



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Aplicaciones analíticas de la balanza de cristal de cuarzo : microgravimetría y microrreología

Etchenique, Roberto

1998

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

APLICACIONES ANALITICAS DE LA
BALANZA DE CRISTAL DE CUARZO:
MICROGRAVIMETRIA Y MICRORREOLOGIA.

ROBERTO ETCHENIQUE

Director: ERNESTO J. CALVO

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA

1998

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Nº 2999

fy gr

Como un soplo, como una lluvia,
como un rayo de luna.
Oxigenarás mi vida hasta estallar
y Es que siempre estarás,
siempre estarás,
en mi.

Al Zezito ...

agradecimientos:

- a Ernesto, por cada experimento en los que no creí, por cada griterío en los pasillos, por cada vez que se jugó, por todo su optimismo inconcebible.
- a Fernando, con quién más discutí de ciencia en este último tiempo, y de qué hacer, y de cómo, y por compartir mi pesimismo absurdo.
- a Marcec, por cada argentinada en alemania, por lo que aprendí con él como docente y compañero, por ser un ídolo y un ejemplo.
- a los chicos de impa, que me acompañaron todos estos años, que me dieron fuerza y razones para seguir peleándola.
- a Ari, Leo y Ale, con quienes compartí discusiones, charlas, cafés, congresos, y esas cosas que comparten los amigos, y por las referencias.
- a Vale, a Hugo, a Gabriel, a Darío, a Lili, a Ojitos, a Alew, a Pablo, a Ceci², a Marcia, a Pau, a Galo, a Matías, a Silvana, por todos los momentos lindos en el Departamento.
- al Vasco, por nuestras charlas y discusiones sobre una facultad mejor, por las chicanas y por los renunciamientos, y por no cobrarme arancel.
- a los chicos de unidad, creyendo que pueden hacer cosas grandes por la facultad, y quién sabe más todavía
- a Phil, a Stephen Martin y a John Owen, por las discusiones sobre la balanza y sobre otras cosas.
- a Sebas, a Vale, a Ale Nadra, a Dieguito, a Maich, por los esfuerzos para hacer algo bueno, por las alegrías y por las tristezas, hasta la victoria siempre.
- A Meli, a Nara y a Ceci, por las cartas, por acompañarme cuando estaba solo y cuando estaba lejos.
- A la universidad pública, gratuita, cogobernada y de excelencia, sin cuya existencia nada de esto hubiera sido posible.
- A Pablo, a Alberto, a Archie, a Ernesto de nuevo, a Juan Pablo, a FP, al vasco otra vez, a Lino, a Jorge², a Willy, a Rodolfo, Mauro, Laura, Guchi, a Dieguito, Ale y Sebas, Hugo again, y a todos los que se juegan por esa universidad difícil pero necesaria (aunque no suficiente) ...

A todos ustedes les debo parte de esta tesis, de lo que viví y de lo que soy. Gracias.

*Aplicaciones analíticas de la balanza de cristal de cuarzo:
Microgravimetría y microrreología.*

Capítulo 1 - Introducción

- 1.1 *Historia de la microbalanza de cristal de cuarzo*
- 1.2 *Descripción eléctrica equivalente de la MCQ*

Capítulo 2 - Resultados Teóricos

- 2.1 *Una capa no piezoeléctrica*
 - 2.1.1 *Capa rígida de espesor finito*
 - 2.1.2 *Líquido newtoniano semi-infinito*
 - 2.1.3 *Material viscoelástico semi-infinito*
 - 2.1.4 *Líquido newtoniano finito*
 - 2.1.5 *Material viscoelástico finito*
- 2.2 *Dos capas no piezoeléctricas*
 - 2.2.1 *Capa rígida de espesor finito + líquido newtoniano infinito*
 - 2.2.2 *Dos capas viscoelásticas en general*

Capítulo 3 - Experimental

- 3.1 *Métodos de medición con QCM*
 - 3.1.1 *Método de la función de transferencia*
 - 3.1.2 *Ajuste de los parámetros equivalentes*
 - 3.1.3 *Conexión del equipo electroquímico*
 - 3.1.4 *Tratamiento de los datos obtenidos*
 - 3.1.5 *Comparación y calibración del método*
- 3.2 *Materiales y métodos*

Capítulo 4 - Resultados experimentales

- 4.1 *Validación del método de medida*
 - 4.1.1 *Capas rígidas*
 - 4.1.2 *Líquidos newtonianos semi-infinitos*
 - 4.1.3 *Líquido newtoniano de espesor finito*
 - 4.1.4 *Deposición de plata desde solución acuosa*

4.2 *Resultados de sistemas estudiados con MCQ*

- 4.2.1 Soluciones de clorhidrato de poli(alilamina)
- 4.2.2 Gelificación de hidrogeles rédox
- 4.2.3 Efecto de la humedad en hidrogeles
- 4.2.4 Electroquímica y reología de hidrogeles rédox
 - 4.2.4.1 Geles de PAA-Ferroceno-GOx
 - 4.2.4.2 Geles de PAA-Osmio-GOx
 - 4.2.4.3 Geles de poli(vinilferroceno)
- 4.2.5 Electroquímica y reología de polímeros conductores
 - 4.2.5.1 Películas de PA-PSS-DAB
 - 4.2.5.2 Películas de PA-PSS

Capítulo 5 - Discusión

- 5.1 *La MCQ y el método de oscilación*
- 5.2 *La MCQ y la medición de impedancia del cristal de cuarzo*
- 5.3 *Limitaciones del método*
- 5.4 *Velocidad de medición, resolución y error de medición*
- 5.5 *Limitaciones del método: la medición de dos observables*
- 5.6 *Caracterización de sistemas con la MCQ*

Conclusiones

Apéndice

Resumen:

Se estudiaron las propiedades de la balanza de cristal de cuarzo en relación a la determinación de masa y propiedades viscoelásticas de líquidos y películas en contacto con una de las caras de cristal. Se estudió la impedancia electroacústica en la cercanía de la resonancia del cristal.

Para ello se desarrolló un método rápido de medición de la función transferencia electroacústica y determinar los parámetros del circuito eléctrico equivalente: X_L y R . Se introdujeron gráficos polares R vs. X_L para interpretar la impedancia electroacústica de líquidos o películas no piezoeléctricas en contacto con el cristal.

Se validó experimentalmente el modelo de Steven Martin en base al circuito eléctrico equivalente BVD y se demostró la naturaleza vectorial de la dependencia de los parámetros R y X_L con las propiedades reológicas del material. Ello permitió establecer criterios de error en la determinación microgravimétrica y reológica.

Se aplicó el desarrollo experimental y la metodología de análisis a diversos experimentos electroquímicos donde se obtuvieron por primera vez simultáneamente los parámetros X_L y R en transitorios potencioestáticos y voltametría de barrido lineal. En soluciones de polielectrolitos y en geles redox de los mismos se demostró la naturaleza electrostática de la viscoelasticidad.

Summary:

The properties of the quartz crystal microbalance have been studied in connection with mass and viscoelastic properties in liquids and films in contact with one of the crystal faces. The electroacoustic impedance was studied in the vicinity of crystal resonance.

For this purpose a fast measurement method of electroacoustic transfer function was developed and the equivalent circuit parameters X_L and R were determined. Polar R vs. X_L plots were introduced to interpret the electroacoustic impedance of liquids and non piezoelectric films in contact with the crystal.

The model of Steven Martin based on the lumped BVD electrical equivalent circuit has been experimentally validated and the vectorial nature of R and X_L dependence on the rheological properties demonstrated. This allowed to establish error criteria for microgravimetry and rheology determinations.

The experimental development and analysis has been applied to several electrochemical experiments. The parameters X_L and R have been obtained simultaneous to potentiostatic transients and linear sweep voltametry. In polyelectrolyte solutions and their redox gels, the electrostatic nature of viscoelasticity was demonstrated.

capítulo 1

Introducción

1.1 - Historia de la microbalanza de cristal de cuarzo:

Los dispositivos resonantes que utilizan las propiedades piezoeléctricas de los cristales son utilizados profusamente en la industria electrónica prácticamente desde sus comienzos. Los materiales piezoeléctricos han sido usados principalmente como resonadores de frecuencia fija con aplicaciones en comunicaciones como patrones de frecuencia y en computadores para la generación de pulsos de reloj estables, necesarios para la coordinación interna de las CPU y de sus periféricos.

En el rango de frecuencias que va desde algunos KHz a las decenas de MHz, los cristales de cuarzo han demostrado ser muy adecuados para su empleo, dadas sus condiciones de estabilidad de frecuencia en el tiempo y ante cambios de temperatura, humedad, etc.

Los cristales de cuarzo utilizados mas comúnmente constan de una oblea de cuarzo cristalino, de forma cilíndrica, de entre 5 y 20 mm de diámetro y de un espesor que va desde decenas de micrones al mm aproximadamente. Sobre las caras planas se depositan finas capa de metal, que serán los electrodos entre los cuales se aplicará la diferencia de potencial que formará el campo eléctrico variable que provocará la oscilación del cristal.

La frecuencia resonante del dispositivo depende de las propiedades piezoeléctricas del cuarzo, de sus dimensiones, del tipo de corte de la oblea y de la masa de los electrodos metálicos depositados.

La fabricación de cristales de frecuencia determinada llevó a desarrollar métodos para medir la frecuencia resonante *in-situ*. La posibilidad de ir depositando el metal de los electrodos mientras se mide la frecuencia de resonancia permite ajustar ésta de

una forma muy precisa, de forma de conseguir frecuencias con una precisión del orden de las ppm.

Para relacionar la variación de frecuencia con la masa de metal depositado se empleó desde 1958 la ecuación de Sauerbrey.^[1]

$$\Delta f_s \cong \frac{-2f_s^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \frac{\Delta m}{A}$$

Esta relación se aplicaba estrictamente a cambios de masa en materiales rígidamente adheridos al cuarzo y que no presentaran pérdidas viscosas, su uso principal fue la medición de cambios en la masa de películas de bajas pérdidas, particularmente la evaporación al vacío.

Más adelante existieron algunos intentos de utilizar los resonadores piezoeléctricos para la medición de materiales viscosos, entre los cuales uno de los más interesantes usos fue el estudio de la superfluidez del ^4He a bajas temperaturas.^[2]

La extensión de este tipo de trabajos a otras áreas no ocurrió, debido principalmente al pensamiento generalizado de que el cristal de cuarzo no oscilaría en contacto con un medio en el cual las pérdidas fueran importantes.

La situación cambió drásticamente en los '80s, cuando varios trabajos demostraron que era posible la oscilación del resonador en medios viscosos.^[3-6]

Es importante notar que mucho tiempo atrás, Mason^[7] ya había utilizado resonadores piezoeléctricos para investigar el comportamiento viscoelástico de líquidos.

La microbalanza de cristal de cuarzo (MCQ) se utilizó a partir de entonces como una valiosa herramienta en el campo de la electroquímica. Particularmente, la posibilidad de medir procesos en los cuales no circula corriente (adsorción), de diferenciar especies cargadas de distinta masa y de determinar la entrada o expulsión de iones y solvente permitió estudiar procesos muy dificultosos de entender antes de las técnicas de la MCQ.^[8]

Si bien en el estudio de corrosión, electrodos metálicos y otros materiales "sólidos" no presentó problemas significativos, no fue así cuando se comenzó con la medición de polímeros conductores y polímeros redox. Las propiedades viscoelásticas de éstos no permitieron tratarlos correctamente con el formalismo utilizado hasta entonces, consistente principalmente por los modelos de Sauerbrey y Kanazawa, útiles para el estudio de materiales metálicos en contacto con soluciones de líquidos newtonianos.

Muchos autores han considerado los efectos de los materiales no rígidos en el contexto del estudio de polímeros en contacto con el cristal de cuarzo.^[9] Muramatsu *et al* estudiaron el comportamiento de varios polímeros electroactivos, entre ellos polipirrol^[10] y Nafión.^[11] Noel y Topart informaron un monitoreo *in situ* de cambios viscoelásticos y de volumen durante el crecimiento electroquímico y la conversión redox de electrodos modificados de polipirrol.^[12]

Hillman y colaboradores,^[8,13] así como Oyama y Tatsuma^[14-16] han estudiado el comportamiento de varios polímeros conductores.

En esta tesis hemos hecho hincapié en la necesidad de contar con métodos y formalismos confiables para poder estudiar el comportamiento de materiales viscoelásticos, especialmente aquellos de importancia electroquímica cuyas propiedades reológicas son variables y dependen de factores como el pH, la fuerza iónica, el estado de oxidación, la actividad acuosa, la entrada y salida de iones y solvente, el grado de entrecruzamiento, la estrategia de deposición y preparación, etc.

Para la obtención de un formalismo para describir la respuesta de la MCQ en función de la reología de los materiales en estudio nos hemos basado en el modelo de Martin y Granstaff^[17-18] del cual hemos derivado casos límite y varias dependencias útiles en el tratamiento de materiales modelo (secciones 2.1 y 2.2).

En cuanto a la posibilidad de una medición confiable y rápida, que pueda ser utilizada para la medición *in situ* de sistemas bajo perturbación electroquímica, hemos desarrollado un método basado en la medición de función de transferencia que se expone en las secciones 3.1.1 a 3.1.5.

1.2 - Descripción eléctrica equivalente de la MCQ:

Los cristales de cuarzo utilizados normalmente en la MCQ son cilíndricos, de pequeño espesor y un diámetro de 10 a 30 mm con electrodos generalmente circulares y de diámetro bastante menor que el del cristal. Los cristales son generalmente de corte AT dado que estos resonadores son los que presentan menor variación de la frecuencia de resonancia con la temperatura a temperaturas cercanas a la ambiente, sin embargo, a temperaturas mas altas puede ser beneficioso utilizar cristales de corte BT.

La oscilación del cristal de cuarzo es transversal, de manera que las caras deslizan contra la superficie del líquido en contacto con ellas.

Los cristales pueden montarse de muy diversas formas, con una o las dos caras en contacto con el material en estudio, pudiéndose sumergir en la solución o bien utilizarse como la parte inferior de una celda abierta o cerrada. En el caso de utilizar una celda, esta debe ser hermética para prevenir el escape del líquido, el sellado de la juntura del cristal con la celda se logra mediante pegamentos de tipo Fastix® o bien mediante o-rings que presionan adecuadamente la oblea de cuarzo.

Las propiedades piezoeléctricas del cristal de cuarzo permiten considerar a éste como un circuito RLC equivalente como se ve en la figura 1.1.^[19]

El cristal se esquematiza en el centro de la figura. A la izquierda se ve el circuito resonante principal, en el que no están incluidas las pérdidas. A la derecha se ve el circuito Butterworth -Van Dyke (BVD) que contempla las pérdidas viscosas y la capacidad parásita de las conexiones, como se describirá mas adelante.

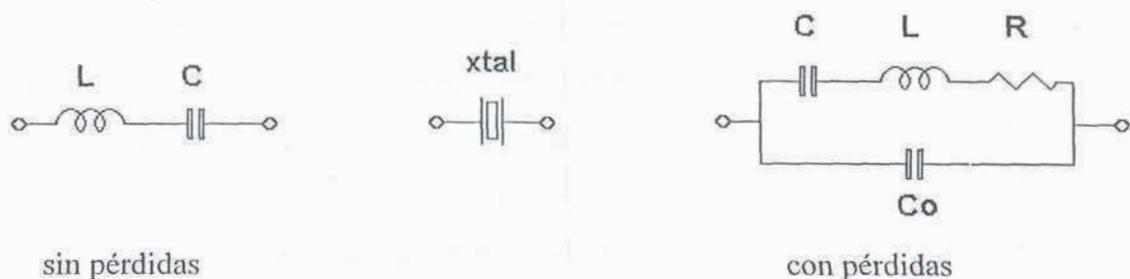


Fig 1.1 Circuitos equivalentes del cristal de cuarzo.

Este formalismo es utilizado en ingeniería desde que se extendió la aplicación de cristales de cuarzo como patrones robustos de frecuencia, y es común la especificación de los cristales de cuarzo así como su medición en función de los 4 parámetros del circuito equivalente BVD.^[20]

La inductancia L representa la masa inercial del cuarzo y sus electrodos, mientras que la capacidad C corresponde a la compliancia del cuarzo.^[21] De los valores de L y C depende principalmente la frecuencia de resonancia, que es definida como aquella frecuencia a la cual la fase de la impedancia se hace cero, que en el caso de capacidad parásita nula es única y corresponde a $\omega_0 = \sqrt{LC}$.

En el sistema LC resonante la energía se almacena alternativamente en L (como fuerza contraelectromotriz) y el C (como carga), que corresponden respectivamente a la energía cinética y potencial del "resorte" constituido por el cristal de cuarzo.

La resistencia R representa las pérdidas de energía del circuito. Estas son debidas en parte a las pérdidas viscosas del cristal mismo, aunque la mayor contribución proviene de los contactos y la forma de fijación mecánica de la oblea. De todos modos, la resistencia R del cuarzo es muy baja, de modo que la fracción de energía perdida durante la oscilación es mínima, es por ello que pueden tenerse excelentes patrones de frecuencia haciendo uso de este material.

El circuito serie RLC se denomina "rama activa", "rama móvil" o "rama serie" y se encuentra en paralelo con una capacidad parásita C_0 , que no es una capacidad equivalente mecánica sino la verdadera capacidad eléctrica entre los electrodos a cada lado del cuarzo y cables a ellos conectados.

La figura 1.1 muestra un gráfico paramétrico de admitancia $Y = 1/Z$. Se grafican la conductancia G y la susceptancia B tomando como parámetro variable la frecuencia angular ω . Este gráfico corresponde solamente a la rama activa del circuito equivalente, es decir, al circuito serie RLC, sin tener en cuenta a C_0 .

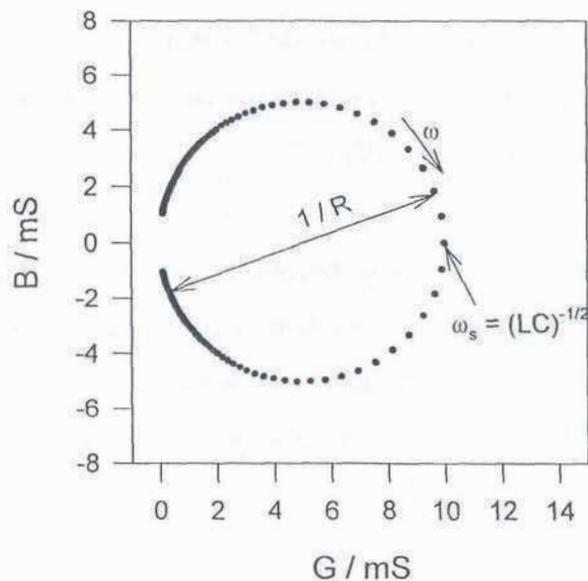


Fig 1.2 Gráfico paramétrico de admitancia para la rama activa del circuito equivalente BVD del cristal de cuarzo.

$$R=100 \Omega , C=33.6 \text{ fF} , f_s = 10 \text{ MHz} , C_0 = 0$$

Cuando la frecuencia se encuentra por debajo de la de resonancia el cristal muestra un comportamiento capacitivo, con un ángulo para Y que tiende a $\pi/2$. A frecuencias mayores que la de resonancia el comportamiento es inductivo, en la frecuencia de resonancia las componentes capacitiva e inductiva se cancelan y el cristal aparece como un resistor ideal de conductancia $G = 1/R$. Esta frecuencia de resonancia es única para un circuito serie RLC.

La presencia de C_0 modifica sensiblemente el diagrama anterior. Toda la curva se desplaza en el eje imaginario debido a la susceptancia capacitiva adicional introducida por C_0 . El valor de este corrimiento es ωC_0 .

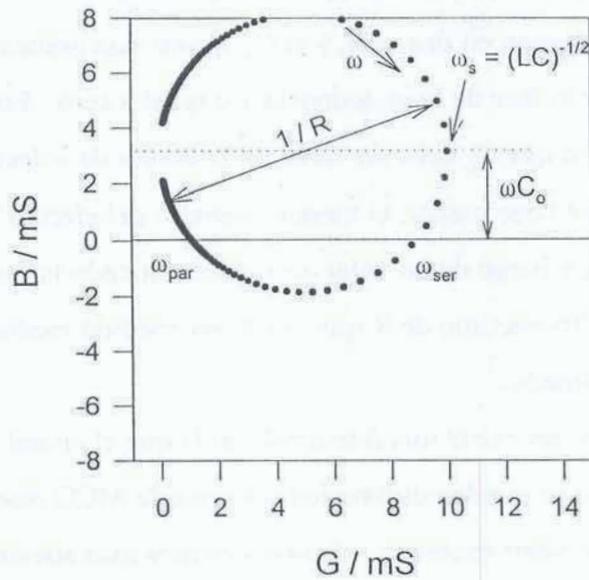


Fig 1.3 Gráfico paramétrico de admittance el circuito equivalente completo del cristal de cuarzo. $R=100 \Omega$, $C=33.6 \text{ fF}$, $f_s = 10 \text{ MHz}$, $C_0 = 50 \text{ pF}$

$$G = R / (R^2 + X^2)$$

$$B = X / (R^2 + X^2) + \omega C_0$$

$$X = \omega L - 1/\omega C$$

$$\omega_s = 2\pi f_s = (LC)^{-1/2}$$

El desplazamiento debido a C_0 provoca la aparición de dos frecuencias de resonancia en las que la fase se hace cero. Ambas frecuencias están muy cercanas y existen circuitos electrónicos que permiten elegir la frecuencia de oscilación entre estas dos frecuencias.

De acuerdo con Soares^[22] estas frecuencias paralela y serie están dadas por la ecuación:

$$\omega_{ser/par} = \frac{\omega_s + \omega_p^0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_s - \omega_p^0)^2 - \frac{R^2}{L^2}}$$

con:

$$\omega_s = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{y} \quad \omega_p^0 = \omega_s \left(1 + \frac{C}{C_0}\right)$$

Si C_0 es suficientemente grande el círculo sube en el eje imaginario y ambas frecuencias de resonancia colapsan en una sola, y si C_0 es aún mas grande no existe ninguna frecuencia en la que la fase de la impedancia sea igual a cero. En este último caso el cristal no oscila, por lo que C_0 debe ser mantenida dentro de valores bajos.

De la misma forma, si R se hace mayor, el menor diametro del círculo hace que ambas frecuencias converjan y luego de un valor de resistencia dado la fase nunca es cero, por lo que existe un valor máximo de R que puede ser medido mediante un sistema de oscilación determinado.

Si la fase no pasa por cero, no existe una frecuencia en la que el cristal oscile libremente. Esto hace que no se puedan utilizar los sistemas de MCQ resonante cuando la resistencia R tiene valor excesivo. Como veremos más adelante, la resistencia R está íntimamente relacionada con la viscosidad del material en contacto con el cristal, por lo que líquidos viscosos pueden impedir que el cristal oscile a ninguna frecuencia.

Es posible diseñar osciladores que oscilen a frecuencias en las que la fase de la impedancia del cuarzo no es cero sino un valor arbitrario, sin embargo, la mayoría de los circuitos no utilizan esta posibilidad.

La forma más conveniente de medir cambios con la MCQ cuando las pérdidas viscosas son altas consiste en utilizar una fuente externa de RF para excitar el cristal, de modo que no sea necesario tener una frecuencia resonante real para poder efectuar la medición. Se pueden medir muchos puntos alrededor de la frecuencia de resonancia de modo de construir el círculo completo. De estas medidas pueden obtenerse los valores de R , L , C y C_0 de forma sencilla y rápida, como se verá en la sección 3.1.

capítulo 2

Resultados teóricos

Es conveniente disponer de un formalismo adecuado para tratar el caso general de un cristal resonante piezoeléctrico en contacto con una o mas capas de material no piezoeléctrico. Martin y Granstaff han estudiado el modelo general^[17-18] y muchas de las ecuaciones que vinculan los parámetros resonantes con las propiedades mecánicas del material adherido al cristal son utilizadas en este trabajo.

El modelo mas simple para tratar las propiedades reológicas del material comprende el uso del vector \mathbf{G} , de componentes real G' , que representa la constante elástica del material e imaginaria G'' , el cual representa las pérdidas viscosas.

Si sometemos al material a una perturbación sinusoidal de frecuencia angular ω , la tangente de pérdidas $\alpha = G''/G'$ representa la fracción de energía que se pierde como calor durante un ciclo de perturbación del material.

En un material perfectamente rígido, $G'' \rightarrow 0$ y $\alpha \rightarrow 0$, de modo que no hay pérdida de energía al perturbar el material, toda la energía es recuperable y G' es mayor cuanto mas duro es el "resorte" que representa al material.

En el otro límite, en un líquido newtoniano perfecto, $G' \rightarrow 0$ y $\alpha \rightarrow \infty$, de modo que la energía no puede recuperarse elásticamente, se pierde totalmente en la agitación viscosa del líquido de viscosidad $\eta = G'' / \omega$

Es importante notar que ambas componentes G' y G'' son dependientes de ω , de modo que un material que se comporta como un líquido newtoniano a una frecuencia determinada, puede ofrecer propiedades de sólido rígido a otra frecuencia. Esto es debido a que las propiedades moleculares que se evidencian como parámetros macroscópicos al perturbar un material son fuertemente dependientes de la escala de tiempo en que se efectúa la perturbación.

Para elaborar un modelo teórico que describa el comportamiento de un cristal de cuarzo cuando una de sus caras está en contacto con un material, es conveniente

utilizar la analogía mecánico-eléctrica , a través de los parámetros mecánicos y piezoeléctricos del cristal de cuarzo.

La impedancia eléctrica Z_e del circuito equivalente del cristal de cuarzo puede ser expresada en función de la impedancia mecánica Z_{mQ} mediante:

$$Z_e = \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \cdot Z_m = R + X_L \quad \text{Ec. 2.0}$$

con:

$$L_Q = \frac{h_Q^3\rho_Q}{8Ae_{26}^2}$$

y:

μ_Q = constante elástica del cuarzo , $2.957 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$

ρ_Q = densidad del cuarzo , 2650 Kg.m^{-3}

h_Q = espesor del cuarzo

A = área activa del electrodo depositado

e_{26} = constante piezoeléctrica del cuarzo , $9.652 \cdot 10^{-2} \text{ C.m}^{-2}$

ω = frecuencia angular

j = $\sqrt{-1}$

La expresión anterior es general y puede ser utilizada también para relacionar las impedancias mecánica y eléctrica de un cristal de cuarzo sobre el que se ha depositado un material no piezoeléctrico.

Granstaff and Martin^[17-18] han descrito la impedancia mecánica de un resonador piezoeléctrico acoplado a múltiples capas de materiales no piezoeléctricos de espesor d_i y constante de propagación de ondas $k_i = j\omega\sqrt{(\rho_i/G_i)}$, siendo el vector $G_i = G'_i + jG''_i$, el que describe las propiedades viscoelásticas del material indicado con el subíndice i .

2.1 Una capa no piezoeléctrica

Para comenzar el análisis de los casos, es conveniente tener en cuenta la situación en que hay en contacto con una cara del cristal, solamente una capa de material no piezoeléctrico. Prescindiremos a partir de ahora del uso del subíndice i , dado que se trata de una sola capa.

Si tomamos la impedancia eléctrica equivalente del cristal de cuarzo limpio como Z_{eQ} podemos definir la variación de la impedancia eléctrica equivalente Z_f debida al agregado de una capa de material no piezoeléctrico como:

$$Z_f = Z_{eQ,M} - Z_{eQ} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde $Z_{eQ,M}$ representa la impedancia eléctrica equivalente del cristal de cuarzo sobre el que se ha agregado el material.

Granstaff y Martin han derivado una expresión general (ver apéndice 1) que describe Z_f en función de los parámetros del cuarzo y de cuatro magnitudes que dependen del material adherido: el módulo elástico G' , el módulo de pérdidas G'' , la densidad ρ y el espesor d .

$$Z_f = R_f + j\omega L_f = \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \left[\sqrt{\rho G} \cdot \tanh(j\omega d\sqrt{\rho/G}) \right] \quad \text{Ec. 2.2}$$

La notación Z_f supone aditividad entre la impedancia equivalente debida al cristal de cuarzo y la impedancia equivalente total, ya que la hemos definido a partir de la ecuación 2.1. Los criterios para que la aditividad sea aplicable se describen en la sección 2.2 y corresponde a la ecuación 2.17. Para poder continuar con el análisis simplificado en este capítulo adelantaremos que para el cristal de cuarzo en las condiciones en que se mide normalmente los criterios de aditividad están ampliamente cumplidos.

2.1.1 Capa rígida de espesor finito:

El modelo más simple posible para tratar es el caso de que un material perfectamente rígido ($|G| \rightarrow \infty$) esté adherido al resonador.

En este caso tenemos que $kd = j\omega d \sqrt{\rho/G} \rightarrow 0$

$$\lim_{kd \rightarrow 0} \tanh(j\omega d \sqrt{\rho/G}) = j\omega d \sqrt{\rho/G}$$

$$Z_f \rightarrow \frac{2\omega L_Q}{\pi \sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \cdot j\omega \rho d = \frac{2\omega L_Q}{\pi \sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \cdot j\omega \frac{\Delta m}{A} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Este resultado también se obtiene si con cualquier valor finito de G hacemos tender el espesor d a cero, en este caso estamos en el caso de una capa muy delgada de material.

Esta aproximación muestra una impedancia eléctrica que consta solo de parte imaginaria (inductiva), y que escala linealmente con la masa de material adherido. El efecto de un cambio en la inductancia equivalente X_{Lf} es una variación de la frecuencia de resonancia del cristal.

Para pequeños cambios de inductancia, se puede linealizar la variación de frecuencia, siendo ésta:

$$\Delta f_s \cong \frac{-2f_s^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \frac{\Delta m}{A} \quad \text{Ec. 2.4}$$

que no es otra que la ecuación de Sauerbrey.

La aplicación más directa de la ecuación de Sauerbrey es la que relaciona la frecuencia de resonancia y la inductancia equivalente X_{Lf} con la masa de los

electrodos depositados. A partir de ahora consideraremos el cristal y los electrodos depositados como un solo sistema, y consideraremos como "capas simples" al material que se deposite sobre el electrodo. Esto implica suponer que las impedancias del electrodo y del otro material depositado sobre él son aditivas, esta condición se cumple cuando el electrodo es muy rígido y de pequeño espesor, lo cual es el caso mas común.^[18]

La aproximación Sauerbrey se puede utilizar para depósitos electroquímicos de metales, adsorción de monocapas moleculares y otros sistemas de alta rigidez y/o pequeño espesor.

2.1.2 Líquido newtoniano semi-infinito:

En el caso de un cristal con una de sus caras en contacto con un líquido newtoniano de $G' = 0$ y $G'' = \omega\eta$ y de espesor mucho mayor que la distancia de desvanecimiento de la onda de corte,^[18,23] tenemos que:

$$\lim_{\rho l \rightarrow \infty} \tanh(j\omega d \sqrt{\rho/G}) = 1, \quad \text{con } \mathbf{G} = j\omega\eta$$

$$\mathbf{Z}_m = \sqrt{\rho} \sqrt{jG''} = \sqrt{j\omega\rho\eta} = (1+j)(\omega\rho\eta)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$\mathbf{Z}_f \rightarrow \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \sqrt{j\omega\rho\eta} = \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} (1+j)(\omega\rho\eta)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.6}$$

En esta aproximación la impedancia eléctrica equivalente es un vector con la parte real (resistencia R_f) igual a la imaginaria (inductancia X_{Lf}).

El efecto de un cambio en la inductancia equivalente es una variación de la frecuencia de resonancia del cristal y un cambio en el ancho de la función de transferencia como se verá con mas detalle en la sección 3.1.3.

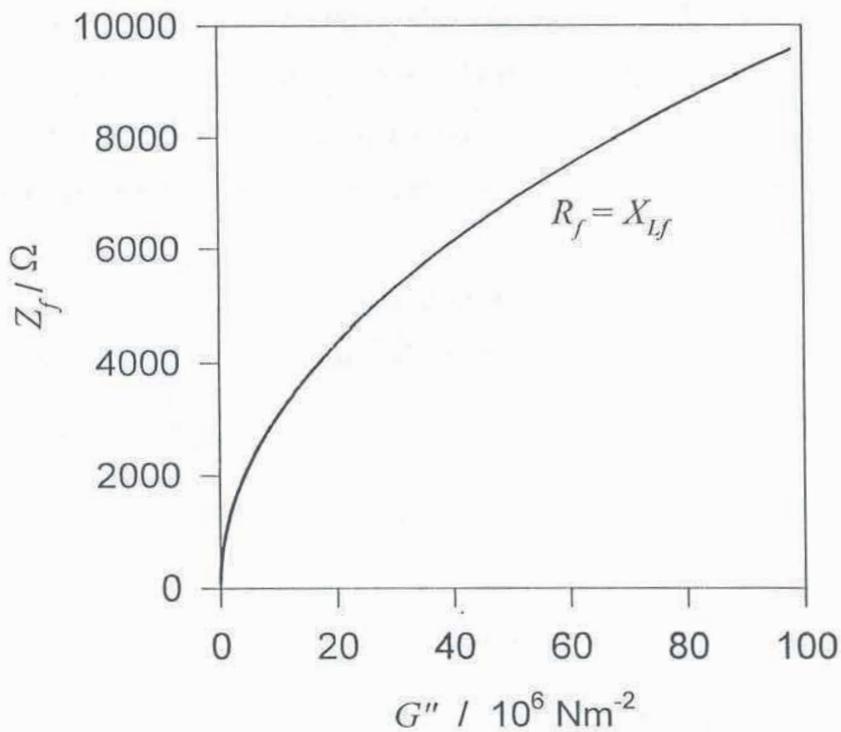


Fig 2.1 Variación de la resistencia e inductancia equivalente para un líquido newtoniano semi-infinito al variar la viscosidad ($G'' = j\omega\eta$)

Para pequeños cambios de inductancia, como hacíamos en la aproximación de Sauerbrey, se puede linealizar la variación de frecuencia, siendo ésta:

$$\Delta f_s \cong \frac{-2f_s^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \left(\frac{\rho\eta}{4\pi f_s} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Que es la relación encontrada por Kanazawa para la variación de densidad y viscosidad en líquidos en contacto con el cristal resonante.

2.1.3 Material viscoelástico semi-infinito:

Un material viscoelástico semi-infinito difiere de un líquido newtoniano en que el módulo elástico G' es distinto de cero.

En el caso de un cristal con una de sus caras en contacto con un material viscoelástico de valores finitos de G' y G'' y de espesor mucho mayor que la distancia de desvanecimiento de la onda de corte tenemos que :

$$\lim_{\gamma t \rightarrow \infty} \tanh(j\omega d \sqrt{\rho/G}) = 1, \text{ con } \mathbf{G} = G' + jG'' = jG'' (G'/G'' + j)$$

$$\mathbf{Z}_m = \sqrt{\rho} \sqrt{jG''} \sqrt{1 - j \frac{G'}{G''}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

si comparamos la ecuación 2.8 con la correspondiente para un líquido newtoniano

$$\mathbf{Z}_m = \sqrt{\rho} \sqrt{jG''} \quad \text{Ec. 2.5 bis}$$

vemos que la diferencia está en el factor

$$\sqrt{1 - j \frac{G'}{G''}}$$

En la aproximación de líquido newtoniano, $G' \rightarrow 0$, la parte imaginaria de la raíz cuadrada se hace cero y ambas soluciones convergen.

Si $G' \neq 0$, la fase del vector impedancia eléctrica equivalente \mathbf{Z}_f se modifica según la siguiente expresión:

$$\Phi_{Z_f} = \frac{\pi}{4} + \arctan \frac{-G'}{G''} \quad \text{Ec. 2.9}$$

esto muestra un aumento de R_f con respecto de X_{Lf} cuando el módulo elástico aumenta y el líquido se desvía del comportamiento newtoniano ideal, que corresponde al ángulo de $\pi/4$. Si el cociente $G'/G'' = \alpha^{-1}$ se mantiene constante, el ángulo de Z_f es constante y siempre igual o mayor de 45° . Este caso de α constante es el más útil para examinar y describir, la dependencia de R_f y X_{Lf} con G'' a α constante se muestra en las figuras 2.2 y 2.3.

Por otra parte, el módulo de la impedancia aumenta al aumentar G' según:

$$|Z_f| = \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \sqrt{\rho}\sqrt{G''} \cdot \sqrt{1 + \frac{G'}{G''}} \quad \text{Ec 2.10}$$

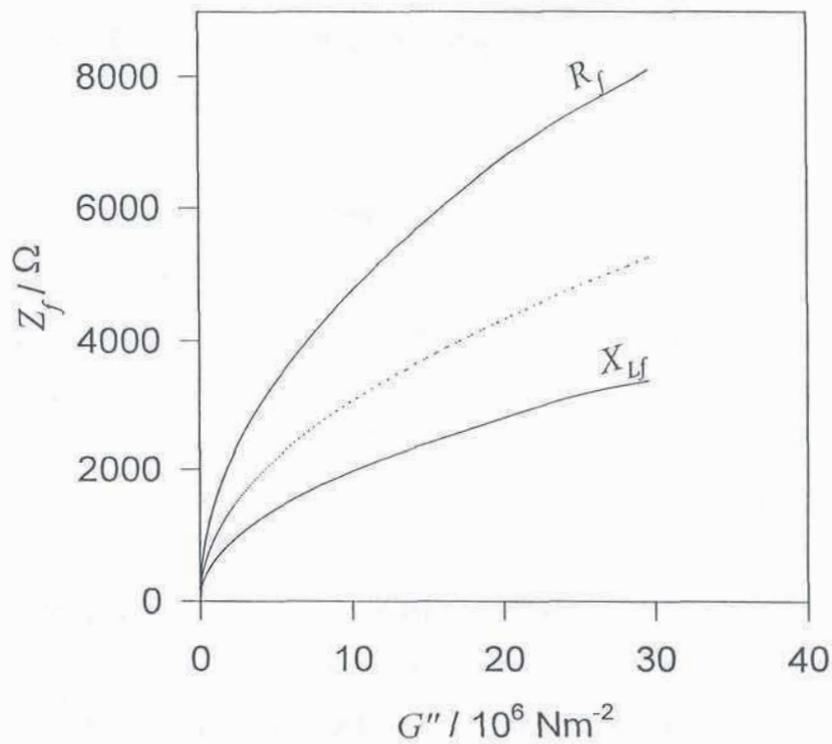


Fig 2.2 Variación de R_f y X_{Lf} para un material viscoelástico semi-infinito de $\alpha = G'/G'' = 1$ y comparación con un líquido newtoniano semi-infinito.

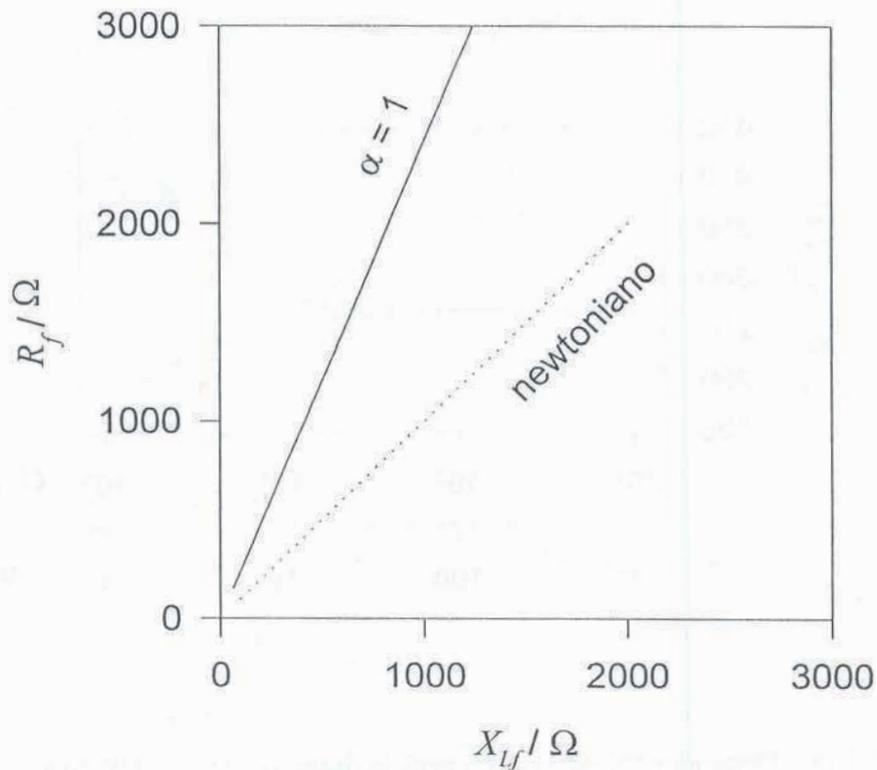


Fig 2.3 Grafico polar que muestra $R_f > X_{Lf}$ para el comportamiento no newtoniano cuando se mantiene $\alpha = G''/G'$ constante. Comparación on $G' = 0$.

Por último, otro análisis útil es el de la dependencia de R_f y X_{Lf} con la variación del módulo elástico G' a viscosidad $\eta = G''/\omega$ constante. En la figura 2.3 bis se va de una situación de G' despreciable (newtoniano ideal) a un caso en que $G' = G''$.

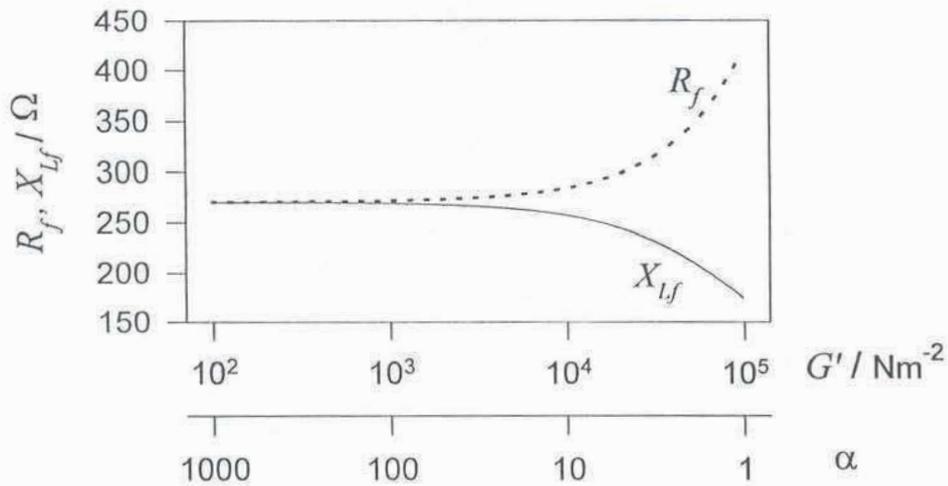


Fig 2.3 bis Dependencia de R_f y X_{lf} para un líquido de $G'' = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ($\eta = 1,57 \text{ cP}$) y $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$ cuando varía G'

2.1.4 Líquido newtoniano finito :

Si tomamos la ecuación 2.2 podemos ver que los valores de R_f y X_{lf} que se obtienen mediante el análisis con la microbalanza de cristal de cuarzo dependen de cuatro parámetros del sistema analizado, ρ , d , G' y G'' .

$$\mathbf{Z}_f = R_f + j\omega L_f = \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \left[\sqrt{\rho\mathbf{G}} \cdot \tanh(j\omega d\sqrt{\rho/\mathbf{G}}) \right] \quad (2.2)$$

Como se tienen dos observables y cuatro parámetros mecánicos, deben conocerse algunos de estos para poder resolver rigurosamente el modelo (ver discusión, capítulo

5). En las aproximaciones semi-infinitas se elimina el parámetro d , mientras que si el líquido es newtoniano se elimina $G' = 0$.

Otro caso resoluble útil es el de un líquido newtoniano finito, si se conoce su espesor o su densidad. Por ejemplo, un líquido puro a temperatura constante, de densidad y viscosidad ρ y G'' constantes y de espesor comparable a la longitud de desvanecimiento de la onda puede ser modelado con la ecuación 2.2

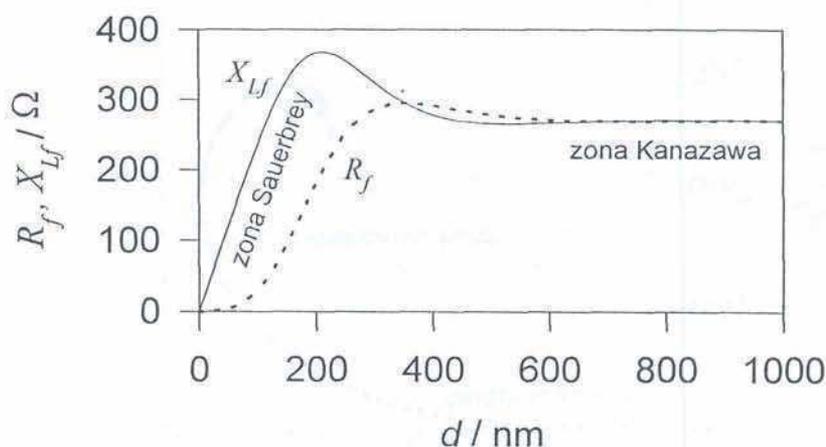


Fig. 2.4 R_f y X_{Lf} en función del espesor, para un líquido newtoniano finito $G'' = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ y $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$

En la figura 2.4 se ve el comportamiento de la MCQ cuando un líquido newtoniano finito se encuentra en contacto con una de las caras, simulado con la Ec. 2.2.

La viscosidad de éste hipotético líquido es de 1,59 cP, que a la frecuencia de 10 MHz tiene $G'' = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. Cuando la capa de líquido es suficientemente gruesa, se cumple la aproximación de Kanazawa y $R_f = X_{Lf} \sim \sqrt{\rho\eta}$. En el extremo de espesores delgados se cumple la aproximación de Sauerbrey, y $X_{Lf} \sim \rho d = \frac{\Delta m}{A}$ mientras que $R_f \rightarrow 0$.

Nótese que éste comportamiento "tipo sólido rígido" ocurre a pesar de que se trata de un líquido newtoniano perfecto. Esto se debe a que el espesor de la capa es mucho menor que la longitud de desvanecimiento de la onda, de modo que aún un líquido es arrastrado en su totalidad por el movimiento del cristal.

En los espesores intermedios el comportamiento es algo mas complejo y no se cumple ni el limite de Sauerbrey ni el de Kanawawa.

Un grafico polar paramétrico de R_f vs X_{Lf} mientras varía el espesor se ve en la figura 2.5. Nótese que R_f (parte real) es la ordenada, mientras que X_{Lf} (parte imaginaria) es la abcisa.

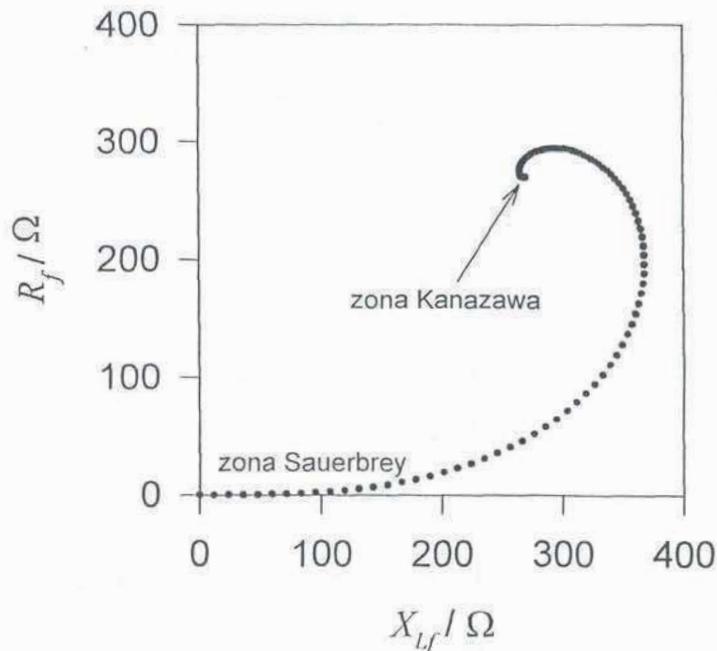


Fig. 2.5 Diagrama polar paramétrico que muestra el comportamiento de R_f y X_{Lf} al variar el espesor de una capa de líquido newtoniano ideal.

En la fig 2.5 , para pequeños espesores (abajo izquierda) se ve la zona de Sauerbrey donde X_{Lf} es proporcional al espesor (masa) del líquido. En la zona de Kanazawa (arriba) los puntos, equiespaciados en espesor, se juntan mostrando que se pierde la dependencia , mientras que R_f y X_{Lf} convergen a un mismo valor, que es proporcional a $(\rho\eta)^{1/2}$.

Un análisis similar se puede efectuar si se tiene una capa de líquido de espesor constante y se varía la viscosidad. El comportamiento se muestra en la fig 2.6

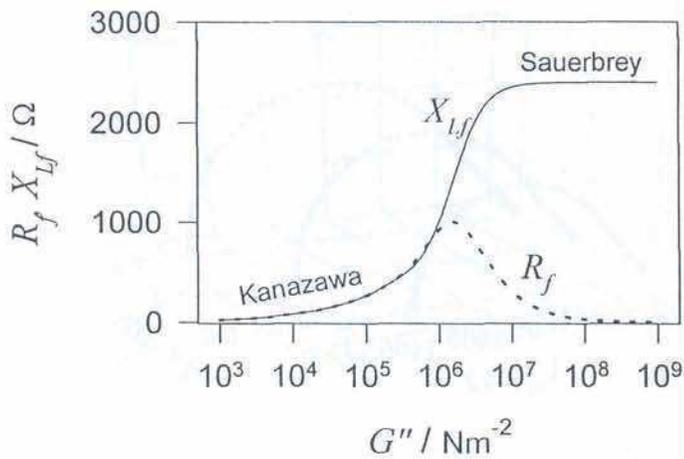


Fig. 2.6 Dependencia de R_f y $X_{L,f}$ con la viscosidad para un líquido newtoniano ideal de $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$ y $d = 1 \mu\text{m}$

En la figura 2.6 se puede apreciar cual es la dependencia de los parámetros eléctricos equivalentes al variar la viscosidad (G''). Para bajas viscosidades, la longitud de desvanecimiento de la onda es muy pequeña comparada con la capa de líquido, y este aparece como semi-infinito (zona Kanazawa), mientras que a viscosidades muy altas, la onda no se desvanece apreciablemente en el espesor de una capa y de esta forma se obtiene el comportamiento de Sauerbrey. Nótese que la escala de viscosidades es logarítmica.

El diagrama polar paramétrico en 3D de la figura 2.7 muestra la dependencia del vector \mathbf{Z}_f al ir variando la viscosidad.

A medida que la viscosidad sube, se pasa de una situación en la que $R_f = X_{L,f}$ (Kanazawa, izquierda) a una donde la variable importante es la masa, que a densidad constante es proporcional al espesor d .

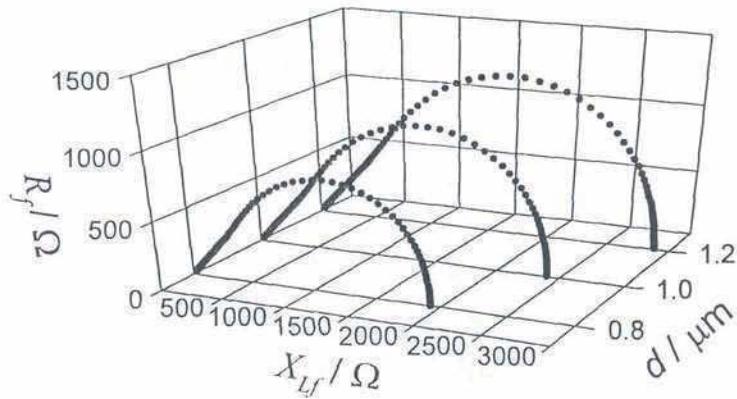


Fig. 2.7 Gráfico polar paramétrico que muestra la dependencia de R_f y X_{Lf} cuando varían la viscosidad (G'') y el espesor (d). G'' varía entre 10^3 Nm^{-2} y 10^9 Nm^{-2} en el sentido horario. $d = 0,8 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ y $1,2 \mu\text{m}$ de adelante a atrás.

2.1.5 Material viscoelástico finito :

Tomando nuevamente la ecuación 2.2

$$Z_r = R_f + j\omega L_f = \frac{2\omega L_0}{\pi\sqrt{\mu_0\rho_0}} \left[\sqrt{\rho G} \cdot \tanh(j\omega d \sqrt{\rho/G}) \right] \quad (2.2)$$

y luego de haber calculado los límites anteriores , podemos tratarla en su totalidad para un material de densidad conocida que posea valores no nulos de G' y G'' y espesor menor que la longitud de penetración de la onda, de modo que el film no se comporte como de espesor infinito (sección 2.1.3).

La diferencia importante con la sección anterior consiste en la presencia de valores no nulos de G' , modulo de elasticidad, que en función de los valores que tome va a cambiar dramáticamente el comportamiento del sistema.

Nuevamente, la forma mas simple de abordar el tratamiento es considerar materiales de α constante, de modo de obtener una funcionalidad comparable a la que se mostró en la sección 2.1.4 para los líquidos newtonianos.

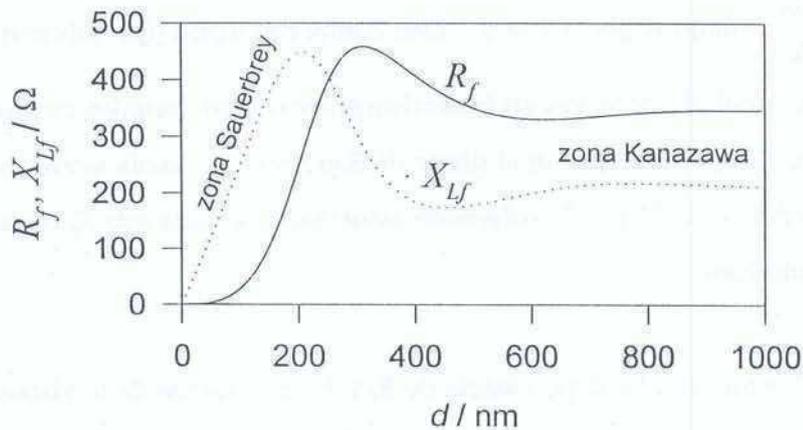


Fig. 2.8 R_f y X_{Lf} en función del espesor, para un líquido viscoelástico finito $G'' = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $G' = 5 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$, $\alpha = 2$ y $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$

En la figura 2.8 se ve el comportamiento de la MCQ cuando un material viscoelástico finito se encuentra en contacto con una de las caras, simulado con la Ec. 2.2.

El material presenta una tangente de pérdidas de 2, lo que corresponde a un modulo de elasticidad igual a la mitad del modulo de pérdidas (viscosidad) cuando se lo expresa en las mismas unidades.

Cuando la capa de líquido es suficientemente gruesa, se cumple la aproximación de material infinito, que en el caso newtoniano era el limite de Kanazawa:

$$R_f = X_{Lf} \sim \sqrt{\rho\eta}, \text{ independientemente del espesor.}$$

Sin embargo, para un material no newtoniano, $R_f > X_{Lf}$ como se vio en la sección 2.1.3, de manera que en la figura 2.8 se ve que la curva de R_f cae sobre la de X_{Lf} , cumpliéndose que:

$$\Phi_{zf} = \frac{\pi}{4} + \arctan \frac{-G'}{G''} \quad \text{Ec. 2.11}$$

En el extremo de espesores delgados se cumple la aproximación de Sauerbrey, y $X_L \sim \rho d = \frac{\Delta m}{A}$ mientras que $R_f \rightarrow 0$. Este comportamiento tipo solido rigido es practicamente igual al que se vio en la seccion anterior para liquidos newtonianos de espesor finito, ello permite que en el limite de Sauerbrey se pueda medir masa sin conocer los valores de G' ni G'' , solamente teniendo en cuenta que R_f tiene que ser suficientemente baja.

La figura 2.9 muestra la dependencia de R_f y X_{Lf} en funcion de la viscosidad de un liquido newtoniano y dos materiales viscoelasticos de distinto valor de α .

En la zona izquierda, de baja viscosidad, se encuentra el limite de Kanazawa, el liquido newtoniano presenta la pendiente de 45 grados mientras que los materiales viscoelasticos, de G' no nulo presentan $R_f > X_{Lf}$.

En la zona derecha y abajo se encuentra el limite de Sauerbrey. Los tres materiales tienen distinto espesor, por lo que los valores de X_{Lf} cuando $R_f \rightarrow 0$ son diferentes para cada material.

Partiendo de la zona de Sauerbrey, un decremento de la viscosidad produce un aumento de R_f , mientras que el cambio en X_{Lf} es dependiente del valor de α .

Para el liquido newtoniano, el limite de la pendiente de R_f vs X_{Lf} cuando $G \rightarrow \infty$ es infinito. Para los materiales viscoelasticos, en cambio, la pendiente inicial tiene un valor finito, que es igual al valor de la tangente de perdidas α , como se demuestra de la siguiente forma:

$$\frac{\partial R_f}{\partial X_{Lf}} = \frac{\partial R_f}{\partial |G|} \cdot \frac{\partial |G|}{\partial X_{Lf}} \quad \text{Ec. 2.12}$$

De acuerdo a la expansion de tercer orden de $\tan(k_f d_f)$ y resolviendo para las partes real e imaginaria de la ecuacion 2.2

$$R_f = \frac{2\omega_o L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \cdot \frac{\rho_f^2 \omega^3 d_f^3 G''}{3|G|^2} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$X_{lf} = \frac{2\omega_o L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \cdot \left[\omega\rho_f d_f + \frac{\rho_f^2 \omega^3 d_f^3 G'}{3|G|^2} \right] \quad \text{Ec. 2.14}$$

Reloviendo las derivadas parciales y reemplazando $G' = G \cos \varphi$ y $G'' = G \sin \varphi$, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial R_f}{\partial X_{lf}} \right)_{|G| \rightarrow \infty} = \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} = \alpha \quad \text{Ec. 2.15}$$

El grafico de la figura 2.9 tambien permite comprender la dificultad de la medicion completa de las propiedades de un film disponiendo solamente de mediciones hechas con balanza de cuarzo.

El punto A, de $R_f = 541 \Omega$ y $X_{lf} = 2241 \Omega$ corresponde a las tres curvas graficadas, por lo tanto, dado un punto experimental A y no disponiendo de mas informacion que la densidad ρ , es imposible determinar univocamente los valores de masa, G' y G'' del material.

Esto es evidente desde que se dispone de solamente dos observables, R_f y X_{lf} mientras que el modelo tiene 4 variables, ρ , d , G' y G'' .

La medicion de dos de estos parámetros por métodos independientes es indispensable para conocer unívocamente el estado del sistema.

La densidad es un parámetro fácil de medir y pequeñas indeterminaciones en ρ no producen errores apreciables en las magnitudes obtenidas a partir de los datos de MCQ, sin embargo, es muy importante conocer el espesor d , lo que es mas dificil de lograr.

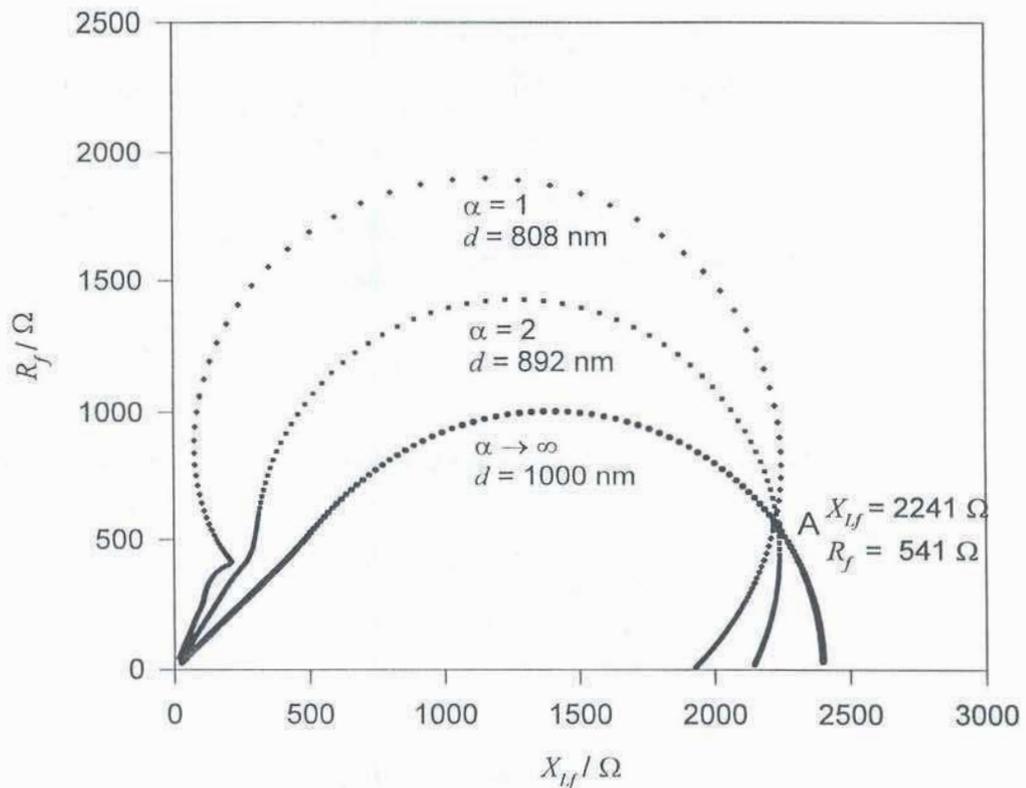


Fig. 2.9 Gráfico polar paramétrico que muestra la dependencia de R_f y X_{I_f} cuando varían los módulos de elasticidad G' y de pérdidas G'' simultáneamente de forma de mantener α constante.

G'' varía entre 10^3 Nm^{-2} y 10^9 Nm^{-2} en el sentido horario.

Los valores de d y α estan indicados en el grafico. $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

En la sección 2.2.2 veremos una posibilidad indirecta de evitar esta medición independiente haciendo uso de la interacción entre mas de una capa de material adherido al cristal.

2.2 Dos capas no piezoeléctricas

En las secciones 2.1.1 a 2.1.5 abordamos el estudio teorico para modelar una capa de material en contacto con el resonador de cuarzo piezoelectrico.

En principio, este caso no se cumple rigurosamente salvo en el caso del cristal con el electrodo depositado, en vacío absoluto. En este caso, el material no piezoeléctrico que corresponde al modelo de Martin es la capa de metal que constituye el electrodo.

Sin embargo, en la totalidad de los casos, esta capa de metal no se toma en cuenta, o se la modela como una capa rígida ideal sin pérdidas, que solamente contribuye a modificar levemente la frecuencia de resonancia del cristal.

Haciendo esta aproximación, los casos de la sección anterior corresponden a diversas situaciones reales, como ser cristales en contacto con líquidos, depósitos metálicos y poliméricos, etc.

En casi todos estos casos, existe una segunda capa de aire en contacto con el material, pero dada la baja viscosidad y densidad del aire, esta no se toma en cuenta.

En muchos otros casos, existen al menos dos capas de material sucesivas claramente determinadas.

Esto incluye la electrodeposición de metales y polímeros, en la que la segunda capa es la solución desde la que se deposita, polimerizaciones con exclusión de solvente, en las que el solvente exudado por el polímero forma una segunda capa, deposición de monocapas moleculares a partir de una solución, etc.

Volviendo al análisis comenzado en esta sección, podemos tomar la ecuación de Martin y Granstaff en su forma completa, para un cristal piezoeléctrico en contacto con dos capas sucesivas no piezoeléctricas. La capa en contacto con el cristal, o inferior, lleva el subíndice 1, mientras que la capa alejada del cristal o superior lleva el subíndice 2.

$$Z_f = \frac{Z_2 \tanh(k_2 d_2) + Z_1 \tanh(k_1 d_1)}{(Z_2/Z_1) \cdot \tan(k_1 d_1) \cdot \tan(k_2 d_2) + 1}$$

Ec. 2.16

con $k_i = j\omega \sqrt{\rho_i/G_i}$

Cuando $(Z_2/Z_1) \tanh(k_1 d_1) \tanh(k_2 d_2) \ll 1$ el denominador tiende a la unidad y se puede aplicar la aproximación de aditividad entre las capas:

$$Z_f = Z_2 \tanh(k_2 d_2) + Z_1 \tanh(k_1 d_1) \quad \text{Ec. 2.17}$$

Esta condición para aditividad puede ser lograda de tres maneras:

- a) $d_1 \rightarrow 0$ film de espesor pequeño
- b) $k_1 \rightarrow 0$ film rígido
- c) $|Z_2| \ll |Z_1|$

Esta última condición ocurre cuando la dureza relativa de la capa inferior es mucho más alta que la dureza o viscosidad de la capa superior. Esto se cumple generalmente en la deposición de metales y polímeros en soluciones acuosas, dada la baja viscosidad relativa del agua.

2.2.1 Capa rígida de espesor finito + líquido newtoniano infinito:

Este es el caso real de la deposición de metales por vía electroquímica. El metal que está siendo depositado puede considerarse rígido y la solución es generalmente un líquido newtoniano infinito.

En este caso, el módulo de elasticidad G' del metal es generalmente muy grande, mayor que 10^9 Nm^{-2} mientras que el espesor d suele ser pequeño y por lo tanto se cumplen las condiciones de aditividad a, b y c. El caso se reduce a considerar la masa del metal depositado y la densidad-viscosidad del líquido en forma aditiva.

2.2.2 Dos capas viscoelásticas en general:

Esta es la situación general en la deposición de polímeros u otros materiales menos rígidos a partir de soluciones. En la deposición de películas finas, la condición de aditividad se cumple y se puede considerar la capa viscoelástica y la capa líquida independientemente.

En el caso de deposición de películas gruesas de polímeros u otros materiales generalmente porosos y/o más blandos que los metales, la condición de aditividad puede no ser cumplida. En este caso el análisis es más complejo.

La figura 2.10 muestra las desviaciones de la aditividad cuando se varía el espesor de una capa de material de viscosidad 100 veces superior a la del agua en contacto con una capa de agua de espesor infinito.

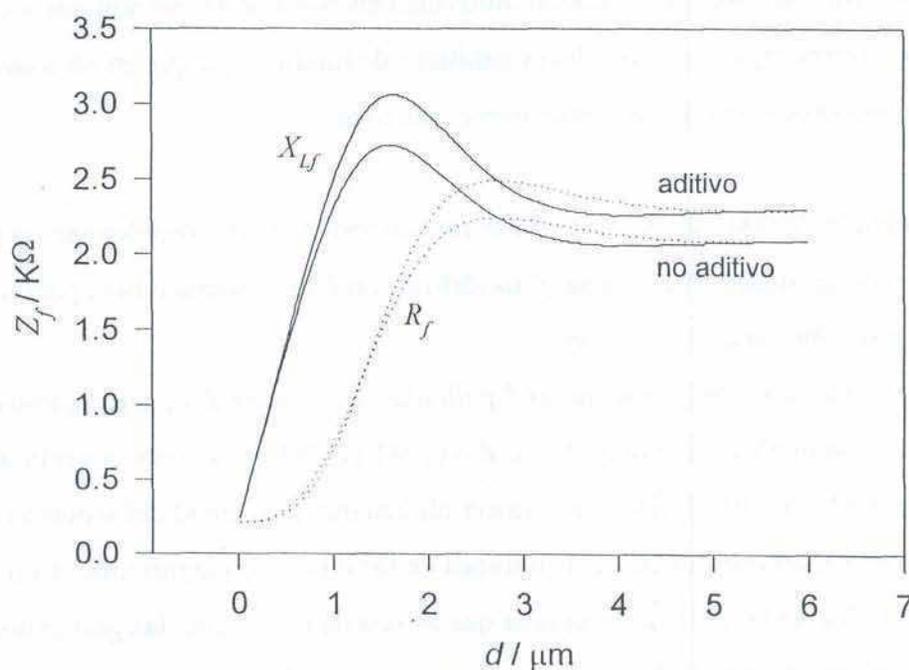


Fig 2.10 Gráfico de R_f y X_{L_f} para un sistema compuesto por dos capas. La inferior tiene $G' = 0$ y $G'' = 6 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ (100 veces la viscosidad del agua) mientras que la superior es agua, con valores de $G' = 0$ y $G'' = 6 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$. La abcisa es el espesor de la capa inferior. Ambas densidades son de 1 g/cm^3

Las curvas señaladas como “no aditivo” corresponden a la resolución de la ecuación 2.16 completa, mientras que las señaladas con “aditivo” corresponden a la ecuación 2.17, válida solamente bajo criterios de aditividad.

Nótese que para pequeños espesores, cuando se cumple la condición de aditividad, tanto R_f como X_{L_f} son idénticas para ambas ecuaciones. A medida que el espesor aumenta, las desviaciones de la aditividad son más pronunciadas.

Si se aplica aditividad para espesores de la capa inferior mayores que la longitud de penetración de la onda, se obtiene un error por exceso igual al valor de Z_f que corresponde a la capa superior, como se ve claramente en el gráfico. Esto se debe a que si la onda no llega al borde superior de la capa inferior, el líquido de la capa superior es totalmente “invisible” para el cristal piezoeléctrico, por lo que la condición de aditividad no puede ser cumplida de ninguna forma.

Los errores debidos a considerar aditividad en condiciones no aditivas son mayores cuando ambas capas poseen valores similares de módulo, ya que en esos casos la transferencia de energía entre las capas es máxima.

Si bien en la mayoría de los casos la no aditividad puede considerarse un problema, esta puede ser usada para validar el modelo en un dado sistema o bien para obtener más datos sobre una de las capas.

Si consideramos nuevamente las 3 películas de la figura 2.9, supongamos que tenemos una medida del punto A, de $Z_f = (2241 \Omega, 541 \Omega)$ y conocemos la densidad de la película. Es imposible, sin conocer alguna otra propiedad del sistema (G' , G'' o el espesor d), obtener una medida unívoca de las otras dos magnitudes. Con las medidas efectuadas podemos suponer que es una de las 3 películas graficadas o cualquier otra de las infinitas que cumplen con la condición de tener ese valor de Z_f . En la siguiente tabla se muestran los tres conjuntos de valores de d , G' y G'' para las curvas en el punto A.

d / nm	$G' / \text{N.m}^{-2}$	$G'' / \text{N.m}^{-2}$
1000	0	5.37×10^6
892	$2.00 \cdot 10^6$	4.00×10^6
808	$2.34 \cdot 10^6$	2.34×10^6

Sin embargo, es posible diferenciar entre las infinitas posibilidades si ponemos en contacto con la película dos o más líquidos de diferentes viscosidades. La interacción entre estos líquidos u la capa inferior de material será diferente para los distintos valores de G de los líquidos.

La figura 2.11 muestra el comportamiento de Z_f para las tres películas de la figura 2.9 cuando se varia la viscosidad de un líquido en contacto con estas desde una viscosidad despreciable hasta unas 100 veces la viscosidad del agua, la que corresponde a un valor de G comparable al de los films de la figura 2.9

Se puede notar fácilmente que a menor tangente de pérdidas es mayor la desviación en los valores al aumentar la viscosidad. Nótese también que para las tres películas en cuestión la desviación de la aditividad es muy pronunciada. En caso de cumplirse la aproximación de aditividad, al aumentar la viscosidad del líquido deberían aumentar R_f y X_{Lf} proporcionalmente, de forma que tendríamos una línea recta a 45° independientemente de las propiedades de la película inferior.

Se pueden obtener los valores de G' y G'' para una película de film en forma algebraica si se conocen los valores de R_f y X_{Lf} para dos viscosidades distintas de la capa superior.

Si tomamos la ecuación 2.16 y especificamos la capa 2 (superior) para un líquido newtoniano infinito tenemos:

$$Z_s = \frac{Z_2 + Z_1 \tanh(\mathbf{k}_1 d_1)}{(Z_2/Z_1) \cdot \tan(\mathbf{k}_1 d_1) + 1} \quad \text{Ec. 2.18}$$

en que $Z_2 = \sqrt{\rho G} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+j)\sqrt{\rho}\sqrt{G''}$

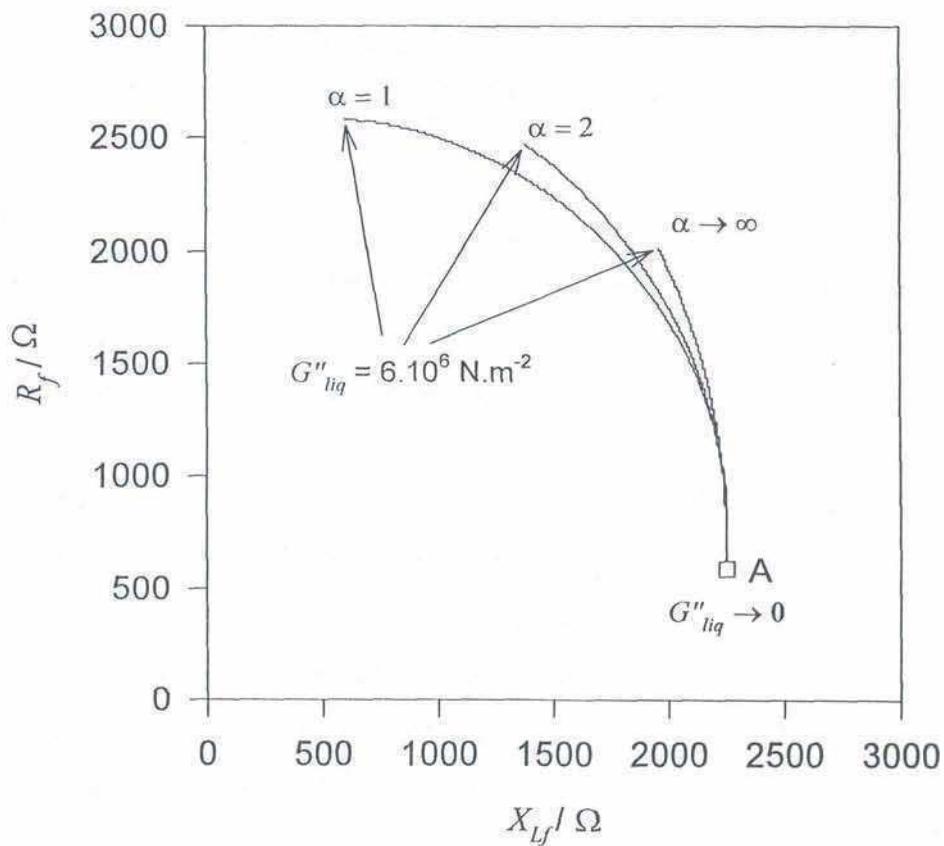


Fig 2.11 Variación de R_f y X_{Lf} cuando sobre las películas de la fig 2.9 se pone en contacto un líquido de viscosidad entre 0 y 100 cP ($G'' = 6 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$).

Nota: Todas las impedancias que se calculan en este capítulo son impedancias mecánicas. La relación entre las impedancias eléctricas (medidas con la MCQ) y las impedancias mecánicas es la indicada en la ecuación 2.0.

Llamaremos A al líquido de menor viscosidad y B al de mayor viscosidad.

Si suponemos η_Λ es muy pequeña, se cumple aditividad, ya que $Z_{2\Lambda} / Z_1 \ll 1$

En este caso podemos decir que:

$$Z_{sA} = Z_{2A} + Z_1 \tanh(k_1 d_1) \quad \text{Ec. 2.19}$$

y

$$Z_1 \tanh(k_1 d_1) = Z_{sA} - Z_{2A} \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$\tanh(k_1 d_1) = \frac{Z_{sA} - Z_{2A}}{Z_1} \quad \text{Ec. 2.21}$$

reemplazando 2.21 y 2.20 en 2.19 y resolviendo:

$$Z_1^2 = \rho_1 G_1 = \frac{Z_{sB} Z_{2B} (Z_{sA} - Z_{2A})}{Z_{sA} - Z_{2A} - Z_{sB} + Z_{2B}} \quad \text{Ec. 2.22}$$

Dado que todas las cantidades en el segundo miembro son números complejos conocidos, sabiendo la densidad ρ_1 se pueden conocer G_1' y G_1'' simultáneamente.

Para conocer el valor del espesor d_1 se puede utilizar la ecuación 2.21, ya que conociendo Z_1 :

$$d_1 = \frac{Z_1 \tanh\left(\frac{Z_{sA} - Z_{2A}}{Z_1}\right)}{\omega \rho_1} \quad \text{Ec. 2.23}$$

Las ecuaciones 2.22 y 2.23 son extremadamente importantes ya que nos permiten obtener parámetros de una capa por medio de variar las condiciones en la otra.

No es necesario poner en contacto con la capa a medir un líquido newtoniano. Cualquier material de propiedades reológicas conocidas es útil para obtener información de la otra capa. Cuanto mas cercanos sean los valores de impedancia mecánica entre las capas mejor será la interacción entre ellas y mejores resultados se podrán obtener por medio de la variación de las propiedades de una de ellas.

La figura 2.12 muestra el mismo procedimiento para obtener datos de la capa inferior modificando propiedades de la capa superior. En este caso, se deposita plata, u otro metal similar. Se ve claramente que la variación para los tres materiales de la figura 2.9 es claramente distinguible.

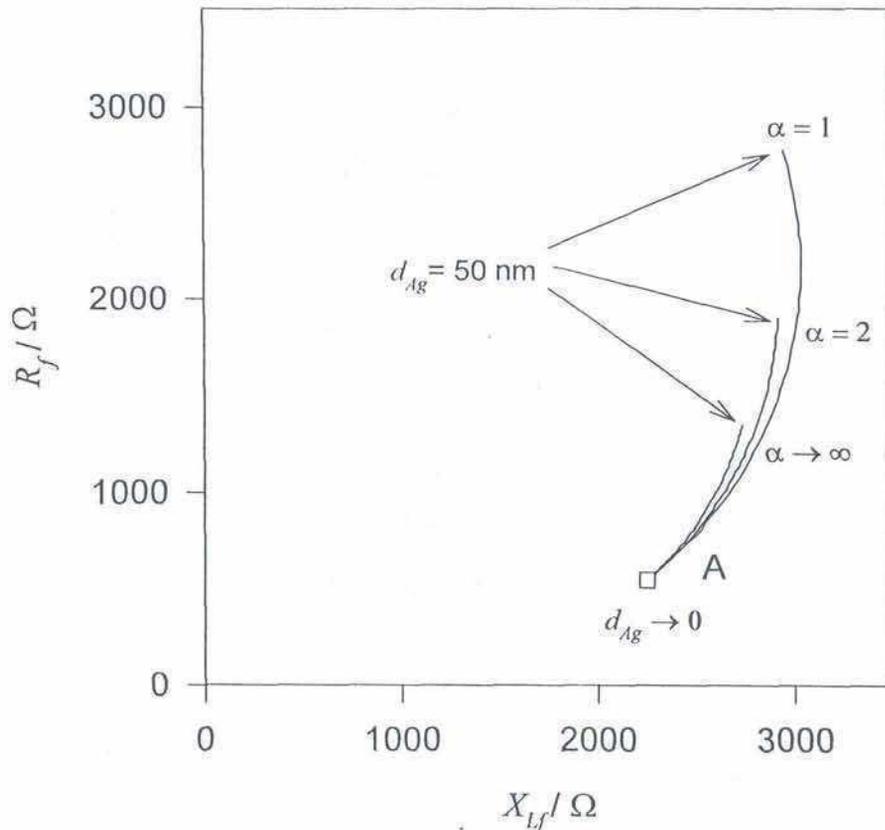


Fig 2.12 Variación de R_f y X_{Lf} cuando sobre las películas de la fig 2.9 se pone en contacto una capa de metal rígido ($|G| > 10^8 \text{ N.m}^{-2}$) de $\rho = 10 \text{ g.cm}^{-3}$

Otro caso a tener en cuenta es la adsorción de capas mono o multimoleculares a partir de soluciones. En este caso, la capa puede tener una elasticidad o viscosidad moderadas, no mucho mayores que la viscosidad de la solución desde la que se adsorbe, por lo que no se cumplen las condiciones a y c.

Sin embargo, el espesor de un material compuesto por unas pocas capas moleculares es muy pequeño y se cumple la condición b , por lo que generalmente la adsorción se comporta aditivamente.

Todas las apreciaciones anteriores también son útiles para la obtención de datos de capas adsorbidas. En este caso hay que tener en cuenta muy especialmente que el agregado de líquidos para cambiar la viscosidad puede modificar los equilibrios de adsorción.

capítulo 3

Experimental

3.1 - Métodos de medición con QCM

Se han desarrollado varios métodos para la medición de los parámetros eléctricos equivalentes del cristal de cuarzo. Entre ellos podemos considerar el método de análisis de impedancia^[12], el método de la oscilación^[24] y el método de función de transferencia.^[25]

El método mas utilizado, por ser el mas difundido comercialmente, es el de análisis de impedancia.

Los analizadores de impedancia comerciales constan de un oscilador que es capaz de barrer un rango de frecuencias alrededor de la frecuencia central resonante del cristal y de un milivoltímetro de RF interfaceados con un controlador, de forma de poder medir espectros de impedancia alrededor de una cierta frecuencia. De la curva de impedancia puede obtenerse de forma relativamente sencilla el circuito equivalente con los valores de R y X_L .

Los analizadores de impedancia tienen la ventaja de poder ser usados a muchas frecuencias de oscilación distintas, ya que los equipos comerciales permiten la sintonía desde las decenas de KHz a varios MHz, y a veces rangos aún mas amplios. Esto permite hacer facilmente medidas a distintas armónicas de la frecuencia resonante fundamental, lo que permite un análisis mas detallado del sistema en estudio.

Las desventajas de los analizadores de impedancia comerciales son, en primer lugar, su alto costo. Además, excepto equipos aparecidos en los últimos dos años, de muy alto precio, la velocidad de medición es muy baja para poder medir procesos rápidos, como puede ser el cambio de masa o viscoelasticidad durante una voltametría cíclica, o una cronoamperometría en un polímero conductor, por ejemplo.

El método de la oscilación ha sido desarrollado por Soares, y consiste en un oscilador en el que la ganancia del amplificador realimentado que lo constituye es variable. Un potenciómetro permite ajustar esta ganancia hasta establecer la oscilación, y en este momento la ganancia es unitaria, y la fase total de 0° , de forma que la realimentación es positiva.

Una vez descontado el desplazamiento de fase aportado por el circuito electrónico mismo, se puede conocer la resistencia equivalente del cristal R a partir del valor de resistencia del potenciómetro del oscilador.

La gran ventaja del sistema es su bajísimo costo, aunque el circuito debe ser calibrado y su velocidad no es superior al de un analizador de impedancia común.

3.1.1 Método de función de transferencia

El método de medición de función de transferencia es el que utilizamos en casi todo este trabajo de tesis. Consiste en aplicar una señal sinusoidal al cristal a través de una impedancia conocida y medir los valores del módulo de la señal a la entrada y a la salida del cuadripolo que se forma (fig 3.1).

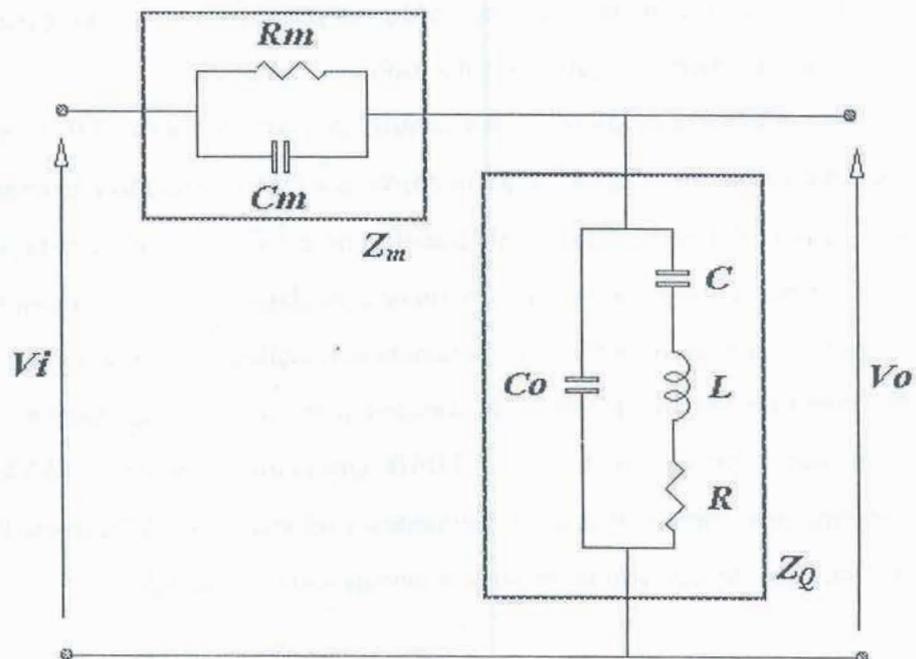


Fig. 3.1 Cuadripolo de transferencia

La señal sinusoidal V_i se aplica al cuadripolo de transferencia, C , R y L son los parámetros equivalentes del cristal de cuarzo, mientras que C_o es la capacidad parásita en paralelo. La señal no se aplica directamente al cristal, sino a través de la resistencia R_m , que tiene en paralelo su propia capacidad parásita C_m , componiendo la impedancia de medición Z_m .

A 10 MHz, una capacidad parásita típica de 5 pF tiene 3183 Ω de reactancia capacitiva, por lo que con resistencias de medición de hasta 300 Ω , es posible considerar a Z_m como una resistencia ideal sin cometer mucho error, sin embargo, como veremos más adelante, a veces es preferible utilizar mayores impedancias de medición y esta condición ya no se cumple.

El cociente de los vectores V_o y V_i es la función de transferencia y viene dado por:

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{Z_Q}{Z_Q + Z_m} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Para medir el módulo de éste cociente, ambas señales, de entrada V_i , y de salida V_o son rectificadas con un diodo ideal de alta frecuencia, filtradas, amplificadas y medidas con un conversor analógico/digital por medio de una computadora. De esta forma se obtienen los valores de los módulos de V_o y V_i .

Disponiéndose de un oscilador controlado por tensión (VCO) se barre alrededor de una frecuencia determinada con un conversor D/A conectado a la computadora, mientras se obtiene el módulo de transferencia $|V_o / V_i|$ para cada punto del barrido en frecuencia, obteniéndose una secuencia de datos que se grafica en la figura 3.2.

Los valores extremos de la frecuencia del oscilador se miden con un frecuencímetro con capacidad de comunicación con la computadora. En nuestro caso se utilizaron protocolos RS-232 y GPIB para la interconexión. El VCO utilizado presenta una linealidad tensión-frecuencia mejor que el 0,1 %, lo cual hace innecesaria la medición de frecuencia en puntos intermedios del barrido.

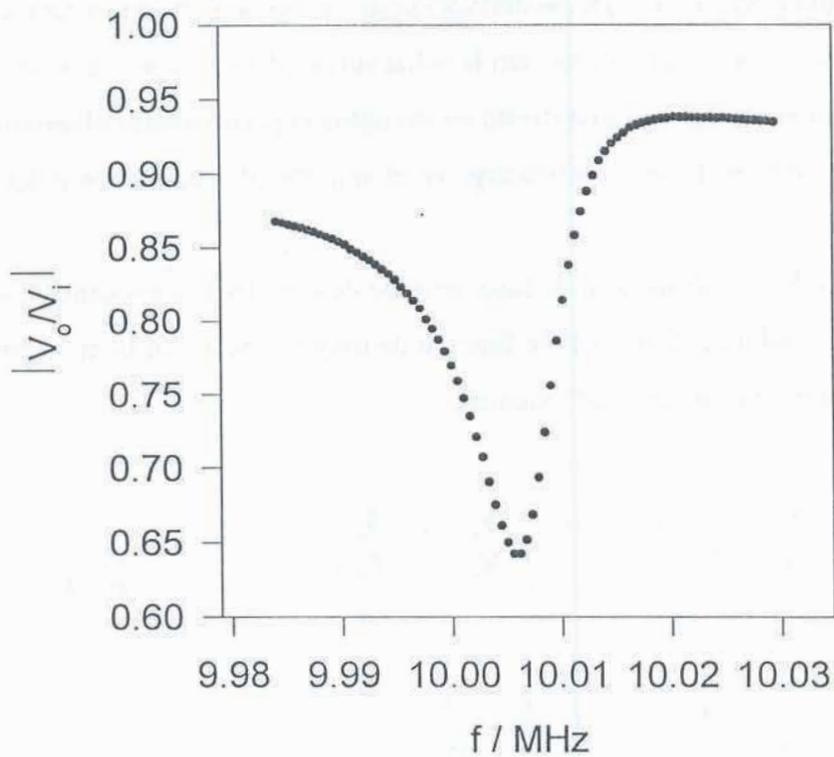


Fig. 3.2 Función de transferencia para un cristal de 10 MHz con una de las caras en contacto con solución de sacarosa 10% p/p. La impedancia de medición es una resistencia de 200 Ω

3.1.2 Ajuste de los parámetros equivalentes:

Para un valor de C constante, propio del cristal usado, la posición de la curva de transferencia en el eje de abscisas (frecuencia) depende del valor de L , su ancho del valor de R , mientras que la altura y la simetría dependen principalmente del valor de C_0 . Sin embargo, no es simple obtener estos valores a partir de la curva, ya que al

medir se pierde la información de la fase, necesaria para efectuar los cálculos complejos necesarios.

Muramatsu et al fueron los primeros en utilizar el método para obtener los parámetros equivalentes, aunque su derivación de las ecuaciones no es correcta, ya que trata a los vectores que representan la señal sinusoidal como si fueran escalares. Esto produce una alinealidad manifiesta en los datos experimentales obtenidos que ellos atribuyen erróneamente a sobrecarga en el amplificador operacional del circuito de medición.

Careciendo de la información de fase, se debe desarrollar la impedancia del circuito equivalente e igualar al módulo de la función de transferencia. Si la impedancia de medición es una resistencia ideal tenemos:

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{Z_Q}{Z_Q + R_m} \quad \frac{V_i}{V_o} = 1 + \frac{R_m}{Z_Q} \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$\frac{1}{Z_Q} = \frac{R + j\omega L - j\left(\frac{1}{\omega C} + \frac{1}{\omega C_o}\right)}{\frac{L}{C_o} - \frac{1}{\omega^2 C C_o} - \frac{jR}{\omega C_o}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$1 + \frac{R_m}{Z_Q} = \frac{R_m R + jR_m \omega L - jR_m \left(\frac{1}{\omega C} + \frac{1}{\omega C_o}\right) + \frac{L}{C_o} - \frac{1}{\omega^2 C C_o} - \frac{jR}{\omega C_o}}{\frac{L}{C_o} - \frac{1}{\omega^2 C C_o} - \frac{jR}{\omega C_o}} \quad \text{Ec. 3.4}$$

multiplicando numerador y denominador por ωC_o , despejando módulo e invirtiendo se obtiene el módulo de la función de transferencia:

$$\left| \frac{V_o}{V_i} \right| = \frac{\sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2}}{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} + R_m R \omega C_o \right)^2 + \left(R_m \omega^2 L C_o - R_m - R + \frac{R_m C_o}{C} \right)^2}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Si bien la funcionalidad es complicada, puede ser ajustada fácilmente mediante cualquier programa de ajuste no lineal. En el caso de esta tesis se utilizó el programa TBLCURVE de Jandel Scientific y un programa automático de ajuste hecho en Quick Basic 4.5

El programa utiliza un valor de C fijo, que puede ser variado a voluntad cuando se cambia el cristal. Otro parámetro que se le debe dar es el valor de la resistencia de medición R_m .

El programa también es capaz de ajustar, como parámetros adicionales, la ganancia G del amplificador de RF utilizado para tomar las señales y la impedancia de entrada del mismo Z_{in} .

El programa usualmente toma un juego de datos de transferencia y ajusta los parámetros R , L , C_o , G y Z_{in} para el primer barrido, luego deja los valores de G y Z_{in} fijos (se supone que no deben variar a lo largo de un experimento) y sigue efectuando barridos y ajustando R , L y C_o .

Cada vez obtenidos los parámetros R , L y C_o que mejor ajustan a los datos medidos, se guardan en un archivo para posterior tratamiento.

Si se necesita una medición muy rápida, pueden guardarse los datos crudos de la función de transferencia, si se dispone de memoria suficiente. Los parámetros equivalentes son obtenidos más tarde con un programa similar al descrito anteriormente.

El valor de la resistencia de medición es una elección de compromiso entre un valor bajo, que permite tratar los datos considerando que R_m es ideal, y un valor alto que permite medir valores de resistencia equivalente R mas altos, siempre que se disponga de suficiente ancho de barrido en frecuencia.

El problema de la medición de resistencias equivalentes altas puede solucionarse utilizando en la derivación de las ecuaciones anteriores el valor complejo de la impedancia de medición $R_m // C_m$. Lamentablemente, esto no es conveniente, ya que el valor de C_m puede variar dado que depende de factores como la cercanía de los cables de conexión de R_m , la humedad ambiente, etc. Esta variación es muy inconveniente dado que modifica no sólo el módulo, sino también la fase de la impedancia de medición.

Una mejor solución consiste en utilizar como impedancia de medición un capacitor de buena calidad. La resistencia asociada en paralelo suele ser mayor que $10^8 \Omega$ de modo que el capacitor de medida puede considerarse una reactancia capacitiva ideal. En este caso, las conexiones solamente aumentan el valor de la capacidad pero sin modificar la fase, que sigue siendo la de un capacitor ideal. Obviamente, las ecuaciones que vinculan la curva de función de transferencia con los parámetros equivalentes son distintas (ecuaciones 3.6 a 3.8)

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{Z_Q}{Z_Q + X_{C_m}} \quad \frac{V_i}{V_o} = 1 + \frac{X_{C_m}}{Z_Q} \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$\frac{1}{Z_Q} = \frac{R + j\omega L - j\left(\frac{1}{\omega C} + \frac{1}{\omega C_o}\right)}{\frac{L}{C_o} - \frac{1}{\omega^2 C C_o} - \frac{jR}{\omega C_o}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$1 + \frac{X_{C_m}}{Z_Q} = \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{1}{\omega C_m} \left(\omega^2 L C_o - \frac{C_o}{C} - 1 \right) - j \left(R + \frac{R C_o}{C_m} \right)}{\omega L - \frac{1}{\omega C} - jR} \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$\left| \frac{V_o}{V_i} \right| = \frac{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2 + R^2}}{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{\omega L C_o}{C_m} - \frac{C_o}{\omega C C_m} - \frac{1}{\omega C_m} \right)^2 + \left(R + \frac{R C_o}{C_m} \right)^2}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

El método de medición con capacitor presenta algunas otras ventajas con respecto al que utiliza una resistencia. En particular, cualquier error en la determinación de R_m en el último caso se transfiere en el proceso de ajuste y genera valores de los parámetros equivalentes erróneos. Por el contrario, un error en C_m solamente influye en el valor ajustado obtenido para C_o , la capacidad parásita del cristal, que no tiene ningun interés, mientras que L y R se recuperan sin cambio alguno.

La forma de la función de trasferencia del cuadripolo que utiliza el capacitor de medición en vez de la resistencia es la que se muestra en la figura 3.3, que es claramente distinta de la de la figura 3.2.

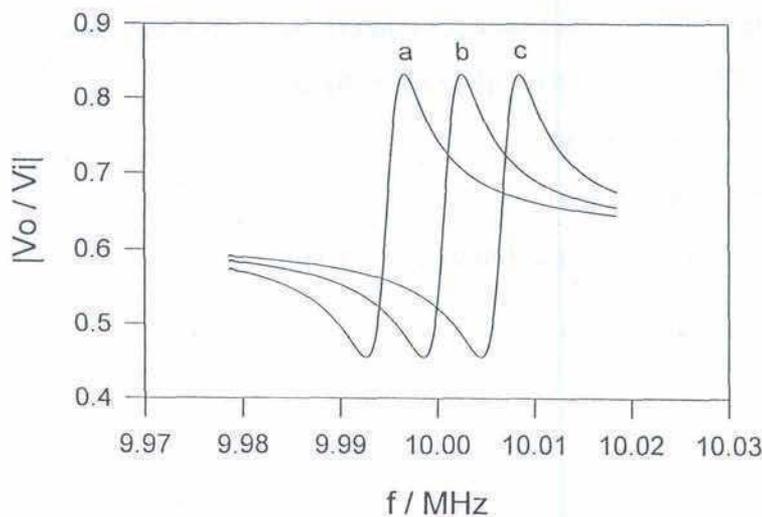


Fig. 3.3a Función de transferencia para un cristal de 10 MHz con $C = 30$ fF, $R = 200 \Omega$ y $C_o = 50$ pF
 curva a: $L = 8.453$ mH
 curva b: $L = 8.443$ mH
 curva c: $L = 8.433$ mH

Análogamente al caso anterior, la variación en L es responsable del desplazamiento horizontal de la curva (frecuencia resonante), mientras que a mayores valores de R corresponden anchos mayores como se ve en las figuras 3.3a y 3.3. La variación de C_0 provoca principalmente un cambio en la altura de la onda, y en forma menor un cambio de simetría.

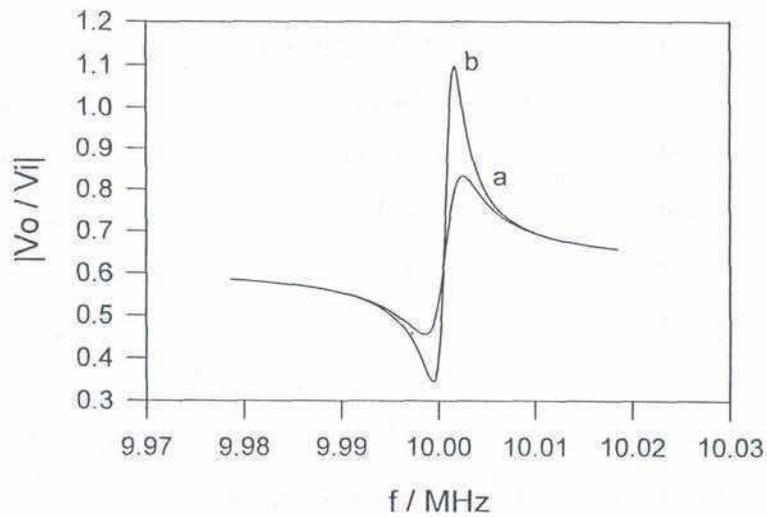


Fig. 3.3b Función de transferencia para un cristal de 10 MHz con $C = 30 \text{ fF}$, $L = 8.443 \text{ mH}$ y $C_0 = 50 \text{ pF}$
 curva a: $R = 200 \text{ } \Omega$
 curva b: $R = 100 \text{ } \Omega$
 El capacitor de medición es $C_m = 80 \text{ pF}$

3.1.3 Conexión del equipo electroquímico:

Para efectuar mediciones mientras se somete a la muestra a un proceso electroquímico se debe poder conectar el equipamiento electroquímico (potenciostato, galvanostato, etc) y el circuito de medición de función de transferencia a la computadora de modo de poder tomar la totalidad de los datos de forma sincronizada.

La forma de acople más simple posible es la directa, en la cual la cara del cristal que está en contacto con la solución es la masa del sistema, y está conectada a un potenciostato con electrodo de trabajo a *masa real*. Este esquema se ve en la figura 3.4

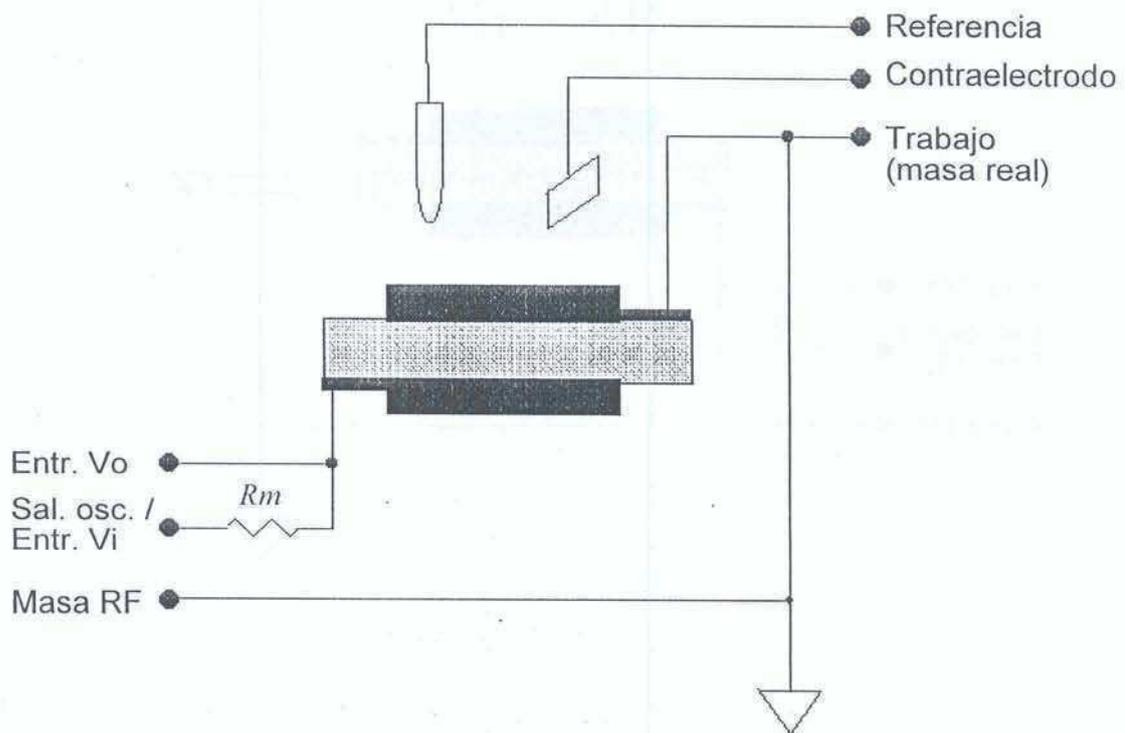


Fig 3.4 Esquema eléctrico de la conexión de un potenciostato con electrodo de trabajo a masa para la medición con QCM. La resistencia de medición R_m puede ser reemplazada por un capacitor C_m .

La necesidad de uso de un instrumento en el que el electrodo de trabajo está conectado directamente a masa puede ocasionar dificultades. Por eso también es posible utilizar otro tipo de instrumento, pero en ese caso es necesario desacoplar el instrumento de las señales de RF. Esto se logra con el capacitor de desacople C_d de 1 a 5 nF, el cual es prácticamente un cortocircuito a las altas frecuencias de excitación del cristal, mientras que se comporta como un circuito abierto a las bajas frecuencias de la perturbación electroquímica (ver figura 3.5).

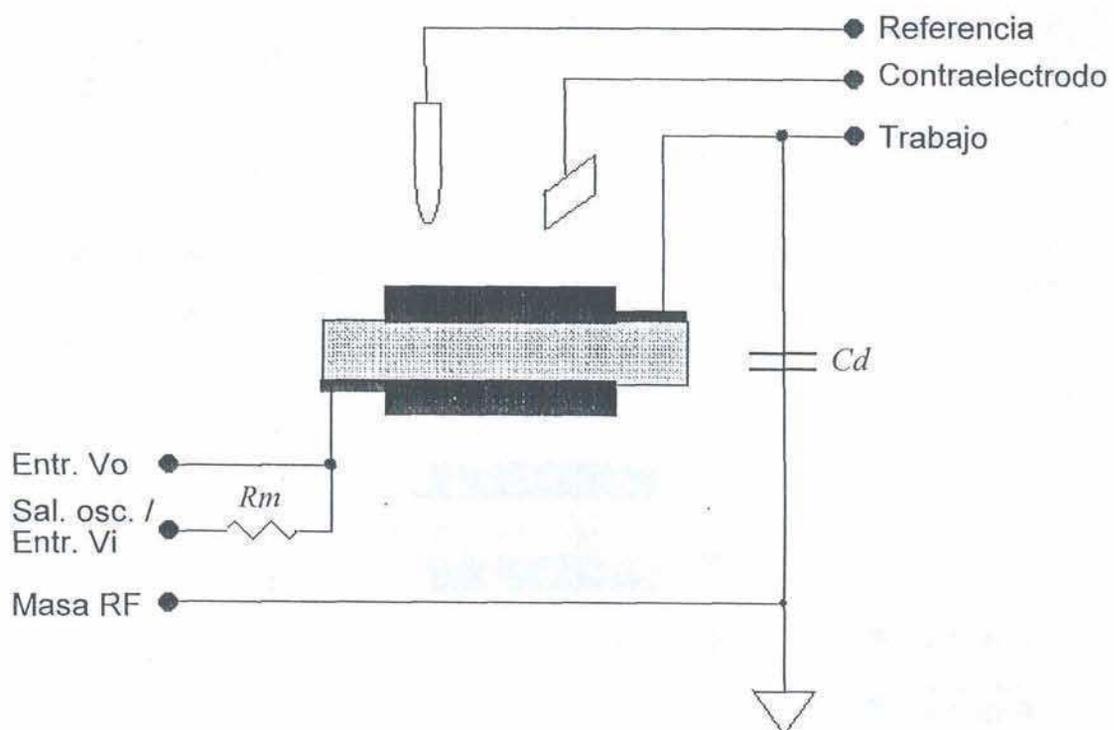


Fig 3.5 Esquema eléctrico de la conexión de un potencióstato con electrodo de trabajo *NO* a masa para la medición con QCM. El capacitor C_d , del orden del nF desacopla el potencióstato del oscilador de RF. La resistencia R_m puede ser reemplazada por un capacitor C_m .

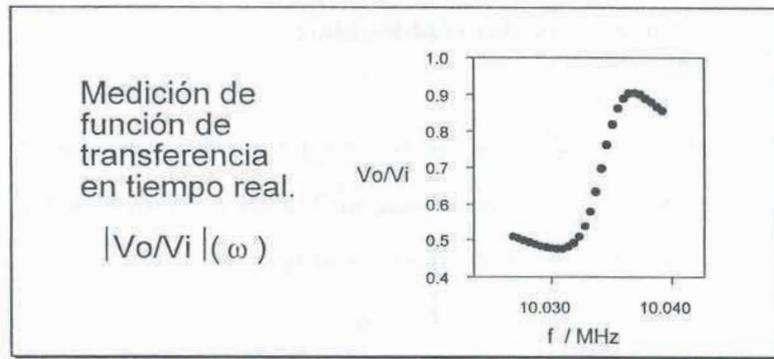
3.1.4 Tratamiento de los datos obtenidos:

A partir de los valores de los parámetros equivalentes obtenidos se pueden obtener representaciones de distinto tipo, las más utilizadas son las de impedancia (módulo y fase) y la de conductancia-susceptancia (forma polar).

Los datos que corresponden a la fase deben ser obtenidos haciendo uso de los parámetros equivalentes ajustados previamente, mientras que los de módulo se obtienen directamente.

La representación de los datos en esta forma permite verificar la validez del modelo utilizado para el ajuste, aunque no es muy útil para el análisis y posterior tratamiento de los datos. A lo largo de esta tesis haremos hincapié en la mayor utilidad del análisis de resultados en base a los parámetros equivalentes, cantidades mensurables de significación precisa frente a la utilización de parámetros tales como posición y ancho de curvas de impedancia que arrojan mucha menos información cuantitativa sobre los sistemas en estudio.

El diagrama de flujo de la figura 3.6 explica claramente cuales son los pasos a seguir para obtener la totalidad de la información de una medición.



Ajuste del circuito equivalente BVD

$$\left| \frac{V_o}{V_i} \right| = \frac{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2 + R^2}}{\sqrt{\left(\omega L - \frac{1}{\omega C} + \frac{\omega L C_o}{C_m} - \frac{C_o}{\omega C C_m} - \frac{1}{\omega C_m} \right)^2 + \left(R + \frac{R C_o}{C_m} \right)^2}}$$

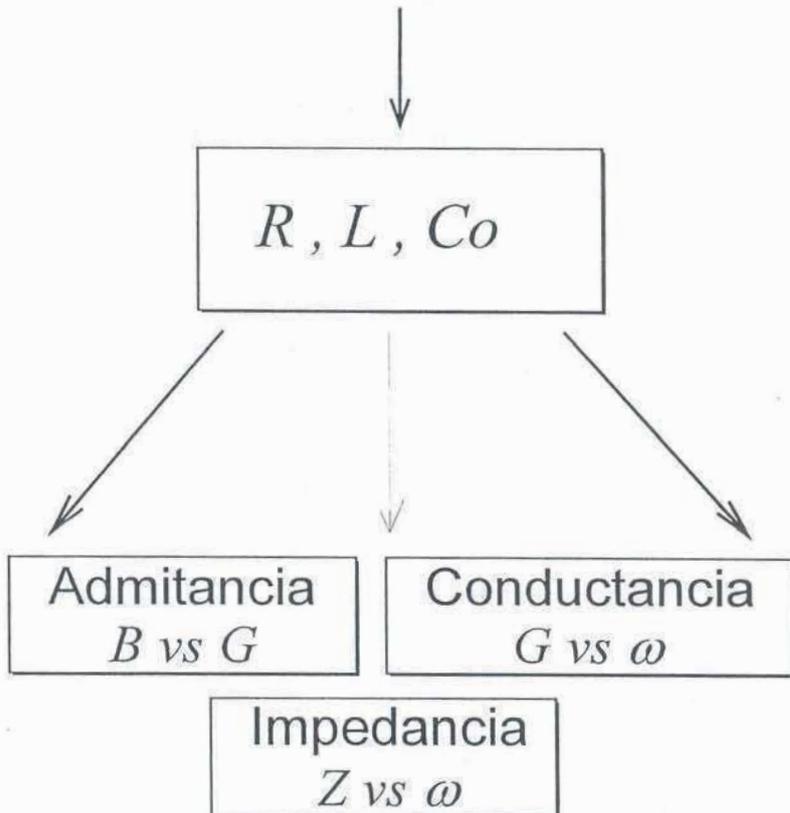


Fig 3.6 Diagrama de flujo del proceso de medición y tratamiento de datos

3.1.5 Comparación y calibración del método:

Para comprobar la validez de la utilización del método de la función de transferencia se efectuaron comparaciones con un equipo comercial analizador de impedancia.

Se midieron con el analizador y con el método de función de transferencia soluciones de sacarosa de diferente concentración, de forma de poder obtener los datos de R y L dentro de un rango y comparar ambos métodos. El resultado de la comparación para R se ve en la figura 3.7

El parámetro L se recupera sin mas error que la indeterminación en la medición de frecuencia por medio del frecuencímetro que se utilice.

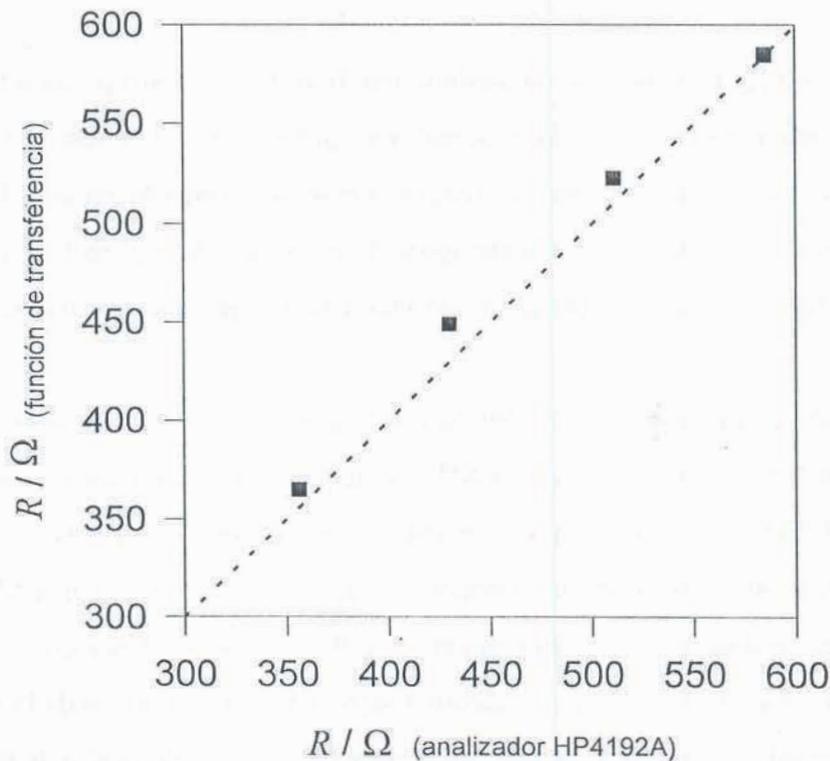


Fig. 3.7 Comparación de los parámetros equivalentes para un cristal de cuarzo en soluciones de sacarosa medido con el método de función de transferencia contra los medidos con un equipo comercial HP.

3.2 - Materiales y métodos

Salvo indicación en contrario los protocolos y el equipamiento utilizado para efectuar los experimentos que se describen son los que figuran en esta sección.

Los cristales utilizados (International Crystal Manufacturing Co. Inc., Oklahoma City, OK, USA, Catalog No. 31210) son de 10 mm de diametro externo, con ambos electrodos de 5 mm de diámetro lo que corresponde a un área de $0,198 \text{ cm}^2$. La frecuencia de resonancia es de 10 MHz standard y poseen dos tipos de terminación: no pulidos o rugosos, con una rugosidad de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ y pulidos o lisos, en los que la rugosidad superficial tiene 100 nm. En estos últimos cristales se deposita una capa de cromo por debajo de la de oro para mejorar la adherencia.

La celda MCQ utilizada para la medición de líquidos y electroquímica fue realizada completamente en el laboratorio. Fue construida enteramente de acrílico y el soporte sellado de los cristales se hizo por medio de o-rings de vinilo. La conexión eléctrica entre la celda MCQ y el cuadripolo de transferencia es directa por medio de conectores tipo BNC sin carcasa para minimizar las capacidades parásitas.

Se utilizó un potencióstato construido y diseñado durante el transcurso de esta tesis en base al amplificador operacional LM11, con electrodo de trabajo a masa real y se desacopló la celda MCQ mediante un capacitor de 5 nF para tener mayor aislación de la RF (aunque no es estrictamente necesario). Las conexiones de la celda MCQ al equipo electroquímico son las standard en un potencióstato de 3 electrodos. El electrodo de referencia usado es de calomel saturado sin ningun tipo de blindaje ni técnica especial de desacople de RF. El contraelectrodo es una malla de platino de aproximadamente 1 cm^2 de superficie.

Para las técnicas voltamétricas se utilizó una rampa de potencial de control manual construída en el laboratorio. Para las cronoamperometrías se utilizó una placa D/A controlada por la computadora.

Todas las mediciones electroquímicas, de control (temperatura, pH, etc) y de la función de transferencia fueron realizadas con una computadora PCAT 386 DX compatible provista de una tarjeta AD/DA Keithley 575.

Las mediciones de frecuencia fueron hechas mediante un frecuencímetro HP 5334B controlado mediante GPIB por la misma computadora.

El control de los instrumentos electromecánicos (agitadores, titulador automático, etc) utilizados a lo largo de esta tesis se hizo a través de la interfase CENTRONICS de la tarjeta MultiIDE de la computadora.

Los programas de medición automática de función de transferencia fueron realizados en QuickBasic 4.5 con rutinas en Assembler 8086 para agilizar la toma de datos.

El soporte para la determinación de parámetros viscoelásticos en NUJOL se realizó en base a un conector tipo DB9 hembra para soportar al cristal montado en su holder y una espiral de nichrome utilizada para calentar al cristal con NUJOL colocada a 5 mm por debajo del cristal y conectado a una fuente de voltaje de 0-30 V regulable. La temperatura se midió con un termistor colocado a 1 mm de la cara superior del cristal.

Todo el conjunto se mantuvo aislado dentro de una caja de plástico de modo de minimizar las corrientes de aire durante los experimentos.

capítulo 4

Resultados Experimentales

En este capítulo abordaremos la descripción y análisis de los resultados experimentales que hemos obtenido. El mismo consta de dos secciones:

En la primera, se estudiarán sistemas conocidos previamente mediante otras técnicas experimentales de forma de poder validar el método de medición de propiedades reológicas con MCQ. Para ello se ha medido la deposición de plata por método electrolítico, soluciones de líquidos newtonianos de diferente concentración y películas finitas de líquidos newtonianos.

En la segunda sección se estudian las propiedades viscoelásticas de sistemas modelo no conocidos y se proponen modelos para estos sistemas. Los sistemas estudiados son: soluciones de polialilamina (PAA) de diferente concentración, pH y fuerza iónica; hidrogeles de PAA-Ferroceno-Glucosa oxidasa y PAA-Osmio-Glucosa oxidasa variando espesor, fuerza iónica y estado electroquímico de carga. También se realizó un estudio preliminar de películas de polianilina-poliestirensulfonato así como de películas de polivinilferroceno.

4.1 Validación del método de medida:

4.1.1 Capas rígidas

No se llevaron a cabo experimentos de deposición de metales en vacío o en aire, por lo que la aproximación del modelo de una capa rígida simple no se verificó. Dado que este es el modelo más simple y estudiado, no se hizo hincapié en su verificación, que se encuentra en la literatura más allá de toda duda.

4.1.2 Líquidos newtonianos semi-infinitos

La medición de parámetros de líquidos newtonianos se encuentra en la literatura. Se han determinado viscosidades y densidades de líquidos puros y soluciones con MCQ.^[26] En nuestro trabajo, se han utilizado soluciones de sacarosa a varias concentraciones y de NUJOL a diferentes temperaturas.

La figura 4.1 muestra un gráfico paramétrico de R_f en función de X_{Lf} para soluciones acuosas de sacarosa de concentración variable de 0 a 55% p/p.

100 μ L de agua destilada deionizada calidad Milli-Q fueron colocados en la MCQ y se dejó llegar al equilibrio térmico con el medio ambiente (20 °C). La sacarosa fue agregada desde una solución 60% p/p con una jeringa controlada por la computadora, a cada agregado de sacarosa le corresponde una medición de función de transferencia con la MCQ. El sistema se mantuvo agitado constantemente con un microagitador de vidrio colocado por encima del líquido.

La propiedad que cambia fuertemente es en este caso la viscosidad, que para el agua pura es aprox. 1 cP mientras que para una solución de sacarosa 55% es 28 cP.^[27] La densidad aumenta muy levemente entre estas concentraciones, pero el cambio es despreciable frente al gran aumento de la viscosidad.

Puede verse que el gráfico presenta una pendiente ligeramente inferior a la unitaria que predice el modelo de Kanazawa. Esto es debido principalmente a la rugosidad de los cristales utilizados, que es del orden de 1 micron RMS. Medidas efectuadas con cristales pulidos a 0,3 μ m RMS muestran que las discrepancias con el modelo de líquido newtoniano infinito de Kanazawa son menores.

Dada su facilidad de preparación, las soluciones de sacarosa se han utilizado como standard de calibración, de esta forma podemos corregir el valor de R_f , principalmente afectado por la rugosidad del cristal y las desviaciones a la idealidad del modelo introducidas por el montaje mecánico del cristal.

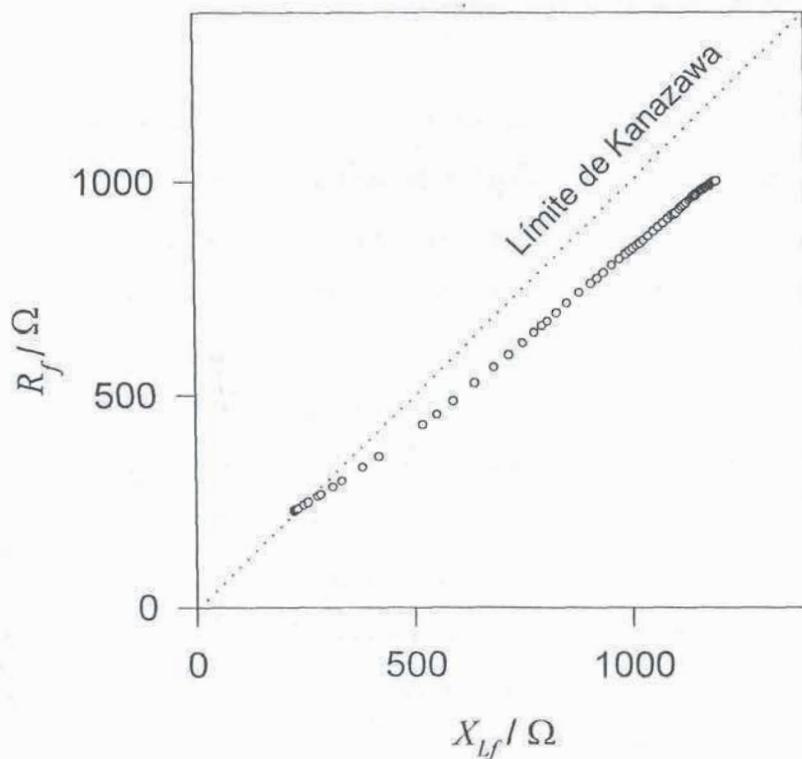


Fig. 4.1 Gráfico paramétrico que muestra la variación de R_f en función de X_{Lf} para soluciones de sacarosa de 0% (inferior izquierda) a 50% p/p.

La figura 4.2 muestra un comportamiento similar para NUJOL, una mezcla de aceites alifáticos de cadena larga. Una gota de NUJOL previamente enfriado con una corriente de aire en contacto con hielo seco se depositó sobre el cristal de modo de obtener una capa de aproximadamente 0,1 mm de espesor. Este espesor es muy grande con respecto a la longitud de desvanecimiento de la onda para las viscosidades involucradas. El cristal conteniendo NUJOL se calentó mediante una resistencia eléctrica cercana, monitoreándose la temperatura en tiempo real con un termistor.

Los datos de temperatura y función de transferencia de la MCQ se tomaron a intervalos regulares. La experiencia se hizo entre 10 °C y 72 °C como extremos de temperatura.

Puede verse que el comportamiento corresponde a un líquido que presenta pequeñas desviaciones viscoelásticas, de modo que R_f es algo superior a X_{Lf} . Dado que el NUJOL consta de cadenas alifáticas bastante largas, es razonable pensar que cierto efecto elástico puede ser causado por el enredo de estas cadenas.

El cambio de viscosidad con la temperatura es muy grande, y puede obtenerse de los datos experimentales de la fig 4.2. A 72 °C la viscosidad es 5,3 cP mientras que a 10 °C esta llega a 100 cP. Estos valores fueron calculados mediante aplicando la ecuación de Kanazawa (2.6).

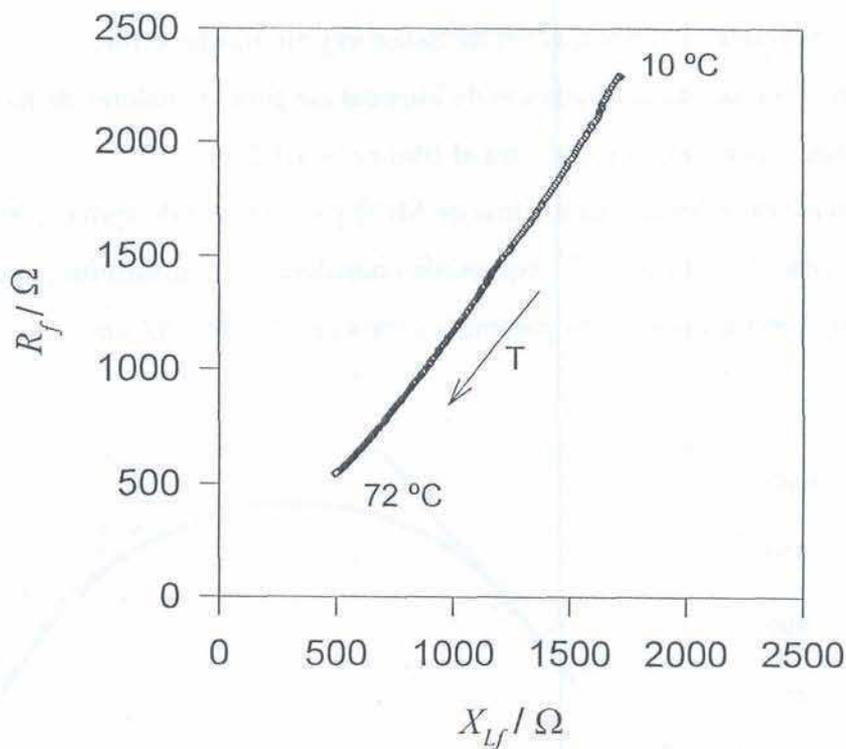


Fig. 4.2 Gráfico paramétrico que muestra la variación de R_f en función de X_{Lf} para NUJOL cuando se varía la temperatura (viscosidad).

4.1.3 Líquido newtoniano de espesor finito:

Se utilizó NUJOL como modelo de líquido newtoniano dada la fuerte dependencia de su viscosidad con la temperatura^[28] mostrada en la figura anterior y su baja presión

de vapor, que permite variar la temperatura (viscosidad) de capas finas del mismo sin evaporación apreciable.

El dispositivo experimental consiste en un soporte para el cristal de cuarzo y una resistencia eléctrica en su parte inferior que permite aumentar la temperatura del mismo y de la muestra.

La superficie del electrodo del cristal se pinta con NUJOL de forma de obtener una fina capa, que se calienta moderadamente (aprox. 60 °C) para facilitar la formación de una capa uniforme. Enfriando el sistema hasta 0 °C con aire enfriado por medio de hielo seco se consigue aumentar la viscosidad del NUJOL hasta poder estimar la masa depositada mediante la aproximación de Sauerbrey sin mucho error.

La figura 4.3 muestra un diagrama de impedancia para los valores de R_f y X_{If} determinados experimentalmente para el film de NUJOL.

La curva (a) muestra los parámetros de MCQ para un film de aprox. 100 μm de espesor ya visto en la figura 4.2 , que puede considerarse semi-infinito , mientras que la curva (b) muestra los mismos parámetros para un film de 1.02 μm

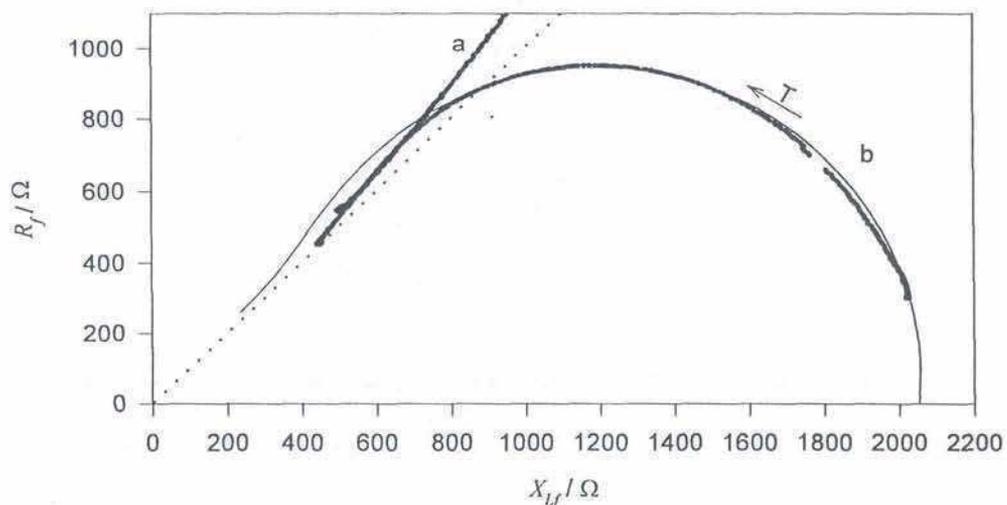


Fig. 4.3 Diagrama de impedancias para dos películas de NUJOL de diferente espesor mientras se varía la temperatura de 0 a 75 °C.

(a) espesor $d \approx 100 \mu\text{m}$ (b) espesor $d \approx 1.02 \mu\text{m}$

Línea recta punteada marca el límite de Kanazawa, la línea curva llena es una simulación para un líquido casi newtoniano ($\alpha = 10$).

En la parte inferior izquierda del diagrama paramétrico de impedancia (alta temperatura) se puede apreciar como ambas películas de NUJOL se comportan como líquidos infinitos.

A estas temperaturas la viscosidad del NUJOL es aproximadamente de 4 a 16 veces superior a la del agua. Esta viscosidad es suficientemente baja como para que aún en la capa mas fina la onda acústica se desvanezca antes de alcanzar la superficie, siendo la longitud de penetración de la onda acústica $\delta = \sqrt{2\eta/\omega^2\rho} \cong 400 \text{ nm}$, esto es, menos de la mitad del espesor estimado de la capa fina de nujol.

En estas condiciones, la MCQ ve una capa infinita de líquido casi newtoniano que presenta $R_f \approx X_{Lf}$ para todo este rango de viscosidades.

Cuando la temperatura es menor (hacia la derecha en el gráfico), se ve que la capa gruesa de líquido sigue comportándose como de espesor infinito. La pendiente ligeramente superior a la predicha por el límite de Kanazawa (línea punteada) da cuenta de una pequeña componente elástica en el NUJOL a 10 MHz.

La capa fina de NUJOL, al bajar la temperatura, presenta un comportamiento completamente distinto del predicho por la ecuación de Kanazawa y que corresponde al caso en que la onda no llega a desvanecerse totalmente antes de llegar a la superficie. En estas condiciones, la alta viscosidad del líquido hace que la longitud de penetración de la onda acústica $\delta = \sqrt{2\eta/\omega\rho} \cong 2 \mu\text{m}$

La curva descrita es casi coincidente con la simulación para un líquido de $\alpha = 10$, en especial en el rango de altas viscosidades (baja T). Nótese que la línea de $\alpha = 10$ presenta valores de R_f mayores que los experimentales en la zona de altas temperaturas (bajas viscosidades). En estas condiciones el NUJOL se comporta aún mas cerca de un líquido newtoniano perfecto.

Para la capa fina de NUJOL, puede verse también la zona en que es válido el límite de Sauerbrey (abajo a la derecha). A pesar de tratarse de un líquido el cristal de cuarzo puede mover toda la capa en fase, debido a su pequeño espesor. La resistencia de pérdidas disminuye y X_{Lf} tiende al valor de la masa de NUJOL depositada.

Para el punto experimental de menor temperatura para la curva b (0 C) puede estimarse el error al utilizar el límite de Sauerbrey directamente del gráfico, que resulta ser del 3%.

4.1.4 Deposición de plata desde solución acuosa:

La deposición de plata electrolíticamente desde una solución acuosa es conveniente para verificar la calibración de la MCQ en el límite de Sauerbrey. Se depositó plata potenciostáticamente mediante un salto de potencial de 0,9 V a 0 V vs. calomel saturado desde una solución de AgNO_3 1,65 mM de en H_2SO_4 0,2 M. Se conoce que esta forma de deposición tiene una eficiencia del 100%.^[29]

Se efectuó la deposición en cuatro pasos midiéndose la carga pasada en cada uno de ellos. La tabla siguiente muestra los datos obtenidos, que se grafican en la figura 4.4.

q mC	m ng	m / A $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	L_f μH	X_{L_f} Ω
0,5	558	2,847	1,232	77,4
1,0	1116	5,694	2,443	153,5
1,5	1674	8,541	3,641	228,8
2,0	2232	11,39	4,810	302,2

La masa de plata fue calculada con la ley de Faraday a partir de la carga que se midió integrando la corriente mediante el método de los trapecios con la computadora.

El gráfico de L_f vs m/A es lineal de pendiente $0,419 \text{ H} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, ordenada $5 \cdot 10^{-8} \text{ H}$ y coeficiente de correlación $r = 0,99996$. El valor predicho teóricamente por la ecuación de Sauerbrey para la pendiente (sensibilidad) es de $0,383 \text{ H} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ el cual es cercano al experimental. La diferencia del 10% con respecto al valor predicho

teóricamente puede deberse al área del contacto superior del cristal, que es activo electroquímicamente pero no presenta sensibilidad para la MCQ.

El límite de detección de masa depende de la precisión con que pueda determinarse la inductancia equivalente de la película L_f .

Esta precisión es muy dependiente del tiempo que se emplea para la medida. Midiendo a razón de 25 muestras/segundo se puede tener una incerteza de 10 nH, lo cual corresponde a $4,2 \text{ ng.cm}^{-2}$ pero puede aumentarse la sensibilidad hasta casi dos órdenes de magnitud mediante integración de la señal de función de transferencia.

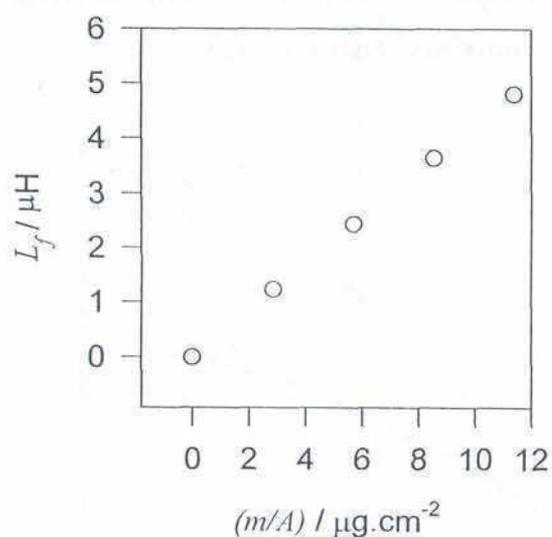


Fig 4.4 Deposición electrolítica de plata. La inductancia equivalente L_f es lineal con la masa depositada. La sensibilidad es de $0,419 \text{ H.g}^{-1}\text{cm}^{-2}$

4.2 Resultados de sistemas estudiados con MCQ

4.2.1 Soluciones de clorhidrato de polialilamina

Se estudio con la MCQ el comportamiento de soluciones acuosas de polialilamina (PAA) cuando varía la concentración de polielectrolito. Para ello se colocó en la celda de la MCQ 1mL de agua bidestilada calidad Milli-Q a 25 °C. Alícuotas de 5 μL .

de una solución de PAA 0,5M en unidades monoméricas se introdujeron con una jeringa controlada por computadora bajo agitación constante. A cada alícuota agregada se midió la función de transferencia de la MCQ y se obtuvieron los parámetros equivalentes mediante un ajuste no lineal en tiempo real como se explica en la sección 3.3.

La figura 4.5 muestra los parámetros equivalentes R_f y X_{Lf} en función de la concentración de PAA expresada en moles de unidades monoméricas por litro. Puede verse que a toda concentración $R_f > X_{Lf}$ lo que corresponde al comportamiento de un líquido viscoelástico de espesor infinito según se vio en la sección (poner sección aca). La separación relativa de R_f y X_{Lf} aumenta con la concentración, indicando que la componente elástica es mayor a concentraciones mayores.

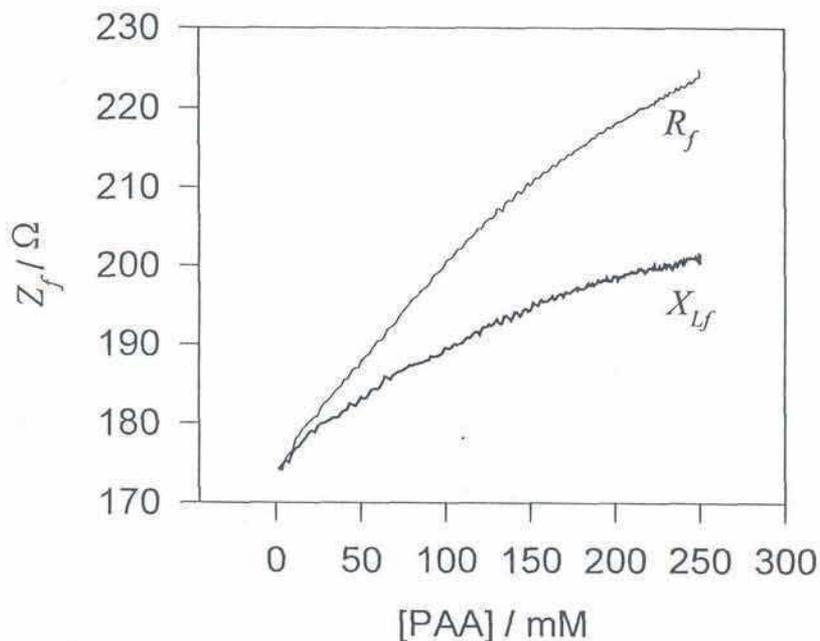


Fig. 4.5 Variación de los parámetros equivalentes para soluciones acuosas de PAA cuando varía la concentración. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Para un líquido no newtoniano infinito es posible deconvolucionar los valores del módulo elástico G' y del módulo de pérdidas G'' despejando estas cantidades de las ecuaciones 2.9 y 2.10

$$G' = G'' \cdot \operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} - 2 \operatorname{arctg} \left(\frac{X_{lf}}{R_f} \right) \right] \quad \text{ec. 4.1}$$

y

$$G'' = \frac{(R_f^2 + X_{lf}^2)^{1/2}}{\frac{2\omega L_Q}{\pi \sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \rho_f \left[1 + \operatorname{tg}^2 \left(\frac{\pi}{2} - 2 \operatorname{arctg} \frac{X_{lf}}{R_f} \right) \right]^{1/2}} \quad \text{ec. 4.2}$$

La figura 4.6 muestra los valores calculados de G'' y G' con las ecuaciones anteriores y los datos de la figura 4.5. La viscosidad $\eta = G'' / \omega$ varía aproximadamente un 30% entre el agua pura y una solución de PAA 250 mM. Es importante notar que esta viscosidad está medida a una frecuencia de 10 MHz y corresponde principalmente a la viscosidad debida a la relajación de las atmósferas iónicas en el electrolito como puede verse de datos de absorción de ultrasonido por soluciones de polielectrolitos.^[30]

El módulo elástico, despreciable en agua, llega a un valor de 7 kNm^{-2} para la solución mas concentrada, lo cual representa una tangente de pérdidas de 10. Este valor es muy bajo para un líquido, y muestra cuán elástica es la PAA en solución. A 10 MHz, el movimiento segmental de las cadenas de PAA es demasiado lento como para seguir a la perturbación mecánica, que solamente logra desplazar los iones $-\text{NH}_3^+$ con respecto a su atmósfera iónica. En un electrolito de bajo peso molecular, los iones y contraiones pueden moverse libremente y el resultado es una solución que se comporta como líquido newtoniano. El cristal de cuarzo arrastra en su movimiento a esta solución, que no contiene macromoléculas.

En un polielectrolito, en cambio, la cadena polimérica solidaria al cristal en algunos puntos intenta mover consigo los grupos amino protonados, que se ven detenidos elásticamente por la presencia de los contraiones que ocupan sus posiciones de equilibrio previas al movimiento. Esta elasticidad de la atmósfera iónica está en el orden de la frecuencia de la MCQ.

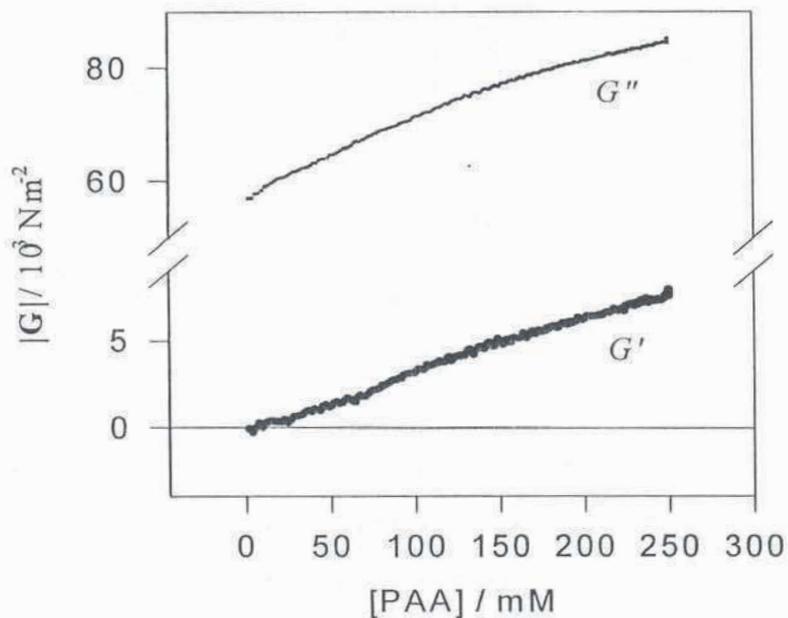


Fig. 4.6 Variación de los modulos elástico G' y de pérdidas G'' cuando varía la concentración de soluciones acuosas de PAA. $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Las propiedades ácido/base de la PAA son conocidas^[31], comportándose como una polibase con un muy amplio rango de valores de pK_b , lo que le confiere cierto poder regulador a cualquier pH. El grado de protonación de la PAA en función del pH se muestra en la figura 4.7

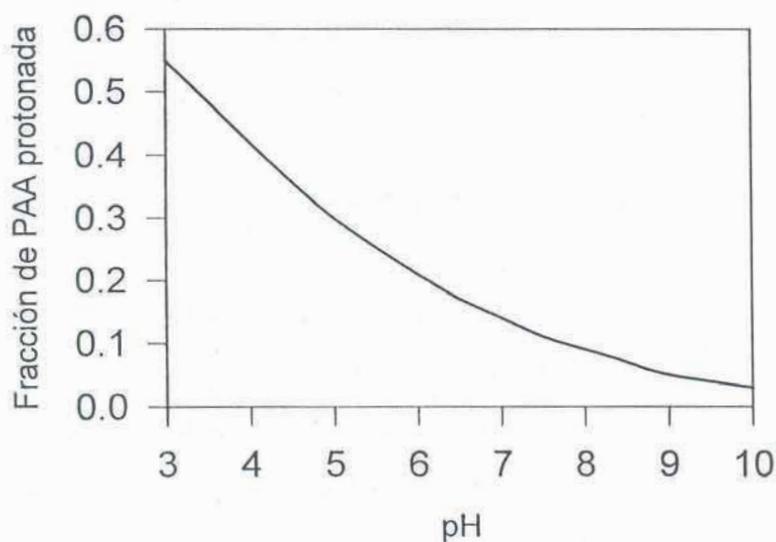


Fig. 4.7 Grado de protonación de PAA en función del pH

Para confirmar que la elasticidad se debe a los grupos cargados, se midió una solución de PAA de concentración constante 100 mM mientras se varía el pH de forma de pasar de una condición en que la PAA se encuentra desprotonada casi en su totalidad a una en que esta protonada.

El experimento se realizó titulando 0.5 mL de solución de PAA 100 mM monómero con alícuotas de 5 μ L de una solución de la misma concentración de PAA llevada a pH 2 con HCl concentrado y midiendo con la MCQ en tiempo real. La titulación se hace automáticamente controlada por la computadora. El pH exacto para cada punto se determinó simultáneamente con un pHmetro en modo milivoltímetro. La salida de potencial, proporcional al pH se midió a través de la plaqueta A/D con la computadora. El programa de medición automática es el miqcre20.BAS que se describe en el apéndice. Los resultados se ven en la fig. 4.8

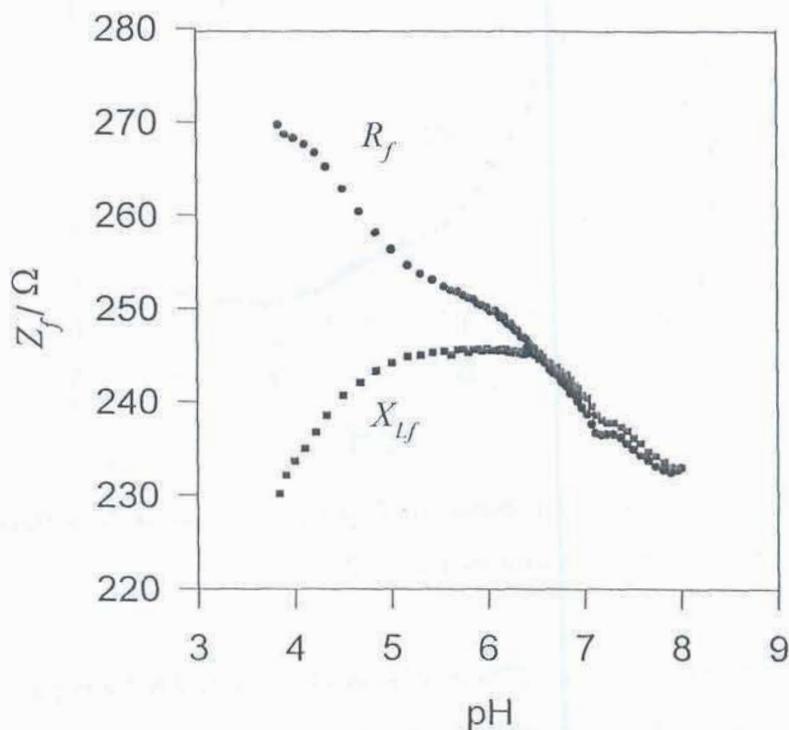


Fig 4.8 Variación de R_f y X_{lf} cuando se varía el pH de una solución acuosa de PAA 100 mM

En este gráfico se puede notar que para pH altos, cuando la PAA esta protonada sólo en un 8%, los valores de R_f y X_{Lf} son casi iguales, lo que corresponde a un líquido newtoniano. Para pH bajos, en cambio, $R_f > X_{Lf}$, evidenciando un aumento notorio de la elasticidad cuando la protonación llega al 45% pH 3.8.

Aplicando las ecuaciones 4.1 y 4.2 se pueden obtener los valores de G' y G'' . La figura 4.9 muestra la dependencia de los módulos con el pH a concentración fija lo cual corrobora la visión cualitativa dada previamente por R_f y X_{Lf}

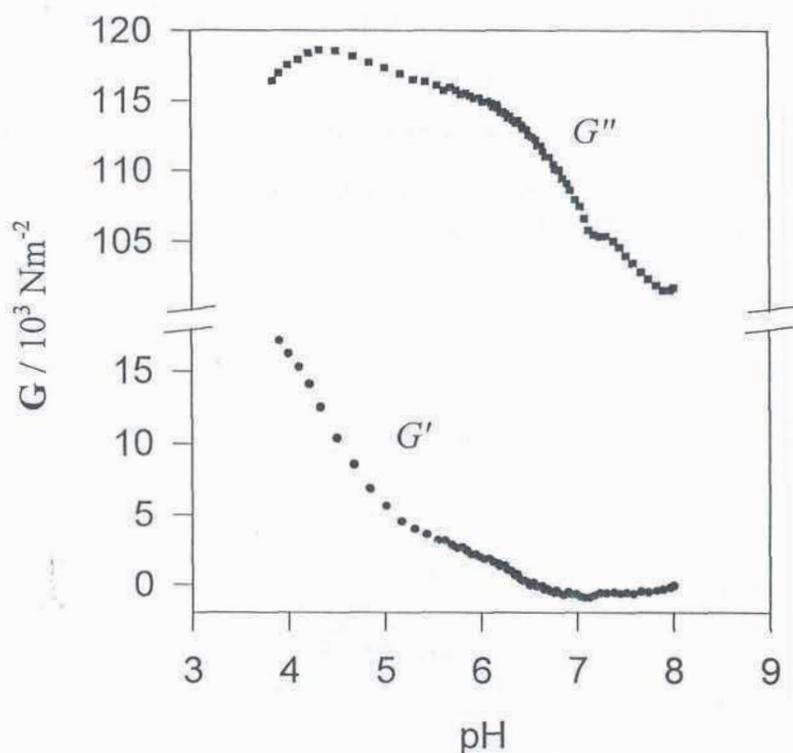


Fig. 4.9 Variación de los módulos con el pH para los datos de la figura 4.8 aplicando las ecuaciones 4.1 y 4.2

El módulo de pérdidas sube un 20% cuando el pH baja de 8 a 4 aunque a pH menores tiende a disminuir levemente. Es de esperar que al aumentar la concentración de especies cargadas aumente la viscosidad al ser mas importante el efecto de relajación de las atmósferas iónicas.

El cambio operado en el módulo elástico es mucho mas importante. La solución pasa de un comportamiento no elástico a tener $G' \sim 20 \text{ kNm}^{-2}$ el cual corresponde a un valor de $\alpha \sim 5$, un valor muy alto para un líquido.

La dependencia con el pH, es decir, con la fracción de PAA protonada, es una evidencia de la hipótesis electrostática de la elasticidad de las soluciones.

Para corroborar este modelo, se hizo un experimento variando la fuerza iónica. El sistema experimental es el mismo visto anteriormente, aunque en este caso una solución de PAA 100mM en agua se titula con PAA 100mM en KCl 200mM de manera que la concentración es constante mientras varía la fuerza iónica de la solución.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4.10 y 4.11

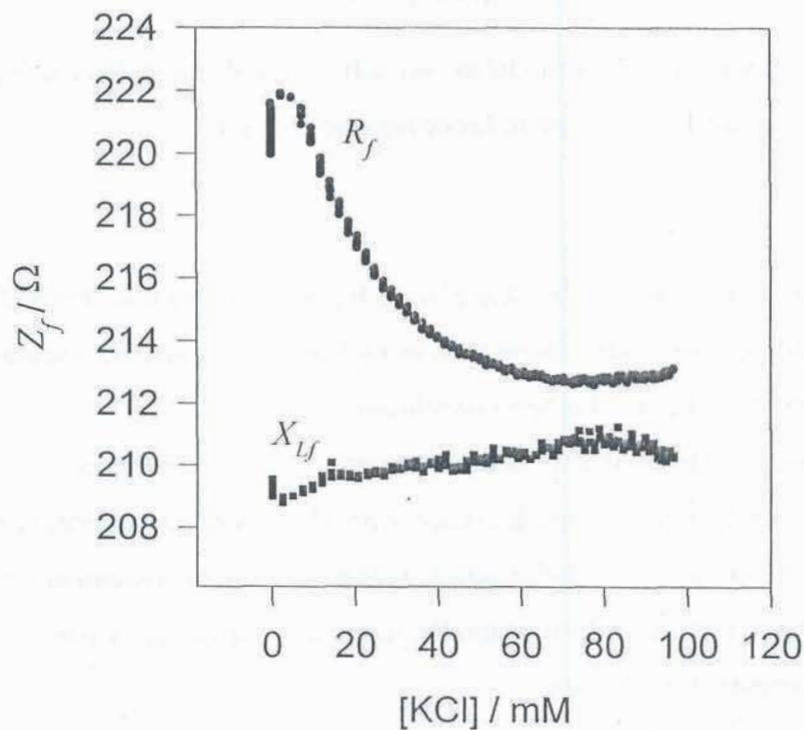


Fig. 4.10 Variación de R_f y X_{Lf} cuando se varía la fuerza iónica de una solución acuosa de PAA 100 mM a pH 5 $T = 20^\circ \text{C}$

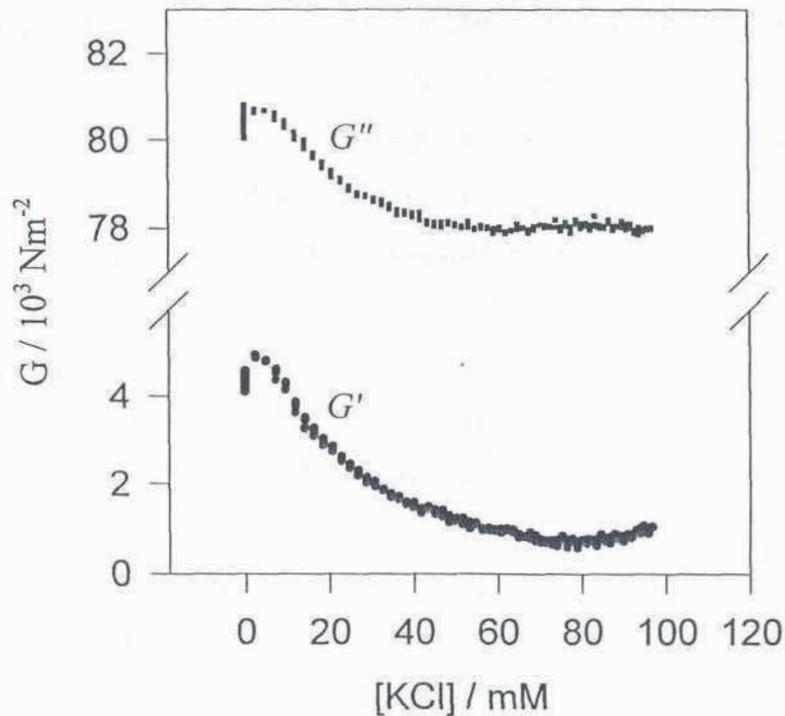


Fig.. 4.11 Variación de los módulos con la fuerza iónica para los datos de la figura 4.10 aplicando las ecuaciones 4.1 y 4.2

Se puede ver como a fuerzas iónicas altas el líquido muestra una elasticidad considerablemente menor que a bajas fuerzas iónicas. La viscosidad, asociada a G'' varía solamente un 2% para el rango investigado.

Al pH en que se efectuó la experiencia la protonación de la PAA es aproximadamente 30%, por lo que la componente elástica es importante, como se vió en la figura 4.9, con $G' \sim 5 \text{ kNm}^{-2}$. Cuando la fuerza iónica se incrementa, G' decrece hasta menos de 1 kNm^{-2} debido al apantallamiento que sufren las cargas de la PAA debido a la concentración de KCl.

Experimentos realizados por dispersión de rayos X muestran que la PAA en solución presenta los macroiones con un grado de orden elevado.^[32]

Este comportamiento elástico de las soluciones acuosas de PAA es muy importante para comprender los cambios viscoelásticos que sufren los geles de PAA modificados

con osmio o ferroceno cuando se cambia su estado de oxidación, como se verá en la sección 4.2.2

4.2.2 Gelificación de hidrogeles rédox.

Los electrodos enzimáticos modificados con hidrogeles redox consisten en un sustrato conductor, generalmente oro, platino o carbono, sobre el que se deposita una película de hidrogel en el cual suele haber un mediador rédox y una o mas enzimas.

El electrodo modificado de esta forma es capaz de comunicar carga eléctrica entre la enzima y el sustrato mediante el mediador. El electrodo que se obtiene posee una elevada selectividad a sustrato, dada primariamente por la selectividad de la enzima.

Para la preparación de electrodos modificados con hidrogeles redox^[33-35] se deposita una cierta cantidad de una mezcla de mediador , polímero base y enzima sobre el electrodo y se favorece la gelificación de la mezcla, generalmente añadiendo un crosslinker y/o dejando evaporar parte del solvente. El polímero puede estar modificado previamente de forma que el mediador rédox se halle unido covalentemente a él.

La gelificación es un proceso muy complejo que depende tanto de las sustancias involucradas como de las condiciones en que se lleva a cabo. (concentración, temperatura, humedad, etc.)

Los electrodos modificados con los que hemos trabajado en el transcurso de esta tesis están compuestos por un hidrogel de Polialilamina modificada con osmio o ferroceno y Glucosa Oxidasa, entrecruzado con un compuesto bifuncional como epicloridrina o poli(etilenglicoldiglicidileter) de masa molar aproximadamente 400 (PEDGE400). Las condiciones de elaboración de los electrodos modificados se describe en cada experimento realizado.

Respetando un protocolo sencillo es posible obtener resultados muy reproducibles en cuanto a la respuesta electroquímica de un electrodo rédox de hidrogel. En una tesis anterior^[36] asi como en numerosos trabajos hemos descripto la técnica mediante

la cual se gelifica el hidrogel sobre el electrodo para obtener los electrodos modificados^[37-39]. Una vez gelificados, los electrodos obtenidos presentan propiedades electroquímicas similares y reproducibles, como carga total y capacidad catalítica.

Sin embargo, cuando se miden con la MCQ, los electrodos modificados presentan una variedad muy amplia de comportamiento en lo que hace a los parámetros equivalentes del circuito BVD.

R_f y X_{Lf} , dependiendo del tiempo de gelificación, de la concentración, de la humedad en el ambiente de gelificación y principalmente de la cantidad de material depositado para elaborar el hidrogel. Esta alta variabilidad de los resultados medidos con MCQ durante la gelificación se corresponde con la misma alta variabilidad en el comportamiento posterior observado con MCQ durante la respuesta electroquímica del gel. En resumen, las propiedades reológicas de la película son mucho más fuertemente dependientes de las condiciones de gelificación que la respuesta electroquímica, altamente reproducible.

Por lo tanto, se han empleado protocolos más rigurosos para la elaboración del electrodo modificado cuando éste es medido con MCQ para garantizar una mejor reproducibilidad en los resultados obtenidos.

Los distintos procesos de gelificación observados para el hidrogel de PAA-Fc-GOx pueden ser divididos en dos grupos típicos: aquellos en que la respuesta de la resistencia de pérdidas pasa por un máximo y decae y aquellos en que simplemente estabiliza en un valor alto. Ambos comportamientos se grafican en la figura 4.12

La figura 4.12 muestra los comportamientos típicos. A primera vista ambos comportamientos parecen claramente diferentes. Si bien ambas curvas presentan un período de latencia en el cual X_{Lf} y R_f varían muy poco, en la curva a, el valor de X_{Lf} aumenta constantemente mientras que el de R_f pasa por un máximo que coincide aproximadamente con la pendiente máxima de subida de X_{Lf} .

En la curva b, en cambio, una vez pasado el período de latencia ambas componentes suben y luego estabilizan en un valor máximo, sin que se observe un decrecimiento posterior de R_f .

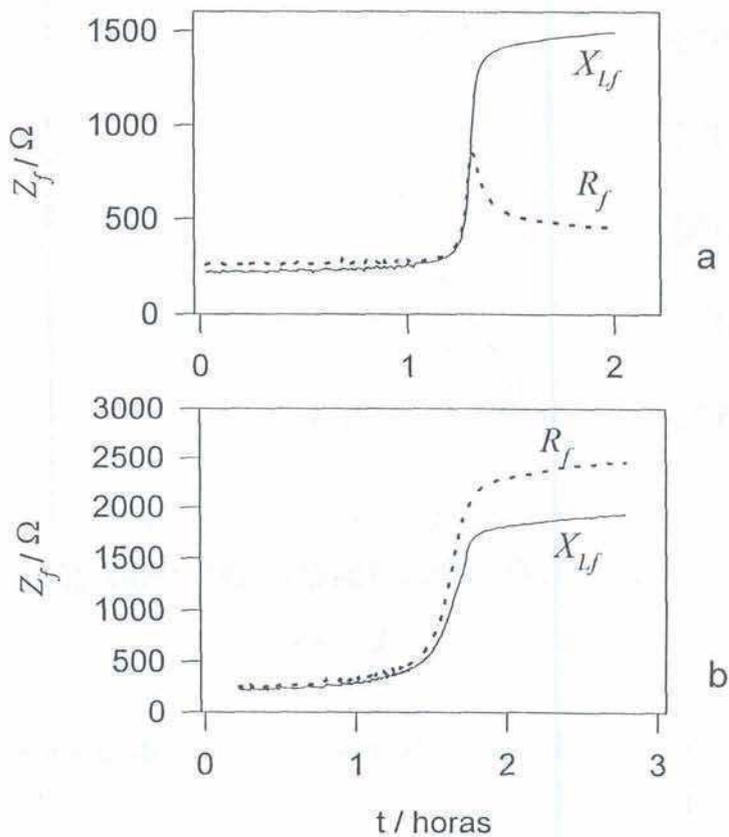


Fig. 4.12. Ejemplos de procesos de gelificación seguidos con MCQ.

$a_w = 1$ en ambos casos

Este comportamiento aparentemente diferente entre ambas gelificaciones deja de serlo cuando se analiza en términos del diagrama polar vectorial de R_f y X_{Lf} utilizado en los capítulos anteriores. La figura 4.13 muestra las gelificaciones de la figura 4.12 en el diagrama polar. En este diagrama puede verse claramente que la curva b puede considerarse como idéntica a la curva a en forma cualitativa, si bien no alcanza nunca la parte superior de la semicircunferencia descrita por el vector (X_{Lf}, R_f) .

Nota: la pequeña perturbación en la curva b puede deberse a un proceso de gelificación algo más rápido en alguna zona del cristal que provoca un aumento en X_{Lf}

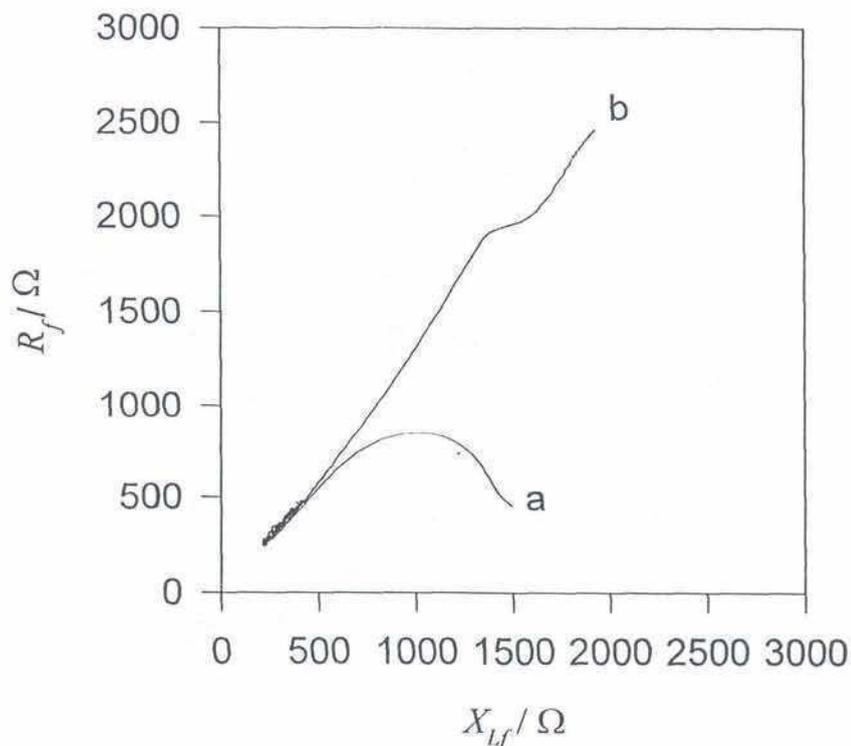


Fig. 4.13 Gráfico polar paramétrico obtenido de los datos de gelificación de la figura 4.12.

Físicamente, la explicación de ambas curvas es la siguiente: durante la gelificación, el único cambio importante observable por la MCQ es el aumento de la viscosidad del material, el cual comienza siendo un líquido no mucho más viscoso que el agua para transformarse en un gel de consistencia semisólida. Este aumento de viscosidad se produce principalmente por la evaporación o exclusión del solvente, por lo que el gel formado tiene un espesor mucho menor que la gota de solución que le dió origen.

En las primeras etapas de gelificación, el efecto de la salida de solvente sobre la viscosidad no es muy grande, pero cuando la concentración se hace apreciablemente mayor, pequeñas salidas de solvente provocan grandes cambios de viscosidad, este comportamiento, típico de las soluciones de solutos viscosos, explica la aparición del período de latencia. Una vez pasado este período, la viscosidad crece abruptamente en tiempos cortos, hasta que el hidrogel estabiliza.

El comportamiento de los parámetros equivalentes de la MCQ pueden ser explicados con este modelo muy fácilmente: durante el tiempo de latencia, la viscosidad es baja y la película de solución es gruesa, lo que hace que la MCQ vea un líquido infinito, aunque no newtoniano. La onda acústica generada por el cristal de cuarzo se desvanece completamente en el espesor de la película.^[40] Mientras la solución aumenta su viscosidad, X_{lf} y R_f aumentan como corresponde a este caso como se ve en ambas curvas a y b luego del período de latencia.

La disminución del espesor no es detectada por la balanza hasta que el film es lo suficientemente viscoso y fino como para que la onda acústica no se desvanezca en la película. Si la cantidad de material es pequeña o la viscosidad suficientemente grande, se puede ver el máximo en R_f como se ve en la curva a de la figura 4.12, en cambio, si el espesor del material es mayor, como sucede en la curva b, o si la viscosidad al formarse el gel es menor, no llega a verse el máximo en R_f .

Esta es una utilidad adicional de los gráficos polares paramétricos como el de la fig 4.13, que permite comprender claramente que la diferencia entre las curvas de gelificación a y b es meramente cuantitativa y no corresponden a procesos de gelificación cualitativamente diferentes.

En la zona donde el espesor puede considerarse infinito, es posible obtener valores de los módulos G' y G'' si se conoce la densidad de la solución, o se la estima apropiadamente.

En etapas posteriores, el efecto del espesor reducido se hace notar y es imposible obtener un juego de valores unívocos de ambos módulos y el espesor, dado que se dispone de solamente dos observables y se requieren tres cantidades desconocidas.

4.2.3 Efecto de la humedad en hidrogel

Como se expresó anteriormente, la actividad acuosa durante la gelificación es una magnitud muy importante para tener en cuenta al discutir los resultados de la misma.

De la misma forma, una vez formada la película de gel, la humedad del ambiente en contacto con éste puede producir cambios decisivos en el hidrogel, reversibles o irreversibles.

Para estudiar el comportamiento de los geles de PAA modificados frente a los cambios de humedad se modificó la balanza de forma de poder tapar la celda totalmente con un algodón empapado en agua o soluciones saturadas de sales de actividad de agua a_w conocidas.

La figura 4.14 muestra la respuesta de un hidrogel de PAA-Os-GOx formado mediante el protocolo normal descrito en la sección 3.7. Una vez concluida la gelificación, que se realizó contra $a_w = 1$, se retira la tapa y se pone en contacto con el aire ambiente, para luego colocar la tapa nuevamente y se repite el proceso completo.

La figura 4.14 muestra que el proceso de humidificación / desecación del hidrogel es reversible, al menos en las escalas de tiempo y de humedad empleadas. (desecaciones mas prolongadas y severas provocan cambios irreversibles en la película que no vuelve a tomar tanta humedad como al principio).

Es fácil ver en la figura 4.14 que la desecación es un proceso muy rápido, llegándose al 90% de la misma en menos de 15 segundos. El proceso de hidratación es algo mas lento y toma casi 50 segundos.

Dada la naturaleza vectorial de Z_f es mas simple analizar el proceso teniendo en cuenta los valores de R_f , que escalan monotonamente con la humedad de la película, que los valores de X_{Lf} , que presentan un máximo. Un diagrama polar paramétrico aclara el comportamiento del gel durante el proceso.

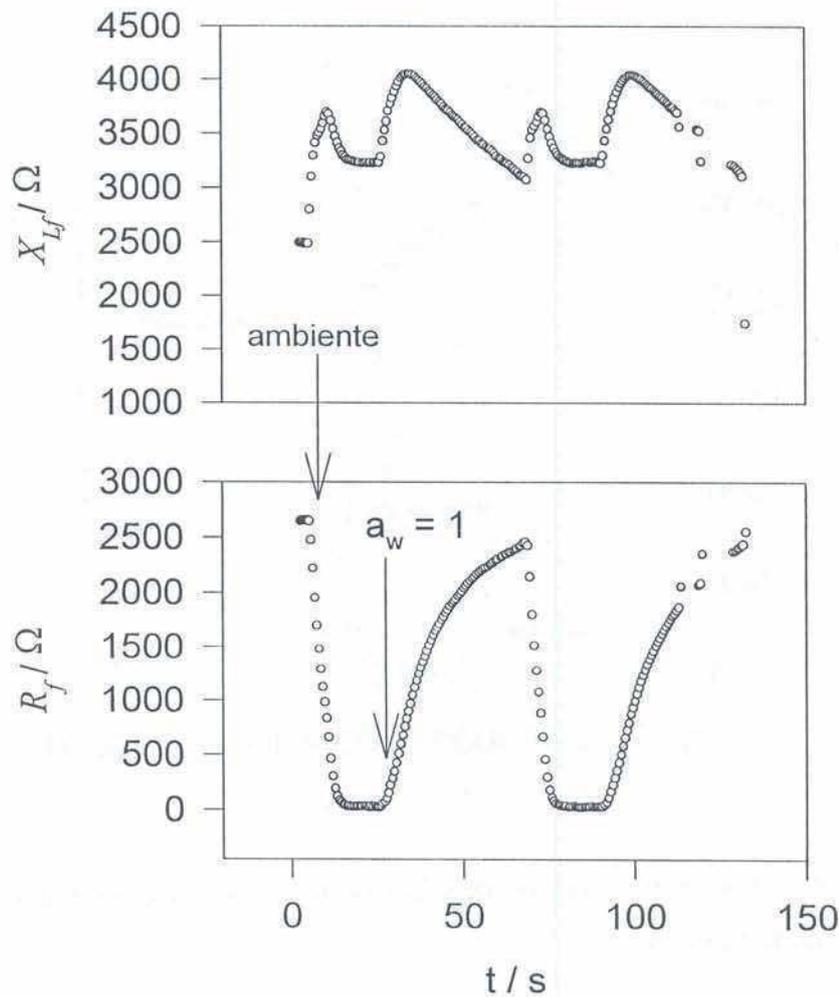


Fig. 4.14 Cambio de los parámetros equivalentes cuando un gel de PAA-Os-GOx es colocado en ambientes de distinta humedad.

La figura 4.15 muestra el gráfico polar paramétrico de un ciclo de humidificación-deseccación del gel de PAA-Os-GOx. El parámetro es el tiempo, y los puntos están separados por lapsos iguales. Las líneas que unen los puntos experimentales permiten ver la trayectoria del vector Z_f a lo largo del proceso.

En contacto con la humedad ambiente ($a_w < 1$) el hidrogel se presenta con una viscosidad muy alta, lo que lo coloca en la zona de Sauerbrey de la MCQ, caracterizada por una baja R_f y un valor de X_{Lf} que corresponde a su masa seca,

128 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta masa, tomando la densidad como unitaria, corresponde a un espesor de la película de 1,28 μm .

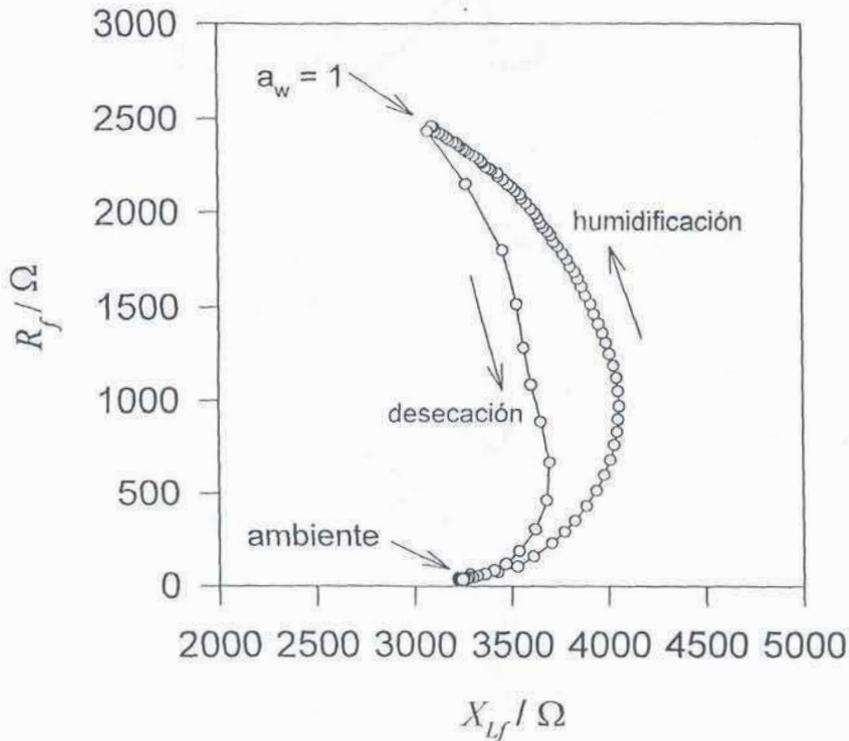


Fig 4.15 Ciclo de humidificación-desección correspondiente a los datos de la figura 4.14

Durante el proceso de humidificación la viscosidad del gel disminuye drásticamente, lo que coloca a la película en la parte superior del semicírculo típicamente descrito por los materiales que sufren cambios de viscosidad. (Probablemente también aumente el espesor, aunque el efecto no es tan significativo)

Nótese que cuando nos referimos a "viscosidad" no pretendemos hablar de la viscosidad newtoniana en términos absolutos, ya que no disponiendo del espesor para los estados hidratados del gel no es posible deconvolucionar ambos módulos G' y G'' en forma unívoca a partir solamente de R_f y X_{lf} .

Cualitativamente, la pendiente baja con la que comienza la curva paramétrica durante la humidificación podría deberse tanto a un valor de α bajo (como indica la

ecuación 2.15) como al aumento de masa producido por la entrada de agua simultánea a la disminución de la viscosidad. Esta última explicación parece mas plausible dado que es conocido que el gel hidratado presenta un porcentaje alto de agua.

En el punto superior de la trayectoria paramétrica el material se comporta como un gel relativamente viscoso. La penetración de la onda en la película es comparable al espesor de la película, por lo que el vector Z_f se halla en una posición intermedia.

Durante el proceso de desecación la película vuelve al estado inicial de forma reversible, aunque la trayectoria presenta una histéresis considerable. Esto es compatible con la observación de que el secado es un proceso mucho mas rápido que la hidratación, como puede verse en la mayor separación de los puntos espaciados equitemporalmente en la figura.

Nuevamente se puede observar la utilidad de los gráficos polares paramétricos para describir la naturaleza vectorial de Z_f y sus cambios. Mientras en la Fig 4.14 es muy difícil analizar el comportamiento de R_f y X_{Lf} por separado, se hace una tarea sencilla hacerlo en la figura 4.15.

Si se grafican en un mismo diagrama polar paramétrico los datos correspondientes a la gelificación de esta película y los de humidificación-desecación vistos, se obtiene el gráfico de la figura 4.16.

En la figura puede apreciarse la continuidad de la trayectoria del vector Z_f durante ambos procesos, lo que refuerza la hipótesis previa de que la medición con MCQ de la gelificación consiste principalmente en la detección del aumento de viscosidad provocado por la exclusión del solvente. Es notable la similitud de esta figura, obtenida completamente de datos experimentales con la curva teórica de la figura 2.9 correspondiente a $\alpha=2$, en especial en la zona próxima al límite de Kanazawa, en la que la variación del espesor no es detectable por la balanza.

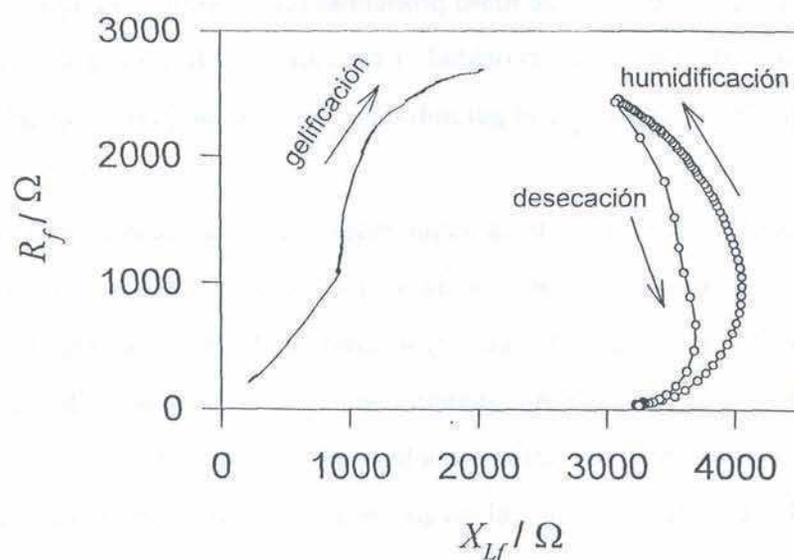


Fig. 4.16 Gráfico polar paramétrico unificando los datos correspondientes al proceso de gelificación y posterior desecación-humidificación de un gel de PAA-Os-GOx

4.2.4 Electroquímica y reología de hidrogeles rédox.

Como se explicó en la sección anterior, los electrodos enzimáticos modificados con Polialilamina-Osmio (PAA-Os) y Polialilamina-Ferroceno (PAA-Fc) son muy reproducibles en todo cuanto hace al comportamiento electroquímico. La figura 4.17 muestra una voltametría típica para un electrodo modificado sobre oro.

Si bien la medición voltamétrica conjuntamente con la frecuencia de resonancia de la MCQ es una práctica común y profusamente publicada^[41-42], este método no permite conocer la reología del material en estudio ni separar los efectos de la entrada-salida de iones y solvente de los efectos viscoelásticos.

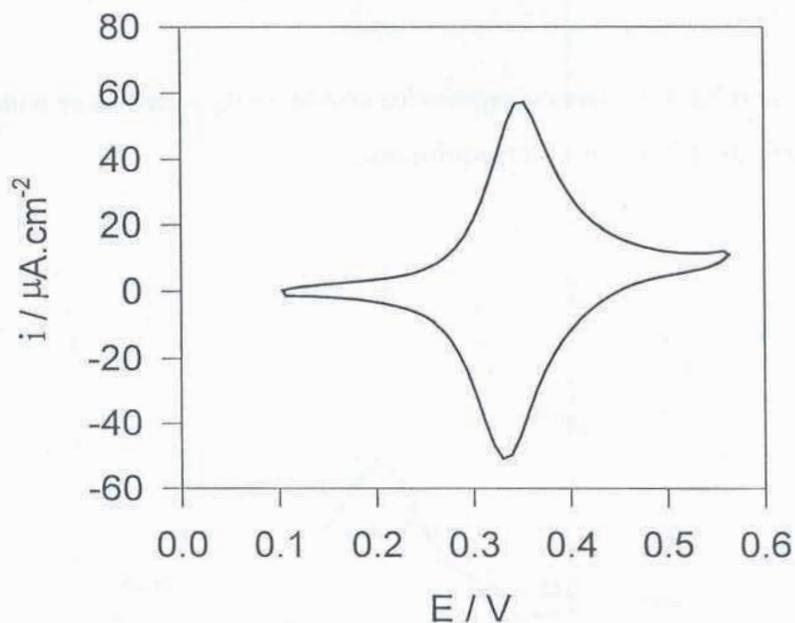


Fig. 4.17 Voltograma de una película de PAA-Fc sobre oro en buffer TRIS 10 mM a pH 7 a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 25 μL de una solución acuosa de PAA-Fc 0,35% p/p fue mezclada con igual volumen de GOx 0,1% p/p en buffer TRIS 10mM a pH 9 y saturada en epiclorhidrina como agente entrecruzante. 10 μL de la solución resultante se depositaron sobre el electrodo de oro del cristal de cuarzo en contacto con el o-ring de montaje, para lograr una capa fina por el arrastre capilar del material. Fue gelificado isopiécticamente contra $a_w = 1$.

La medición simultánea de la respuesta amperométrica rápida y de los parámetros equivalentes de la MCQ ha sido llevada a cabo por primera vez en este trabajo de tesis, dado que es imprescindible un método rápido de medición. Al día de la fecha no se han reportado otros trabajos que combinen voltametría cíclica o cronoamperometrías rápidas con medición simultánea de parámetros equivalentes en MCQ.

4.2.4.1 Geles de PAA-Ferroceno-Glucosa Oxidasa

Los hidrogeles de PAA-Fc fueron estudiados con la MCQ mientras se sometían a procesos de oxidación-reducción electroquímicos.

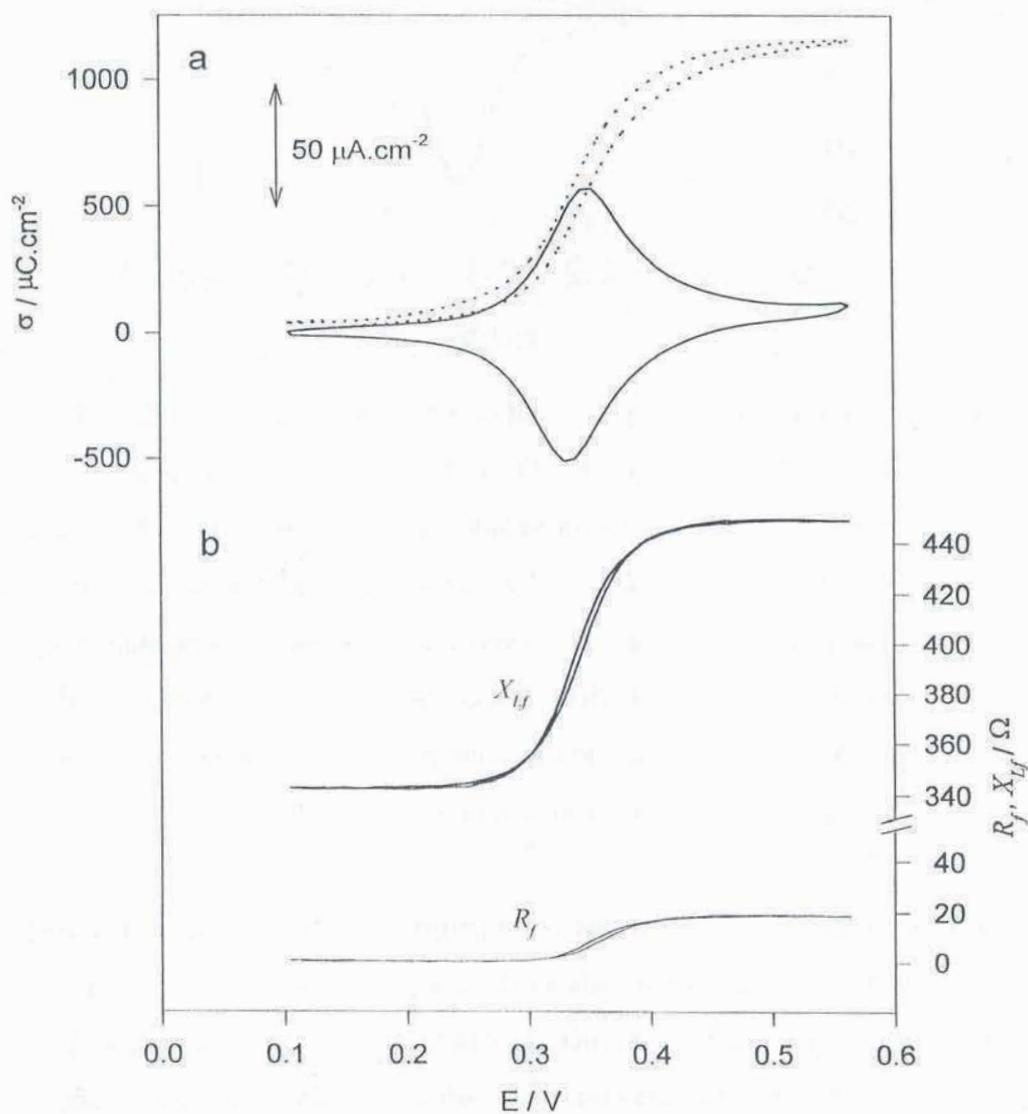


Fig. 4.18 Variación de los parámetros equivalentes de la MCQ durante la voltametría de la película de PAA-Fc de la figura 4.17

La figura 4.18 muestra la voltametría de la figura 4.17 simultáneamente con la obtención de los parámetros equivalentes en la MCQ y la carga integrada de la voltametría de $1,13 \text{ mC.cm}^{-2}$.

El cambio de los parámetros equivalentes de impedancia R_f y X_{Lf} de la película con el potencial de electrodo es independiente de la velocidad de barrido entre 5 y 200 mV.s^{-1} , como así también la carga total, como corresponde a una capa fina del polímero.

Para el estado reducido $R_f \sim 0$ y $X_{Lf} = 345 \Omega$ y en el estado oxidado $R_f = 20 \Omega$ y $X_{Lf} = 445 \Omega$ lo que corresponde a un incremento de 20Ω y 100Ω respectivamente.

Para tener una idea de la magnitud del cambio de frecuencia de resonancia si el sistema se hubiera medido con un sistema comercial que solo detecta cambios de frecuencia, 100Ω de incremento en X_{Lf} corresponden a una disminución de 1050 Hz .

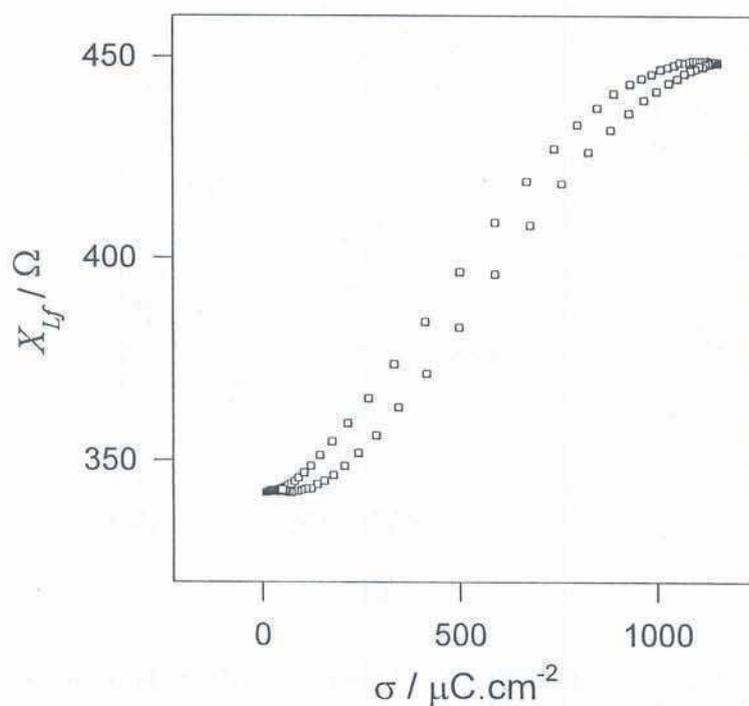


Fig 4.19 Dependencia de X_{Lf} con la carga de la película de PAA-Fc.

El incremento de X_{Lf} en una zona de baja R_f (límite Sauerbrey) corresponde a un aumento neto de masa de la película de $4,4 \text{ mg.cm}^{-2}$. De la relación entre la carga integrada y X_{Lf} puede obtenerse la relación masa/carga para la oxidación del ferroceno en la película polimérica, que resulta ser 6 mg/C o 580 g/F . (Fig 4.19)

Esta alta relación masa/carga indica una importante entrada de agua conjuntamente con iones al seno del polímero.

En este film de pequeño espesor, R_f varía desde 0 para el estado reducido hasta una valor del aproximadamente un 5% del valor de X_{Lf} , por lo que el vector Z_f se encuentra siempre muy próximo al eje de las abscisas y es posible aplicar la ecuación de Sauerbrey en todo el rango de potencial.

El diagrama polar paramétrico de la figura 20 ilustra lo anterior. El parámetro es en este caso el potencial, y los puntos experimentales están equiespaciados en potencial. Nótese que la escala de R_f está muy ampliada para permitir el análisis.

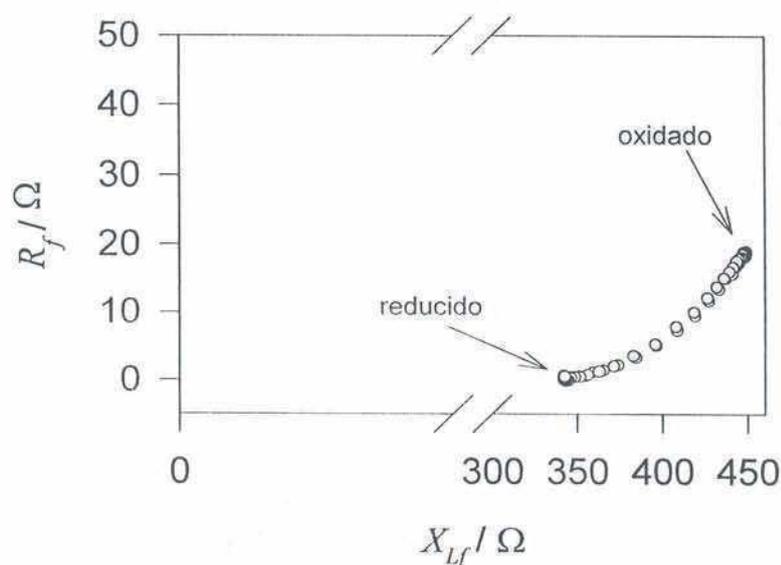


Fig. 4.20 Diagrama polar paramétrico de los datos de Z_f de la figura 4.18

Este es un problema típico de 4 parámetros (densidad, espesor o masa, G' y G'') y 2 observables (R_f y X_{Lf}) de modo que la solución completamente unívoca es imposible.

Sin embargo, la densidad puede considerarse constante y unitaria sin cometer un error apreciable, lo cual reduce el problema a 3 parámetros incógnita.

Para poder resolver aproximadamente al menos dos parámetros, podemos fijar arbitrariamente el valor de la tangente de pérdidas $\alpha \rightarrow \infty$ de modo de suponer la película como un líquido newtoniano. Esta aproximación nos permitirá conocer las cotas máximas de G'' , ya que la totalidad de la posible componente vectorial elástica G' será transferida como error por exceso a G'' . Por otra parte, es razonable suponer que $\alpha > 5$ dados los estudios anteriores de soluciones de PAA.

Reduciendo de esta forma el problema de 4 parámetros a dos es posible resolver G'' y el espesor (masa) de la película durante la voltametría mediante la resolución de la ecuación 2.2 por un método iterativo basado en el algoritmo de Newton-Raphson.^[43]

Para los cálculos se utilizó un valor de $G' = 10^4 \text{ Nm}^{-2}$, lo que es nada, o casi nada, que no es lo mismo pero es igual^[65]. Valores inferiores de G' no modificaron el resultado obtenido, que se ve en la figura 4.21.

Simultáneamente con la oxidación del ferroceno, se observa un incremento en el espesor de la película y una abrupta caída del módulo de pérdidas G'' (o viscosidad del gel $\eta = G''/\omega$) con comportamiento reversible y sin histéresis durante el ciclo reductivo del barrido. El espesor en el estado reducido es de 143 nm, lo que corresponde a $14,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para una densidad de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El espesor estimado de esta forma es mucho menor que la longitud de penetración de la onda en el hidrogel dada por $\delta = \sqrt{G''/\omega^2\rho} = 1,6 \mu\text{m}$ para $G'' = 10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ y $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Esto justifica la aplicación de la aproximación de Sauerbrey dado que se cumple la condición de que $d \rightarrow 0$. Para el estado oxidado $\delta = \sqrt{G''/\omega^2\rho} = 180 \text{ nm}$ para $G'' = 10^6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ de modo que el límite de Sauerbrey no se cumple. En los cálculos de los valores que se grafican en la figura 4.21 *no se ha utilizado* la aproximación de Sauerbrey sino la ecuación 2.2.

El módulo de pérdidas para la película reducida fue demasiado alto, mayor que $10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ y no puede ser obtenido exactamente de los datos de la figura 4.18 debido a la dispersión de los datos experimentales cuando los valores de R_f son muy bajos y comparables a su propia indeterminación. Sin embargo, G'' puede ser obtenida a

potenciales mayores a 0,3 V cuando una pequeña fracción de sitios redox están oxidados y G'' cae dentro del rango de medición de la técnica.

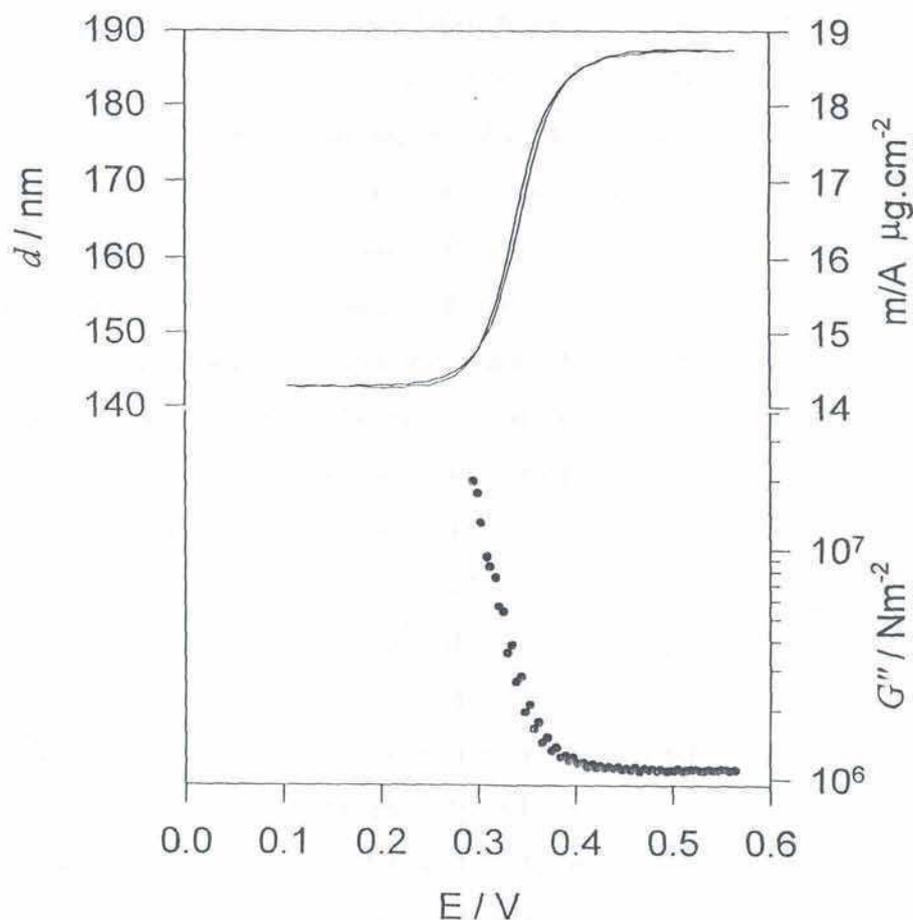


Fig. 4.21 Cambios en el espesor y masa del gel , y del módulo de pérdidas G'' en función del potencial para la película de la fig. 4.18

Podemos racionalizar los resultados obtenidos con la MCQ asumiendo que la oxidación del ferroceno, sin carga, a la especie ferricinio cargada positivamente provoca la entrada de aniones y agua. El film incrementa su espesor principalmente debido al ingreso de solvente y la dilución del electrolito polimérico en la película hace decrecer la viscosidad.

La variación de los parámetros equivalentes R_f y X_{Lf} durante una voltametría se midió también para un gel grueso de PAA-Fc entrecruzado con PEDGE400. Este gel particular presentó una viscosidad media un orden inferior al anterior lo que permitió efectuar mediciones en la zona de espesor infinito (límite de Kanazawa, $d \gg \delta$).

La película fue gelificada de la siguiente forma:

25 μL de una solución acuosa de PAA-Fc 0,35% p/p fue mezclada con igual volumen de GOx 0,1% p/p en buffer TRIS 10mM a pH 9 y 25 μL de polietilenglicol-diglicidileter PEDGE400 1,1% v/v en agua como agente entrecruzante. 2 μL de la solución resultante se depositaron sobre el electrodo de oro del cristal de cuarzo de forma que la totalidad gelificara sobre él isopiécticamente contra $a_w = 1$.

Las figuras 4.22 y 4.23 muestran la variación de los parámetros de impedancia R_f y X_{Lf} con el potencial durante ciclos de oxidación-reducción del gel antedicho a baja y alta fuerza iónica respectivamente.

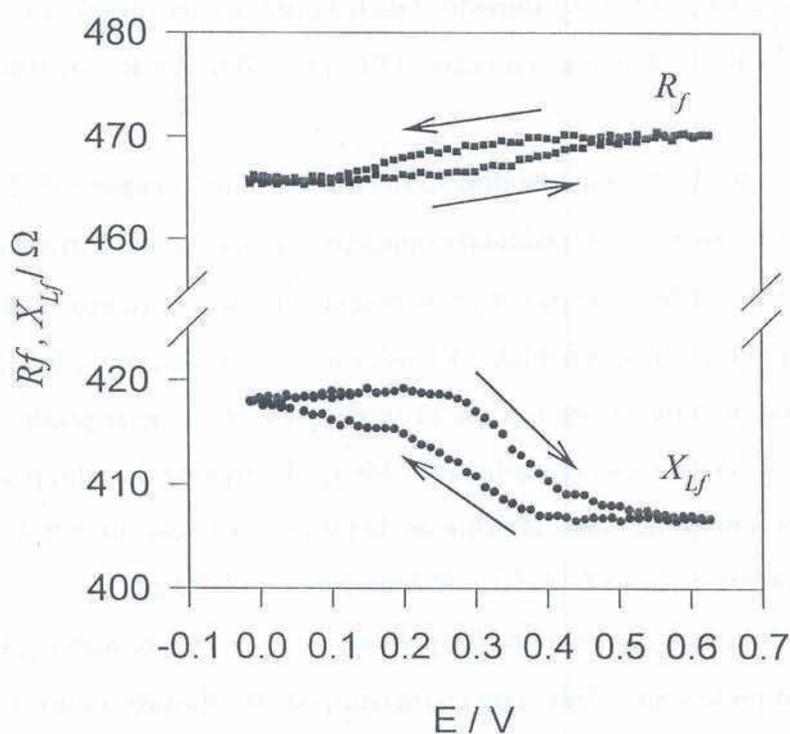


Fig. 4.22 Variación de R_f y X_{Lf} durante el ciclado redox para un gel grueso de PAA-Fc a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en buffer TRIS pH7 50 mM y KNO_3 50 mM

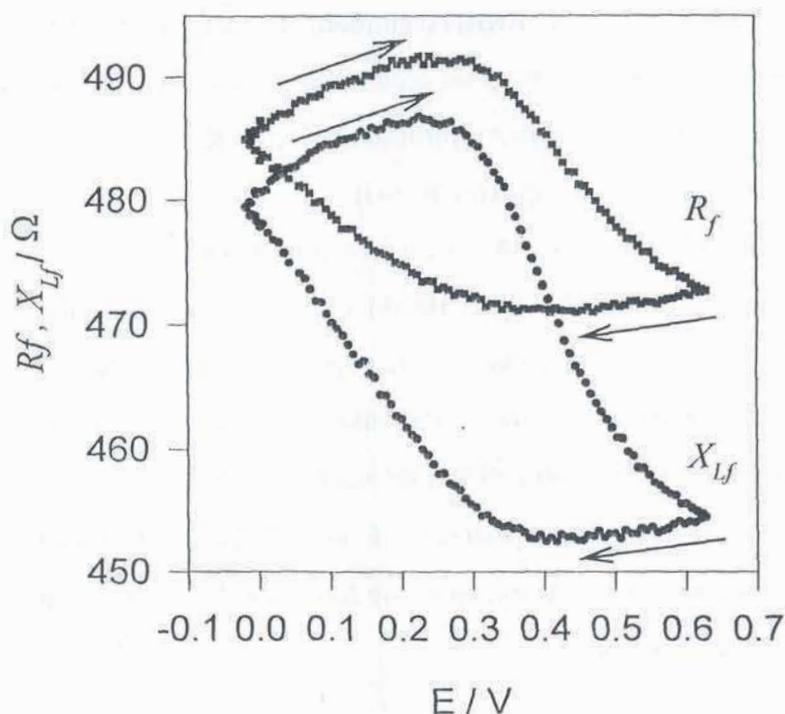


Fig. 4.23 Variación de R_f y X_{lf} durante el ciclado redox para un gel grueso de PAA-Fc a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en buffer TRIS pH7 50 mM y KNO_3 500 mM

En las figuras se puede ver que mientras X_{lf} decrece en ambos casos cuando el ferroceno es oxidado, R_f presenta tendencias opuestas para baja y alta fuerzas iónicas.

En ambos casos, los valores de R_f y X_{lf} son comparables, lo que corresponde al comportamiento tipo líquido semiinfinito (Kanazawa). En estos casos, la longitud de penetración de la onda es mucho menor que el espesor del film y no se puede obtener información de la masa y/o espesor mediante la MCQ. El espesor del film puede estimarse en algunos micrones dada la cantidad de masa depositada, mientras que la longitud de penetración es $\delta = \sqrt{G''/\omega^2\rho} \sim 350 \text{ nm}$ para $G'' \sim 10^5 \text{ Nm}^{-2}$

Debe ser notado además que en todos los puntos R_f es algo mayor que X_{lf} , lo que corresponde a un líquido semiinfinito con cierta componente elástica, es decir, con $G' > 0$. Dado que la densidad de la película puede estimarse sin error importante en $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y que el espesor puede considerarse infinito, este es un problema de 2 parámetros (G' y G'') y dos observables (R_f y X_{lf}) que puede ser resuelto en forma

exacta como se hizo para las soluciones de PAA (ecuaciones 4.1 y 4.2). El resultado se muestra en las figuras 4.24 y 4.25, para baja y alta fuerza iónica respectivamente.

Los resultados obtenidos numéricamente confirman la hipótesis de que $G' > 0$ y que G'' está en el orden de 10^5 Nm^{-2} . G' es entre 10 y 100 veces menor.

Podemos comparar los valores obtenidos de G' y G'' con valores obtenidos por otros autores con técnicas similares de impedancia (aunque mas lentas) utilizando MCQ. Tozaki et.al.^[44-45] informaron valores de G' y G'' en el orden de 10^6 N.m^{-2} para cristales líquidos de cianobifenilo. Johannsmann et.al., valores de $G' \sim 10^8 \text{ N.m}^{-2}$ y G'' entre 10^7 y 10^8 N.m^{-2} para films gruesos de poliglutamato, mientras que Katz y Ward^[22] han informado valores de G' y G'' del orden de 10^9 N.m^{-2} para poliestireno con 2-clorotolueno como solvente. La comparación con los valores informados en esta tesis muestran que nuestros hidrogeles presentan un comportamiento tipo líquido no newtoniano con una suave componente elástica, similar al descrito en la sección 4.2.1 para soluciones de PAA.

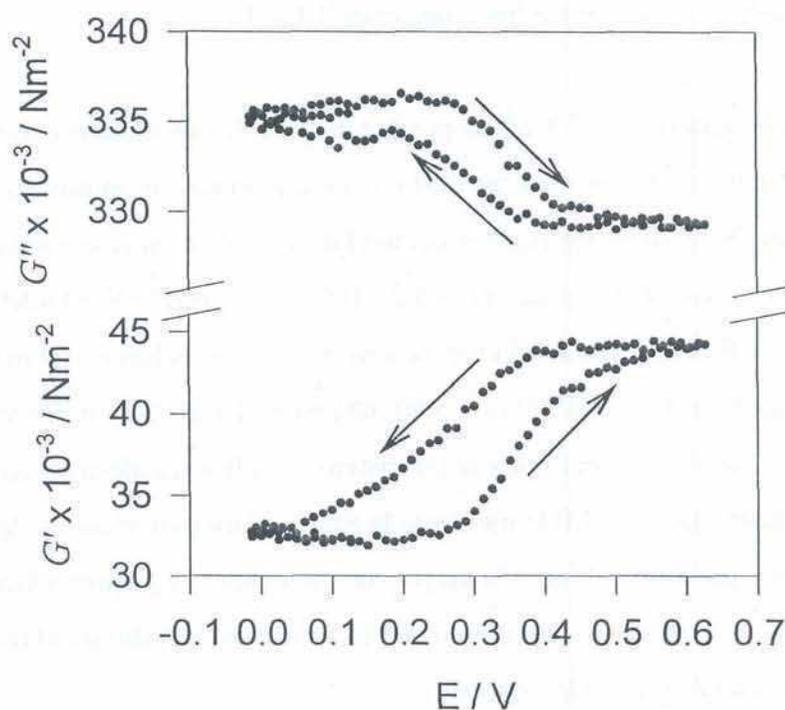


Fig 4.24 Variación de los módulos G' y G'' obtenidos de los datos de la figura 4.22 mediante las ecuaciones 4.1 y 4.2

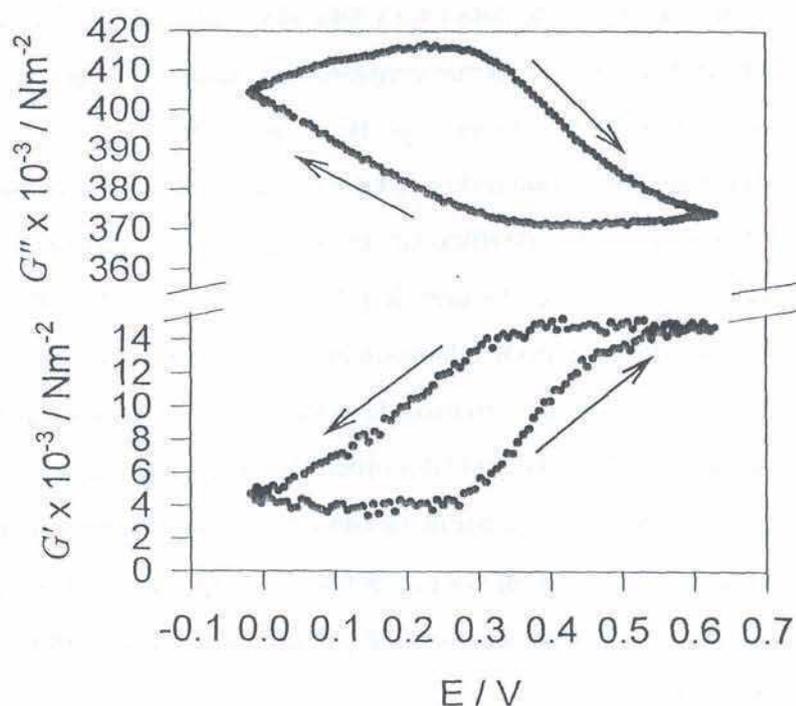


Fig 4.25 Variación de los módulos G' y G'' obtenidos de los datos de la figura 4.23 mediante las ecuaciones 4.1 y 4.2

Volviendo a las figuras 4.24 y 4.25, es posible analizar los resultados obtenidos para G' y G'' en función del potencial aplicado. Esta determinación es novedosa y requiere la utilización de métodos rápidos como el desarrollado en el laboratorio.

Para la película en estado reducido, $G' = 3.2 \times 10^4 \text{ N.m}^{-2}$ en KNO_3 50 mM y decrece a $G' = 4 \times 10^3 \text{ N.m}^{-2}$ cuando la fuerza iónica se aumenta hasta 500 mM. G'' aumenta ligeramente de $3.35 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ a 50 mM hasta $4.1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ a 500 mM.

El cambio en G' con la fuerza iónica es consistente con la naturaleza electrostática de la relajación observada a 10 MHz mediante la MCQ, el módulo elástico decrece al aumentar el apantallamiento debido a la mayor fuerza iónica. El pequeño incremento de G'' se debe principalmente al incremento de viscosidad en el hidrogel al haber mayor concentración de electrolito soporte.

Tanto a baja como a alta fuerza iónica, la oxidación de la película de PAA-Fc provoca un decremento de G'' debido a la entrada de solvente en la oxidación de la

misma forma que se vió para la película fina. Simultáneamente, la oxidación del ferroceno provoca un incremento en el módulo elástico G' , el cual puede ser debido a la formación de iones ferricinio y consecuente entrada de contraión, que hace mas fuerte la interacción elástica catión-anion dentro de la película.

Comparando las figuras 4.22 y 4.23 con las 4.24 y 4.25, se puede ver la naturaleza vectorial de la impedancia medida con la MCQ. Nótese que si bien G' y G'' muestran una dependencia con el potencial cualitativamente igual a alta y baja fuerza iónica, no sucede lo mismo con la componente equivalente R_f , que tiene dependencias opuestas con el potencial para baja y alta fuerza iónica.

Es importante notar que, para películas gruesas, los experimentos de voltametría provocan un distribución inhomogénea de estados rédox en la dirección perpendicular a la superficie del electrodo debido a la difusión de cargas creada por el desbalance rédox que produce la reacción en el electrodo. Al derivar G' y G'' para estos films mediante las ecuaciones 4.1 y 4.2 hemos asumido propiedades viscoelásticas homogéneas en todo el film, po lo tanto, los valores obtenidos de G' y G'' son promedios espaciales.

4.2.4.2 Geles de PAA-Osmio-Glucosa Oxidasa

La utilización de ferroceno como mediador rédox tiene varios inconvenientes, de los cuales el más importante es la baja estabilidad del ferroceno en su forma oxidada frente al ataque del agua y nucleófilos. La vida media del ferricinio es de alrededor de 30 minutos^[46] y esto provoca una paulatina pero constante pérdida de carga por parte del polímero hasta la desaparición de la onda voltamétrica.

Dada que una de las propiedades mas importantes que deben tener los sensores enzimáticos amperométricos para poder utilizarse es la estabilidad, se ha reemplazado el ferroceno por un complejo de osmio como mediador rédox. La cupla Os^{2+}/Os^{3+}

presenta un potencial adecuado para su uso como mediador rédox en electrodos modificados con GOx mientras que los complejos de osmio son muy estables de forma de evitar la pérdida de las propiedades rédox del polímero con el tiempo.

Los electrodos de PAA-Os-GOx se comportan electroquímicamente de forma muy similar a los de PAA-Fc-GOx y las medidas realizadas con MCQ muestran que también sus propiedades reológicas son semejantes.

Dada la mayor estabilidad temporal de los electrodos a base de PAA-Os-GOx se han utilizado estos para las medidas estacionarias, así como para los saltos de potencial.

La película de PAA-Os-GOx fue preparada de la siguiente forma.

2 μL de PAA-Os 0,34% p/p en agua (solución a pH 6) se mezclan con 2 μL de GOx 0,1% en agua y 1,3 μL de PEDGE400 2,2%. 3 μL de la mezcla resultante se extienden sobre el cristal de la MCQ y se deja gelificar contra $a_w = 1$.

Los datos de gelificación son los que se muestran en la figura 4.16. Este gel se deja secar suavemente durante 12 horas al aire libre y sin elevación de la temperatura, tras lo cual se hacen las experiencias electroquímicas utilizando como electrolito soporte buffer TRIS 50 mM pH 7,2 + NO_3K 100 mM.

La figura 4.26 muestra una cronoamperometría del electrodo modificado. El potencial se cambia de 0 a 550 mV y luego de 2 minutos se desconecta el contraelectrodo permitiendo al hidrogel rédox a establecerse en su potencial de reposo, mientras se monitorea este potencial.

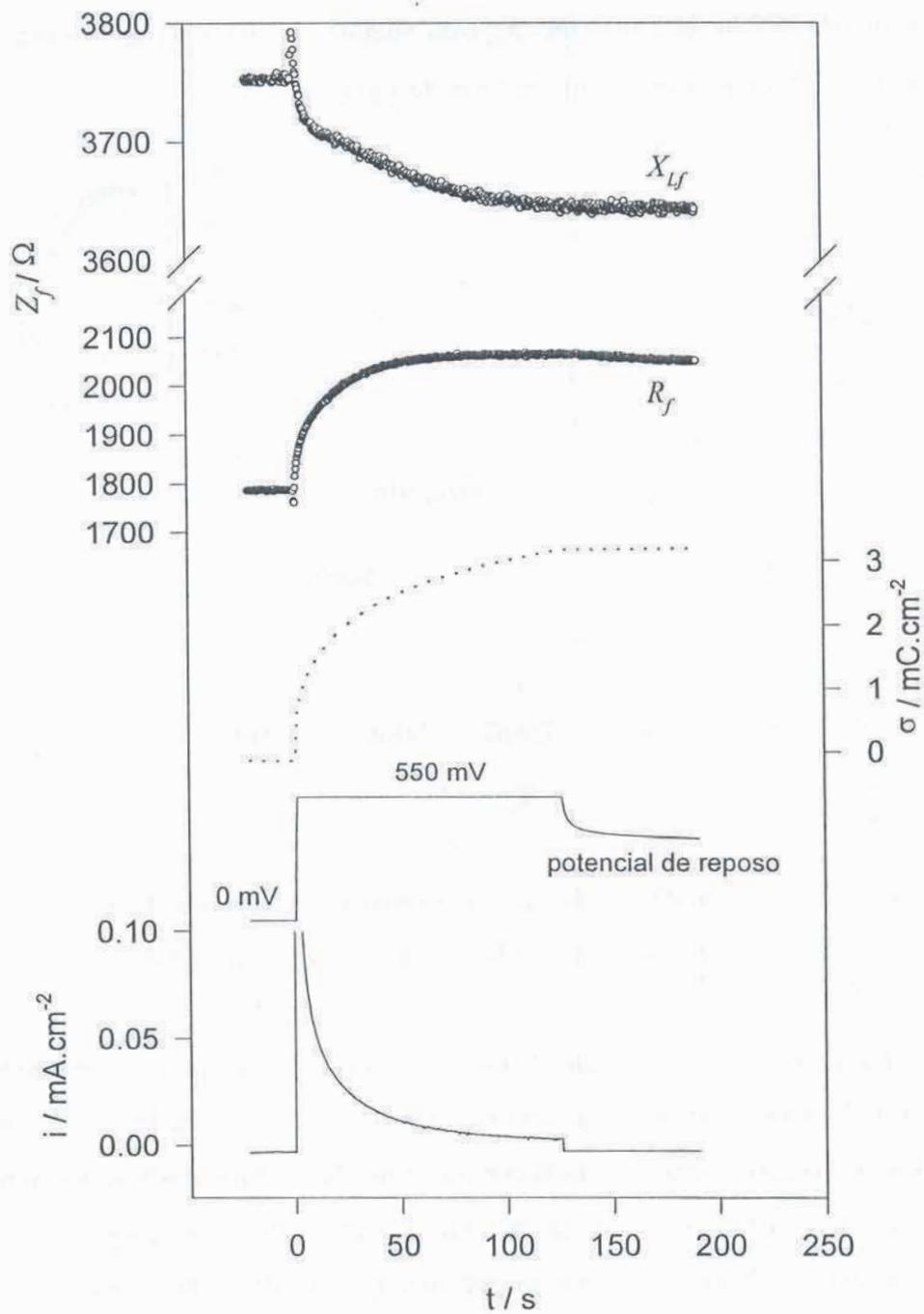


Fig. 4.26 Salto de potencial efectuado sobre un electrodo modificado con PAA-Os-GOx. Al final del experimento se deja el circuito abierto y se establece el potencial de reposo del electrodo.

La MCQ muestra claramente la variación de los parámetros equivalentes X_{lf} y R_f cuando sucede el salto de potencial; X_{lf} baja mientras R_f aumenta, lo que indica una disminución de la viscosidad como se ve en la figura 4.27

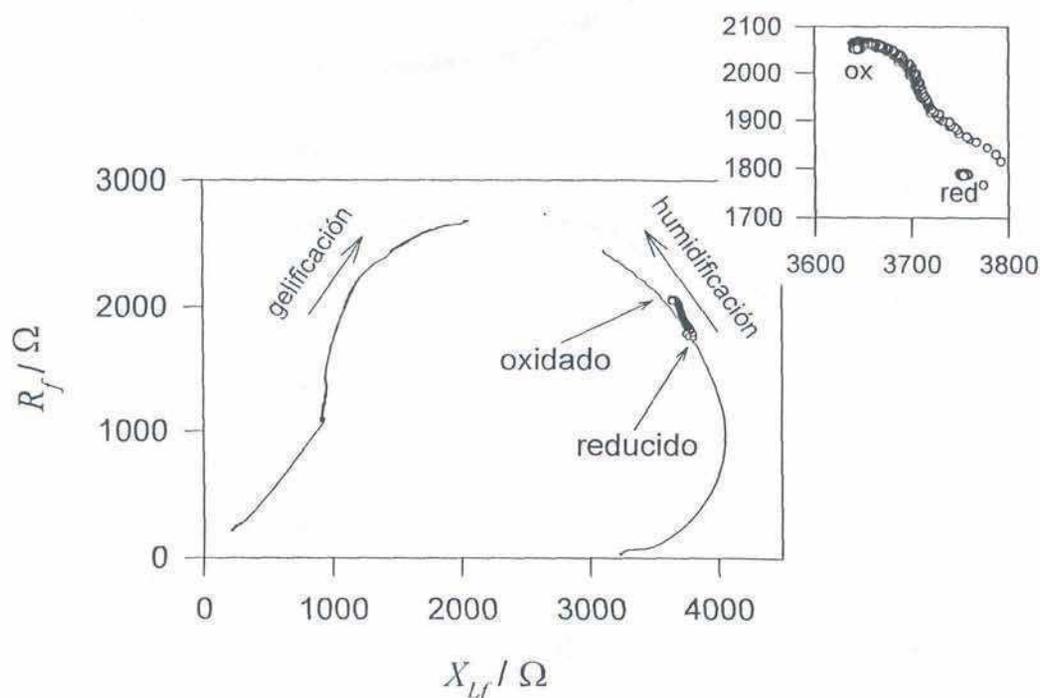


Fig. 4.27 Puntos correspondientes a la cronoamperometría de la Fig. 4.26 comparados contra la gelificación y humidificación del gel.

En la figura 4.27 se observa que el comportamiento del hidrogel es consistente con todos los indicios mostrados en la sección anterior. El aumento de la viscosidad es en el sentido de las agujas del reloj en la curva paramétrica, como puede verse en la gelificación y humidificación del gel, sobreimpresas en la misma figura.

En el estado oxidado el gel presenta una menor viscosidad, esto es, está más hidratado, mientras que en el estado reducido contiene menor cantidad de solvente.

Viendo la zona del gráfico paramétrico en la que cae el gel, podemos notar que no es posible dar datos cuantitativos de G' , G'' o el espesor d , dado que las tres cantidades están variando y los parámetros equivalentes X_{lf} y R_f son dependientes de éstas en la región del plano polar en que ocurre el salto de potencial.

Si volvemos a la figura 4.26 podemos observar que al desconectar la fuente externa de potencial de manera que la película llegue a su potencial de reposo, los valores de X_{L_f} y R_f no se afectan. Dado que el $E_{1/2}$ de la cupla redox es de 290 mV, el potencial de reposo alcanzado de 355 mV indica que los grupos redox en la película se hallan oxidados aproximadamente en un 90%.

La invariancia de X_{L_f} y R_f durante esta parte del experimento muestran que ambos son función del estado de carga y no de la corriente que circula.

Para verificar este comportamiento dependiente del estado de carga, se sometió el electrodo a un experimento estático en el cual se lo coloca a diferentes potenciales obteniéndose los parámetros X_{L_f} y R_f para cada potencial.

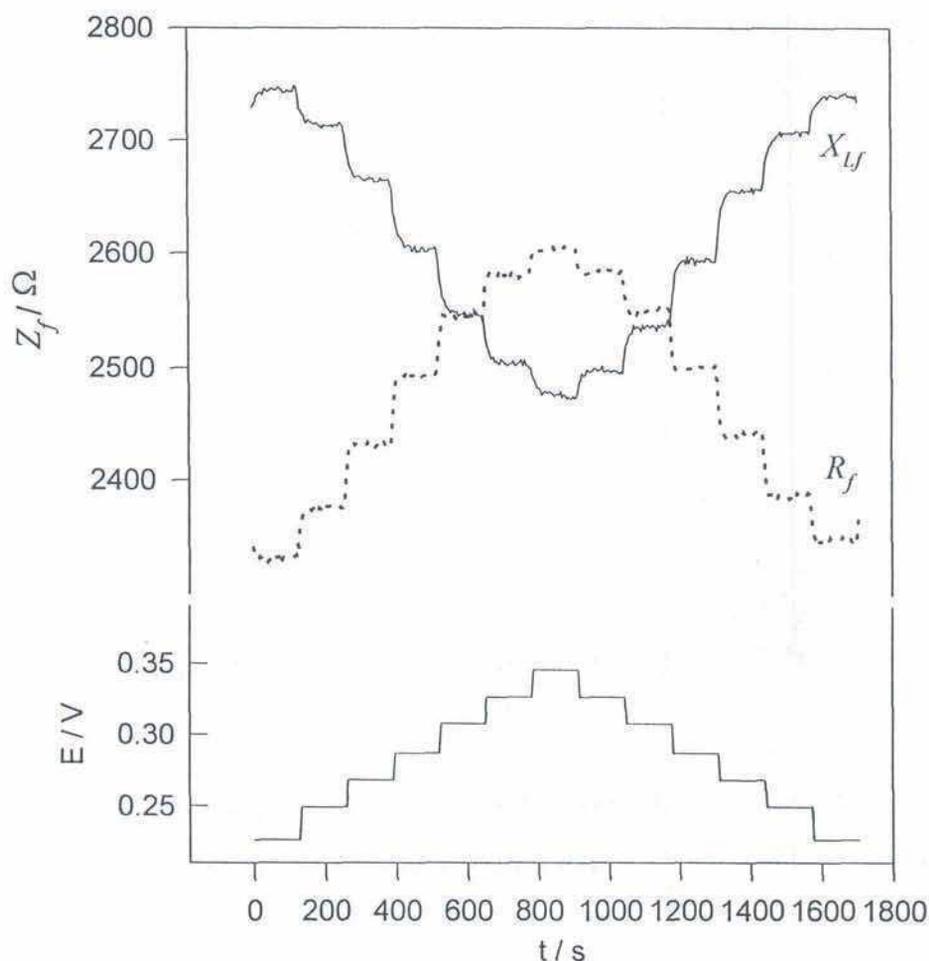


Fig. 4.28 Escalera de potencial aplicada sobre la película de PAA-Os-GOx

La figura 4.28 muestra los resultados de este experimento. El potencial inicial es de 225 mV vs SCE, de forma que la película está totalmente reducida, y se eleva en saltos de 20 mV hasta llegar a 345 mV tras lo cual se vuelve al potencial original también en saltos de 20 mV cada uno.

Se puede verificar fácilmente que el comportamiento reológico de la película es totalmente reversible y sigue las mismas tendencias observadas en las demás experiencias.

Al oxidar el electrodo, la entrada de solvente provoca una disminución de la viscosidad que causa una caída de X_{lf} mientras que R_f sube.

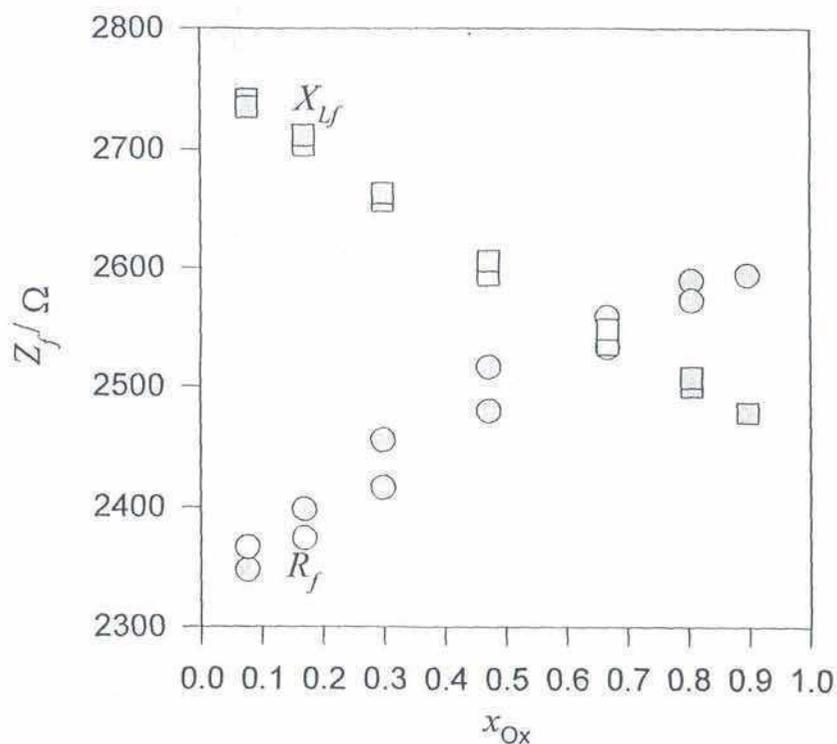


Fig. 4.29 X_{lf} y R_f en función de la concentración de Os^{3+} obtenida de los datos de la Fig. 4.28 aplicando la ecuación de Nernst.

La figura 4.29 muestra la dependencia de X_{lf} y R_f al final de cada salto de potencial en función de la fracción molar de Os^{3+} , obtenida de la ecuación de Nernst.

$$E \cong E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Os}^{3+}]}{[\text{Os}^{2+}]}$$

dónde se toma $E^{0'} = E_{1/2}$ suponiendo que $D_{\text{O}} \sim D_{\text{R}}$.

En este gráfico podemos ver que la dependencia entre los parámetros X_{L_f} y R_f y la fracción molar de especie oxidada es lineal.

Esta linealidad es debida principalmente a que los parámetros equivalentes de la película cambian solamente en unos 300 Ω sobre un total de 3000 Ω de la película completa, de modo que los cambios pueden considerarse diferenciales.

4.2.4.3 Películas de polivinilferroceno

Otro de los sistemas que hemos investigado con la MCQ son los electrodos modificados con polivinilferroceno (PVF). Estos electrodos tienen aplicaciones en electrocatálisis^[47] y sensores,^[48] así como también constituyen un sistema modelo para el estudio mecanístico de la electroquímica en electrodos modificados.^[49]

Se han utilizado muchas técnicas para el estudio del PVF, entre ellas voltametría cíclica,^[50] cronoamperometría,^[51] impedancia faradaica,^[52] espectroelectroquímica^[53] y deflexión de haz (probe beam deflection).^[54]

En particular, la MCQ se ha utilizado^[47] para determinar los cambios de masa y viscoelásticos que ocurren en la película de PVF durante los procesos redox, si bien nunca se había podido hacer mediciones rápidas *in situ* de impedancia acústica con MCQ simultáneamente con técnicas de perturbación electroquímicas.

En este trabajo hemos utilizado voltametría cíclica, cronoamperometrías y mediciones estáticas a potencial controlado simultáneamente con la MCQ para poder medir cambios de masa y propiedades reológicas del PVF, comparando los resultados con los obtenidos en condiciones similares mediante probe beam deflection.

Los electrodos modificados con PVF se prepararon a partir de una solución de PVF en CH_2Cl_2 de concentración aproximada 1 mg/mL. Aproximadamente 3 μL de la solución de PVF se depositaron sobre el electrodo de oro del cristal de la MCQ dejando evaporar el solvente, lo cual toma algunos segundos a temperatura ambiente.

Variaciones de la concentración desde 0,25 mg/mL hasta 3 mg/mL no provocaron cambios en la película formada, así tampoco cuando se utilizó CHCl_3 como solvente, aunque este último produce con mayor facilidad capas homogéneas dado su menor contenido de agua y su evaporación mas lenta.

Una vez obtenida la capa de PVF, ésta pudo ser pesada mediante la MCQ por diferencia con el cristal limpio previamente medido.

Se depositaron películas finas de 5 a 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, de modo de poder medir los cambios de masa con facilidad al estar cerca del límite de Sauerbrey (masa rígida).

La figura 4.30 muestra un voltagrama de los tres primeros barridos de potencial para una película de PVF.

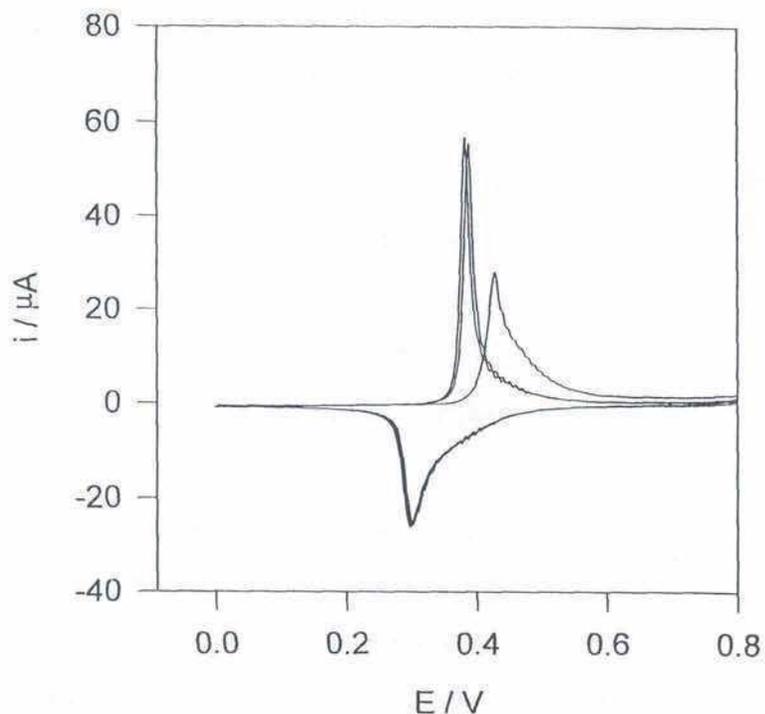


Fig. 4.30 Voltagrama de una película de PVF en HBF_4 0,1M a una velocidad de 20 mVs^{-1}

El primer barrido presenta un sobrepotencial de oxidación muy acusado, de manera tal que la respuesta al ciclo de oxidación es completamente diferente de la correspondiente a los ciclos siguientes.

En el barrido inverso, la corriente de reducción se presenta prácticamente igual a la de los ciclos posteriores.

Tanto en los barridos anódicos como catódicos, los picos se presentan más pronunciados del lado correspondiente a la película reducida, lo que da a entender que la velocidad de transferencia de carga es más lenta cuando el PVF está oxidado que en el estado reducido.

La medición simultánea de los parámetros equivalentes con la MCQ puede verse en la figura 4.31. La carga integrada por la película de PVF y los parámetros R_f y X_{Lf} han sido graficados en función del potencial.

En el primer ciclo se puede observar un aumento importante de X_{Lf} durante la oxidación, sin que al reducir vuelva a obtenerse el estado inicial. Dado que los valores de R_f no son muy elevados, es posible estimar la masa considerando que los cambios en X_{Lf} corresponden al límite de Sauerbrey. Dado que R_f , pese a no ser muy importante, es de alrededor de un 10% de X_{Lf} , más adelante volveremos sobre este punto.

La estimación de la masa mediante la aproximación de Sauerbrey para el estado reducido anterior al primer ciclo voltamétrico es de $14,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo cual corresponde a unos 145 nm de espesor si suponemos una densidad de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Durante el ciclo de oxidación, la masa aumenta en $4,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, esto es un 32% de la masa inicial. Al reducir la película, esta se reduce en sólo $2,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, con lo que al final del primer ciclo, la película gana un 16% más de masa de forma irreversible.

El segundo ciclo ya presenta un comportamiento prácticamente reversible mientras que en los ciclos subsiguientes, el comportamiento de la película es reversible y no se obtienen posteriores aumentos de masa, a excepción de un suave efecto de envejecimiento.

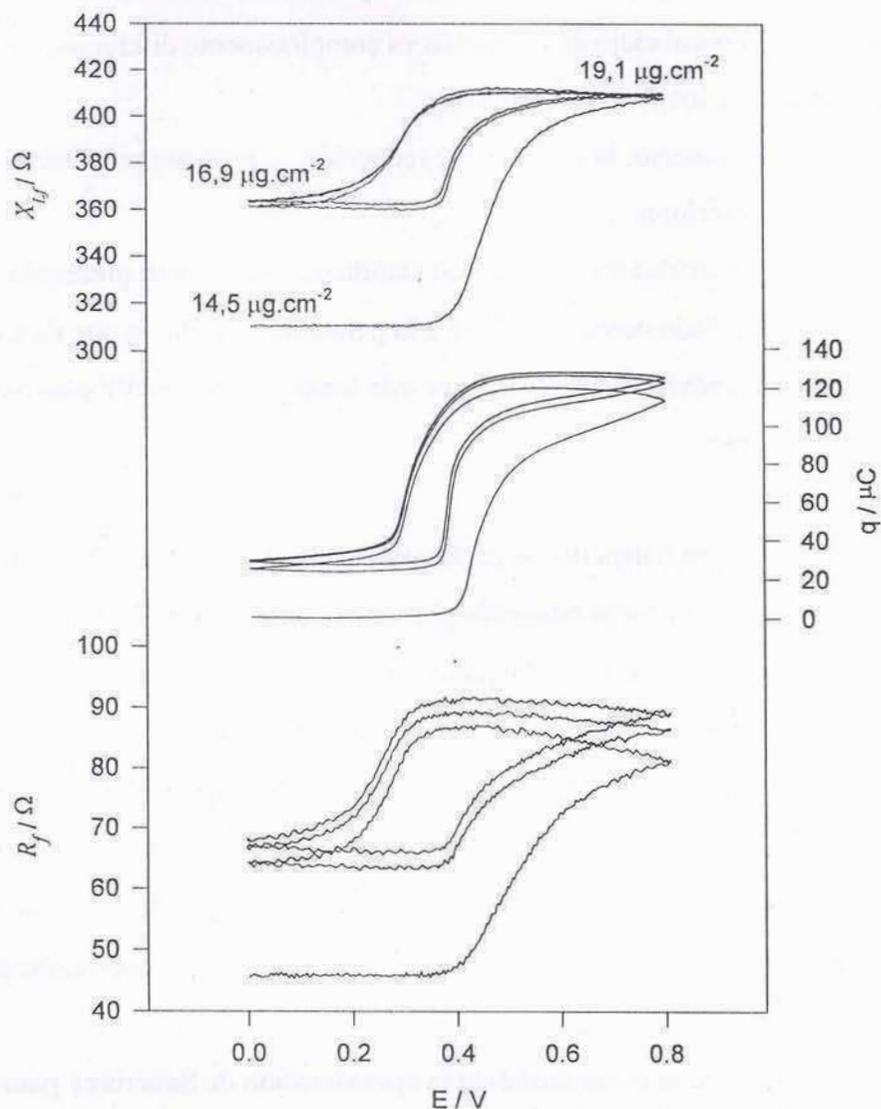


Fig. 4.31 Variación de la carga y de los parámetros equivalentes R_f y X_{lf} durante la voltametría de la película de PVF de la figura 4.30

La resistencia de pérdidas R_f presenta un comportamiento similar, elevándose en el primer ciclo de forma irreversible para luego tener un comportamiento reversible en los siguientes ciclos.

El aumento de R_f al oxidarse el PVF podría interpretarse como una disminución de la viscosidad en la película, de la misma forma que se interpretó en la sección 4.2.2.1 con la voltametría de PAA-Fc de la fig 4.18.

Sin embargo, debido a la naturaleza vectorial de la dependencia de X_{Lf} y R_f con los módulos y el espesor de la película es preferible resolver la ecuación 2.2 (modelo de Martin suponiendo aditividad de las capas) para obtener los parámetros reológicos correspondientes.

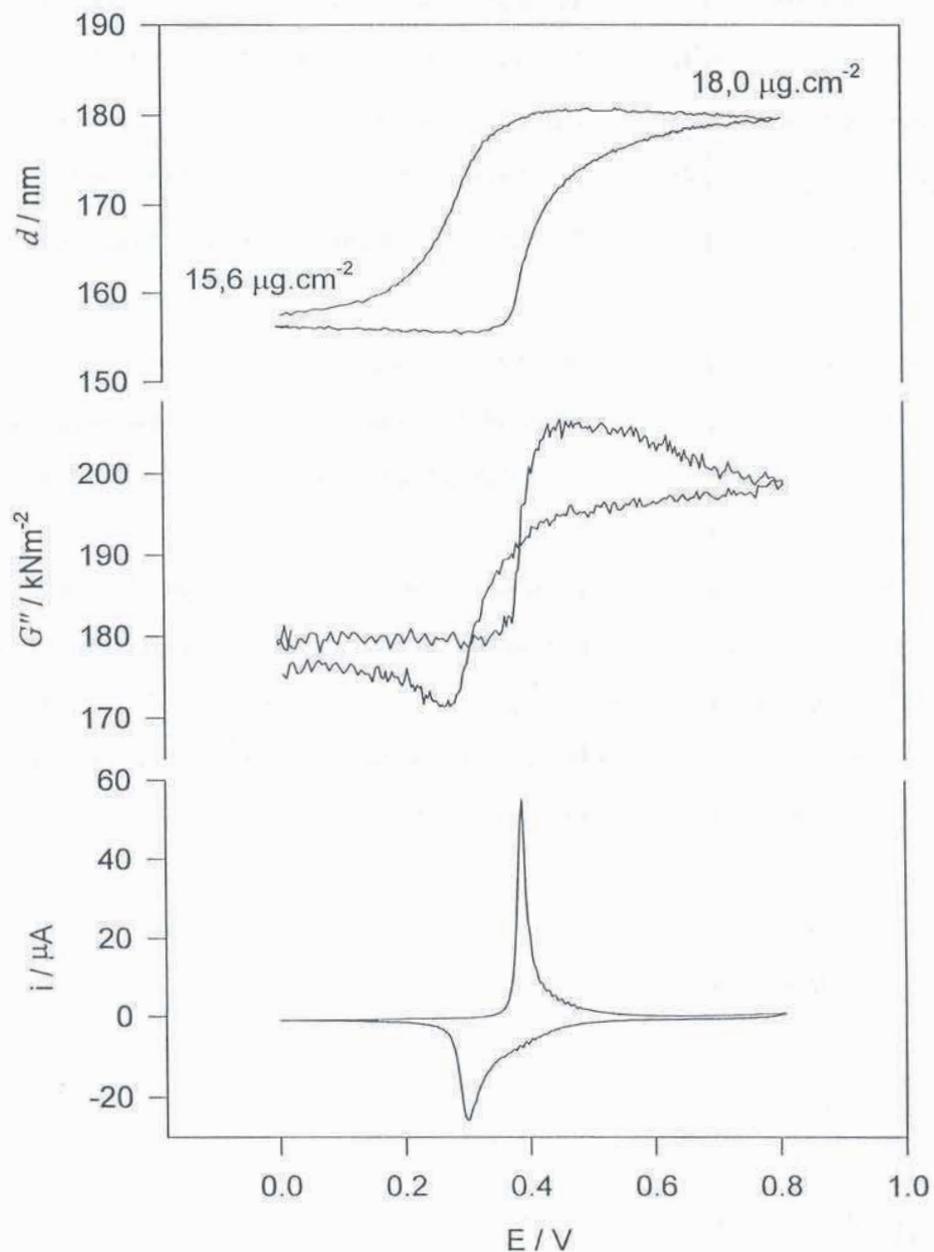


Fig. 4.32 G'' y d que satisfacen la ecuación 2.2 para los valores de R_f y X_{Lf} de la película de PVF de la figura 4.31.

La figura 4.32 muestra el resultado para el segundo barrido de potencial de la voltametría de la fig 4.30. Para obtener los valores de G'' y d se tomaron como constantes $G' = 0$ y $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ y se encontraron los valores de G'' y d que aplicados a la ecuación 2.2 satisfacían R_f y X_{Lf} mediante el método de Newton-Raphson, con una precisión de 0,01 Ω .

La masa determinada para el estado reducido es de $15,6 \text{ }\mu\text{g.cm}^{-2}$, lo cual es un 8% menor que la que se obtiene de la aproximación de Sauerbrey (fig. 4.31)

La masa del estado oxidado es de $18 \text{ }\mu\text{g.cm}^{-2}$ lo cual es un 5,5 % menor que la correspondiente de Sauerbrey. La diferencia de masa entre estados oxidado y reducido es de $2,4 \text{ }\mu\text{g.cm}^{-2}$, un 9% mas que el obtenido mediante la aproximación de Sauerbrey.

Los valores para el módulo de pérdidas G'' son del orden de 200 kNm^{-2} , lo que corresponde a unas 3 veces la viscosidad del agua. (Estos valores no son estrictamente correctos ya que se supuso $G' = 0$ y es esperable cierta contribución elástica de la película, pero son cotas superiores de G'').

Un módulo para la capa inferior de solamente 3 veces el de la solución no garantiza que las condiciones de aditividad se cumplan, como se vió en la sección 2.2, ecuacion 2.17, de manera que para probar la hipótesis de aditividad se resolvió la expresión general para dos capas viscoelásticas del modelo de Martin, ecuación 2.16 con los siguientes parámetros tomados como constantes:

$$G'_{\text{sol}} = 0$$

$$G''_{\text{sol}} = 60 \text{ kNm}^{-2}$$

$$d_{\text{sol}} = \infty$$

$$\rho_{\text{sol}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$G'_{\text{PVF}} = 0$$

$$d_{\text{PVF}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$$

El resultado obtenido se muestra en la figura 4.33

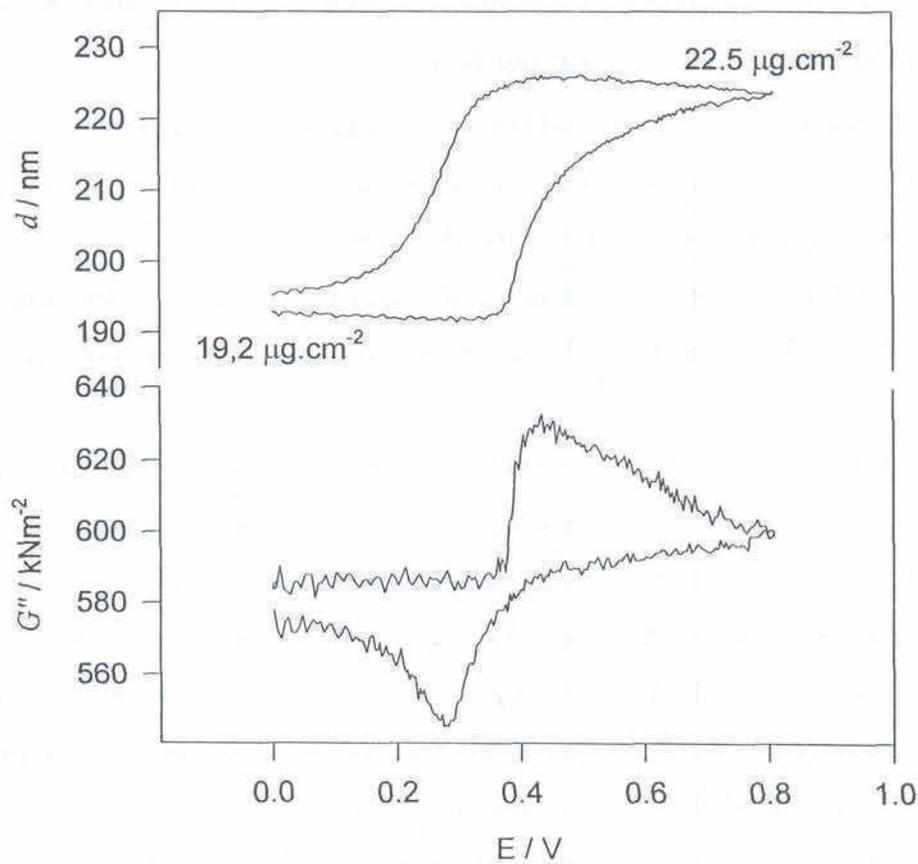


Fig. 4.33 G'' y d que satisfacen la ecuación 2.16 para los valores de R_f y X_{Lf} de la película de PVF de la figura 4.31. La ecuación 2.2 corresponde al modelo general de Martin para dos capas viscoelásticas no piezoeléctricas

Los valores encontrados para el espesor, y por lo tanto la masa de la película son mayores que los obtenidos al aplicar aditividad. Dado que la ecuación 2.16 es la expresión general, se demuestra que la aditividad no se cumple, ya que los valores que se obtienen mediante la ecuación 2.2 (fig. 4.32) son diferentes.

La masa de PVF reducido resulta ser de $19,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que corresponde a un 14% más que en la estimación de Sauerbrey, mientras que en el estado oxidado corresponde a $22,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que significa un 18 % más.

La diferencia entre el estado oxidado y el reducido es de $3.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ que representa un 50% de exceso respecto de la aproximación de Sauerbrey y 37% de exceso con respecto a la expresión aditiva de Martin.

Los valores del módulo G'' resultan ser 10 veces mayores que los del agua, lo cual parece más razonable para una película de estas características, altamente entrelazada.

Los cambios de X_{lf} , que corresponden a cambios en la frecuencia de resonancia, entre el estado reducido y el oxidado son generalmente interpretados como la entrada de aniones y solvente y cuantificados mediante la ecuación de Sauerbrey.^[47]

Hemos demostrado que la utilización de la ecuación de Sauerbrey en este caso provoca errores en la determinación de los cambios de masa del orden de un 50%, por lo que es imprescindible hacer el análisis completo de la ecuación 2.16 (dos capas no aditivas), para la obtención de los parámetros de masa.

Aplicando la ecuación de Sauerbrey al cambio en X_{lf} en películas de PVF durante la oxidación con diferentes aniones en el electrolito soporte, obtenemos los datos de la siguiente tabla:

ANION	Mr	q/M
BF_4^-	87	96 g/F
ClO_4^-	100	190 g/F
Tos^-	171	355 g/F

Sin embargo, los datos no son concluyentes por cuanto diferentes aniones producen distintos valores de R_f , de modo que el error en la determinación de la masa con la ecuación de Sauerbrey es diferente en cada caso. Actualmente se están tratando los

datos para poder obtener la relación carga/masa que corresponda a resolver de forma completa la ecuación 2.16

Tanto en la aproximación aditiva como utilizando la expresión general se encuentra que la viscosidad $\eta = G''/\omega$ aumenta al oxidar la película, aunque la impresión de la figura 4.31, en que R_f aumenta al oxidar, sea la contraria.

La explicación de este comportamiento de R_f lo da la naturaleza vectorial de las ecuaciones 2.2 y 2.16, ya que si bien un aumento de G'' provoca una disminución de R_f , esto corresponde a *espesor constante*, mientras que el aumento de espesor provoca un aumento de R_f . De ambas tendencias contrarias, domina el aumento de espesor y R_f de hecho aumenta inclusive con un aumento del módulo G'' . Aca se observa la necesidad de ser extremadamente cuidadosos con la interpretación cualitativa de los comportamientos de R_f y X_{Lf} .

4.2.5 Electroquímica y reología de polímeros conductores

Otro de los sistemas estudiados mediante la MCQ fueron los electrodos modificados con polímeros conductores. Como modelo de polímero se utilizaron películas de polianilina.

Los polímeros conductores tienen la propiedad de presentar conductividad eléctrica elevada en al menos algún estado de oxidación. La polianilina (PANI) presenta un estado conductor, de oxidación intermedia, y dos estados aisladores, que corresponden al polímero totalmente oxidado o totalmente reducido.^[55]

La estructura de estas 3 formas de la PANI se muestra en la figura 4.34.

Cuando cambia el estado de oxidación de la PANI no solamente cambia su conductividad eléctrica sino también su color (efecto electrocrómico). Esta propiedad hace muy sencilla de seguir a simple vista la evolución de la oxidación de la película de PANI sobre el electrodo.

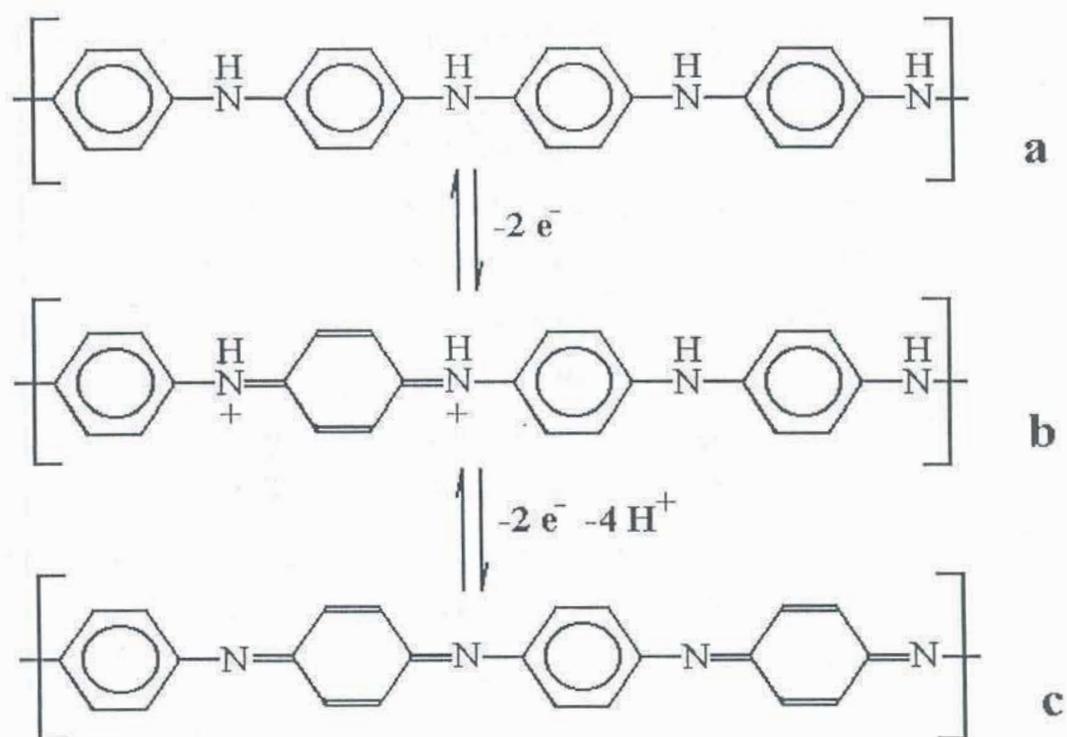


Fig. 4.34 Estados rédox de la polianilina

La capa de PANI se electrodeposita a partir de anilina a pH ácido mediante una técnica galvanostática. Una vez formados los electrodos de PANI se utilizan normalmente a pH muy ácidos, entre 0 y 2. Para poder ser utilizados a pH mas altos, y en especial a pH 7, se codeposita conjuntamente con la PANI un polianion. En esta tesis hemos utilizado poliestirensulfonato (PSS) tambien se investigó el efecto del agregado de monómeros bifuncionales durante la electrodeposición. Se utilizó para ello 1,4 diaminobenceno (DAB). Los polímeros formados serán nombrados PANI-PSS y PANI-PSS-DAB.

Para la preparación de los electrodos modificados con PANI-PSS se creció la película galvanostáticamente en una solución conteniendo 0,44 M en anilina destilada, 2M en H_2SO_4 y 10 g/L de PSS. La corriente de deposición fue de 50 μA durante 200

segundos. Para promover la formación de núcleos de polimerización se precedió el crecimiento galvanostático con un pulso de corriente de $200 \mu\text{A}$ de 1 segundo de duración. Las películas de PANIA-PSS-DAB fueron preparadas de igual forma, siendo la solución de polimerización 25 mM en DAB.

Electropolimerizando las películas en esta forma se obtiene un material suave y duro, bien adherido al electrodo, como se puede observar en la microfotografía tomada con SEM que se muestra en la figura 4.35.

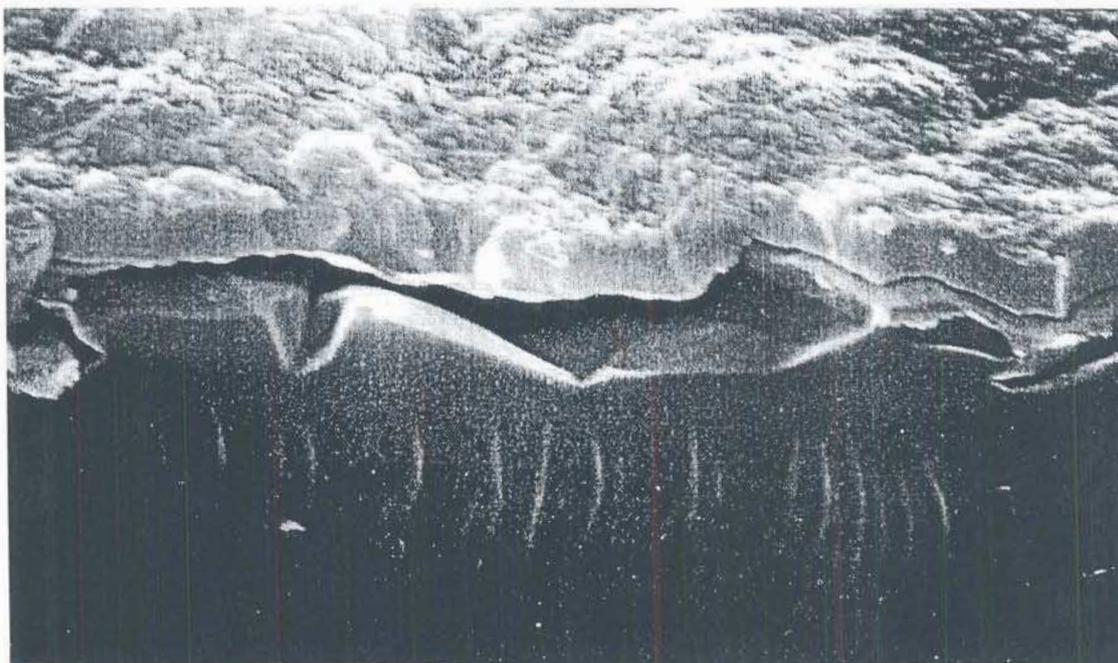


Fig. 4.35 Fotografía tomada con SEM de un cristal de MCQ sobre el que se depositó una capa de PANI-PSS . La fina capa de oro que constituye el electrodo se ve arrugada por la rotura del cristal, necesaria para tomar la fotografía. Las líneas verticales bajo el oro corresponden a tensiones en el cristal de cuarzo producidas por el quiebre. En la foto puede verse que la PANI-PSS forma una capa compacta.

4.2.5.1 Películas de PANI-PSS-DAB

El crecimiento de las películas que contienen DAB presenta dos zonas características, como se ve en la figura 4.36.

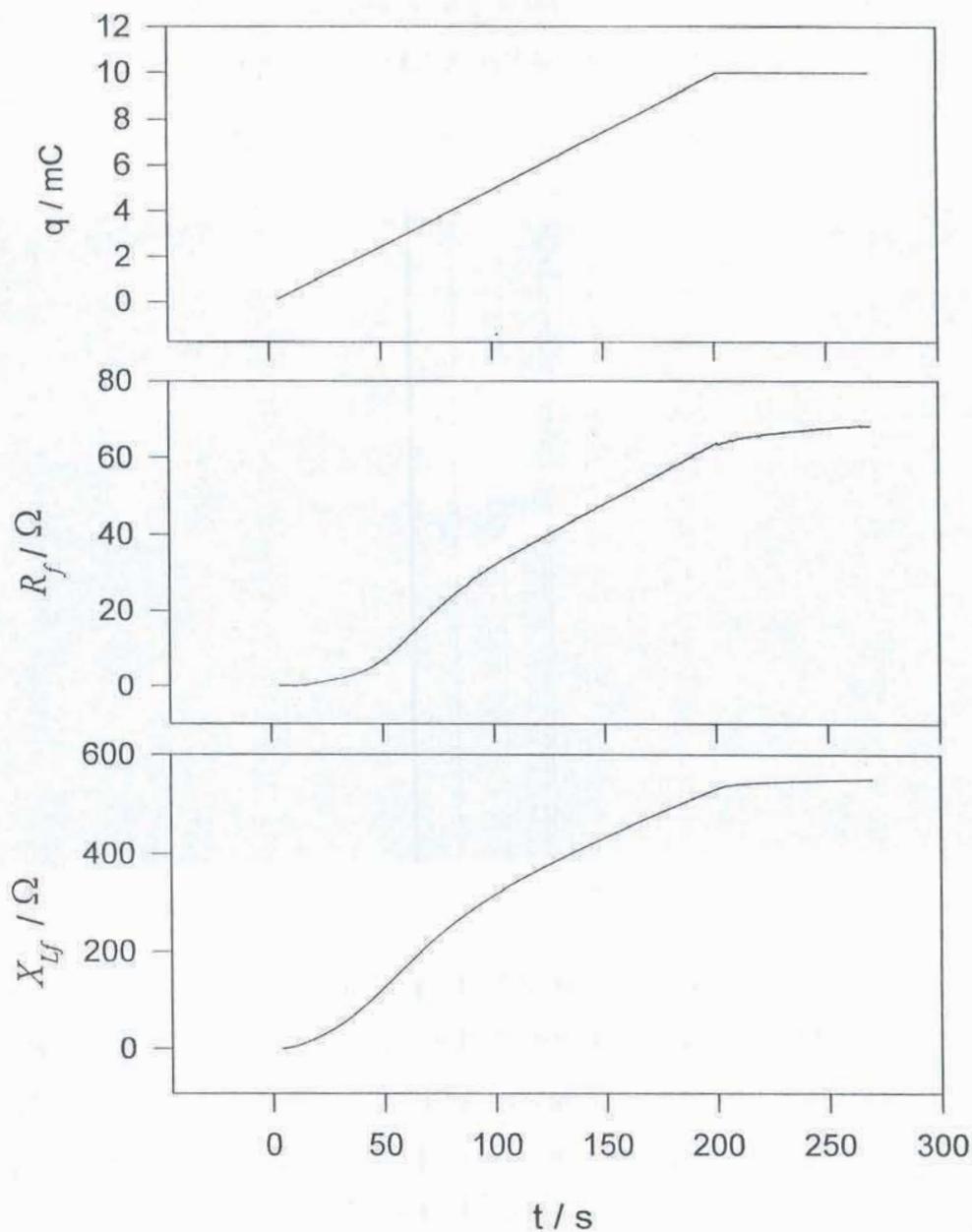


Fig. 4.36 Electrodeposición de una película de PANI-PSS-DAB

Si se considera que la variación de X_{Lf} representa la masa, la primera zona tiene una baja relación masa/carga. Durante el proceso de electrodeposición R_f aumenta en alguna medida. Esto provoca que la determinación de la masa mediante la ecuación de Sauerbrey no sea exacta, si bien se puede obtener una estimación razonable, con un error relativo del 10% aproximadamente.

Aproximadamente cien segundos después de empezada la polimerización la relación masa/carga se mantiene constante, mientras R_f se incrementa linealmente.

La relación masa/carga para la zona lineal es de aproximadamente 33 g/F. El electrodo modificado con PANI-PSS-DAB fue lavado extensivamente con agua destilada calidad Milli-Q y se efectuaron voltametrías cíclicas a varias velocidades de barrido utilizando como electrolito soporte una solución de buffer PIPES 0,1M a pH 7.

El voltagrama típico presenta dos picos parcialmente separados en el ciclo de oxidación y dos en el de reducción, como se puede observar en la figura 4.37.

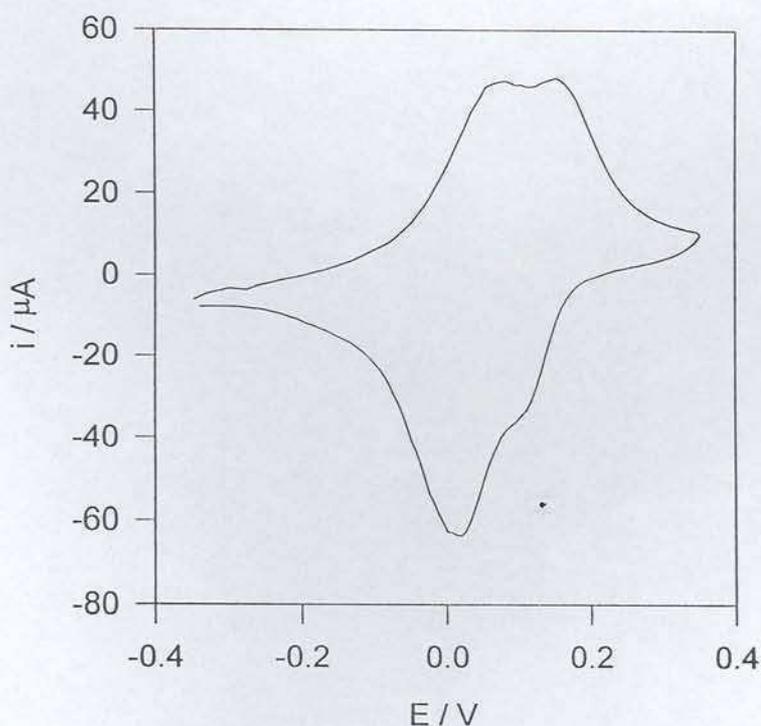


Fig. 4.37 Voltagrama de un electrodo modificado con PANI-PSS-DAB
 $v = 20 \text{ mV/s}$

La figura 4.38 muestra la variación de los parámetros equivalentes obtenidos simultáneamente con la voltametría de la figura 4.37.

La variación de la resistencia equivalente R_f presenta dos máximos y dos mínimos en cada ciclo. Ambos mínimos, aunque tienen distinta magnitud, aparecen cuando el polímero presenta el mismo estado de carga, algo inferior a la mitad de la carga total de la película. Los máximos ocurren cuando el electrodo está totalmente reducido u oxidado.

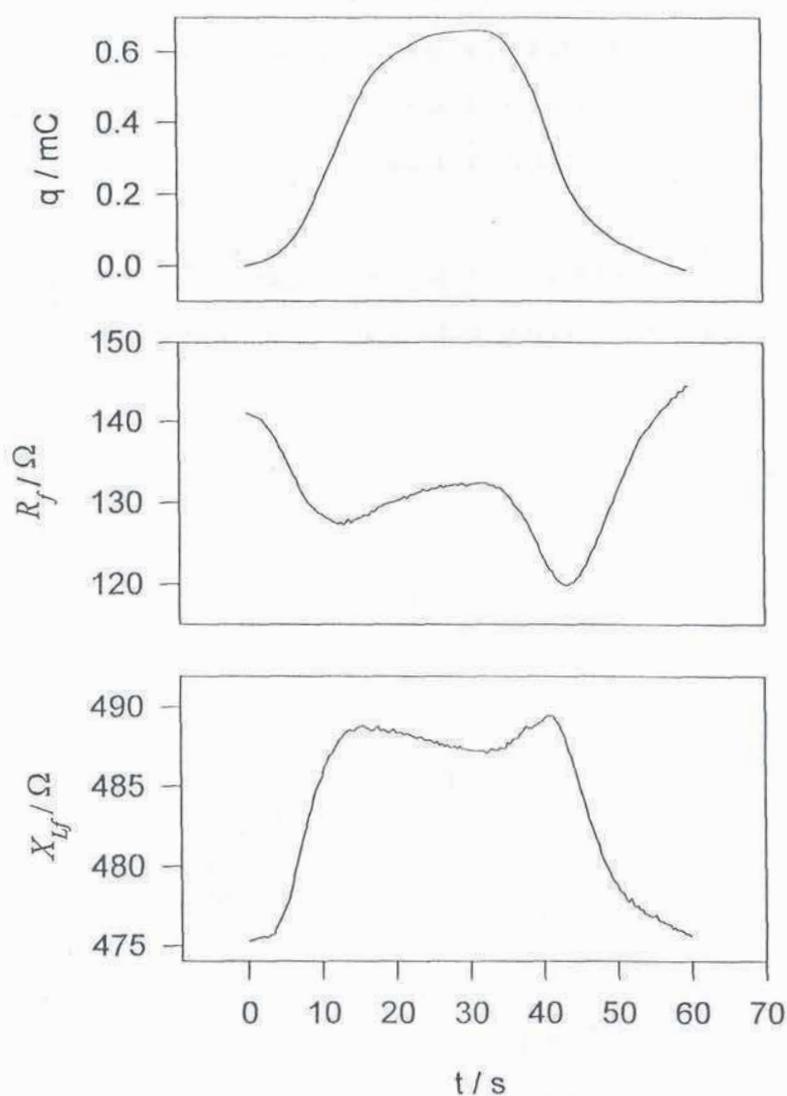


Fig. 4.38 Parámetros equivalentes obtenidos con la MCQ para la película de PANI-PSS-DAB durante la voltametría de la figura 4.37

El máximo global en R_f corresponde al estado totalmente reducido de la película.

Si bien no podemos aplicar la ecuación límite de Sauerbrey, en la zona del espacio vectorial de $X_{Lf} \sim 500 \Omega$ y $R_f \sim 150 \Omega$, un aumento de R_f representa una menor viscosidad del film, es decir, un ablandamiento del mismo. Los resultados de la voltametría muestran que el polímero de PANI-PSS-DAB es más rígido en un punto de carga intermedia que en los estados rédox extremos.

Los cambios en X_{Lf} que acompañan a la voltametría se deben principalmente a los cambios reológicos, y no es posible deconvolucionar una posible entrada de iones y/o solvente ya que no se conoce el espesor con exactitud, de modo que tenemos tres parámetros incógnita y solamente dos observables.

En cada ensayo electroquímico realizado, el parámetro R_f final siempre aumenta con respecto al valor que tenía al principio del experimento, mostrando que existe un efecto de envejecimiento irreversible en la película que causa que el film se vuelva menos rígido. Si se deja el electrodo 12 Hs sin recibir ninguna perturbación electroquímica, también se obtiene este efecto de envejecimiento.

4.2.5.2 Películas de PANI-PSS

El seguimiento mediante MCQ del crecimiento de las películas de PANI-PSS muestran que éste es claramente diferente que el proceso de deposición de PANI-PSS-DAB. La figura 4.39 muestra que no hay un período de inducción al principio de la polimerización sino que la masa aumenta primero mas rápidamente, para luego mostrar un crecimiento lineal. El valor de R_f crece hasta estabilizarse después de unos 100 segundos.

La relación masa/carga durante la polimerización es de unos 55 g/F, mucho mas elevada que la correspondiente al electrodo modificado con PANI-PSS-DAB

La película completamente formada es de un color verde oscuro indicando un elevado grado de oxidación.

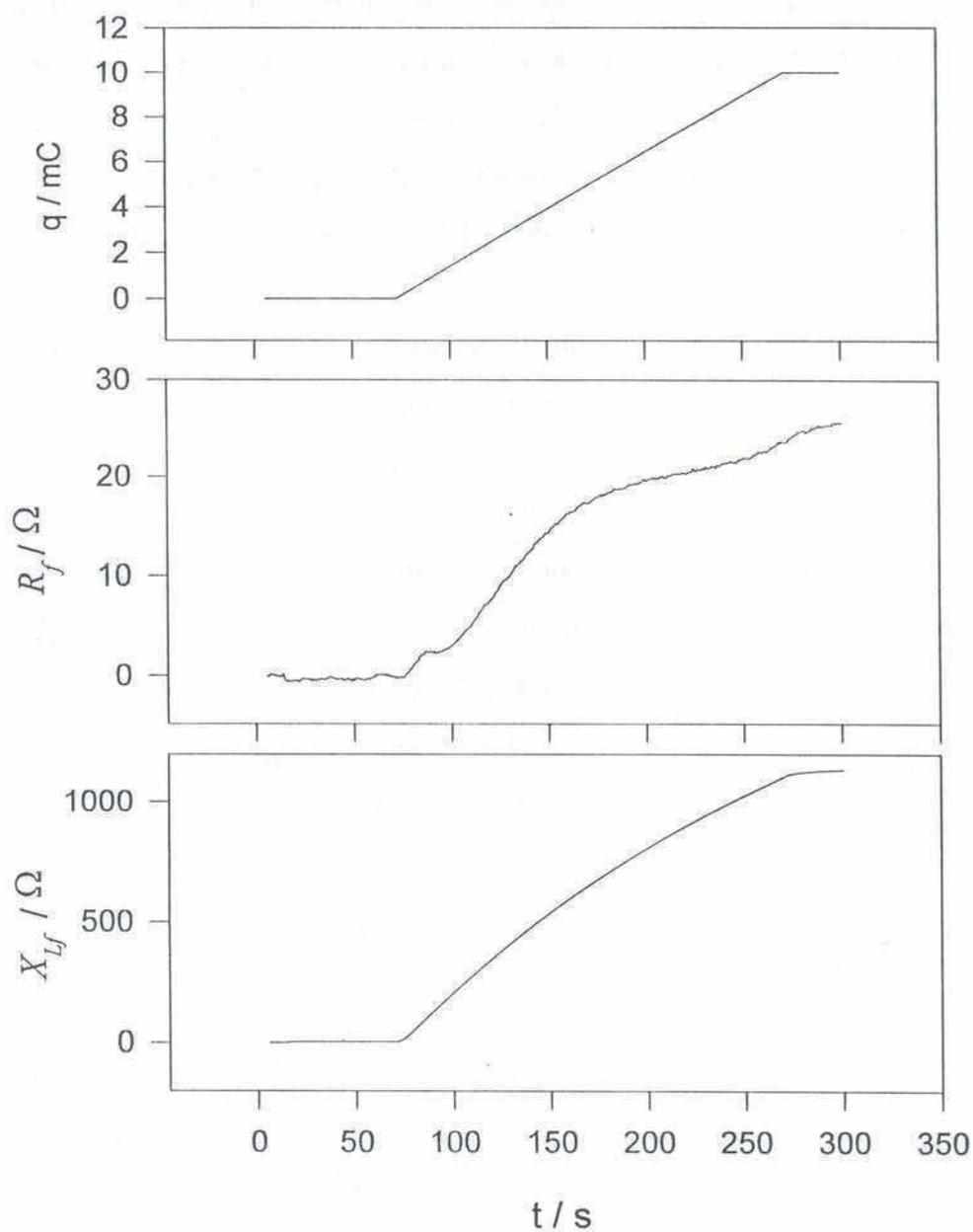


Fig. 4.39 Electrodeposición de una película de PANI-PSS

Una vez completada la electrodeposición se procedió a efectuar un barrido de potencial hacia la zona reductora y se encontró que la carga necesaria para reducir totalmente al polímero fue de 1,75 mC. Este valor se tomó como el estado de oxidación original de la polimerización.

La carga total pasada durante la polimerización fue de $q_p = 50 \mu\text{A} \cdot 200\text{s} = 10 \text{ mC}$, y la carga total que el polímero ya formado pudo aceptar, para el barrido entre el estado totalmente reducido al totalmente oxidado fue $q_t = 2,8 \text{ mC}$, que corresponde a $148 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ de unidades monoméricas. La carga necesaria para polimerizar esta cantidad de monómero es, a razón de 2 electrones por unidad, $q_u = 5,6 \text{ mC}$.

Dado que $1,75 \text{ mC}$ fueron necesarios para alcanzar el estado de oxidación final de la polimerización, la eficiencia del proceso de electropolimerización fue:

$$\varepsilon = (5.6 \text{ mC} + 1.75 \text{ mC}) / 10 \text{ mC} = 0,735 = 73,5\%$$

El valor máximo correspondiente para la reactancia inductiva equivalente X_{Lf} correspondiente a la película de PANI-PSS al concluir la electropolimerización fue de 1125Ω , lo cual corresponde a una masa rígida de $47,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ que corresponde al polímero y al agua y los iones que puedan haber sido atrapada en la red polimérica.

Para tener una estimación mas precisa de la masa de PANI-PSS, el cristal sin ningún depósito fue previamente medido por MCQ en aire y después de la deposición fue lavado cuidadosamente y secado en estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante. La masa correspondiente al polímero en este caso fue de $33,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, lo que correspondería solamente a la película incluyendo los iones no poliméricos que puedan haber quedado ocluidos en el polímero y cierta cantidad de agua unida al mismo.

Teniendo $148 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ de PANI, que a $91 \text{ g}/\text{mol}$ corresponden a $13.47 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de PANI, si asumimos balance de carga total con PSS y suponemos el estado de oxidación nativo igual a 1.75 mC , habría $92.5 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ de PSS (monómero), que a razón de $183 \text{ g}/\text{mol}$ son $16.93 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, de forma que la masa total de PANI-PSS corresponden a $30.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Este resultado está de acuerdo con la masa seca obtenida por pesada con la MCQ de $33,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, la diferencia puede deberse a una cierta cantidad de agua que no puede separarse por simple secado. Es notable que la diferencia en masa de $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, si se toma como agua, corresponde a 194 nmoles , que es aproximadamente la suma de unidades monoméricas de PANI y PSS.

La figura 4.40 muestra la voltametría del electrodo modificado con PANI-PSS. No se distinguen dos picos en el barrido de oxidación, aunque en el de reducción aparece un hombro. En varias oportunidades el hombro fué menor y solamente pudo verse un pico de reducción ancho.

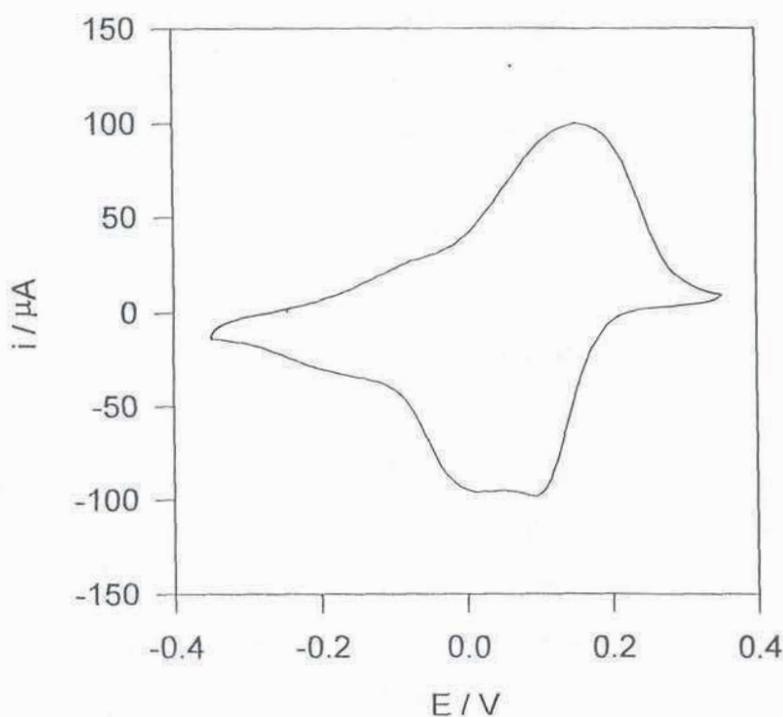


Fig. 4.40 Voltametría de una película de PANI-PSS $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

El comportamiento de los parámetros equivalentes X_{lf} y R_f también es diferente que en el caso de películas de PANIA-PSS-DAB vistas anteriormente.

X_{lf} presenta dos mínimos y dos máximos claramente diferenciados. El mínimo mas acusado corresponde aproximadamente a la media carga en el barrido de oxidación y el menos acusado se encuentra en el barrido de retorno, algo más cerca del estado totalmente reducido.

Hay máximos en X_{lf} cuando el polímero está totalmente oxidado o reducido. R_f presenta dos mínimos, aproximadamente situados en a la mitad de carga total como se puede ver en la figura 4.41

Para poder determinar la correspondencia entre el estado de carga y los valores de X_{Lf} y R_f se realizó un barrido galvanostático.

Una onda cuadrada de $+45 \mu\text{A}$ a $-45 \mu\text{A}$ fué aplicada al electrodo totalmente reducido, con un período total de 100 segundos.

La carga pasada fué de 2,25 mC en cada dirección. (La carga total que acepta el polímero es de 2,7 mC).

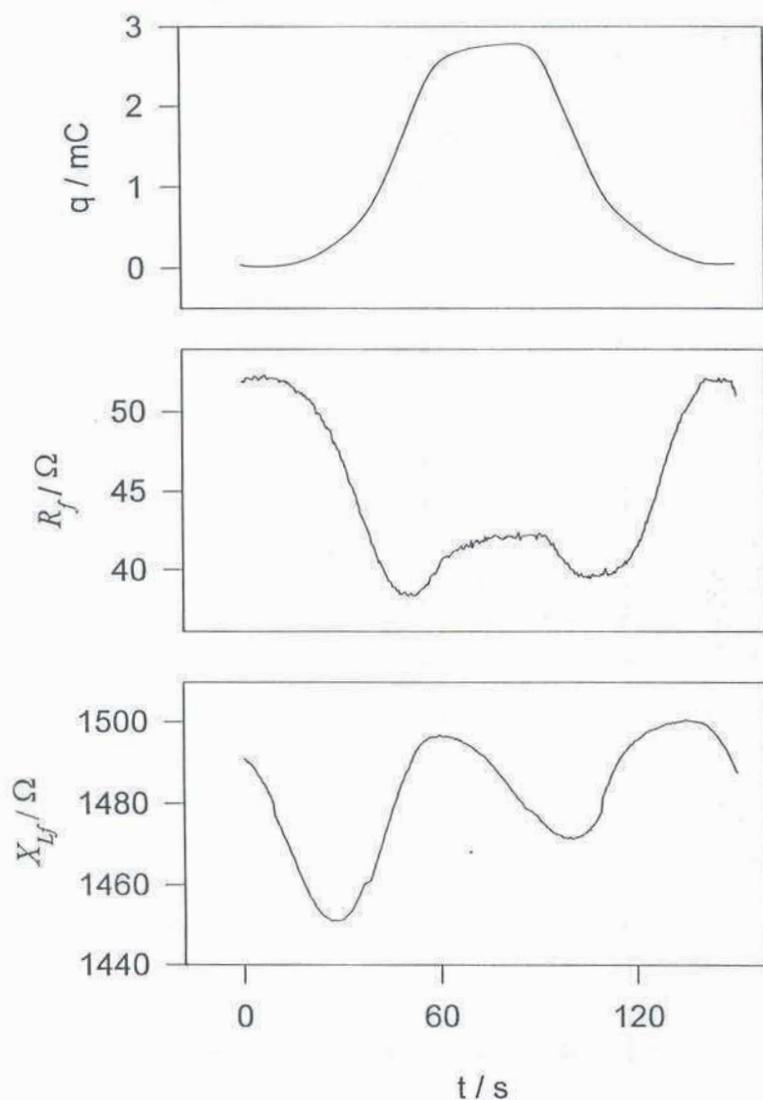


Fig. 4.41 Parámetros equivalentes obtenidos con la MCQ para la película de PANI-PSS durante la voltametría de la figura 4.40

Para prevenir evolución de gases u otros procesos que pudieran ocurrir si el potencial aplicado fuera muy bajo o alto, el polímero nunca llega al estado totalmente reducido ni oxidado, si bien los extremos del barrido llegan a aproximadamente 0,3 mC de ambos extremos, es decir, más de un 90% de la carga total aplicable.

El resultado del barrido galvanostático se puede ver en la figura 4.42. Nótese que los mínimos en R_f (máxima rigidez) coinciden con la carga que tenía el polímero al concluir la electrodeposición $q \sim 1,7$ mC.

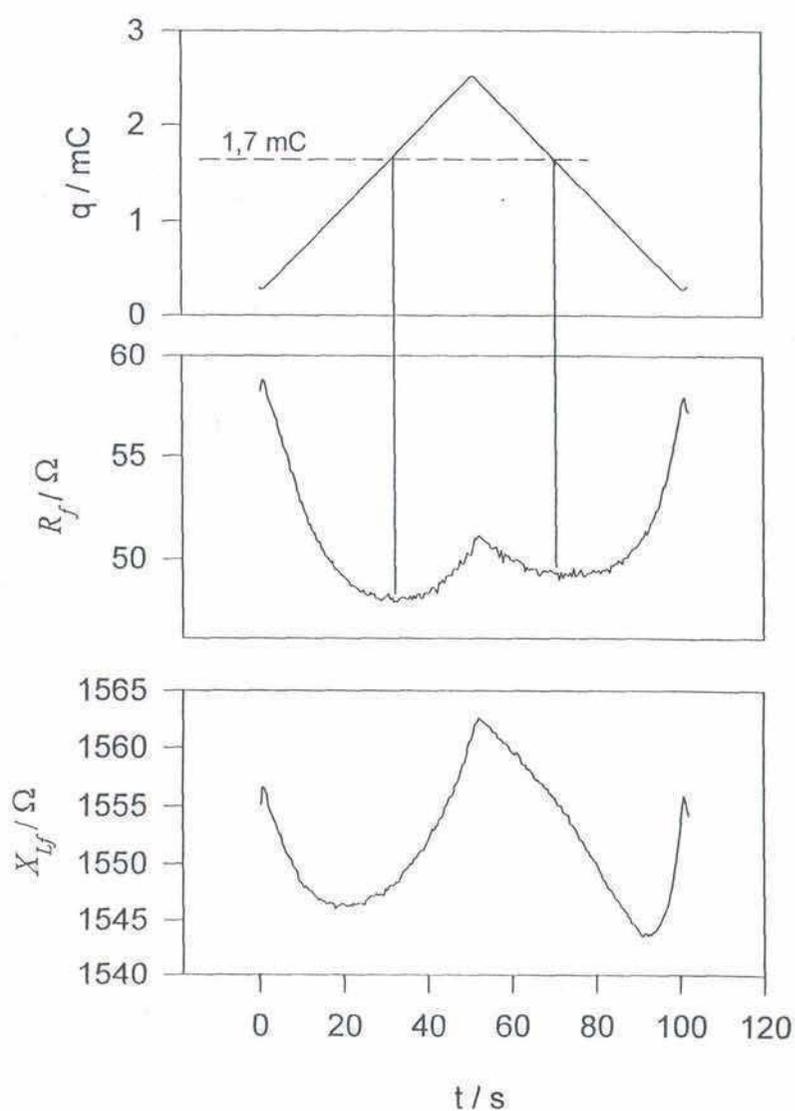


Fig. 4.42 Barrido galvanostático efectuado sobre la película de PANI-PSS.

Para detectar posibles entradas y salidas de iones y solvente del polímero, se cambió el catión del electrolito soporte. Se utilizaron NaCl, KCl y TEACl, todos a 1M de concentración con 20 mM en buffer fosfato y a pH 7.

Los resultados se muestran en la figura 4.43. No hay cambios importantes en las diferencias de X_{Lf} debidas al catión.

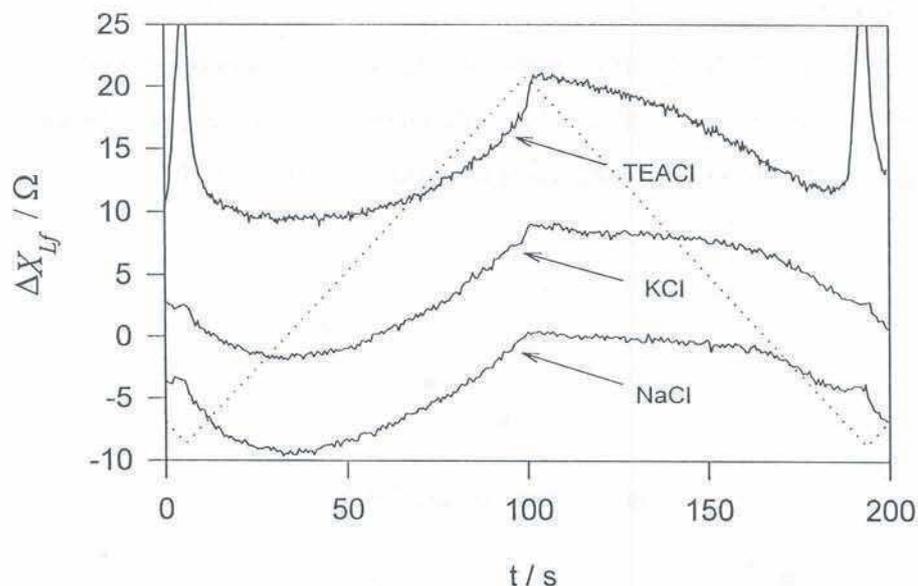


Fig. 4.43 Variación de X_{Lf} de la película de PANI-PSS durante un barrido galvanostático en presencia de electrolito soporte con diferentes cationes. Los deltas están tomados respecto a ceros arbitrarios.

Las relaciones carga/masa obtenidas para distintos aniones y cationes puede verse en la tabla siguiente (las masas molares de los iones están entre paréntesis):

Anión	Cl ⁻ (35,5)	Br ⁻ (80)	ClO ₄ ⁻ (100)	I ⁻ (127)	
Catión					
Na ⁺ (23)	6,5	7,2	6,6	8,1	g/F
K ⁺ (39)	6,5	-	-	-	g/F
TEA ⁺ (130)	5,5	-	-	-	g/F

La relación carga/masa para los tres cationes es siempre menor que 10 g/F. Esto tampoco puede explicarse mediante la entrada de aniones, por lo tanto debemos concluir que o bien la especie intercambiada es el protón, o bien la MCQ no es capaz de medir correctamente debido al cambio considerable en R_f .

Si consideramos la exclusión Donnan^[56] producida por la presencia del polianión PSS en el polímero, podemos concluir que la compensación de carga estaría dada principalmente por H^+ .

Para determinar si el film era suficientemente rígido como para poder aplicar la aproximación de Sauerbrey, se cambió el líquido en contacto con él por soluciones de glicerol en agua de distinta viscosidad, variando esta entre 1cP y 4 cP.

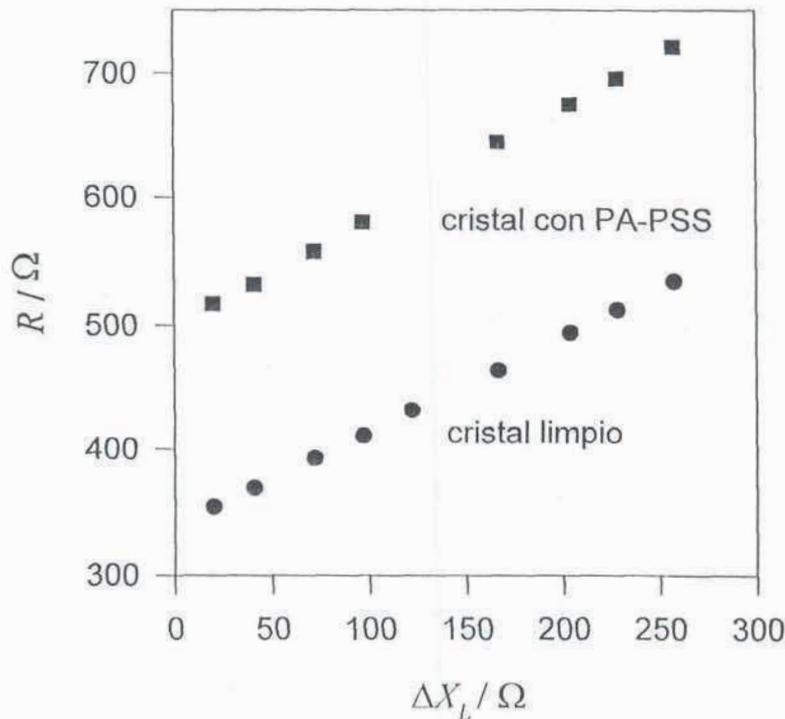


Fig. 4.40 Diagrama polar paramétrico que muestra la aditividad de los parámetros equivalentes del polímero depositado y de soluciones acuosas de glicerol.

ΔX_L está tomado respecto a un cristal sumergido en agua.

El gráfico de la figura 4.40 permite verificar que la capa es muy rígida, ya que el gráfico paramétrico no se curva prácticamente, dando un comportamiento aditivo como se explicó en la sección 2.2.2.

capítulo 5

Discusión

En los capítulos precedentes se analizó la teoría de la MCQ en contacto con medios viscosos y viscoelásticos y se validó experimentalmente la teoría con diversos sistemas. Además, se desarrolló un método experimental de medición rápida que permitió la medición de variaciones de masa y cambios de volumen, así como de cambios reológicos, simultáneos a la perturbación electroquímica, que surgió de la necesidad de tener una herramienta para analizar la entrada y salida de iones durante la oxidación-reducción de electrodos modificados enzimáticos.

La necesidad de comprender y medir los procesos por los cuales los analitos, los productos y el solvente difunden y/o migran en el seno de hidrogeles rédox nos llevó a la utilización de la microbalanza de cristal de cuarzo MCQ como el instrumento adecuado para medir los cambios de masa en el electrodo, especialmente cuando se trata de especies neutras.

En un primer período se utilizó un sistema de MCQ oscilante en la frecuencia de resonancia paralela simultáneamente con voltametría cíclica o transitorios cronoamperométricos rápidos.

Las medidas preliminares de los electrodos modificados con PAA-Fc-GOx mostraron una dependencia muy complicada entre el potencial y la variación de frecuencia en la MCQ, que podemos ver en la figura 5.1. Si la variación de frecuencia hubiera sido provocada únicamente por cambios de masa, la dependencia esperable hubiera sido alguna función más o menos lineal de la carga y no presentar máximos como el que se observa en la figura. Luego de varias pruebas atribuimos esta funcionalidad compleja a efectos viscoelásticos y/o de volumen.

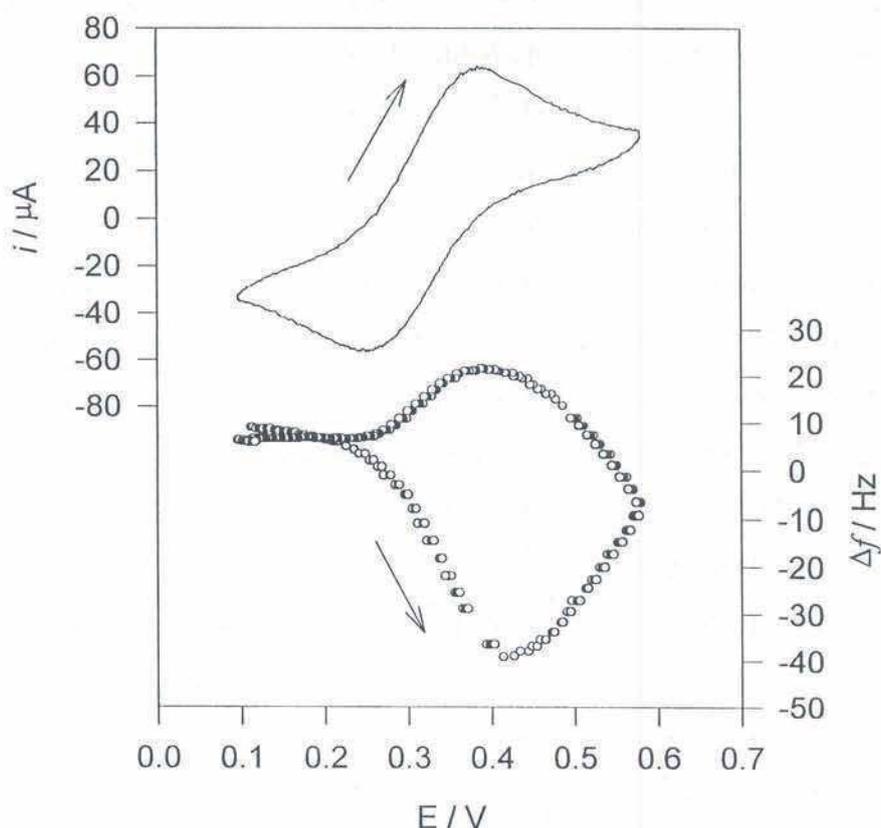


Fig. 5.1 Dependencia de la frecuencia de oscilación paralela de la MCQ con el potencial para un electrodo modificado con PAA-Fc-GOx

Los sistemas de medición de MCQ por el método de oscilación son lo suficientemente rápidos como para poder medir simultáneamente la variación de frecuencia y la corriente en una voltametría cíclica a velocidad razonable (5 mV/s - 500 mV/s), pero no son capaces de entregar la información sobre los cambios viscoelásticos operados en el sistema que contribuyen a los cambios de frecuencia observados.

Aún cuando no se necesite conocer la reología del material en estudio, no es posible determinar unívocamente si los cambios de frecuencia se deben a la masa de material intercambiado o a variaciones en la viscoelasticidad del analito. Se hace necesario un método de medición de impedancia para poder deconvolucionar la parte viscoelástica de la componente de masa de las variaciones de frecuencia de la MCQ.

Lamentablemente, al comienzo de esta tesis (diciembre 1994) no existía ningún equipamiento comercial ni desarrollo publicado que tuviera posibilidad de medición de la impedancia de MCQ y fuera a la vez rápido y preciso. (El primer equipo comercial capaz de medir de forma suficientemente rápida salió al mercado dos años después, el analizador de redes HP E5100). Los demás métodos existentes en ese momento o bien no eran confiables por carecer de una buena base matemática de interpretación de los datos instrumentales obtenidos, como el desarrollo de Seiko™, de características semejantes al empleado en esta tesis,^[10-11] o bien siendo confiables no eran lo suficientemente rápidos como para poder medir en las condiciones que se requerían, como la mayoría de los analizadores de impedancia y el sistema de oscilación desarrollado por Soares.^[22,24]

El desarrollo del nuevo método de medición, y del método de análisis de los datos reduciendo el problema vectorial del cálculo de los parámetros equivalentes a un desarrollo escalar permitió obtener un equipamiento confiable, económico y muy rápido de medición de impedancia acústica con MCQ. La utilización de los parámetros equivalentes como variables cuantitativas conjuntamente con el modelo de Martin^[17-18] permitió extender la utilización de la MCQ a la obtención de medidas reológicas y a la posibilidad de determinar si una medición determinada es confiable bajo diversas condiciones.

La medición de sistemas conocidos en situaciones no habituales, como las capas finas de NUJOL de la sección 4.1.3 permitió validar el modelo teórico de Martin para aplicarlo a la resolución de problemas que de otra forma hubieran sido muy complejos, como la descripción reológica de los cambios en PAA, en PANI-PSS y en PVF.

La siguiente discusión será dividida en secciones, cada una de las cuales ocupa un problema central en esta tesis e intenta dar respuesta a las preguntas que nos formulamos a medida que fuimos avanzando en el conocimiento de la técnica de medición y de los sistemas en estudio.

Nos basaremos para esta discusión en los datos obtenidos en la parte experimental (capítulo 4) y daremos por conocido el desarrollo teórico descrito en el capítulo 2, así como los fundamentos básicos de la MCQ (capítulo 1).

5.1 La MCQ y el método de oscilación

El sistema más simple de medición es el de oscilación. Como se describió en el capítulo 1, el cristal de cuarzo conectado a un circuito electrónico adecuado tenderá a oscilar a una frecuencia muy estable determinada por sus parámetros de construcción.

Si se deposita sobre el cristal o se elimina del mismo una cierta masa de material, la frecuencia de oscilación cambiará. Para muchas aplicaciones la ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta f_s \cong \frac{-2f_s^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \frac{\Delta m}{A}$$

nos da la dependencia del cambio de frecuencia con la masa depositada.

Esta relación es útil en numerosos casos, en especial para deposiciones o disolución de metales (stripping), así como en la adsorción de capas moleculares a sustratos. Sin embargo, la ecuación falla cuando el material en estudio no es rígido o presenta propiedades viscoelásticas.

En la sección 2.1.1 vimos la derivación teórica de la ecuación de Sauerbrey a partir del modelo de Martin y señalamos las condiciones que debe cumplir el material depositado para poder utilizar esta ecuación: alta dureza y pequeño espesor.

Por otra parte, los cambios de viscosidad y/o densidad en la fase líquida que generalmente acompaña al material en estudio en los trabajos con MCQ también afectan la frecuencia de resonancia de los sistemas oscilantes. La ecuación de Kanazawa vincula la densidad y viscosidad de un líquido newtoniano infinito con la variación de frecuencia:

$$\Delta f_s \cong \frac{-2f_s^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \left(\frac{\rho \eta}{4\pi f_s} \right)^{1/2}$$

Se pueden analizar cualitativamente los modelos de Sauerbrey (un sólido rígido de cierta masa) y Kanazawa (un líquido viscoso infinito) en contacto con el cristal de cuarzo

El cristal de la MCQ oscila a su frecuencia natural, dada principalmente por su constante de fuerza y por su masa.

Al agregar mas masa al cristal, depositándola en una de sus caras, su frecuencia de oscilación disminuye, dado que aumenta su inercia. La masa añadida se mueve solidaria al cristal, y no hay fricción ni ninguna fuerza disipativa extra que tienda a detenerlo (ademas que las que podrían existir de la no idealidad del cristal y su montaje).

Este es el modelo de Sauerbrey, *masa inercial solidaria*.

Si se introduce el cristal en aceite suceden dos cosas:

1) el cristal trata de mover el aceite, y lo logra en aquellas regiones cercanas a su propio movimiento, el cristal verá esta masa extra en movimiento como un aumento de su inercia y bajará la frecuencia de oscilación, la masa total en movimiento será proporcional a la viscosidad, que permite que pueda mover regiones mas lejanas, y a la densidad, que determina el peso del material movido.

Este es el modelo de Kanazawa, *viscosidad y densidad*.

2) el cristal se frenará por efecto de la viscosidad del aceite. La energía inicialmente en el cristal en forma de movimiento o de elongación se disipará en forma de calor en el aceite y no será recuperada. Este efecto no modificará la frecuencia de oscilación (al menos en primera aproximación), pero si aumentará la energía necesaria para que la oscilación se mantenga.

Un sistema simple de oscilación (excepto el de Soares) no puede medir esta disipación.

Las medidas de viscosidad realizadas con la MCQ mediante la ecuación de Kanazawa utilizan solamente el cambio de frecuencia. Para poder tener datos de la disipación es imprescindible medir impedancia, lo cual es imposible con los métodos comunes de oscilación. Es necesario entonces utilizar un analizador de impedancia, o bien el oscilador diseñado por Soares o el método de función de transferencia.

- La medición gravimétrica mediante el método de oscilación normal, por lo tanto, debe restringirse a sistemas rígidos, tales como deposición de metales, etc. Es importante notar que los cambios de viscosidad del líquido en contacto con el sistema en estudio falsearán los resultados de la medición. Es posible descontar el error producido por la capa líquida disponiendo de un segundo cristal sin depósito alguno como referencia de frecuencia.

- La medición de viscosidad y/o densidad de líquidos mediante los métodos de oscilación no es confiable por cuanto cualquier efecto elástico en el líquido falsearía la medición sin posibilidad de ser detectado.

- La medición en sistemas viscoelásticos es imposible. Si no se cumplen las condiciones de rigidez y pequeño espesor, la ecuación de Sauerbrey es inútil.

5.2 La MCQ y la medición de impedancia del cristal de cuarzo

La medición de impedancia con MCQ permite obtener información sobre la disipación del sistema en estudio. Mientras que la medición con el método de oscilación nos brinda solamente un parámetro (frecuencia de resonancia), con un método de impedancia tenemos dos (frecuencia de resonancia y ancho a media altura o bien X_L y R).

Disponer de dos parámetros es crucial, ya que permite obtener información de un sistema viscoelástico, en los cuales hay un mínimo de dos parámetros relevantes (G' y

G'' o G' y d) o bien deconvolucionar los cambios de masa y de viscosidad en un sistema rígido que se encuentra en contacto con un líquido de viscosidad variable

La utilización de un método de impedancia implica también la utilización formal de un modelo que describa las propiedades del cuarzo en contacto con el sistema en estudio por medio de un circuito equivalente. El modelo BVD modificado^[19] es el que se ha encontrado más útil para describir el comportamiento de la MCQ.

En algunos trabajos^[57] se describen los resultados obtenidos en base a frecuencia de resonancia y ancho a media altura o conductancia máxima. Esta formalización permite comparar los datos con aquellos que se obtienen con un método de oscilación, dado que una de las variables naturales es la frecuencia de resonancia.

Sin embargo, el tratamiento de la parte disipativa de la información es problemático y oscuro si se trata de obtener relaciones cuantitativas. El ancho a media altura de las curvas es distinto según se trate de gráficos de módulo de impedancia, de conductancia o de las distintas representaciones de admitancia.

Una segunda opción ha consistido en la utilización de los parámetros eléctricos equivalentes L y R como variables. Si bien esta descripción es superior a la anterior por cuanto ambas magnitudes son unívocas, estas no son comparables entre sí debido a sus diferentes unidades.

En esta tesis hemos preferido utilizar un sistema distinto para la descripción de los resultados, basado también en los valores de los parámetros eléctricos equivalentes pero en lugar de L utilizamos $X_L = \omega L$ que posee las mismas unidades que R .

Nota: En el transcurso de esta discusión utilizaremos X_L y R en lugar de las variables referidas únicamente a la película X_{Lf} y R_f que utilizamos en los capítulos 2 y 4. En el caso general de aditividad entre X_{LQ} y R_Q y los X_{Lf} y R_f (ecuación 2.1), ambas notaciones son totalmente equivalentes.

La descripción en términos de X_L y R nos lleva directamente a la utilización completa del modelo de Martin y Granstaff para la descripción del sistema no

piezoeléctrico en contacto con el cristal. El modelo de Martin es mucho más abarcativo que las derivaciones de Sauerbrey y Kanazawa, siendo al mismo tiempo sencillo en cuanto a la posibilidad de obtener resultados cuantitativos.

La comparación entre los resultados de impedancia y los de método de oscilación es algo menos directa ya que hemos sustituido la variable de frecuencia por X_L pero la relación entre ambas es constante y dada por la ecuación:

$$\frac{\partial f_s}{\partial X_L} = \frac{-1}{4\pi L_Q}$$

Esto implica para los cristales utilizados en el transcurso de esta tesis ($L_Q \sim 7$ mH) que una variación de 1Ω en X_L corresponde a una variación de aproximadamente 10 Hz en la frecuencia de resonancia.

La consecuencia más importante de la utilización de estas variables consiste en la posibilidad de emplear los gráficos polares paramétricos de R vs X_L para el análisis de los datos. Otros autores han utilizado gráficos paramétricos que se diferencian de los presentados aquí en que utilizan frecuencia de resonancia en lugar de X_L .^[23] El problema de escala, debido a las diferentes unidades impide ver las relaciones simples que se obtienen de los gráficos polares paramétricos para materiales infinitos (secciones 2.1.2 y 2.1.3) y finitos (secciones 2.1.4 y 2.1.5) así como las relaciones matemáticas útiles entre los parámetros equivalentes como las descritas en las ecuaciones 2.12 a 2.15.

Podemos considerar como un punto central de esta tesis la introducción de los gráficos polares paramétricos para el análisis de los datos obtenidos. Son estos gráficos los que han permitido generalizar modelos simples para las diversas situaciones de una manera completamente consistente. Tal vez los mejores ejemplos de esta última observación sean los sistemas descritos en la sección 4.2.2. Las curvas de gelificación de los hidrogeles en base a PAA de la figura 4.12 parecen ser cualitativamente distintas en el formato normalmente utilizado, y se vuelven completamente consistentes cuando se las grafica en forma polar en la figura 4.13.

Otro ejemplo que muestra la utilidad de este sistema de representación se ve en la figura 4.14, correspondiente al proceso de hidratación-secado de un hidrogel de PAA, en la que los cambios en X_L se muestran difíciles de interpretar mientras que los cambios en R son sencillos. El diagrama polar paramétrico de la figura 4.15 muestra claramente cual es el comportamiento de los parámetros equivalentes del sistema.

La figura 4.16 muestra dos procesos (gelificación y secado-hidratación) en un mismo gráfico polar, lo que permite tener una idea acabada de continuidad en el comportamiento de los geles durante su preparación y confirmar la hipótesis de que el proceso medido con la MCQ durante la gelificación consiste principalmente en la eliminación del solvente.

La representación en base a X_L y R también nos permite analizar mas profundamente la verdadera relación entre los parámetros equivalentes y las variables mecánicas del sistema en estudio.

Está ampliamente difundido que los cambios en X_L son dependientes de los cambios en la masa mientras que el factor *dissipativo* R corresponde a las propiedades visco-elásticas del material. Esta interpretación se desprende tal vez de la extrapolación del modelo de Sauerbrey, en el que solamente cambia X_L , correspondiente a la frecuencia de resonancia, mientras que los cambios en R son observados en líquidos al cambiar su viscosidad.

Sin embargo, los líquidos viscosos no solamente modifican R sino también la frecuencia de resonancia, es decir, X_L . Justamente esta dependencia de X_L es la que se aprovecha para medir viscosidad y densidad de líquidos con MCQ mediante la ecuación de Kanazawa.

En un segundo análisis, entonces, X_L sería modificada tanto por las variaciones de masa como de viscosidad-densidad, mientras que R solamente es dependiente de las pérdidas viscosas.

En el transcurso de esta tesis hemos demostrado que el análisis anterior es erróneo. Tanto X_L como R son dependientes *ambas* de las variaciones de masa y de las pérdidas viscosas, así también como de los efectos elásticos del material.

La figura 2.5 muestra las dependencias de X_{Lf} y R_f al cambiar el espesor de un líquido newtoniano en contacto con el cristal de cuarzo. En este sistema tanto la densidad como la viscosidad son constantes. Se puede ver que mientras solamente la masa está cambiando, ambos parámetros equivalentes X_{Lf} y R_f son fuertemente dependientes del cambio ocurrido.

Las figura 2.6 y 2.7 muestran, como contrapartida, la fuerte dependencia de ambas X_{Lf} y R_f cuando sin modificar la masa ni la densidad de un material, este cambia su viscosidad.

De estos dos ejemplos pueden sacarse importantes conclusiones:

- Un cambio en X_{Lf} sin ninguna variación de R_f importante puede no ser producido por un cambio de masa. Los puntos superiores en la figura 2.7 muestran que en estas condiciones X_{Lf} aumenta con la *viscosidad* mientras que R_f se mantiene constante, sin embargo, el sistema no presenta ninguna variación en la masa. Los puntos experimentales de la película fina de NUJOL de la figura 4.3 muestran este comportamiento.

- El criterio para poder utilizar X_{Lf} como medida de los cambios de masa consiste en que $R_f \ll X_{Lf}$ y no en la constancia de R_f . Sin embargo, aún este criterio es débil. En la figura 2.9 se puede ver que para materiales de tangente de pérdidas α baja, cambios en el módulo G provocan cambios importantes de X_{Lf} aún con valores muy bajos de R_f .

Es por eso que deben utilizarse criterios adicionales para determinar si un cambio en X_{Lf} corresponde o no a masa, tal como se discutió en la sección 4.2.3 con respecto a la figura 4.15.

5.3 Limitaciones del método

El formalismo de Martin, utilizado a lo largo de toda esta tesis para tratar los datos experimentales describe el comportamiento de los dos parámetros medidos, R y X_L , en función de cuatro propiedades del sistema en estudio, tres de ellas intensivas (densidad ρ , módulo de elasticidad G' y módulo de pérdidas G'') y una extensiva, el espesor d o la masa m .

La funcionalidad está descripta por la ecuación 2.2, que transcribimos:

$$\Delta Z_e = \Delta R + j\omega\Delta L = \frac{2\omega L_Q}{\pi\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \left[\sqrt{\rho G} \cdot \tanh(j\omega d \sqrt{\rho/G}) \right] \quad \text{ec. 2.2}$$

Esta ecuación muestra que en el modelo está implícita la necesidad de definir parámetros reológicos constantes: densidad constante en la película en contacto con el cuarzo, espesor constante en toda el área piezoeléctricamente activa de éste y módulos G' y G'' determinados y constantes en ésta área. Por otro lado, la ecuación no tiene en cuenta los efectos de la rugosidad del cuarzo mismo, y de la película ni la posibilidad de que el cuarzo y la película no se muevan solidariamente en la interfase, sino que "resbalen" uno contra el otro (slippage).¹⁵⁸¹

Cuando se deposita, por diversos medios, un material sobre el cristal de cuarzo, suele ocurrir que no se cumplan una o varias de estas aproximaciones, por lo que éste deja de ser válido o la medición pierde precisión.

Uno de los problemas más encontrados es la distribución inhomogénea del material sobre el cristal. Esto se produce generalmente cuando se depositan películas por evaporación de solvente. Las inhomogeneidades del material provocan zonas de distinto espesor en el área activa del cuarzo, pudiendo también generar zonas de distinta densidad.

La inhomogeneidad de espesor provoca errores difíciles de estimar debido a que la superficie activa del cuarzo no presenta la misma sensibilidad en todas sus partes, sino que es máxima en el centro y mínima en los bordes del electrodo.^[59] Generalmente, los residuos de evaporación presentan zonas concéntricas en las que el espesor del material es mayor (o menor) en el centro de la gota original, decreciendo (o creciendo) hacia la periferia. Si no se dispone de datos de espesor medidos independientemente, por ejemplo mediante un perfilómetro, es imposible obtener resultados cuantitativamente exactos con la MCQ. Sin embargo, los órdenes de magnitud, así como los valores relativos a lo largo de una experiencia llevada a cabo con un determinado depósito son válidos, dado que los errores afectan primariamente el factor de sensibilidad del sistema.

Esta fuente de error puede atenuarse efectuando la deposición por otros métodos, como electrodeposición o spin-coating, que permiten obtener una distribución más homogénea del material. Es importante notar que cuando las inhomogeneidades están distribuidas aleatoriamente y no presentan simetría radial, se obtienen valores de masa o espesor correcto, lamentablemente, este caso de inhomogeneidad no es muy común.

La inhomogeneidad en la superficie del cuarzo no es la única a considerar. Cuando se perturba electroquímicamente una película suficientemente gruesa, pueden modificarse los valores de espesor, densidad y módulos en un eje perpendicular a la superficie del cristal. Esta inhomogeneidad es más difícil de tratar y su solución actual consiste en dividir virtualmente el material en un número finito de capas apiladas y resolver el sistema de n capas, cada una de ellas teniendo su reología y masa constante.^[60]

Otra clase de inhomogeneidades es la producida por la rugosidad del material en estudio o la rugosidad propia del cristal. Urbakh y Daikhin^[57] han estudiado minuciosamente el problema de un resonador piezoeléctrico rugoso en contacto con un líquido, y encontraron que tanto la frecuencia de resonancia como la resistencia equivalente cambian con la rugosidad de la superficie. Sin embargo, no existe aún un

tratamiento que contemple la funcionalidad con la rugosidad cuando el cristal se encuentra en contacto con un medio viscoelástico.

Otro problema que se presenta al usar el modelo de Martin ciertos materiales consiste en la porosidad de ciertos materiales. El modelo predice correctamente el comportamiento de los parámetros cuando el material en estudio es homogéneo a nivel microscópico, pero existen materiales con estructura de tipo esponja, de alta porosidad, en los cuales se puede introducir solvente en intersticios de dimensiones por debajo del micrón. Estos materiales pueden considerarse como una red sólida de alto valor de módulo (la matriz rígida), rellena con un material de baja viscosidad (el solvente, iones, etc), de manera que el modelo que hemos descripto no se aplica. En estos materiales, la resistencia de pérdidas R sube de forma aproximadamente lineal durante el aumento de espesor, como ocurre en la electrodeposición de polianilina con contraiones pequeños^[61] La polianilina tiene una estructura de tipo esponjoso bastante abierto, de una forma característica que recuerda un arbusto de muérdago).

El modelo de Martin es adecuado únicamente cuando la primera capa de material, en contacto íntimo con el cristal, es arrastrada solidariamente con éste (non-slip condition). En algunos sistemas, la unión física entre el material en estudio y el cristal no es suficientemente fuerte como para soportar la aceleración de la superficie del cristal, que está en el orden de 10^6 g ,^[62] por lo que la primera capa de material puede resbalar, produciendo una menor sensibilidad de la MCQ, que no "ve" todo el material. Esto se ha detectado en cristales recubiertos con silanos de diferente hidrofobicidad,^[63] o al cambiar los electrodos de oro, poco hidrofílico, por aluminio, de mayor hidrofiliidad al presentar una capa de Al_2O_3 en contacto con soluciones acuosas.

Sin embargo, la dependencia de los parámetros equivalentes con el deslizamiento no es aún muy clara, principalmente debido a que la mayoría de los datos de que se disponen provienen de experimentos en los cuales no se ha tenido en cuenta la rugosidad de los cristales empleados, de manera que muchos resultados no son comparables entre sí.

Por último, es importante señalar un fenómeno que durante cierto tiempo no se tuvo en cuenta y que está siendo investigado actualmente: La aparición de ondas longitudinales y su efecto en la medición.

El cristal de cuarzo utilizado en la MCQ oscila en modo corte, es decir, transversalmente a su eje cilíndrico. Esto significa que las ondas que produce en los medios en contacto con él son ondas acústicas transversales polarizadas en determinada dirección, pero que no producen enrarecimiento y compresión de la fase en contacto, sino simplemente movimientos laterales.

Sin embargo, la no uniformidad de los perfiles de velocidad a lo largo de la onda transversal provoca que una parte de la energía de ésta produzca ondas longitudinales que alteran las mediciones.

Lin y Ward^[64] han demostrado la presencia de estas ondas en líquidos por medio de la colocación de una placa reflectora cercana al cuarzo. También muestran que la variación de altura en capas de líquido provoca cambios en la frecuencia resonante debidos principalmente a la interacción de las ondas longitudinales con la interfase líquido-aire. Si bien este tema está siendo estudiado activamente, aún no existe un formalismo que describa la influencia de ondas longitudinales en medios viscoelásticos.

Las variaciones de frecuencia que se producen al existir ondas longitudinales son del orden de decenas de Hz, de modo que este efecto es importante principalmente al tratar con adsorciones y mediciones gravimétricas en la escala de la monocapa molecular.

5.4 Velocidad de medición, resolución y error de medición

La medición de los parámetros equivalentes del cuarzo está limitada por la instrumentación con que se adquieren los valores de la función de transferencia en cada frecuencia.

Cuando se mide la función de transferencia se aplica una señal sinusoidal que corresponde a una frecuencia pura. La variación de frecuencia alrededor de una frecuencia central para obtener la totalidad de los puntos de la función de transferencia es una modulación en frecuencia, y provoca la aparición de bandas laterales (frecuencias espurias) al deformarse la señal sinusoidal ante la modulación que intenta cambiar continuamente la frecuencia.

En nuestro diseño, la frecuencia no varía continuamente como una rampa sino en forma de escalera, en pasos discretos, esto produce un pico espurio a cada cambio de frecuencia, que se amortigua en los ciclos siguientes a frecuencia fija.

Es necesario que el muestreo de la función de transferencia ocurra a una velocidad al menos 100 veces menor que el período de un ciclo de 10 MHz, de esta forma existirán al menos 100 ciclos de frecuencia fija antes del punto de muestreo, de modo que el sistema se podrá considerar en estado estacionario.

Esto arroja un período de muestreo de $100 \times 0,1 \mu\text{s} = 10 \mu\text{s}$, lo que corresponde a 10^5 puntos por segundo, es decir que un barrido típico de 100 puntos alrededor de la resonancia puede completarse en 1 ms.

Disponiendo de mejores filtros para eliminar las bandas laterales y mediante dispositivos de muestreo ultrarrápidos capaces de tomar puntos a velocidades mucho mayores de 10 MHz sería posible obtener velocidades 100 veces más rápidas.

Sin embargo, existe otra limitación para la medición dado que el cristal de cuarzo presenta una respuesta relativamente lenta a los cambios de frecuencia, ya que es un sistema mecánico en oscilación. Este tiempo de respuesta es mayor cuanto menores las pérdidas sobre el cristal y de acuerdo con Buttry y Ward^[9], el tiempo de respuesta del cristal es:

$$\tau = Q / \pi f_r \approx 2L / R$$

Para un cristal de 10 MHz de los utilizados en esta tesis, los valores correspondientes de los tiempos son, en aire $\tau = 150 \mu\text{s}$, y en agua $\tau = 70 \mu\text{s}$. Esto implica que para medios de viscosidad similar al agua, una estimación de $70 \mu\text{s}$ por muestra sea más razonable, lo cual implica un límite de medición de 7 ms/barrido para la adquisición de un espectro de frecuencia de 100 puntos.

Por otra parte, la medición de los parámetros equivalentes del cuarzo en tiempos cortos es una solución de compromiso entre el tiempo de medida y la resolución. Si bien en principio bastan tres puntos de la función de transferencia para determinar unívocamente los valores de C_0 , L y R , tales puntos deberían ser medidos con una precisión muy grande para obtener resultados confiables. En la práctica se miden barridos de 20 a 200 puntos alrededor de la frecuencia de resonancia, lo cual permite obtener una buena determinación de los parámetros equivalentes R y L .

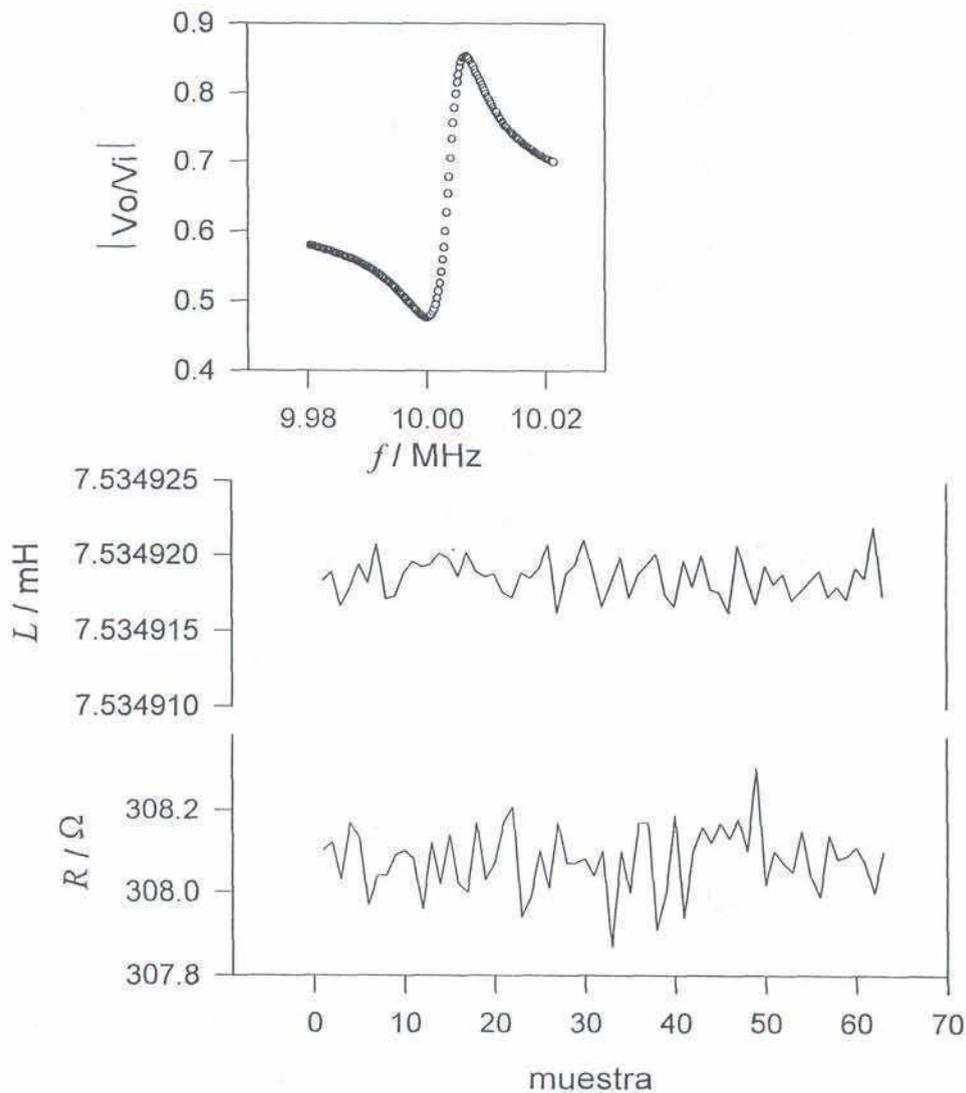


Fig. 5.6 Función de transferencia, X_L y R de la MCQ (cristal en contacto con agua). Ancho de barrido = 40 kHz, 180 muestreos

Cuánto más muestras se toman en un barrido, mejor es la precisión obtenida. Para una determinación de la MCQ en contacto con agua se obtiene una dispersión en los datos de R de $0,1 \Omega$ RMS y en L de $2 \cdot 10^{-9}$ H cuando se toman 100 puntos con un ancho de barrido de 20 kHz. Si se reduce el número de puntos obtiene una menor precisión.

La figura 5.6 muestra un barrido de 40 kHz de ancho y 180 puntos en total para un cristal de 10 MHz en contacto con agua a 22°C . Los valores de la dispersión de L y R son $\Delta L = 2 \cdot 10^{-9}$ H RMS y $\Delta R = 0,1 \Omega$ RMS.

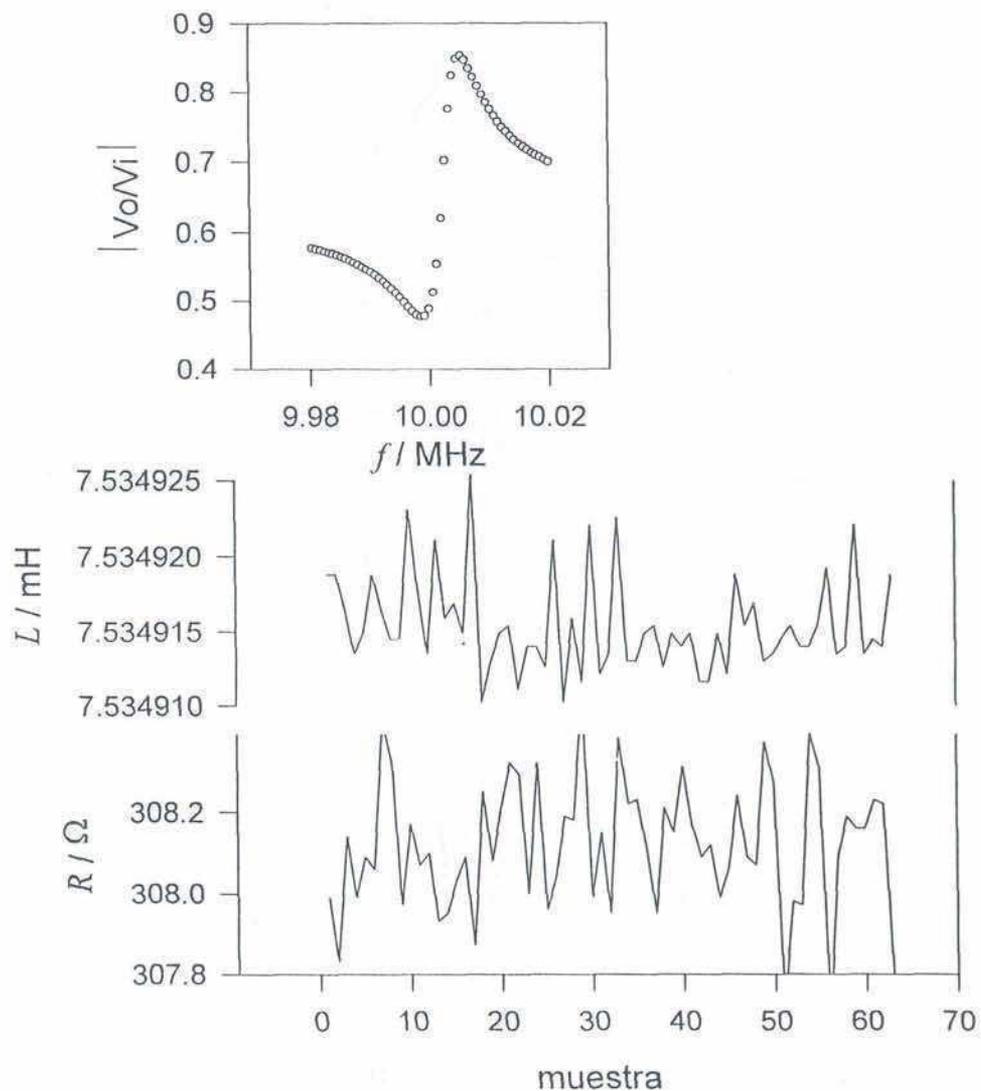


Fig. 5.7 Función de transferencia de la MCQ (cristal en contacto con agua). Ancho de barrido = 40 kHz , 60 muestreos.

La figura 5.7 muestra un barrido también de 40 kHz de ancho pero del cual se han tomado 3 veces menos puntos (60 en total). Los valores de la dispersión de L y R aumentan significativamente al medir menos puntos y se obtienen:

$$\Delta L = 6 \cdot 10^{-9} \text{ H RMS } \text{ y } \Delta R = 0,3 \text{ } \Omega \text{ RMS.}$$

Esto demuestra que el tomar las muestras más espaciadas, si bien permite una mayor velocidad de toma de datos, también produce resultados menos precisos.

La alternativa, reducir el ancho total de barrido manteniendo la densidad de muestreo se ve en la figura 5.8, en la que se toman solamente 60 puntos, pero distribuidos en la zona central del espectro de frecuencias, de modo que el ancho del barrido es 3 veces menor (15 kHz)

Los valores de la dispersión de L y R son prácticamente iguales a los de la figura 5.6, demostrando que la zona de muestreo importante para obtener los parámetros equivalentes es la cercana a la frecuencia de resonancia del cristal, mientras que las "colas" no aportan mucha información ($\Delta L = 2 \cdot 10^{-9} \text{ H RMS }$ y $\Delta R = 0,1 \text{ } \Omega \text{ RMS }$).

Es, por lo tanto, una buena estrategia el tomar puntos cercanos a la zona de resonancia, de modo de minimizar el tiempo entre muestras de los parámetros equivalentes sin resignar precisión.

Debe tenerse en cuenta que si los puntos de la función de transferencia se toman entre frecuencias fijas, un cambio en la masa del sistema depositado sobre el cuarzo provoca el corrimiento de la frecuencia de resonancia de tal forma que ésta puede quedar fuera del intervalo de medida. Se ha elaborado un programa que permite determinar de manera gruesa la frecuencia de resonancia en cada barrido de forma de poder corregir los límites de frecuencia manteniendo la frecuencia resonante cerca de su punto medio, para maximizar la precisión sin perder velocidad de muestreo.

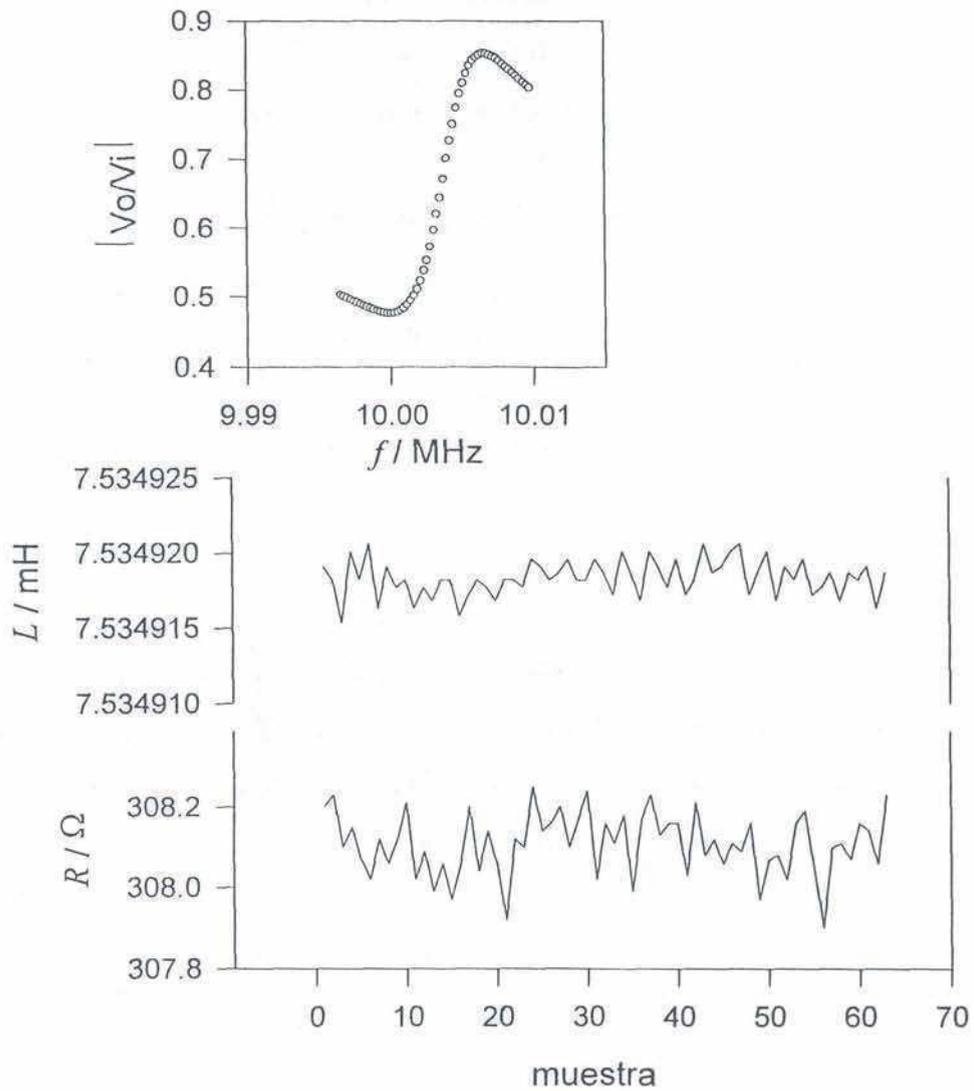


Fig. 5.8 Función de transferencia de la MCQ (cristal en contacto con agua) tomada con la misma densidad de muestras de la fig. 5.6 pero un barrido 3 veces menos ancho (15 kHz y 60 puntos totales). La dispersión en los parámetros es similar a la de la fig. 5.6

5.5 Limitaciones del modelo: la medición de dos observables

El modelo de Martin tiene 4 parámetros variables (ρ , d , G' y G''), mientras que solamente se dispone de dos observables X_L y R . Esto implica que a menos que se determinen o se estimen por otros métodos dos variables no se puede llegar a soluciones unívocas.

En casos particulares es posible reducir el número de variables del problema aproximando a casos límite. Cuando el espesor se hace infinito (ver secciones 2.1.2 y 2.1.3) o cuando el material no presenta elasticidad (sección 2.1.4) el número de variables se reduce a tres, de las cuales una es la densidad que es fácilmente estimable. En estos casos la resolución completa es posible.

En los casos en que existen al menos tres variables, como es el caso de una película viscoelástica que varía su espesor, el análisis deja de ser unívoco. Pese a ello pueden estimarse cotas máximas y pueden describirse cualitativamente las tendencias en los parámetros mecánicos del material, tal como se hizo en la sección 4.2.2.1 con los geles de PAA-Fc-GOx de pequeño espesor.

La determinación de más de dos parámetros reológicos en sistemas puede lograrse mediante dos enfoques: la medición independiente de alguno de esos parámetros (por ejemplo densidad o espesor) o bien la obtención de más de dos parámetros equivalentes de la MCQ. Johannsmann ha demostrado que para materiales de G' y G'' constantes con la frecuencia,^[66-67] o con una dependencia conocida de ésta,^[68-69] es posible obtener más de dos parámetros reológicos midiendo la impedancia acústica a varias frecuencias (fundamental y armónicas). En este caso, la cantidad de observables aumenta, dado que corresponde un par de valores R_f y X_{Lf} para cada armónica. Lamentablemente, este desarrollo no sirve para materiales cuyos módulos G' y G'' varían con la frecuencia de manera desconocida.

No todas las variables del modelo de Martin pueden ser tratadas de la misma forma, ya que los parámetros X_{Lf} y R_f tienen dependencias muy distintas según de que variable se trate. En especial, cerca de la zona en que el límite de Sauerbrey es válido,

es bastante seguro estimar valores de espesor o masa a densidad constante con valores inciertos de los módulos G' y G'' mientras que lo contrario no es posible.

El intento de determinar valores de los módulos fijando el espesor como si fuera una magnitud unívocamente conocida resulta en artificios groseros que son difíciles de detectar, ya que los resultados que se obtienen son muy similares a descripciones reológicas comunes en la literatura. (representaciones Cole-Cole de G'' vs G')

Ward *et al*^[43] han intentado medir los módulos para el proceso de secado de un material colocando una cantidad conocida de éste en la MCQ y midiendo los parámetros equivalentes X_{Lf} y R_f de los que obtienen mediante cálculo G' y G'' considerando espesor constante y conocido a densidad constante.

El resultado obtenido muestra una dependencia de tipo semicircular de los módulos que es muy común en los comportamientos de los materiales durante la gelificación, sin embargo, estos resultados son el producto de un artificio producido por un pequeño error por defecto en la determinación del espesor.

Para mostrar este error calculamos con un programa de simulación y la ecuación 2.2 los valores de X_{Lf} y R_f para un film de densidad $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ y $d = 1000 \text{ nm}$ y de G' y G'' variables, con $\alpha = 100$. Este valor tan alto de alfa ha sido elegido para representar un sistema que es en realidad un líquido newtoniano de viscosidad variable, similar a las determinaciones en NUJOL de la sección 4.1.3.

A continuación se obtienen los valores de los módulos G' y G'' a partir de los X_{Lf} y R_f obtenidos mediante el programa de ajuste no lineal utilizado normalmente para tratar los datos experimentales.

Cuando el espesor se conoce con exactitud, los valores originales de los módulos se recuperan correctamente, como se ve en la línea casi vertical (rombos blancos) de la figura 5.2.

Nótese que si el espesor estimado es mayor que el real, no hay puntos G' y G'' que correspondan a valor alguno de X_{Lf} y R_f , así que el programa de interpolación no será capaz de encontrar raíces que satisfagan la convergencia. Esto se desprende del

análisis de la figura 2.9, en ella se puede ver que el punto A puede pertenecer a una película de 1000 nm o menos, pero nunca a una de más de este espesor.

Sin embargo, si se estima el espesor en un 95% del valor real (950 nm), se obtiene un artificio muy peculiar (círculos negros de la figura 5.2). Errores por defecto mayores producen los otros semicírculos que se muestran en la misma figura.

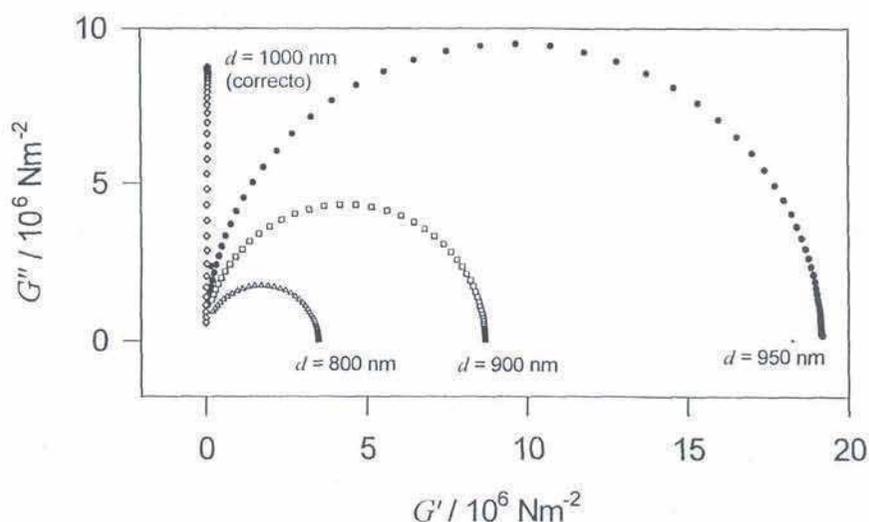


Fig. 5.2 Artificio producido cuando se intentan obtener los valores de G' y G'' con una estimación por defecto del espesor. Al utilizar en la ecuación 2.2, espesores erróneos se obtienen curvas semicirculares. El sistema es un líquido newtoniano de 1000 nm de espesor.

Estos artificios pueden ser confundidos fácilmente con curvas de G' y G'' de polímeros, ya que muestran exactamente la misma forma semicircular que es característica de procesos de gelificación.^[70]

La explicación del artificio se puede ver en la figura 5.3. Los puntos cuadrados unidos con la línea continua gruesa se obtienen por cálculo para una película de $\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$, $d = 1000 \text{ nm}$ y $\alpha = 100$, esto es, representan puntos experimentales de un líquido newtoniano que cambia su viscosidad.

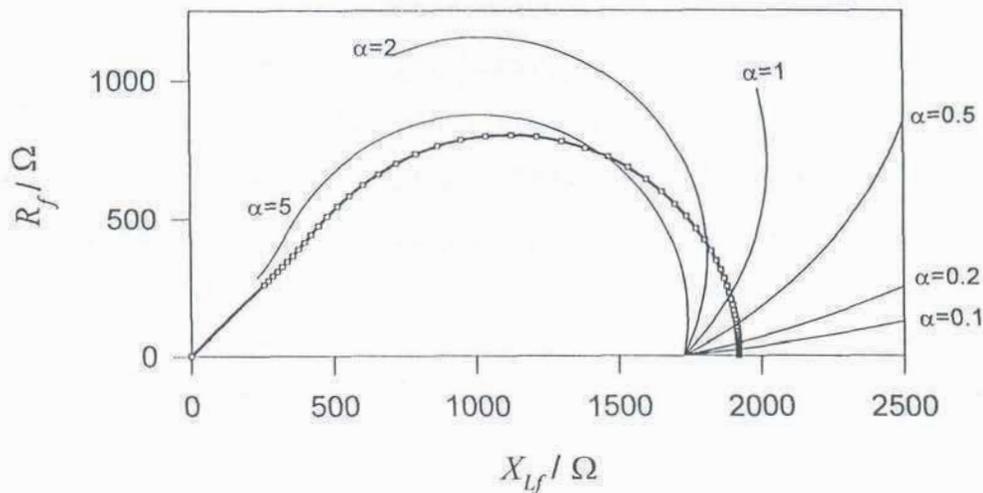


Fig. 5.3 Formación del artificio de la figura 5.2. Véase el texto.

Las curvas paramétricas representadas con líneas finas corresponden a películas de 900 nm de espesor y distintos valores de α .

Cuando el programa interpolador intente encontrar los valores de G' y G'' que satisfagan X_{lf} y R_f para $d = 900$ nm utilizando la ecuación 2.2, encontrará una a una las curvas paramétricas, en las que α varía de 0,1 a 5, como se ve en la figura.

Es decir, un pequeño error por defecto en la determinación del espesor produce errores muy grandes en α , por lo tanto en G' y/o G'' .

Nótese que el artificio no proviene de problemas en el programa interpolador, ya que esos puntos corresponden *realmente* a los encontrados si se supone que $d = 900$ nm.

Los valores de G' y G'' obtenidos se muestran en la figura 5.4. Las rectas de distintos valores de α entre 0,1 y 5 corresponden a los puntos de la figura anterior.

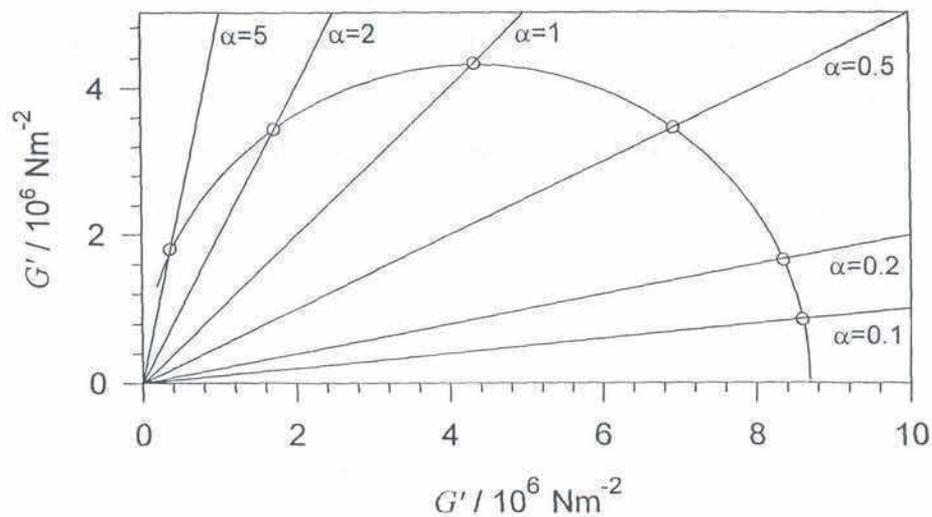


Fig. 5.4 Composición del artifacto de la figura 5.2 mediante los puntos obtenidos al determinar G' y G'' utilizando un valor de espesor d con error por defecto.

Las líneas de distinto α son las que corresponden a los puntos de la figura 5.3. Los diversos puntos (y los que correspondan a todas las líneas de α intermedio) forman el artifacto semicircular de la figura 5.2.

5.6 Caracterización de sistemas rédox con la MCQ

Habiendo desarrollado un método rápido de medición de la impedancia del cristal de cuarzo, desarrollado un formalismo teórico para analizar los componentes de la impedancia electroacústica de una película delgada y luego de realizar su validación experimental pasaremos a discutir su aplicación a experimentos electroquímicos.

Una de las aplicaciones de la MCQ de la cual hemos demostrado su utilidad a lo largo de esta tesis es la caracterización de hidrogeles rédox. La MCQ es útil para el

seguimiento del proceso de gelificación y para el estudio de los cambios mecánicos del gel durante los procesos electroquímicos a los que este es sometido.

En los experimentos bajo perturbación electroquímica tenemos como complicación adicional que la variación del potencial y/o del tiempo provoca el cambio de los cuatro parámetros equivalentes G' , G'' , ρ y d que definen los parámetros equivalentes R_f y X_{Lf}

Una complicación adicional es que debido a la perturbación anisotrópica en la dirección normal al plano del electrodo debido a fenómenos de transporte de masa, propiedades tales como la densidad y los módulos G' y G'' son diferentes en puntos a distinta distancia del electrodo como se vió en la sección 5.3. La MCQ obtendrá valores que resultan de convolucionar la penetración de la onda acústica con las propiedades reológicas zonales.

La caracterización mecánica de los geles es una necesidad imperiosa cuando se trata de optimizar la fabricación de sensores para usos en técnicas de química analítica, ya que la reproducibilidad de los resultados, la estabilidad en el tiempo y la robustez frente a los agentes mecánicos erosionantes dependen fuertemente de las características mecánicas del gel. Por otra parte, los cambios reversibles e irreversibles que se suceden en la estructura íntima del gel pueden ser detectados mediante MCQ aún cuando una técnica electroquímica no sea capaz de detectar ese cambio. Un cambio viscoelástico en el gel puede ser medido con la MCQ aunque que no tenga efecto apreciable sobre una voltametría cíclica.

La caracterización de hidrogeles rédox mediante MCQ tiene las mismas limitaciones descritas anteriormente. La interpretación de los resultados obtenidos no es directa en la totalidad de los casos, sin embargo, es posible tener visiones cualitativas correctas de los procesos involucrados con relativa facilidad.

Uno de los problemas relacionados con la caracterización de geles es el de la gelificación. Los primeros informes sobre medición del proceso de gelificación con MCQ son de 1995 y fueron realizados en nuestro laboratorio.^[71] El primer trabajo publicado es algo mas reciente.^[72]

La pregunta mas importante al hablar de seguimiento de gelificación con MCQ es la siguiente: ¿ Qué mide la MCQ ? , es decir ¿Cuál es la magnitud que detecta la MCQ ?

La respuesta, según se sigue de los resultados obtenidos para PAA-Fc-GOx y descritos en la sección 4.2.2 consiste en que la MCQ mide principalmente los cambios en la viscosidad del material a 10 MHz.

La viscosidad de los polímeros es fuertemente dependiente de la frecuencia de perturbación y tiene varios orígenes a nivel molecular. La viscosidad estática, o de baja frecuencia, que puede medirse con un viscosímetro de oscilación a pocos ciclos por segundo es debida principalmente al entrecruzamiento y reacomodamiento de las cadenas poliméricas, que es un proceso lento, del orden de segundos.

La viscosidad a alta frecuencia, en cambio, es principalmente debida a la rápida oscilación de las secciones monoméricas, y a su interacción con monómeros cercanos y con el solvente incluido en la red polimérica.

Cuando el polímero presenta grupos cargados, como es el caso de la PAA, las interacciones responsables de la viscosidad de alta frecuencia son principalmente las relajaciones de las atmósferas iónicas de las cargas en el polímero, de modo que a mayor concentración de carga será mayor la viscosidad.

Por otra parte, el efecto de elasticidad que se observa en las soluciones de PAA y en los geles, que desde el punto de vista de la MCQ no son otra cosa que soluciones muy concentradas, también es debido a la relajación de las atmósferas iónicas, como se demostró en la secciones 4.2.1 y 4.2.4.

El proceso principal que ve la MCQ durante la gelificación es el aumento de la viscosidad a alta frecuencia, debida principalmente al aumento de la concentración producido por la eliminación de agua de la masa de gel.

Es importante notar que otros procesos, tales como entrecruzamiento o enredo de las cadenas pueden estar llevándose a cabo simultáneamente, pero estos no son detectados primariamente por la MCQ, ya que los movimientos moleculares relacionados con estos procesos se encuentran en una escala de tiempos mucho mayores que los detectables por una onda acústica que oscila a 10 MHz.

El estudio mediante MCQ ha mostrado también que el gel formado sobre el electrodo es extremadamente sensible a los cambios de humedad ambiente, como se vió en la sección 4.1.2. Esta evidencia es muy importante ya que el cambio producido por la desecación puede ser irreversible, de modo que la manipulación de los electrodos modificados con geles debe ser hecha de forma cuidadosa si se pretende conservar la estructura mecánica del mismo.

La electroquímica de los geles de PAA-Fc-GOx y PAA-Os-GOx es muy similar, como también son similares sus comportamientos viscoelásticos.

Todas las evidencias experimentales aportadas muestran que durante la oxidación del mediador entra solvente al gel, seguramente acompañando a los contraniones necesarios para la electroneutralidad del gel.

En un gel de PAA-Os el solvente que entra es el principal responsable de la disminución de la viscosidad al oxidar. (Es importante señalar que en el PVF la viscosidad *aumenta* al oxidar, indicando que la entrada de masa es probablemente debida a iones, sin una proporción elevada de solvente, contrariamente a lo que ocurre en la PAA-Os)

La inclusión de mayor cantidad de cargas fijas en el seno del gel que se produce al oxidar ($\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+$, $\text{Os}^{2+} \rightarrow \text{Os}^{3+}$) provoca una mayor elasticidad en el gel. La fuerte dependencia de la elasticidad con la fuerza iónica apoya esta hipótesis.

La cantidad de agua que entra al gel durante la voltametría, para películas finas es constante y no depende de la velocidad de barrido. Esto parece ser evidencia de que el solvente y los iones entran al gel para estabilizar la nueva estructura mas cargada y con mas interacciones repulsivas formada al oxidarlo.

Las mediciones realizadas en forma estática, como las de la sección 4.2.2.2 en las que se muestra la dependencia de X_{lf} y R_f con el potencial (Fig. 4.XX) muestran el carácter no cinético y reversible del proceso de entrada y salida del solvente.

Lamentablemente no se pueden obtener datos unívocos de los módulos G' y G'' dada la variación simultánea de éstos con el espesor, pero la relación lineal encontrada entre la fracción molar de grupos oxidados y los valores de X_{lf} y R_f muestran que la

relación que los vincula debe ser sencilla. Posteriores mediciones en condiciones mas favorables y con medición simultanea e independiente del espesor permitirán ampliar nuestro conocimiento en este tema.

La evidencia de que las propiedades viscoelásticas están relacionadas con el potencial, o con el estado de carga del polímero se ve reforzada por los resultados de las cronoamperometrías de la sección 4.2.2.2, en las que al dejar evolucionar el film totalmente oxidado a su potencial de reposo los valores de X_{lf} y R_f no sufren cambio alguno.

Estas últimas experiencias mencionadas permiten también elaborar la discusión sobre cómo mide la balanza los módulos G' y G'' .

El modelo utilizado posee valores únicos de G' y G'' que deben ser constantes en la totalidad del gel para que los resultados cuantitativos sean los que el modelo predice. Sin embargo, a lo largo de una experiencia electroquímica rápida se establecen perfiles de concentración de las especies rédox en dirección perpendicular al electrodo de la MCQ. Esto significa que las propiedades viscoelásticas, que son función de estas concentraciones, varían axialmente de manera que en el transcurso del experimento electroquímico (voltametría, cronoamperometría) los valores obtenidos para G' y G'' son en realidad algun tipo de promedio espacial.

Recientes trabajos de Lucklum aún no publicados^[60] muestran que es posible efectuar el tratamiento de la MCQ con un número cualquiera de capas viscoelásticas en contacto con el cristal si se conocen los parámetros reológicos de cada una de ellas. Se pueden conocer G' y G'' para cada estado rédox del hidrogel, mediante experimentos estáticos similares a los de la sección 4.2.2.2 y con estos datos, mediante el formalismo de Lucklum se podría resolver el problema de la distribución de estados rédox a lo largo del eje axial durante una experiencia voltamétrica.

Discutiremos ahora el trabajo realizado con películas más rígidas, como son los polímeros conductores.

Las películas de PANI-PSS electropolimerizadas en presencia y en ausencia de diaminobenceno (DAB) presentan algunas diferencias y similitudes que se pueden estudiar en forma conjunta.

La figura 5.5 muestra la comparación de la deposición de PANI-PSS con la de PANI-PSS-DAB en un diagrama polar paramétrico.

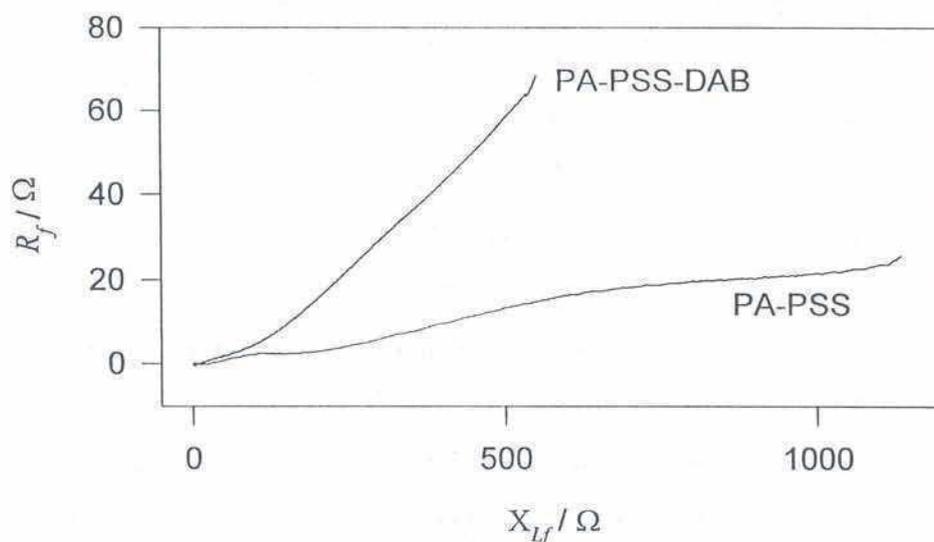


Fig. 5.5 Diagrama polar paramétrico de las electrodeposiciones de PANI-PSS-DAB y PANI-PSS de las figuras 4.32 y 4.35. El eje de R_f está muy ampliado.

Dado que la carga pasada durante la deposición de ambas películas es la misma (10 mC), la masa depositada debería ser similar si la polimerización tuviera similar eficiencia faradaica.

Si bien el valor de R_f es mayor para el polímero con DAB, la película no se encuentra en el plano polar muy lejos del límite de Sauerbrey (notar que el eje de R_f se halla muy ampliado en la figura). Es razonable suponer que el valor de X_{Lf} es una buena estimación de la masa depositada para ambos polímeros, lo cual indica una masa mucho menor para el PANI-PSS-DAB. Esta menor masa depositada indica que una cantidad apreciable de la carga fue utilizada para procesos no productores de polímero, como oxidación de monómeros de anilina y formación de oligómeros cortos de PANI que no permanecen en la película reduciendo la eficiencia faradaica.

En el polímero sin DAB la eficiencia de polimerización es del 73% como se calculó en la sección 4.2.3.2

El parámetro equivalente R_f aumenta más rápidamente al crecer la película de PANI-PSS-DAB, lo que corresponde a un polímero menos rígido como se vió en la sección 2.1.5. , consistente con la baja eficiencia de deposición, dado que si se genera un número grande de oligómeros cortos entrelazados, estos no producirán una película tan compacta y rígida como la de PANI-PSS.

Las voltametrías y barridos galvanostáticos sobre las películas de ambos polímeros con medición simultánea de los parámetros de la MCQ permiten hacer consideraciones sobre la dependencia de la reología de los mismos con el estado de carga.

Se ha encontrado para ambos polímeros PANI-PSS y PANI-PSS-DAB un comportamiento cualitativamente similar del parámetro R_f con el grado de oxidación de la película, encontrándose dos máximos para los estados totalmente reducido y totalmente oxidado de la PANI y un mínimo que corresponde a un estado de carga intermedio.

Las medidas galvanostáticas hechas sobre el electrodo de PANI-PSS muestran que el mínimo de R_f ocurre cuando el estado de carga del polímero es muy cercano al estado de carga original durante la electrodeposición.

Si suponemos que durante la electropolimerización el PSS tiene tiempo para poder acomodarse en la red polimérica de manera de compensar la carga de la PANI, el electrodo depositado está totalmente balanceado en carga con PSS. El estado de oxidación de la PANI en estas condiciones es el de máxima compensación de carga.

Consideramos $q = 0$ para la PANI en el estado totalmente reducido que corresponde a la estructura molecular de la figura 4.30a .La carga máxima que acepta el polímero de la figura 4.35 es de 2,8 mC según se vió en la sección 4.2.3.2. El estado inicial de carga fué de 1,75 mC, lo que corresponde a un 62,5% de la oxidación máxima. El estado de carga del electrodo de PANI-PSS corresponde inicialmente a una mezcla de las estructuras b y c de la figura 4.30.

Las películas electrodepositadas de PANI sin polianión son generalmente fibrosas y no presentan la estructura compacta que se ve en la fotografía por SEM de la figura 4.31.

La rigidez del copolímero de PANI-PSS está dada principalmente por la presencia del polianión, que electrostáticamente favorece la formación de una película de alta densidad y dureza. Cuando el PSS y la PANI compensan mutuamente sus cargas, es de esperar que el polímero presente su máxima rigidez.

Al oxidar o reducir la PANI a partir del estado de compensación máxima se pierde parte de la interacción entre la PANI y el PSS a la vez que deben entrar cationes, probablemente H^+ para compensar la carga fija del PSS que queda desbalanceada. Esto produce un debilitamiento del copolímero que se traduce en un valor mayor de R_f .

El hecho de que el máximo de R_f corresponde al polímero totalmente reducido mientras que el totalmente oxidado presenta un valor intermedio podría deberse a que en el estado reducido la movilidad de las cadenas poliméricas es mayor, dado que existe rotación libre alrededor de los enlaces simples que unen los anillos aromáticos. La conjugación del estado oxidado podría provocar un pequeño aumento de la rigidez del polímero.

Con respecto a la variación de masa debida a la entrada o salida de iones, la MCQ no detecta variaciones apreciables cuando los iones del electrolito soporte son cambiados. Es importante señalar que el parámetro equivalente ΔX_{Lf} podría no corresponder a la masa intercambiada dado que R_f varía en una magnitud comparable a X_{Lf} , sin embargo, el parámetro X_{Lf} si es un buen estimador de la masa durante la deposición, dado que durante el crecimiento $R_f < 0,1 X_{Lf}$ de modo que la película se encuentra dentro del límite de Sauerbrey.

Puede parecer paradójico que una misma película se encuentre en el límite de Sauerbrey para la estimación del espesor total, y no pueda aplicarse la aproximación para medir el flujo de iones y solvente. La razón de esto consiste en que durante la electrodeposición la variación de R_f es una fracción pequeña de la variación en X_{Lf} , lo que provoca un error pequeño, mientras que durante la conversión redox, las

variaciones de R_f son comparables a las de X_{Lf} . En términos vectoriales, durante el crecimiento el vector X_{Lf}, R_f se mueve en forma casi horizontal (masa Sauerbrey) mientras que durante la conversión rédox lo hace en forma complicada y con un ángulo mucho mayor que cero.

Referencias

- [1] Sauerbrey, Z. Phys., 1959, 155, 206.
- [2] M.Chester, L.C.Yang and J.B.Stephens, Phys.Rev.Lett., 29, 211 (1972)
- [3] T.Nomura and A.Minemura, Nippon Kagaku Kaishi , 1980, 1621, (1980)
- [4] P.L.Konash and G.J.Bastiaans, Anal. Chem., 52, 1929, (1980)
- [5] S.Bruckenstein and M.Shay, J.Electroanal.Chem., 188, 131 (1985)
- [6] K.K.Kanazawa and J.G.Gordon, Anal.Chim.Acta, 175, 99 (1985)
- [7] W.P.Mason, W.Baker, H.J.McSkimin and J.H.Heiss, Physical Review, 75, 6, (1949), 936-946
- [8] L. Bandey, M. Gonzalves, A. R. Hillmann, A. Glidle and Stanley Bruckenstein, J. Electroanal. Chem., 1996, 410, 219.
- [9] A. Buttry and M. D. Ward, Chem. Rev., 1992, 92, 1355.
- [10] Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara and T. Ataka, J. Electroanal. Chem., 1992, 322, 311.
- [11] Muramatsu, X. Ye, M. Suda and T. Ataka, J. Electroanal. Chem., 1993, 347, 247.
- [12] A. Noel and P. A. Topart, Anal. Chem., 1994, 66, 484.
- [13] M. Kelly, J. G. Vos and A. R. Hillman, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 4121.
- [14] Oyama, T. Tatsuma and K. Takahashi, J. Phys. Chem., 1993, 97, 10504.
- [15] Ikeda, N. Oyama, Anal. Chem., 1993, 65, 1910.
- [16] Oyama, K. Takada, T. Tatsuma, K. Naoi, T. Okajmia and T. Oksaka, Sensors and Actuators B, 1993, 13-14, 372.
- [17] J. Martin , V. E. Granstaff and G. C. Frye, Anal.Chem., 1991, 63, 2272.
- [18] E. Granstaff and S. J. Martin, J.Appl.Phys., 1994, 75, 1319.
- [19] van Dyke, Phys. Rev., 25, 895 (1925)
- [20] HP E5100 A/B Network Analyzer Function Reference, Third Edition, Hewlett-Packard Japan LTD, Hyogo, Japan, 1997

- [21] Hy-Q Handbook of Quartz Crystal Devices, D. Salt, Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd., 1987.
- [22] M. Soares, W. Kautek, C. Frubose and K. Doblhofer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1994, 98, 219.
- [23] A. Topart and A. M. Noel, Anal. Chem., 1994, 66, 2926.
- [24] Frubose, K. Doblhofer and D. M. Soares, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1993, 97, 475.
- [25] E.J.Calvo and R.Etchenique, P.N.Bartlett, K.Singhal and C.Santamaría, Faraday Discuss, 1997, 107, en prensa
- [26] H.Muramatsu, E.Tamiya and I.Karube, Anal.Chem., 1988, 60, p2142-2146
- [27] Hodgman Handbook of Physics and Chemistry, 44th edition, 1963
- [28] International Critical Tables of Numrical Data, Vol II, McGraw Hill, 1927, p. 145.
- [29] S.Bruckenstein and M.Shay, Electrochim.Acta., 1985, 30, p1295
- [30] G.Atkinson, E.Baumgartner, R.Fernández Prini , J.Amer.Chem.Soc. , 1971, 93, 6436
- [31] J.Hodak, R.Etchenique, E.J.Calvo, K.Singhal and P.Bartlett, Langmuir, 1997, 13, 2708-2716
- [32] Yoshikawa, Y.; Matsuoka, H; Ise, N, Br. Polym. J. 1986, 18, 242-246.
- [33] A. Gregg and A. Heller, J. Phys. Chem., 1991, 95, 5970.
- [34] Heller, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 128.
- [35] Gsöregi, D.W. Schmidtke, A. Heller, Anal. Chem., 1995, 67, 1240.
- [36] Claudia Danilowicz, Tesis de doctorado, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Facultad de Cs. Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1995
- [37] J. Calvo, C. Danilowicz and R. Etchenique, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1995, 91, 4083.
- [38] J. Calvo, C. Danilowicz and L. Diaz, J. Electroanal. Chem., 1994, 369, 279.
- [39] Calvo, E.J. , Etchenique, R., Danilowicz, C, Diaz, L., Anal. Chem., 1996, 68, 4186
- [40] M. Ismail, N. D. Gray and J. R. Owen, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 4115.

- [41] E. Reed, K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 1770.
- [42] Bruckenstein and M. 7, *Electrochim. Acta*, 1985, 30, 1295.
- [43] Katz and M. D. Ward, *J. Appl. Phys.*, 1996, 80, 4153-4163.
- [44] Tozaki, M. Kimura and S. Itou, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33, 6633.
- [45] Tozaki, M. Kimura, N. Komatsu and S. Itou, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31, 2592.
- [46] Fernando Battaglini, tesis de doctorado, Facultad de Cs. Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
- [47] S.Dong and G.Che, *J.Electroanal.Chem.*, 309, 1991, p103
- [48] A.L.Nguyen and J.H.T.Luong, *Appl.Biol.Biotechnol.*, 43, 1993, p117
- [49] N. Oyama and T.Ohsaka, *Prog.Polym.Sci.*, Vol 20, 761-818, 1995
- [50] P.Daum and R.W.Murray, *J.Phys.Chem.*, 85, 1981, p389
- [51] F.Fan, M.V.Mirkin and A.J.Bard, *J.Phys.Chem.*, 98, 1994, p1475
- [52] W.J.Albery and A.R.Mount, *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.*,89, 1993, p327
- [53] M.G.Sullivan and R.W.Murray, *J.Phys.Chem*, 98, 1994, p4343
- [54] C.Barbero *et al*, resultados no publicados
- [55] C.Barbero, M.C.Miras, R.Katz, O.Haas, *J.Electroanal.Chem.*, 437,191-198 (1997)
- [56] Pater, S. Bruckenstein, A.R. Hillman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92, 4087.
- [57] L.Daikhin and M.Urbakh, *Faraday Discuss.*,1997,107, in press
- [58] M.Yang, M.Thompson, W.C., Duncan-Hewitt, *Langmuir* 1993, 9, 802-811
- [59] A.C.Hillier and M.D.Ward, *Anal.Chem.*,1992, 64, 2539-2554
- [60] Lucklum *et al*, resultados no publicados.
- [61] H.L.Bandey, A.R.Hillman and M.J.Brown, *Faraday Discuss.*,1997,107, in press
- [62] K.K.Kanazawa, *Faraday Discuss.*,1997,107, in press
- [63] L.V.Rajacovic, B.A.Cavic Vlasak, V.Ghaemmaghami, K.Kallury, A.L.Kipling, M.Thompson, *Anal.Chem.*,1991, 63, 615-621
- [64] Z.Lin and M.Ward, *Anal.Chem.*, 1995, 67, 685-693
- [65] S.Rodriguez, Pequeña Serenata Diurna, La Habana, Cuba

- [66] Johannsmann, K. Mathauer, G. Werner and W. Knoll, Phys. Rev. B, 1992, 46, 7808.
- [67] Johannsmann, J. Grüner, J. Wesser, K. Matlhauer, G. Wegner and W. Knoll, Thin Solid Films, 1992, 210/211, 662.
- [68] O.Wolff, A.Domack, C.Bouchard and D.Johannsmann, Faraday Discuss.,1997,107, in press
- [69] D.Johansmann, " Einsatz von Quarz-Resonatoren und Ellipsometrie zur viskoelastischen Charakterisierung von dünnen Schichten und Adsorbaten", Dissertation, Universität Mainz, Germany, 1991
- [70] D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd. Edition, Wiley, New York, 1980.
- [71] R.Etchenique and E.J.Calvo, Electrochem '95, Bangor, UK, 1995
- [72] H.L.Bandey, M.Gonsalves, A.R.Hillman, A.Glidle and S.Bruckenstein, J.Electroanal.Chem.,1996, 410, No2, 219,227

Conclusiones

- i) Se introdujo un método rápido para determinar la impedancia acústica de películas delgadas sobre el cristal de cuarzo.
- ii) Se validó experimentalmente el modelo de Martin en base al circuito eléctrico equivalente BVD
- iii) Se introdujeron los gráficos polares R vs X_L para interpretar la impedancia electroacústica de líquidos o películas delgadas no piezoeléctricas depositadas sobre cristales de cuarzo.
- iv) Se aplicaron estos métodos a experimentos electroquímicos para la obtención simultánea de R y X_L en transitorios potencioestáticos y voltametría de barrido lineal, como función del tiempo y del potencial respectivamente.
- v) Se demostró la naturaleza vectorial de la dependencia de los parámetros equivalentes R y X_L con las propiedades reológicas del material en estudio.
- vi) Se demostró la naturaleza electrostática de la viscosidad y elasticidad a alta frecuencia de soluciones y geles de polielectrolitos.
- vii) Se establecieron criterios para determinar el error en la medición microgravimétrica y reológica de películas delgadas con la balanza de cristal de cuarzo.

apéndice - Programa de medición con MCQ

El programa que se detalla es el módulo principal de MIQCRE18 y MIQCRE2Z, utilizados para la medición de todos los sistemas del capítulo 4. Las subrutinas no se han incluido en aras de un mejor aprovechamiento del espacio.

```
' programa miqcre2z
'
' hace escaleras de potencial.
' ideal para tiempos largos. mide frecuencia en cada punto
' no genera el .DAT , si genera un BSL. falso lleno de 10.000.000
' y ademas un BSL bueno llamado .BS2 para cotejar la linea de base
'
' tiene doble call conv y doble call absolute en midebal
' para poder usar en 486 DLC (sino es muy rapido y se
' come el primer dato y no da cero en E-I y balanza chota)
'
' fitea en tiempo real
' muestra lo que va fiteando
' elimina los picos de  $V_o/V_i > 2$  para no fitear cuando
' satura
'
' permite mas de un dia de grabacion, para oscilador nuevo
'
' mide separado vi y vo , saca algo de ruido
' mide freq automaticamente , y mide linea de base
' cada x segundos
'
' programa principal corre en loop tomando medidas
'
' NO se hace event trapping de teclas
' para detectar un cambio en cualquier cosa
' sino que se hace polling con inkey$
'
' LAS TECLAS HABILITADAS SON:
'
' FLECHA SUBE ;SUBE OFFSET
' FLECHA BAJA ;BAJA OFF
' FLECHAS DER E IZQ ; IDEM OFFSET
'
' F1 ;BAJA GANANCIA VERTICAL
' F2 ;SUBE "
' F3 ;BAJA GANANCIA HORIZONTAL
' F4 ;SUBE "
'
' PAGE DOWN ;BAJA PLUMA
' PAGE UP ;SUBE PLUMA
' INSERT ;COMIENZA GRABAR
' DELETE ;TERMINA GRABAR
```

```

COMMON SHARED res%( ), vtgl, rhs( ), b( ), index( ), nobs%, nvar%
COMMON SHARED eord, epend, irord, irpend, balinteg%, nom$, togg%
COMMON SHARED fobs( ), fcalc( ), ftemp( ), vobs( ), v( ), dfdv( )
COMMON SHARED p( ), pname$( ), dfdp( ), iflag%( ), dlambd( )
COMMON SHARED iuserwt%, internalwt%, fract
COMMON SHARED cm, numit%, erreg, xnpun%, xnpunf%
COMMON SHARED np%, factor, admitin
COMMON SHARED numfit%, fitea%
COMMON SHARED stair%, cada%, maxlr, emin, emax, eini, salpot
COMMON SHARED hmin%, hmax%, vmin%, vmax%, numefile%, ew%, ew
COMMON SHARED ymin, ymax, deltax, xmin, xmax, deltax, ymed, xmed, e, ir, DE, dir
COMMON SHARED pluma%, grab%, rm, nintegra%, indica%, showfit%
COMMON SHARED upgris$, downgris$, dergis$, izqgris$
COMMON SHARED codes$, freq&, LENGTH%, INFO$, LMAX%, LACT%
COMMON SHARED PLAQ&, dev&, TIEMPO!, integ$
COMMON SHARED asmprog%( ), asmprog8%( )

```

```

REM $INCLUDE: 'QBSETUP.BAS'

```

```

CLEAR
DIM res%(500)

```

```

maxlr = 500
miny# = 2.2
maxy# = 0
cm = 5.5E-11
cserie = 3.36E-14
numfit% = 1
stair% = 0

```

```

conv:

```

```

CLS

```

```

LOCATE 1, 1: PRINT "ESTE PROGRAMA OPERA SOBRE EL SUBDIRECTORIO DONDE ESTE
PARADO !"

```

```

nvar% = 1: np% = 5: nobs% = 1000 '(ES EL DEFAULT Y MAXIMO DE nobs%)

```

```

DIM fobs(nobs%), fcalc(nobs%), ftemp(nobs%)
DIM vobs(nobs%, nvar%), v(nobs%, nvar%), dfdv(nobs%, nvar%), b(np%, np%)
DIM p(np%), pname$(np%), dfdp(nobs%, np%), index(np%, 3)
DIM iflag%(nobs%), dlambd(nobs%)
DIM rhs(10)

```

```

kkk% = 1
iuserwt% = 0
internalwt% = 0
fract = 1

```

```

LOCATE 5, 11: PRINT "Si quiere modificar valores de Cmedida y Cserie pulse C"
LOCATE 6, 11: PRINT "Si no , pulse ENTER"

```

initmidbal:

```
ch2ord = 2.5
ch1ord = 2.5
ch2pend = 4.8828E-04 * 2.5
ch1pend = 4.8828E-04 * 2.5 'POR 2.5 PARA QUE ANDE CON PLACA
                              'SETEADA EN +- 2,5 Volts

reconf% = 0
scrminvivo = 0
scrmaxvivo = 2
```

'aca carga la rutina conv en lenguaje de maquina

```
j$ = "I"
CONST nASMBYTES% = 100
DIM asmprog%(1 TO (nASMBYTES% / 2))

OPEN "conv2sot.cim" FOR BINARY AS #1

' Get the starting offset of the array.
p% = VARPTR(asmprog%(1))
' Poke the machine-language program into the array.
DEF SEG = VARSEG(asmprog%(1))' Change the segment.

FOR i% = 0 TO nASMBYTES% - 1
  GET #1, , j$
  POKE (p% + i%), ASC(j$)
NEXT i%
CLOSE
```

```
FOR i% = 0 TO nASMBYTES% - 1
  PRINT HEX$(PEEK(p% + i%)),
NEXT i%
```

'aca carga la rutina conv8 en lenguaje de maquina

```
j8$ = "I"
DIM asmprog8%(1 TO (nASMBYTES% / 2))

OPEN "conv8.cim" FOR BINARY AS #1

' Get the starting offset of the array.
p% = VARPTR(asmprog8%(1))
' Poke the machine-language program into the array.
DEF SEG = VARSEG(asmprog8%(1))' Change the segment.

FOR i% = 0 TO nASMBYTES% - 1
  GET #1, , j8$
  POKE (p% + i%), ASC(j8$)
NEXT i%
CLOSE
```

inicio:

CALL init

indipot% = 1

mode% = 1 'mode%=0 continuo , mode%=1 de a saltitos

CALL inibal

midefrec:

LMAX% = 20

LACT% = 0

INFO\$ = SPACES(LMAX%) 'creo que esto baja el buffer de garbage

SCREEN 9, , 0, 0

VIEW

CLS

PRINT "MIQSOF - Transfer Function Voltammogram programm"

PRINT "(only for NEW oscillator - min deltatime = 1 sec !!)"

fitea% = 1

LOCATE 7, 2: PRINT "From D/A = "; PRINT minda%; : INPUT mindda\$

IF mindda\$ <> "" THEN minda% = VAL(mindda\$)

LOCATE 8, 2: PRINT "To D/A = "; PRINT maxda%; : INPUT maxdda\$

IF maxdda\$ <> "" THEN maxda% = VAL(maxdda\$)

LOCATE 9, 2: PRINT "in steps of "; PRINT deltada%; : INPUT deltadda\$

IF deltadda\$ <> "" THEN deltada% = VAL(deltadda\$)

'IF (maxda% - minda%) / deltada% > 100 THEN deltada% = INT(maxda% - minda%) / 100

LOCATE 11, 2: PRINT "Transfer function integration : "; PRINT balinteg%; : INPUT balinteg\$

IF balinteg\$ <> "" THEN balinteg% = VAL(balinteg\$)

IF balinteg% < 1 THEN balinteg% = 1

IF balinteg% > 500 THEN balinteg% = 500

auname\$ = "TEMP"

LOCATE 13, 2: PRINT "Baseline every seconds";

LOCATE 13, 18: PRINT USING "####"; interbase% / 10;

LOCATE 13, 18: INPUT interbase\$

IF interbase\$ <> "" THEN interbase% = VAL(interbase\$) * 10

LOCATE 15, 2: PRINT "File name for automatic mode (without extension) : "; : INPUT aun\$

IF aun\$ <> "" THEN auname\$ = aun\$

LOCATE 17, 2: PRINT "Maximum time for automatic mode / seconds "; maxtiemp\$; " ";

INPUT maxtiemp\$

IF maxtiemp\$ <> "" THEN maxtiemp = VAL(maxtiemp\$) ELSE maxtiemp\$ = "NO MAX"

```
TIMES$ = "00:00"  
mediodia! = 0
```

```
main:
```

```
IF stair% = 1 AND (numfit% MOD cada%) = 0 THEN  
output = output + salpot  
ew = -2048 * output / 1000  
ew% = ew  
CALL outda2
```

```
IF output >= emax THEN salpot = -salpot  
IF output <= emin THEN salpot = -salpot
```

```
END IF
```

```
CALL midebal
```

```
CALL mide
```

```
IF TIMER > 43200 THEN  
mediodia! = mediodia! + 1  
TIMES$ = "00:00:00"  
END IF
```

```
IF grab% = 1 AND maxtiemp$ <> "NO MAX" AND TIMER + 43200 * mediodia! > maxtiemp THEN
```

```
LOCATE 22, 1  
PRINT USING "Terminado por tiempo a los #####.# segundos"; TIMER + 43200 * mediodia!;  
CALL graba(2)  
indipot% = 1
```

```
END IF
```

```
IF vinotic% = 1 THEN
```

```
    vinotic% = 0  
    CALL lccfreq  
    PRINT #2, USING "#####.## , #####"; TIMER + 43200 * mediodia!; frq&
```

```
END IF
```

```
CALL dibuja
```

```
IF grab% = 1 THEN
```

```
    IF fitea% = 1 THEN CALL fiteo
```

```
END IF
```

```
' HOME borra pantalla
' F7 SUBE INTEGRACION
' F8 BAJA INTEGRACION
' F5 SUBE RMEDIDA
' F6 BAJA RMEDIDA
' F9 TOGGLE VALORES EN PANTALLA
' F10 TOGGLE muestra proceso de fiteado
' ALT-H HELP
' ALT-C CALIBRA
' ALT-M MODO EDICION DE CURSOR
```

```
OPTION BASE 1
REM $DYNAMIC
DEFDBL A-Z
```

```
DECLARE SUB fiteo ()
DECLARE SUB outda2 ()
DECLARE SUB changetic ()
DECLARE SUB leefreq ()
DECLARE SUB iniadda ()
DECLARE SUB inibal ()
DECLARE SUB midebal ()
DECLARE SUB medicur ()
DECLARE SUB CALIBRA ()
DECLARE SUB conv (canal%, valor%)
DECLARE SUB ponehelp ()
DECLARE SUB help ()
DECLARE SUB borralet ()
DECLARE SUB graba (valor%)
DECLARE SUB cargadim ()
DECLARE SUB mide ()
DECLARE SUB dibuja ()
DECLARE SUB escalas ()
DECLARE SUB ponejes ()
DECLARE SUB borrar ()
DECLARE SUB integra (valor!)
DECLARE SUB resist (valor!)
DECLARE SUB valtoggle ()
DECLARE SUB eqsoft ()
DECLARE SUB pantalla ()
DECLARE SUB init ()
DECLARE SUB OUTDA (dda%)
```

```
COMMON SHARED i, ev, irv, i(), e(), indipot%, eqhelp(), eqsoft2(), spid%, eqega1(), eqega2(),
pantbuf1(), pantbuf2()
COMMON SHARED maxvivo, minvivo, scrminvivo, scrmaxvivo, maxtiemp, maxtiemp$, f10$, tt$
COMMON SHARED minfreq, maxfreq, vezlin%, frq&, basetime(), baseline&(), indbase%, vinotic%
COMMON SHARED ch1ord, ch1pend, ch2ord, ch2pend, voltage, voltages(), voltagev
COMMON SHARED indibal%, ch1!, ch2!, deltada%, minda%, maxda%, minfr, maxfr, reconf%
COMMON SHARED auname$, aunomcomp$, nomfit$, mediodia!, fitype%, pasos%, voljer, output,
volmax, facvol
COMMON SHARED wres#, w#, cserie, linic, rinic, deltax1, deltar
COMMON SHARED nomcru$, resmin%, resmax%, nummax%, kkk%
```

```
CALL escalas  
WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)  
CALL borrar  
CALL ponejes  
END IF
```

```
IF tec$ = dergri$ THEN  
  xmin = xmin - .1 * deltax  
  xmax = xmax - .1 * deltax
```

```
CALL escalas  
WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)  
CALL borrar  
CALL ponejes  
END IF
```

```
IF tec$ = izqgr$ THEN  
  xmin = xmin + .1 * deltax  
  xmax = xmax + .1 * deltax  
CALL escalas  
WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)  
CALL borrar  
CALL ponejes  
END IF
```

```
modic:   L$ = INKEY$
         IF L$ = CHR$(13) THEN GOTO pidata
         IF UCASE$(L$) <> "C" THEN GOTO modic
```

```
LOCATE 9, 11: PRINT USING "Valor de cserie en fentofarad (default = ##.#)"; cserie * 1E+15;
```

```
INPUT cserie$
IF cserie$ <> "" THEN cserie = VAL(cserie$) * 1E-15
```

```
LOCATE 11, 11: PRINT USING "Valor de cmedida en picofarad (default = ###.#)"; cm * 1E+12;
```

```
INPUT cm$
IF cm$ <> "" THEN cm = VAL(cm$) * 1E-12
```

```
pidata:
```

```
CLS
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT "ESTE PROGRAMA OPERA SOBRE EL SUBDIRECTORIO DONDE ESTE  
PARADO !"
```

```
LOCATE 5, 1: INPUT "Numero maximo de iteraciones (default = 30)   ", numit%
IF numit% = 0 THEN numit% = 30
```

```
LOCATE 7, 1: INPUT "dERR/dfIT max p/ terminar regresion (Def = 1e-12) ", erreg
IF erreg = 0 THEN erreg = 1E-12
```

```
LOCATE 9, 1: INPUT "One fit every ... how many points ? (Def=1) ", kkk$
IF kkk$ <> "" THEN kkk% = VAL(kkk$)
```

```
autofram$ = "N"
```

```
IF autofram$ = "N" THEN
  LOCATE 11, 1: INPUT "Numero de puntos iniciales que deja afuera   ", xnpun%
  LOCATE 13, 1: INPUT "Numero de puntos FINALES que deja afuera   ", xnpunf%
END IF
```

```
LOCATE 15, 1: INPUT "Resistencia , valor inicial en ohms (default = 100) ", p(1)
IF p(1) = 0 THEN p(1) = 100
```

```
LOCATE 17, 1: INPUT "Capacidad Co , valor inicial en F (default = 2e-11) ", p(3)
IF p(3) = 0 THEN p(3) = 2E-11
```

```
LOCATE 19, 1: INPUT "Inductancia , valor inicial en Hy (default = reson) ", p(2)
```

```
LOCATE 21, 1: INPUT "Fitea 3-5-4-3 o solo 3 FIJOS ? (default = 3543) ", fittype%
IF fittype% <> 3 THEN fittype% = 3543
np% = 3
```

```
LOCATE 23, 1: INPUT "Factor #D (inicial o fijo) (default = 2) ", factor
IF factor = 0 THEN factor = 2
p(4) = factor
admitin = .0001
p(5) = .0001
```

```
deltax = xmax - xmin  
DE = deltax / 50
```

```
CALL escalas
```

```
WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)
```

```
CALL borrar
```

```
CALL ponejes
```

```
END IF
```

```
IF tec$ = F3$ THEN
```

```
IF togg% = 1 THEN
```

```
  xmed = (xmax + xmin) / 2  
  xmax = xmed + 2 * (xmax - xmed)  
  xmin = xmed - 2 * (xmed - xmin)
```

```
ELSE
```

```
  xmed = (xmax + xmin) / 2  
  xmax = xmax * 2
```

```
END IF
```

```
deltax = xmax - xmin
```

```
DE = deltax / 50
```

```
CALL escalas
```

```
WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)
```

```
CALL borrar
```

```
CALL ponejes
```

```
END IF
```

```
IF tec$ = pgdn$ THEN
```

```
  LINE (ev - DE, irv)-(ev + DE, irv), 0  
  LINE (ev, irv - dir)-(ev, irv + dir), 0  
  pluma% = -1
```

```
END IF
```

```
FOR i% = 0 TO nASMBYTES% - 1
  PRINT HEX$(PEEK(p% + i%)),
NEXT i%
```

```
DEF SEG = &HCFF8
```

```
DIM baseline&(2800)
DIM basetime(2800)
```

```
pidebal:
```

```
  minda% = 0
  maxda% = 2000
  deltada% = 10
  balinteg% = 1
  interbase% = 600
```

'hay que multiplicar por 10
'el tiempo (son solo 60 segs)

```
  fitea% = 1
```

```
  ' defaults de hardware:
```

```
  hmin% = 8 * 25 - 5
  hmax% = 8 * 70 - 5
```

```
  vmin% = 14 * 2 - 7
  vmax% = 14 * 19 - 7
```

```
  upgris$ = CHR$(0) + "H"
  downgris$ = CHR$(0) + "P"
  dergris$ = CHR$(0) + "M"
  izqgris$ = CHR$(0) + "K"
```

```
  F1$ = CHR$(0) + ","
  F2$ = CHR$(0) + "<"
  F3$ = CHR$(0) + "="
  F4$ = CHR$(0) + ">"
  F5$ = CHR$(0) + "?"
  F6$ = CHR$(0) + "@"
  F7$ = CHR$(0) + "A"
  F8$ = CHR$(0) + "B"
  f9$ = CHR$(0) + "C"
  f10$ = CHR$(0) + "D"
  f11$ = CHR$(0) + CHR$(133)
  f12$ = CHR$(0) + CHR$(134)
  home$ = CHR$(0) + "G"
  pgdn$ = CHR$(0) + "Q"
  pgup$ = CHR$(0) + "I"
  ins$ = CHR$(0) + "R"
  del$ = CHR$(0) + "S"
  end$ = CHR$(0) + "O"
  alth$ = CHR$(0) + "#"
  altm$ = CHR$(0) + "2"
  altc$ = CHR$(0) + "."
```

```
IF tec$ = f11$ THEN
    stair% = 1 - stair%
```

```
    IF stair% = 0 THEN LOCATE 22, 1: PRINT "Stair OFF ";
    IF stair% = 1 THEN LOCATE 22, 1: PRINT "Stair ON ";
```

```
END IF
```

```
IF tec$ = F8$ THEN CALL integra(2)
```

```
IF tec$ = F7$ THEN CALL integra(.5)
```

```
IF tec$ = F6$ THEN CALL resist(10)
```

```
IF tec$ = F5$ THEN CALL resist(.1)
```

```
IF tec$ = f9$ THEN CALL valtoggle
```

```
IF tec$ = f10$ THEN showfit% = -showfit%
```

```
IF tec$ = ">" OR tec$ = ">" THEN maxlr = maxlr / 2: CALL escalas
```

```
IF tec$ = "<" OR tec$ = "<" THEN maxlr = maxlr * 2: CALL escalas
```

```
IF tec$ = altc$ THEN CALL CALIBRA
```

```
IF tec$ = altm$ THEN CALL medicur
```

```
IF tec$ = alth$ THEN CALL help
```

```
IF UCASE$(tec$) = "F" AND grab% <> 1 THEN GOTO midefrec
```

```
IF UCASE$(tec$) = "R" THEN reconf% = -1
```

```
IF tec$ = "Q" OR tec$ = "q" THEN GOTO chau
```

```
GOTO pidtec      'para tomar varias teclas en una pasada
```

```
vinotic:
```

```
    vinotic% = 1
    RETURN
```

```
chau:
```

```
    CALL borralet
```

```
    LOCATE 23, 1
```

```
    PRINT CHR$(168); " Really wanna get out ? [Y/N]";
```

FORMA

pidevol:

```
LOCATE 19, 1: PRINT USING "Potencial E minimo #### mV" ; emin; : INPUT emin$
IF emin$ <> "" THEN emin = VAL(emin$)
IF ABS(emin) > 1999 THEN BEEP: GOTO pidevol
```

pidemax:

```
LOCATE 19, 1: PRINT USING "Potencial E maximo #### mV" ; emax;

INPUT emax$
IF emax$ <> "" THEN emax = VAL(emax$)
IF ABS(emax) > 1999 THEN BEEP: GOTO pidemax
IF emin >= emax THEN BEEP: GOTO pidevol
```

pidesalpot:

```
LOCATE 19, 1: PRINT USING "Delta de cada salto de potencial ###.# mV" ; salpot;
INPUT salpot$
IF salpot$ <> "" THEN salpot = VAL(salpot$)
```

pideini:

```
LOCATE 19, 1: PRINT USING "Potencial E inicial #### mV" ; eini;
INPUT eini$
IF eini$ <> "" THEN eini = VAL(eini$)
IF ABS(eini) > 1999 THEN BEEP: GOTO pideini
outpot = eini
ew = -2048 * outpot / 1000
ew% = ew
CALL outda2
```

```
LOCATE 21, 1: PRINT USING "Cada cuantos fiteos cambia E ? ### "; cada%;
INPUT cada$
IF cada$ <> "" THEN cada% = VAL(cada$)
```

```
LOCATE 21, 1: PRINT USING "Cuantos segundos despues ? ##### "; timestart;
INPUT timestart$
IF timestart$ <> "" THEN timestart = VAL(timestart$)
```

CALL iniadda

ON TIMER(interbase%) GOSUB vinotic

wboot:

```
CALL pantalla
CALL escalas
CALL ponejes
```

VIEW (1, 45)-(157, 152), , 10

```
LOCATE 12, 1: PRINT USING "\ \"; RIGHT$(STR$(maxda%), LEN(STR$(maxda%)) - 1);
LOCATE 12, 17: PRINT USING "#####"; minda%;
```

pidtec:

```
IF tt$ = "" THEN tec$ = INKEY$ ELSE tec$ = tt$: tt$ = ""
```

```
IF tec$ = "" THEN GOTO main
```

```
IF UCASE$(tec$) = "Z" THEN
```

```
  CLOSE 3
```

```
  CLOSE 2
```

```
  SCREEN 9, , 1, 1
```

```
  VIEW
```

```
  CLS
```

```
  coman$ = "copia.bat " + aunomcomp$
```

```
  SHELL coman$
```

```
  coman$ = "copia.bat " + nomfit$
```

```
  SHELL coman$
```

```
  CLS
```

```
  SCREEN 9, , 0, 0
```

```
  OPEN aunomcomp$ FOR APPEND AS 2
```

```
  OPEN nomfit$ FOR APPEND AS 3
```

```
END IF
```

tecla:

```
IF tec$ = upgris$ THEN
```

```
  ymin = ymin - .1 * deltay
```

```
  ymax = ymax - .1 * deltay
```

```
  CALL escalas
```

```
  WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)
```

```
  CALL borrar
```

```
  CALL ponejes
```

```
END IF
```

```
IF tec$ = downgris$ THEN
```

```
  ymin = ymin + .1 * deltay
```

```
  ymax = ymax + .1 * deltay
```

aca vienen las funciones de ganancia

```
IF tec$ = F2$ THEN
```

```
  ymed = (ymax + ymin) / 2  
  ymax = (ymax + ymed) / 2  
  ymin = (ymin + ymed) / 2  
  deltay = ymax - ymin  
  dir = deltay / 50
```

```
  CALL escalas
```

```
  WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)
```

```
  CALL borrar
```

```
  CALL ponejes
```

```
END IF
```

```
IF tec$ = F1$ THEN
```

```
  ymed = (ymax + ymin) / 2  
  ymax = ymed + 2 * (ymax - ymed)  
  ymin = ymed - 2 * (ymin - ymed)  
  deltay = ymax - ymin  
  dir = deltay / 50
```

```
  CALL escalas
```

```
  WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)
```

```
  CALL borrar
```

```
  CALL ponejes
```

```
END IF
```

```
IF tec$ = F4$ THEN
```

```
IF togg% = 1 THEN
```

```
  xmed = (xmax + xmin) / 2  
  xmax = (xmax + xmed) / 2  
  xmin = (xmin + xmed) / 2
```

```
ELSE
```

```
  xmed = (xmax + xmin) / 2  
  xmax = xmax / 2
```

```
END IF
```

IF tec\$ = pgup\$ THEN pluma% = 0

IF UCASE\$(tec\$) = "T" THEN

IF togg% = 0 THEN

xmin = -1

xmax = 1

deltay = ymax - ymin

deltax = xmax - xmin

DE = deltax / 50

dir = deltay / 50

togg% = 1

CALL escalas

WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)

CALL borrar

CALL ponejes

ELSE

xmin = 0

xmax = 120

deltay = ymax - ymin

deltax = xmax - xmin

DE = deltax / 50

dir = deltay / 50

togg% = 0

CALL escalas

WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)

CALL borrar

CALL ponejes

END IF

END IF

IF tec\$ = ins\$ THEN grbcmd% = 1: CALL graba(grbcmd%)

IF tec\$ = del\$ THEN grbcmd% = 2: CALL graba(grbcmd%)

IF tec\$ = home\$ THEN CALL borrar

IF tec\$ = end\$ THEN

e = 0

vezlin% = 0

TIME\$ = "00:00:00": mediodia! = 0

END IF

