

Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en polipirrol (PPY) con dopaje de aleaciones DBS y PSS

Luis Carlos Sarmiento Vela
Wilmar Hernández Trujillo

Universidad Nacional Abierta y a Distancia – UNAD
Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería – ECBTI
Programa de Química
Bogotá
2022

Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en polipirrol (PPY) con dopaje de aleaciones DBS y PSS

Luis Carlos Sarmiento Vela
Wilmar Hernández Trujillo

Trabajo de grado para optar por el título de Químico

Directora:

Dra. Nahury Yamile Castellanos Blanco

Universidad Nacional Abierta y a Distancia – UNAD
Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería – ECBTI
Programa de Química
Bogotá
2022

Agradecimientos

Agradecemos a Dios y a nuestras familias por el apoyo que siempre hemos tenido.

Agradecemos a los profesores que nos formaron en la carrera de química y en especial a la profesora Nahury Yamile Castellanos por todo su apoyo en el proceso para el desarrollo de esta tesis.

Agradecemos a la evaluadora del presente trabajo, la profesora Paula Méndez, por la revisión del documento y a la UNAD por tener un equipo docente de alta calidad.

Presentación en eventos académicos

Eventos académicos:

III Semana de la química y sus aplicaciones – Programa de Química, Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD (ECBTI – CEAD José Acevedo y Gómez). Trabajo

(modalidad poster, propuesta de investigación): *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES BASADOS EN POLIPIRROL (PPY) CON DOPAJE DE ALEACIONES POLÍMERO/MACRO-IÓN PARA EL DESARROLLO DE UN MÚSCULO ARTIFICIAL.* Bogotá, Colombia, 4 de septiembre de 2019.

IV Semana de la química y sus aplicaciones – Programa de Química, Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD (ECBTI – CEAD José Acevedo y Gómez). Trabajo

(modalidad poster, trabajo terminado): *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES BASADOS EN POLIPIRROL (PPY) CON DOPAJE DE ALEACIONES POLÍMERO/MACRO-IÓN PARA EL DESARROLLO DE UN MÚSCULO ARTIFICIAL* Bogotá, Colombia, 3 de diciembre de 2021.

Lista de abreviaturas

PPY: Polipirrol

PSS: Poliestireno sulfonato de sodio

DBS: Ácido dodecil benceno sulfónico

SMAs: Aleaciones con memoria de forma

EAPs: Polímeros electroactivos

EACs: Cerámicas electroactivas

I_{pa} : Corriente de pico anódica

I_{pc} : Corriente de pico catódica

E_{pa} : Voltaje de pico anódica

E_{pc} : Voltaje de pico catódica

SDBS: Spectral Database for organic compounds

IR: Infrared radiation (Radiación infrarroja)

CE: Contraelectrodo

RE: Electrodo de referencia

WE: Electrodo de trabajo

DAQ: Data acquisition

EMD: Empirical mode decomposition

Tabla de Contenido

Agradecimientos	3
Presentación en eventos académicos	4
Lista de abreviaturas.....	5
Tabla de Contenido	6
Lista de figuras	9
Lista de tablas	11
Resumen	12
Abstract.....	13
Introducción	14
Planteamiento del problema	16
Justificación.....	19
Objetivo general.....	21
Objetivos específicos.....	21
Marco teórico.....	22
Polímeros conductores.....	22
Clasificación de los polímeros conductores.....	22
Síntesis de polímeros conductores.....	24
Síntesis del polipirrol por oxidación electroquímica	25
Propiedades electroquímicas de los polímeros conductores.....	27
Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis del polipirrol	28
Técnicas electroquímicas	30
Técnica electroquímica de ciclovoltametría	31
Metodología	35
Materiales y reactivos	35
Desarrollo del potencióstato para ciclovoltametría	36
Síntesis de los compuestos desarrollados.....	41
Síntesis de polipirrol (PPY).....	41

Síntesis de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS)	42
Síntesis de polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/ DBS)	42
Síntesis de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS)	43
Resultados y análisis.....	44
Resultados del contraste por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del pirrol.....	44
Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol (PPY)	47
Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY-PSS).....	49
Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY- DBS)	51
Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY-PSS-DBS).....	53
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 5 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)	55
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 10 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)	59
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 25 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)	62
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 50 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)	65
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 75 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)	69
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 100 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)	72
Caracterización del nuevo material sintetizado polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido	75
Caracterización del (PY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación del límite catódico de potencial	77
Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de temperatura	78
Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de concentración del electrolito	80
Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a respuesta al número	

de ciclos..... 81

Conclusiones 84

Recomendaciones 86

Bibliografía..... 87

Lista de figuras

Figura 1	<i>Polímeros conductores: (a) básicos, (b) sustituidos, (c) autodopados, (d) co-polímeros, (e) aleaciones polímero/macro-ion. Imágenes tomadas de Otero, (2013).</i>	22
Figura 2	<i>Electropolimerización del pirrol. Etapa 1 fase 1. Adaptado de Bermúdez (2016).</i>	25
Figura 3	<i>Electropolimerización del pirrol. Etapa 1 fase 2. Adaptado de Bermúdez (2016).</i>	25
Figura 4	<i>Electropolimerización del pirrol. Etapa 2 (adaptado de Bermúdez, 2016).</i>	26
Figura 5	<i>Electropolimerización del pirrol. Etapa 3. Adaptado de Bermúdez (2016).</i>	26
Figura 6	<i>Curva de ciclovoltametría (adaptado de Compton et al., 2014).</i>	31
Figura 7	<i>Señal de forma triangular</i>	32
Figura 8	<i>Celda electrolítica. Electrodo de referencia (RE), electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE).</i>	36
Figura 9	<i>Diagrama de bloques del potencióstato desarrollado</i>	37
Figura 10	<i>Esquema de conexiones del potencióstato desarrollado</i>	38
Figura 11	<i>Imagen potencióstato desarrollado</i>	40
Figura 12	<i>Espectroscopia IR del pirrol de la base de datos SDBS</i>	44
Figura 13	<i>Espectroscopia IR del compuesto pirrol obtenido.</i>	45
Figura 14	<i>(a) Imagen síntesis PPY. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY.</i>	47
Figura 15	<i>Potencial contra tiempo aplicado para la síntesis del polímero conductor</i>	47
Figura 16	<i>Espectroscopia IR del compuesto polipirrol obtenido.</i>	48
Figura 17	<i>(a) Imagen síntesis PPY-PSS. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY-PSS.</i>	49
Figura 18	<i>Espectroscopia IR del compuesto PPY-PSS obtenido.</i>	51
Figura 19	<i>(a) Imagen síntesis PPY-DBS. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY-DBS. (c) Recorte película obtenida del proceso de síntesis PPY-DBS.</i>	52
Figura 20	<i>Espectroscopia IR del compuesto PPY-DBS obtenido.</i>	53
Figura 21	<i>(a) Imagen síntesis PPY-PSS-DBS. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY-PSS-DBS. (c) Recorte película obtenida del proceso de síntesis PPY-PSS-DBS.</i>	54
Figura 22	<i>Espectroscopia IR del compuesto PPY-PSS-DBS obtenido.</i>	55
Figura 23	<i>Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 5 mV/s.</i>	56
Figura 24	<i>Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 10 mV/s.</i>	60
Figura 25	<i>Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 25 mV/s.</i>	63
Figura 26	<i>Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 50 mV/s.</i>	66
Figura 27	<i>Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 75 mV/s.</i>	70
Figura 28	<i>Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 100 mV/s.</i>	73
Figura 29	<i>Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido</i>	76
Figura 30	<i>Curvas ciclovoltametrías (PY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación del límite catódico de potencial.</i>	77
Figura 31	<i>Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de temperatura.</i>	79

Figura 32	<i>Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de concentración del electrolito</i>	80
Figura 33	<i>Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a respuesta al número de ciclos.....</i>	82

Lista de tablas

Tabla 1 <i>Tabla propiedades de los polímeros conductores</i>	27
Tabla 2 <i>Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 5 mV/s.</i>	57
Tabla 3 <i>Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 5 mV/s.</i>	58
Tabla 4 <i>Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 10 mV/s.</i>	61
Tabla 5 <i>Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 10 mV/s.</i>	61
Tabla 6 <i>Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 25 mV/s.</i>	64
Tabla 7 <i>Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 5 mV/s.</i>	65
Tabla 8 <i>Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 50 mV/s.</i>	67
Tabla 9 <i>Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 50 mV/s.</i>	68
Tabla 10 <i>Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 75 mV/s.</i>	71
Tabla 11 <i>Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 75 mV/s.</i>	71
Tabla 12 <i>Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 100 mV/s.</i>	74
Tabla 13 <i>Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 100 mV/s.</i>	75

Resumen

En el presente trabajo de grado se presenta el desarrollo de un potenciostato para ciclovoltametría y se presenta la síntesis y caracterización de los siguientes materiales en forma de películas por medio de voltametría cíclica a potencial constante: polipirrol (PPY); polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/DBS); y polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS). Los materiales sintetizados son considerados polímeros conductores con potencial aplicación en el desarrollo de músculos artificiales. Adicionalmente, se comparó la respuesta de cada material desarrollado por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 75, 100 mV/s). Finalmente, el nuevo material desarrollado, correspondiente al polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS), fue caracterizado por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, variación del límite catódico de potencial, variación de temperatura, variación de concentración del electrolito, y respuesta al número de ciclos.

Palabras claves: Electroquímica, polímero conductor, voltametría, pirrol, polipirrol.

Abstract

In this research, the development of a potentiostat for cyclic voltammetry is presented and the synthesis and characterization of the following materials in the form of thin films by means of constant potential cyclic voltammetry is presented: polypyrrole (PPY); polypyrrole doped with sodium polystyrene sulfonate (PPY/PSS); polypyrrole doped with dodecyl benzene sulfonic acid (PPY/DBS); and polypyrrole doped with sodium polystyrene sulfonate and dodecyl benzene sulfonic acid (PPY/PSS-DBS). The synthesized materials are considered conductive polymers with potential application in the development of artificial muscles.

In addition, the response of each material developed by means of cyclic voltammetry at different scan rates (5, 10, 25, 50, 75, 100 mV/s) was compared.

Finally, the new material developed, corresponding to polypyrrole doped with sodium polystyrene sulfonate and dodecyl benzene sulfonic acid (PPY/PSS-DBS), it was characterized by cyclic voltammetry at different scan rates, variation of the cathodic potential limit, variation of temperature, variation of electrolyte concentration, and response to the number of cycles.

Keyword: Electrochemistry, conductive polymer, voltammetry, pyrrole, polypyrrole.

Introducción

Los polímeros conductores se pueden definir como materiales que presentan propiedades mecánicas similares a los polímeros convencionales y propiedades eléctricas similares a los metales, donde los polímeros conductores básicos están conformados por unidades monoméricas de heterociclos aromáticos de carbono con un heteroátomo como el nitrógeno, azufre, oxígeno, entre otros. Dentro de los polímeros conductores básicos el polipirrol presenta ventajas como su facilidad de síntesis, estabilidad a temperatura ambiente y una adecuada conductividad eléctrica.

Existen diferentes métodos para la síntesis del polipirrol como: la polimerización oxidativa química, la polimerización electroquímica, la polimerización por radiación ultrasónica o ultrasonificación, la polimerización por fase de vapor (VPP), la polimerización por electrospinning, la polimerización por microemulsión, la polimerización mecanoquímica y la fotopolimerización. De estos métodos, la polimerización electroquímica tiene como ventaja principal el permitir desarrollar películas de espesor uniforme con alta eficiencia.

La variación de las propiedades de los polímeros conductores depende de la técnica y condiciones de síntesis del polímero, el agente dopante, las características del medio en que se polimeriza (tipo de sustrato, temperatura, disolvente, luminosidad, entre otros factores) y, por último, el estado de dopado del material en relación con su grado de oxidación-reducción. Así, la relevancia en sintetizar nuevos materiales con polímeros conductores está en la gran cantidad de aplicaciones que se pueden realizar con estos materiales. Dentro de las aplicaciones de los polímeros conductores se encuentra el desarrollo de baterías con polímeros conductores, dispositivos electrocrómicos, protección a la corrosión, supercapacitores, microelectrónica, sensores, actuadores electromecánicos, entre otros.

En el presente trabajo de grado se busca sintetizar por medio de voltametría cíclica a

potencial constante los siguientes materiales en forma de películas: polipirrol (PPY); polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/DBS). En la presente investigación se evidencia el desarrollo de un nuevo polímero conductor basado en polipirrol y dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico. (PPY/PSS-DBS), que no ha sido reportado previamente.

Adicionalmente, se busca caracterizar el nuevo material sintetizado polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a: diferentes velocidades de barrido, variación del límite catódico de potencial, variación de temperatura, variación de concentración del electrolito, y respuesta al número de ciclos.

Dentro de los resultados se presentan: las curvas voltamétricas del PPY/PSS-DBS a diferentes velocidades de barrido, variación del límite catódico de potencial, variación de temperatura, variación de concentración del electrolito, y respuesta al número de ciclos.

El documento está organizado de la siguiente manera: Primero se sustenta la importancia del tema de investigación mediante el planteamiento del problema y la justificación del trabajo; a continuación, se presenta los objetivos del trabajo de grado; posteriormente se presenta el marco teórico, seguido de la metodología; a continuación, se muestran los resultados y su análisis; finalizando con las conclusiones.

Planteamiento del problema

Antes de los años 70 se tenía la idea generalizada que los polímeros eran aislantes eléctricos y que no se podía desarrollar polímeros que fueran conductores eléctricos. En 1977 Street et al., encontraron que se podía incrementar la conductividad eléctrica del polisulfinitruro, adicionando al compuesto, derivados halogenados (Street et al., 1977). En la misma década se encontró también que el poliacetileno podía convertirse en conductor cuando se oxidaba o reducía con aceptores o donadores de electrones (Bar-Cohen, 2004). En el año 1979 se desarrolló un método químico para la síntesis de polímeros conductores de polifenileno con pentafluoruro de arsénico (AsF_5) y un método electroquímico que consiste en el depósito de polipirrol/ BF_4 sobre un electrodo metálico (Bar-Cohen, 2004). Durante esta misma década Shirakawa desarrolló un polímero conductor con alta conductividad sintetizando poliacetileno con gas de acetileno en cantidades adicionales de catalizador. Posterior a este trabajo Shirakawa, MacDiarmid y Heeger en 1977 desarrollaron un polímero conductor que por medio de síntesis química y electroquímica podía en forma reversible, incrementar su conductividad en más de nueve ordenes de magnitud. En el año 2000 Shirakawa, MacDiarmid y Heeger recibieron el premio nobel de química por sus contribuciones al campo de los polímeros conductores (Martínez, 2009).

Diaz (1988), fue la primera persona en sintetizar electroquímicamente polipirrol en acetonitrilo utilizando electrodos de platino. Con este método de síntesis obtuvo películas con una conductividad de 100 S.cm^{-1} . Para el desarrollo de nuevos polímeros conductores se ha buscado diferentes monómeros aromáticos como el pirrol, el tiofeno, el furano, la anilina, entre otros (Valle, 2009). Estos materiales en sus estados naturales tienen conductividades en el orden de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, cuando estos materiales pasan por métodos químicos o electroquímicos al estado

de conducción pueden llegar a tener conductividades del orden de 10^2 a 10^3 S.cm⁻¹ (Bar-Cohen, 2004).

Para el desarrollo de nuevos materiales conductores se pensó en la síntesis de nuevos polímeros sustituyendo uno o varios hidrógenos de monómeros como el pirrol, el tiofeno, el furano, la anilina, entre otros constituyentes, por otros grupos químicos desarrollando los denominados polímeros conductores sustituidos que permitían una mayor variabilidad en las características obtenidas con respecto a los polímeros conductores básicos (Somanathan y Radhakrishnan, 2005).

Otro avance en la síntesis de nuevos polímeros la constituyó el desarrollo de los polímeros conductores autodopados que tienen como particularidad estar estructurados por diferentes unidades monoméricas de heterociclos aromáticos de carbono con heteroátomos como el nitrógeno, el azufre, el oxígeno, entre otros (Malinauskas, 2004).

Desarrollos recientes en la síntesis de polímeros conductores han propuesto la inserción en la red polimérica de macro-iones los cuales no se intercambian en los procesos de oxidación-reducción, pero modifican las propiedades de los polímeros conductores. A este nuevo campo de polímeros conductores se le denomina polímeros conductores con aleaciones polímero/macro-ion (Gómez y Lira, 1997).

Dentro de los polímeros conductores básicos el polipirrol presenta ventajas como la sencillez para su síntesis, adecuada estabilidad ambiental y una conductividad eléctrica entre 105 a 380 S/cm (Pang et al., 2021). Adicionalmente a las ventajas anteriores, características como la no toxicidad y biocompatibilidad han contribuido a la gran cantidad de aplicaciones que se han desarrollado con este polímero conductor en campos como: biosensores, entrega dirigida de drogas, generación de energía solar, actuadores robóticos, anticorrosivo, sensor de diferentes

variables físicas y químicas, desarrollo de dispositivos microelectrónicos, entre otros (Pang et al., 2021). La gran cantidad de aplicaciones que se han desarrollado con este polímero conductor está dada por la diversa cantidad de características que se pueden lograr con el diseño de nuevos materiales desarrollados con el polipirrol (Ryan y Breslin, 2018).

De esta manera, existe un gran potencial en el desarrollo de nuevos polímeros conductores aplicados, entre otros, al campo de los músculos artificiales utilizando aleaciones polímero/macro-ión para lograr un acercamiento experimental a las propiedades de los músculos naturales (Valero, 2016). Por lo tanto, es muy importante explorar nuevos materiales a base de polímeros conductores y macroiones inorgánicos, orgánicos o mixtos como dopantes, para explorar sus propiedades en la fabricación de sensores, músculos artificiales y contribuir así, en ampliar la investigación desarrollada en esta área.

Es por esto que en este trabajo de tesis se busca dar respuesta a la siguiente pregunta de investigación ¿Cómo sintetizar y establecer las características conductoras de un monómero pirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PSS) y con ácido dodecil benceno sulfónico (DBS) por medio de ciclovoltametría cíclica?

Justificación

De acuerdo con el tipo de monómero y el tipo de dopante, se puede obtener polímeros conductores con propiedades electrocrómicas, de almacenamiento de carga, electroporosidad, electromecánicas, entre otras. En este sentido, es muy importante explorar nuevos materiales a base de polímeros conductores y macroiones inorgánicos, orgánicos o mixtos como dopantes, para explorar sus propiedades. Dentro de los nuevos polímeros conductores que se están desarrollando, existen aplicaciones cuya relevancia radica en el desarrollo de músculos artificiales para el área de medicina y robótica (Valero, 2016). En el caso de aplicaciones médicas pueden desarrollarse actuadores con músculos artificiales para controlar válvulas del corazón, esfínter urinario o dosificación de hormonas en el cuerpo humano (Perry et al., 2007).

En el campo de la robótica, los actuadores utilizados tienden a ser motores que poseen grandes inercias, son voluminosos y la relación de potencia mecánica a peso es baja. Con el desarrollo de actuadores con músculos artificiales se puede desarrollar altas relaciones de potencia mecánica a peso que incidirían positivamente en el diseño de robots. Adicionalmente el desarrollo de actuadores con músculos artificiales tiene la potencialidad de diseñar actuadores a escala micro y escala nano para la construcción de microrobots y nanorobots (Siciliano y Khatib, 2008).

En estudios previos se ha sintetizado pirrol con DBS para aplicación en músculos artificiales (Valero, 2016), (Aydemir et al., 2015) y la síntesis de pirrol con PSS con ciclovoltametría cíclica (Bermúdez, 2016), (Andreoli et al., 2013). Es por esta razón, que la síntesis de un monómero pirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PSS) y con ácido dodecil benceno sulfónico (DBS), representa un material con un gran potencial para el área de polímeros conductores utilizando polímeros macro-ion. Dentro de los beneficios que se

proyectan con el polímero conductor sintetizado en esta investigación, se buscará estudiar sus propiedades mediante ciclovoltametría cíclica con potencial aplicación como músculo artificial en configuraciones de bicapa y tricapa.

Objetivo general

Desarrollar por medio de ciclovoltametría cíclica un nuevo polímero conductor basado en pirrol (PPY) con dopaje de poliestireno sulfonato de sodio (PSS) y ácido dodecil benceno sulfónico (DBS), evaluando sus características conductoras y la respuesta del material.

Objetivos específicos

Sintetizar por medio de voltametría cíclica a potencial constante los siguientes materiales en forma de películas: polipirrol (PPY); polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/ DBS) y polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS).

Comparar la respuesta de los materiales diseñados, por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido para identificar la cinética de la reacción redox.

Caracterizar el nuevo material sintetizado a base de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a: diferentes velocidades de barrido, variación del límite catódico de potencial, variación de temperatura, variación de concentración del electrolito, y respuesta al número de ciclos.

Marco teórico

En este capítulo se realiza una presentación del marco teórico para el desarrollo del trabajo de grado. En primera instancia se hace una breve descripción de los polímeros conductores. Posteriormente, se presenta los principales métodos para la síntesis de polímeros conductores. A continuación, se presenta las propiedades electroquímicas de los polímeros conductores y finalmente, las principales técnicas electroquímicas utilizadas con polímeros conductores.

Polímeros conductores

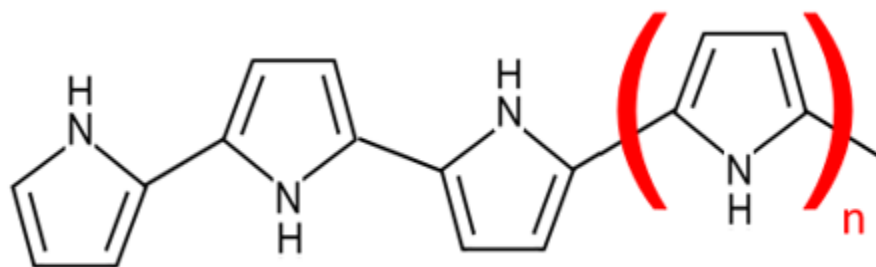
Los polímeros conductores pertenecen al conjunto de materiales poliméricos que pueden ser oxidados y reducidos, con la particularidad que en estado oxidado conducen la corriente eléctrica (Valero, 2016). Para Martínez, (2009) los polímeros conductores son polímeros que se caracterizan por presentar una elevada conductividad eléctrica, similar a los materiales conductores (Martínez, 2009). Chandrasekhar (2013), define los polímeros conductores como polímeros con propiedades intrínsecas de conducción eléctrica, donde la conductividad se desarrolla a través de procesos de oxido-reducción química o electroquímica. Existen varios materiales con los cuales se puede construir polímeros conductores, como los polímeros aromáticos heterocíclicos, basados en las moléculas de pirrol, furano y tiofeno (Valero, 2016).

Clasificación de los polímeros conductores

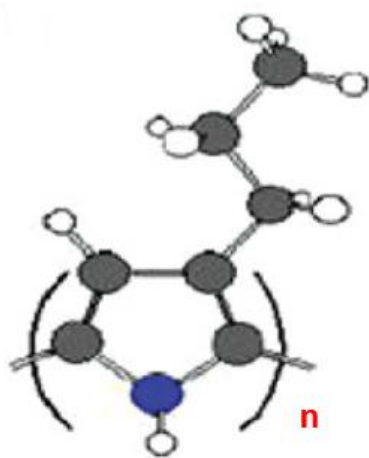
Los polímeros conductores pueden clasificarse como: básicos, sustituidos, autodopados, co-polímeros y aleaciones polímero/macro-ion (ver figura 1). A continuación, se describe cada uno de ellos.

Figura 1

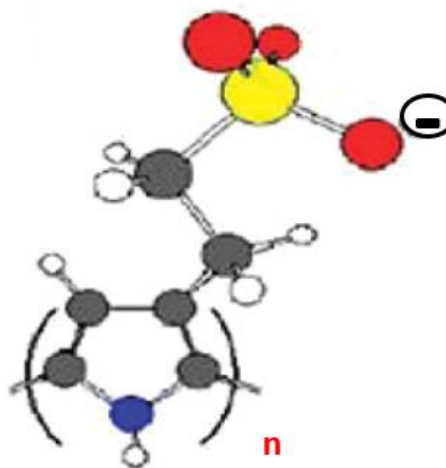
Polímeros conductores: (a) básicos, (b) sustituidos, (c) autodopados, (d) co-polímeros, (e) aleaciones polímero/macro-ion. Imágenes tomadas de Otero, (2013).



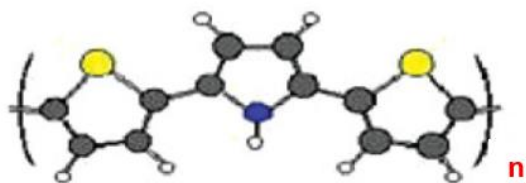
(a)



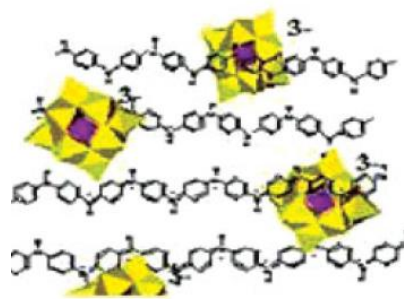
(b)



(c)



(d)



(e)

Los polímeros conductores básicos están conformados, generalmente, por unidades monoméricas de heterociclos aromáticos de carbono con un heteroátomo como el nitrógeno, el

azufre, el oxígeno, entre otros (Valle, 2009). En los polímeros conductores sustituidos se reemplazan uno o varios hidrógenos de los monómeros constituyentes por otros grupos químicos (Somanathan y Radhakrishnan, 2005).

En los polímeros conductores autodopados se reemplazan uno o varios hidrógenos de los monómeros constituyentes por grupos aniónicos que compensan las cargas inyectadas durante los procesos electroquímicos (Malinauskas, 2004). En los polímeros conductores con copolímeros, a diferencia de los polímeros conductores básicos, están conformados por diferentes unidades monoméricas de heterociclos aromáticos de carbono con heteroátomos como el nitrógeno, el azufre, el oxígeno, entre otros (Nazzal y Street, 1985).

En los polímeros conductores con aleaciones polímero/macro-ion, la red polimérica contiene macro-iones los cuales no se intercambian en los procesos de óxido reducción. De acuerdo con el tipo de macro-ion se clasifican en: híbridos si el macro-ion es orgánico, aleaciones poliméricas si el macro-ion es polielectrolito u orgánico, y polímeros *composites* si está conformado por macro-iones orgánicos e inorgánicos (Gómez y Lira, 1997).

Síntesis de polímeros conductores

La síntesis de polímeros conductores se puede realizar a través de: oxidación química del monómero, oxidación en plasma, oxidación electroquímica, entre otras técnicas (Otero, 2003). En la oxidación química del monómero se tiene una disolución monomérica a la cual se le agrega sales y un oxidante con la característica de poseer el mismo potencial de oxidación del monómero. La oxidación en plasma se produce cuando por una generación de plasma produce polimerización sobre una superficie proyectada. La oxidación electroquímica consiste en el desarrollo de un proceso de óxido-reducción de un monómero sobre el ánodo de una celda electroquímica, donde se tiene un disolvente y una sal, los cuales permiten el paso de corriente y

favorecen la oxidación de un polímero (Otero, 2003). Dentro de los métodos anteriores la oxidación electroquímica o electropolimerización es la más utilizada por la pureza de la reacción y el control que se puede realizar en el espesor de la película y la morfología del polímero resultante (Braun et al., 2012).

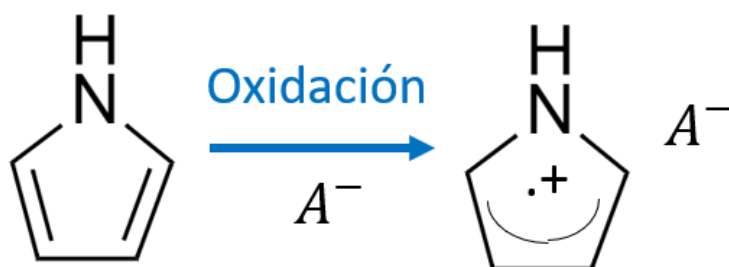
Síntesis del polipirrol por oxidación electroquímica

Para el caso del pirrol en la formación de polímeros conductores básicos, el mecanismo de polimerización consta de las etapas de *formación*, *nucleación* y *crecimiento* (Braun et al., 2012).

La etapa de *formación* se compone de una primera fase de oxidación del monómero y una segunda fase de acoplamiento radical-radical. En la fase de oxidación (ver figura 2), por medio de la electrooxidación del monómero pirrol en el ánodo se produce el radical catión (Bermúdez, 2016; Braun et al., 2012).

Figura 2

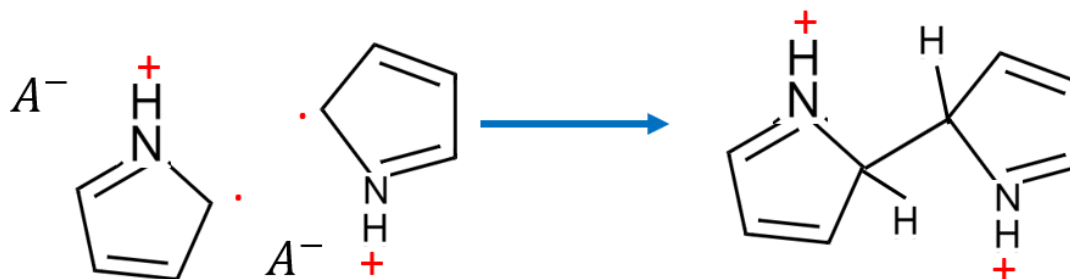
Electropolimerización del pirrol. Etapa 1 fase 1. Adaptado de Bermúdez (2016).



En la fase 2 de acoplamiento radical-radical se produce el acoplamiento entre radicales catión formados en la fase 1 y monómeros de pirrol, como se presenta en la figura 3 (Bermúdez, 2016; Braun et al., 2012).

Figura 3

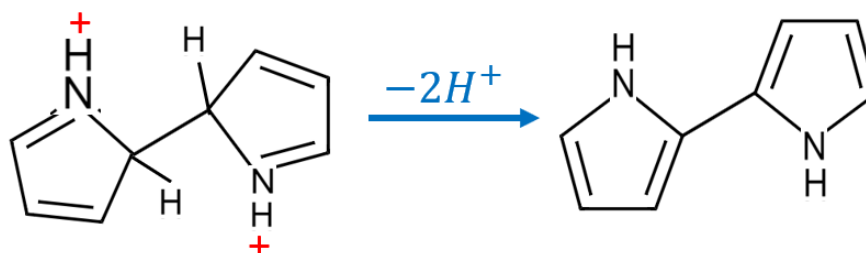
Electropolimerización del pirrol. Etapa 1 fase 2. Adaptado de Bermúdez (2016).



En la etapa de nucleación (ver figura 4), se produce sobre el ánodo en las moléculas resultantes del acoplamiento radical-radical un proceso de deshidrogenación y re-aromatización generando dímeros conjugados (Bermúdez, 2016; Braun et al., 2012).

Figura 4

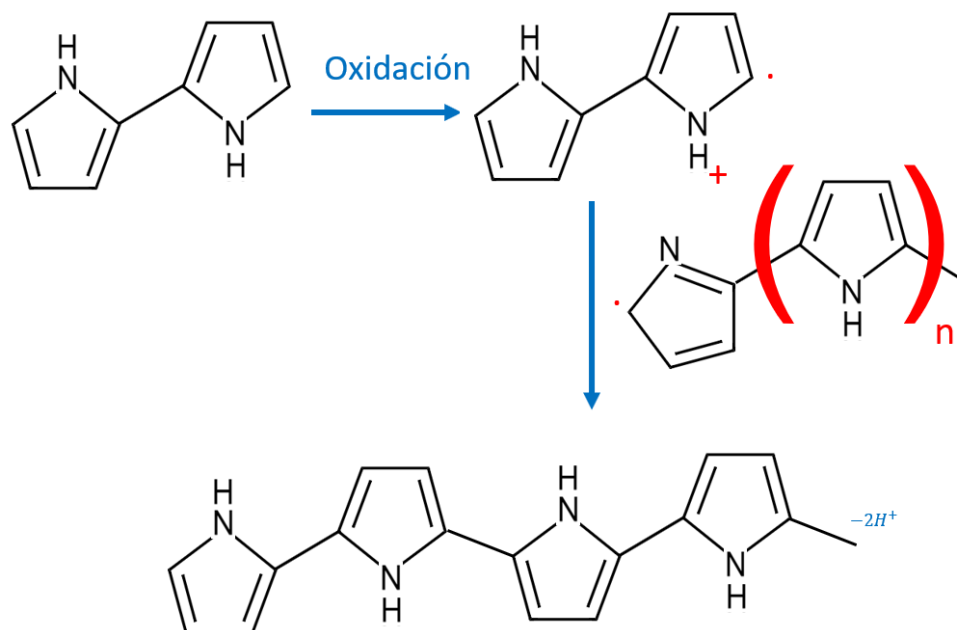
Electropolimerización del pirrol. Etapa 2 (adaptado de Bermúdez, 2016).



En la etapa de crecimiento (ver figura 5), se produce la oligomerización del polímero produciendo el crecimiento y propagación de la cadena basada en los dímeros conjugados de la etapa de nucleación hasta desarrollar los respectivos polímeros conductores (Bermúdez, 2016; Braun et al., 2012).

Figura 5

Electropolimerización del pirrol. Etapa 3. Adaptado de Bermúdez (2016).



Propiedades electroquímicas de los polímeros conductores

Entre las principales propiedades de los polímeros conductores se encuentran: Transducción electrón-ión, electromecánica, electroporosidad, almacenador de carga eléctrica y electrocrómica. Algunas características de cada método se indican en la tabla 1.

Tabla 1
Tabla propiedades de los polímeros conductores

PROPIEDAD	CARACTERÍSTICA
TRANSDUCCIÓN ELECTRÓN-IÓN	Conversión de electrones en iones
ELECTROMECAÁNICA	Cambio de volumen
ELECTROPOROSIDAD	Variación en el tamaño del poro
ALMACENADOR DE CARGA ELÉCTRICA	Almacenamiento de energía eléctrica
ELECTROCRÓMICA	Control del paso de fotones

La propiedad de transducción electrón-ión consiste en la conversión en un polímero conductor de un número de electrones en una cantidad proporcional de iones. La propiedad electromecánica consiste en las variaciones de volumen que se pueden presentar en un polímero conductor relacionado con los iones de un electrolito que entran a ser parte del polímero conductor durante los procesos de oxido-reducción (Fernández, 2003). La electroporosidad consiste en el control que se puede realizar sobre los espacios (poros) de la estructura polímero – polímero de un polímero conductor, cuando se controla el estado de oxidación de la reacción de oxido-reducción (Valero, 2016).

Otra de las propiedades de los polímeros conductores es como almacenador de carga eléctrica que se produce en las cadenas poliméricas del polímero conductor dependiendo del estado de oxidación en la reacción de oxido-reducción (Martínez, 2009). Finalmente, la propiedad electrocrómica se aplica para películas de polímero conductor y consiste en la propiedad de controlar el paso de la luz en películas de polímero conductor, de acuerdo al estado de oxidación que se aplica a la película de polímero conductor (Fernández, 2003).

Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis del polipirrol

Dentro de los métodos que se han desarrollado para la síntesis del polipirrol se encuentran: la polimerización oxidativa química, la polimerización electroquímica, la polimerización por radiación ultrasónica o ultrasonificación, la polimerización por fase de vapor (VPP), la polimerización por electrospinning, la polimerización por microemulsión, la polimerización mecanoquímica y la polimerización por fotopolimerización (Pang et al., 2021).

La polimerización oxidativa química es un método de síntesis rápido y simple, pero presenta desventajas como el no presentar un espesor uniforme y presenta dificultad para

controlar el espesor de la capa. La polimerización por radiación ultrasónica o ultrasonificación tiene como ventaja principal el permitir desarrollar polímeros conductores nanoestructurados con formas uniformes y tamaños pequeños. Como desventaja está el daño del polímero cuando se somete a una ultrasonificación de carácter prolongado (Pang et al., 2021).

La polimerización por fase de vapor (VPP) tiene como ventaja principal el no requerir del uso de algún solvente y brinda materiales de alta pureza. Dentro de las desventajas que presenta está en que las moléculas de polipirrol tienen una pobre adherencia a la superficie del sustrato. En el caso de la polimerización por electrospinning permite obtener nanofibras con alta relación superficie a volumen. Dentro de las desventajas que presenta está que solamente es aplicable con polímeros termoplásticos (Pang et al., 2021).

La polimerización por microemulsión es un método simple de bajo costo. Dentro de las desventajas que presenta está el requerir una gran cantidad de surfactante para producir en la reacción una efectiva estabilización (Pang et al., 2021). De otra manera, la polimerización por mecanoquímica es un método eficiente y de bajo costo que adicionalmente no requiere solvente.

Dentro de las desventajas que presenta está la baja controlabilidad en la reacción de las variables temperatura, presión y tiempo. Adicionalmente, la polimerización por fotopolimerización tiene como ventaja principal el poder controlar el espesor de la película. Dentro de las desventajas que presenta está en que requiere de una iluminación especial aplicable al polímero en condiciones muy controladas (Pang et al., 2021).

Finalmente, la polimerización electroquímica y que constituye el principal enfoque de este trabajo, tiene como ventaja principal el desarrollo de películas de espesor uniforme, o bien, el desarrollo de películas, mediante una reacción química con alta pureza y eficiencia. Dentro de las desventajas que presenta este método está que puede sufrir sobreoxidación cuando está en

presencia de voltajes elevados (Pang et al., 2021).

En recientes investigaciones, para la construcción de polímeros conductores con aleaciones polímero/macro-ion utilizando monómeros de pirrol se destaca el desarrollo de polímeros híbridos con macro-ion orgánico, aleaciones poliméricas con macro-ion polielectrolito u orgánico, y composites que utilizan macro-iones orgánicos e inorgánicos. En el desarrollo de este tipo de polímero conductor se destaca el trabajo desarrollado por Valero, (2016) donde se sintetizó y caracterizó por métodos electroquímicos películas poliméricas de base polipirrol con ácido dodecilbenceno sulfónico como agente dopante para el desarrollo de actuadores (músculos artificiales) bicapa y tricapa (Valero, 2016). En el caso de Bermúdez, (2016) sintetizó por métodos electroquímicos el polímero conductor polipirrol, a partir de soluciones de pirrol y poliestireno sulfonato de sodio, con el objetivo de mejorar la capacidad de inserción catiónica del polipirrol (Bermúdez, 2016).

Técnicas electroquímicas

Dentro de las principales técnicas utilizadas en electroquímica se encuentran:

Voltametría cíclica: Es una técnica electroquímica que radica en un proceso cíclico a través de un barrido lineal entre un potencial anódico y un potencial catódico a una velocidad determinada (mV/s). Con el barrido cíclico de voltaje, se registra la corriente del sistema en función del potencial aplicado denominándose a esta curva voltamperograma. La entrada del sistema es una función triangular y la salida es una curva cíclica (Bermúdez, 2016), (Valero, 2016).

Cronoamperometría: Es una técnica electroquímica que tiene como entrada una señal impulso en el electrodo de trabajo. Esta señal tiene la capacidad de producir una reacción química en un sistema y se registra la respuesta en términos de la variación de la corriente en el tiempo. En el caso de aplicarse una señal impulso una sola vez se observa la respuesta del sistema en términos

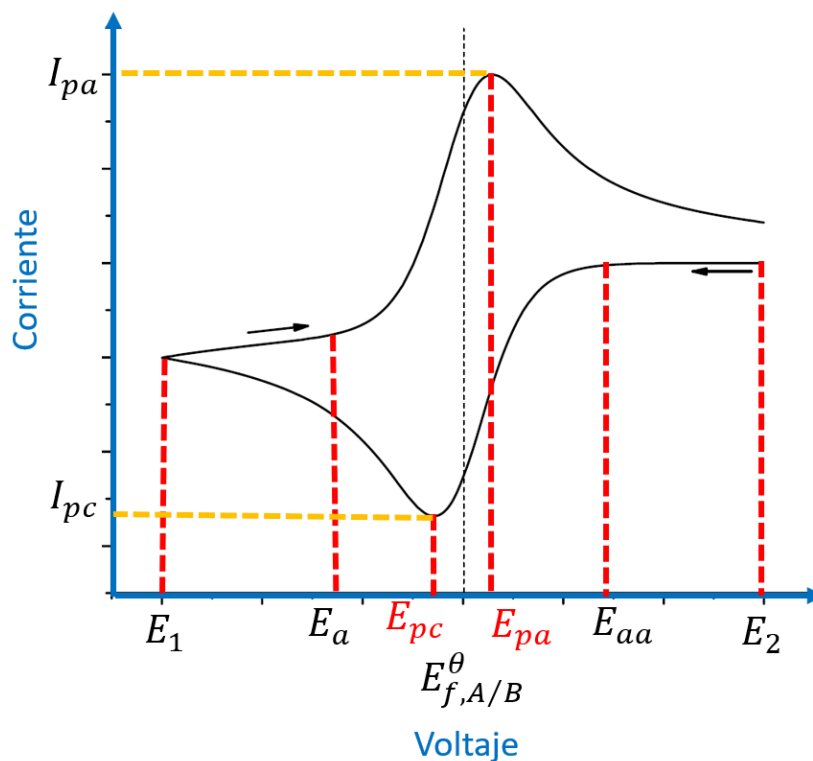
de corriente eléctrica. De otra manera, en el caso de pulsos de potencial se aplica un impulso inicial, posteriormente se aplica un tren de pulsos con un número de pulsos específico, un estado en alto y un periodo determinado. Con esta entrada, se observa la respuesta del sistema en términos de corriente eléctrica (Bermúdez, 2016), (Valero, 2016)..

Técnica electroquímica de ciclovoltametría

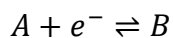
La técnica electroquímica de ciclovoltametría es la técnica electroquímica seleccionada para el desarrollo del trabajo de tesis. La ciclovoltametría permite investigar procesos químicos de oxido-reducción en ciertas moléculas y procesos de catálisis (Elgrishi et al, 2018). La figura 6 corresponde a una ciclovoltametría asociada con un proceso de oxido-reducción reversible de una especie en fase de solución.

Figura 6

Curva de ciclovoltametría (adaptado de Compton et al., 2014).

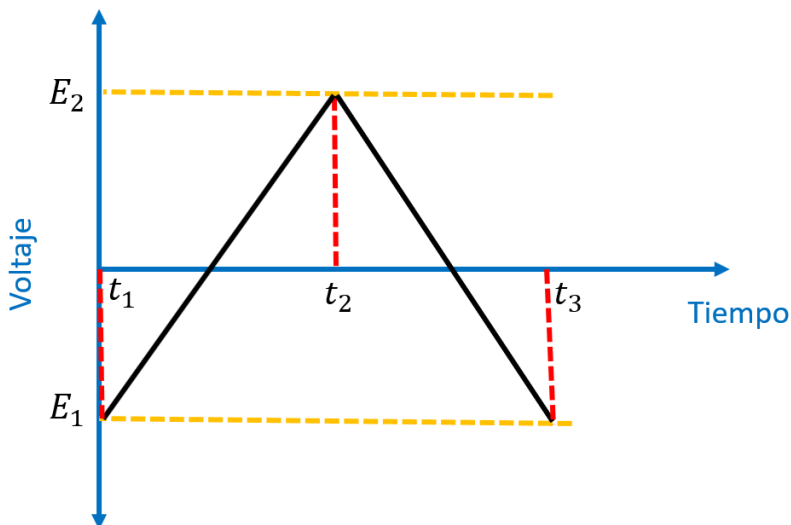


En este caso (ver figura 6), la especie A presente inicialmente en una solución sufre una reacción de reducción con un electrón produciendo B (Compton et al, 2014).



En este modelo, se aplica como entrada al potenciostato una señal de forma triangular (ver figura 7). Esta señal se genera entre dos valores de potencial E_1 y E_2 . El menor, E_1 se denomina potencial de conmutación catódico y el mayor E_2 se denomina potencial de conmutación anódico. En el barrido desarrollado entre E_1 y E_2 se produce un proceso de oxidación en el electrodo de trabajo, denominándose a esta trayectoria de la curva como un barrido de oxidación.

Figura 7
Señal de forma triangular



En el barrido desarrollado entre E_2 y E_1 se produce un proceso de reducción en el electrodo de trabajo, denominándose a esta trayectoria de la curva como un barrido de reducción (ver figura 6). La respuesta de la curva de ciclo voltametría tiende a presentar en el barrido de oxidación un pico denominado corriente de pico anódica (I_{pa}) relacionado a un potencial

anódico (E_{pa}) y en el barrido de reducción un pico denominado corriente de pico catódica (I_{pc}) relacionado a un potencial catódico (E_{pc}) (ver figura 6).

Entre E_2 y E_{aa} no existe suficiente potencial para generar la reducción de A para producir B (ver figura 6). Como el potencial se decreta de E_{aa} a E_{pa} se observa un incremento en la corriente de forma exponencial que obedece a la ley de Nerst donde la concentración de las especies A y B se representa por la siguiente ecuación diferencial de primer orden (Elgrishi et al, 2018):

$$\frac{[A]_0}{[B]_0} = E^\theta$$

La anterior ecuación presenta la siguiente solución

$$\theta = \frac{F}{RT} (E - E_{f,A/B}^\theta)$$

Donde $R=8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ es la constante universal de los gases, T es la temperatura en Kelvin, $F =96485.3 \text{ C mol}^{-1}$ es la constante de Faraday, E es el voltaje aplicado. $E_{f,A/B}^\theta$ es el potencial estándar del electrodo de la celda (Compton et al, 2014).

Cuando el valor de voltaje llega al potencial de pico catódico (E_{pc}) se produce un valor mínimo de corriente (I_{pc}), a partir del cual se produce un decremento en el valor del corriente producido por un agotamiento de A en la superficie del electrodo (ver figura 6). A medida que el voltaje se vuelve más negativo la corriente es ahora limitada por la difusión de la especie A en la superficie del electrodo.

Para procesos reversibles, el barrido de oxidación generado desde E_1 hasta E_2 cumple con la ley de Nerst en el intervalo desde E_a hasta el potencial anódico (E_{pa}) donde se produce la corriente máxima I_{pa} denominado corriente de pico anódico (ver figura 6).

La corriente pico de una curva ciclovoltaétrica para una reacción de oxido-reducción con n electrones es descrita por la ecuación de Randles-Sevcik (Compton et al, 2014).

$$I_{pf} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c^* D^{1/2} v^{1/2}$$

Donde $I_{pf}(A)$ es la corriente de pico para un barrido directo, n es el número de electrones transferidos, A (cm^2) es el área transversal de los electrodos, c^* (mol/cm^3) es la concentración en el seno de la especie A, D (cm^2/s) es el coeficiente de difusión de la especie A and v (V/s) es la velocidad de barrido.

Metodología

En este capítulo se presentan las técnicas, los instrumentos y el procedimiento implementado para la síntesis de los compuestos desarrollados en el presente trabajo de tesis, en forma de películas: polipirrol (PPY); polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/ DBS); y polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS). Los análisis de espectroscopía de infrarrojo se realizarán en el laboratorio de química de la Universidad Pedagógica Nacional con el equipo IRAffinity-1S (SHIMADZU). Adicionalmente, el análisis ANOVA de una vía se realizará con el software de análisis estadístico SPSS versión 2.5 para identificar si existen diferencias significativas entre las diferentes curvas de ciclo voltametría.

Materiales y reactivos

Para la síntesis de se utilizaron los siguientes reactivos:

- Pirrol (Py) al 98% (Alfa Aesar) usado directamente tal y como se recibió. Se almacenó a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su utilización.
- Ácido dodecil benceno sulfónico (DBS) frasco de 50 mL al 100% (ABC REACTIVOS RD), usado directamente tal y como se recibió.
- Poliestireno sulfonato de sodio (PSS) sólido en polvo (Claripack S.A.), usado directamente tal y como se recibió.
- Cloruro de potasio (KCl).
- Placas de acero inoxidable SL 306.
- Agua desionizada.

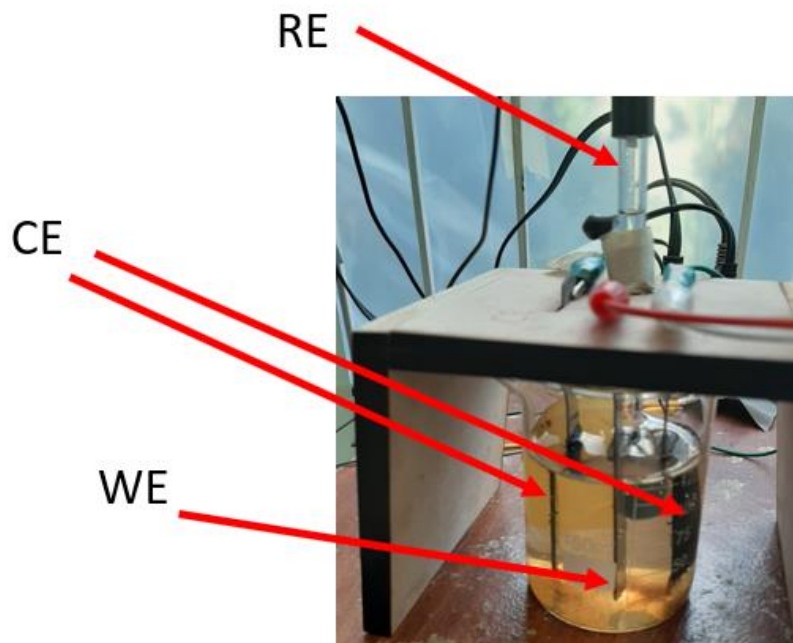
Desarrollo del potenciostato para ciclovoltametría

Para el desarrollo de este trabajo de grado se optó de forma alternativa por el desarrollo un potenciostato dada la situación de contingencia del COVID-19 y su limitación para finalizar los experimentos. Se realizaron las ciclovoltametrías como lo muestra la figura 9.

El potenciostato desarrollado consta de las siguientes partes: una fuente dual con voltaje regulado, una celda electrolítica, un generador de señales, un comparador, un adaptador de impedancias para el contraelectrodo (CE), un adaptador de impedancias para el electrodo de referencia (RE), un conversor de corriente en voltaje, y un sistema de adquisición de datos. Como celda electrolítica se implementó un vaso de precipitado de 150 mL, un electrodo de referencia de plata cloruro de plata (Ag/AgCl), y los electrodos de trabajo (RE) y contraelectrodos (RC), como se indica en la figura 8.

Figura 8

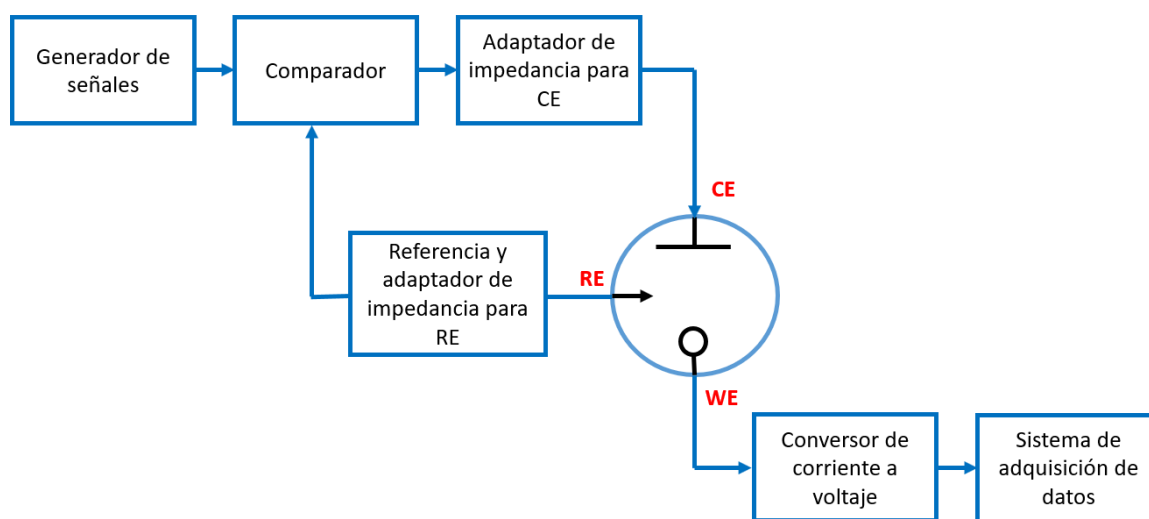
Celda electrolítica. Electrodo de referencia (RE), electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE).



Para los electrodos de trabajo y contraelectrodos se utilizó acero inoxidable SL 306 con dimensiones de 17 mm de ancho, 90 mm de largo y un espesor de 0.9 mm. A los electrodos de acero inoxidable se les realizó un tratamiento superficial de pulido con lija número P600. En la figura 9 se muestra el esquema en diagrama de bloques del potenciostato (Valero, 2016).

Figura 9

Diagrama de bloques del potenciostato desarrollado



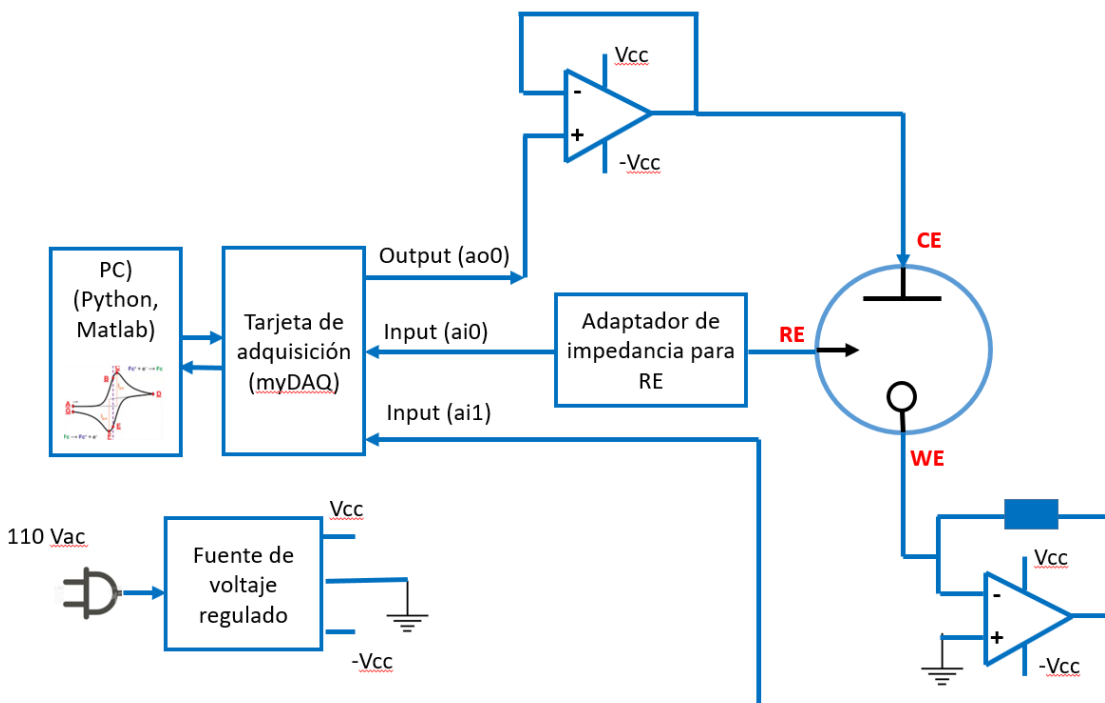
El bloque generador de señales tiene como objetivo controlar las diferencias de potencial en el tiempo que van a ser aplicados para el proceso de ciclo voltametría (ver figura 9). Para el potenciostato desarrollado, el bloque generador de señales con ondas triangulares fue implementado en un PC intel core I7 con el software Python 3 utilizando una frecuencia de muestreo de 100 Hz y como interface de salida utiliza una tarjeta de adquisición myDAQ con salidas y entradas análogas. Las señales generadas pueden estar en el rango entre -2 V a 2 V con velocidades de barrido (v) de: $v = 5$ mV/s, $v = 10$ mV/s, $v = 25$ mV/s, $v = 50$ mV/s, $v = 75$ mV/s, y $v = 100$ mV/s.

El bloque referencia y adaptador de impedancia para el electrodo en acero inoxidable RE buscar en primera instancia referenciar el voltaje del circuito electrónico con respecto a la celda electrolítica (ver figura 9). Para ello se utiliza dos componentes principales: un electrodo de referencia y un operacional como comparador. Para el electrodo de referencia se seleccionó un electrodo de Ag/AgCl con un voltaje de referencia $E_e=1.96$ V. Esta señal se ingresa a la entrada no inversora de un amplificador operacional el cual está configurado como comparador. La señal de salida de este operacional sirve para determinar la referencia de la parte electrónica, con respecto a la celda electrolítica. Adicionalmente, este operacional permite realizar la adaptación de impedancia del electrodo de referencia.

El siguiente bloque se denomina comparador, el cual permite contrastar el voltaje del generador de señales con respecto al electrodo de referencia. De esta manera, todas las señales del bloque generador de señales presentan los voltajes con respecto al generado por el electrodo de referencia Ag/AgCl (ver figura 10). Para el desarrollo del potencióstato se ingreso el voltaje del electrodo de referencia a través de una entrada análoga de la tarjeta de adquisición myDAQ (ai0).

Figura 10

Esquema de conexiones del potencióstato desarrollado



Ahora la señal generada por el bloque de adaptador de impedancias, con respecto al electrodo de referencia, se aplica a un operacional como adaptador de impedancias que permite entregar el conjunto de señales referenciadas a la celda electrolítica.

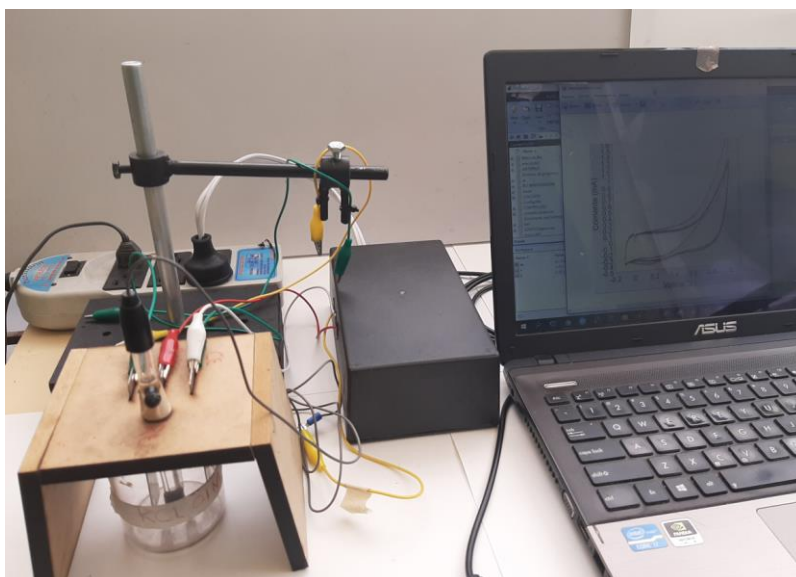
La corriente generada en la celda electrolítica y que fluye entre el contraelectrodo (CE) y el electrodo de trabajo (WE) durante las respectivas reacciones químicas, es registrada a través de un amplificador operacional en la configuración convertor de corriente a voltaje. Con esta conversión es posible determinar la cantidad de corriente que circula por la celda electrolítica y así poder registrar la información para construir las gráficas de ciclovoltametría. Para el desarrollo de este bloque se utilizó un operacional en la configuración corriente voltaje y una entrada análoga (ai0), de la tarjeta de adquisición myDAQ (ver figura 10).

Adicionalmente, se desarrolló en Python un software que permite al bloque generador de señales describir diferentes voltajes en el tiempo, requeridos para los procesos de ciclovoltametría. La frecuencia de muestreo para este proceso es de 100 ciclos por segundo. De

acuerdo a la señal a generar, el programa calcula los voltajes necesarios, 100 veces por segundo, para poder determinar el voltaje a aplicar. Así, cada vez que se genera un voltaje para la celda electrolítica, al mismo tiempo, se captura el dato de la corriente que se está generando en la celda electrolítica. De esta manera, el programa es capaz de registrar la información de: voltaje generado, corriente de la celda electrolítica y el tiempo cuando ocurre el evento. De esta manera el software permite registrar en formato excel, la información requerida del experimento para el potencióstato (ver figura 10).

Con la información registrada del experimento, se utiliza el software de Matlab para procesar la información recolectada en Python para filtrar los ruidos propios del experimento. Para filtrar las señales se utiliza el modelo Empirical mode Decomposition (EMD) que permite el filtraje de la señal a través de la separación en funciones de modo intrínseco (IMFs). Con la señal filtrada se procede a realizar las gráficas de la ciclovoltametría obtenida para cada muestra analizada. En la imagen se presenta el potencióstato desarrollado para el trabajo de tesis (ver figura 11).

Figura 11
Imagen potencióstato desarrollado



Síntesis de los compuestos desarrollados

Para este trabajo de grado, el procedimiento de síntesis para los compuestos PPY, PPY-PSS, PPY-DBS y el nuevo compuesto PPY-PSS-DBS fue basado en la tesis doctoral de Valero (2016). Adicionalmente, se tomó como referencia de este trabajo de tesis los valores seleccionados de: velocidades de barrido, variación del límite catódico de potencial, variación de temperatura, variación de concentración del electrolito, y respuesta al número de ciclos (Valero, 2016). A continuación, se describe el procedimiento para la síntesis de los cuatro polímeros desarrollados:

Síntesis de polipirrol (PPY)

Para el proceso de síntesis de polipirrol (PPY), el pirrol se almacenó previamente en congelador a una temperatura de -10°C , y en atmósfera inerte (helio) para evitar su oxidación. A continuación, se presenta el procedimiento para la síntesis.

En un vaso de precipitado de 150 mL se adicionó 125 mL de agua desionizada con 0.0625 moles de pirrol para una solución de 0.5 M. Posteriormente, se mezcló la sustancia homogéneamente por 5 minutos. A continuación, se conectó el potenciostato desarrollado con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE) a una distancia de 1 cm de WE. Para sintetizar el polímero conductor con ciclovoltametría se aplicó un potencial de reposo de 0 V durante 5 segundos y un potencial constante (V_c) de 2 V durante 2 horas.

Al cabo de ese tiempo se sacaron los electrodos CE, se depositó el material sintetizado y se les aplicó agua desionizada para limpiar las superficies sintetizadas. Posteriormente se almacenó el material sintetizado en un refrigerador a -10°C hasta su utilización.

Síntesis de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS)

A continuación, se presenta el procedimiento de síntesis del polipirrol (PPY) dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PSS):

En un vaso de precipitado de 150 mL se adicionó 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.5M de pirrol y 0.2M de PSS. Posteriormente, se mezcló la sustancia homogéneamente por 5 minutos. A continuación, se conectó el potenciostato desarrollado con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE) a una distancia de 1 cm de WE.

Para sintetizar el polímero conductor con ciclovoltametría se aplicó un potencial de reposo de 0 V durante 5 segundos y un potencial constante (V_c) de 2 V durante 2 horas. Al cabo de ese tiempo se sacaron los electrodos CE donde se depositó el material sintetizado y se le aplicó agua desionizada para limpiar las superficies sintetizadas. Posteriormente se almacenó el material sintetizado en una nevera a -10°C hasta su utilización.

Síntesis de polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/ DBS)

A continuación, se presenta el procedimiento de síntesis:

En un vaso de precipitado de 150 mL se adicionó 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.5M de pirrol y 0.2M de DBS. Posteriormente, se mezcló la sustancia homogéneamente por 5 minutos. A continuación, se conectó el potenciostato desarrollado con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE) a una distancia de 1 cm de WE.

Para sintetizar el polímero conductor con ciclovoltametría se aplicó un potencial de reposo de 0 V durante 5 segundos y un potencial constante (V_c) de 2 V durante 2 horas. Al cabo de ese tiempo se sacaron los electrodos CE donde se depositó el material sintetizado y se les

aplicó agua desionizada para limpiar las superficies sintetizadas. En seguida, se almacenó el material sintetizado en una nevera a -10°C hasta su utilización.

Síntesis de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS)

A continuación, se presenta el procedimiento de síntesis:

En un vaso de precipitado de 150 mL se adicionó 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.5M de pirrol, 0.2M de PSS y 0.2M de DBS. Posteriormente, se mezcló la sustancia homogéneamente por 5 minutos. A continuación, se conectó el potenciostato desarrollado con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE) a una distancia de 1 cm de WE.

Para sintetizar el polímero conductor con ciclovoltametría se aplicó un potencial de reposo de 0 V durante 5 segundos y un potencial constante (V_c) de 2 V durante 2 horas. Al cabo de ese tiempo se sacaron los electrodos CE donde se depositó el material sintetizado y se les aplicó agua desionizada para limpiar las superficies sintetizadas. Consecutivamente se almacenó el material sintetizado en una nevera a -10°C hasta su utilización.

Resultados y análisis

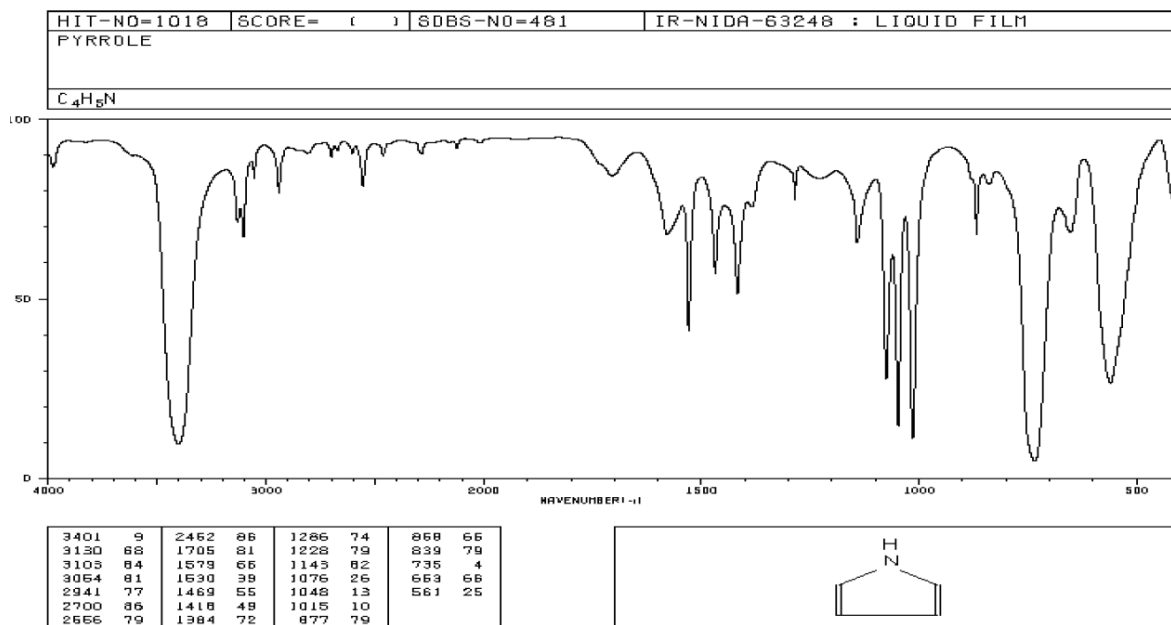
En este capítulo se presenta los resultados del proceso de síntesis y caracterización de los compuestos: polipirrol (PPY); polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/ DBS); y polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS). A continuación, se presenta la comparación entre los diferentes materiales sintetizados a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 75 y 100 mV/s) haciendo un análisis estadístico inferencial con ANOVA de una vía como se indicó en la sección 6 de metodología. Posteriormente, se presenta la caracterización del nuevo polímero sintetizado (PPY/PSS-DBS).

Resultados del contraste por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del pirrol

A continuación, se presenta la caracterización por espectroscopia de Infrarrojo (IR) del pirrol y su contraste con la base de datos *Spectral Database for organic compounds* SDBS (ver figura 12).

Figura 12

Espectroscopia IR del pirrol de la base de datos SDBS



Nota. Tomado de Spectral Data Base for Organic Compounds SDBS el 17-03-2022

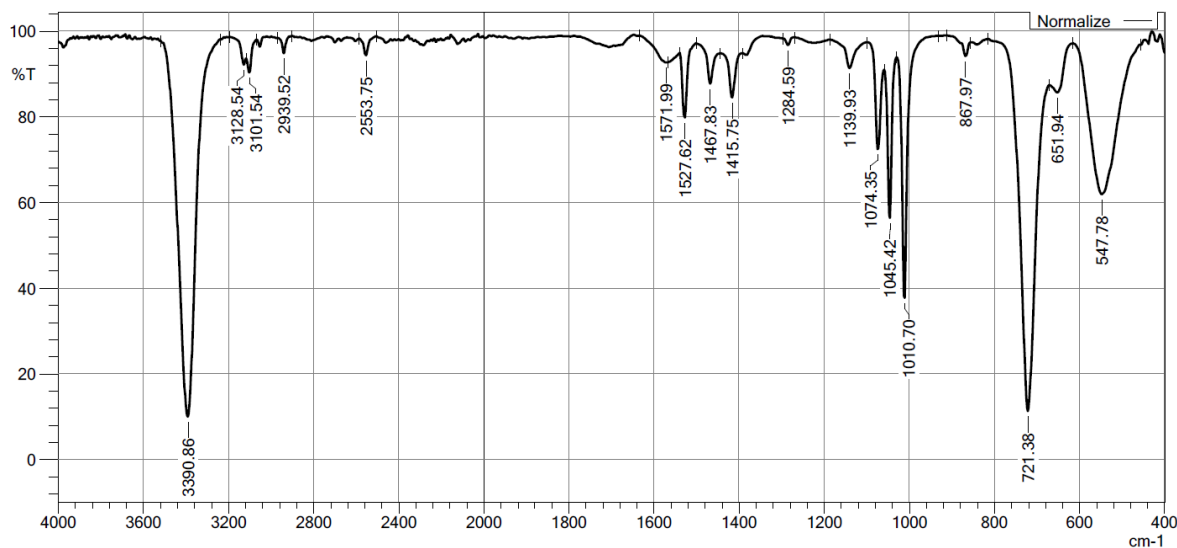
(<https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=481>).

En la muestra de pirrol (ver figura 13), la banda de 3500 a 3200 cm^{-1} (3401 cm^{-1}) presenta un pico de alta intensidad relacionada al enlace N-H (tensión) en la molécula de pirrol.

En la base de datos SDBS el valor del pico corresponde a 3401 cm^{-1} .

Figura 13

Espectroscopía IR del compuesto pirrol obtenido.



En la muestra de pirrol (ver figura 13), la sección comprendida entre 3000 y 3200 cm^{-1} presenta varias señales (3130, 3105, 3054 cm^{-1}) relacionadas a los enlaces C-H (estiramiento) de los carbonos sp^2 presentes en la molécula de pirrol. En la base de datos SDBS el valor de estos picos corresponden a (3130, 3105, 3064) cm^{-1} .

Para la muestra de pirrol (ver figura 13), la sección en el espectro comprendida entre 1700 y 1500 cm^{-1} presenta un pico representativo (1530 cm^{-1}) de los enlaces C=C (estiramiento) presentes en la molécula de pirrol. En la base de datos SDBS de pirrol (ver figura 12), el valor de este pico corresponde a 1530 cm^{-1} .

En la muestra de pirrol (ver figura 13), la banda comprendida entre 1200 a 1000 se presentan señales (1076, 1048, 1015 cm^{-1}) de alta intensidad relacionados a los enlaces C-N (estiramiento) en la molécula de pirrol. En la base de datos SDBS En la muestra de pirrol (ver figura 12), el valor de estas señales corresponde a 1076, 1048, 1015 cm^{-1} .

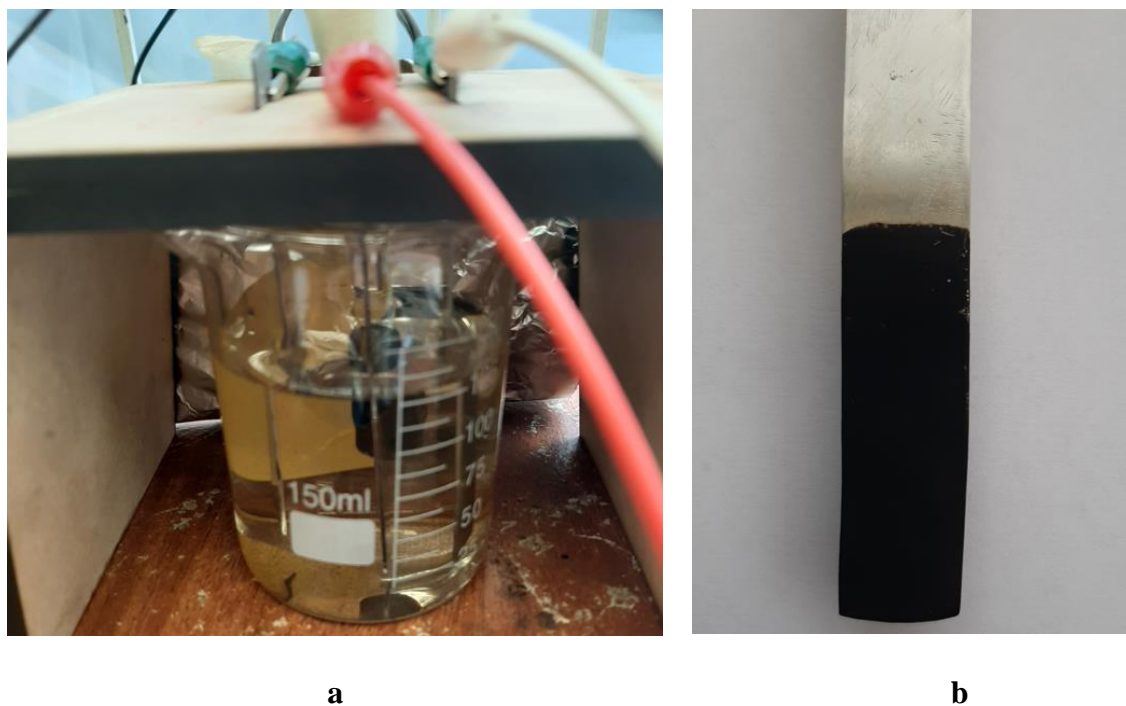
De esta manera se encuentra una alta similitud entre la espectroscopia IR del pirrol para la base de datos SDBS, confirmando la integridad de la materia prima.

Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol (PPY)

La solución de 0.5M de pirrol en 125 mL de agua desionizada se adicionó en un vaso de precipitado de 150 mL, se conectó al potencióstato con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE) (Figura 14).

Figura 14

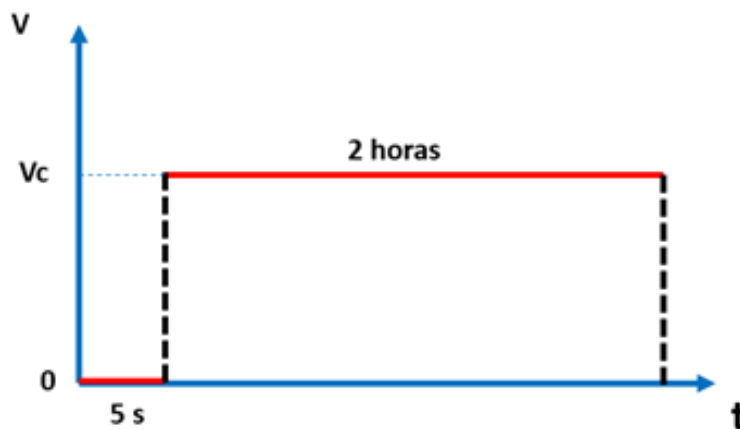
(a) Imagen síntesis PPY. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY.



Para sintetizar el polímero conductor con ciclo voltametría se aplicó un potencial de reposo de 0 V durante 5 segundos y un potencial constante (V_c) de 2 V durante 2 horas (Figura 15).

Figura 15

Potencial contra tiempo aplicado para la síntesis del polímero conductor



La película obtenida del proceso de síntesis de polipirrol (PPY) tiene una longitud de 49 mm, un ancho de 17 mm y un espesor de $0.02 \text{ mm} = 20 \mu\text{m}$. En la Figura 14 se muestra la película de polipirrol formada, como sólido negro.

En el análisis de espectroscopía de IR del polipirrol se obtiene la siguiente información (ver figura 16):

En la banda de 3500 a 3200 cm^{-1} se presenta una disminución gradual de intensidad relacionado al enlace N-H (tensión) en la molécula de polipirrol.

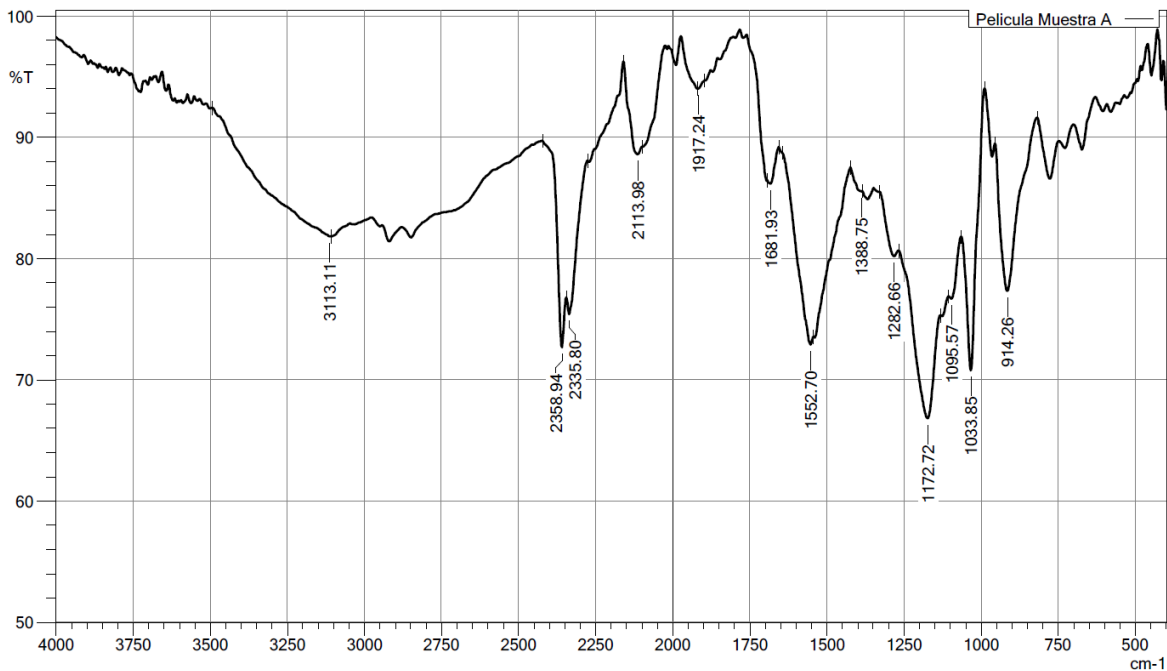
Entre los 3000 y los 3200 cm^{-1} se presenta un pico (3113 cm^{-1}) relacionado al enlace C-H (estiramiento) de los carbonos sp^2 presentes en la molécula de pirrol.

Entre los 1700 y 1500 cm^{-1} se encuentra un pico representativo (1552 cm^{-1}) de los enlaces C=C (estiramiento) presentes en la molécula de pirrol.

En la banda de 1200 a 1000 cm^{-1} se presentan picos (1172 , 1095 , 1033 cm^{-1}) de mediana intensidad relacionados a los enlaces C-N (estiramiento) en la molécula de pirrol, características que permiten comprobar la integridad del polipirrol formado en la reacción.

Figura 16

Espectroscopía IR del compuesto polipirrol obtenido.

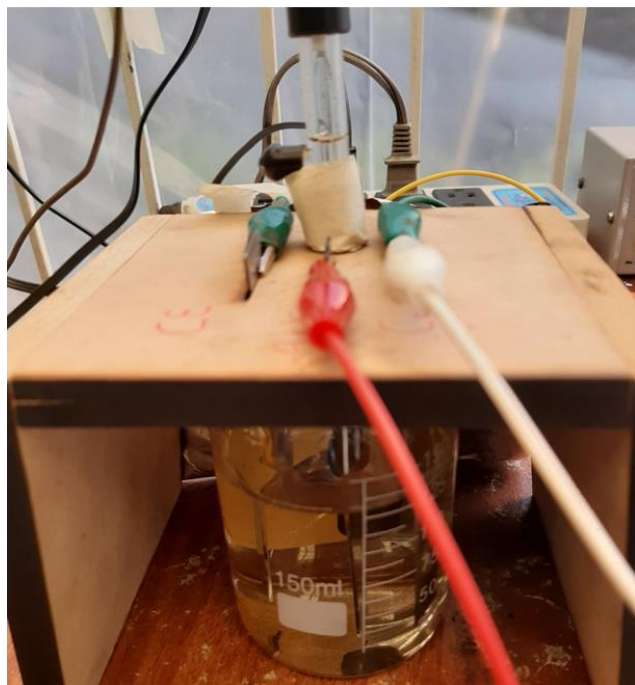


Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY-PSS)

En concordancia con la síntesis anterior, se utilizó un vaso de precipitado de 150 mL donde se colocó 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.5M de pirrol y 0.2M de PSS (Figura 17). Luego, se conectó el potencióstato con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE).

Figura 17

(a) Imagen síntesis PPY-PSS. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY-PSS.

**a****b**

Para desarrollar la síntesis del polímero conductor con ciclo voltametría se adicionó un potencial constante de 2 V durante 2 horas. La película conseguida tiene una longitud de 49 mm, un ancho de 17 mm y un espesor de 0.04 mm=40 μ m. En la figura 17 se muestra la película de polipirrol formada.

En el análisis de espectroscopía por IR del material PYY-PSS se obtienen los siguientes datos (ver figura 18):

En la banda de 3500 a 3200 cm^{-1} se presenta una disminución gradual de intensidad relacionada al enlace N-H (tensión) en la molécula de polipirrol.

Entre los 3000 y los 3200 cm^{-1} se presenta una señal (3018 cm^{-1}) relacionado al enlace C-H (estiramiento) de los carbonos sp^2 presentes en la molécula de pirrol.

Entre los 1300 a 1135 cm^{-1} se presenta un pico (1155 cm^{-1}) de baja intensidad (estiramiento) relacionado al sulfonato presente en la molécula de PYY-PSS (Fujimori, 1968),

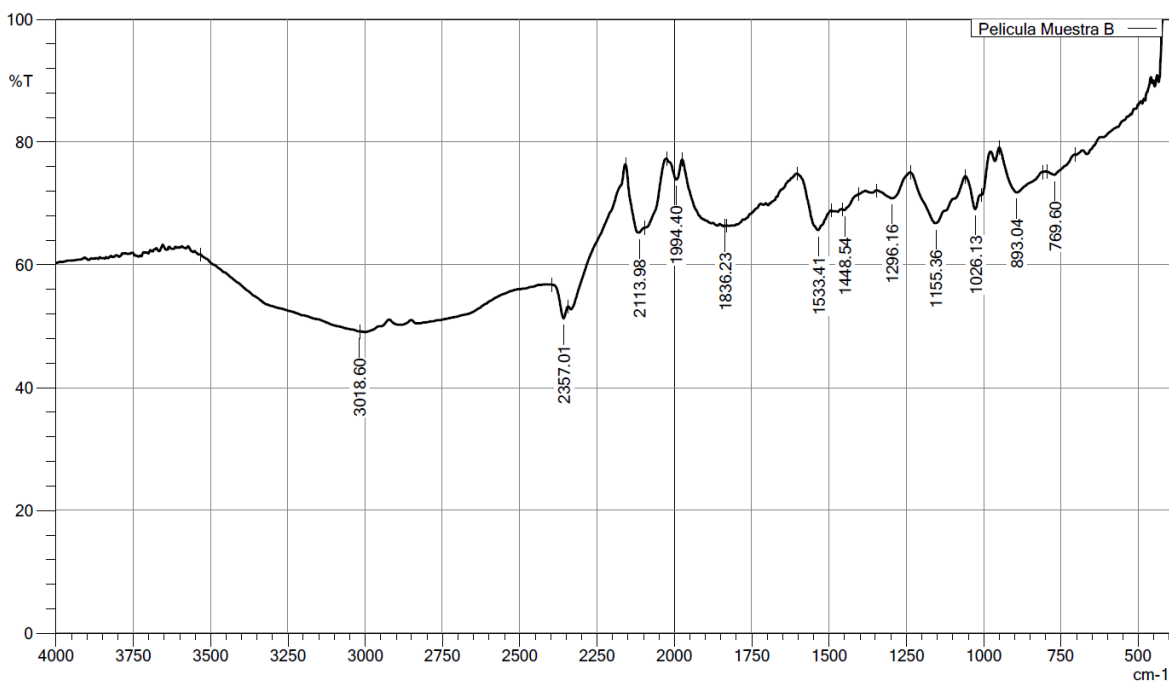
(Quiored, 2002).

Entre los 1700 y 1500 cm^{-1} se encuentra un pico representativo (1533 cm^{-1}) de los enlaces C=C (estiramiento) presentes en la molécula de pirrol.

En la banda de 1200 a 1000 cm^{-1} se presentan picos (1155 , 1026 cm^{-1}) de mediana intensidad relacionados a los enlaces C-N (estiramiento) en la molécula de pirrol.

Figura 18

Espectroscopía IR del compuesto PPY-PSS obtenido.

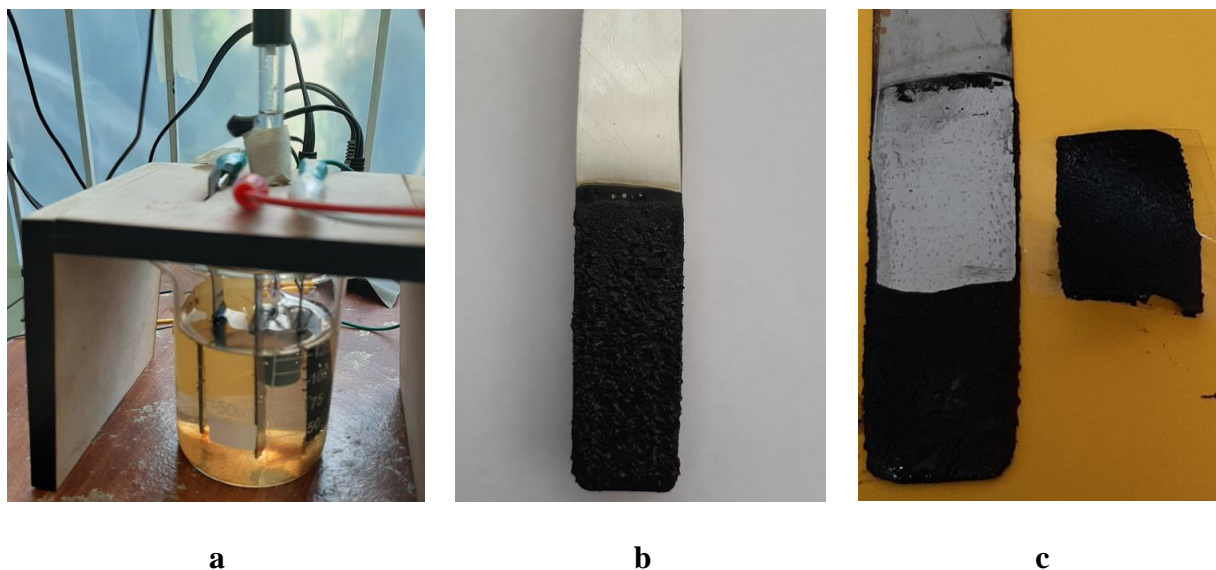


Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY- DBS)

La solución de 0.5M de pirrol y 0.2M de DBS en 125 mL de agua desionizada se adicionó en un vaso de precipitado de 150 mL, se conectó al potenciostato con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos contraelectrodos (CE) (Figura 19).

Figura 19

(a) Imagen síntesis PPY-DBS. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY-DBS. (c) Recorte película obtenida del proceso de síntesis PPY-DBS.



Para sintetizar el polímero conductor con ciclo voltametría se aplicó un potencial constante de 2 V durante 2 horas. La película obtenida tiene una longitud de 49 mm, un ancho de 17 mm y un espesor de 0.41 mm=410 μm . En la figura 19 se muestra la película de polipirrol formada.

En el análisis de espectroscopía por IR del PYY-DBS se obtienen los siguientes datos (ver figura 20):

En la banda de 3500 a 3200 cm^{-1} se presenta un pico de baja intensidad (3294 cm^{-1}) relacionado al enlace N-H (tensión) en la molécula de polipirrol. Entre los 3000 y los 3200 cm^{-1} se presenta un pico de baja intensidad (3028 cm^{-1}) relacionado al enlace C-H (estiramiento) de los carbonos sp^2 presentes en la molécula de pirrol.

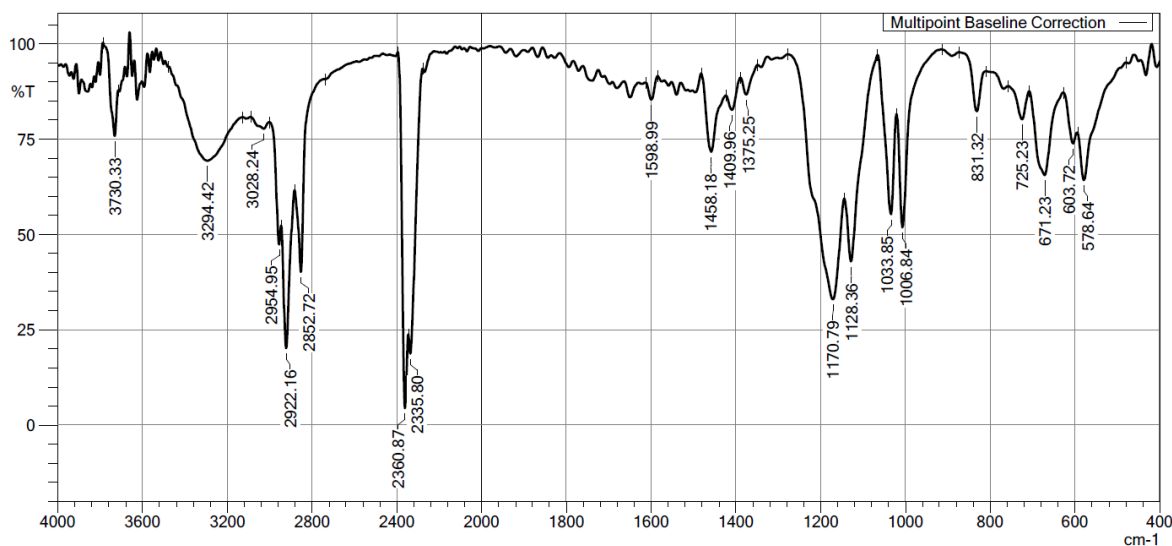
Entre los 1300 a 1135 cm^{-1} se presentan picos (1170, 1128 cm^{-1}) de alta intensidad (estiramiento) relacionados al sulfonato presente en la molécula de PYY-DBS (Jiménez y López,

2011), (Quiored, 2002).

Entre los 3000 y los 2800 cm^{-1} se presenta unos picos de baja intensidad (2954, 2922, 2852 cm^{-1}) relacionado al enlace C-H (estiramiento) de los carbonos sp^3 presentes en la molécula de pirrol. Entre los 1700 y 1500 cm^{-1} se encuentra un pico de baja intensidad (1598 cm^{-1}) relacionado a los enlaces C=C (estiramiento) presentes en la molécula de pirrol. En la banda de 1200 a 1000 cm^{-1} se presentan picos (1033, 1006 cm^{-1}) de mediana intensidad relacionados a los enlaces C-N (estiramiento) en la molécula de pirrol.

Figura 20

Espectroscopía IR del compuesto PPY-DBS obtenido.



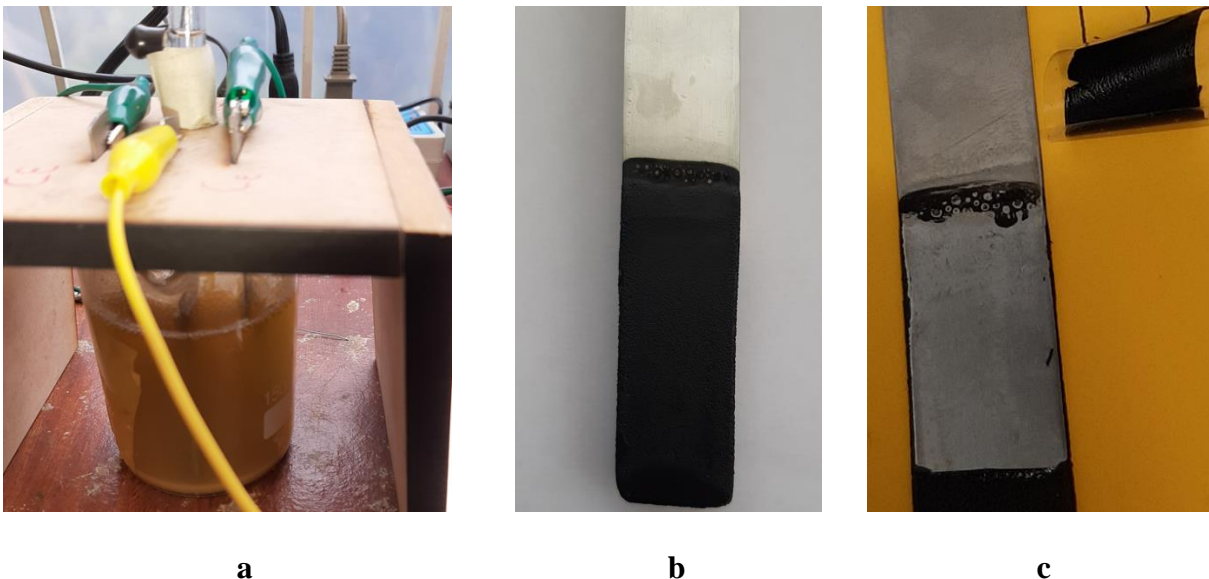
Resultados de la síntesis por medio de voltametría cíclica a potencial constante de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY-PSS-DBS)

En un vaso de precipitado de 150 mL se adicionó 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.5M de pirrol, 0.2M de PSS y 0.2M de DBS (Figura 21). A continuación, se utilizó el potencióstato con el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y dos

contraelectrodos (CE).

Figura 21

(a) Imagen síntesis PPY-PSS-DBS. (b) Película obtenida del proceso de síntesis PPY-PSS-DBS. (c) Recorte película obtenida del proceso de síntesis PPY-PSS-DBS.



Posteriormente, para sintetizar el polímero conductor con ciclovoltametría se utilizó un potencial constante de 2 V durante 2 horas. Como resultado, la película obtenida tiene una longitud de 49 mm, un ancho de 17 mm y un espesor de 0.12 mm=120 μm . En la figura 20 se muestra la película de polipirrol formada.

En el análisis de espectroscopía del PYY-PSS-DBS se encuentra los siguientes datos (ver figura 22):

En la banda de 3500 a 3200 cm^{-1} se presenta un pico de baja intensidad (3307 cm^{-1}) relacionado al enlace N-H (tensión) en la molécula de polipirrol.

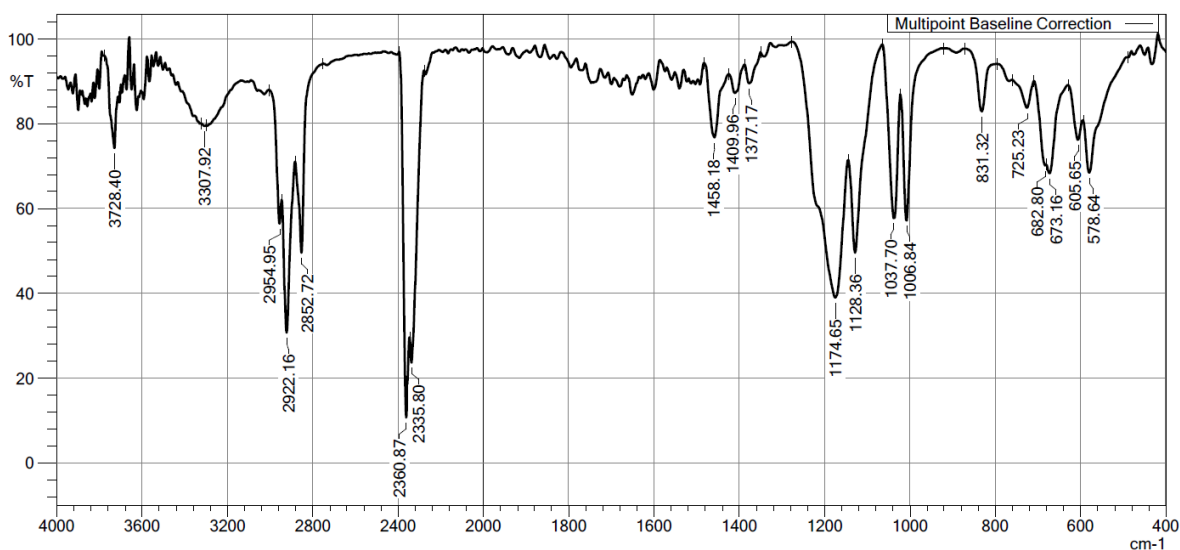
Entre los 3000 y los 2800 cm^{-1} se presenta unos picos de baja intensidad (2954, 2922, 2852 cm^{-1}) relacionado al enlace C-H (estiramiento) de los carbonos sp^3 presentes en la molécula

de pirrol.

Entre los 1300 a 1135 cm^{-1} se presentan picos (1174, 1128 cm^{-1}) de alta intensidad (estiramiento) relacionados al sulfonato presente en la molécula de PYY-PSS-DBS (Jiménez y López, 2011), (Quiored, 2002). En la banda de 1200 a 1000 se presentan picos (1037, 1006) de mediana intensidad relacionados a los enlaces C-N (estiramiento) en la molécula de pirrol.

Figura 22

Espectroscopía IR del compuesto PYY-PSS-DBS obtenido.



Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 5 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), (PPY/PSS-DBS)

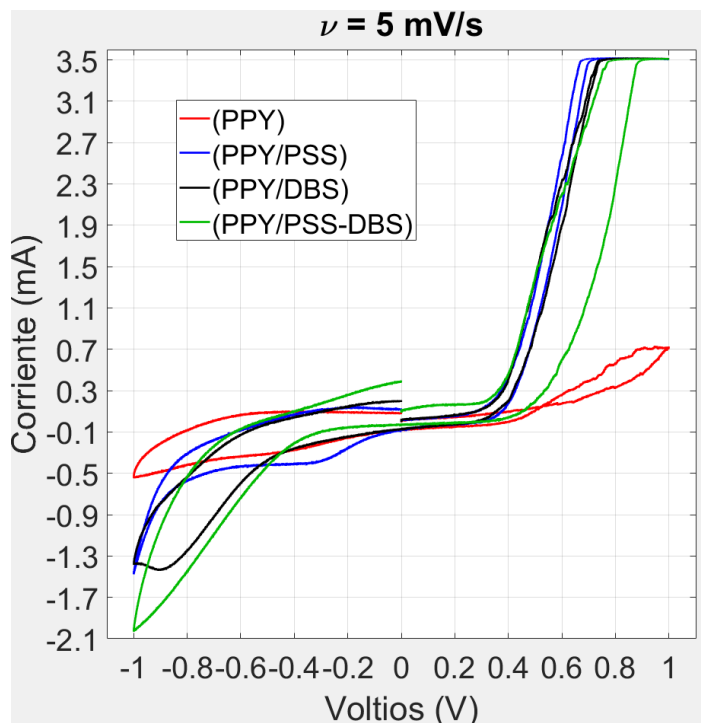
En la figura 23 se muestra el comportamiento de los materiales sintetizados PPY, PPY/PSS; PPY/DBS; PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potencióstato con una ciclovoltametría cíclica entre -1V a 1V y una velocidad de barrido de 5 mV/s. En el electrodo de trabajo se

colocaron los respectivos materiales sintetizados.

Para el potencial catódico de -1, el mínimo valor de corriente fue para (PPY/PSS-DBS) con -2.1 mA y el mayor valor fue obtenido por (PPY) con una corriente de -0.5 mA. Para el potencial anódico de 1V, las corrientes máximas fueron obtenidas por (PPY/PSS), (PPY/DBS), (PPY/PSS-DBS) con un valor de 3.5 mA y el menor valor fue de 0.7 mA con (PPY). Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene (PPY/PSS-DBS) y la menor diferencia es para (PPY). En este caso (5 mV/s), se observa que la adición de polímeros/macro-ion influye en el incremento de los valores de conmutación anódicos y catódicos comparados con los respectivos valores del PPY. En forma complementaria, entre los valores de corriente catódica los polímeros/macro-ion relacionados a PPY/PSS-DBS presentan la mayor magnitud de corriente de conmutación catódica permitiéndole un mayor rango de activación.

Figura 23

Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 5 mV/s



A continuación, se presenta el análisis estadístico de la prueba ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 5 mV/s. Apéndice A [Libro1(PPY)5.xlsx], Apéndice B [Libro1(PPY-PSS)5.xlsx], Apéndice C [Libro1(PPY-DBS)5.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)5.xlsx], cada una con 81500 muestras. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene dio un valor de $p=0.0$. Como este valor es menor que 0.05 se utiliza el test de Welch para la respectiva corrección por homocedasticidad (Mertler et al., 2021). En el análisis de varianzas ANOVA se encuentra que el valor de $p < 0.05$ por lo tanto se puede decir que hay diferencias significativas entre los materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), (PPY/PSS-DBS). De esta manera, el valor reportado de ANOVA es $F(3, 326000)=3915.834, p < 0.05$ (Tabla 2).

Tabla 2

Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/

DBS), a la velocidad de barrido 5 mV/s.

ANOVA					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	51115,157	3	17038,386	3915,834	,000
Dentro de grupos	1418475,273	326000	4,351		
Total	1469590,431	326003			

Para identificar si existen diferencias significativas con $p < 0.05$ entre los diferentes materiales sintetizados se utiliza la prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell (Mertler et al., 2021). La prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell se utiliza en el análisis de varianza de una vía con más de dos grupos, donde se ha identificado que existen diferencias significativas entre sus medias y adicionalmente se quiere conocer, a través de comparaciones múltiples, si existen diferencias significativas entre los grupos que la conforman (Pérez, 2004). Para la velocidad de barrido de 5 mV/s se evidencia que hay cuatro grupos diferenciados, lo que indica que hay diferencias significativas entre cada uno de los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS) en cuanto a los datos tomados de la ciclo voltametría relacionados a la cinética de la reacción redox para una velocidad de barrido de 5 mV/s (Tabla 3).

Tabla 3

Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), a la velocidad de barrido 5 mV/s.

--

			Subconjunto para alfa = 0.05			
	Polímero	N	1	2	3	4
HSD	(PPY/PSS)	81501	-1,07277145			
Tukey ^a	(PPY/ DBS)	81501		-,95669205		
	(PPY/PSS-DBS)	81501			-,71005296	
	(PPY)	81501				-,05019372
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 10 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)

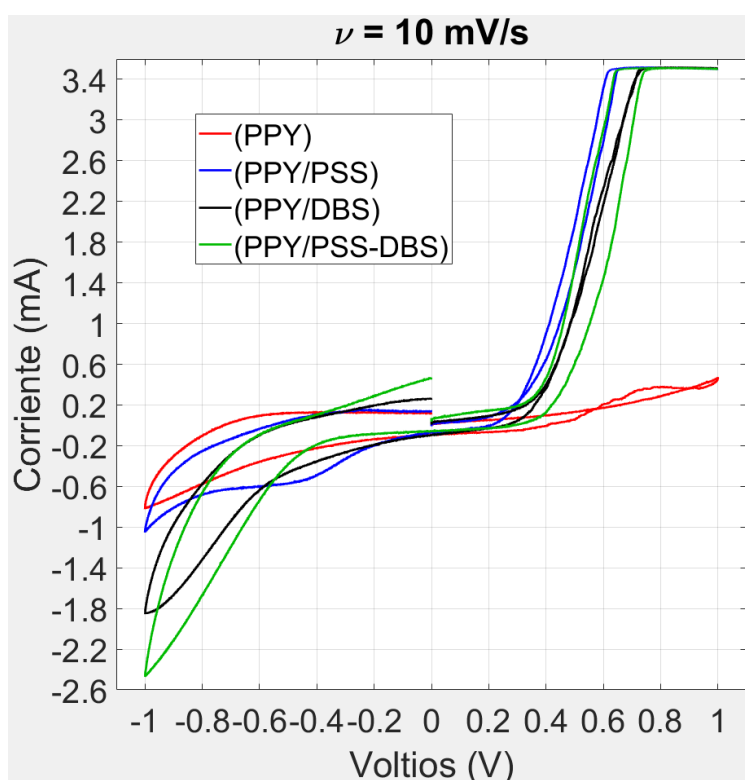
En la figura 24 se especifica la respuesta de los materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/ DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 10 mV/s. La información de la experimentación se obtuvo al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclo voltametría cíclica entre -1V a 1V y una velocidad de barrido de 10 mV/s. En el electrodo de trabajo se colocaron los respectivos materiales sintetizados.

Para el potencial catódico de -1, el mínimo valor de corriente fue para (PPY/PSS-DBS) con -2.4 mA y el mayor valor fue obtenido por (PPY) con una corriente de -0.8 mA. Para el potencial anódico de 1V, las corrientes máximas fueron obtenidas por (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS) con un valor de 3.5 mA y el menor valor fue de 0.5 mA con (PPY). Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene

(PPY/PSS-DBS) y la menor diferencia es para (PPY/PSS). En este caso (10 mV/s), se observa que la adición de polímeros/macro-ion influye en el incremento de los valores de conmutación anódicos y catódicos comparados con los respectivos valores del PPY. En forma complementaria, entre los valores de corriente de conmutación catódica los polímeros/macro-ion relacionados a PPY/PSS-DBS presentan la mayor magnitud permitiéndole un mayor rango de activación.

Figura 24

Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 10 mV/s



A continuación, se presenta el análisis estadístico de la prueba ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 10 mV/s. Apéndice A [Libro1(PPY)10.xlsx], Apéndice B [Libro1(PPY-PSS)10.xlsx], Apéndice C [Libro1(PPY-DBS)10.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)10.xlsx]; cada una con 41500 muestras. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene (Mertler et al., 2021) dio un valor

de $p=0.0$. Como este valor es menor que 0.05 se utiliza el test de Welch para la corrección por homocedasticidad. En el análisis de varianzas ANOVA se encuentra que el valor de $p<0.05$ por lo tanto se puede decir que hay diferencias significativas entre los materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS). De esta manera, el valor reportado de ANOVA es $F(3, 166000)=2438.596$, $p<0.05$ (Tabla 4).

Tabla 4

Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 10 mV/s.

ANOVA					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	36001,559	3	12000,519	2438,596	,000
Dentro de grupos	816898,986	166000	4,921		
Total	852900,544	166003			

Para identificar si existen diferencias significativas con $p<0.05$ entre los diferentes materiales sintetizados se utiliza la prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell. Para la velocidad de barrido de 10 mV/s se evidencia que hay cuatro grupos diferenciados, lo que indica que hay diferencias significativas entre cada uno de los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS) (Tabla 5).

Tabla 5

Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales

sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), a la velocidad de barrido 10 mV/s

			Subconjunto para alfa = 0.05			
	Polímero	N	1	2	3	4
HSD	(PPY/PSS)	41501	-1,23167175			
Tukey ^a	(PPY/ DBS)	41501		-,92745313		
	(PPY/PSS- DBS)	41501			-,86988832	
	(PPY)	41501				,01788475
Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000

Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 25 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)

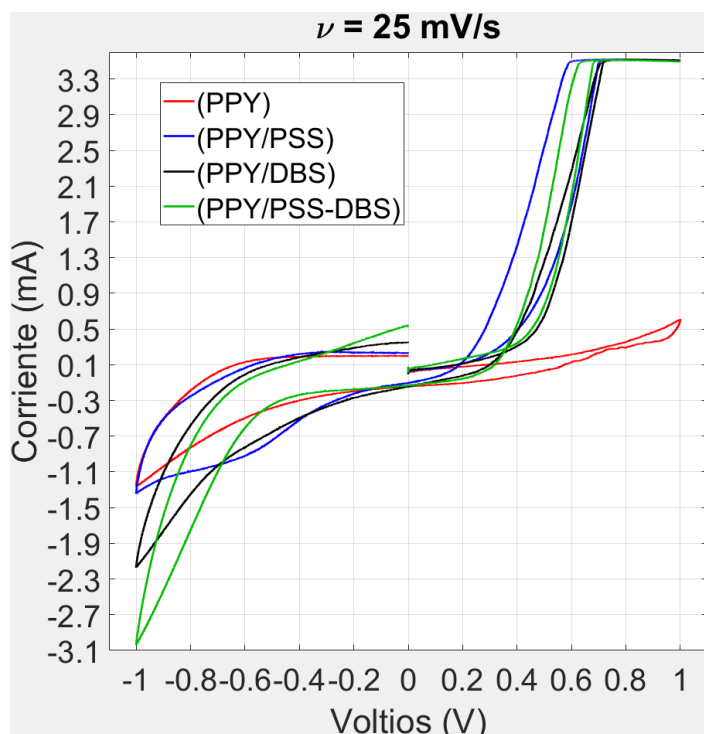
La figura 25 muestra el comportamiento de los materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/ DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 25 mV/s. La información se obtuvo al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclo voltametría cíclica entre -1V a 1V y una velocidad de barrido de 25 mV/s. En el electrodo de trabajo se colocaron los materiales poliméricos sintetizados.

Para el potencial catódico de -1, el mínimo valor de corriente fue para (PPY/PSS-DBS) con -3.1 mA y el mayor valor fue obtenido por (PPY) con una corriente de -1.3 mA. Para el potencial anódico de 1V, las corrientes máximas fueron obtenidas por (PPY/PSS), (PPY/ DBS),

(PPY/PSS-DBS) con un valor de 3.5 mA y el menor valor fue de 0.6 mA con (PPY). Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene (PPY/PSS-DBS) y la menor diferencia es para (PPY). En este caso (25 mV/s), se observa que la adición de polímeros/macro-ion influye en el incremento de los valores anódicos y catódicos de conmutación comparados con los respectivos valores del PPY. Igual que en los casos de 5 y 10 mV/s, entre los valores de corriente de conmutación catódica los polímeros/macro-ion relacionado a PPY/PSS-DBS presentan la mayor magnitud permitiéndole un mayor rango de activación.

Figura 25

Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 25 mV/s



A continuación, se presenta el análisis estadístico de la prueba ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 25

mV/s. Apéndice A [Libro1(PPY)25.xlsx], Apéndice B [Libro1(PPY-PSS)25.xlsx], Apéndice C [Libro1(PPY-DBS)25.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)25.xlsx]; cada una con 17500 muestras. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene dio un valor de $p=0.0$. Como este valor es menor que 0.05 se utiliza el test de Welch para la respectiva corrección por homocedasticidad. En el análisis de varianzas ANOVA se encuentra que el valor de $p<0.05$ por lo tanto se puede decir que hay diferencias significativas entre los materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS). De esta manera, el valor reportado de ANOVA es $F(3, 70000)=938.478$, $p<0.05$ (Tabla 6).

Tabla 6

Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 25 mV/s.

ANOVA					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	14156,802	3	4718,934	938,478	,000
Dentro de grupos	351979,966	70000	5,028		
Total	366136,768	70003			

Para identificar si existen diferencias significativas con $p<0.05$ entre los diferentes materiales sintetizados se utiliza la prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell. Para la velocidad de barrido de 25 mV/s se evidencia que hay tres grupos diferenciados, lo que indica que hay

diferencias significativas entre tres de los cuatro materiales sintetizados. Entre el (PPY/ DBS) y el (PPY/PSS-DBS) no existen diferencias significativas (Tabla 7).

Tabla 7

Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), a la velocidad de barrido 25 mV/s

		Subconjunto para alfa = 0.05			
	Polímero	N	1	2	3
HSD	(PPY/PSS)	17501	-1,11840963		
Tukey ^a	(PPY/PSS-DBS)	17501		-,84686446	
	(PPY/ DBS)	17501		-,82155483	
	(PPY)	17501			,07421681
	Sig.		1,000	,716	1,000

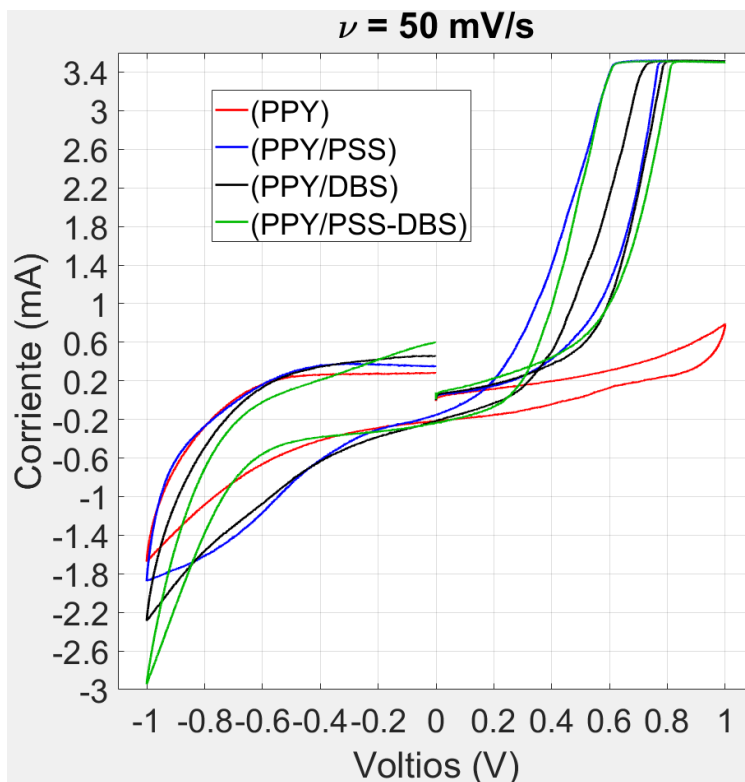
Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 50 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)

Como muestra la figura 26 para los materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/ DBS, PPY/PSS-DBS se detalla el comportamiento de los respectivos materiales para una velocidad de barrido de 50 mV/s. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potencióstato con una ciclovoltametría cíclica entre -1V a 1V y una velocidad de barrido de 50 mV/s. En el electrodo de trabajo se colocaron los materiales sintetizados.

Para el potencial catódico de -1, el mínimo valor de corriente fue para (PPY/PSS-DBS) con -3 mA y el mayor valor fue obtenido por (PPY) con una corriente de -1.6 mA. Para el potencial anódico de 1V, las corrientes máximas fueron obtenidas por (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS) con un valor de 3.5 mA y el menor valor fue de 0.8 mA con (PPY). Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene (PPY/PSS-DBS) y la menor diferencia es para (PPY). En este caso (50 mV/s), se observa que la adición de polímeros/macro-ion influye en el incremento de los valores anódicos y catódicos comparados con los respectivos valores del PPY. En forma complementaria, entre los valores de corriente de conmutación catódica los polímeros/macro-ion relacionado a PPY/PSS-DBS presentan la mayor magnitud. Para este caso, los valores de corriente de conmutación catódica van incrementándose en magnitud desde el PPY/PSS-DBS, luego PPY/PSS y finalmente PPY/PSS-DBS.

Figura 26

Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/ DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 50 mV/s



A continuación, se presenta el análisis estadístico de la prueba ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 50 mV/s. Apéndice A [Libro1(PPY)50.xlsx], Apéndice B [Libro1(PPY-PSS)50.xlsx], Apéndice C [Libro1(PPY-DBS)50.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)50.xlsx]; cada una con 9500 muestras. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene dio un valor de $p=0.0$. Como este valor es menor que 0.05 se utiliza el test de Welch para la respectiva corrección por homocedasticidad. En el análisis de varianzas ANOVA se encuentra que el valor de $p < 0.05$ por lo tanto se puede decir que hay diferencias significativas entre los materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), (PPY/PSS-DBS). De esta manera, el valor reportado de ANOVA es $F(3, 38000)=426.290$, $p < 0.05$ (Tabla 8).

Tabla 8

Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 50 mV/s.

ANOVA					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	5774,671	3	1924,890	426,290	,000
Dentro de grupos	171586,908	38000	4,515		
Total	177361,579	38003			

Para identificar si existen diferencias significativas con $p < 0.05$ entre los diferentes materiales sintetizados se utiliza la prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell. Para la velocidad de barrido de 50 mV/s se evidencia que hay cuatro grupos diferenciados, lo que indica que hay diferencias significativas entre cada uno de los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS) (Tabla 9).

Tabla 9

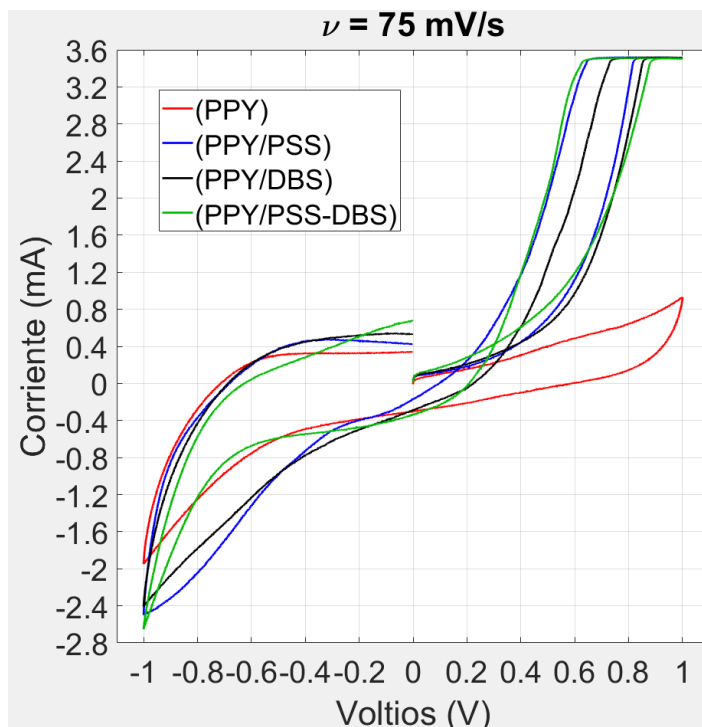
Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), a la velocidad de barrido 50 mV/s

Polímero	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
(PPY/PSS)	9501	-,88833445			

magnitud.

Figura 27

Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/ DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 75 mV/s



A continuación, se presenta el análisis estadístico de la prueba ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), a la velocidad de barrido 75 mV/s. Apéndice A [Libro1(PPY)75.xlsx], Apéndice B [Libro1(PPY-PSS)75.xlsx], Apéndice C [Libro1(PPY-DBS)75.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)75.xlsx]; cada una con 6833 muestras. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene dio un valor de $p=0.0$. Como este valor es menor que 0.05 se utiliza el test de Welch para la respectiva corrección por homocedasticidad. En el análisis de varianzas ANOVA se encuentra que el valor de $p<0.05$ por lo tanto se puede decir que hay diferencias significativas entre los materiales sintetizados (PPY),

(PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS). De esta manera, el valor reportado de ANOVA es $F(3, 27332)=260.429$, $p<0.05$ (Tabla 10).

Tabla 10

Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 75 mV/s.

ANOVA					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	3296,650	3	1098,883	260,429	,000
Dentro de grupos	115327,705	27332	4,220		
Total	118624,355	27335			

Para identificar si existen diferencias significativas con $p<0.05$ entre los diferentes materiales sintetizados se utiliza la prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell. Para la velocidad de barrido de 75 mV/s se evidencia que hay tres grupos diferenciados, lo que indica que hay diferencias significativas entre tres de los cuatro materiales sintetizados. Entre el (PPY/PSS) y el (PPY/PSS-DBS) no existen diferencias significativas (Tabla 11).

Tabla 11 *Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 75 mV/s.*

--

			Subconjunto para alfa = 0.05		
	Polímero	N	1	2	3
HSD Tukey ^a	(PPY/PSS-DBS)	6834	-,74048400		
	(PPY/PSS)	6834	-,70507663		
	(PPY/ DBS)	6834		-,57394708	
	(PPY)	6834			,11591900
	Sig.		,745	1,000	1,000

Análisis estadístico de la respuesta por medio de voltametría cíclica a la velocidad de barrido 100 mV/s al comparar los siguientes materiales sintetizados: (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS)

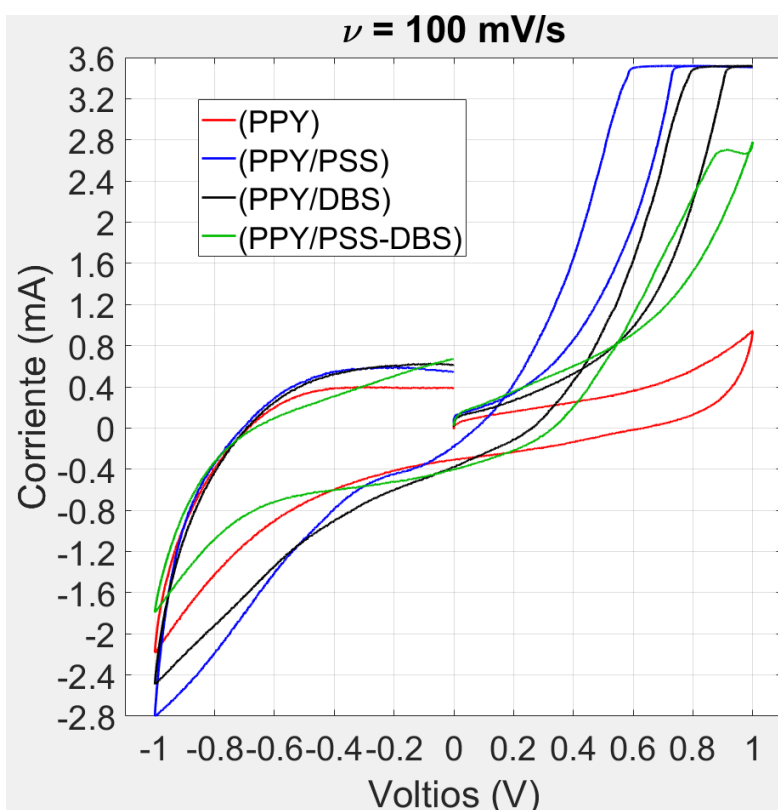
Para los materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/ DBS, PPY/PSS-DBS, en la figura 28, se muestra el comportamiento de los materiales sintetizados a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclovoltametría cíclica entre -1V a 1V y una velocidad de barrido de 100 mV/s. En el electrodo de trabajo se colocaron los respectivos materiales sintetizados.

Para el potencial catódico de -1, el mínimo valor de corriente fue para (PPY/PSS) con -2.8 mA y el mayor valor fue obtenido por (PPY/PSS-DBS) con una corriente de -1.8 mA. Para el potencial anódico de 1V, las corrientes máximas fueron obtenidas por (PPY/PSS), (PPY/ DBS) con un valor de 3.5 mA y el menor valor fue de 0.9 mA con (PPY). Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene (PPY/PSS-DBS) y la menor

diferencia es para (PPY). En este caso (100 mV/s), se observa que la adición de polímeros/macro-ion influye en el incremento de los valores de corriente de conmutación anódicos, pero los valores de corriente de conmutación catódicos tienen poca diferencia en magnitud. En este caso, el mayor de corriente de conmutación catódica la tiene el material PPY/PSS.

Figura 28

Curvas ciclovoltametrías materiales sintetizados PPY, PPY/PSS, PPY/DBS, PPY/PSS-DBS a una velocidad de barrido de 100 mV/s



A continuación, se presenta el análisis estadístico de la prueba ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 100 mV/s. Apéndice A [Libro1(PPY)100.xlsx], Apéndice B [Libro1(PPY-PSS)100.xlsx], Apéndice

C [Libro1(PPY-DBS)100.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)100.xlsx]; cada una con 5500 muestras. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene dio un valor de $p=0.0$. Como este valor es menor que 0.05 se utiliza el test de Welch para la respectiva corrección por homocedasticidad. En el análisis de varianzas ANOVA se encuentra que el valor de $p<0.05$ por lo tanto se puede decir que hay diferencias significativas entre los materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/ DBS), (PPY/PSS-DBS). De esta manera, el valor reportado de ANOVA es $F(3, 27332)=260.429, p<0.05$ (Tabla 12).

Tabla 12

Tabla ANOVA de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 100 mV/s.

ANOVA					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	2876,274	3	958,758	277,726	,000
Dentro de grupos	75947,672	22000	3,452		
Total	78823,946	22003			

Para identificar si existen diferencias significativas con $p<0.05$ entre los diferentes materiales sintetizados se utiliza la prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell. Para la velocidad de barrido de 100 mV/s se evidencia que hay tres grupos diferenciados, lo que indica que hay diferencias significativas entre tres de los cuatro materiales sintetizados. Entre el (PPY/ DBS) y

el (PPY/PSS-DBS) no existen diferencias significativas (Tabla 13).

Tabla 13 Tabla prueba post-hoc de Tukey y Games-Howell de un factor para los cuatro materiales sintetizados (PPY), (PPY/PSS), (PPY/DBS), a la velocidad de barrido 100 mV/s.

			Subconjunto para alfa = 0.05		
	Polímero	N	1	2	3
HSD	(PPY/PSS)	5501	-,84395608		
Tukey ^a	(PPY/DBS)	5501		-,43870967	
	(PPY/PSS-DBS)	5501		-,34977475	
	(PPY)	5501			,17147016
	Sig.		1,000	,058	1,000

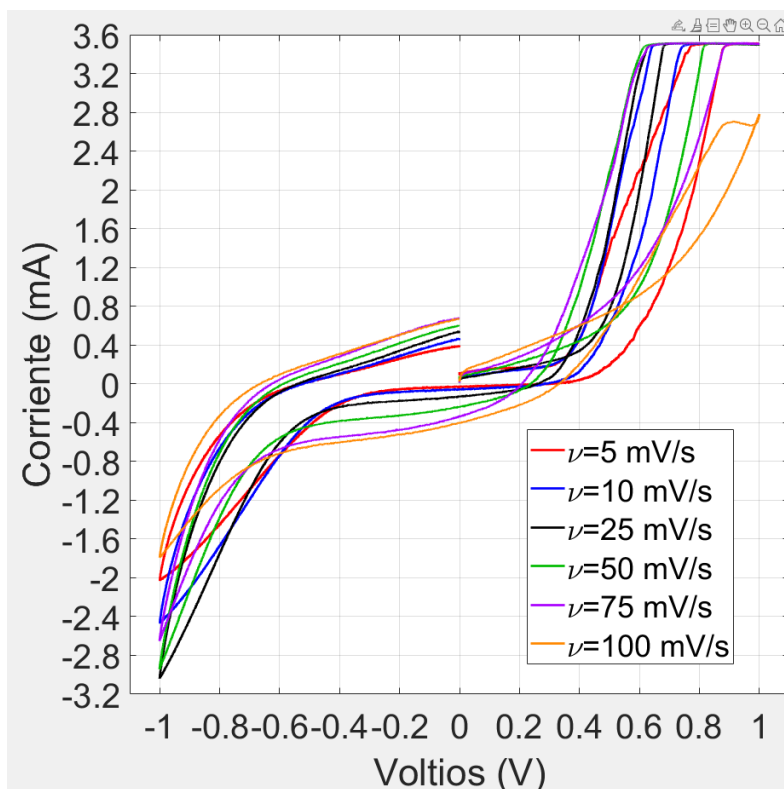
Caracterización del nuevo material sintetizado polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido

En la figura 29 se muestra el comportamiento del material sintetizado (PPY/PSS-DBS) a diferentes velocidades de barrido. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclo voltametría cíclica entre -1V a 1V. En el electrodo de trabajo se colocó el material (PPY/PSS-DBS). Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)5.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)10.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)25.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)50.xlsx], Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)75.xlsx],

Apéndice D [Libro1(PPY-PSS-DBS)100.xlsx]; cada una respectivamente con 81500, 41500, 17500, 9500, 6833, 5500 muestras.

Figura 29

Curvas ciclovoltamétricas (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido



Para el potencial catódico de -1, los valores de corriente fueron de mayor a menor: -1.8 mA ($v = 100$ mV/s), -2 mA ($v = 5$ mV/s), -2.4 mA ($v = 10$ mV/s), -2.6 mA ($v = 75$ mV/s), -2.9 mA ($v = 50$ mV/s), -3 mA ($v = 25$ mV/s). Para el potencial anódico de 1 V la velocidad de barrido ($v = 100$ mV/s) presenta una respuesta en corriente de 2.8 mA, para las otras velocidades de barrido el valor de corriente es de 3.5 mA. Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene cuando la velocidad de barrido es $v = 100$ mV/s y la menor diferencia es para $v = 5$ mV/s. Así, para el material (PPY/PSS-DBS) el mayor valor en magnitud

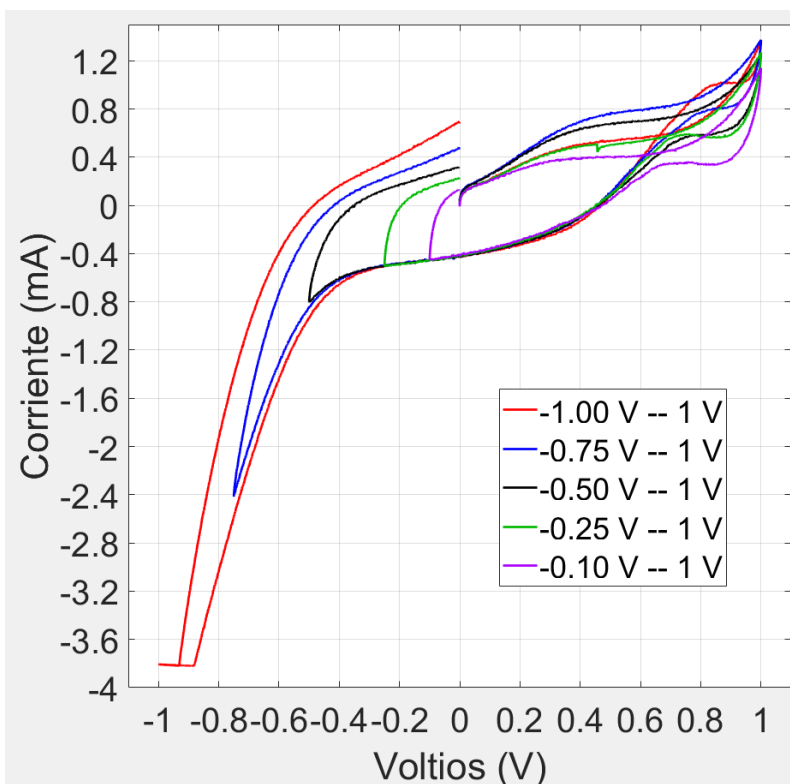
de corriente de conmutación catódica se presenta a 25 mV/s y con velocidades de barrido mayores o menores tiende a disminuir este valor de corriente.

Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación del límite catódico de potencial

En la figura 30 se muestra el comportamiento del material sintetizado (PPY/PSS-DBS) a diferentes límites catódicos de potencial. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclovoltametría cíclica variando el límite catódico y dejando en 1V el límite anódico de potencial. En el electrodo de trabajo se colocó el material (PPY/PSS-DBS). Apéndice TA1 [Libro1D100A1.xlsx] para -1V a 1V, Apéndice TA1 [Libro1D100A2.xlsx] para -0.75V a 1V, Apéndice TA1 [Libro1D100A3.xlsx] para -0.5V a 1V, Apéndice TA1 [Libro1D100A4.xlsx] para -0.25V a 1V, Apéndice TA1 [Libro1D100A4.xlsx] para -0.1V a 1V; cada una con respectivamente 5500, 5000, 4500, 4000, 3700 muestras.

Figura 30

Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación del límite catódico de potencial



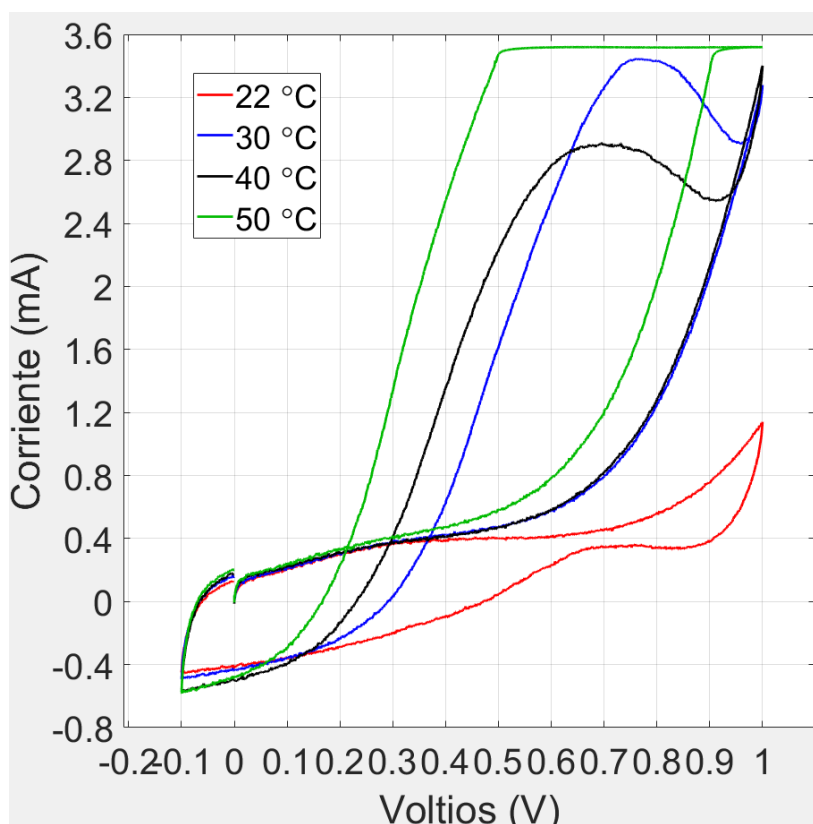
Al variar el límite catódico de potencial (LCP), los valores de corriente fueron los siguientes: -3.8 mA (LCP =1V), -2.4 mA (LCP =-0.75 V), -0.8 mA (LCP =-0.50 V), -0.5 mA (LCP =-0.25 V), -0.4 mA (LCP =-0.1V). Para el potencial anódico de 1 V los valores de corriente oscilan entre 0.9mA y 1.4mA relacionados a los diferentes límites catódicos de potencial. Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la mayor diferencia en corriente la tiene el límite catódico de potencial de -1V y la menor diferencia de corriente la tiene el límite catódico de potencial de -0.1V. Así, para el material (PPY/PSS-DBS) el mayor valor en magnitud de corriente de conmutación catódica se presenta para velocidades de barrido entre -1 a 1 V.

Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de temperatura

En la figura 31 se muestra el comportamiento del material sintetizado (PPY/PSS-DBS) a diferentes temperaturas. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con una solución de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclovoltametría cíclica entre -0.1 V y 1 V, para diferentes temperaturas. En el electrodo de trabajo se colocó el material (PPY/PSS-DBS). Apéndice TA2 [Libro1D100A5X1.xlsx] para 22°C, Apéndice TA2 [Libro1D100A5X2.xlsx] para 30°C, Apéndice TA2 [Libro1D100A5X3.xlsx] para 40°C, Apéndice TA2 [Libro1D100A5X4.xlsx] para 50°C; cada una con 3700 muestras.

Figura 31

Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de temperatura



Al variar la temperatura (T) del electrolito la respuesta del (PY/PSS-DBS) fue la

siguiente. Para el potencial catódico de -0.1 V los valores de corriente estuvieron entre -0.4 mA a -0.6 mA. Para el potencial anódico de 1 V los valores de corriente de mayor a menor fueron los siguientes: 3.5 mA (T =50 °C), 3.4 mA (T =40 °C), 3.3 mA (T =30 °C), 1.1 mA (T =22 °C). Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la diferencia en corriente tiende a el valor de 0 mA, con una leve diferencia para T =50 °C. Así, para el material (PPY/PSS-DBS) las curvas ciclovolta métricas, de respuesta en corriente, se ven afectadas por la temperatura de la reacción, lo cual no está modelado en la ecuación de Randles-Sevcik. De esta manera, una posible aplicación de estas curvas de respuesta es como sensor de temperatura.

Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de concentración del electrolito

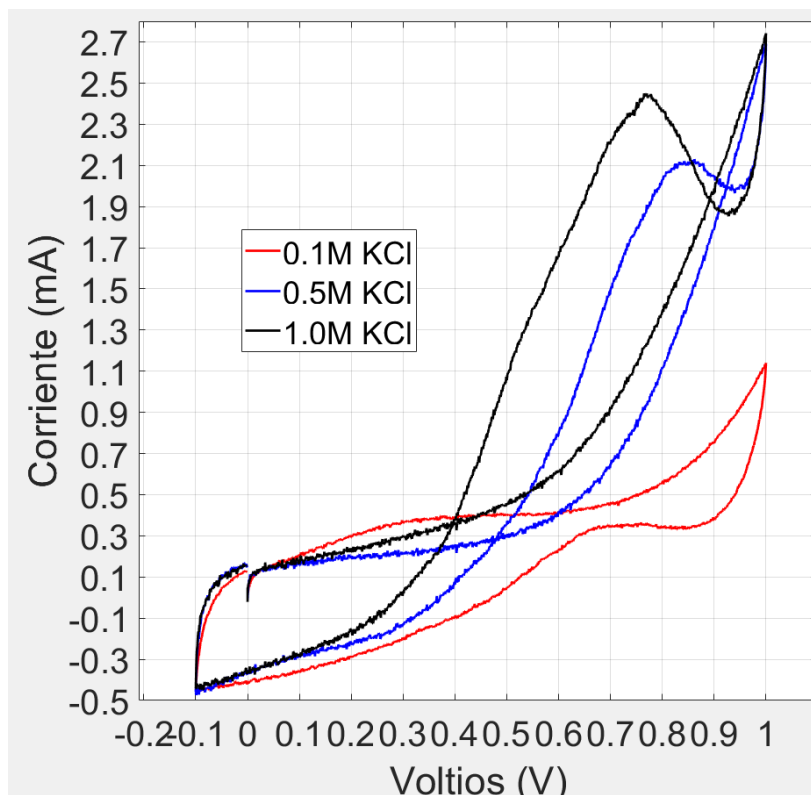
En la figura 32 se muestra el comportamiento del material sintetizado (PPY/PSS-DBS) a diferentes concentraciones del electrolito KCl. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada con diferentes concentraciones de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclovolta métrica cíclica entre -0.1 V y 1 V. En el electrodo de trabajo se colocó el material (PPY/PSS-DBS). Apéndice TA3

[Libro1D100A5XX1.xlsx] para 0.1M, Apéndice TA3 [Libro1D100A5XX2.xlsx] para 0.5M,

Apéndice TA3 [Libro1D100A5XX3.xlsx] para 1M; cada una con 3700 muestras.

Figura 32

Curvas ciclovolta métricas (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica con variación de concentración del electrolito



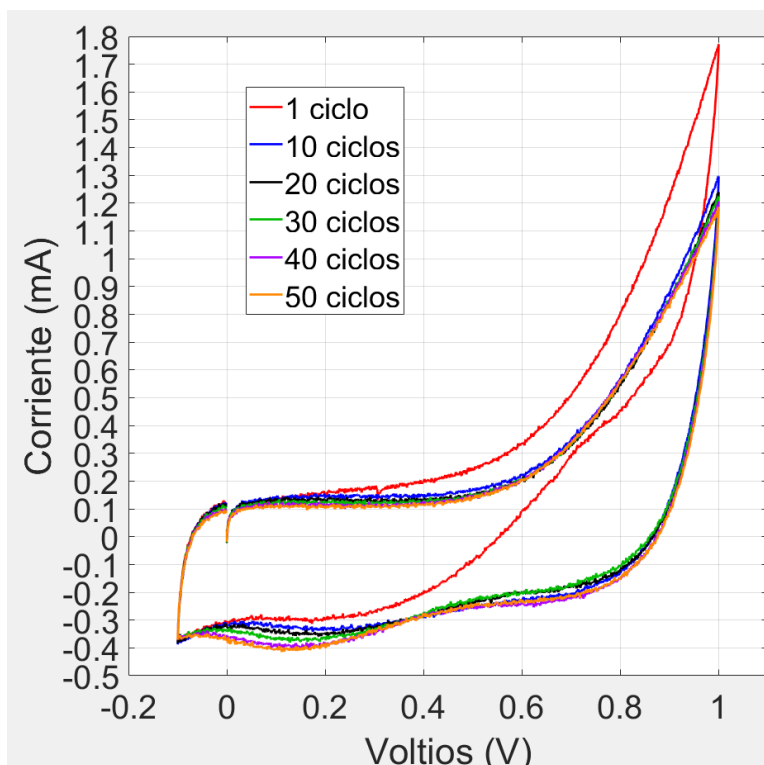
Al variar la concentración (M) del electrolito la respuesta del (PY/PSS-DBS) fue la siguiente. Para el potencial catódico de -0.1 los valores de corriente tienden a mantenerse en -0.5 mA. Para el potencial anódico de 1 V los valores de corriente tienden a estar en 2.7 mA para las concentraciones de 0.5 M y 1 M. En el caso de 0.1 M la corriente de respuesta es 1.1 mA. Para el valor de 0V después de 1 ciclo se encuentra que la diferencia en corriente tiende a el valor de 0 mA, con una leve diferencia para la concentración de 1 M. Así, para el material (PPY/PSS-DBS) las curvas ciclovolamétricas, de respuesta en corriente, se ven afectadas por la concentración del electrolito. De esta manera, una posible aplicación de estas curvas de respuesta es como sensor de concentración de un electrolito.

Caracterización del (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a respuesta al número de ciclos

En la figura 33 se muestra el comportamiento del material sintetizado (PPY/PSS-DBS) a diferente número de ciclos. Estos datos se obtuvieron al colocar en un vaso de precipitado de 150 mL, 125 mL de agua desionizada a una concentración de 0.1M de KCl. Esta solución fue conectada al potenciostato con una ciclovoltametría cíclica entre -0.1 V y 1 V. En el electrodo de trabajo se colocó el material (PPY/PSS-DBS). Apéndice TA4 [Libro1D100A5XY1.xlsx] para 1 ciclo, Apéndice TA4 [Libro1D100A5XY2.xlsx] para 10 ciclos, Apéndice TA4 [Libro1D100A5XY3.xlsx] para 20 ciclos, Apéndice TA4 [Libro1D100A5XY4.xlsx] para 30 ciclos, Apéndice TA4 [Libro1D100A5XY5.xlsx] para 40 ciclos, Apéndice TA4 [Libro1D100A5XY6.xlsx] para 50 ciclos; cada una con 3700 muestras.

Figura 33

Curvas ciclovoltametrías (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a respuesta al número de ciclos



Al variar el número de ciclos la respuesta del (PY/PSS-DBS) fue la siguiente. Para el

potencial catódico de -0.1 V los valores de corriente tienden a mantenerse en -0.5 mA. Para el potencial anódico de 1 V el valor más alto de corriente se obtiene con 1 ciclo y un valor de 1.75 mA. A medida que el número de ciclos aumenta se observa una disminución en la corriente de límite anódico que varía entre 1.3 a 1.2 mA. Para el valor de 0 V después de 1 ciclo se encuentra que la diferencia en corriente tiende a el valor de 0 mA y se aprecia una diferencia de 0.1 mA para 50 ciclos. De las respuestas presentadas se puede analizar que entre 10 y 50 ciclos no se observa diferencias en las curvas de respuesta, presentando unas reacciones cinéticas estables a este número de ciclos.

Conclusiones

Para este trabajo de grado se desarrolló un potenciostato para voltametría cíclica que consta de las siguientes partes: una fuente dual con voltaje regulado, una celda electrolítica, un generador de señales, un comparador, un adaptador de impedancias para el contraelectrodo (CE), un adaptador de impedancias para el electrodo de referencia (RE), un convertor de corriente en voltaje, y un sistema de adquisición de datos (ver Figura 9). El potenciostato desarrollado genera ondas triangulares el cual fue implementado en un PC intel core I7 con el software Python 3 utilizando una frecuencia de muestreo de 100 Hz. Como interface de salida utiliza una tarjeta de adquisición myDAQ con salidas y entradas análogas. Las señales generadas pueden estar en el rango entre -2 V a 2 V con velocidades de barrido (v) de: $v = 5$ mV/s, $v = 10$ mV/s, $v = 25$ mV/s, $v = 50$ mV/s, $v = 75$ mV/s, y $v = 100$ mV/s (ver Figuras 10 y 11).

En el presente trabajo de grado, se sintetizó por medio de voltametría cíclica a potencial constante los siguientes materiales en forma de películas: polipirrol (PPY), espesor 0.02 mm=20 μ m (ver Figuras 14 y 16); polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS), espesor 0.04 mm=40 μ m (ver Figuras 17 y 18); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/DBS), espesor 0.41 mm=410 μ m (ver Figuras 19 y 20); y polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS), espesor 0.12 mm=120 μ m (ver Figuras 21 y 22), logrando así, la síntesis y caracterización de un nuevo material (PPY/PSS-DBS), con potencial aplicación en músculos artificiales para el área de medicina y robótica, entre otras.

Se comparó la respuesta de los materiales sintetizados: polipirrol (PPY); polipirrol

dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PPY/PSS); polipirrol dopado con ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/ DBS); y polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS), por medio de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido) para identificar las respectivas cinéticas de la reacción redox (Ver Figuras 23, 24, 25, 26, 27, 28 y Tablas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13).

Finalmente, se caracterizó el nuevo material sintetizado polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio y ácido dodecil benceno sulfónico (PPY/PSS-DBS) por medio de voltametría cíclica a: diferentes velocidades de barrido (ver Figura 29), variación del límite catódico de potencial (ver Figura 30), variación de temperatura (ver Figura 31), variación de concentración del electrolito (ver Figura 32), y respuesta al número de ciclos (ver Figura 33).

Recomendaciones

Con el polímero conductor desarrollado (PPY/PSS-DBS), se sugiere buscar variables físicas y químicas para aplicarlo como sensor.

Se sugiere para un siguiente trabajo de grado medir la conductividad de los materiales sintetizados.

Desarrollar trabajos de investigación para aplicar el polímero conductor obtenido (PPY/PSS-DBS) como músculo artificial en configuraciones bicapa y tricapa para aplicaciones en el campo de la robótica.

Dado que el medio en el que se desarrolló el polímero conductor (PPY/PSS-DBS) fue en solución líquida, un proyecto futuro podría modificar el proceso de oxidación-reducción para aplicarlo en un medio sólido.

Desarrollar trabajos de investigación para aplicar el polímero conductor (PPY/PSS-DBS) en interfaces con neuronas biológicas.

Bibliografía

- Aydemir, N., Kilmartin, P. A., Travas-Sejdic, J., Keskkula, A., Peikolainen, A. L., Parcell, J., ... & Kiefer, R. (2015). Electrolyte and solvent effects in PPy/DBS linear actuators. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 24-32.
- Bar-Cohen, Y. (Ed.). (2004). *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges* (Vol. 136). SPIE press.
- Bermúdez Rojas, M. C. (2016). *Síntesis y caracterización de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio*. Tesis Universidad Distrital.
- Braun, D., Cherdron, H., & Ritter, H. (2001). *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments* (pp. 105-110). Heidelberg, Germany: Springer.
- Chandrasekhar, P. (2013). *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. Springer Science & Business Media.
- Compton, R. G., Kätelhön, E., Ward, K. R., & Laborda, E. (2014). *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes*.
- Deshmukh, K., Ahamed, M. B., Deshmukh, R. R., Pasha, S. K., Bhagat, P. R., & Chidambaram, K. (2017). *Biopolymer composites with high dielectric performance: interface engineering*. In *Biopolymer composites in electronics* (pp. 27-128). Elsevier.
- Diaz, A. F., Rubinson, J. F., & Mark, H. B. (1988). *Electrochemistry and electrode applications of electroactive/conductive polymers*. In *Electronic Applications* (pp. 113-139). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2), 197-206.

- Fujimori, K. (1959). The infrared spectra of Alkane-1-sulfonates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32(8), 850-852.
- Gómez-Romero, P., & Lira-Cantú, M. (1997). Hybrid organic-inorganic electrodes: The molecular material formed between polypyrrole and the phosphomolybdate anion. *Advanced Materials*, 9(2), 144-147.
- Jiménez, Y., & López, M. (2011). Aplicabilidad de la técnica de espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano para determinar dodecibenceno sulfonato de sodio en limpiadores líquidos. *Avances en Química*, 6(2), 38-46.
- Karpagam, S. & Upadhyay, A. (2019). Movement of new direction from conjugated polymer to semiconductor composite polymer nanofiber. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(3), 351-375.
- Liu, S., Pan, T. J., Wang, R. F., Yue, Y., & Shen, J. (2019). Anti-corrosion and conductivity of the electrodeposited graphene/polypyrrole composite coating for metallic bipolar plates. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105237.
- Lota, K., Acznik, I., Sierczynska, A., & Lota, G. (2020). Enhancing the performance of polypyrrole composites as electrode materials for supercapacitors by carbon nanotubes additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(28), 48867.
- Malinauskas, A. (2004). Self-doped polyanilines. *Journal of Power Sources*, 126(1-2), 214-220.
- Martínez Gil, J. G. (2009). Oxidación de polipirrol: influencia del espesor en la energía de activación.
- Mertler, C. A., Vannatta, R. A., & LaVenía, K. N. (2021). *Advanced and multivariate statistical methods: Practical application and interpretation*. Routledge.

- Nair, S. S., Mishra, S. K., & Kumar, D. (2019). Recent progress in conductive polymeric materials for biomedical applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(12), 2932-2953.
- Navale, S. T., Mane, A. T., Ghanwat, A. A., Mulik, A. R., & Patil, V. B. (2014). Camphor sulfonic acid (CSA) doped polypyrrole (PPy) films: measurement of microstructural and optoelectronic properties. *Measurement*, 50, 363-369.
- Nazzal, A. I., & Street, G. B. (1985). Pyrrole–styrene graft copolymers. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (6), 375-376.
- Otero, T. F. (2003). Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 4(4), 1-32.
- Otero, T. F. (2013). Biomimetic conducting polymers: synthesis, materials, properties, functions, and devices. *Polymer Reviews*, 53(3), 311-351.
- Pang, A. L., Arsad, A., & Ahmadipour, M. (2021). Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(4), 1428-1454.
- Pérez López, C. (2004). Técnicas de análisis multivariante de datos. Aplicaciones con SPSS, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, 121-154.
- Perry, J. C., Rosen, J., & Burns, S. (2007). Upper-limb powered exoskeleton design. *IEEE/ASME transactions on mechatronics*, 12(4), 408-417.
- Quiored. (2002). Recursos educativos de química orgánica. Tablas de espectroscopía. https://www.ugr.es/~quiored/lab/tablas_espec/ir.htm
- Ryan, E. M., & Breslin, C. B. (2018). Formation of polypyrrole with dexamethasone as a dopant: Its cation and anion exchange properties. *Journal of Electroanalytical*

Chemistry, 824, 188-194.

Siciliano, B., Khatib, O., & Kröger, T. (Eds.). (2008). Springer handbook of robotics (Vol. 200). Berlin: Springer.

Somanathan, N., & Radhakrishnan, S. (2005). Optical properties of functionalized polythiophenes. *International Journal of Modern Physics B*, 19(32), 4645-4676.

Street, G. B., Gill, W. D., Geiss, R. H., Greene, R. L., & Mayerle, J. J. (1977). Modification of the electronic properties of (SN)_x by halogens; properties of (SNBr_{0.4})_x.

Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (12), 407a-

407a. Andreoli, E., Liao, K. S., Haldar, A., Alley, N. J., & Curran, S. A. (2013). PPy: PSS as alternative to PEDOT: PSS in organic photovoltaics. *Synthetic Metals*, 185, 71-78.

Valero, L. L. V. (2016). Caracterización de músculos artificiales con capacidades sensores/actuadores e intercambio mayoritario de cationes (Doctoral disertación, Universidad Politécnica de Cartagena (España)).

Valle de la Cortina, M. A. D., Gacitúa, M. A., Canales, L. I., & Díaz Alzamora, F. R. (2009). Oligomer chain length effect on the nucleation and growth mechanisms (NGM) of polythiophene.