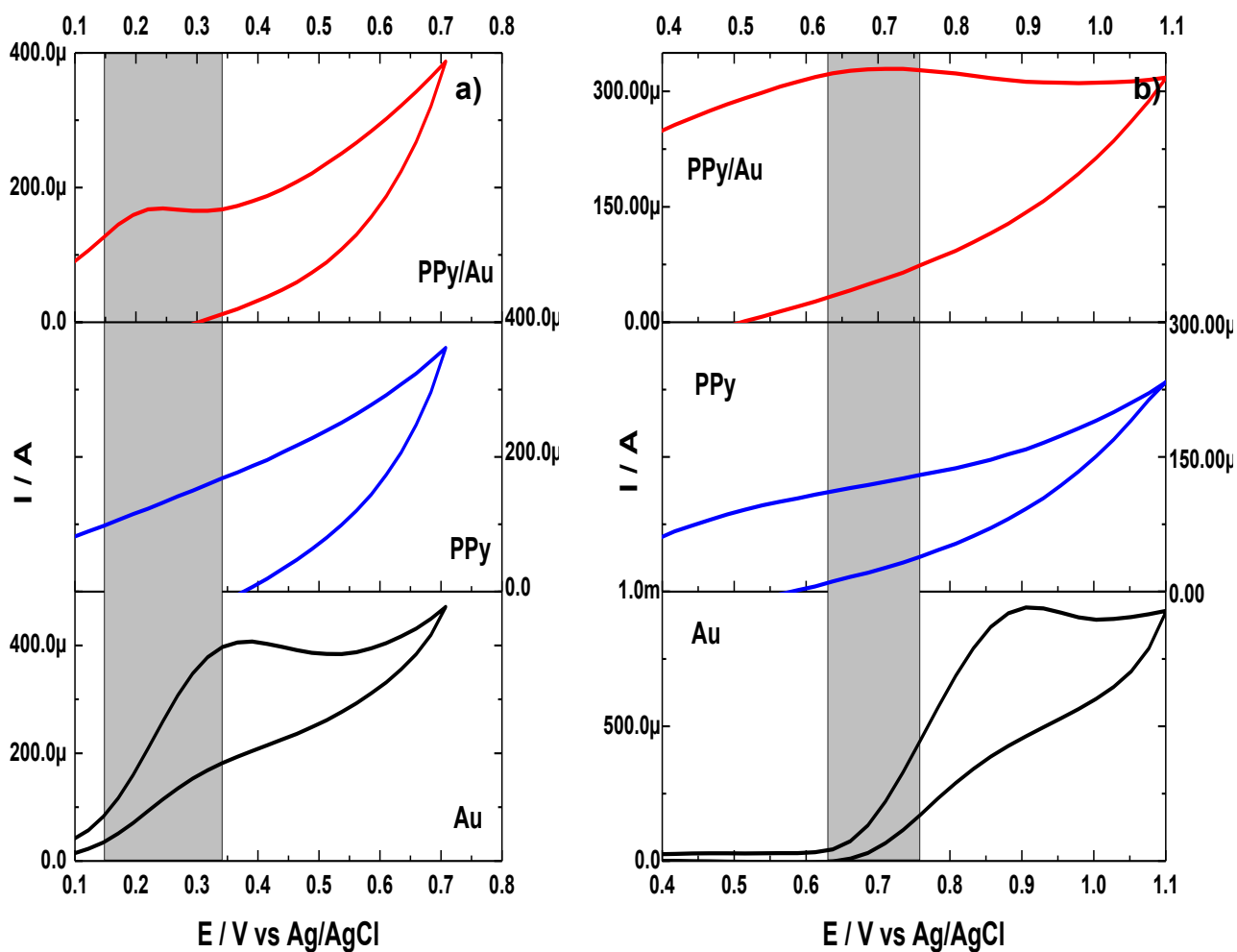
Una vez que el Au ha sido depositado sobre la superficie de la película polimérica, la intensidad relativa de los picos en el espectro PPy/Au se hace mucho más intensa que las señales para el PPy (**Figura 4-12a**). Este incremento en la señal es resultado del efecto SERS, producto de la resonancia del plasmón superficial, efecto observado en nanopartículas de Ag y Au con tamaños entre 10 y 200 nm (Eustis, S., El-Sayed, M. A. 2006). Además, la rugosidad a nanoescala resultante en la estructura de la película PPy/Au es probable que facilite la transferencia de carga entre el nitrógeno del pirrol y las nanopartículas de Au incorporadas. El efecto SERS aquí observado se presenta como una herramienta conveniente para el análisis cualitativo de la penetración de los electrodepósitos de Au al interior de la matriz polimérica. Por lo tanto, al registrar espectros Raman confocal a diferentes profundidades en las películas de PPy/Au, se observa una disminución gradual en la intensidad de las bandas, como se esperaría si la cantidad de Au dentro de la matriz PPy empezara a decrecer (**Figura 4-12b**). Por consiguiente, el electrodepósito de Au tiene lugar no sólo en la parte más externa de la película polimérica en contacto con las soluciones electrolíticas, sino también a lo largo de los canales internos de la estructura de la película PPy.

- **Comportamiento electroquímico del compuesto PPy/Au en la electro-oxidación de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)**

Con el objetivo de evaluar las propiedades electrocatalíticas del electrodo compuesto PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>/Au, se llevaron a cabo experimentos de oxidación por voltamperometría cíclica de los analitos NH<sub>2</sub>OH y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.



Las **Figuras 4-13a** y **4-13b**, muestran las respuestas voltamperométricas de electrodos de PPy, PPyAu y Au masivo en presencia de  $\text{NH}_2\text{OH}$  1 mM+ PBS 0.1 M, y,  $\text{NO}_2^-$  1 mM + PBS 0.1 M. Se observa en las figuras que, para ambos analitos, el electrodo de PPy sin arreglo de nanopartículas (trazado azul), no presenta ningún proceso de oxidación asociado en la ventana de potencial en la cual se evalúa la electro-oxidación.



**Figura 4-13.** Voltamperogramas electro-oxidación de **a)**  $\text{NH}_2\text{OH}$  1 mM y **b)**  $\text{NaNO}_2$  1mM en PBS 0.1M

---

En el electrodo de Au masivo (trazo negro) se observa la oxidación de la  $\text{NH}_2\text{OH}$  a 0.36 V *vs.* Ag/AgCl (**Figura 4-13a**), mientras que en el electrodo compuesto PPy/Au (trazado rojo), se observa un corrimiento del valor del pico de oxidación del  $\text{NH}_2\text{OH}$  hacia valores mucho menores: 0.25 V *vs.* Ag/AgCl. Esto indica un efecto sinérgico y catalítico significativo del nanocompuesto.

Para la electro-oxidación del  $\text{NaNO}_2$  (**Figura 4-13b**) sobre el electrodo de Au masivo, el proceso se observa cercano a 0.89 V *vs.* Ag/AgCl (trazo negro), el cual se desplazó hacia valores de menor energía cuando se utilizó el electrodo compuesto PPy/Au (trazo rojo). Sobre éste, la oxidación de la molécula se observó cercana a 0.73 V *vs.* Ag/AgCl. Por otro lado, si bien la corriente en el Au masivo es mayor, aproximadamente dos veces la del electrodo nanoparticulado, esto no representa un hecho significativo, debido a que el área del electrodo de Au masivo fue tres veces el área geométrica del electrodo compuesto. La buena conductividad del PPy proporciona caminos para el paso de electrones entre el electrodo y los sitios catalíticos, acelerando el proceso de transferencia de carga.

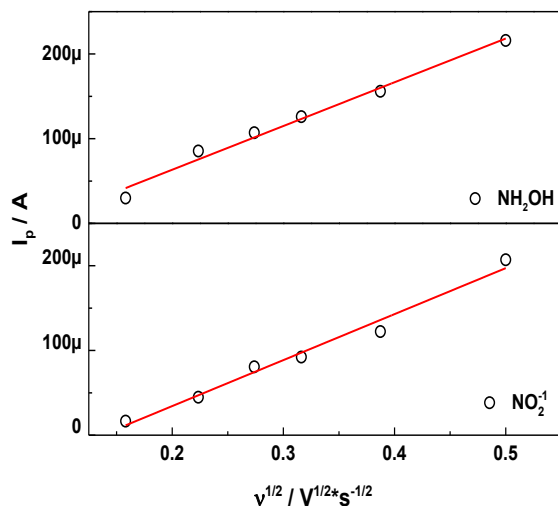
De igual manera, se estudió el comportamiento del electrodo compuesto PPy/Au mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (0.0025 – 0.25  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) para la oxidación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$ . Como se ilustra en la **Figura 4-14**, la corriente de pico ( $I_p$ ) para la oxidación de ambas especies aumenta con el incremento en la velocidad de barrido. La relación entre la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) y la corriente de pico de oxidación presentan las siguientes relaciones lineales:

$$I_p / \mu\text{A} = 5.16 \times 10^{-4} v^{1/2} ((\text{V}\cdot\text{s}^{-1})^{1/2}) - 3.99 \times 10^{-5} \quad (R^2 = 0.982) \text{ Hidroxilamina}$$

#### **Ecuación 4-7**

$$I_p / \mu\text{A} = 5.43 \times 10^{-4} v^{1/2} ((V \cdot s^{-1})^{1/2}) - 7.42 \times 10^{-5} \quad (R^2 = 0.979) \text{ Nitrito}$$

#### Ecuación 4-8



**Figura 4-14.** Gráfico  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  de electrodos de PPy/C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>/Au en NH<sub>2</sub>OH y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Estas relaciones lineales verifican que tanto la oxidación de la hidroxilamina como la del nitrito sobre el electrodo compuesto PPy/Au son procesos controlados por difusión, según lo indica la ecuación de Randles-Sevick (**Ecuación 4-9**).

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

#### Ecuación 4-9

donde,  $n$  = número de electrones transferidos

$A$  = área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

$C$  = concentración de la especie electroactiva ( $\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

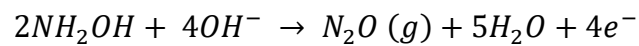
$D$  = Coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$v$  = velocidad de barrido ( $V \cdot s^{-1}$ )

$\alpha$  = coeficiente de transferencia de carga

---

Los mecanismos de oxidación para el nitrito e hidroxilamina han sido ampliamente explorados sobre diferentes electrodos compósitos. Para la electro-oxidación de hidroxilamina hay transferencia de 4 electrones con N<sub>2</sub>O gaseoso como producto final (**Ecuación 4-10**) (Li, J., Lin, X. 2007), mientras que la electro-oxidación del nitrito involucra 2 electrones y el producto de reacción es NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en solución (**Ecuación 4-11**) (Li, Y., et al. 2011), los mecanismos de oxidación para las especies mencionadas anteriormente pueden ser escritos de la siguiente manera:

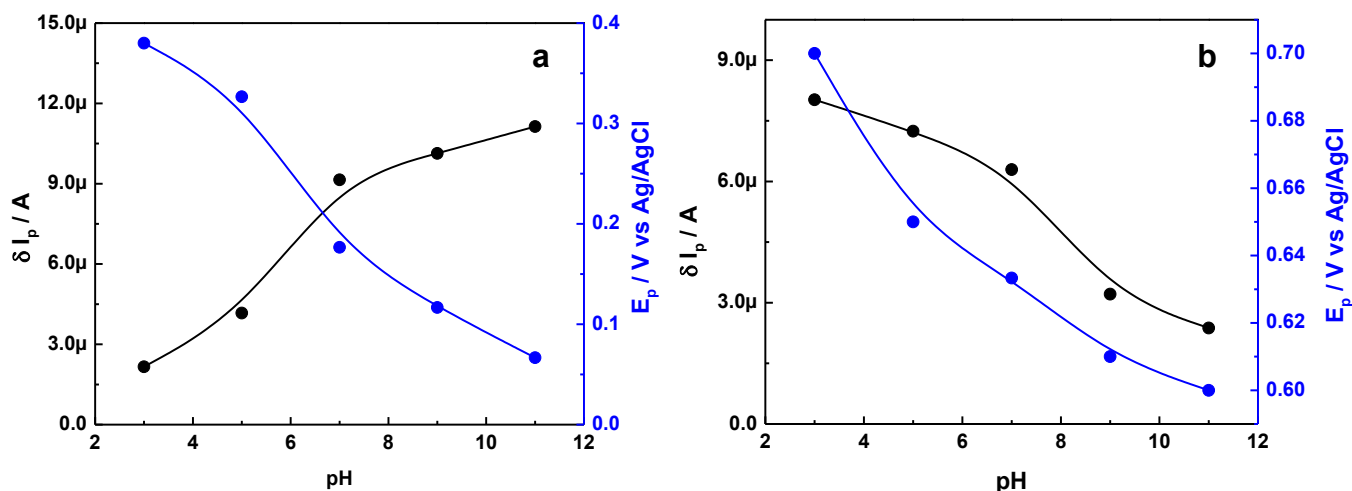


**Ecuación 4-10**



**Ecuación 4-11**

### 4.2.3. Optimización de las condiciones experimentales para la detección de $\text{NH}_2\text{OH}$ y $\text{NO}_2^-$



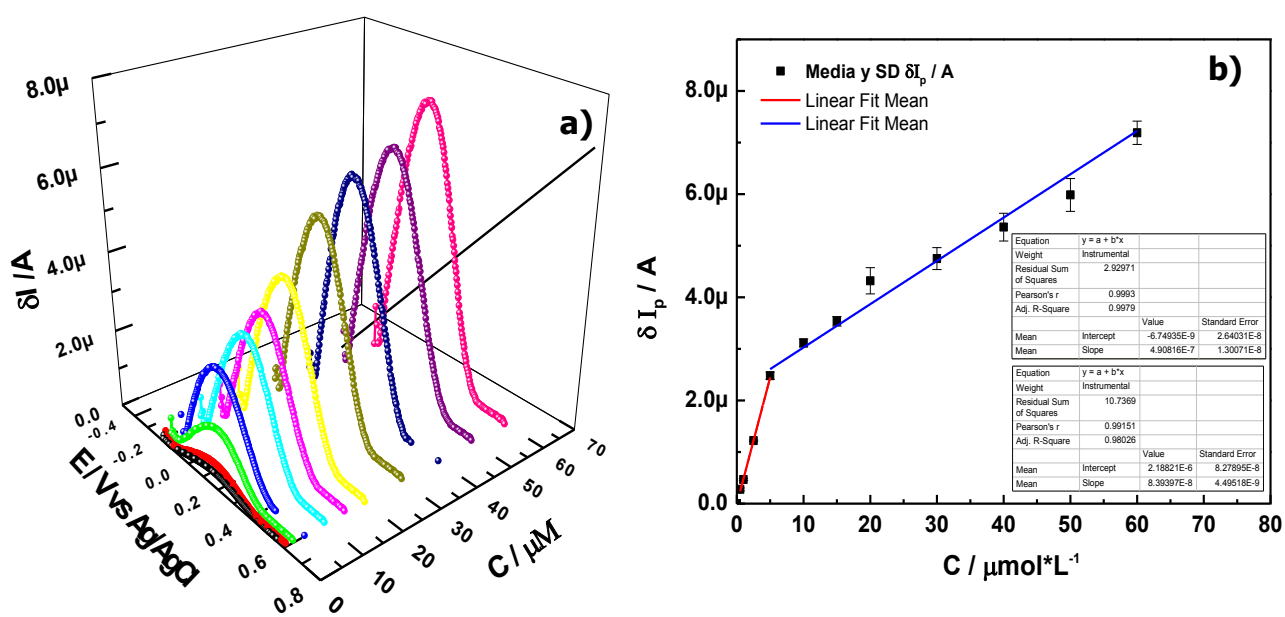
**Figura 4-15.** Dependencia con el pH de la respuesta en la DPV para electrodos de PPy/Au en soluciones de **a)**  $\text{NH}_2\text{OH}$  1mM y **b)**  $\text{NaNO}_2$  en PBS 0.1 M

Tanto la oxidación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  como la de  $\text{NO}_2^-$ , presentan una fuerte dependencia con el pH, es por esto que se debe optimizar el pH al cual la respuesta en corriente para la electro-oxidación del analito sea la mejor. La  $\text{NH}_2\text{OH}$  se presenta en dos formas, la forma no protonada  $\text{NH}_2\text{OH}$  a pH superior de 5,9 y la forma protonada,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  a pH inferior a 5,9. La forma protonada es menos activa.

La corriente de pico ( $I_p$ ) para la oxidación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  aumenta con el pH (**Figura 4-15a**). Cuando el pH es superior a 7 este aumento continúa, pero de manera desacelerada. Esto coincide con la **Ecuación 4-10**, indicando así que a valores altos de pH se promueve la oxidación de la hidroxilamina. El potencial de pico ( $E_p$ ) para el proceso de oxidación, se desplaza hacia valores menores con el aumento del pH. Se evaluó el efecto del pH en el comportamiento electroquímico del  $\text{NaNO}_2$ , en PBS 0.1 M,; en el rango de pH de 2 a 4  $I_p$  decae ligeramente, a pH

mayor que 5,  $I_p$  para el proceso de oxidación decrece notablemente (**Figura 4-15b**). Ha sido reportado que los aniones nitrito no son muy estables en medios ácidos muy fuertes ( $\text{pH} < 4$ ) (Li, J. 2009). Por otra parte, dado que el  $\text{pK}_a$  del  $\text{HNO}_2$  es 3.3, la mayoría de los aniones están protonados en solución ácida. Cuando el  $\text{pH}$  es superior a 4, la oxidación electrocatalítica del nitrito se hace más lenta y difícil debido a la escasez de protones en el medio. Por esto, el electrolito soportado seleccionado para la oxidación de nitrito fue PBS 0.1 M,  $\text{pH}$ : 5. La posición del pico de oxidación no varía significativamente con el  $\text{pH}$ ; lo que da indicios de que el proceso es controlado por la cinética de la reacción y no por la termodinámica del sistema.

### - Determinación de hidroxilamina y nitrito



**Figura 4-16. a)** DPV de  $\text{NH}_2\text{OH}$  a diferentes concentraciones (PBS 0.1 M,  $\text{pH}$ :9) y **b)** Curva de calibración para la determinación de  $\text{NH}_2\text{OH}$

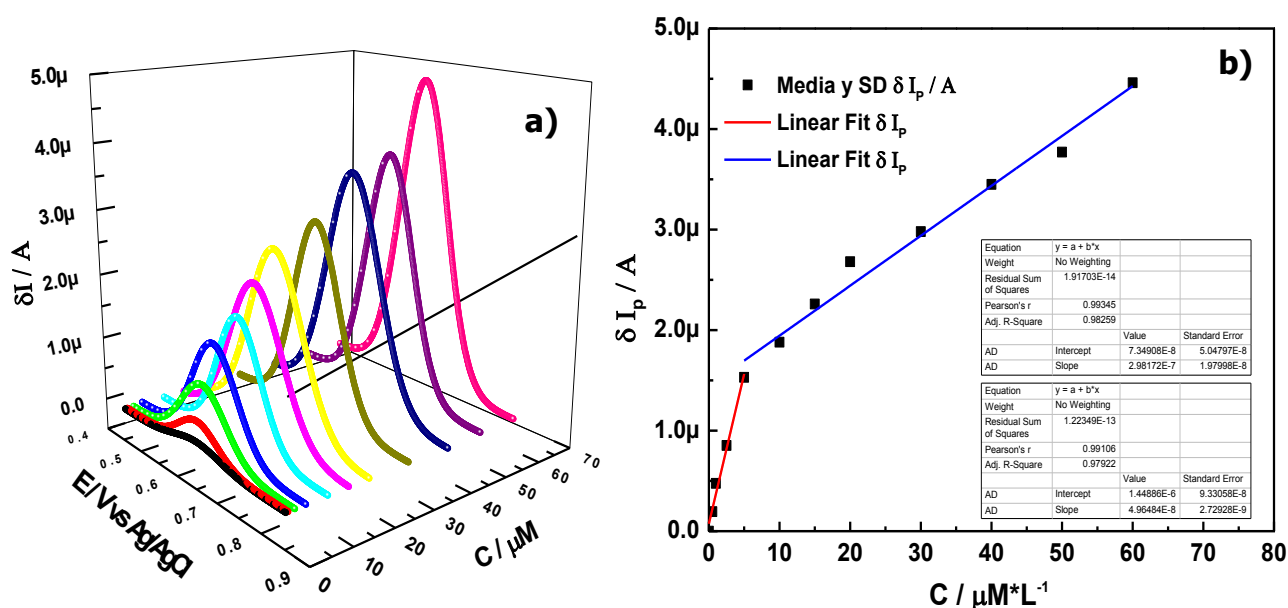
---

Se utilizó la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) para la determinación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$  empleando el electrodo compuesto PPy/Au. La respuesta de DPV para la oxidación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  muestra un pico a alrededor de 0.18 V (**Figura 4-16a**) y 0.68 V para el  $\text{NO}_2^-$  (**Figura 4-17a**).

El gráfico de corriente de pico ( $\delta I_p$ ) en función de la concentración de  $\text{NH}_2\text{OH}$  se muestra en la **Figura 4-16b**, el cual exhibe dos segmentos lineales, con sensibilidades de  $0.57 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  en el rango de 0-5  $\mu\text{M}$  y  $0.35 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  en el rango de 5-60  $\mu\text{M}$ . Este tipo de comportamiento ha sido observado en diferentes electrodos compósito. (Mazloun-Ardakani, M., Taleat, Z. 2009). En este caso, la presencia de dos segmentos lineales puede ser atribuida a la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en los sitios catalíticamente activos lo que cambia las condiciones de la superficie catalítica. A bajas concentraciones de hidroxilamina, las burbujas de  $\text{N}_2\text{O}$  formadas son muy pequeñas. Li, J., Lin, X. 2007; Revenga-Parra, M., et al. 2005 han discutido la formación de estas burbujas sobre superficies de Au y han llegado a la conclusión de que estas no se absorben fuertemente a la superficie y pueden ser rápidamente disueltas en la solución permitiendo la difusión de la hidroxilamina desde el seno de la solución. A altas concentraciones el comportamiento es el opuesto y las burbujas generadas pueden resultar fuertemente adheridas a la superficie catalítica inhibiendo así la difusión de nuevas moléculas de analito, por ende, el cambio en la respuesta de la corriente. Las respuestas lineales a bajas y altas concentraciones de hidroxilamina pueden ser utilizadas para construir un sensor de hidroxilamina; de acuerdo con las curvas de calibración, se calcularon límites de detección de 0.611  $\mu\text{M}$  y 12.8  $\mu\text{M}$  para bajas y altas concentraciones respectivamente estos valores, calculados a partir de la regresión lineal mostrada en la **Figura 4-16b**.

Una vez optimizadas las condiciones experimentales se llevó a cabo determinación de nitrito con el electrodo PPy/Au. El sistema presenta un pico en la respuesta de DPV aproximadamente a 0.68 V (**Figura 4-17a**). La DPV es más adecuada y sensible que la voltamperometría cíclica para la detección de analitos a bajas concentraciones.

La **Figura 15b**, muestra la curva de calibración para diferentes concentraciones de nitrito; se observan dos segmentos lineales con sensibilidades de  $0.48 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  en el rango de  $0\text{-}10 \mu\text{M}$  y  $0.11 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  en el rango de  $10\text{-}60 \mu\text{M}$ , un límite de detección de  $0.226 \mu\text{M}$  y  $9.786 \mu\text{M}$  para bajas y altas concentraciones respectivamente, calculadas como se mencionó anteriormente.



**Figura 4-17. a)** DPV de  $\text{NO}_2^-$  a diferentes concentraciones (PBS 0.1 M, pH:5) y **b)** Curva de calibración para la determinación de  $\text{NO}_2^-$

Aquí la presencia de dos segmentos lineales puede deberse a la disolución del producto de reacción en la solución, el cual a bajas concentraciones puede disolverse fácilmente en la solución sin presentar bloqueo de los sitios catalíticos.



---

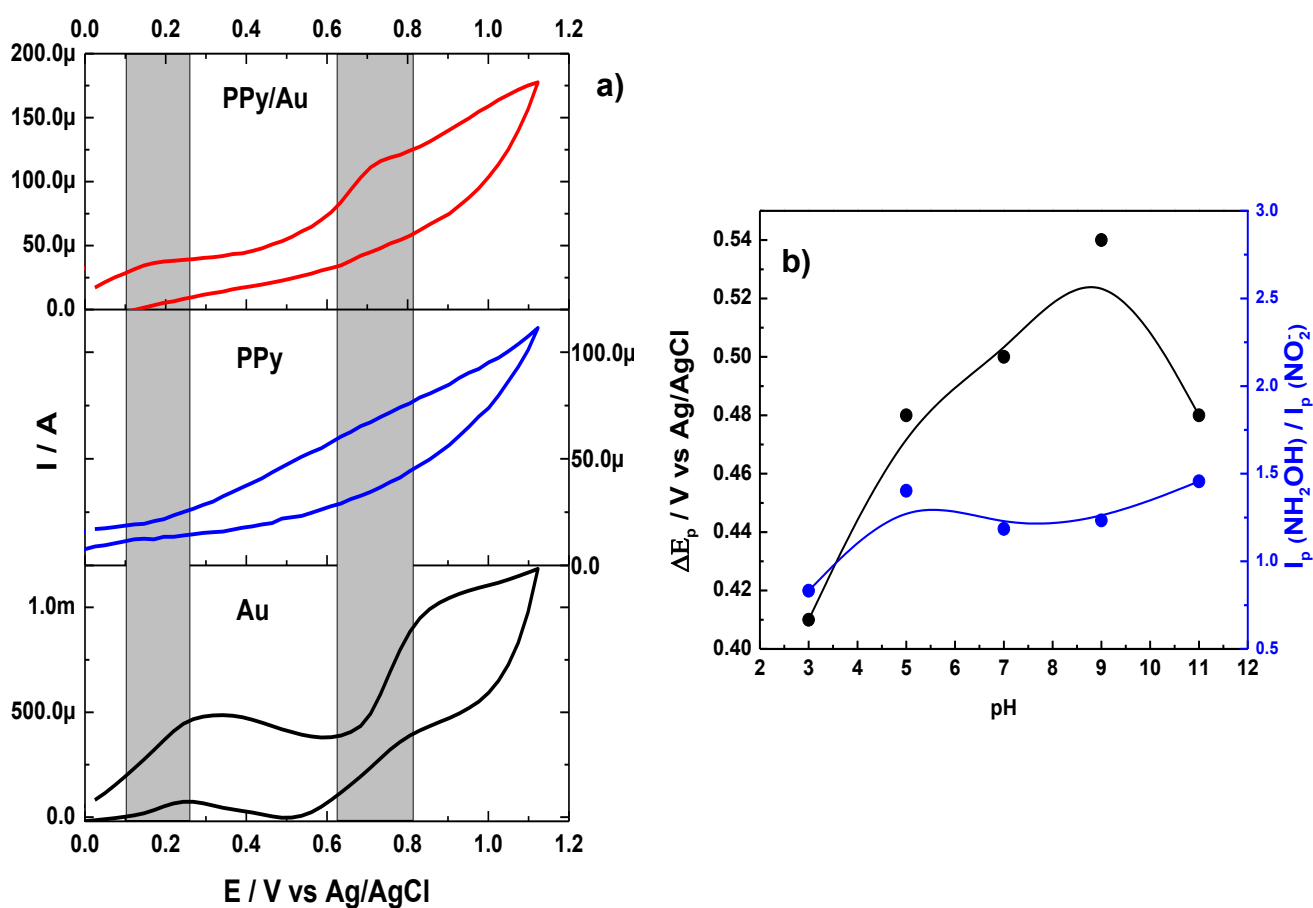
Mientras que a altas concentraciones la disolución del producto de reacción es más lenta y se presenta adsorción de éste en los sitios catalíticamente activos bloqueando la llegada de nuevo analito del seno de la solución. De manera similar Mazloun-Ardakani, M., Taleat, Z. 2009; Wang, J., et al. 2012 reportaron varios segmentos lineales en la determinación de  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2^-$  empleando electrodos de GC/Indigocarmin e ITO/NPs Au, respectivamente. Cabe resaltar que en muchas de las determinaciones electro-analíticas se presentan más de un segmento lineal.

#### - **Determinación simultánea de hidroxilamina y nitrito**

El electrodo compuesto PPy/Au fue evaluado para la detección múltiple de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$ . Mediante voltamperometría cíclica se optimizan las condiciones para la detección de estas moléculas. Se muestra en la **Figura 4-18a**, los voltamperogramas para el sistema PPy/Au (trazado rojo), PPy (trazado azul) y Au (trazado negro) en una mezcla de ( $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$ ) 10 mM + PBS 0.1 M pH 7. Se puede observar que sobre el electrodo masivo de Au ocurren las reacciones de oxidación de ambos analitos presentando potenciales de pico de 0.85 V para el  $\text{NO}_2^-$  y 0.3V para  $\text{NH}_2\text{OH}$ , con una separación de picos lo suficientemente amplia para la adecuada detección de ambos analitos sobre el electrodo. En el caso del electrodo de PPy, no se observa ningún pico asociado a algún proceso de oxidación, en la ventana de potencial en la cual fueron estudiados estos sistemas. El sistema PPy/Au exhibió picos correspondientes a la oxidación de las moléculas propuestas en esta tesis, presentando un corrimiento en la posición de los picos, a valores de menor energía que, como se discutió anteriormente, indican un efecto sinérgico y catalítico significativo del nanocompuesto.

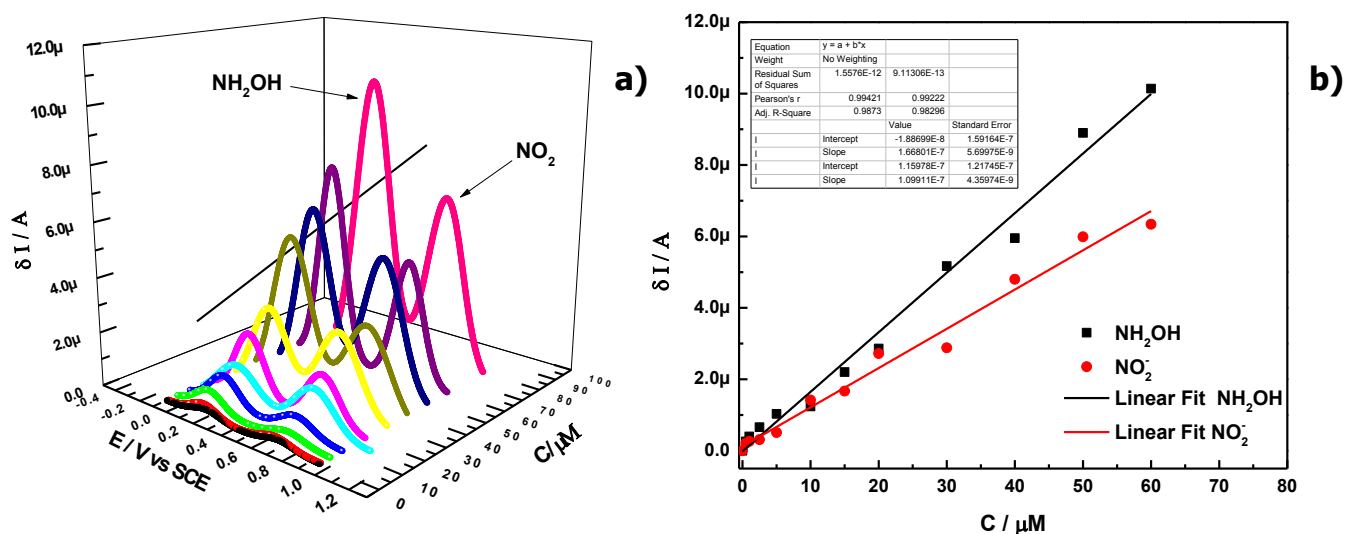
Con el objetivo de establecer las condiciones adecuadas para la detección simultánea de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$  se realizaron experimentos voltamperométricos a diferentes condiciones de pH (**Figura 4-18b**).

Como criterios para la selección de un pH óptimo se adopta, la separación entre los picos de corriente, los cuales deben estar lo suficientemente alejados de modo que permitan distinguir las señales individuales y, además, una relación de corrientes de pico cercana a 1. Es decir, que las corrientes de pico ( $\delta I_p$ ) no difieran mucho entre si. De acuerdo con estos requerimientos se establece que el pH adecuado para la determinación de estas especies en una misma solución es pH 7 (**Figura 4-18b**), en concordancia con las **Ecuaciones 4-10** y **4-11**.



**Figura 4-18. a)** Voltamperogramas de electro-oxidación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  10 mM +  $\text{NaNO}_2$  10 mM en PBS 0.1 M, **b)** Dependencia con el pH de la respuesta en la DPV para electrodos de PPy/Au en solución de  $\text{NH}_2\text{OH}$  1 mM +  $\text{NaNO}_2$  1mM en PBS 0.1 M

En la respuesta de DPV en función de diferentes concentraciones de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$  (**Figura 4-19a**), el pico para la oxidación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  es mayor en todos los casos que el pico para la oxidación de  $\text{NO}_2^-$  ya que la disposición de protones es menor, sin embargo, el proceso se lleva a cabo con una buena separación de picos y corrientes de pico aceptables de acuerdo con lo discutido anteriormente. El corrimiento hacia valores más positivos en el  $\Delta E_p$  indica que los iones  $\text{OH}^-$  están tomando parte en el proceso de electrodo.



**Figura 4-19. a)** DPV de  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{NO}_2^-$  a diferentes concentraciones (PBS 0.1 M, pH:7) **a)** y **b)** Curva de calibración para la determinación de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$

La DPV fue utilizada para la construcción de la curva de calibración en la determinación simultánea de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$ . La **Figura 4-19b**, muestra la corriente de pico ( $\delta I_p$ ) en función de la concentración de las especies en solución. Se observa en ambos casos un comportamiento lineal en el cual la  $\delta I_p$  aumenta con incrementos en la concentración de ambas especies en solución en el rango de 0 a 60  $\mu\text{M}$  con sensibilidades de 0.165 y 0.127  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$  para  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$  respectivamente.

---

El límite de detección para la determinación simultánea de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y  $\text{NO}_2^-$  fue 7.110 y 8.125  $\mu\text{M}$  respectivamente.

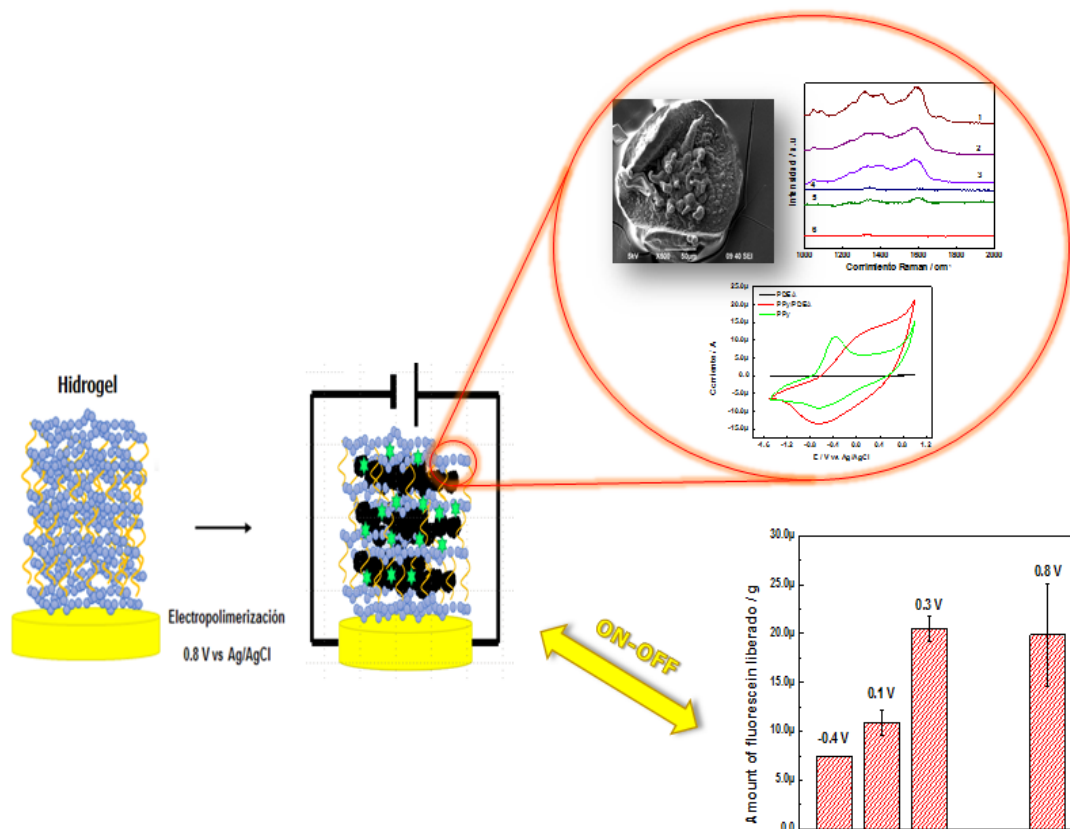
### 4.3. CONCLUSIONES

En este apartado, se implementó una estrategia electroquímica en el desarrollo de electrodos compósito polímero conductor/NPs Au para su empleo en la detección de contaminantes. Los resultados de esta tesis indican que la electrocristalización de oro en el sistema PPy/  $[\text{HAuCl}_4]^-$  1mM +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mM sigue un crecimiento del tipo islas o de Volmer-Weber. En el rango de potenciales de  $0.4 \text{ V} \leq E \leq 0.6 \text{ V}$  la cinética de electrocristalización corresponde al modelo teórico de nucleación instantánea controlada por difusión para el crecimiento de nanopartículas 3D. La dependencia de la velocidad de nucleación con el potencial fue obtenida mediante el análisis de los transitorios de corriente y se determinó la densidad de núcleos formada.

El empleo de la teoría de nucleación requiere la adecuada corrección del parámetro  $t_m$ , debido a los tiempos de inducción observados. La comparación entre los cronoamperogramas experimentales y teóricos lleva a concluir que el mecanismo de nucleación instantáneo de oro en la superficie del polipirrol es el que domina en los diferentes espesores y potenciales estudiados en esta tesis.

Las estructuras de PPy utilizadas ofrecen una matriz de gran área superficial para el depósito de nanopartículas. Es posible efectuar un control fino en la cantidad y tamaño de NPs Au mediante la técnica de doble pulso potencioestático utilizada en esta tesis. Los electrodos PPy/Au obtenidos exhiben una mejoría en el comportamiento electrocatalítico, comparados con superficies de oro planas. El empleo de estos electrodos compósito, fue testado en la determinación electroquímica de hidroxilamina, nitrito y la mezcla de ambos; demostrando límites de detección que compiten con muchos dispositivos actuales

# CAPÍTULO 5



SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL COMPÓSITO PPy/PDEA EN LA LIBERACIÓN ELECTROESTIMULADA DE UNA DROGA MODELO.

---

## 5. INTRODUCCIÓN

La liberación controlada y dirigida de medicamentos es de vital importancia debido a que a menudo se necesita la dosificación de una droga en un rango estrecho y en un tejido u órgano en particular (Langer, R. 1998; Zhao, Z. L., et al. 2013; Wang, C., et al. 2013; Liu, J. A., et al. 2013). La liberación de fármacos en una parte específica del organismo puede reducir los posibles efectos sistémicos de las drogas y preservar el efecto útil de los medicamentos que de otro modo podrían ser destruidos por el organismo. Además, la liberación controlada puede mejorar significativamente la eficacia del tratamiento.

Entre los diferentes tipos de liberación controlada, los sistemas de administración pulsátil de fármacos (PDDS, de sus siglas en inglés) han recibido particular atención debido a que estos pueden administrar moléculas en el lugar y tiempo apropiado en cantidades controlables (Rao, N. G. R., et al. 2013; Roy, P. 2009; Bussemer, T., et al. 2011). Los PDDS pueden ser clasificados como: 1) Sistemas controlados en el tiempo en los que la liberación del fármaco es controlada principalmente por el sistema de suministro; 2) PDDS inducido por un estímulo en los cuales la administración del fármaco es controlada por el un estímulo como el pH (Samanta, D., et al. 2015) o una enzima (Fleige, E., et al. 2012); y 3) sistemas regulados externamente en los cuales la administración del fármaco es impulsada por un estímulo externo ya sea magnético (Chiang, W.-L., et al. 2012; Satarkar, N. S.; Hilt, J. Z. 2008), ultrasónico (Wang, C.-Y., et al. 2012), eléctrico (Jeon, G., et al. 2011; Ge, J.; et al. 2012) o irradiación (16). Entre todos estos estímulos, el estímulo eléctrico se presenta como la mejor opción debido a que es portable y no requiere de equipamientos muy sofisticados.

---

La señal eléctrica puede ser controlada fácilmente y durante muchos ciclos. Los sistemas de liberación de fármacos controlados eléctricamente han encontrado numerosas aplicaciones, destacándose las correspondientes a dispositivos implantables. (George, P. M., et al. 2006; Quigley, A. F., et al. 2009; Herland, A., et al. 2001; Thompson, B. C., et al. 2011; Kam, N. W. S. et al, 2009).

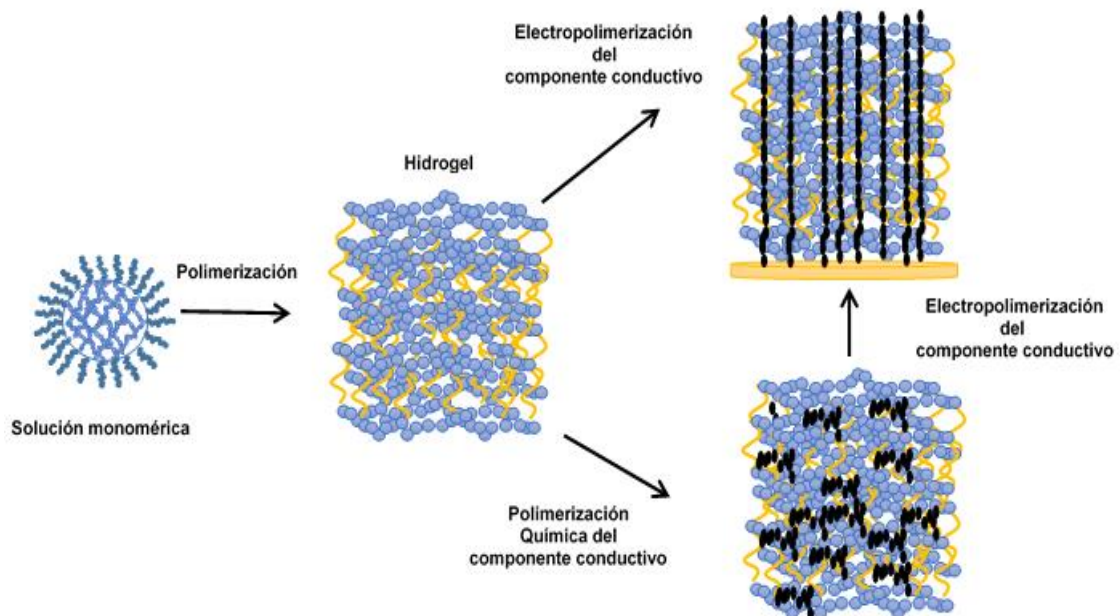
Los hidrogeles electroconductores (HEC) son mezclas o redes poliméricas que combinan las propiedades inherentes de sus constituyentes, como son la conductividad de los polímeros conductores y la alta hidratación de los hidrogeles. Las primeras investigaciones en este campo fueron realizadas por Burgmayer, P., Murray, R.W. 1984; Berthet. G., et al. 1987. Entre las funcionalidades que imparten los constituyentes del compuesto EHC, el hidrogel imparte un alto grado de hidratación, capacidad de hinchamiento, biocompatibilidad in vitro e in vivo y una alta difusividad de moléculas pequeñas desde y hacia el interior del compuesto. Los polímeros conductores, aportan a la mezcla polimérica una alta conductividad eléctrica, conmutación eléctrica ON-OFF y propiedades electroquímicas redox.

Ambos constituyentes poliméricos, son materiales sensibles a estímulos y cada uno por sí solo, es un candidato viable en aplicaciones de detección y actuación. Estos promisorios materiales en la ingeniería de materiales permiten a través de copolimerización, reticulación y / o injerto ajustar las propiedades del material híbrido final, de manera que sea de relevancia biomédica.

Por ejemplo, comparten el hecho de que sus síntesis son difíciles de controlar y, que el método y las condiciones de síntesis pueden influir en gran medida en las propiedades finales del material, a través de contribuciones sutiles como factores de escala, trazas de impurezas, conformación, nanoestructura y morfología macroscópica.

Los HEC se pueden designar como materiales inteligentes multifuncionales. Como materiales emergentes, estos materiales buscan combinar creativamente las propiedades inherentes de los materiales constituyentes para dar lugar a propiedades tecnológicamente relevantes en dispositivos y sistemas. La combinación entre el poli(hidroxietilmetacrilato) [poli (HEMA)] y polipirrol (PPy) se investigó por su posible aplicación en sensores de diagnóstico biomédico clínicamente importantes mediante la incorporación de enzimas específicas del analito (Guisseppi-Elie A, Sheppard Jr. 1995). También han sido investigadas diversas formulaciones de ECHs en sistemas de liberación controlada de medicamentos como indometacina (Tsai, T., et al. 2011), amoxicilina (Enrique Valencia Castro, L., et al. 2015) entre otras drogas.

Los dispositivos de liberación de fármacos electroestimulados se caracterizan por una alta capacidad de carga de la droga y de un accionamiento de bajo voltaje. En todos los casos, estos materiales poliméricos, los cuales son conductores iónicos y eléctricos, proporcionan una interfaz de baja citotoxicidad, entre el dispositivo y el tejido vivo nativo o medio de cultivo celular (Brahim, S., et al. 2002).



**Figura 5-1.** Rutas sintéticas para la obtención de HEC



---

Los HEC son compósitos basados en hidrogeles y polímeros conductores, en los cuales el hidrogel puede ser el componente dominante, dentro del cual se polimeriza el polímero conductor, o viceversa. En la actualidad los HEC más comunes son del primer tipo. En estos, el polímero conductor es crecido entre la red del hidrogel (huésped).

La **Figura 5-1**, muestra las posibles rutas sintéticas para la obtención de ECHs a partir de una solución polimérica, la cual puede ser una combinación de precursores de hidrogel y precursores del polímero conductor, que puede combinarse, junto con iniciadores de radicales libres, foto o térmicamente estables, en una única mezcla o bien separadamente en una mezcla de prepolímeros. La mezcla se puede fundir en una película, la cual puede ser preparada como microesferas, hilada como fibras o aplicada sobre electrodos y otros sustratos de dispositivos electrónicos de estado sólido.

La polimerización química, mediante agentes oxidantes no requiere de un sustrato y se puede realizar posteriormente a la formación del hidrogel. En la polimerización electroquímica, se requiere que el hidrogel esté depositado sobre una superficie metálica o semiconductor, a la que se puede aplicar un potencial adecuado con respecto a un electrodo de referencia y la corriente subsiguiente soportada por un contraelectrodo. En ambos casos, la solución de partida puede contener también monómero libre adicional que puede o no estar equilibrado con el monómero electroactivo atrapado dentro del hidrogel. Existen en la literatura numerosas formulaciones de hidrogeles con polímeros conductores como: tetra-etilenglicol diacrilato entrecruzado con poli(HEMA) combinado con PPy (Brahim, S., Guiseppi-Elie, A. 2004), en el cual el componente electroactivo PPy es sintetizado vía electroquímica. De igual manera se han desarrollado formulaciones en las cuales la mezcla de partida contenía anilina y N-fenil-1,4-fenilendiamina con el objetivo de mejorar la cinética de electropolimerización.

---

También es posible y de alto interés tecnológico, la modificación de superficies anclando monómeros o el hidrogel a la superficie del electrodo mejorando así, la combinación íntima de las especies participantes y las propiedades finales del compuesto (Guisseppi-Elie, A. 2010). Esto permitiría aplicar este tipo de sistemas a la micro fabricación de electrodos interdigitados para microsensores (Staples, M., et al. 2006).

Los dispositivos de liberación de fármacos electroestimulados, son dispositivos ingenieriles que producen un perfil de liberación de un fármaco programado, influenciado por la aplicación de una tensión o corriente (Staples, M., et al. 2006). La liberación controlada de un agente bioactivo se produce cuando el agente bioactivo se combina inteligentemente con un material polimérico de tal manera que el agente activo se libera de una manera prediseñada (Brannon-Peppas L. 1977).

El diseño y uso de materiales poliméricos en sistemas de liberación controlada se ha convertido en una de las áreas más prometedoras en la tecnología de los polímeros, en las ciencias médicas, agrícolas y farmacéuticas de la actualidad (McCulloch, I. 1998). Los polímeros conductores poseen una porosidad sustancial y centros de carga deslocalizados permitiendo la difusión de los contra-iones y la electro-migración en el interior del cuerpo del polímero en respuesta a la oxidación o reducción (Roth, S., et al. 1989). Estas características los presentan como candidatos, en el diseño de materiales con funciones prediseñadas.

Los HECs, representan una buena opción en sistemas de liberación electroestimulada de fármacos (Guisseppi-Elie, A., et al. 2001), debido a que éstos, presentan una rápida respuesta gracias a sus propiedades eléctricas mejoradas, resultante de la incorporación de una matriz conductora. Pillay, V., et al. 2014, reportaron la cinética de liberación ON-OFF, mediante estímulos eléctricos utilizando un HEC basado en polianilina, incorporada en poli(vinil alcohol).

---

El aumento en la cantidad del componente conductor en la matriz del hidrogel hace que la conductividad del HEC aumente linealmente con el incremento de la matriz conductora. Cabe mencionar que la velocidad de erosión del hidrogel aumenta debido a la electroestimulación. Takahashi, S.H., 2012, reportaron la liberación controlada de safranina de una red semi-interpenetrada basada en polianilina-poliacrilamida; demostraron que la polianilina crecía entre los poros del hidrogel hinchable de poliacrilamida y que los cambios de oxidación de la polianilina expandían y contraían el hidrogel, estimulando la liberación de la safranina guardada en el interior de este.

---

## 5.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 5.2.1. Reactivos

Metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DEA) (Sigma-Aldrich) y Diacrilato de poli(propilenglicol) (PPGDA) (Sigma-Aldrich), fueron tratados con alúmina para remover trazas de inhibidor. Persulfato de amonio (APS) (Sigma-Aldrich), Poli(etilenglicol)metacrilato (PEGMA) (Sigma-Aldrich), 6-carboxilfluoresceína (Sigma-Aldrich),  $\text{KClO}_4$  (Sigma-Aldrich),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Fluka) fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. El Pirrol (Sigma-Aldrich) fue destilado a presión reducida y almacenado en frasco ámbar en atmósfera de  $\text{N}_2$  hasta su uso. Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua de calidad Milli-Q como solvente y desgasificadas con  $\text{N}_2$  antes de realizar los ensayos electroquímicos.

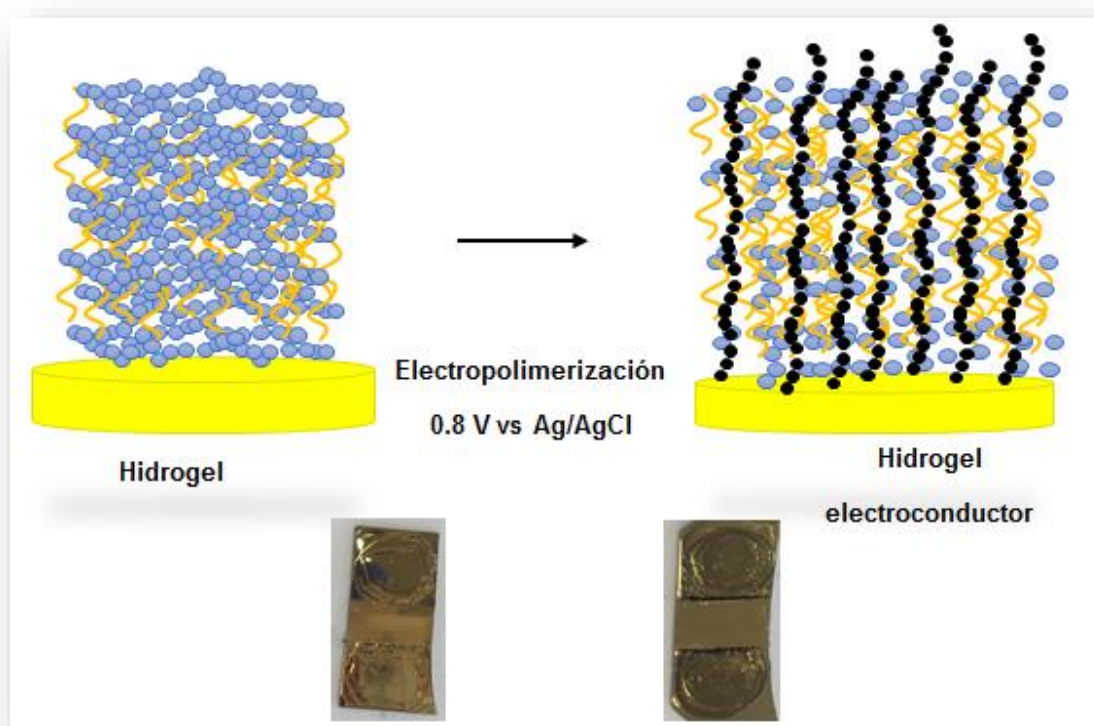
#### - **Síntesis del hidrogel vía polimerización en emulsión**

La metodología aquí empleada fue extraída del trabajo publicado por Amalvy, J. I., et al. 2004, en el cual mediante la técnica de polimerización en emulsión se demostró que es posible obtener partículas basadas en el monómero DEA, responsivas al pH, de 300 nm de diámetro. La polimerización fue llevada a cabo en un balón de fondo redondo, con una entrada para nitrógeno y condensador. Las soluciones de pre-polimerización (mezcla monómero-entrecruzante) e iniciador (iniciador-estabilizante coloidal) se mantuvieron bajo agitación magnética a 250 r.p.m por 30 minutos, en atmósfera de nitrógeno a 70 °C. La reacción se realizó con un 10% en peso de sólidos. La polimerización comenzó con la adición de la mezcla iniciador-estabilizante previamente desgasificada (el iniciador APS y el entrecruzante PPGDEA fueron usados al 1% en peso y el estabilizante coloidal PEGMA fue empleado al 10% en peso, ambos con respecto al monómero DEA).

La polimerización se continuó a 70 °C bajo atmósfera de N<sub>2</sub> por 4 h y con agitación permanente a 250 rpm. El hidrogel resultante fue purificado por ultrafiltración, con el objetivo de eliminar el exceso de estabilizante y también trazas de monómero e iniciador. Este proceso puede tomar hasta 1 mes, dependiendo de la cantidad de hidrogel a ser purificado.

### - Polimerización del Polipirrol en el hidrogel de PDEA

La polimerización del pirrol (Py) se llevó a cabo en la matriz del PDEA a potencial constante 0,8 V vs Ag/AgCl (**Figura 5-2**). Como sustrato colector de corriente para la electropolimerización del PPy se utilizaron electrodos de Au, sobre los cuales previamente se depositó mediante *drop coating* el hidrogel.



**Figura 5-2.** Preparación electrodo compuesto PPy/PDEA

---

Como referencia y contraelectrodo se usaron Ag/AgCl y una lámina de platino respectivamente. El compuesto obtenido se denominó PPy/PDEA.

### **5.2.2. Instrumentos y técnicas experimentales**

Los experimentos cronoamperométricos, voltamperométricos y de espectroscopía de impedancia electroquímica, fueron llevados a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Las medidas correspondientes a la espectroscopía de impedancia electroquímica fueron llevadas a cabo en un rango de frecuencia  $f$  comprendido entre  $10^{-3} \leq f \leq 10^5$  Hz y con una perturbación AC con amplitud de 0,01 V, todos los experimentos electroquímicos fueron realizados a temperatura ambiente en atmósfera de N<sub>2</sub>. Todos los potenciales son referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Las soluciones fueron preparadas utilizando agua milli-Q, el pH de todas las soluciones fue regulado con PBS 0,1 M en un rango de  $3,5 < \text{pH} < 11$ . Todas las medidas fueron realizadas en dispersión, equilibradas al pH respectivo entre 30-90 min.

Los diámetros hidrodinámicos fueron medidos a 20 °C con un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument) equipado con láser de estado sólido operando a 532 nm y 125 mW. La luz dispersada fue detectada normal a la fuente de láser incidente, y se midió el diámetro de partícula promedio mediante la ecuación de Stokes-Einstein para el cuadrado del ajuste de la función de correlación, con tiempos de análisis típicos de 20 - 30 minutos. Estas medidas fueron realizadas por triplicado en dispersiones acuosas (0,005 - 0,25 % en peso) empleando solución 0,005 M de NaCl como electrolito. El potencial Zeta se calcula a partir de las medidas de movilidades electroforéticas para las mismas muestras en función del pH.

---

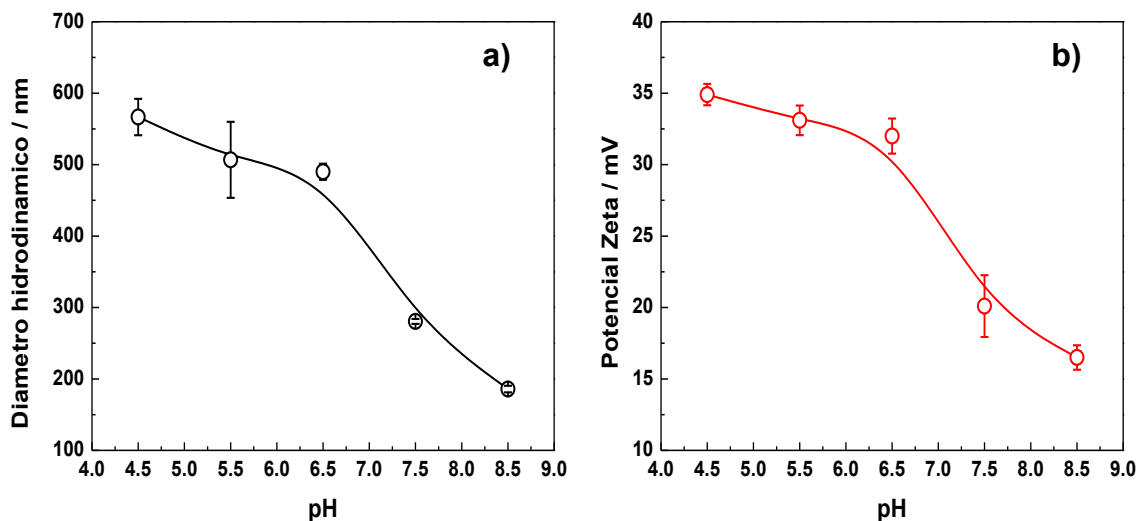
Las partículas de hidrogel fueron examinadas a diferentes condiciones de pH mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL JEM-1400PLUS (40 kV – 120 kV) equipado con una cámara GATAN US1000 CCD (2k x 2k), y un sistema de placa de imagen DITABIS (6k x 5k). También fueron examinadas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA), estos análisis fueron realizados en modo *tapping* debido a ser un material blando empleando un microscopio Veeco Multimode AFM conectado a un controlador Nanoscope V. Para el procesamiento de las imágenes MEB se utilizó el software de libre acceso ImageJ y para las imágenes de MFA se utilizó el software Gwyddion también de libre acceso desde la correspondiente página web.

La caracterización morfológica del electrodo compuesto PPy/PDEA se realizó mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo (MEB) JEOL JSM-6490LV, dotado con detectores SE y BE (electrones secundarios y electrones retro dispersados respectivamente), y un sistema EDXS OXFORD INCA.

Las características espectroscópicas de las películas de PPy/PDEA fueron evaluadas mediante espectroscopía Raman, utilizando un espectrómetro Renishaw 2000 operado con un láser de He-Ne ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) el cual fue utilizado como fuente de irradiación a un 10% de su potencia máxima para evitar la degradación térmica de las películas. El equipo consta además de una cámara CCD, fuente de calibración interna y un porta muestras motorizado controlado por el software Wire 2.0. Los experimentos de liberación electroestimulada fueron seguidos mediante espectroscopía de fluorescencia.

## 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

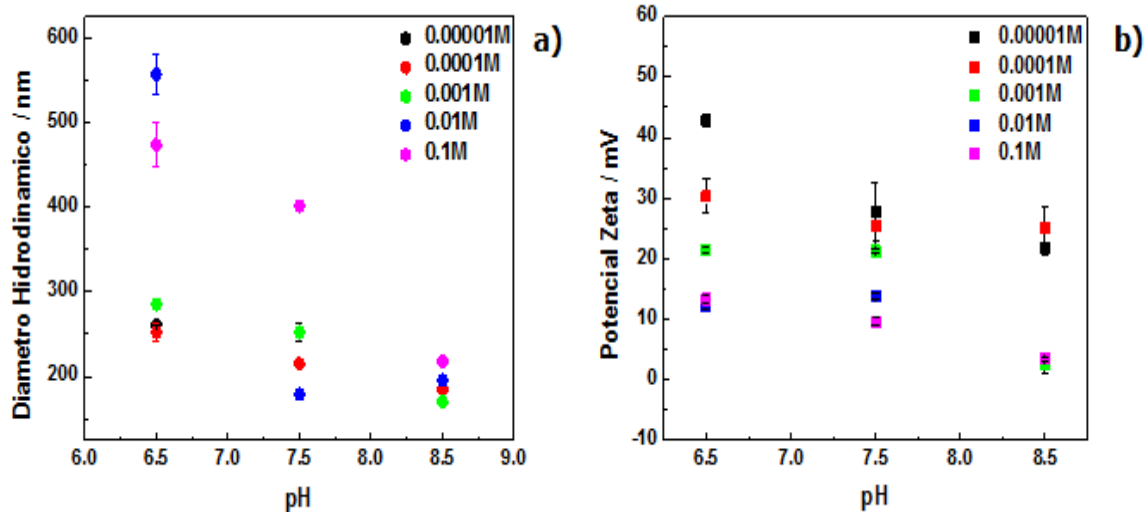
### 5.3.1. Síntesis y caracterización del hidrogel



**Figura 5-3.** Variación con el pH del **a)** Diámetro hidrodinámico y **b)** Potencial zeta, de las partículas de hidrogel. Las líneas no corresponden a ningún ajuste, sólo sirven como guías visuales.

El hidrogel obtenido con la metodología propuesta (**sección 5.2.1**) fue caracterizado mediante DLS en un rango de  $4,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$ , el cambio observado en la media del diámetro hidrodinámico es debido a la transición del látex (colapsado) a hidrogel (hidratado) (**Figura 5-3a**). Se determinó que el pH crítico de hinchamiento es 6,5. Esto es razonable y concuerda con el valor de pKa 6 reportado para homopolímeros lineales de PDEA (Bütün, V., et al. 2012).





**Figura 5-4.** Variación con el pH y la fuerza iónica del **a)** Diámetro hidrodinámico y **b)** Potencial zeta de las partículas de hidrogel.

La fuerza iónica de la solución, en la cual ocurre el hinchamiento del hidrogel, ejerce una notable influencia en la transición de tamaño, y se observa que para soluciones de PBS > 0,01M (**Figura 5-4a**), la transición de un estado no-hinchado a un estado hinchado ocurre con mayor rapidez y el tamaño cambia rápidamente de 200 a 600 nm variando el pH de 7,5 a 6,5 en PBS 0,01M. La variación del diámetro hidrodinámico con el pH tiene explicación debido a la protonación de la amina terciaria del monómero DEA, la cual ocurre a concentraciones altas de iones  $H^+$ . Las partículas aquí obtenidas, concuerdan con estudios realizado por Amalvy, J. I., 2004, los cuales correlacionan experimentos de  $^1H$ -RMN y DLS para confirmar esta hipótesis. A diferentes condiciones de fuerza iónica, se observa que el hinchamiento de las películas decrece con el incremento de la concentración de PBS como se espera de acuerdo con la teoría termodinámica del equilibrio de hinchamiento que predice que la presión osmótica de hinchamiento disminuye a medida que la fuerza iónica en la solución fuera del hidrogel aumenta. Como la presión osmótica disminuye, la energía libre de Gibbs del hinchamiento también disminuye y, en consecuencia, el grado de hinchazón va en la misma dirección.

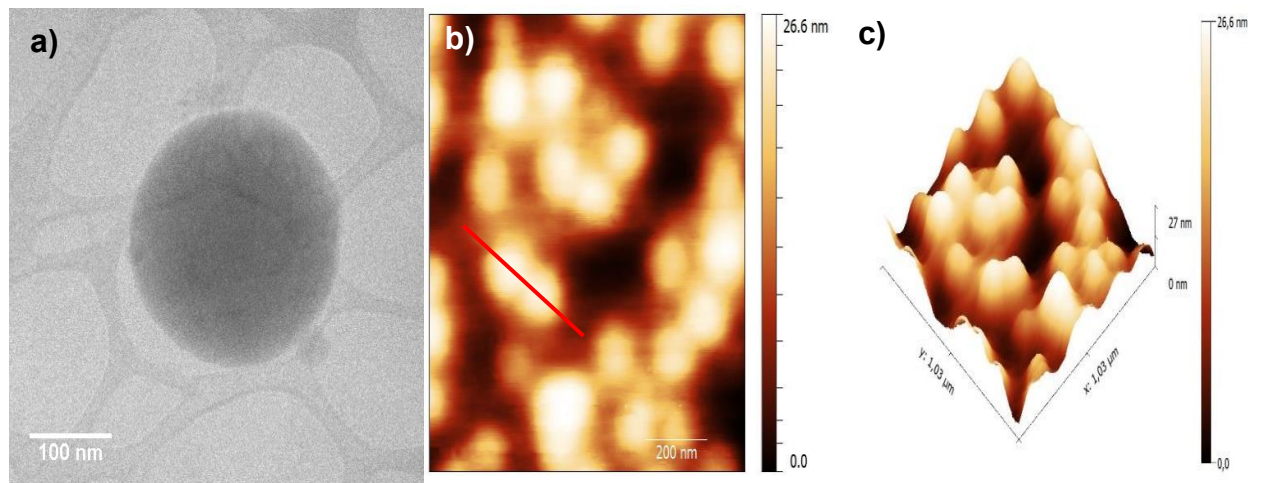
---

Las medidas de potencial zeta se llevaron a cabo en diluciones acuosas del hidrogel, se observó un comportamiento sigmoideal en la curva potencial zeta vs pH (**Figura 5-3b**). Claramente hay una dependencia de este valor con el pH, observándose una tendencia a moverse a valores más negativos al aumentar el pH, igualmente al aumentar la fuerza iónica de la solución (**Figura 5-4b**).

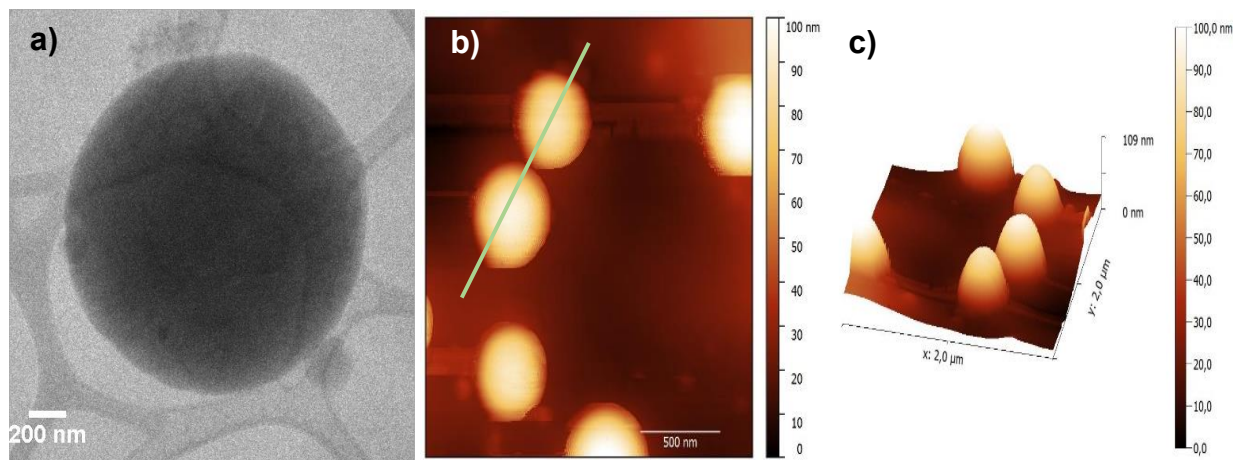
### 5.3.2. Caracterización Morfológica del PDEA

No se han realizados muchos estudios morfológicos de hidrogeles de metacrilato con grupos amino terciario, basados en microscopía electrónica, debido a las complicaciones que éstos presentan, derivadas de su naturaleza blanda y la facilidad de formación de películas. Existen numerosas técnicas de preparación de muestras para el análisis de polímeros mediante microscopía electrónica, en este trabajo se utilizó el procedimiento convencional para análisis mediante MET, las **Figuras 5-5a** y **5-6a** muestran micrografías de MET de las partículas de hidrogel en función del pH, mediante estas se confirma el hinchamiento de las partículas a bajo pH, en concordancia con lo descrito anteriormente, donde la transición al estado hinchado ocurre a bajo pH cuando la amina terciaria del DEA es protonada.

Se pueden observar morfologías esféricas bien definidas en ambos casos (deshinchado e hinchado). El examen de este tipo de materiales mediante técnicas de microscopía electrónica resulta complejo y muchas veces imposible debido a las altas temperaturas que se alcanzan durante el estudio que pueden descomponer las partículas de hidrogel.



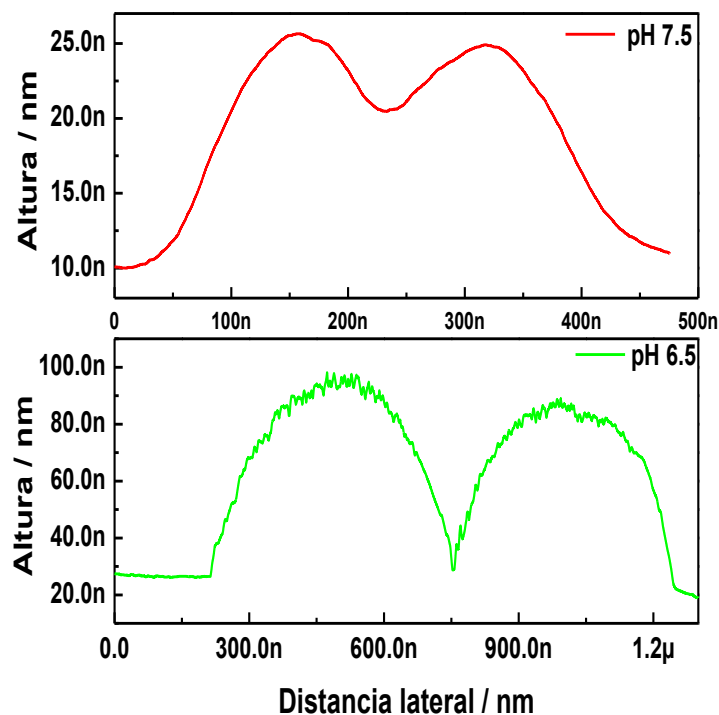
**Figura 5-5. a)** Micrografía MET, **b)** Micrografía 2D MAF y **c)** micrografía 3D MAF para partículas de PDEA a pH 7,5



**Figura 5-6. a)** Micrografía MET, **b)** Micrografía 2D MAF y **c)** micrografía 3D MAF para partículas de PDEA a pH 6,5

---

Una técnica apropiada para el análisis de materiales blandos, menos invasiva y que preserva las características de la muestra, es la microscopía de fuerza atómica, en la cual la preparación de la muestra es relativamente sencilla y permite una mejor exploración de esta. Las muestras para el análisis de las partículas de hidrogel mediante MFA, fueron preparadas a partir de diluciones en base acuosa del hidrogel a diferentes valores de pH, 3 y 5, depositando 10  $\mu\text{L}$  sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ .



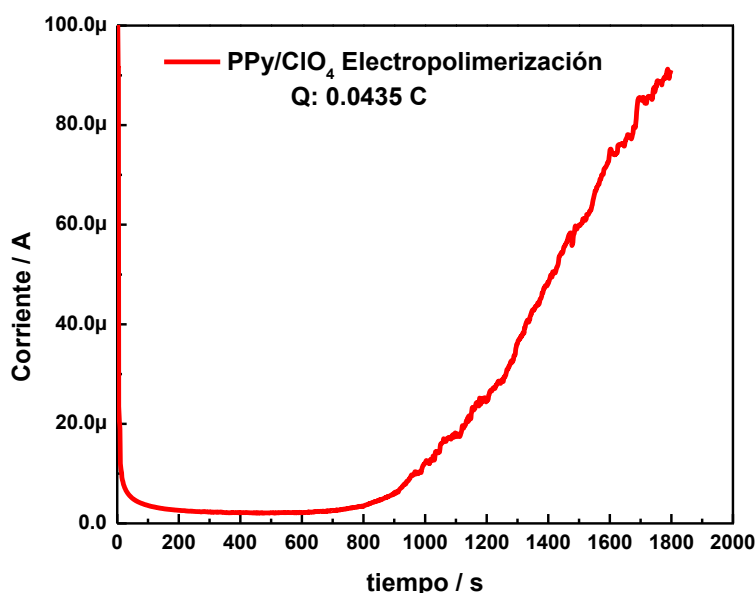
**Figura 5-7.** Sección transversal de partículas de PDEA observadas en MFA en PBS 0,1 M

El análisis MFA se realizó en modo *tapping*. Las imágenes 2D (**Figuras 5-5b y 5-6b**) en correlación con los experimentos de MET permiten evidenciar nanopartículas esféricas con una distribución de tamaño uniforme, las cuales presentan una transición de tamaño significativa, con el cambio del pH del medio en el que se encuentran. La **Figura 5-7**, muestra los perfiles de las líneas trazadas

---

en las **Figuras 5-5b y 5-6b**, en los cuales se puede apreciar el efecto del pH en el tamaño de las partículas y en su rugosidad superficial. Cuando el pH de la solución es ligeramente más básico, se observa que las partículas presentan tendencia a estar aglomeradas, cuando el pH se lleva a valores por debajo de 6,5 las partículas se presentan separadas, debido a la repulsión electrostática de los grupos aminos protonados.

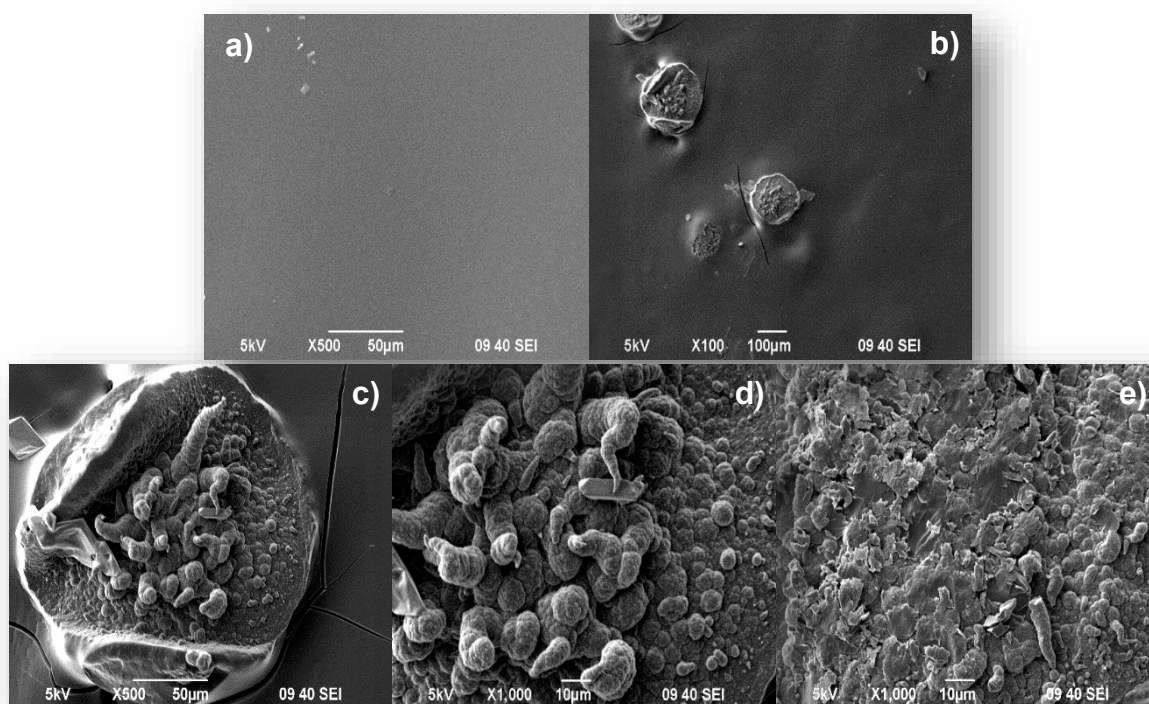
### 5.3.3. Síntesis y caracterización del Hidrogel electroconductor PPy/PDEA



**Figura 5-8.** Cronoamperograma de la electropolimerización de PPy en PDEA

La polimerización del pirrol (Py), se llevó a cabo entre la matriz de PDEA a potencial constante 0,8 V vs Ag/AgCl. El compuesto obtenido se denominó PPy/PDEA. El cronoamperograma para la polimerización del Py dentro de la matriz del PDEA (**Figura 5-8**), muestra en comparación con el PPy polimerizado en ausencia del PDEA, una velocidad de polimerización más lenta, en la cual hay un aumento en la corriente de oxidación del monómero a partir de los 600 s, una

explicación a este lento proceso de electropolimerización es debido a que el monómero tiene bloqueados los caminos de difusión a la superficie del electrodo donde empieza el crecimiento del PPy. Una vez que este proceso se inicia, el PPy empieza a crecer en los poros del hidrogel, comenzando por la superficie del sustrato y llenando el volumen de hidrogel expandido donde el transporte del monómero resulta parcialmente inhibido (**Figura 5-2**). El proceso de electropolimerización continúa hasta obtener una carga aproximada de 0,0435 C.



**Figura 5-9.** Micrografías SEM electrodo a) PDEA, b), c), d) y e) electrodo compuesto PPy/PDEA

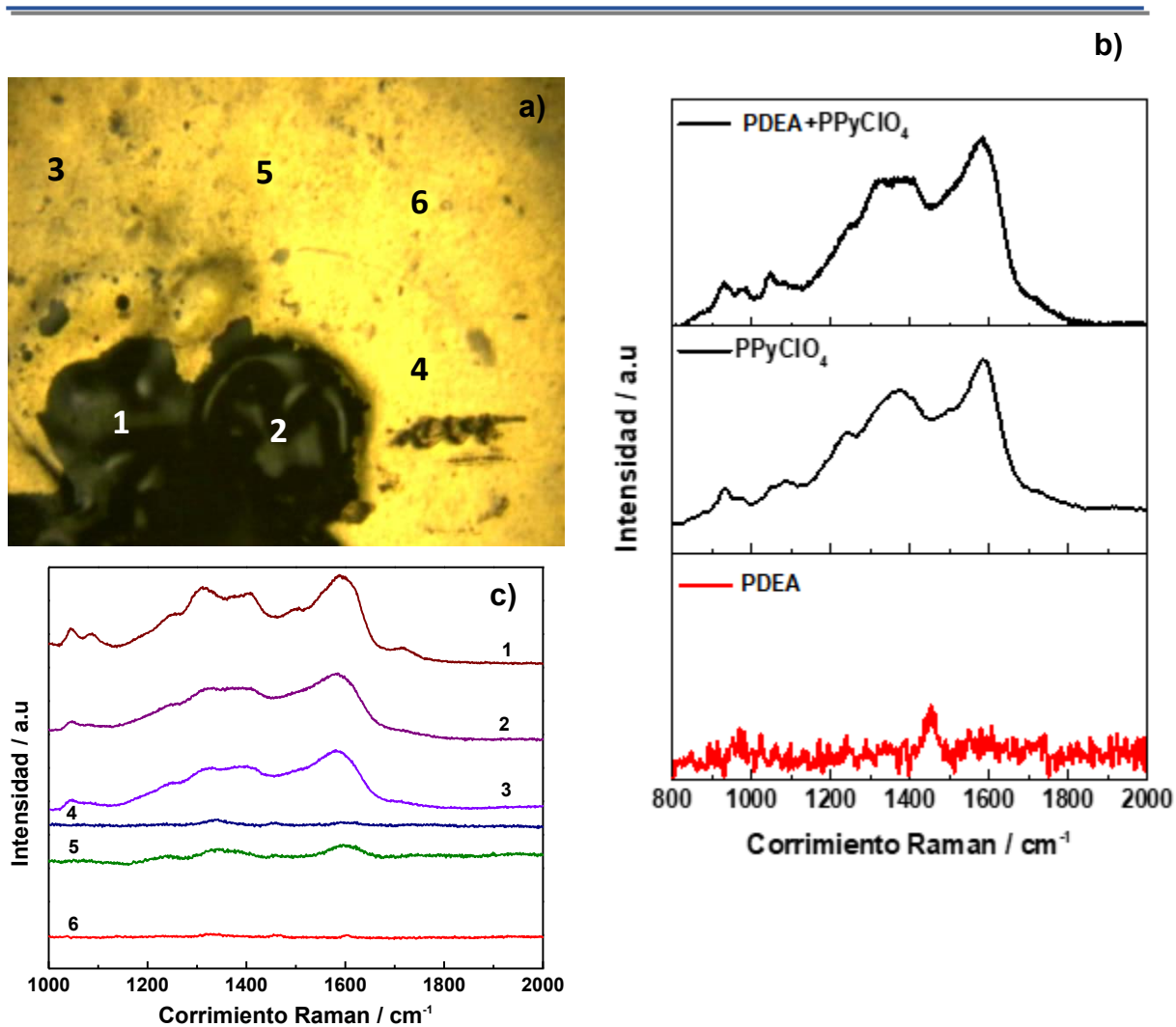
Las características morfológicas del hidrogel y el compuesto hidrogel/polímero conductor fueron observadas mediante MEB, la **Figura 5-9**, muestra las diferencias entre el PDEA (**Figura 5-9a**) y el compuesto PPy/PDEA a diferentes magnificaciones y zonas (**Figuras 5-9b, 5-9c, 5-9d y 5-9e**). Se observa en las figuras que el Py fue electropolimerizado en la matriz del hidrogel PDEA como se propone en la **Figura 5-2**, en la cual, la polimerización del componente conductor

---

del compósito, se inicia en la superficie del colector de corriente y se distribuye entre el hidrogel llenando los espacios vacíos hasta alcanzar la superficie, creciendo como hilos entre la matriz de PDEA. El componente conductor es claramente identificado ya que presenta las características morfológicas típicas discutidas en esta tesis en el **capítulo 3** para el PPy dopado con  $\text{ClO}_4^-$ , el cual presenta un crecimiento en forma de coliflor formando estructuras tipo "gusano" cuando estas "coliflores" crecen sobre si mismas (**Figura 5-9d**). La micrografía óptica de la **Figura 5-10a**, permite observar con mayor claridad los dominios conductores (puntos negros) en la matriz del hidrogel.

#### - **Caracterización del compósito PPy/PDEA mediante Microscopía Raman.**

La microscopía Raman ha sido ampliamente utilizada para dilucidar la distribución de componentes en mezclas poliméricas. Una de las grandes ventajas que presenta la técnica está relacionada con su resolución espacial, la cual permite obtener importante información en diferentes puntos de una misma muestra. La **Figura 5-10c**, muestra los espectros Raman obtenidos en diferentes puntos (**Figura 5-10a**) de la superficie examinada. La comparación entre las intensidades de la señal Raman es posible por el hecho de que todos los espectros se obtuvieron con el mismo láser, en las mismas condiciones de tiempo de acumulación y número de acumulaciones. Es posible observar que debido al efecto de resonancia Raman, todos los espectros muestran solamente las bandas características del polipirrol (**Figura 5-10b**), confirmando que se logró polimerizar el pirrol entre el hidrogel.



**Figura 5-10.** Espectros Raman del compuesto PPy/PDEA **a)** Micrografía óptica del área a examinar (50x), **b)** Espectros Raman de los componentes individuales del compuesto y **c)** Espectros Raman del compuesto en diferentes puntos del compuesto. Comparando los espectros tomados de manera individual (**Figura 5-10b**) con los tomados en diferentes puntos del electrodo compuesto es posible verificar que no hay una distribución uniforme del polímero conductor en el compuesto. Se considera que esta diferencia es debida al tamaño del poro del hidrogel, el cual influye en la forma en que crece el PPy en la matriz del PDEA. Esta distribución poco homogénea de la fase conductora hace que se concentren zonas de diferente conductividad en el mismo material.



## - Medida del grado de hinchamiento (Q)

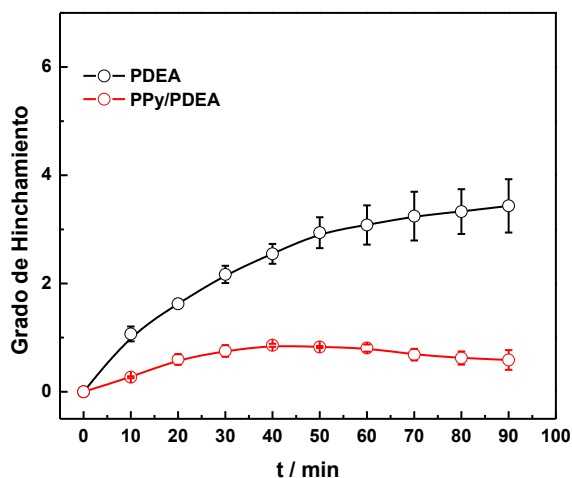
Cantidades conocidas de PDEA y PPy/PDEA fueron expuestas a una solución de 0,01 M PBS, pH 7,2 a temperatura ambiente. Periódicamente las piezas de PDEA y PPy/PDEA fueron cuidadosamente secadas con papel filtro y pesadas. El grado de hinchamiento fue calculado aplicando la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{(W_t - W_0)}{W_0}$$

### Ecuación 5-1

Donde  $Q$  es el grado de hinchamiento y  $W_t$  y  $W_0$  son las masas del hidrogel al tiempo  $t$  y al inicio del proceso de hinchamiento respectivamente.

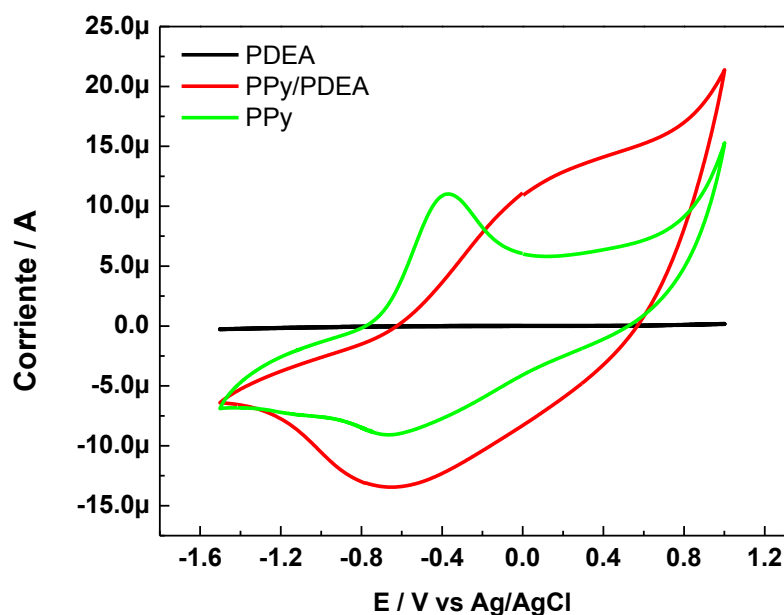
En la **Figura 5-11**, se observa el hinchamiento propio del hidrogel y del compuesto en PBS 0,01 M, pH 7,2 se puede apreciar en el gráfico que la presencia del PPy sin electroestimulación en el hidrogel, disminuye considerablemente el hinchamiento del compuesto en más de la mitad de su capacidad inicial, esto debido a que el PPy crece entre los poros del hidrogel y se enmaraña entre todo el material reduciendo así su elasticidad y grado de hinchamiento (Luiz, L.M., de Torresi, S.I.C. 2005).



**Figura 5-11.** Grado de hinchamiento en función del tiempo para PDEA y PPy/PDEA en PBS 0,01 mol·L<sup>-1</sup> pH 7,2.

## - Caracterización electroquímica

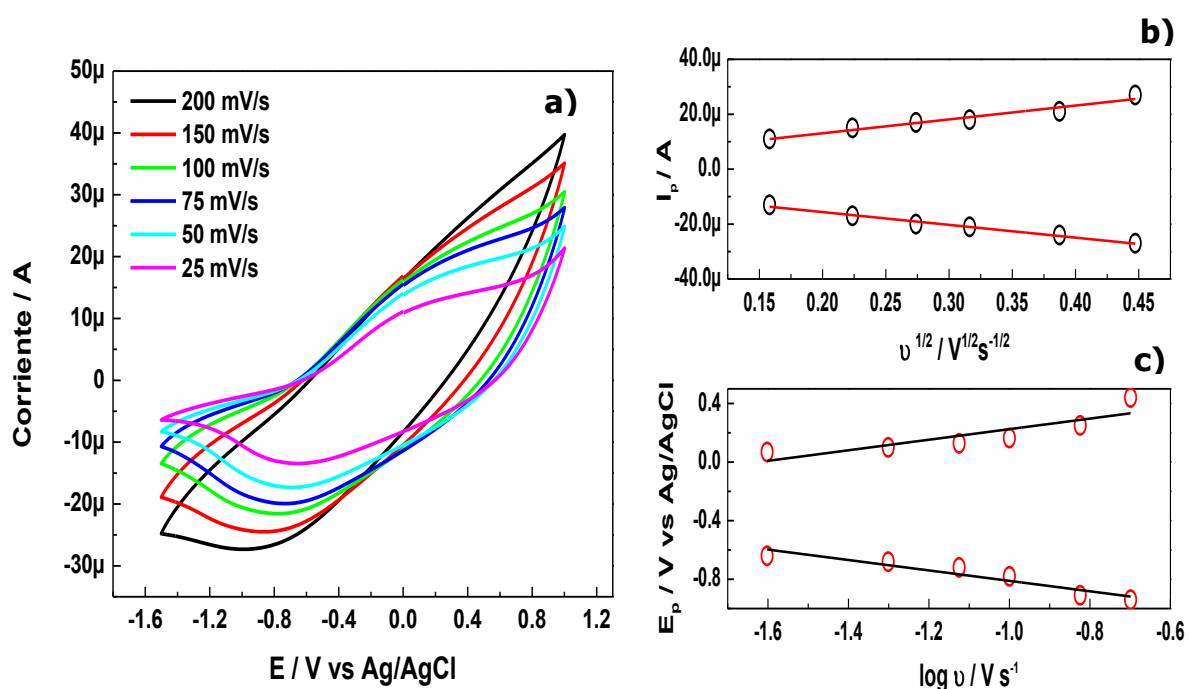
La electroactividad del compuesto PPy/PDEA fue determinada mediante voltamperometría cíclica, utilizando electrodos de trabajo basado en PDEA con y sin PPy; los electrodos de referencia y auxiliar fueron, Ag/AgCl y Pt respectivamente. Antes de cada experimento el electrodo de trabajo estuvo inmerso en solución de  $\text{KClO}_4$  ( $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) / PBS pH 7,2 ( $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) por 1 hora. Los experimentos fueron realizados en esta misma solución.



**Figura 5-12.** Voltamperograma de electrodos PPy/PDEA, PDEA y PPy en solución de  $\text{KClO}_4$  ( $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) / PBS pH 7.2 ( $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $v$ :  $0.05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El voltamperograma mostrado en la **Figura 5-12**, muestra la electroactividad del compuesto PPy/PDEA (línea roja). En este caso se puede apreciar que se conservan las características del polímero conductor, corroborando así que el PPy fue formado en el interior de la matriz del hidrogel.

Los picos de oxidación y reducción a 0,6 V y 0,05 V, respectivamente, en el electrodo PPy/PDEA están asociados al proceso redox de la matriz conductora, los cuales están acompañados de la entrada y salida de aniones, cationes y agua desde y hacia éste. Dicho esto, se puede inferir que es posible controlar el grado de hinchamiento del electrodo compuesto al aplicar un campo eléctrico (Takahashi, S.H., 2012).



**Figura 5-13.** Voltamperograma del electrodo PPy/PDEA en solución de  $KClO_4$  ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) / PBS pH 7,2 ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a diferentes velocidades de barrido.

Por otra parte, en la **Figura 5-13a**, se muestra un voltamperograma del electrodo compuesto a diferentes velocidades de barrido ( $0,025 - 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) observando un par de picos redox cuya corriente de pico ( $I_{p,a}$  e  $I_{p,c}$ ), varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Esta variación puede ser explicada mediante la ecuación de Randles-Sevik graficando  $I_{p,a}$  vs  $v^{1/2}$  (**Figura 5-13b**); se observa aquí una dependencia lineal entre las variables, lo que sugiere que el proceso de

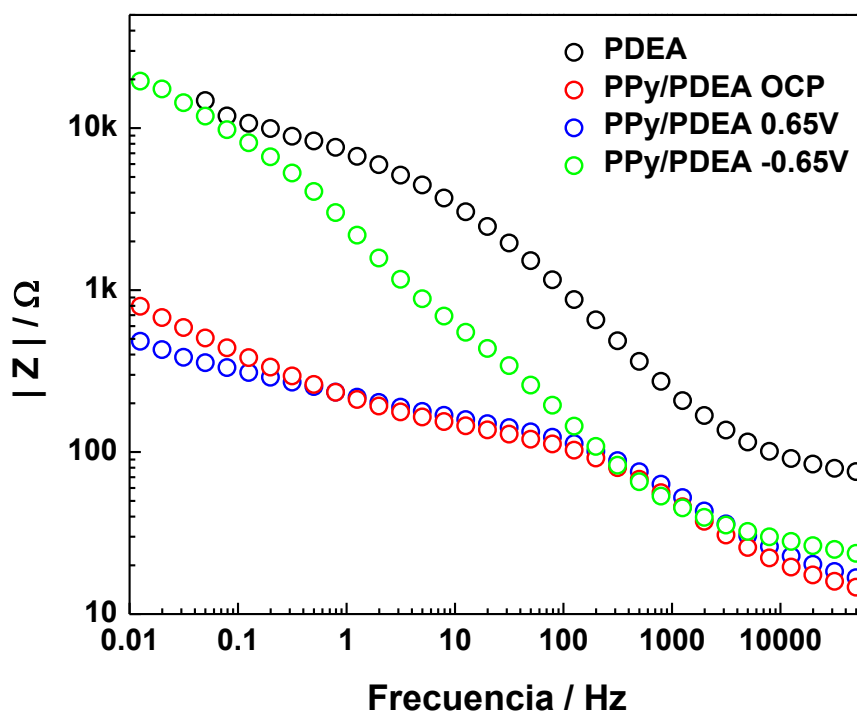
---

electrodo es controlado por difusión. A medida que la velocidad de barrido crece  $E_{p,a}$  se corre a valores más positivos, mientras que  $E_{p,c}$  se hace más negativo. La separación de picos ( $\Delta E_p$ ) mínima fue observada a velocidades de barrido muy bajas. El valor más pequeño para  $\Delta E_p$  (0,7 V) se obtuvo a una velocidad de barrido de  $0,025 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  cuando ésta aumentó hasta  $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  se observó un aumento en el  $\Delta E_p$  hasta el doble de su valor inicial (**Figura 5-13c**).

Valores muy altos de  $\Delta E_p$  indican que el proceso de transferencia de carga es cuasi-reversible, los cambios en  $\Delta E_p$  con respecto a cambios en la velocidad de barrido son atribuidos a un control en el proceso de electrodo por transferencia de carga con respecto a la etapa de difusión cuando la velocidad de barrido aumenta, es decir, la transferencia de carga es lenta y el proceso de electrodo se hace cuasi-reversible. En teoría cuando este proceso es rápido y completamente reversible no hay cambios en el valor de  $\Delta E_p$  con la velocidad de barrido (Saito, Y., Kikuchi, T. 2013).

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una herramienta muy útil para caracterizar propiedades eléctricas intrínsecas de los biomateriales o sus interfaces, permite obtener información sobre conductividad, constante dieléctrica, propiedades estáticas de la interfaz y su cambio dinámico debido a la adsorción en el proceso de transferencia de carga. Los experimentos de impedancia fueron realizados bajo las mismas condiciones experimentales de la voltamperometría cíclica, los espectros fueron colectados a potencial de circuito abierto (OCP), OCP+0,65V y OCP-0,65V, en un rango de frecuencias de 0,005 a 50.000 Hz, con una A.C. de 10 mV de amplitud.

Graficando el módulo de la impedancia en función de la frecuencia para el PPy/PDEA, **Figura 5-14**, podemos constatar que el compuesto posee características similares a las del PPy en los estados que estos fueron estudiados, es evidente aquí que el PPy le confiere propiedades de conductividad eléctrica al hidrogel el cual tiene una alta impedancia lo que significa que posee una baja conductividad, al igual que el PPy en su este estado reducido el compuesto pierde conductividad.



**Figura 5-14.** Espectros de impedancia electroquímica de electrodos de PPy/PDEA en solución de  $\text{KClO}_4$  ( $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) / PBS pH 7.2 ( $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a diferentes potenciales de electrodo.

#### **5.3.4. Evaluación del compuesto PPy/PDEA en la liberación electroestimulada de una droga modelo (6carboxifluoresceína/6-FAM)**

La droga modelo (6-carboxil fluoresceína, 6-FAM) fue cargada en electrodos de PPy/PDEA como reportan Saha, S., et al. 2015.

---

Se sumergieron muestras de peso conocido ( $m_i$ ) del electrodo compuesto en solución de 100 ppm de 6-FAM/ PBS pH 6,5 ( $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) por 24 horas, a continuación, el electrodo fue retirado de la solución y lavado con el mismo buffer sin 6-FAM para eliminar el exceso de droga superficial. El electrodo obtenido fue designado como PPy/PDEA/6-FAM. La cantidad de droga cargada (DL) fue calculada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$DL (mg g^{-1} \text{ muestra del compuesto}) = \frac{m_d - m_i}{m_i}$$

### **Ecuación 5-2**

Donde  $m_d$  es el peso del electrodo PPy/PDEA/6-FAM seco. El perfil de liberación electroestimulada de 6-FAM fue evaluado mediante la aplicación de estímulos eléctricos al electrodo PPy/PDEA/6-FAM. Dicha liberación fue monitoreada por espectroscopía de fluorescencia, tomando espectros de la solución electrolítica a diferentes tiempos, y condiciones de estímulo diferentes (OCP, OCP+0.2 V, OCP-0,2 V y 0,8 V). Dicho experimento se llevó a cabo en una celda de 3 electrodos: el compuesto PPy/PDEA/6-FAM, Pt y Ag/AgCl como electrodos de trabajo, auxiliar y electrodo de referencia, respectivamente en una solución de  $\text{KClO}_4$  ( $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) / PBS pH 7,2 ( $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

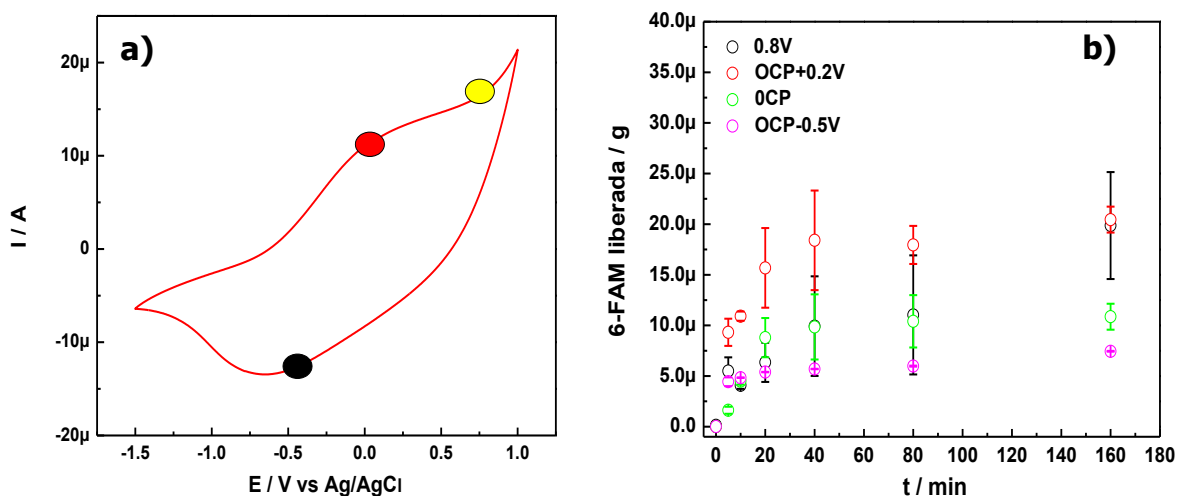
Los perfiles de liberación fueron analizados mediante un modelo molecular basado en la ley de Fick (**Ecuación 5-3**) propuesto por, Ritger, P. L., Peppas, N. A. 1987 (**Figura 5-16a**). Estos propusieron un modelo que describe el mecanismo de liberación de soluto a partir de materiales poliméricos el cual se representa por la ecuación:

$$M_t/M_\infty = Kt^n$$

### **Ecuación 5-3**

donde  $M_t$  es la cantidad de soluto liberada en el tiempo  $t$  y  $M_\infty$  es la cantidad de droga presente en el equilibrio. Por lo tanto,  $M_t/M_\infty$  es la fracción másica liberada.

La constante K está relacionada con la geometría y estructura del material, t es el tiempo y n es un exponente difusional el cual caracteriza el mecanismo de liberación. Para el sistema estudiado aquí (del tipo cilíndrico), la relación es válida únicamente para el 60% de liberación de la molécula modelo (6-FAM) (Ritger, P. L., Peppas, N. A. 1987).

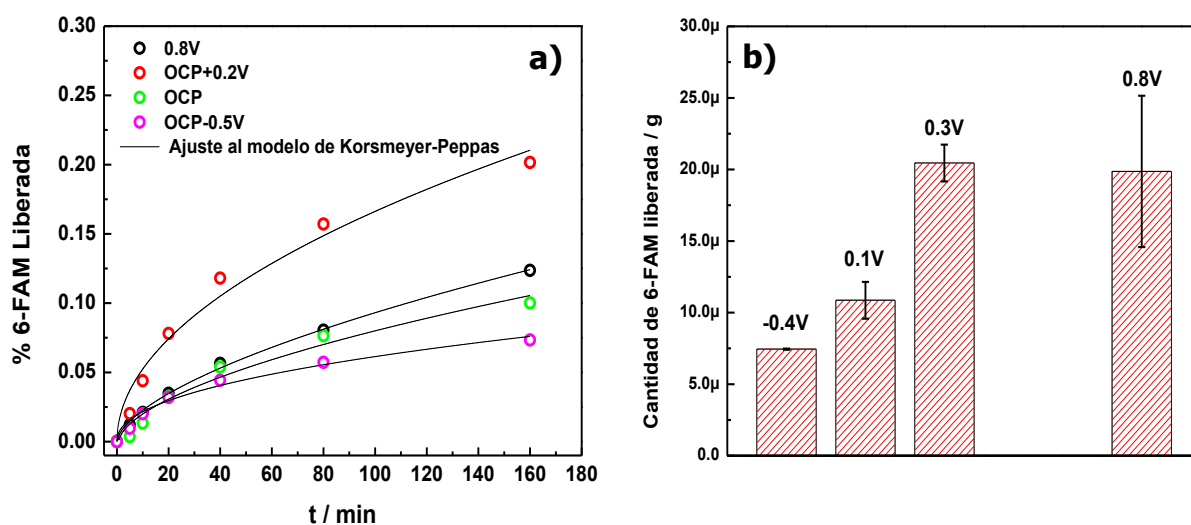


**Figura 5-15.** Perfiles de liberación de 6-FAM a diferentes potenciales de electrodo.

La **Figura 5-15b**, muestra varios perfiles de liberación de 6-FAM de la matriz del compuesto cuando se aplican diferentes estímulos eléctricos. El comportamiento al OCP (**figura 5-16a**, marcador verde) del compuesto muestra claramente que la liberación de la droga es baja, debido a que la presencia del PPy, en la matriz del hidrogel como se discutió anteriormente, disminuye la elasticidad de la red polimérica reduciendo así los caminos libres para la difusión de la 6-FAM fuera del compuesto. Cuando se aplica un campo eléctrico negativo, en la ventana de potencial de reducción del polímero conductor **figura 5-16a**, marcador negro ( $\approx$ OCP-0,5 V) se observa una clara disminución en el porcentaje acumulado de liberación, inferior al 5%.

Esto puede explicarse debido al proceso de dopaje en el PPy, durante la reducción el polímero se contrae y recupera los protones liberados durante la oxidación, inhibiendo así la salida de la droga de la matriz polimérica. Ocurre lo contrario cuando se aplica un pulso en la zona de oxidación de la matriz conductora (OCP+0.2 V) **Figura 5-16a**, marcador rojo. En este caso se observa un aumento en el porcentaje de liberación acumulado que alcanza el 20% a los 160 min.

El aumento en el porcentaje de liberación también puede ser explicado mediante el proceso de dopaje del polímero conductor, el cual en el proceso de oxidación expande su estructura incorporando aniones del medio y liberando protones al mismo. Éstos protonan la amina terciaria del hidrogel PDEA, produciendo así una transición al estado hidratado, posibilitando o ampliando los caminos de difusión de la 6-FAM. Esto da validez a lo discutido anteriormente sobre la posibilidad de manipular las condiciones de hinchamiento de la película, mediante estímulos eléctricos, permitiendo así la salida de moléculas desde y hacia el electrodo compuesto.



**Figura 5-16.** a) Perfiles de liberación evaluados según el modelo molecular de Korsmeyer-Peppas y b) cantidad de 6-FAM liberada a t/min



---

Cuando la liberación es controlada mediante pulsos, es decir, llevando el compósito electroconductor de un estado oxidado a uno reducido, se observa una clara disminución en el porcentaje de liberación de la droga con respecto a la liberación en la zona de oxidación del compósito, esto demuestra la capacidad del compósito de mantener dentro de su estructura la 6-FAM. Mediante la comparación entre estos experimentos es posible corroborar que cuando el PPy, ocupa un gran volumen dentro de la estructura del hidrogel, provoca la expulsión de la droga y del agua fuera de la estructura cuando es llevado a su estado oxidado.

De igual manera se puede observar la eficiencia de la aplicación de un potencial en la liberación controlada de la droga. Los valores del exponente difusional ( $n$ ) calculados para cada una de las curvas se encuentran entre 0,5 y 1, lo cual significa que la liberación de la 6-FAM fue controlada por una combinación entre la relajación (mecanismo independiente del tiempo) y la difusión (dependiente del tiempo).

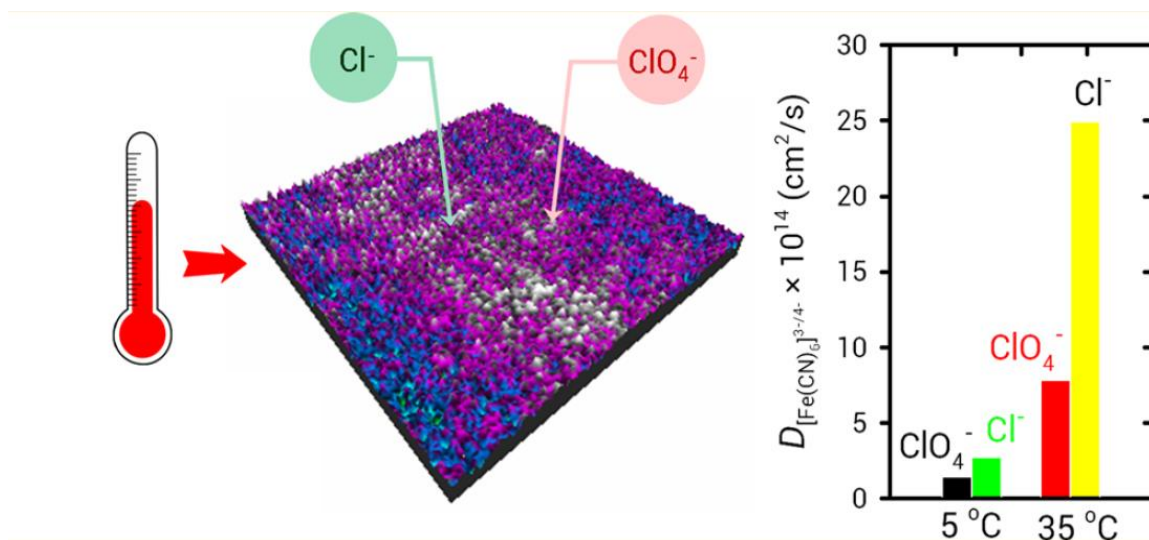
---

## 5.4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este estudio permiten concluir que el PPy fue incorporado en la matriz del hidrogel PDEA, con el fin de impartir características conductoras al compuesto, para emplearlo como material soporte en la liberación controlada de fármacos. El hidrogel pH-responsivo PDEA usado en este trabajo, mostró, mediante medidas de DLS y AFM una transición de tamaño cuando el nitrógeno del grupo amino del monómero, es protonado a pH inferior a 7, pasando de 200 nm de diámetro en su estado colapsado a 600 nm.

El componente conductor (PPy) del compuesto HEC fue integrado mediante electropolimerización, la cual empezó en la superficie del electrodo colector de corriente y relleno los poros del hidrogel. El compuesto PPy/PDEA mostró actividad eléctrica la cual fue evidenciada mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. El material obtenido se evaluó en la liberación electroestimulada de un colorante como droga modelo, la liberación de ésta fue controlada mediante la aplicación de diferentes potenciales de electrodo. Los resultados obtenidos demostraron que el compuesto aquí obtenido PPy/PDEA es capaz de reaccionar a diferentes potenciales eléctricos liberando o reteniendo la droga modelo en su interior, demostrando así potenciales aplicaciones en diversos campos terapéuticos.

# CAPÍTULO 6



PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA DE CEPILLOS POLIMÉRICOS BASADOS EN CLORURO DE POLI[2-(METACRILÓILOXI)ETIL] TRIMETILAMONIO, RESULTANTES DE EFECTOS ESPECÍFICOS DE IONES

---

## 6. INTRODUCCIÓN

Los cepillos poliméricos basados en polielectrólitos son ensamblados de macromoléculas cargadas unidas por un extremo de sus cadenas a un sustrato mientras que el otro extremo está libre. Estos cepillos normalmente presentan un comportamiento en respuesta a un estímulo (transición entre estados conformacionales extendidos y colapsados) con cambios en la fuerza iónica de la solución dentro de la matriz polimérica. Por lo tanto, el grosor del cepillo, las propiedades mecánicas, la fricción y la humectabilidad se pueden variar cambiando la fuerza iónica y en algunos casos por medio de interacciones iónicas específicas, es decir, el colapso hidrofóbico o de formación de pares iónicos. Este carácter sensible de los cepillos de polielectrólitos ha sido explorado en el diseño de superficies con funciones "inteligentes" (Azzaroni, O. 2012)

Los cepillos de poli[2-(metacrililoiloxi) etil trimetilamonio] (PMETAC) son cepillos poliméricos catiónicos que pueden experimentar un colapso hidrofóbico como se mencionó anteriormente (Azzaroni, O., et al. 2007) que puede ser explicado mediante la fuerte interacción entre los grupos amonio cuaternario de los cepillos con grandes iones polarizables tales como  $\text{ClO}_4^-$  o  $\text{I}^-$ . Estos iones tienen afinidad por el agua no estructurada y encuentran un ambiente adecuado en la región hidrofóbica voluminosa de los grupos amonio cuaternario, contribuyendo al mismo tiempo en el incremento del carácter hidrófobo. Como consecuencia, el colapso del cepillo en presencia de estos iones tiene lugar a concentraciones de contracción inferiores que cuando el colapso es impulsado puramente por cambios en la fuerza iónica de la solución, por ejemplo, en presencia de NaCl. Además, el colapso hidrófobo resulta en una pérdida de agua mucho mayor para el cepillo e induce un cambio significativo en la humectabilidad superficial.

---

El porcentaje de agua eliminada alcanzado es de un 54% aproximadamente en solución de  $\text{ClO}_4^-$  0.1 M en contraste con un 17% en solución de  $\text{Cl}^-$  0.1 M. (Azzaroni, O., et al. 2005; Iturri Ramos, J. J., Moya, S. E. 2011).

Entre las diferentes propiedades que presentan los cepillos de polielectrolitos que son afectadas por el colapso de éstos, las propiedades de transporte son de particular interés, ya que estas son esenciales en la aplicación de los cepillos como recubrimientos o barreras. Se ha demostrado la influencia en la impedancia interfacial de los cepillos finos por la transición entre el estado extendido y el colapsado de los mismos. (Zhou, F., et al. 2007; Azzaroni, O., Gervasi, C. A. 2011). El fenómeno de transporte en cepillos basados en PMETAC colapsados debido al apantallamiento de cargas y la formación de pares iónicos en soluciones de NaCl y  $\text{NaClO}_4$  respectivamente, ha sido estudiado recientemente mediante EIS (Rodríguez Presa, M. J., et al. 2009). Los resultados obtenidos a 25 °C muestran que la difusión de una cupla electroactiva dentro del cepillo es significativamente restringida en ambos electrolitos con un coeficiente de difusión en el rango de  $2 \times 10^{-13}$  a  $5 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Claramente, la diferencia en la movilidad de la sonda en ambos electrolitos es relativamente baja a 25 °C. En  $\text{NaClO}_4$  se obtuvieron coeficientes de difusión ligeramente más bajos que en NaCl, esto se puede entender en base al menor contenido de agua en el primer medio, lo que restringe las vías difusoras de la cupla dentro del cepillo y limita la movilidad de las cadenas poliméricas del cepillo.

Recientemente se estudió el comportamiento de cepillos de PMETAC en presencia de iones  $\text{ClO}_4^-$  mediante medidas electroquímicas observándose una fuerte transición térmica a 17 °C. El estudio de la actividad de electrodos modificados con cepillos poliméricos basados en polielectrólitos en función de la temperatura, la naturaleza del contraíón y el tipo de colapso ya sea mediante el apantallamiento culómbico o mediante interacciones iónicas es de vital importancia, para obtener una visión más profunda de la estructura de los cepillos durante el colapso.

---

Los estudios de transporte en relación con la temperatura son también fundamentales para la aplicación de los cepillos como barreras o para el control de la permeabilidad. Por otra parte, estos estudios también pueden proporcionar información fundamental para dilucidar los mecanismos de difusión de las cuplas electroactivas a través de cepillos poliméricos.

De hecho, una reacción electroquímica sobre la superficie de electrodo tiene dos mecanismos limitantes: el transporte de carga y la difusión de las especies electroactivas. Actualmente, para describir la respuesta electroquímica de electrodos modificados existe un modelo que considera una etapa de difusión plana para una especie electroactiva, en la que el cepillo actúa como una barrera de espesor finito limitante de la difusión, seguida de una etapa de transferencia electrónica en la superficie del electrodo (Rodríguez Presa, M. J., et al. 2009). Se ha demostrado que la transición conformacional del cepillo polimérico afecta el transporte de masa de la cupla redox a través de la nueva estructura polimérica plegada y, para un cepillo fuertemente plegado, también afecta a la fracción de superficie activa disponible para la transferencia de electrones. Debido a que tanto la difusión como la transferencia de electrones son procesos activados, pero sólo la velocidad de transferencia electrónica depende de la superficie activa (a diferencia del coeficiente de difusión), un estudio de la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad y el coeficiente de difusión permite profundizar en este entendimiento del tema. Por lo tanto, en un escenario en el cual una característica sea afectada por la temperatura para esta interfaz, es esencial evaluar si el cepillo que experimenta un proceso de transición restringe preferentemente el transporte de masa o bloquea la transferencia de electrones en la superficie del electrodo activo.

---

Además, cuantificar los efectos de la temperatura tanto en el coeficiente de difusión como en la constante de velocidad representa una manera útil de validar el modelo teórico propuesto y obtener datos termodinámicos útiles para obtener una idea de cómo las contribuciones relativas de cada paso de reacción determinan el control de la reacción de acuerdo con el estado conformacional del cepillo.

## 6.1. METODOS EXPERIMENTALES

### 6.1.1. Reactivos

$\omega$ -mercaptoundecil bromobutirato (Sigma-Aldrich), METAC (Sigma-Aldrich), N,N-dimetilformamida (DFM) (Sigma-Aldrich), 2,2'-bipiridilo (Sigma-Aldrich), CuCl (Sigma-Aldrich), CuCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), NaCl (Merck), NaClO<sub>4</sub> (Merck), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Sigma-Aldrich), K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Sigma-Aldrich), metanol (Sigma-Aldrich), fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua Milli-Q como solvente.

### 6.1.2. Síntesis del cepillo polimérico basado en METAC

Los cepillos fueron preparados a partir de monocapas autoensambladas de tiol iniciador ( $\omega$ -mercaptoundecilbromobutirato). Se depositaron las monocapas de tiol iniciador sobre sustratos de Au preparados según lo descrito por Alonso-García **(Alonso-García, T., et al. 2013)**. El tiol se ensambló a partir de una solución metanólica 10<sup>-2</sup> M del iniciador. Los cepillos fueron sintetizados mediante polimerización radical controlada por transferencia de átomos (ATRP), la solución de polimerización fue preparada de la siguiente manera: se disolvió 1 mL de monómero METAC (75% w/v), 40 mmol, en una mezcla de 2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O y 3 cm<sup>3</sup> de DFM a 20 °C, la solución fue mantenida en agitación por 15 minutos con flujo constante de N<sub>2</sub>. Se agregaron a la solución 2,2'-bipiridilo (416 mg, 2.7 mmol), CuCl (105 mg, 1.1 mmol), y CuCl<sub>2</sub> (14 mg, 0.11 mmol).

---

La solución se mantuvo con agitación con flujo de N<sub>2</sub> por 15 minutos más. La solución sensible a la oxidación fue transferida cuidadosamente a un matraz Schlenk, los sustratos de oro modificados con las monocapas de tiol fueron cuidadosamente sumergidos en esta solución. Una vez que la polimerización finalizó, se retiraron los sustratos de los matraces Schlenk, y se lavaron con agua, metanol y finalmente se secaron con N<sub>2</sub>.

### 6.1.3. Instrumentos y caracterización.

Medidas *in situ* QCM-D. Se estudió el crecimiento del cepillo y se determinó su espesor mediante QCM-D en la misma superficie y en el mismo ambiente líquido. Las mediciones se realizaron utilizando una celda de flujo construida específicamente (Q-Sense AB, Västra Frölunda, Sweden) con un volumen total de ~300 µL. La celda de flujo fue controlada mediante Q-Sense E1, permitiendo el acceso a los datos de la QCM-D. Los valores  $\Delta f$  y  $\Delta D$  de la QCM-D fueron adquiridos a 6 tonos ( $i=3, 5, \dots$ , correspondientes a las frecuencias de resonancia  $f_i= 15, 25, \dots, 65$  MHz) simultáneamente, con una segunda resolución de tiempo.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas en el intervalo de temperaturas de 5-45 °C en una celda de tres electrodos. Se utilizaron una lámina de platino de gran área superficial y un electrodo de calomel saturado (SCE) como contra electrodo y electrodo de referencia respectivamente. Todos los potenciales están referidos al SCE a 25 °C. Los sustratos de Au modificados con los cepillos poliméricos se utilizaron como electrodos de trabajo. Se emplearon soluciones 0.1 M de NaCl y 0.1M de NaClO<sub>4</sub> como electrolitos soporte. Los experimentos fueron realizados en solución 1 mM de la cupla redox K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] / K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (1:1) en cada electrolito soporte previamente desgasificada con N<sub>2</sub>.



---

Como ya fue reportado por Huck y sus colaboradores, debido a las altas concentraciones, los contraiones preferentemente desplazan a las moléculas de la cupla redox coordinándolas con las cadenas de los cepillos de PMETAC, y consecuentemente el colapso conformacional de los cepillos de PMETAC sólo se ve afectado por la presencia de iones cloruro y perclorato (Choi, E.-Y., et al. 2007). Las medidas de voltamperometría cíclica fueron realizadas a una velocidad de barrido de  $0.005 \text{ V s}^{-1}$ .

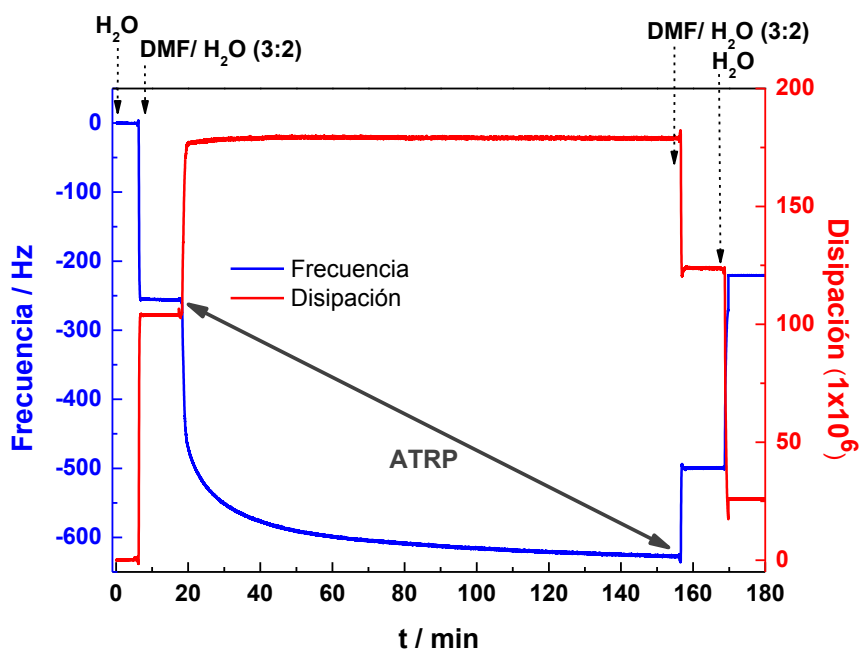
Los espectros de impedancia fueron obtenidos con una estación de trabajo electroquímica Zhanher IM6d. El potencial (D.C) del electrodo de trabajo fue mantenido a potencial de circuito abierto mientras se aplicó una amplitud de 10 mV. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 100 KHz a 1 mHz. Los resultados fueron analizados mediante una función de transferencia apropiada y ajustados mediante mínimos cuadrados complejos no lineales (CNLS) basado en el algoritmo de Marquardt-Levenberg.

## 6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.2.1. Síntesis y caracterización de cepillos de PMETAC

La **Figura 6-1** muestra los datos obtenidos mediante la técnica de QCM-D como la evolución del tercer tono en el tiempo del parámetro acústico de la frecuencia (trazado azul) y la disipación (trazado rojo) relacionados con el crecimiento de los cepillos de PMETAC crecidos sobre una monocapa de  $\omega$ -mercaptoundecil bromobutirato previamente ensamblada sobre el sustrato de Au de la QCM-D. La frecuencia sigue una disminución continua de acuerdo con el proceso de polimerización; que es indicativo del crecimiento de masa progresivo sobre el sustrato.

Al mismo tiempo, los valores para la disipación aumentan a medida que progresa la polimerización, indicando la formación de una película con un carácter viscoelástico. Una vez terminada la polimerización se efectuaron lavados consecutivos con una mezcla DMF/Agua (3:2) hasta eliminar los residuos de esta, lo cual conduce a un incremento en la frecuencia acompañado de su respectivo descenso en la disipación. Considerando la relación entre los valores de la disipación y la frecuencia y la ecuación de Sauerbrey (**Ecuación 6-1**), es posible estimar el incremento en la masa total de la película formada,  $m_{\text{QCM}}$  a medida que el cepillo crece, de acuerdo al cambio total registrado en la frecuencia  $\Delta f = -225$  Hz.



**Figura 6-1.** Síntesis del cepillo PMETAC a partir de una monocapa de  $\omega$ -ensamblada sobre una superficie de oro. Respuesta de la QCM para el tercer sobretono.

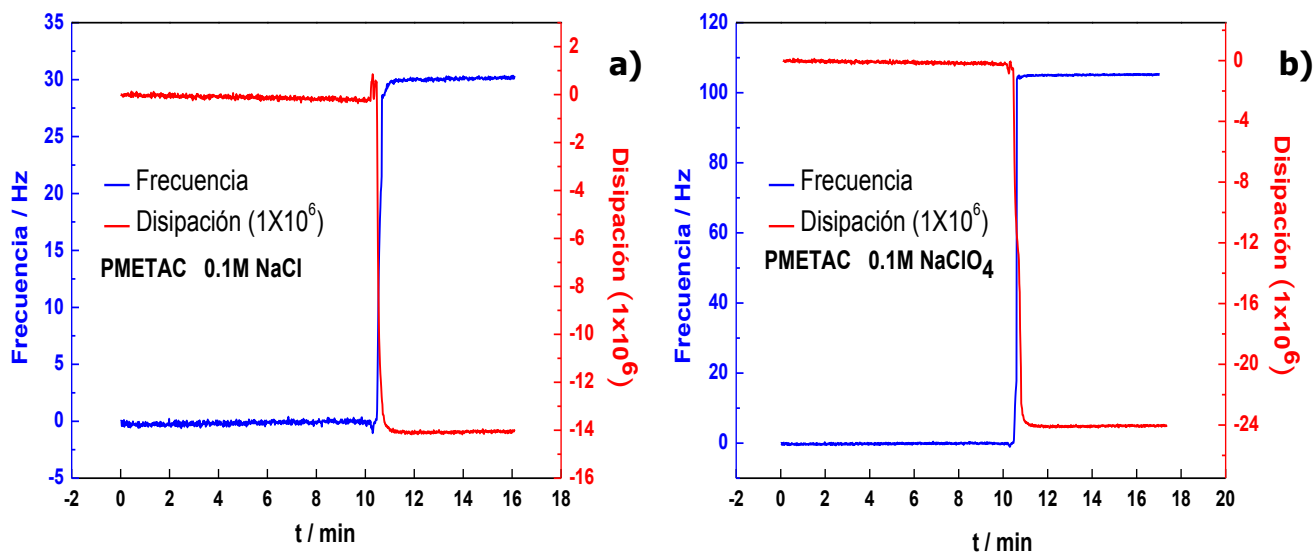
La **Figura 6-2a**, muestra la evolución en el tiempo de la frecuencia y la disipación (tercer sobretono) durante el colapso del cepillo en solución de NaCl 0.1 M, la solución fue incorporada a los 10 minutos, causando un incremento en la frecuencia en 30 Hz y un descenso en el valor de la disipación en 14 unidades.

La **Figura 6-2b**, muestra mayores valores en el cambio del parámetro acústico asociado con el colapso del cepillo debido a la adición de NaClO<sub>4</sub> indicando un fuerte efecto del ion perclorato en comparación con el ion cloruro.

Los datos obtenidos mediante QCM-D fueron evaluados cuantitativamente mediante la ecuación de Sauerbrey, la que relaciona los cambios en la frecuencia y la masa adsorbida por unidad de área de la siguiente manera:

$$m_{QCM} = -C \frac{\Delta f_i}{i}$$

**Ecuación 6-1**



**Figura 6-2.** Variación temporal de la frecuencia (línea azul) y la disipación (línea roja) durante el colapso del PMETAC en **a)** NaCl 0.1 M y **b)** NaClO<sub>4</sub> 0.1 M

---

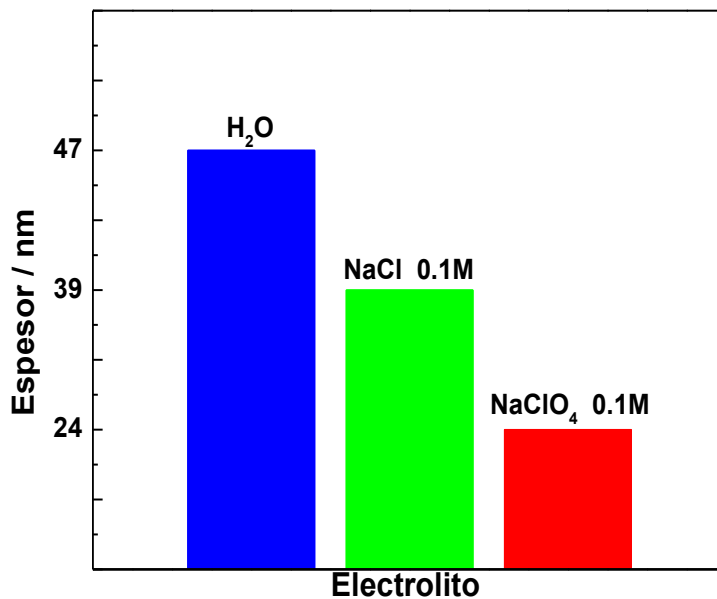
con una constante de sensibilidad de masa,  $C = 18.06 \pm 0.15 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$  para sensores con una frecuencia de resonancia de  $4.95 \pm 0.02 \text{ MHz}$  y número de sobretono  $i$ . El cambio de frecuencia normalizado,  $\Delta f = \Delta f_i/i$ , para el tercer sobretono fue el empleado para calcular  $m_{QCM}$ . La aplicación de la **Ecuación 6-1** está limitada a películas suficientemente rígidas.

Para películas muy suaves y disipativas, se usan modelos más complejos los cuales toman en cuenta las propiedades viscoelásticas de éstos. (Domack, A., et al. 1997; Voinova, M. V., et al. 1999) Para los cepillos basados en PMETAC estudiados aquí, la relación entre la disipación y la frecuencia normalizada,  $\Delta D/(-\Delta f)$ , indica que la **Ecuación 6-1** es una buena aproximación. La aplicación de diferentes modelos viscoelásticos al conjunto de datos seleccionado (para detalles del proceso de modelado véase Daimon, M., Masumura, A. 2007) corrobora que la ecuación de Sauerbrey es una buena aproximación para estas películas, con un error menor al 5%. El ruido experimental fue inferior a  $2 \text{ ng/cm}^2$ . El espesor del cepillo se determinó mediante la siguiente relación:

$$d_{QCM} = m_{QCM}/\rho_{cepillo}$$

### **Ecuación 6-2**

Donde  $\rho_{cepillo}$  es la densidad de la película polimérica solvatada. En la forma pura, el polímero empleado presenta densidades entre  $1.0$  y  $1.1 \text{ g/cm}^3$ , y las densidades de las soluciones de las sales y el agua son también  $1.0 \text{ g/cm}^3$ . Por lo tanto, la **Ecuación 6-2** podría sobrestimar el espesor como máximo un 10%. La combinación de las **Ecuaciones 6-1** y **6-2** da como resultado la siguiente expresión  $d_{QCM}/nm \cong -1/5\Delta(f/Hz)$ , que relaciona el espesor de la película y los cambios en frecuencia normalizados correspondientes al paso final de polimerización (cepillo inmerso en agua) y posterior exposición de los cepillos a soluciones salinas ( $\text{NaCl } 0.1 \text{ M}$  y  $\text{NaClO}_4 0.1 \text{ M}$ ), respectivamente.

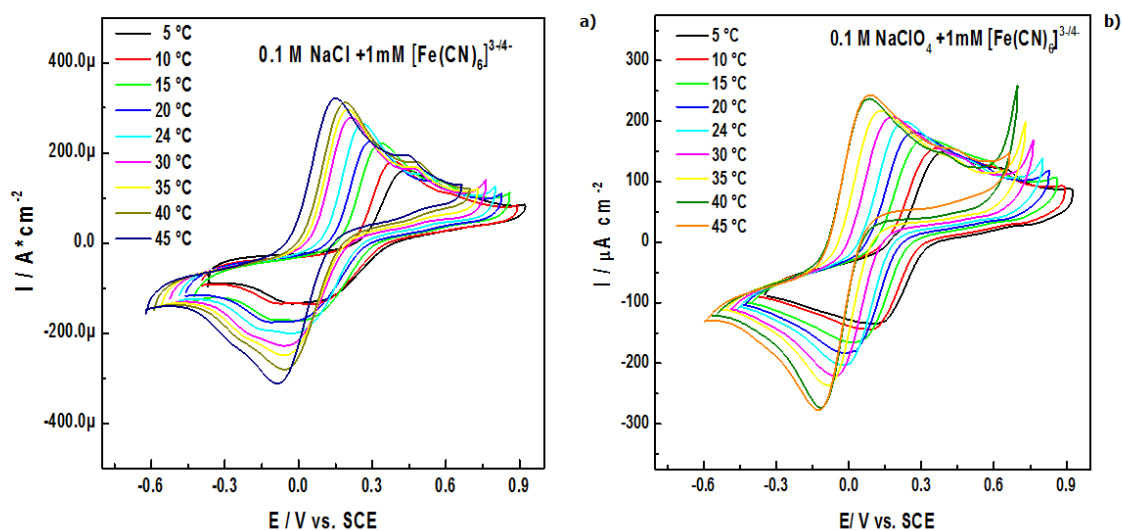


**Figura 6-3.** Valores calculados para el espesor acústico ( $d_{\text{QCM}}$ ) medidos en agua, cloruro de sodio y perclorato de sodio.

Debido al principio acústico-mecánico del transductor, la técnica QCM-D es no sólo sensible a las moléculas adsorbidas sino también al disolvente retenido dentro o acoplado hidrodinámicamente a la película unida a la superficie. Por lo tanto, a partir de la respuesta de frecuencia de QCM sola, es difícil discriminar entre la masa de polímero adsorbido y la contribución del disolvente acoplado al mismo.

Los polielectrolitos son moléculas cargadas con monómeros hidratados. Además, el agua puede quedar atrapada en cavidades entre cadenas vecinas. La técnica de QCM-D detectará así la masa total del cepillo, que consta de polielectrolito y agua. Además, puede medir la cantidad de agua que se pierde reversiblemente durante el colapso con la fuerza iónica.

Evaluando los datos de la **Figura 6.1** se obtiene un cambio de frecuencia  $\Delta f = -225 \text{ Hz}$ , correspondiente a un espesor  $d_{QCM} = 45 \text{ nm}$ , este valor representa el espesor total de los cepillos de PMETAC en medio acuoso. De la **Figura 6-2a**, puede observarse un cambio  $\Delta f = 30 \text{ Hz}$  después de adicionar NaCl 0.1 M, correspondiente a la reducción del espesor de la película en 6 nm, mientras que para la adición de NaClO<sub>4</sub> 0.1 M se observa un cambio en  $\Delta f = 105 \text{ Hz}$ , indicando la reducción del espesor de la película en 21 nm. Por ende, el espesor final de los cepillos basados en PMETAC colapsado es de 39 nm en solución de NaCl 0.1 M y 24 nm en NaClO<sub>4</sub> 0.1 M, como se ilustra en la **Figura 6-3**.



**Figura 6-4.** Respuesta voltamperométrica de electrodos de Au modificados con cepillos poliméricos en **a)** NaCl 0.1 M +  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  y **b)** NaClO<sub>4</sub> 0.1 M +  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a diferentes temperaturas como se indica en el recuadro.

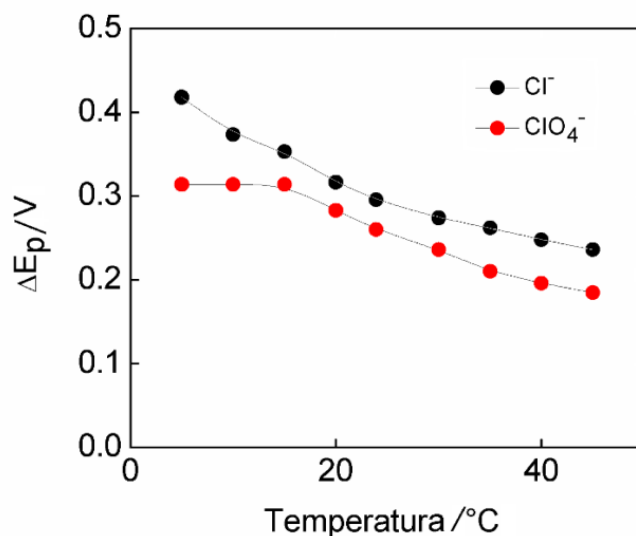
---

La exposición del cepillo a las soluciones salinas produjo cambios positivos en la frecuencia, indicativos del colapso del cepillo y de la pérdida de masa de agua. (Moya, S., et al. 2005) Los datos de la literatura informan el porcentaje de hidratación de cepillos PMETAC en agua y después del colapso en soluciones que contenían los electrolitos  $\text{Cl}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ . (Iturri Ramos, J. J., Moya, S. E. 2011; Ramos, J. J. I. 2011). El contenido inicial de agua en los cepillos, expresado como el porcentaje de solvente que contribuye a la masa total de la película, fue de aproximadamente 67%. Comparando los valores de agua perdida durante el colapso de los cepillos se puede observar que el NaCl desplaza solamente el 17% de agua contenida, mientras que en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  se provocó la liberación del 54% de agua atrapada inicialmente antes del colapso. En la **Figura 6-4**, se observa el efecto de la temperatura en la respuesta voltamperométrica de un electrodo modificado con cepillos de PMETAC.

Los resultados de los experimentos para soluciones de  $\text{NaCl}$  0.1 M + 1 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**Figura 6-4a**) y  $\text{NaCl}$  0.1 M + 1 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**Figura 6-4b**) son muy similares, ambos electrolitos muestran picos anódicos y catódicos cuya altura aumenta a temperaturas altas. La separación de picos ( $\Delta E_p$ ) se hace menor con el incremento en la temperatura, en ambos electrolitos, como se indica en la **Figura 6-5**, aunque a cada temperatura,  $\Delta E_p$  es mayor que el valor obtenido para la misma cupla redox en superficies de oro desnudo las cuales se caracterizan por presentar una reacción electroquímica altamente reversible. Los valores para  $\Delta E_p$  medidos en soluciones que contenían  $\text{NaClO}_4$  fueron estables a bajas temperaturas; en principio, esto indica un comportamiento singular asociado a la presencia del ion  $\text{ClO}_4^-$ . Aquí, quizás vale la pena mencionar que los picos voltamperométricos en intervalo de bajas temperaturas son menos marcados, mientras que los valores de corriente de pico cubren una ventana de potencial algo extendida.

---

En la literatura se ha reportado que es necesario tener mucho cuidado a la hora de interpretar estas tendencias por la dificultad que se presenta al determinar los potenciales redox de voltamperogramas que adoptan una forma sigmoideal. (Seshadri, K., et al. 1999) Los datos de las **Figuras 6-4a, 6-4b y 6-5** son característicos del modelo de transferencia de electrones cuasi reversible. Para una monocapa autoensamblada sobre un electrodo se observa un notable descenso en la corriente de pico en la voltamperometría cíclica, así como un incremento abrupto la separación de potenciales de pico, mientras que el voltamperograma tiende a adoptar una forma sigmoideal.



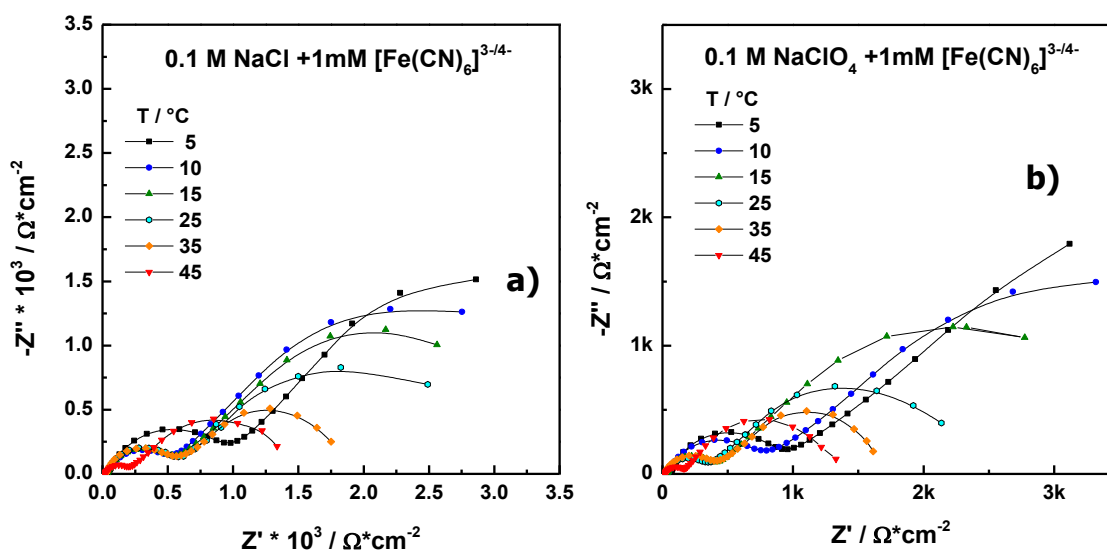
**Figura 6-5.** Variación en la separación del potencial de pico ( $\Delta E_p$ ) con la temperatura de la solución. Valores obtenidos de los datos en la **Figura 6-4a y 6-4b**

Estas observaciones indican que la reacción de transferencia de electrones quizá ocurra en sitios sin cubrir por la película polimérica. (Finklea, H. O., et al. 1993). Puede interpretarse la presencia de picos de corriente con valores altos y una menor separación en los potenciales de pico para incrementos en la temperatura en términos de una cinética electroquímica más rápida para la reacción de transferencia



de electrones en la superficie del electrodo y un coeficiente de difusión (D) mayor de la cupla redox en el interior del cepillo. Sin embargo, no pueden separarse los efectos individuales de la temperatura en cada etapa de la reacción mediante las respuestas voltamperométricas. Así, no puede distinguirse una transferencia de carga interfacial lenta de los efectos de difusión restringida. Por lo tanto, para obtener una visión más profunda de esta cuestión, se realizaron experimentos de impedancia, donde ambos efectos pueden ser separados.

En la **Figura 6-6**, se pueden apreciar los espectros de impedancia de electrodos modificados con cepillos de PMETAC en soluciones de NaCl (**Figura 6-6a**) y NaClO<sub>4</sub> (**Figura 6-6b**) en un intervalo de temperaturas de entre 5-45 °C. En solución de NaCl, en el gráfico de Nyquist se observa en la región de altas frecuencias un semicírculo seguido de valores de impedancia a frecuencias bajas correspondientes a una impedancia difusional de longitud finita. Los valores de impedancia disminuyen de acuerdo con los aumentos de temperatura en todo el rango de frecuencias. Este comportamiento cualitativo se observa también con los cepillos estudiados en soluciones de NaClO<sub>4</sub> (**Figura 6-6b**).



**Figura 6-6.** Gráficos de Nyquist de los datos experimentales de electrodos de Au modificados con cepillos PMETAC en **a)** NaCl 0.1 M + [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> y **b)** NaClO<sub>4</sub> 0.1 M + [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> a diferentes temperaturas como se indica en el recuadro.

---

El semicírculo observado a altas frecuencias está relacionado a la reacción de transferencia de electrones en los sitios de la superficie que no cubre la película polimérica (Alonso-García, T., et al. 2012). El diámetro de este semicírculo representa la transferencia de carga  $R_{ct}$ , mientras que, la intersección del semicírculo con el eje de la parte real de la impedancia para  $f \rightarrow \infty$  corresponde a la resistencia de la solución,  $R_e * R_{ct}$  contiene información cinética de acuerdo con la siguiente expresión (Rodríguez Presa, M. J., et al. 2009; Alonso-García, T., et al. 2013):

$$\frac{1}{R_{ct}} = A_e F \left[ C_o^{dc} \left( \frac{k_c \alpha_c F}{RT} \right) + C_R^{dc} \left( \frac{k_a \alpha_a F}{RT} \right) \right]$$

### Ecuación 6-3

donde  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son los coeficientes de transferencia,  $k_a$  y  $k_c$  corresponden a las constantes de velocidad de las reacciones anódica y catódica, respectivamente.  $C_o$  y  $C_R$  representan la concentración de las especies oxidada y reducida en la superficie para las condiciones dc, y  $A_e$  es el área del electrodo, además,  $R$  y  $F$  representan las constantes de los gases y Faraday, respectivamente.

Los valores de impedancia en la región de bajas frecuencias están relacionados con la película de cepillo que actúa como una barrera de espesor finito ( $\delta$ ) limitante de la difusión de las especies electroactivas. De esta manera, el electrodo es uniformemente accesible a la transferencia de masa a través de un cepillo hidratado de espesor finito.

En la región de transición entre el control difusional semi infinito y la difusión puramente finita, donde la frecuencia angular  $\omega \approx D/\delta^2$ , el espesor de la capa difusional de Nernst  $\delta$  corresponde a la distancia recorrida por la especie que difunde para perturbaciones a bajas frecuencias y es equivalente al espesor del cepillo  $d$ . Por ende, la impedancia difusional  $Z_d$  es obtenida mediante (Qu, D. 2004):

$$Z_d = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} [\tanh(B\sqrt{i\omega})](1 - i)$$

#### **Ecuación 6-4**

donde  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular de la perturbación de potencial, el denominado coeficiente de transferencia de masa ( $\sigma$ ) contiene las contribuciones de las formas reducidas y oxidadas de la cupla redox  $B = \delta/\sqrt{D}$ . Como ya se había indicado anteriormente,  $\delta = d$ , es decir, el espesor del cepillo, y D es el coeficiente de difusión. El tratamiento matemático completo utilizado para derivar las **Ecuaciones 6-3** y **6-4** puede encontrarse en Rodríguez Presa, M. J., et al. 2009; Alonso-García, T., et al. 2013, los datos experimentales de impedancia se ajustaron a la siguiente expresión teórica para la impedancia del electrodo  $Z_t$ :

$$Z_t = R_e + \frac{1}{(i\omega)^n Y_o + \frac{1}{R_{ct} + Z_d}}$$

#### **Ecuación 6-5**

resultante de la inclusión de un elemento de impedancia de fase constante el cual corresponde a la porción no farádica de la corriente y contiene el parámetro  $Y_o$  que se puede utilizar para derivar la capacitancia interfacial  $C_i$  considerando una distribución de este valor en toda la superficie. Como es usual, cuando  $n=1$ ,  $Y_o$  será igual a  $C_i$ . Además, la suma de  $(R_{ct} + Z_d)$  corresponde a la impedancia faradaica o de reacción. La estructura de esta suma refleja el hecho de que la corriente farádica, es decir, la velocidad global de la reacción del electrodo es controlada por dos elementos de impedancia conectados en serie, tomando en cuenta la difusión y la cinética de reacción. (Freger, V. Bason, S. 2007)

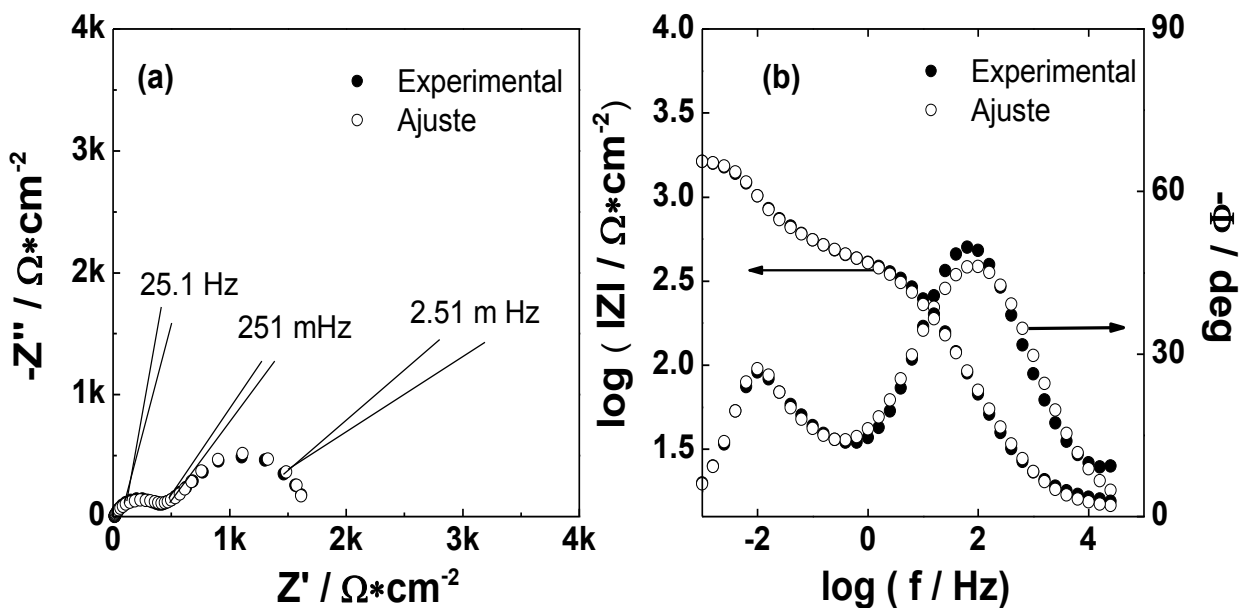
La resistencia a la transferencia de carga está directamente relacionada con la reacción de transferencia electrónica de la cupla en la superficie del oro.

---

En electrodos cubiertos con cepillos de PMETAC y sin cubrir (sólo cubierto con la monocapa auto-ensamblada de tiol) la reacción de transferencia de electrones tiene lugar en pequeños agujeros, es decir, en la superficie del electrodo descubierto. En consecuencia, la fracción cubierta por la monocapa de tiol iniciador es el factor principal que determina el valor absoluto de la resistencia a la transferencia de carga, particularmente en ausencia de un colapso fuerte que adicionalmente podría disminuir la constante de velocidad, como se ha indicado anteriormente. Sin embargo, con el electrodo cubierto únicamente con la monocapa de tiol iniciador el espectro de impedancia a bajas frecuencias presenta una difusión semi-infinita en el electrolito, mientras que para un electrodo modificado con cepillos de PMETAC muestra un comportamiento difusional de espesor-finito de la especie electroactiva en el interior del cepillo. Se demuestra así que mediante EIS se puede detectar de manera diferenciada el efecto de las transiciones inducidas térmicamente en los procesos de difusión y transferencia electrónica que ocurren en el cepillo polimérico. (Azzaroni, O., Gervasi, C. A. 2011)

Cuando la velocidad de transferencia de electrones de la cupla redox no presenta un cambio marcado en su disminución debido a la transición del cepillo al estado colapsado, la reacción de velocidad global en el ambiente polimérico está generalmente controlada por el transporte de iones o, al menos exhibe control mixto. Esta situación se asemeja a la condición establecida para una conformación de cepillo polimérico descrita por Gao (Gao, X., et al. 2009) como un estado comprimido en contraste con un estado completamente plegado.

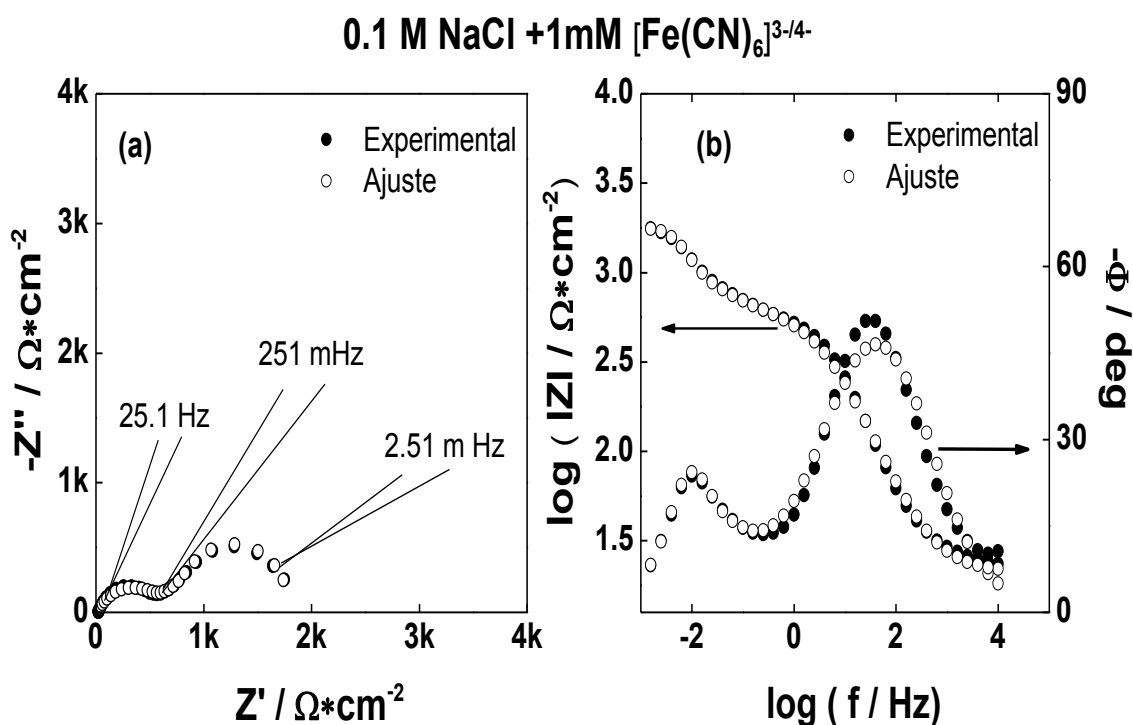
0.1 M NaClO<sub>4</sub> + 1mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>



**Figura 6-7.** Gráfico de **a)** Nyquist y **b)** Bode para la respuesta de impedancia de electrodos de Au modificados con cepillo de PMETAC en NaCl 0.1 M + [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> a 35 °C se muestran los datos experimentales y los ajustes según la **ecuación 6-5**

Por otra parte, cuando la transferencia de electrones es marcadamente inhibida por el fuerte colapso del cepillo los datos de la EIS no podrían usarse para tratar las contribuciones separadamente. En efecto, en la región de bajas frecuencias en la cual ocurre el transporte de masa puede no ser observada debido a que la reacción está bajo control cinético en todo el rango de frecuencias. Zhou et al. (Zhou, F., et al. 2007) discutieron y demostraron la relación entre la fuerte transición conformacional que causa el colapso de los cepillos en presencia de contraiones a altas concentraciones los cuales interactúan con la cadena polimérica mediante la formación de pares iónicos (ej: NaClO<sub>4</sub> 1 M) o para una película polimérica que es relativamente gruesa antes del colapso.

Los resultados obtenidos tanto experimentales como teóricos se muestran en las **Figuras 6-7** y **6-8** como gráficos de Nyquist **(a)** y Bode **(b)** para una temperatura de 35 °C. En ambos casos se observa que el parámetro de ajuste  $R_{ct}$  es inversamente proporcional al área real del electrodo (**Ecuación 6-3**) al contrario que el parámetro  $B$  el cual es independiente del área del electrodo. Ya que  $B$  es utilizado junto con  $d$  para calcular  $D$  (Ecuación 4), las variaciones en este no deberían ser atribuidas a cambios en el área activa de acuerdo con las condiciones de trabajo (Ramos, J. J. I. 2011).



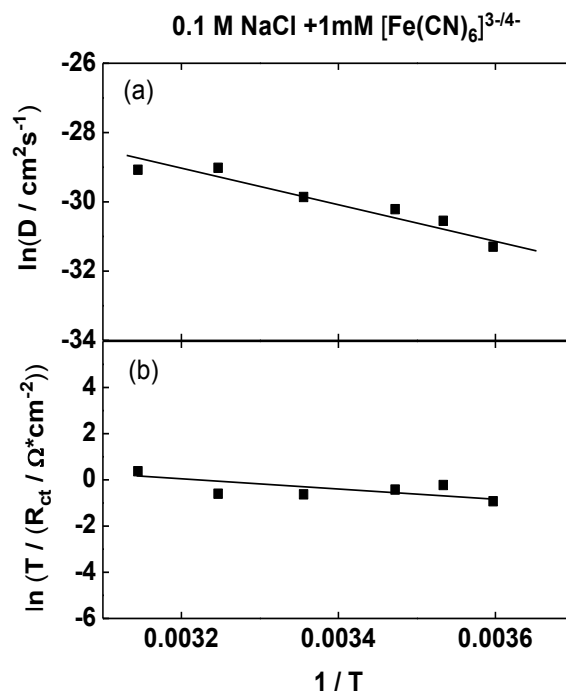
**Figura 6-8.** Gráfico de **a)** Nyquist y **b)** Bode para la respuesta de impedancia de electrodos de Au modificados con cepillo de PMETAC en  $\text{NaClO}_4$  0.1 M +  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a 35 °C se muestran los datos experimentales y los ajustes según la **ecuación 6-5**

Asumiendo, como es usual, que el valor de los coeficientes de transferencia  $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$  para las reacciones anódica y catódica (Limat, M., et al. 2009) y recordando que el potencial aplicado corresponde al potencial formal de la cupla redox ( $C_o^{dc} = C_R^{dc} = C$ ) resulta que  $k_c = k_a = k$ , y la ecuación se reduce a:

$$\frac{T}{R_{ct}} = \frac{A_e F^2 C}{R} k$$

**Ecuación 6-6.**

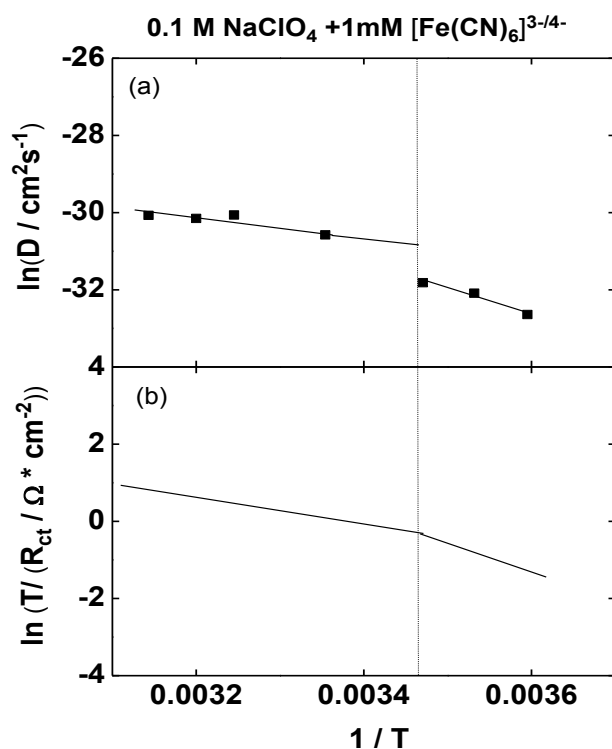
Puesto que  $k$  obedece a la ecuación de Arrhenius a partir de la pendiente de la gráfica lineal  $\ln(T/R_{ct})$  vs  $1/T$  puede calcularse la energía de activación. (Imre, A.W., et al. 2008) En la **Figura 6-9** se muestran las variaciones de  $k$  y  $D$  con la T en términos de la ecuación de Arrhenius en un intervalo de temperaturas de 5-45 °C en los dos electrolitos.



**Figura 6-9.** Gráficos Arrhenius para el **a)** coeficiente de difusión y **b)** la constante cinética para electrodos de Au modificados con cepillo de PMETAC en NaCl 0.1 M +  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  los datos fueron obtenidos de los parámetros de ajuste ( $R_{ct}$  y B y del espesor acústico de los cepillos ( $d_{\text{QCM}}$ ))

La energía de activación para el proceso difusional en soluciones de  $\text{Cl}^-$  (**Figura 6-9a**) es  $38 \text{ kJ mol}^{-1}$  mientras que la transferencia de electrones es  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**Figura 6-9b**).

En soluciones de  $\text{NaClO}_4$  (**Figura 6-10**) se puede observar que la transferencia de electrones requiere diferentes energías de activación si el proceso se produce por debajo o por encima de una determinada temperatura umbral que fue interpretada como la temperatura de transición vítrea del cepillo  $T_g$  (Alonso- García, T., et al. 2013), suponiendo un estado vítreo para los cepillos de PMETAC que contienen contraiones  $\text{ClO}_4^-$  por debajo de esta temperatura.



**Figura 6-10.** Gráficos Arrhenius para el **a)** coeficiente de difusión y **b)** la constante cinética para electrodos de Au modificados con cepillo de PMETAC en  $\text{NaClO}_4$  0.1 M +  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  los datos fueron obtenidos de los parámetros de ajuste ( $R_{ct}$  y  $B$  y del espesor acústico de los cepillos ( $d_{\text{QCM}}$ )

Los valores calculados para la energía de activación calculados de los datos experimentales fueron 60 y 29  $\text{kJ mol}^{-1}$  para temperaturas por debajo y por encima de  $T_g \cong 17^\circ\text{C}$  , respectivamente.



---

Estos resultados indican que la energía de activación, para la reacción de transferencia de electrones, que tiene lugar dentro del cepillo en un estado "vítreo" es el doble de la energía de activación en el estado "gomoso". Además, alrededor de la  $T_g$ , el coeficiente de difusión medido para la cupla redox dentro del cepillo disminuye hasta aprox. 3 veces, de  $4.12 \times 10^{-14}$  a  $1.48 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ , asociado a la transición térmica en la región vítrea.

El valor final observado para  $D$  a  $5^\circ\text{C}$  es  $1.26 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ , siendo  $2.56 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  a la misma temperatura para NaCl. La energía de activación para el proceso de difusión en soluciones con  $\text{ClO}_4^-$  (**Figura 6-10**) es aproximadamente  $24 \text{ kJ mol}^{-1}$  para temperaturas por encima de la  $T_g$  lo que resulta un valor mucho menor que el observado en solución de  $\text{Cl}^-$ , sin embargo, por debajo de la  $T_g$  la energía de activación para el proceso difusional en solución de  $\text{ClO}_4^-$  empieza hacerse mucho más grande y se acerca a  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Claramente, ambos pasos de reacción resultan inhibidos independientemente por la transición térmica. Curiosamente, multicapas de electrolitos modificando electrodos de Au en soluciones de  $\text{NaClO}_4$   $0.5 \text{ M}$  y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $1 \text{ mM}$  dieron lugar a un coeficiente de difusión para la cupla redox dentro del cepillo polimérico que sigue la ley de Arrhenius, y la energía de activación estimada fue  $61 \text{ kJ mol}^{-1}$ . (Silva, T. H., et al. 2005).

Cuando los cepillos de PMETAC colapsan por formación de pares iónicos, muestran estructuras rígidas muy compactas con menos agua atrapada y una marcada diferencia con los mismos cepillos colapsados por un apantallamiento culómbico. Esto ha sido discutido anteriormente con experimentos de indentación mediante microscopía de fuerza atómica y también más cuantitativamente mediante QCM-D (Azzaroni, O., et al. 2005). Dado que el agua desempeña un papel de plastificante en el estado vítreo, aumentando la fluidez del material y reduciendo la  $T_g$ , esto podría explicar por qué en las medidas del presente trabajo sólo los cepillos en contacto con una solución de  $\text{ClO}_4^-$  presentan una transición térmica detectable en el rango de temperaturas estudiado.

---

Además, esta transición puede cambiar reversiblemente de nuevo al estado original llevando la temperatura del medio más allá de la  $T_g$ . También, se comprobó mediante experimentos adicionales de QCM-D, que el espesor del cepillo es independiente de la temperatura. Está claro que una disminución de temperatura por debajo del límite de transición vítrea no conduce a un colapso adicional de la estructura, al menos en el intervalo de temperatura estudiado. Independientemente de su origen preciso, el comportamiento térmico del cepillo de PMETAC en solución de  $\text{ClO}_4^-$  está caracterizado por una transición nanoestructural morfológica, a una temperatura definida que tiene un impacto directo en el transporte de masa a través del cepillo, y en la transferencia de electrones en el sustrato. Es evidente que, una conmutación termo-controlada en la actividad del electrodo, inducida por contraiones específicos, representa un caso interesante de interfaz de electrodo controlada térmicamente, con estados superficiales menos activos o inactivos para el proceso electroquímico de las especies redox (ej:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ).

Del mismo modo, el transporte de masa muy restringido dentro del cepillo por debajo de la  $T_g$  genera una superficie adaptativa selectiva para especies iónicas con actividad catalítica o farmacéutica. (Spruijt, E. et al. 2008). La transición vítrea está asociada con un cambio en los grados de libertad locales. A la  $T_g$  el espaciado y el volumen interno libre disponible para movimientos moleculares alcanzan valores mínimos. Por lo tanto, es razonable esperar que una transición vítrea pueda conducir a una mayor energía de reorganización de las especies redox durante el salto electrónico (Eckermann, A. L., et al. 2010) o, en otras palabras, puede conducir a una mayor energía de activación para la transferencia de electrones. Por otra parte, el modelo habitual que describe la influencia de la interacción disolvente-polímero sobre los coeficientes de difusión es el modelo de volumen libre.

---

Este modelo propone que el transporte de masa se regula mediante la redistribución del volumen libre de polímero dentro del disolvente (Pickup, S., Blum, F. D. 1989) y predice una disminución en el transporte de un soluto (+disolvente) en una matriz polimérica, con una disminución de las interacciones solvente-polímero (y soluto-polímero). Es de resaltar, que los efectos de la temperatura son diferentes, y dependen del contraión presente en electrolito soporte. Mientras que las energías de activación son marcadamente diferentes para las etapas de difusión y transferencia de electrones en solución de cloruro, son prácticamente las mismas para estos dos pasos en la solución de perclorato, incluso cuando tiene lugar la transición térmica.

---

### 6.3. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) puede ser utilizada para tratar separadamente los efectos térmicos, en la difusión y la transferencia de carga en electrodos modificados con cepillos poliméricos. Adicionalmente se ha establecido una vinculación entre estos efectos y la transición estructural de los cepillos poliméricos. Los resultados llevan a la conclusión de que la etapa de transferencia de electrones exhibe una menor energía de activación cuando el cepillo anclado sufre un colapso estructural resultante de la interacción electrostática de cargas, utilizando NaCl que cuando el colapso está promovido por interacciones de pares iónicos inducidas por el contraión  $\text{ClO}_4^-$ . El colapso del cepillo inducido por el apantallamiento de cargas en NaCl reduce el contenido de agua sólo en un grado menor, y las cadenas poliméricas permanecen más viscosas como se puede interpretar de los cambios en la disipación. El aumento de la temperatura dentro del cepillo conduce a una mayor movilidad de la cadena, lo que ofrece a la cupla redox más posibilidades de difusión a través del espacio libre entre las cadenas. Sin embargo, para los cepillos colapsados en presencia de contraiones  $\text{ClO}_4^-$ , un menor contenido de agua y una menor movilidad en las cadenas, hace que los caminos de difusión para la cupla en el interior se vean restringidos.

Esto ocasiona que la movilidad de la cupla sea significativamente más baja a temperaturas inferiores a 17 ° C que para el cepillo PMETAC en NaCl en las mismas condiciones. Sólo cuando la temperatura supera los 17 ° C, la movilidad de la cadena se incrementa en gran medida y la cupla puede encontrar una vía más favorable para la difusión. Esta transición térmica de la película polimérica tiene un fuerte impacto, en el transporte de masa a través del cepillo, así como en la transferencia de electrones en el sustrato.

---

La energía de activación para la transferencia de electrones en el estado "vítreo" es dos veces mayor que la energía de activación en el estado "gomoso". La evidencia experimental presentada en este trabajo, muestra la capacidad de un contraíón específico para modificar/ajustar, la velocidad de reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie de electrodos modificados con cepillos polielectrolíticos, algo esencial para mejorar las aplicaciones tecnológicas que dependen de las interacciones molécula-superficie, como, el diseño de nuevos electrocatalizadores para uso en síntesis y aplicaciones de generación de energía/ almacenamiento de energía.

Por ejemplo, el incremento en el transporte iónico activado por el estímulo, mejorarían enormemente la versatilidad/adaptabilidad de funciones electroquímicas dentro de capas del cepillo de polimérico, incluyendo electroquimioluminiscencia para diodos emisores de luz, películas delgadas electrocrómicas y sensores basados en medidas de impedancia. Otro ejemplo interesante es el desarrollo de estrategias sintéticas para producir arquitecturas interfaciales basadas en cepillos polielectrolíticos, para facilitar el transporte de protones. Investigaciones extensas realizadas durante los últimos años revelaron que las películas de cepillos de polielectrolíticos, se presentan como un material prometedor, ya que las nanoestructuras de los polielectrolitos, así como las dinámicas locales de solvatación, puedan sintonizarse y optimizarse para facilitar el transporte de iones (Yameen, B., et al. 2009).

Sin embargo, la comprensión de la dinámica del iones y disolventes en ambientes poliméricos altamente conductivos y aglomerados es escasa (Yameen, B., et al, 2010). Los estudios presentados en este trabajo, los cuales combinan experimentos de EIS y QCM-D, proporcionan una mayor comprensión de la delicada interacción entre la difusión de iones, las barreras energéticas de transferencia de electrones y la hidratación de polímeros/iones dentro del ambiente macromolecular.

---

Se considera que estos resultados son importantes para desentrañar la riqueza funcional de los cepillos poliméricos y establecer nuevos conceptos de diseño de materiales, para lograr películas poliméricas funcionales con propiedades de transporte interfacial controlables.

---

## BIBLIOGRAFIA

Abbasi, E., Aval, S. F., Akbarzadeh, A., Milani, M., & Nasrabadi, H. T. (2014). Dendrimers: synthesis, applications, and properties, 1–10.

Alonso-García, T., Gervasi, C. A., Rodríguez-Presa, M. J., Irigoyen-Otamendi, J., Moya, S. E., Azzaroni, O. (2012) Molecular Transport in Thin Thermo-Responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes with Varying Grafting Density. *J. Phys. Chem. C* 116, 13944- 13953.

Alonso-García, T., Rodríguez-Presa, M. J., Gervasi, C. A., Moya, S.; Azzaroni, O. (2013) Electrochemical Determination of the Glass Transition Temperature of Thin Polyelectrolyte Brushes at Solid- Liquid Interfaces by Impedance Spectroscopy. *Anal. Chem*, 85, 6561-6565.

Allongue, P., Souteyrand, E. (1990) Metal electrodeposition on semiconductors. Part I. Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 286 217

Amalvy, J. I., Wanless, E. J., Li, Y., Michailidou, V., Armes, S. P., & Duccini, Y. (2004). Synthesis and characterization of novel pH-responsive microgels based on tertiary amine methacrylates. *Langmuir*, 20 (10), 8992–8999.

Angelopoulos, M., Shaw, J. M., Huang, W.-S., & Kaplan, R. D. (1990). In-Situ Radiation Induced Doping. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 189(1), 221–225.

Anicai, L., Florea, A., Buda, M., Visan, T. (2013). Polypyrrole films doped with phosphomolybdate anions on Al surfaces - Formation and corrosion protection characterisation. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 227(8).

---

Ashby, M. F., Ferreira, P. J., & Schodek, D. L. (2009). Material Classes, Structure, and Properties. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, 87–146.

Athawale, A.A., Bhagwat, S.V., Katre P.P., Chandwadkar, A.J., Karandikar, P. (2003) Aniline as a stabilizer for metal nanoparticles. *Materials Letters*.; 57(24-25):3889-3894.

Azzaroni, O., Brown, A. A., Cheng, N., Wei, A., Jonas, A. M., Huck, W. T. S. (2007) Synthesis of Gold Nanoparticles Inside Polyelectrolyte Brushes. *J. Mater. Chem*, 17, 3433-3439.

Azzaroni, O., Gervasi, C. A. (2011) Characterization of Responsive Polymer Brushes at Solid/Liquid Interfaces by Electrochemical Impedance Spectroscopy In Functional Polymer Films, Characterization and Applications, 1st ed.; Knoll, W., Advincula, R C., Eds.; *Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany*, Vol. 2, Chapter 26, pp 809-830.

Azzaroni, O., Moya, S., Farhan, T., Brown, A., Huck, W.T.S., (2005) Switching the Properties of Polyelectrolyte Brushes via "Hydrophobic Collapse", *Macromolecules*, 38, 10192-10199.

Azzaroni, O., Zheng, Z., Yang, Z., Huck, W. T. S., (2006) Polyelectrolyte Brushes as Efficient Ultrathin Platforms for Site-Selective Copper Electroless Deposition, *Langmuir*, 22, 6730-6733.

Azzaroni, O., (2012). Polymer Brushes Here, There, and Everywhere: Recent Advances in Their Practical Applications and Emerging Opportunities in Multiple Research Fields, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 3225–3258.



---

Bajpal, A.K., Bajpal, J., Son, S. N. (2011) Electroactive actuation and conductive behavior of polyaniline-impregnated blood compatible nanocomposites. *J Compos Mater*, 45:485–497.

Bard, A.J., Faulkner L.R. (1980) Controlled Potential Microelectrode Techniques-Potential Step Methods. In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Willey & Sons, Inc.: New York, EE. UU.

Bazzaoui, M., Martins, L., Bazzaoui, E., & Martins, J. (2002) New electrochemical procedure for elaborating homogeneous and strongly adherent PPy films on zinc electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537(1–2), 47–57.

Bendersky, L. A. & Gayle, F. W. (2001). *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 106, 997-1012.

Bensebaa, F. (2013). *Nanoparticle Assembling and System Integration. Interface Science and Technology* (Vol. 19).

Berne B. J., Pecore, R. (1976) *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics*. Wiley-Interscience, New York, USA

Berthet. G., Blanc, J. P, Germain J.P., Larbi, A., Maleysson, C., Robert, H. (1987) Electroactive polymers in thin layers: A potential application as a gas sensor. *Synth Met*;18:715–720.

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). *Physical Review Letters* 56, 930-933.

Bocchetta, P., Gianoncelli, A., Abyaneh, M. K., Kiskinova, M., Amati, M., Gregoratti, L., Bozzini, B. (2014). Electrosynthesis of Co/PPy nanocomposites for ORR electrocatalysis: a study based on quasi-in situ X-ray absorption, fluorescence and in situ Raman spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 137, 535–545.

---

Bonastre, J., Molina, J., Galván, J. C., Cases, F. (2014). Characterization of polypyrrole/phosphotungstate membranes by electrochemical impedance spectroscopy. *Synthetic Metals*, 187(1), 37–45.

Bohren, C. F., Huffman, D. R. (1983) *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, New York, USA.

Bolto, B. A., McNeill, R., & Weiss, D. E. (1963). Electronic conduction in polymers. Iii. Electronic properties of polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 16(6), 1090–1103

Brahim, S., Slaughter, G., Guiseppi-elie, A., Cb, B., Box, P. O., & Street, W. M. (2003). Electrical and Electrochemical Characterization of Electroconductive PPy-p (HEMA) Composite Hydrogels. *Smart Structures and Materials 2003: Active Materials: Behavior and Mechanics*, 5053, 1–12.

Brahim, S., Guiseppi-Elie, A. (2004) Electroconductive hydrogels: Electrical and electrochemical properties of polypyrrole-poly(HEMA) composite. *Electroanalysis*, 17, 556-570

Brahim, S., Narinesingh, D., Guiseppi-Elie, A. (2001) Amperometric determination of cholesterol in serum using a cholesterol oxidase biosensor with a polypyrrole/hydrogel membrane. *Anal Chim Acta*; 448:27–36.

Brahim, S., Narinesingh, D., Guiseppi-Elie, A. (2002) Polypyrrole–hydrogel composites for the construction of clinically important biosensors. *Biosens Bioelectron*;17(1–2):53–9.

Brannon-Peppas L. (1997) Polymers in controlled drug delivery. *Med Plast Biomater*:34–45.

---

Briggs, D.; Seah, M. P. (1990) *Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Bryant, G., Abeynayake, C., Thomas, J. C. (1996) *Langmuir* 12, 6224- 6228.

Bryant, G., Thomas, J. C. (1995) *Langmuir* 11, 2480-2485.

Bussemer, T., Otto, I., Bodmeier, R. (2001) Pulsatile drug-delivery systems. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* 18, 433– 458.

Bütütn, V., Billingham, N. C., Armes, S. P. (2001) *Polymer*, 42, 5993

Burgmayer, P., Murray, R.W. (1984) Ion gate electrodes. Polypyrrole as a switchable ion conductor membrane. *J Phys Chem*; 88:2515–2521.

Campbell, F. W., & Compton, R. G. (2010). The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(1), 241–259.

Campus, M. (2014). Hydrazine oxidation at gold nanoparticles and poly-(bromocresol purple) carbon nanotube modified glassy carbon electrode, *196*, 610–618.

Cairns, D.B., Armes, M.M., Chehimi, S.P., Perruchot,C., Delamar,M.. (1999) *Langmuir* 15 8059

Casella, I. G., Guascito, M. R., Salvi, A. M., & Desimoni, E. (1997). Catalytic oxidation and flow detection of hydrazine compounds at a nano ruthenium ( III ) chemically modified electrode. *Analytica Chimica Acta*, 354, 333–341.

---

Cernosek, R. W., Martin, S. J., Hillman, A. R., Bandey, H. L. (1998) *Ultrason Ferroelectr. Freq. Control. IEEE Trans*, 45, 1399–1407.

Cesarino, I., Galesco, H. V., & Machado, S. a S. (2014). Determination of serotonin on platinum electrode modified with carbon nanotubes/polypyrrole/silver nanoparticles nanohybrid. *Materials Science and Engineering C*, 40, 49–54.

Çirimi, D., Aydın, R., Köleli, F. (2015) The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736, 101–106.

Chakraborty, S., Liao, I.-C., Adler, A., & Leong, K. W. (2009). Electrohydrodynamics: A facile technique to fabricate drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(12), 1043–54.

Chen, J.; Chang, C., (2014) Fabrications and Applications of Stimulus-Responsive Polymer Films and Patterns on Surfaces: A Review, *Materials*, 7, 805-875.

Chen, T.; Ferris, R.; Zhang, J.; Ducker, R.; Zauscher, S., (2010) Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications, *Progress in Polymer Science*, 35, 94–112.

Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17), 1098–1101.

Chiang, W.-L.; Ke, C.-J.; Liao, Z.-X.; Chen, S.-Y.; Chen, F.-R.; Tsai, C.-Y.; Xia, Y. N.; Sung, H.-W. (2012) Pulsatile drug release from plga hollow microspheres by controlling the permeability of their walls with a magnetic field. *Small*, 8, 3584–3588.

---

Choi, E.-Y., Azzaroni, O., Cheng, N., Zhou, F., Kelby, T., Huck, T. S. H. (2007) Electrochemical Characteristics of Polyelectrolyte Brushes with Electroactive Counterions. *Langmuir* 2007, 23, 10389-10394.

Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. (1975) *Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 2nd ed.* Academic Press, New York, USA.

Criekinge, W., Meeren, P. J., Baert, L. (1995) *Particle & Particle Systems Characterization* 12, 279-283.

Çirimi, D., Aydın, R., & Köleli, F. (2015). The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736, 101–106.

Daimon, M., Masumura, A. (2007) Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. *Appl. Opt.* 2007, 46, 3811-3820.

Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487–1500.

Demoustier-Champagne, S., & Stavaux, P.-Y. (1999). Effect of Electrolyte Concentration and Nature on the Morphology and the Electrical Properties of Electropolymerized Polypyrrole Nanotubules. *Chemistry of Materials*, 11(3), 829–834.

DeLongchamp, D. M., Hammond, P. T. Adv. (2004) *Funct. Mater.*, 14, 224–232

Diaz, A., Castillo, J., Logan, J., Lee, W. (1981) *J. Electroanal. Chem.*, 129, 115.

Dixon, M. C. J. (2008) *Biomol. Tech*, 19, 151–158.

---

Domack, A., Prucker, O., Rühle, J., Johannsmann, D. (1997) Swelling of a polymer brush probed with a quartz crystal resonator. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 1997, 56, 680-689.

Domínguez-Domínguez, S. (2008). Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. *Journal of Applied*, 1–34.

Drury, J. L., & Mooney, D. J. (2003). Hydrogels for tissue engineering: Scaffold design variables and applications. *Biomaterials*, 24(24), 4337–4351.

Dunlop, I. E., Thomas, R. K., Titmus, S., Osborne, V., Edmondson, S., Huck, W. T. S., & Klein, J. (2012). Structure and collapse of a surface-grown strong polyelectrolyte brush on sapphire. *Langmuir*, 28(6), 3187–3193.

Dykman, L., & Khlebtsov, N. (2012). Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2256–2282.

Eckermann, A. L., Feld, D. J., Shaw, J. A. Meade, T. J. (2010) Electrochemistry of Redox-Active Self Assembled Monolayers. *Coord. Chem. Rev*, 254, 1769-1802.

Eftekhari, A. (2010). Nanostructured Conductive Polymers. *Nanostructured Conductive Polymers*.

Elyashevic, G. K., Kuryndin, I.S., Rosova, E.Y. (2002) Composite membranes with conducting polymer microtubules as new electroactive and transport system. *Polym Adv Techno*;13:725–736.

Enrique Valencia Castro, L., Jhovanna erez Mart inez, C. P., del Castillo Castro, T., ia onica Castillo Ortega, M. M., Carmelo Encinas, J., to, C., & C Castro, T. D. (2015). Chemical polymerization of pyrrole in the presence of L-serine or L-

---

glutamic acid: Electrically controlled amoxicillin release from composite hydrogel. *J. Appl.*

Et Taouil, a., Lallemand, F., Hihn, J. Y., & Blondeau-Patissier, V. (2011). Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 907–10.

Eustis, S., & El-Sayed, M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35(3), 209–217.

Faraday, M. (1857). The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Transactions of the Royal Society of London*, 147(0), 145–181

Farhan, T.; Azzaroni, O.; Huck, W.T.S., (2005) AFM study of cationically charged polymer brushes: switching between soft and hard matter; *Soft Matter*, 1, 66–68.

Feldman, L. C.; Mayer, J. W. (1986) *Fundamentals of surface and thin film analysis*, Nort-Holland, New York.

Fernando, P.N., Egwu, I.N., Hussain, M.S. (2002) Ion chromatographic determination of trace hydroxylamine in waste streams generated by a pharmaceutical reaction process. *J Chromatogr A* 956:261– 270

Ferraro, J. R., Nakamoto, K. (1994) *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, USA.

---

Finklea, H. O., Snider, D. A., Fedyk, J., Sabatani, E., Gafni, Y., Rubinstein, I. (1993) Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. *Langmuir*, 9, 3660-3667

Fischer, H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*; 23(6-8):763-772.

Fleige, E., Quadir, M. a, & Haag, R. (2012). Stimuli-responsive polymeric nanocarriers for the controlled transport of active compounds: concepts and applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(9), 866–84

Fleischmann, M., Hendra, P. J., McQuilla, M. (1974) *Chemical Physics Letters* 26, 163-166.

Florence, T.M. (1986) Electrochemical Techniques for Trace Element Speciation in Waters. *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*; G. E. Batley, Ed.; CRC Press, Florida, EE. UU.

Florin, E. L., Rief, M., Lehmann, H., Ludwig, M., Dornmair, C., Moy, V. T., & Gaub, H. E. (1995). *Biosensors & Bioelectronics* 10, 895-901.

Fonner, J.M., Forciniti, L., Nguyen, H, Byrne JD, Kou Y-F, Syeda-Nawaz J. (2008) Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques. *Biomed Mater*;3)::034124

Freger, V., Bason, S. (2007) Characterization of Ion Transport in Thin Films Using Electrochemical Impedance Spectroscopy: I. Principles and Theory. *J. Membr. Sci*, 302, 1-9.



---

Furukawa, Y., Tazawa, S., Fujii, Y., & Harada, I. (**1988**). (Received November 30, 1987; accepted December 15, 1987), 24, 329–341.

Gao, X., Kuc?erka, N., Nieh, M.-P., Katsaras, J., Zhu, S., Brash, J. L., Sheardown, H. (**2009**) Chain Conformation of a New Class of PEG-Based Thermoresponsive Polymer Brushes Grafted on Silicon as Determined by Neutron Reflectometry. *Langmuir*. 25, 10271-10278.

Ge, J.; Neofytou, E.; Cahill, T. J.; Beygui, R. E.; Zare, R. N. (**2012**) Drug release from electric-field-responsive nanoparticles. *ACS Nano*, 6, 227–233.

Genoud, F., Guglielmi, M, Nechtschein, M., Genies, E., Salmon, M. (1985) *Phys. Rev. Lett.* 55 118.

George, P. M.; LaVan, D. A.; Burdick, J. A.; Chen, C. Y.; Liang, E.; Langer, R. (**2006**) Electrically controlled drug delivery from biotin-doped conductive polypyrrole. *Adv. Mater.* 2006, 18, 577–581.

Ghanbari, K. (**2014**). Fabrication of silver nanoparticles-polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. *Synthetic Metals*, 195, 234–240.

Giovanozzi, A. M., Rolle, F., Sega, M., Abete, M. C., Marchis, D., & Rossi, A. M. (**2014**). Rapid and sensitive detection of melamine in milk with gold nanoparticles by Surface Enhanced Raman Scattering. *Food Chemistry*, 159, 250–256.

Gleiter, H. (**1992**) Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives. *Nanostructured Materials*; 1(1):1-19

---

Gooding, J. J., Lai, L. M. H., & Goon, I. Y. (2009). *Nanostructured Electrodes with Unique Properties for Biological and Other Applications. Chemically Modified Electrodes* (Vol. 11).

González, M. B., Quinzani, O. V., Vela, M. E., Rubert, A. A., Benítez, G., Saidman, S. B. (2012) Study of The Electrosynthesis of Hollow Rectangular Microtubes of Polypyrrole. *Synth. Met.* 162, 1133- 1139.

González, M. B., & Saidman, S. B. (2011). Electrosynthesis of hollow polypyrrole microtubes with a rectangular cross-section. *Electrochemistry Communications*, 13(5), 513–516.

Gopi, D., Ramya, S., Rajeswari, D., & Kavitha, L. (2013). Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, 130–136.

Grubač, Z., Metikoš-Huković, M., & Babić, R. (2013). Electrocrystallization, growth and characterization of calcium phosphate ceramics on magnesium alloys. *Electrochimica Acta*, 109, 694–700.

Guan, H., Zhou, P., Zhou, X., & He, Z. (2008). Sensitive and selective detection of aspartic acid and glutamic acid based on polythiophene-gold nanoparticles composite. *Talanta*, 77(1), 319–324.

Guerfi, A., Trottier, J., Gagnon, C., Barray, F., & Zaghib, K. (2016). High rechargeable sodium metal-conducting polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 335, 131–137.

Guisseppi-Elie, A. (2010). Electroconductive hydrogels: synthesis, characterization and biomedical applications. *Biomaterials*, 31(10), 2701–16.

---

Guisseppi-Elie, A., Brahim, S., Narinesingh, D. (**2001**) Composite hydrogels containing polypyrrole as support membranes for amperometric enzyme biosensors. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem*; A38(12):1575–91.

Guisseppi-Elie, A., Sheppard, Jr. (**1995**) NF, editors. Conferring biospecificity to electroconductive polymer-based biosensor devices. *ACS Northeast Regional Meeting (NERM)*: Rochester, NY; 1995 October 22–25.

Guisseppi-Elie, A., Wilson A.M., Sujdak, A.R., Brown, K.E. (**1997**) Electroconductive hydrogels: novel materials for the controlled electrorelease of bioactive peptides. *Polym Prepr*;38(2):608.

Guo, B., Finne-Wistrand, A., Albertsson, A. (**2011**) Versatile functionalization of polyester hydrogels with electroactive aniline oligomers. *J Polym Sci Polym Chem* 2011;49:2097–2105.

Guo, X., Baumgarten, M., & Müllen, K. (**2013**). Designing  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, 38(12), 1832–1908.

Gupta, R., Guin, S.K. & Aggarwal, S.K., (**2014**). Electrocrystallization of palladium (Pd) nanoparticles on platinum (Pt) electrode and its application for electro-oxidation of formic acid and methanol. *Electrochimica Acta*, 116, pp.314–320.

Gutiérrez Pineda, E., Alcaide, F., Rodríguez Presa, M. J., Bolzán, A. E., & Gervasi, C. A. (**2015**). Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole/stainless steel electrodes decorated with gold nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(4), 2677–2687.

Hallik, A., Alumaa, A., Tamm, J., Sammelselg, V., Väärtnou, M., Jänes, A., Lust, E. (**2006**) Analysis of Electrochemical Impedance of Polypyrrole/Sulfate and Polypyrrole/Perchlorate Films. *Synth. Met*, 156, 488-494.

---

Harris, D. **(2001)** *Análisis Químico Cuantitativo*. 2a. Reverté, España. págs. 480-481, 885.

Hernandez, N., Ortega, J.M., Choy, M., Ortiz, R. **(2001)** Electrodeposition of silver on a poly(o-aminophenol) modified platinum electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 515 123

Henrique, P., Camargo, C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. **(2009)**. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, 12 (1), 1–39.

Herland, A.; Persson, K. M.; Lundin, V.; Fahlman, M.; Berggren, M.; Jager, E. W. H.; Teixeira, A. I. **(2011)** Electrochemical control of growth factor presentation to steer neural stem cell differentiation. *Angew. Chem. Int. Ed*, 50, 12529–12533.

Herting, G., Wallinder, I.O., Leygraf, C. **(2006)** Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media. *Corrosion Science*, vol. 48: pp.2120-2132.

Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R. **(1997)** *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, New York, USA.

Hodes, G. **(2005)** *Electrochemistry of nanomaterials*, Ed., Wiley-VCH, New York.

Igual Muñoz, A., García Antón, J., Guiñón, J.L., Pérez Herranz, V. **(2006)** The effect of chromate in the corrosion behavior of duplex stainless steel in LiBr solutions. *Corrosion Science*, vol. 48: pp. 4127-4151.

Im, B. & Kim, S., **(2014)**. Nucleation and growth of cu electrodeposited directly on w diffusion barrier in neutral electrolyte. *Electrochimica Acta*, 130, pp.52–59.

---

Imre, A.W., Schönhoff, M., Cramer, C. A. (2008) Conductivity Study and Calorimetric Analysis of Dried Poly(sodium 4-styrene sulfonate)/Poly(diallyldimethylammonium chloride) Polyelectrolyte Complexes. *J. Chem. Phys.* 128, No. 134905

Inamdar, a. I., Mujawar, S. H., Sadale, S. B., Sonavane, a. C., Shelar, M. B., Shinde, P. S., Patil, P. S. (2007). Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 864–870.

Iturri Ramos, J. J., Moya, S. E. (2011) Water Content of Hydrated Polymer Brushes Measured by an in Situ Combination of a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring and Spectroscopic Ellipsometry. *Macromol. Rapid Commun*, 32, 1972-1978.

Ivanov, S. & Tsakova, V., (2004). Silver electrocrystallization at polyaniline-coated electrodes. *Electrochimica Acta*, 49, pp.913–921.

Iyer, S. S., & Haddad, Y. M. (1994). Intelligent materials-An overview. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 58 (3), 335–344.

Jayakrishnan, D. S. (2012). Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials, 86–125.

Jeon, G.; Yang, S. Y.; Byun, J.; Kim, J. K. (2011) Electrically actuable smart nanoporous membrane for pulsatile drug release. *Nano Lett.* 11, 1284–1288.

Juttner, K. (1990) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 10: pp. 1501-1508.

---

Kam, N. W. S.; Jan, E.; Kotov, N. A. (2009) Electrical stimulation of neural stem cells mediated by humanized carbon nanotube composite made with extracellular matrix protein. *Nano Lett*, 9, 273–278.

Kang KS, Chen Y, Han KJ, Yoo KH, Kim J. (2009) Conductivity enhancement of conjugated polymer after HCl–methanol treatment. *Thin Solid Film*; 517:5909–5912.

Kar, P. (2013). Doping Conjugated Polymers. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).

Karyakin, A. (2010). Electrochemical Impedance Spectroscopy ( EIS ) for Polymer Characterization.

Kaynak, A. (1997) *Mater. Res. Bull.*, 32, 271

Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., Buchheit, R.G. (2003) *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. New York-Basel, Marcel Dekker.

Kim, C. C., Wang, C., Yang, Y. C., Hwu, Y., Seol, S. K., Kwon, Y. B., ... Je, J. H. (2006). X-ray synthesis of nickel-gold composite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 100(2-3), 292–295.

Kolasa, T., Wardencki, W. (1974) Quantitative determination of hydroxylamine. *Talanta* 21:845–857

Komsiyska, L., Staikov, G. (2008). Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO<sub>4</sub> solution containing [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. *Electrochimica Acta*, 54(2), 168–172.

---

Koningstein, J. A. (**1972**) Introduction to the Theory of the Raman Effect. D. Reidel.

Kotanen, C. N., & Guiseppi-Elie, A. (**2012**). Bioactive electroconductive hydrogels yield novel biotransducers for glucose. *Macromolecular Symposia*, 317–318(1), 187–197.

Krumm, R., Guel, B., Schmitz, C., Staikov, G. (**2000**). Nucleation and growth in electrodeposition of metals on n-Si(111). *Electrochimica Acta*, 45(20), 3255–3262.

Kuwabata, S., Okamoto, K.I., Ikeda, O., Yoneyama, H. (**1987**) Synth. Met., Vol. 18, p. 101.

Langer, R. (**1998**) Drug delivery and targeting. *Nature*, 392, 5–10.

Lasia, A., Conway, B.E., Bockris, J.O.M. (**1999**) Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 143.

LaVan, D.A., McGuire, T., Langer, R. (**2003**) Small scale systems for in vivo drug delivery. *Nat Biotechnol*;21(10):1184–91

Layek, R. K., & Nandi, A. K. (**2013**). A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer (United Kingdom)*, 54(19), 5087–5103.

Lee, D. S., Kim, W., Cha, B. G., Kwon, J., Kim, S. J., Kim, M., ... Park, J. H. (**2016**). Self-Position of Au NPs in Perovskite Solar Cells: Optical and Electrical Contribution. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(1), 449–454.

Lee, G. U., Kidwell, D. A., Colton, R. J. (**1994**). *Langmuir* 10, 354-357.

---

Li, J. (**2009**). Electrocatalytic Oxidation of Nitrite at Gold Nanoparticle- polypyrrole Nanowire Modified Glassy Carbon Electrode. *Chinese Journal of Chemistry*, 27(12), 2373–2378.

Li, J., Lin, X. (**2007**) Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine and Hydroxylamine at Gold NanoparticlePolypyrrole Nanowire Modified Glassy Carbon Electrode. *Sens. Actuators*, 126, 527-535.

Li, J., Lin, X.-Q. (**2007**) Electrodeposition of Gold Nanoclusters on Overoxidized Polypyrrole Film Modified Glassy Carbon Electrode and its Application for the Simultaneous Determination of Epinephrine and Uric Acid Under Coexistence of Ascorbic Acid. *Anal. Chim. Acta*, 596, 222-30.

Li, J., Xie, H., Li, Y. (**2011**). Fabrication of gold nanoparticles/polypyrrole composite-modified electrode for sensitive hydroxylamine sensor design. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(2), 795–802.

Li, J.; Xie, H.; Li, Y. (**2012**) Fabrication of Gold Nanoparticles/ Polypyrrole Composite-Modified Electrode for Sensitive Hydroxyl- amine Sensor Design. *J. Solid State Electrochem*, 16, 795-802.

Li, H., Luo, R., Lam, K.Y. (**2007**) Modeling and simulation of deformation of hydrogels responding to electric stimulation. *J Biomech*;40: 1091–1098.

Li, X., Yu, M., Chen, Z., Lin, X., & Wu, Q. (**2017**). A sensor for detection of carcinoembryonic antigen based on the polyaniline-Au nanoparticles and gap-based interdigitated electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 239, 874–882.

Li, X., Zhitomirsky, I. (**2012**). Capacitive behaviour of polypyrrole films prepared on stainless steel substrates by electropolymerization. *Materials Letters*, 76, 15–17



---

Li, Y. (2015). *Organic Optoelectronic Materials*, 91.

Li, Y., Wu, S., Chen, Y., Lu, Q., & Wang, L. (2011). Formation of Au nanoflowers on cysteamine monolayer and their electrocatalytic oxidation of nitrite. *Analytical Methods*, 3(6), 1399.

Licona-Sanchez, T. D. J., Alvarez-Romero, G. A., Mendoza-Huizar, L. H., Galan-Vidal, C. A., Palomar-Pardava, M., Romero-Romo, M., Juarez-Garcia, J. M. (2010). Nucleation and growth kinetics of electrodeposited sulfate-doped polypyrrole: Determination of the diffusion coefficient of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the polymeric membrane. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(30), 9737–9743.

Limat, M., El Roustom, B., Jotterand, H., Fo'ti, G., Cominellis, C. (2009) Electrochemical and Morphological Characterization of Gold Nanoparticles Deposited on Boron-Doped Diamond Electrode. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 2410-2416.

Liu, J. A., Bu, W. B., Pan, L. M., Shi, J. L. (2013) NIR-triggered anticancer drug delivery by upconverting nanoparticles with integrated azobenzene-modified mesoporous silica. *Angew. Chem. Int. Ed*, 52, 4375–4379.

Liu, Y.-C. (2004) Characteristics of Vibration Modes of Polypyrrole on Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra. *J. Electroanal. Chem.* 571, 255-264.

Luiz, L.M., de Torresi, S.I.C. (2005) Conducting polymer-hydrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline-polyacrylamide networks. *Electrochem. Commun*, 7, 717-723

Littleford, R. E., Graham, D., Smith, W. E., Khan, I. (2004) *Encyclopedia of Analytical Science*, Academic Press, New York, USA.

---

Long, D. A. (**1977**) *Raman spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, USA.

Low, C. T. J., Wills, R. G. a, Walsh, F. C. (**2006**). Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201, 371–383.

Lyons, M. (**1994**) In *Electroactive Polymer Electrochemistry*; Lyons, M., Ed.; Plenum Press: New York; Vol. 1.

MacDonald, J.R., Johnson, W.B. (**1987**) *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, New York, 1987, p. p. 1.

Macdonald, J.R., Johnson, W.B. (**2005**) *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, 2<sup>a</sup> Edition. *New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.*, pp. 1-26.

Majdalawieh, A., Kanan, M. C., El-Kadri, O., & Kanan, S. M. (**2014**). Recent Advances in Gold and Silver Nanoparticles: Synthesis and Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(7), 4757–4780.

Malinauskas, A. (**2001**). Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42(9), 3957–3972.

Mansfeld, F. (**1995**) Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the study of corrosion protection by polimer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 25: pp. 187-202.

Mansfeld, F., Shih, H., Tsai, C.H. (**1993**) Analysis of EIS data common corrosion proceses. Philadelphia, *American Society for Testing and Materials*, pp. 37-53.

Manual CasaXPS 2.3.15 Rev 1.2 (**2009**) Casa Software Ltd.

---

Mazeikiene, R., Malinauskas, A. (2000) *Eur. Polym. J.* Vol. 36, p. 1347.

Mazloum-Ardakani, M., & Taleat, Z. (2009). Investigation of electrochemistry behavior of hydroxylamine at glassy carbon electrode by indigocarmine. *International Journal of Electrochemical Science*, 4(5), 694–706.

McCreery, R. L. (2000) *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Wiley, New York, USA.

McCulloch, I., Shalaby S.W. (1998) Tailored polymeric materials for controlled delivery systems. In: *ACS Symposium Series 709*. Washington, DC: American Chemical Society.

Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen Der Physik*, 330(3), 377–445.

Milling, A. J. (1999) *Surface characterization methods: principles, techniques, and applications*. Marcel Dekker, New York, USA.

Mohammadian, M., Farzampanah, L., Behtash-oskouie, A., Majdi, S., Mohseni, G., Imandar, M., ... Negahdary, M. (2013). A biosensor for detect nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and hydroxylamine (nh<sub>2</sub>oh) by using of hydroxylamine oxidase and modified electrode with ZnO nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(9), 11215–11227.

Moschou, E. A., Peteu, S. F., Bachas, L. G., Madou, M. J., & Daunert, S. (2004). Artificial muscle material with fast electroactuation under neutral pH conditions. *Chemistry of Materials*, 16 (12), 2499–2502.

Moskovits, M. (2006) Surface-Enhanced Raman Scattering: *Physics and Applications*; Vol. 103. Springer-Verlag, Berlin, p. 1-17.

---

Mostany, J., Scharifker, B.R. (**1997**) *Synth. Met.* 179

Moya, S., Azzaroni, O., Farhan, T., Osborne, V. L., Huck, W. T. S. (**2005**) Locking and Unlocking of Polymer Brushes: Towards the Fabrication of Nanoactuators. *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 4578-4581.

Nakagawa, T., Ogawa, K., & Kurumizawa, T. (**1994**). *Journal of Vacuum Science & Technology B* 12, 2215-2218.

Nakagawa, T. (1997). *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 36, L162-L165.

Nguyen, D. N., Yoon, H. (**2016**). Recent advances in nanostructured conducting polymers: From synthesis to practical applications. *Polymers*, 8(4).

Nogi, K. (**2012**). Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles. *Nanoparticle Technology Handbook*, 5.

Norlin, A., Pan, J., Leygraf, C. (**2002**) Investigation of interfacial capacitance of Pt, Ti and TiN coated electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomolecular Engineering*, vol. 19: pp. 67-71.

Ortega, J.M. (**2000**) Electrodeposition of copper on poly(o-aminophenol) modified platinum electrode, *Thin Solid Films* 360 159

Otero, T.F, Grande, G., Rodríguez, J. (**1996**) *Synth. Met.*, 83 205.

Otero, T. F. (**2003**). Polimeros Conductores: Síntesis, Propiedades Y Aplicaciones Electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(4), 1–32.

---

Otero, T. F., Martinez, J. G., & Arias-Pardilla, J. (**2012**). Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review. *Electrochimica Acta*, *84*, 112–128.

Oukil, D.; Benhaddad, L.; Makhloufi, L.; Aitout, R.; Saidani, B. (**2013**) Gold Nanoparticles Modified Polypyrrole/Iron Electrode Used as Sensor for Hydrazine Detection. *Sens. Lett.* *11*, 395-404.

Páramo-García, U., Ibanez, J.G., Batina, N. (**2011**). Electrochemical modulation of the thickness of polypyrrole films by using different anionic dopants. *International Journal of Electrochemical Science*, *6*(11), 5172–5188.

Paramo-García, U., Ibanez, J. G., Batina, N. (**2013**). AFM analysis of polypyrrole films synthesized in the presence of selected doping agents. *International Journal of Electrochemical Science*, *8*(2), 2656–2669.

Patois, T., Lakard, B., Monney, S., Roizard, X., Fievet, P. (**2011**). Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters. *Synthetic Metals*, *161*(21–22), 2498–2505.

Pecora, R. (**1985**) *Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Springer, New York USA

Pelletier, M. J. (**1999**) *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Blackwell Science, Malden, USA.

Pelletier, M. J., Pelletier, C. C. (**2004**) *Encyclopedia of Analytical Science*. Academic Press, New York, USA.

Peppas, N. A., & Sahlin, J. J. (**1996**). Hydrogels as mucoadhesive and bioadhesive materials: A review. *Biomaterials*, *17*(16), 1553–1561.

---

Petitjean, J., Aeiyaeh,S., Lacroix, J.C. (**1999**) P.C. Lacaze, J. Electroanal. Chem. 478  
92.

Pickup, S., Blum, F. D. (**1989**) Self-diffusion of Toluene in Polystyrene Solutions.  
*Macromolecules* 1989, 2 × 2, 3961-3968

Pillay, V., Tsai, T. S., Choonara, Y. E., Du Toit, L. C., Kumar, P., Modi, G., Ndesendo,  
V. M. K. (**2014**). A review of integrating electroactive polymers as responsive  
systems for specialized drug delivery applications. *Journal of Biomedical Materials  
Research - Part A*, 102(6), 2039–2054.

Pople, J.A., Walmsley, S.H., (**1962**). Electronic states of Long Polyenes with  
Alternating Bond Lengths, *Trans. Faraday Soc.* 58, 441.

Porjazoska-Kujundziski, A., Chamovska, D., & Grchev, T. (**2016**). Electroconducting  
materials based on polypyrrole. *Zastita Materijala*, 57(2), 282–295.

Pron, A., Rannou, P., Synthe, Â. (**2002**). Processible conjugated polymers : from  
organic semiconductors to organic metals and superconductors, 27, 135–190.

Qiu, Y.; Park, K. (**2001**) Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv.  
Drug Delivery Rev*, 53, 321–339.

Qu, D. (**2004**) The Study of the Proton Diffusion Process in the Porous MnO<sub>2</sub>  
*Electrode. Electrochim. Acta*, 49, 657-665.

Quigley, A. F.; Razal, J. M.; Thompson, B. C.; Moulton, S. E.; Kita, M.; Kennedy, E.  
L.; Clark, G. M.; Wallace, G. G.; Kapsa, R. M. I. (**2009**) A conducting-polymer  
platform with biodegradable fibers for stimulation and guidance of axonal growth.  
*Adv. Mater*, 21, 4393–4397.

---

Rahman, M. A., Kumar, P., Park, D.S., & Shim, Y.B. (2008). Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers. *Sensors*, 8, 118–141.

Rapecki, T., Stojek, Z., Donten, M. (2013). Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films. *Electrochimica Acta*, 106, 264–271.

Ramos, J. J. I. (2011) Assembly and Physico-Chemical Characterization of Supramolecular Polyelectrolyte Nanostructures. Ph.D. Thesis, Doctor Europeus, San Sebastian, Spain.

Rao, N. G. R., Soumya, P., Revathi, K., Nayak, B. S. A (2013) review on pulsatile drug delivery system. *Int. Res. J. Pharm.* 4, 31–44.

Raudsepp, T., Marandi, M., Tamm, T., Sammelselg, V., Tamm, J. (2008) *Electrochim. Acta*, 53, 3828.

Revenge-Parra, M., Lorenzo, E., Pariente, F. (2005) Synthesis and electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine of a new family of hydroquinone salophen derivatives: application to the construction of hydrazine sensors, *Sens. Actuators B* 107 678–687.

Ritger, P. L., Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5(1), 23–36.

Rodríguez Presa, M. J., Gassa, L. M., Azzaroni, O., Gervasi, C. A. (2009) Estimating Diffusion Coefficients of Probe Molecules into Polyelectrolyte Brushes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Anal. Chem.* 2009, 81, 7936-7943.

Roth, S., Bleier, H., Pukacki, W. (1989) Charge transport in conducting polymers. *Faraday Discuss Chem Soc*, 88:223–33.

---

Ross, C., Carron, K. T. (2004) *Encyclopedia of Analytical Science*, edited by C. F. Poole, A. Townshend, and P. J. Worsfold. Academic Press, New York, USA.

Roy, P., Shahiwala, A. (2009) Multiparticulate formulation approach to pulsatile drug delivery: Current perspectives. *J. Controlled Release*. 134, 74–80.

Roy, R.; Roy, R.A.; Roy, D.M. (1986) Alternative perspectives on "quasi-crystallinity": non-uniformity and nanocomposites. *Materials Letters*. 4(8-9):323-328

Rühe, J., Ballauff, M., & Biesalski, M. (2006). Polyelectrolyte brushes. *Advanced Polymer Science*, 165, 79–150.

Saha, S., Sarkar, P., Sarkar, M., Giri, B., McIntosh, A. M., Maniega, S. M., Koda, T. (2015). Electroconductive smart polyacrylamide–polypyrrole (PAC–PPY) hydrogel: a device for controlled release of risperidone. *RSC Adv.*, 5(35), 27665–27673.

Saito, Y., Kikuchi, T. (2013). *Voltammetry: Theory, Types and Applications*.

Samanta, D., Meiser, J. L., & Zare, R. N. (2015). Polypyrrole nanoparticles for tunable, pH-sensitive and sustained drug release. *Nanoscale*, 7(21), 9497–504.

Santos, M. J. L., Brolo, A. G., & Girotto, E. M. (2007). Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta*, 52(20), 6141–6145.

Sarac, A. S. (2004) Electropolymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.



---

Saranya, K., & Subramania, A. (2015). Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. An overview. *European Polymer Journal*, 66, 207–227.

Satarkar, N. S.; Hilt, J. Z. (2008) Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release. *J. Controlled Release*. 130, 246–251.

Sauerbrey, G. (1959) Verwendung von Schwingquarzen zur Waägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys*, 155, 206-222

Scharifker, B., Fermin, D. (1994) *J. Electroanal. Chem.*, 365 (1994) 35.

Scheludko, A., Todorova, M. (1952) *Bull. Acad. Bulg. Sci.Phys.* 3 61.

Schrader, B. (1994) *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. VCH, Weinheim, German.

Seshadri, K., Wilson, A. M., Guiseppi-Elie, A., Allara, D. L. (1999) Toward Controlled Area Electrode Assemblies: Selective Blocking of Gold Electrode Defects with Polymethylene Nanocrystals. *Langmuir* 1999, 15, 742-749.

Simonov, A.N. et al., (2014). Potentiostatic electrodeposition of Pt on GC and on HOPG at low loadings: Analysis of the deposition transients and the structure of Pt. *Electrochimica Acta* , 150, pp.279–289.

Silva, T. H., Garcia-Morales, V., Moura, C., Manzanares, J. A., Silva, F. (2005) Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polyelectrolyte Multilayer Modified Gold Electrodes: Influence of Supporting Electrolyte and Temperature. *Langmuir*, 21, 7461-7467.

---

Small, C.J., Too, C.O., Wallace, G.G. (1997) Responsive conducting polymer–hydrogel composites. *Polym Gels Networks*: 5(3):251–65.

Song, M.-J., Lee, S.-K., Kim, J.-H., & Lim, D.-S. (2012). Dopamine Sensor Based on a Boron-Doped Diamond Electrode Modified with a Polyaniline/Au Nanocomposites in the Presence of Ascorbic Acid. *Analytical Sciences*, 28(6), 583–587.

Spruijt, E. Choi, E.-Y. Huck, W. T. S. (2008) Reversible Electrochemical Switching of Polyelectrolyte Brush Surface Energy Using Electroactive Counterions. *Langmuir*, 24, 11253-11260.

Staples, M., Daniel, K., Cima, M.J, Langer, R. (2006) Application of micro- and nano-electromechanical devices to drug delivery. *Pharmaceut Res* ;23(5): 847–63

Street, G. B. (1984). Upon Doping, 30(2), 1023–1025.

Sun, Z., Liu, S., Li, K., Tan, L., Cen, L., & Fu, G. (2016). Well-defined and biocompatible hydrogels with toughening and reversible photoresponsive properties. *Soft Matter*, 12, 2192–2199.

Szymanski, A. (1967) *Raman spectroscopy: theory and practice*. Plenum Press, New York, USA.

Takahashi, S.H. (2012). Zero-Order Release Profiles from A Multistimuli Responsive Electro-Conductive Hydrogel. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3(2), 262–268.

Tamm, J., Alumaa, A., Hallik, A., Johanson, U., Tamm, L., Tamm, T. (2002). Influence of anions on electrochemical properties of polypyrrole-modified electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38(2), 182–187.

---

Tani, J., Takagi, T., & Qiu, J. (1998). Intelligent material systems: Application of functional materials. *Applied Mechanics Reviews*, 51(8), 505–521.

Thompson, B. C.; Moulton, S. E.; Richardson, R. T.; Wallace, G. G. (2011) Effect of the dopant anion in polypyrrole on nerve growth and release of a neurotrophic protein. *Biomaterials* 2011, 32, 3822–3831.

Tsai, T., Pillay, V., Choonara Y.E., du Toit, L.C., Modi, G., Naidoo, D., Kumar P. A., (2011) polyvinyl alcohol polyaniline based electroconductive hydrogel for controlled stimuli-actuable release of indomethacin. *Polymers*;3:150–172.

Tsakova, V. (2008). How to affect number, size, and location of metal particles deposited in conducting polymer layers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, 1421–1434.

Ullah, F., Bisyrul, M., Javed, F., & Akil, H. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review, *57*, 414–433.

Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*, 57, 414–433.

Varade, V., Honnavar, G. V, Anjaneyulu, P., Ramesh, K. P., & Menon, R. (2013). Probing disorder and transport properties in polypyrrole thin-film devices by impedance and Raman spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(36), 365306.

Vo-Dinh, T. (1998) *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 17, 557-582.

---

Voinova, M. V., Rodahl, M., Jonson, M., Kasemo, B. (**1999**) Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces. *Phys. Scr.* 1999, 59, 391-396.

Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., & Teasdale, P. R. (**2002**). *Conducting Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*.

Walter, G.W. (**1986**) A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, vol. 26, n° 9: pp. 681-703.

Waltman, R. J., & Bargon, J. (**1986**). Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canadian Journal of Chemistry*, 64(1)

Wang, C.-Y.; Yang, C.-H.; Lin, Y.-S.; Chen, C.-H.; Huang, K.-S. (**2012**) Anti-inflammatory effect with high intensity focused ultrasound-mediated pulsatile delivery of diclofenac. *Biomaterials*. 33, 1547–1553.

Wang, J., Chen, J., Wang, C. Y., Zhou, D., Too, C. O., & Wallace, G. G. (**2005**). Electrochemical synthesis of polypyrrole films using stainless steel mesh as substrate for battery application. *Synthetic Metals*, 153(1–3), 117–120.

Wang, J., Diao, P., & Zhang, Q. (**2012**). Dual detection strategy for electrochemical analysis of glucose and nitrite using a partitionally modified electrode. *The Analyst*, 137(1), 145–152.

Wang, S.; Jing, B.; Zhu, Y., (**2014**) Molecule Motion at Polymer Brush Interfaces from Single-Molecule Experimental Perspectives, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 52, 85–103.

---

Wang, W., Gao, Y., Jia, X., & Xi, K. (2013). A novel Au-Pt@PPy(polypyrrole) coral-like structure: Facile synthesis, high SERS effect, and good electro catalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 23–28.

Wang, Y, Rajeshwar, K. (1997) *J. Electroanal. Chem.*, 425, 183.

Wang, Z. L. (2000) *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 1153-1175.

Wolf, I., Jian, C., Spengen, W. M. (2001) *Optics and Lasers in Engineering* 36, 213-223.

Yameen, B., Kaltbeitzel, A., Langner, A., Duran, H., Müller, F., Gösele, U., Azzaroni, O., Knoll, W. (2009) Facile Large-Scale Fabrication of Proton Conducting Channels. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13140-13144.

Yameen, B., Kaltbeitzel, A., Langer, A., Müller, F.; Gösele, F., Knoll, W., Azzaroni, O. (2009) Highly Proton-Conducting Self-Humidifying Microchannels Generated by Copolymer Brushes on a Scaffold. *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 3124-3128.

Yameen, B., Kaltbeitzel, A., Glasser, G., Langer, A., Müller, F., Gösele, F., Knoll, W., Azzaroni, O. (2010) Hybrid Polymer-Silicon Proton Conducting Membranes via a Pore-Filling Surface-Initiated Polymerization Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 279-287.

Yanyan, Cao. (2008). Synthesis and integration of conjugated polymer nanostructures for sensing and other applications. Tesis, (August).

Yeo, S. C., Eisenberg, A. (1977) Effect of Ion Placement and Structure on Properties of Plasticized Polyelectrolytes. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 13, 441-484.

---

Zach M. P., Penner R. M. (2000), ' Nanocrystalline nickel nanoparticles ', *Advanced Materials* , 12 , 878 – 83

Zavyalov, S.A., Pivkina, A.N., Schoonman, J. (2002) Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites. *Solid State Ionics.*; 147(3-4):415-419.

Zhao, J. W. and Uosaki, K. (2001). *Langmuir* 17, 7784-7788

Zhao, Z. L., Meng, H. M., Wang, N. N., Donovan, M. J., Fu, T., You, M. X., Chen, Z., Zhang, X. B., Tan, W. H. A. (2013) controlled-release nanocarrier with extracellular pH value driven tumor targeting and translocation for drug delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 7487–7491.

Zhou, F., Hu, H. Y., Yu, B., Osborne, V. L., Huck, W. T. S., Liu, W. M. (2007) Probing the Responsive Behavior of Polyelectrolyte Brushes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Anal. Chem.* 2007, 79, 176-182

Zsigmondy, R., Thiessen P. A. (1925) Das kolloide Gold, *Kolloidforschung in Einzeldarstellungen*, Band I.

---

## TRABAJOS PRESENTADOS

E. Gutiérrez-Pineda, M. J. Rodríguez-Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi. "Sustratos de acero modificados por electropolimerización de pirrol como electrodos 3D para la electrodeposición de Au" Poster. XVIII Congreso argentino de fisicoquímica y Química Inorgánica. Abril del 2013, ciudad de Rosario, Santa Fe, Argentina.

- E. Gutierrez-Pineda; Paula A. Faccia; María J. Rodríguez-Presa; Pablo J. Peruzzo; Javier I. Amalvy y Claudio A. Gervasi. "Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado" Poster. X Simposio Argentino de Polímeros. Agosto del 2013, Buenos Aires, Argentina.

- 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September, 2013. Santiago de Queretaro, Mexico. Poster: Conformational and Thermal Transitions of PMETAC Brushes in NaCl and NaClO<sub>4</sub> Solutions. Teodoro Alonso, Claudio A. Gervasi, María J. Rodríguez-Presa, E. Gutiérrez-Pineda, Sergio E. Moya, Omar Azzaroni.

- VIII Jornada de Becarios INIFTA, INIFTA, CONICET CCT-La Plata, Buenos Aires, octubre 2013. **Ponencia Oral:** Ingeniería de superficies de electrodo modificadas mediante materiales poliméricos responsivos y nanopartículas metálicas. E. Gutiérrez-Pineda, M. J. Rodríguez Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi.

- XXI Congreso de la sociedad Iberoamérica de Electroquímica. La Serena Chile 6 - 11 de Abril 2014. **Ponencia Oral** "Desarrollo de electrodos nano estructurados con depósitos de oro sobre superficies de acero inoxidable modificadas por polipirrol" E. Gutiérrez-Pineda, M. J. Rodríguez Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi.

---

- IX Jornada de Becarios INIFTA, INIFTA, CONICET CCT-La Plata, Buenos Aires, octubre 2014. **Ponencia Oral:** Electrocrystalización de nanopartículas de Au sobre electrodos de polipirrol y su empleo en el sensado. E. Gutiérrez-Pineda, M. J. Rodríguez Presa, A. E. Bolzán y C. A. Gervasi.

- E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi. Electrocrystalización de nanopartículas de Au sobre electrodos de polipirrol y su empleo en el sensado. Argentina. Buenos Aires. Abril de 2015. Congreso. XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica.

- VI International conference on science and technology of composite materials (COMAT 2015), Buenos Aires, Argentina. 7 -8 de Mayo del 2015. Poster: Composite electrodes for electrochemical sensing: Preparation and characterization of gold nanostructures on a conductive polymeric matrix. E. Gutiérrez-Pineda; María J. Rodríguez Presa; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi.

- I Conferencia internacional de nanomateriales. Nanoforum 2015 Colombia. Universidad del tecnológica de Bolívar, Cartagena de Indias, 4 – 6 Agosto de 2015. Poster: Síntesis, caracterización y empleo de electrodos de polipirrol decorados con nanopartículas de Au en la determinación de hidracina e hidroxilamina. E. Gutiérrez-Pineda; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi.

- 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Ubiquitous Electrochemistry. Lausanne, Switzerland 31/08 – 05/09 de 2014. Poster: Preparation and characterization of gold nanostructures on a conductive polymeric matrix. E. Gutiérrez-Pineda; María J. Rodríguez Presa; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi.



---

- Simposio sobre materiales, NuDCIMat Ciencia e Ingeniería de Materiales. Asociación de universidades GRUPO MONTEVIDEO. Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de La Plata, FI-UNLP, La Plata, Buenos Aires, agosto 2015.

**Ponencia Oral:** Materiales Inteligentes. E. Gutiérrez-Pineda

- X Jornada de Becarios INIFTA, INIFTA, CONICET CCT-La Plata, Buenos Aires, octubre del 2015 **Ponencia Oral:** Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado. E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Javier I. Amalvy; Claudio A. Gervasi.

- Ier Simposio nacional de grafeno y materiales 2D relacionados YPF-Tecnología (Y-TEC) La Plata, Buenos Aires, noviembre 12-13 de 2015. Poster: Estrategia electroquímica para la síntesis de grafeno, exfoliación de grafito en 2 etapas. E. Gutiérrez-Pineda; María J. Rodríguez Presa; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi

- XXII Congreso de la sociedad Iberoamérica de Electroquímica. San José de Costa Rica de Marzo del 2016. **Ponencia Oral:** Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado PPy-PDEAEMA para la liberación controlada de Rodamina 6G. E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Javier I. Amalvy; Claudio A. Gervasi

- XXII Congreso de la sociedad Iberoamérica de Electroquímica. San José de Costa Rica de Marzo del 2016. Poster: Determinación de Hidracina empleando electrodos de Polipirrol con depósitos de nano estructuras de Au. E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi.

- 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry: from Sense to Sustainability. The Hague, The Netherlands 31-26 Agosto 2016. Poster: Electrodeposition of gold nanostructures on polypyrrole

---

electrodes for electrochemical sensing. E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Agustín E. Bolzán; Claudio A. Gervasi.

- E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Javier I. Amalvy; Claudio A. Gervasi. Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado, su empleo en la liberación de una droga modelo. Córdoba. Argentina, Mayo de 2017. Congreso. XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica.

- Romina Valenti; E. Gutiérrez-Pineda; María José Rodríguez-Presa; Javier I. Amalvy; Claudio A. Gervasi. Exfoliación electroquímica en dos etapas para la obtención de óxido de grafeno. Córdoba. Argentina, Mayo de 2017. Congreso. XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica

## PUBLICACIONES

- **Gutiérrez Pineda, E.**, Alcaide, F., Rodríguez Presa, M. J., Bolzán, A. E., & Gervasi, C. A. (2015). Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole/stainless steel electrodes decorated with gold nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(4), 2677–2687.

- Teodoro Alonso-García; Claudio A. Gervasi; María José Rodríguez-Presa; **E. Gutiérrez-Pineda**; Sergio E. Moya; Omar Azzaroni. Temperature-Dependent Transport Properties of Poly[2- (methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium Chloride Brushes Resulting from Ion Specific Effects. *Journal of Physical Chemistry C.: ACS*. 2013 vol. n°. p26680 - 26688.

- **E. Gutiérrez-Pineda**; Paula A. Faccia; María J. Rodríguez-Presa; Pablo J. Peruzzo; Javier I. Amalvy; Claudio A. Gervasi. Síntesis y caracterización de un sistema electroestimulado. Argentina. buenos Aires. 2013. *Libro. Artículo Breve. Simposio. X Simposio Argentino de Polímeros.*

---

- **Gutiérrez Pineda, E.**, Rodríguez Presa, M. J., Bolzán, A. E., & Gervasi, C. A. (2017). "Tubular-Structured Polypyrrole Electrodes Decorated with Gold Nanoparticles for Electrochemical Sensing" (En revisión)