



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SENSOR DE ESTADO SÓLIDO A BASE DE POLÍMERO
CONDUCTOR CON SOPORTE DE NANOTUBOS DE
CARBÓN-NAFION®**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

ADRIÁN RAMÍREZ DÍAZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Alejandro Baeza Reyes**

VOCAL: **Profesor: Araceli Patricia Peña Álvarez**

SECRETARIO: **Profesor: Martha Patricia García Camacho**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Luis Tonatihut Sánchez Linares**

2° SUPLENTE: **Profesor: Arturo García Mendoza**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 3-F, edificio A de la facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SUSTENTANTE:

ADRIÁN RAMÍREZ DÍAZ

Índice

Índice.....	1
Resumen.....	3
Introducción.....	4
Objetivo General.....	5
Objetivos Particulares.....	5
Antecedentes.....	6
Electrodos químicamente modificados.....	6
Monocapas.....	6
Películas inorgánicas.....	6
Hexacianuros de metales de transición.....	7
Polímeros.....	7
Materiales biológicos.....	8
Composites y agrupaciones multicapas.....	8
Composición gráfica de un electrodo modificado.....	8
Electrodos de estado sólido.....	9
Manuales.....	9
De capa fina (<i>Thin film</i>).....	10
De capa gruesa (<i>Thick film</i>).....	10
Polímeros electroactivos.....	11
Polímeros extrínsecamente conductores.....	11
Polímeros eléctricamente activos por conducción iónica.....	12
Polímeros intrínsecamente conductores.....	15
Polianilina.....	20
Nanotubos de carbono.....	24
Propiedades de los nanotubos de carbono:.....	24
Electrodos modificados con nanotubos de carbono.....	50
Celda electroquímica.....	52
Diagramas de celda.....	52
Electrodo o interfase polarizada.....	52
Potenciometría.....	58
Medición de pH.....	59

Desarrollo experimental.....	60
Reactivos	60
Materiales	60
Equipos.....	60
Síntesis de sulfato de anilina	61
Valoración de NaOH	61
Valoración del sulfato de anilina.....	61
Preparación de la disolución de sulfato de anilina 0.1 M en ácido sulfúrico 1M	61
Preparación de ácido sulfúrico 1M	61
Preparación de sulfato de anilina 0.1 M en ácido sulfúrico 1 M.....	61
Desarrollo del sensor a pH de estado sólido con base en PANI.....	62
Construcción del electrodo de estado sólido de referencia:	62
Síntesis de plata y cloruro de plata	62
Preparación de mezcla de sólidos para la tinta de referencia.	62
Preparación de las tintas de referencia	63
Aplicación de las tintas.....	63
Miniaturización usando placas de electrodos impresos (SPE).....	64
Trazado de las curvas de $E = f(\text{pH})$	65
Resultados.....	67
Resultados de síntesis y valoración del sulfato de anilina.	67
Resultados del desarrollo de sensor de pH.....	68
Resultados de la síntesis de plata y cloruro de plata para el electrodo de referencia.	69
Resultados de la preparación de las tintas de referencia.....	70
Resultados del trazado de las curvas $E = f(\text{pH})$ sobre electrodos de grafito y sobre SPE's...	71
Conclusiones	72
Anexos:.....	50
Anexo I.....	50
Anexo II.....	51
Anexo III.....	52
Anexo IV.	55
Anexo V.	57
Resultados sobre SPE's.....	57
Resultados sobre los electrodos de grafito:.....	60
Bibliografía	63

Resumen

En años recientes el desarrollo de sensores químicos de estado sólido se ha venido incrementando considerablemente. Esto se debe a lo simple de su funcionamiento, su posible miniaturización, resisten más a las condiciones de trabajo, así como de un bajo costo de fabricación. En adición, es posible fabricarlos en serie, lo que implica una mayor reproducibilidad en la construcción del dispositivo

A lo largo de este trabajo de tesis se han modificado electrodos para obtener en primer lugar, un electrodo de estado sólido con base en un polímero conductor sensible a la concentración de iones hidrógeno y en segundo lugar un electrodo de referencia, también de estado sólido.

Esta idea ha surgido como una alternativa a los electrodos de pH y de referencia utilizados actualmente, con la intención de miniaturizarlos y poder utilizarlos de una manera más sencilla o en situaciones en las que se pudieran desempeñar mejor que los electrodos tradicionales.

Al concluir el trabajo los electrodos obtenidos fueron

Electrodo de referencia. Sistema electroquímico utilizado: Ag/AgCl, inmovilizado con Nafion® y con soporte de Nanotubos de carbono, sobre un sustrato de grafito.

Electrodo sensible a iones hidrogeno. Polímero sintetizado sobre la superficie de una barra de grafito modificada con Nanotubos de carbono y Nafion®

En adición, se modificaron los electrodos de trabajo de placas de electrodos impresos comerciales, cuyo nombre en inglés es Screen-printed electrodes (SPE). Para utilizarlos de igual forma como sensores de iones hidrógeno. Cabe resaltar que estas placas de electrodos impresos tienen incluida una placa de plata que cumple la función de electrodo de referencia.

Por último, se trazaron curvas de potencial en función del pH, para evaluar su utilidad como sensores de pH. El sistema de dos barras de grafito presentó una eficiencia electromotriz de 53.5% mientras que el sistema de la placa de electrodos impresos presentó una eficiencia electromotriz de 40.92% comparados con un electrodo ideal de vidrio.

Introducción.

En el trabajo diario de la química, ya sea en la industria o en la investigación, a menudo el Químico se encuentra ante situaciones en las que realizar mediciones de rutina, como es el potencial de hidrógeno de una disolución, se torna complicado. Un ejemplo puede ser la medición de pH *in situ*, o en matrices donde los electrodos de membrana de vidrio usados regularmente, no es muy recomendable su uso.

Este trabajo tiene la visión de brindar al científico en su trabajo una alternativa para realizar este tipo de mediciones, al proponer una tinta o pasta que puede ser aplicada sobre un sustrato conductor de electricidad, transformándolo en un sensor de pH. Lo anterior se propone con base en el desarrollo de la tecnología y conocimiento en la síntesis de polímeros conductores, de los cuales, la polianilina se sabe que presenta cambios estructurales y en su potencial electroquímico, al ser modificado el pH de la disolución en la que se encuentra sumergida.

La medición del pH, al tratarse de una medición potenciométrica, requiere de otro electrodo, el cual, como se verá posteriormente, debe de ser un electrodo de referencia, por lo que este trabajo también comprende el desarrollo de una pasta o tinta que cumpla con las condiciones necesarias para utilizarse como una referencia electroquímica. Esta última pudiendo ser utilizada no solamente con el sensor de pH propuesto, sino, con cualquier otro electrodo en cualquiera otra medición electroquímica.

Como se verá posteriormente, el hecho de proponer electrodos en estado sólido, se debe a una creciente tendencia en este sentido, debido a las ventajas que este tipo de electrodos presentan, brevemente: construcción masiva, bajo costo y alta reproducibilidad.

Mientras que el proponer trabajar con Nanotubos de carbono, responde a observar beneficios en cuanto a la conducción eléctrica hacia el electrodo, además de brindar una mayor área electroquímica efectiva. Para finalizar este punto, los nanotubos de carbono, también han sido utilizados para poder inmovilizar sustancias insolubles, pero con propiedades redox, en las cercanías del electrodo de trabajo.

Objetivo General

Construir un electrodo sensible a pH a base de polímero conductor y un electrodo de referencia, con soporte de nanotubos de carbon-Nafion.

Objetivos Particulares

- Evaluar que soporte para el polímero conductor presentaría mejor respuesta electroquímica a la síntesis de PANI y su posterior uso como electrodo sensible a pH
- Preparación de un material compuesto, a base de nanotubos de carbon-Nafion, que integrará el sistema de referencia electroquímico $Ag^0/AgCl$, mismo que soportará dichos componentes de la referencia y tuviera adherencia al sustrato utilizado.
- Con los dos electrodos realizar curvas de variación de potencial en función del pH para evaluar el funcionamiento de los electrodos.
- Modificación de una placa de electrodos impresos (SPE) y compararlo con los electrodos preparados en el laboratorio.

Antecedentes

Electrodos químicamente modificados.

En general, son monocapas electroactivas o películas gruesas sobre un sustrato conductor.

Históricamente, las primeras modificaciones de electrodos fueron por fijación covalente en los años 70's y posteriormente fueron introducidos los electrodos modificados con películas gruesas de polímeros y capas de materiales inorgánicos.

El interés sobre el campo de los electrodos modificados se basa en sus posibles aplicaciones en:

- Electrocatálisis
- Dispositivos electrocrómicos
- Dispositivos electroluminiscentes
- Protección a la corrosión
- Sensores analíticos y electrodos de referencia
- Dispositivos electrónicos moleculares, es decir, dispositivos que semejen las funciones de diodos, transistores y redes eléctricas

Además de que han demostrado ser útiles en la caracterización de procesos de transporte de electrones y transporte de masa en polímeros y otros materiales. Así como la caracterización de la relación entre las superficies modificadas y cómo se llevan a cabo reacciones o procesos específicos en la misma. (Bard & Faulkner, 2001)

Los materiales con que se modifican los electrodos son diversos, y como se verá posteriormente, pueden utilizarse mezclas de los mismos. Estos materiales son:

Monocapas

Las monocapas pueden ser formadas por adsorción irreversible (por ejemplo, moléculas que contengan azufre, se enlazan fuertemente al mercurio) o adhesión covalente, regularmente ocupa organosilanos para realizar el enlace del sustrato con la molécula de interés.

Películas inorgánicas

Dentro de este grupo encontramos óxidos metálicos, arcillas y zeolitas. Sus principales ventajas son que presentan estructuras bien definidas (por ejemplo, tamaño de poro y

espacio entre capas); son química y térmicamente estables. Por último, se considera que son económicas y asequibles.

Las zeolitas presentan una propiedad más a favor, su capacidad de intercambiar iones.

Hexacianuros de metales de transición

Posibles aplicaciones en dispositivos electrocrómicos y en algunos casos catálisis

Polímeros

Estos permiten la contención de muchos más sitios electroactivos comparado con una monocapa. Existe una gran diversidad de polímeros electroactivos, los cuales, según su composición pueden ser aplicados con diferentes objetivos.

Polímeros coordinantes

Polímeros intercambiadores de iones o polielectrolitos. Estos pueden enlazar iones de la solución con el polímero. Ejemplos de estos son el Nafion®, poliestireno y poli(4-vinilpiridina) protonado, los cuales se representan en la figura 1.

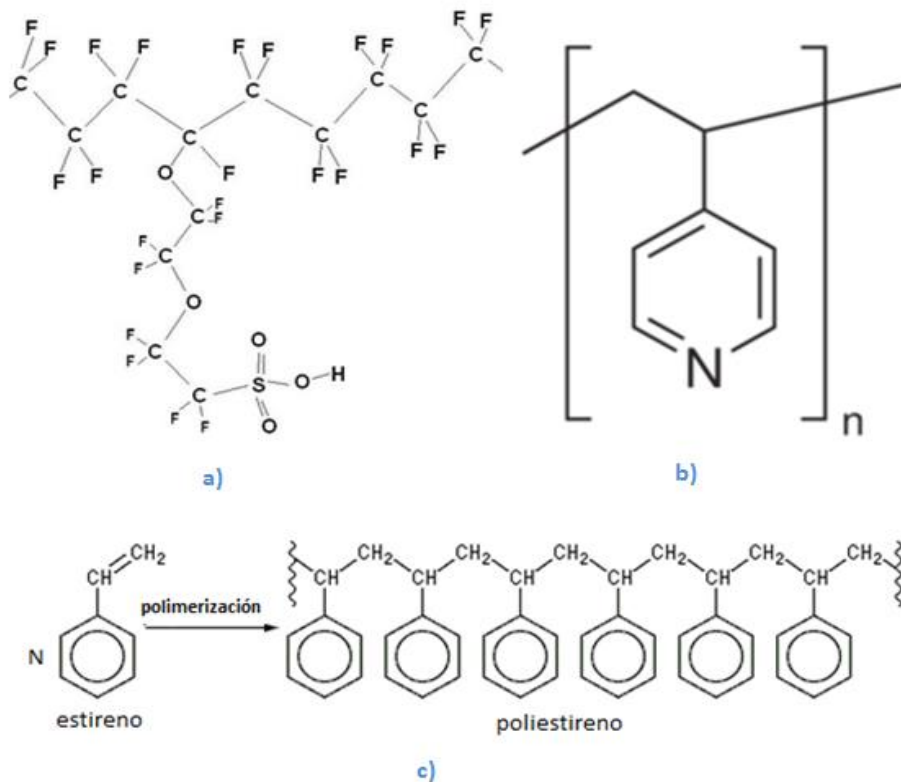


Figura 1. Estructuras moleculares de a) Nafion® b) Poliestireno y c) Poli (4-vinilpiridina)

Polímeros Biológicos:

Enzimas, y otro tipo de proteínas, útiles en aplicaciones de sensores.

Polímeros de bloqueo:

Ejemplos de ellos pueden ser la oxidación de fenoles, los cuales producen capas impermeables y pasivan la superficie del electrodo.

Polímeros conductores de electricidad.

Este tema será tratado en un apartado posterior.

Materiales biológicos.

Sensores electroquímicos en los que se inmoviliza un elemento biológico sensible a alguna sustancia química o proteína, como enzimas, anticuerpos y fragmentos de ADN. El procedimiento más desarrollado es la inmovilización de enzimas, sin embargo también se han utilizado suspensiones de bacterias y capas de tejido inmovilizadas.

Usualmente la enzima o la suspensión, se mantiene en la vecindad del electrodo por una membrana de polímero permeable como lo son membranas de diálisis. Otros métodos consisten en atraparlas en un gel, encapsularlas o por enlazamiento covalente.

Composites y agrupaciones multicapas.

Estas son estructuras más complejas que las descritas anteriormente ya que son combinaciones de varios de los elementos mencionados anteriormente. Como ejemplos tenemos:

- Múltiples películas de diferentes polímeros
- Películas metálicas formadas en dos caras de un polímero (estructura tipo sándwich)
- Deposición de clústers metálicos dentro de polímeros
- Películas de conductores electrónicos y iónicos entremezcladas
- Polímeros conductores dentro de otros, etc.

Cada uno de ellos con características y posibles aplicaciones específicas y diferentes a aquellas que tienen los elementos por separado. (Bard & Faulkner, 2001)

Composición gráfica de un electrodo modificado.

Sustrato se refiere a la base o plataforma sobre la cual se une la capa modificada, usualmente se utilizan metales, carbón o semiconductores (SnO_2), escogidos por sus buenas propiedades mecánicas y químicas.

Las partes que componen a un electrodo modificado son representadas en la figura 2.

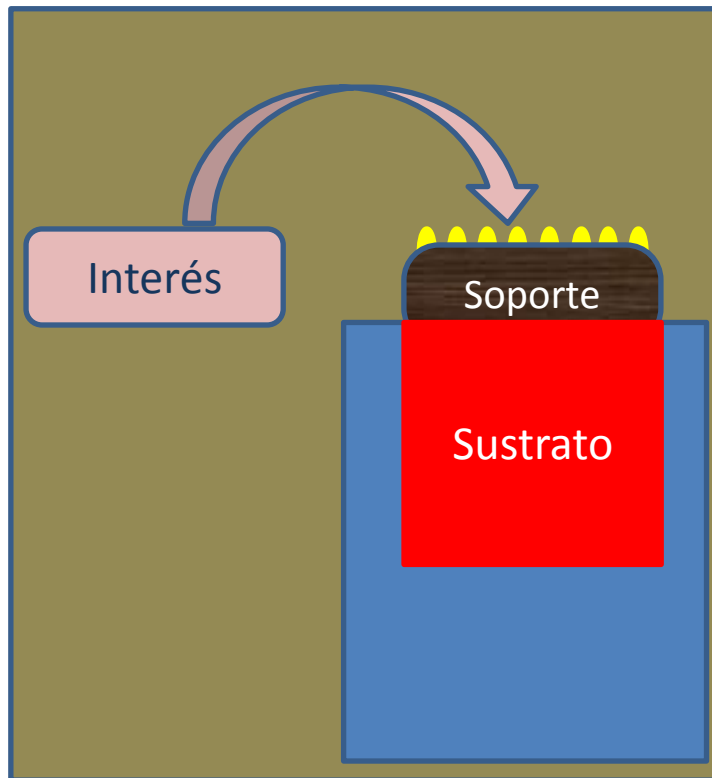


Figura 2. Esquema de los elementos que componen un electrodo modificado

Electrodos de estado sólido

Actualmente el diseño y desarrollo de sensores químicos de estado sólido se ha incrementado debido a lo simple de su funcionamiento, su reducido tamaño, su buena resistencia, bajo costo y por último, es posible emplear técnicas de fabricación masiva, lo que implica una mayor reproducibilidad en la construcción de los dispositivos.

Dentro de este último punto, se pueden distinguir tres técnicas para la construcción de electrodos de estado sólido: Manuales, de capa fina y de capa gruesa. Los últimos dos utilizados para producir en masa dispositivos de configuración plana.

Manuales

Como su nombre lo dice, la fabricación de los electrodos es manual, a baja escala, con menor reproducibilidad, pero es la utilizada en la fase de experimentación y elección de materiales.

De capa fina (*Thin film*)

Utiliza técnicas de deposición y grabado, procesos microlitográficos. Las capas obtenidas son de alrededor de 1 micra. En esta técnica, el material es depositado sobre el sustrato (generalmente silicio) mediante procesos tecnológicos microelectrónicos, procesos como pulverización por bombardeo con partículas altamente energéticas (sputtering), deposición química en fase vapor, entre otros. Como ventaja se tiene su gran reproducibilidad. Mientras que como desventaja se tienen los altísimos costos de investigación y desarrollo.

De capa gruesa (*Thick film*)

Esta metodología puede realizarse con una baja infraestructura y se puede desarrollar en producción masiva, lo que se ve reflejado en bajos costos de fabricación. Esta metodología no presenta una excelente, pero si una buena reproducibilidad en comparación con la metodología de capa fina.

Esta técnica de serigrafiado de capa gruesa aparece a principios de los 70's en el desarrollo de circuitos electrónicos, al serigrafiar pastas o tintas sobre sustratos sólidos. En ocasiones, al finalizar este paso, los electrodos se calcinan o se endurecen mediante tratamientos térmicos.

Su primera aplicación fue bélica, al utilizarse como mechas electrónicas, usando tintas o pastas de plata. Posteriormente, en los años 60's IBM junto con Du Pont desarrollaron pastas de paladio, usadas en la manufactura de computadoras de la serie 360. Mencionado aquí por la importancia histórica que tuvo este desarrollo; la producción de transistores a una pequeñísima escala, los cuales también tenían la ventaja de requerir corrientes eléctricas muy bajas, comparados con sus predecesores, los tubos de vacío. Esta revolución continúa hasta el día de hoy con los microchips.

Con el paso del tiempo los investigadores en lugar de depositar estos elementos semiconductores, depositaron materiales químicamente activos que reaccionaran con analitos de interés. De esta forma, a mediados de los años 70's se presentaron trabajos de diseño de sensores químicos de estado sólido de elementos comunes en la naturaleza. (Labrador Moreno, 2009)

Algunos ejemplos en cuanto a composición y aplicación se presentan en la tabla 1.

Composición	Aplicación
Sensor de pastas de oro y platino sobre alúmina	En agricultura como seguimiento de temperatura y humedad del suelo
Pasta de titanio, bario y estroncio	Sensible a la temperatura
Pastas dieléctricas estándares	Sensible a temperatura
Óxido de estaño y titanio dopada de hierro III	Sensores de gases
Pastas de óxido de rutenio	Sensor de pH

Tabla 1. Ejemplos de aplicaciones de algunos electrodos de estado sólido, según su composición. Información para hacer la tabla tomada de (Labrador Moreno, 2009)

Polímeros electroactivos.

Son en general polímeros que tienen la capacidad de conducir electricidad.

Una primera clasificación de los polímeros conductores es la que distingue entre:

Polímeros extrínsecamente conductores, polímeros eléctricamente activos por conducción iónica y polímeros intrínsecamente conductores

Polímeros extrínsecamente conductores.

Se trata de materiales compuestos de una matriz de polímero aislante y una sustancia conductora como metal, polvo de carbón o nanotubos de carbon, ya sea por la introducción de estos materiales dentro del polímero o por la pirolisis del mismo. Con esto se han logrado conductividades altas (por arriba de $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La conductividad en los polímeros extrínsecamente conductores depende del contacto entre las partículas conductoras, por lo que al desear incrementar la conductividad, es necesaria la

introducción de más partículas conductoras, lo que se ve reflejado en una alteración de las propiedades mecánicas deseadas en el polímero. (Rivero Torre, 2013)

A este tipo de materiales compuestos, que como también se verán en el capítulo dedicado a los nanotubos de carbono, se les han encontrado aplicaciones como recubrimientos antiestáticos, materiales de empaque, electrodos y en algunos dispositivos electrónicos.

Polímeros eléctricamente activos por conducción iónica.

Se piensa que este tipo de polímeros siguen un comportamiento semejante a la conducción iónica en líquidos.

Son polímeros que tienen la capacidad de disociar y mantener separadas en sus iones a las moléculas, manteniéndolos unidos por enlaces de coordinación débiles. Una vez separados los iones, el proceso de conducción se debe a que el polímero tiene una baja tendencia a la cristalinidad y su estructura es lo suficientemente flexible para realizar movimientos de flexión y torsión, permitiendo que el ión se mueva de un sitio de coordinación a otro.

Este mecanismo se permite explicar el hecho de que al aumentar el amorfismo del polímero así como su temperatura, aumentan la conductividad del mismo. (Allcock, Lampe, & Mark, 2003).

En la figura 3 se presentan las estructuras moleculares de 4 diferentes polímeros conductores iónicos y en la tabla 2 se presentan el nombre, conductividad y observaciones de cada una de las estructuras.

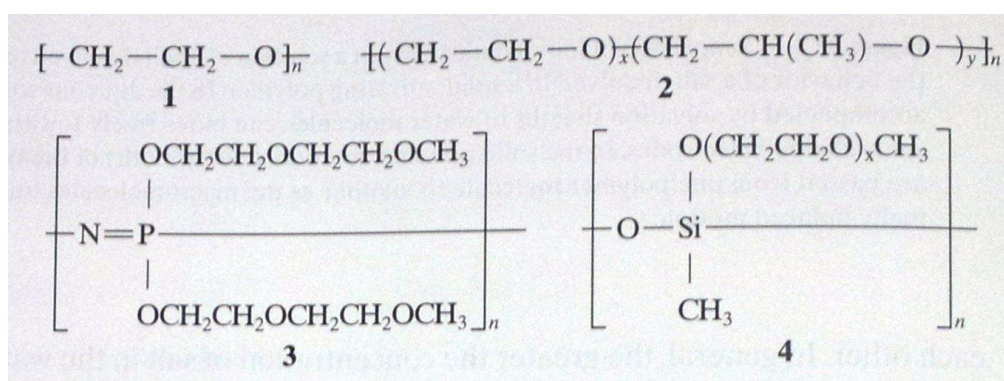


Figura 3. Estructuras de algunos ejemplos de polímeros conductores iónicos. (Allcock, Lampe, & Mark, 2003)

Estructura	Polímero	Conductividades	Observaciones
1	poli(etilen oxido)	10 ⁻⁶ a 25 °C y 10 ⁻⁴ a 100 °C	Primer polímero de este tipo estudiado (1970), los átomos de oxígeno son los sitios donadores coordinantes. Su defecto es su cristalinidad parcial, y la conducción iónica no sucede en estas regiones.
2	poli(etilen oxido), copolímeros: unidades de etileneoxi y propilenoxi	10 ⁻⁶ a 25 °C y 10 ⁻⁴ a 100 °C	No aumenta la conductividad, pero responde al problema de la estructura anterior, ya que los copolímeros utilizados evitan la cristalización del polímero.
3	Poli[bis(metoxietoxietoxi)fosfazeno]	10 ⁻⁵ a 25 °C	Diseñado para usarse como electrolito sólido. Tiene una baja temperatura de transición cristalina (-84C), completamente amorfo, soluble en disolventes orgánicos como THF, soporta altas concentraciones de unidades de alquil eter en las cadenas laterales.
4	Polisiloxano	10 ⁻⁴ a 25 °C	Esta estructura aumenta la conductividad, además de que macroscópicamente el polímero es más un sólido que una especie de goma.

Tabla 2. Conductividades y Observaciones de los polímeros conductores iónicos mostrados en la ilustración 5. Información a partir de: (Allcock, Lampe, & Mark, 2003)

Conductores de protones.

Importantes en la construcción de pilas de combustible que son celdas que transforman la energía química en energía eléctrica. Utilizando un flujo constante de combustible químico, siendo esto lo que las diferencia de una pila normal. Un ejemplo se muestra en la figura 4

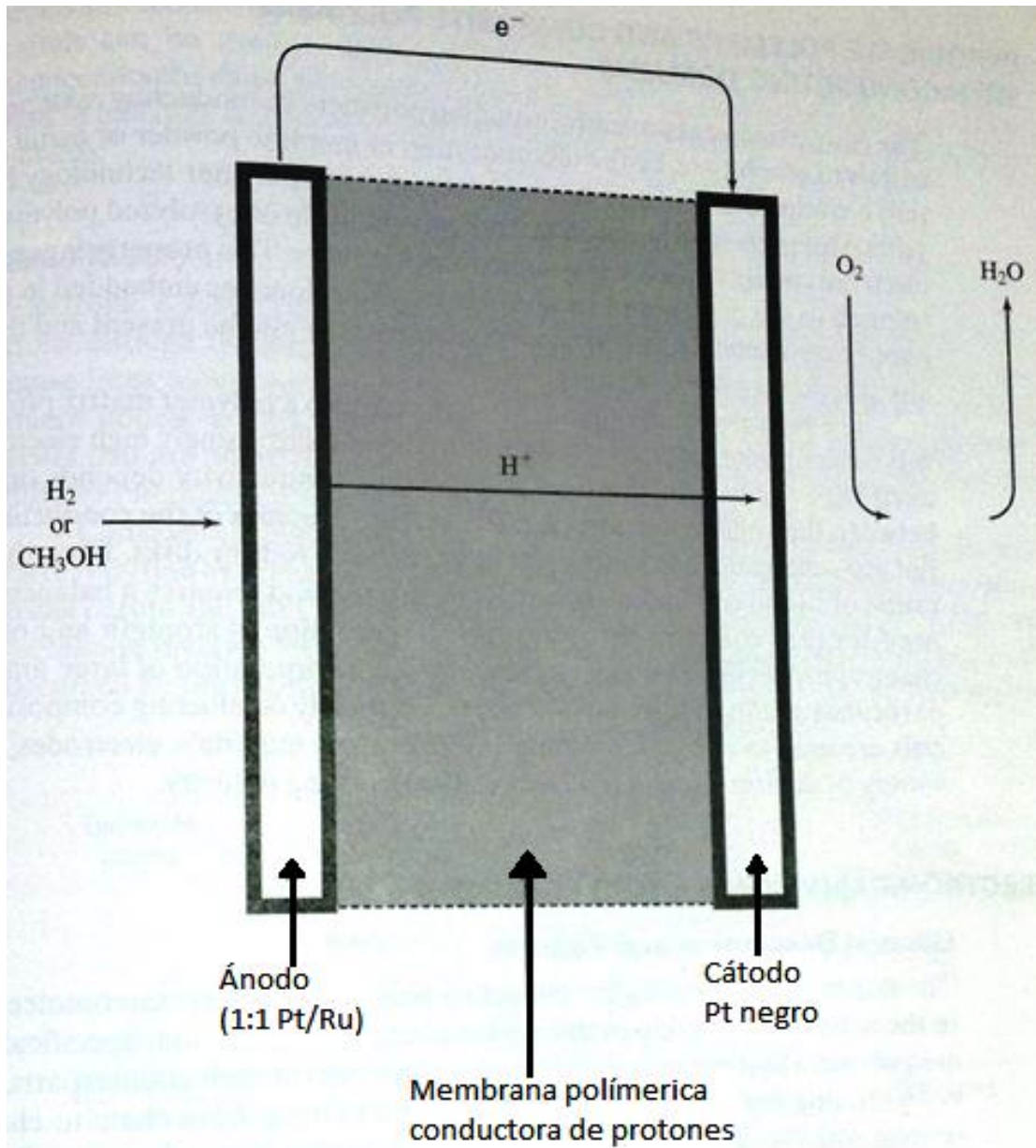


Figura 4. Celda de combustible con membrana de polímero. Los protones son transportados a través de la membrana via sitios ácidos en las moléculas del polímero. Los electrones fluyen a través del circuito eléctrico externo, proveyendo la energía eléctrica para poner en funcionamiento cualquier aparato eléctrico. (Allcock, Lampe, & Mark, 2003)

Nafion®.

Es la membrana conductora de protones por excelencia.

Es un polímero de fluorocarbonos que tiene unidos grupos de ácido sulfónico (-SO₃H).
Descubierto en 1960 por Walther Grot de Du Pont.

Es un polímero conductor por conducción de protones, gracias a los grupos de ácido sulfónico que hay en su interior. (Grot, 2011)

Polímeros intrínsecamente conductores.

En la literatura, así como en esta tesis se usa y usará el termino de *polímeros conductores* a esta última clase de polimeros electricamente activos

Este tipo de polímeros conductores son aquellos que no requieren la inclusión de un material conductor en su matriz para que se lleve a cabo la conducción eléctrica. Existen una gran cantidad de polímeros conductores, sin embargo se distinguen 4 principales familias: las del poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina. De las cuales se muestran sus estructuras en la figura 5.

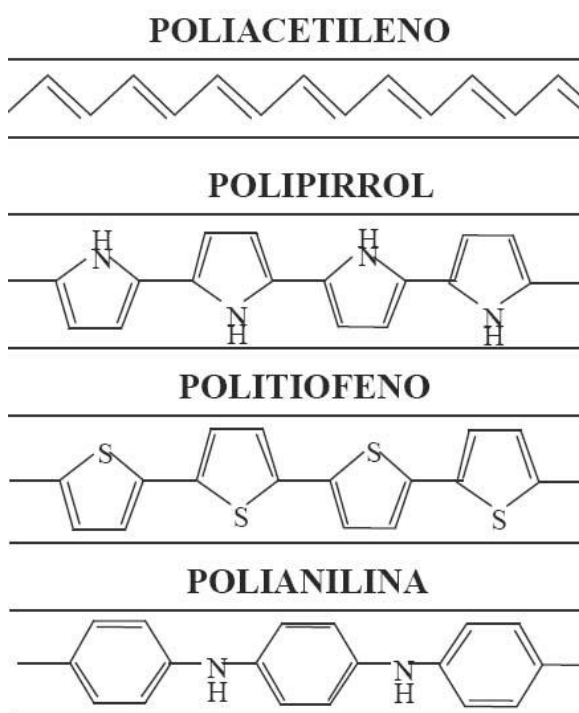


Figura 5. Principales familias de polímeros intrínsecamente conductores

Son macromoléculas que en estado sólido proveen un camino para electrones y agujeros, asemejando el proceso de conducción en semiconductores. Esta conductividad depende de la presencia de dobles enlaces deslocalizados, aunque el dopaje suele ser necesario para aumentar la conducción, donando o retirando electrones del sistema

Teoría de bandas para la conducción eléctrica en estado sólido.

La conducción eléctrica en los polímeros, sucede gracias al fácil transporte de electrones en la estructura molecular y de estado sólido del polímero. Desde el punto de vista teórico de los orbitales moleculares, al unir un par de electrones de dos átomos diferentes, generamos dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace, donde el orbital de enlace es ocupado por los dos electrones, mientras que el de antienlace se encuentra vacío. Estos electrones pueden pasar de un orbital de enlace a otro de antienlace, si la energía que se les aplique, es lo suficientemente elevada para realizar dicha transición.

Ahora, si este proceso de formación de orbitales moleculares se repite consecutivamente, como en el caso de macromoléculas, agregamos más y más orbitales de enlace y antienlace a la estructura electrónica total. Esto sucede, hasta el punto en el que los orbitales son tantos y tan juntos que se forman grupos de orbitales de energías similares. A este conjunto de orbitales se les conoce como la banda de enlace, en la física de estado sólido es más bien conocida como la banda de valencia. Lo mismo sucede con los orbitales de antienlace que forman este conjunto de niveles energéticos conocido como la banda de conducción. Esta idea es representada gráficamente en la figura 6.

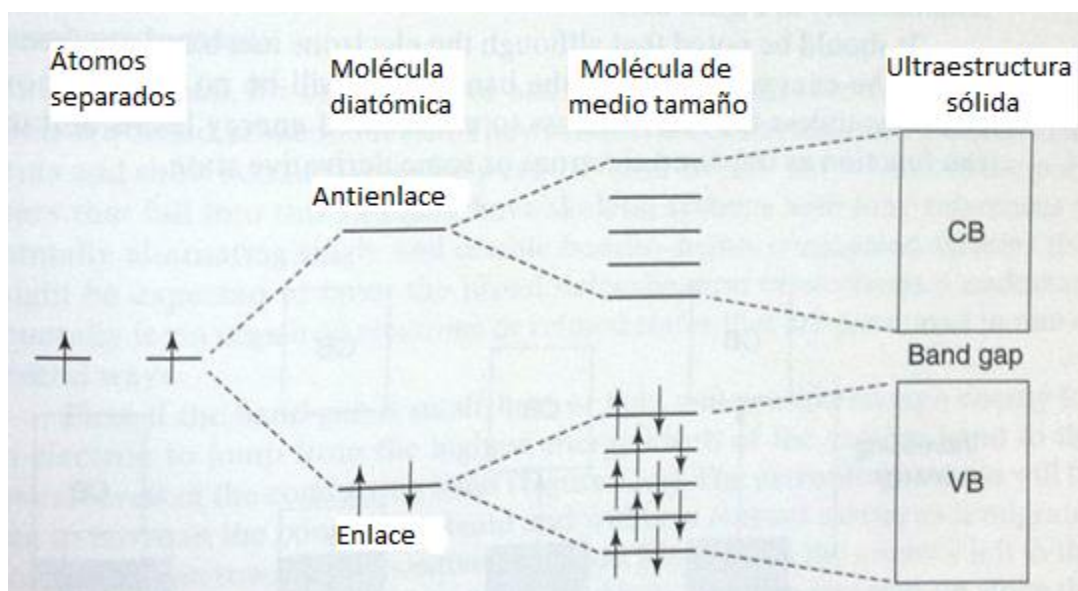


Figura 6. Progresión de la formación de un par de orbitales moleculares a partir de un par de orbitales atómicos, posteriormente algunos orbitales en moléculas de mediano tamaño. Finalmente la fusión de los orbitales hasta llegar a las bandas de valencia y de conducción. Esto último ocurre cuando miles o millones de átomos se encuentran interconectados (Allcock, Lampe, & Mark, 2003)

Estas bandas se encuentran separadas por una diferencia de energía conocida como “band gap” en inglés o área prohibida, como se usa en español. Esto se observa en la figura 6.

La diferencia de energía entre estas dos bandas, así como el grado de llenado de electrones de la banda de valencia determinarán si el material es un aislante, un semiconductor, un metal o un semimetal. Como se puede observar gráficamente en la figura 7.

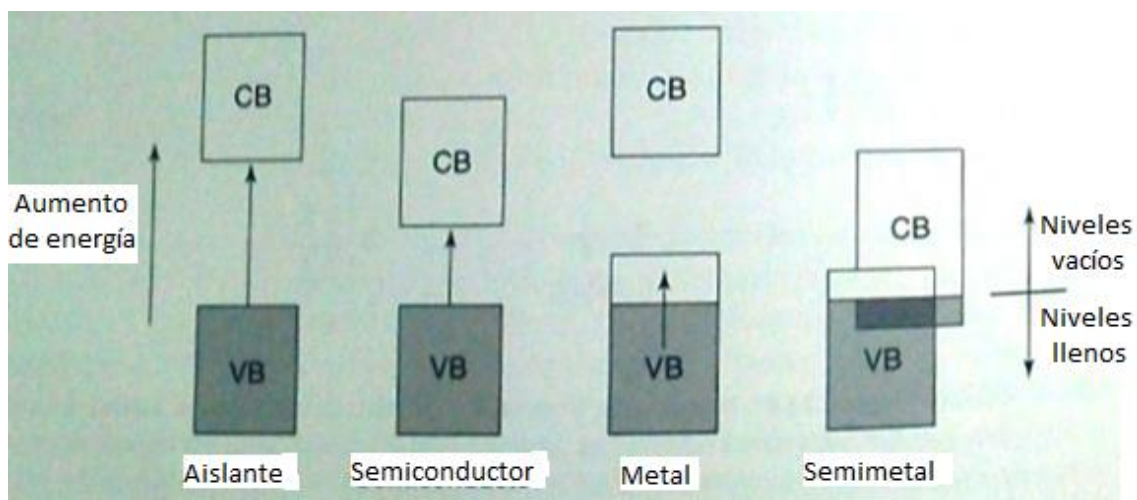


Figura 7. Representación simplificada de los diagramas de bandas para un aislante, un semiconductor, un metal y un semimetal. Las zonas grises representan regiones llenas de electrones, mientras que las regiones blancas representan zonas que pueden recibirlos. (Allcock, Lampe, & Mark, 2003)

Aislantes.

Los materiales aislantes, según esta teoría de bandas, son aquellos que tienen un “band gap” demasiado grande como para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción. Es importante señalar que esta es una explicación muy burda, ya que el cambio de las propiedades eléctricas de algunos materiales aislantes según la temperatura o el incremento de voltaje, se modifican de una forma que no puede ser explicada por esta teoría. La mayoría de los polímeros que conocemos caen dentro de esta categoría.

Semiconductores.

Estos son materiales, que por una razón u otra, presentan un “band gap” pequeño. La mayoría de los polímeros pertenecientes a esta clase, presentan estructuras que alternan enlaces dobles y sencillos, sistemas altamente conjugados que dan lugar a una gran

deslocalización de los electrones. La conducción se lleva a cabo generalmente por electrones desapareados u otros estados cargados semejantes, que dentro del polímero pueden ser generados de muchas formas distintas. Estos presentan una conductividad pequeña, pero significativa (entre 10^{-7} y $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

El electrón, que ha pasado a la banda de conducción estará libre para moverse a lo largo de ella y será un transportador de carga (negativa) que viajará hacia el cátodo.

Su contraparte, la vacancia o hueco que dejó al salir de la banda de valencia, constituye una especie cargada positivamente, la cual también puede migrar a lo largo de la cadena polimérica, pero en el otro sentido, hacia el ánodo. Además, como se mencionó antes, la conductividad del semiconductor puede ser mejorada:

- a) con la inserción de electrones; introduciendo moléculas donadoras de electrones, o por reducción en una celda electroquímica y
- b) por la remoción de electrones; inserción de aceptores de electrones o por oxidación electroquímica. A estos procesos se les conoce como dopado.

Este dopado no solo aumenta los portadores de carga, sino que en ocasiones puede crear nuevos niveles energéticos intermedios que podrán ser ocupados por los electrones.

Metales.

Los metales son materiales, cuya banda de conducción está vacía, mientras que la banda de valencia se encuentra parcialmente llena. Esto sucede porque algunos átomos metálicos contienen electrones desapareados que no se asocian con sus electrones vecinos para formar enlaces covalente, en su lugar, los electrones ocupan los niveles más bajos de la banda de valencia y están disponibles para ocupar los niveles vacíos de la misma banda de valencia, por lo que ellos no requieren dar otro salto energético hacia la banda de conducción para poder migrar.

Una diferencia clave entre los metales y los aislantes y semiconductores, es que, los metales tienen más estados energéticos disponibles que los necesarios para colocar sus electrones, mientras que los otros dos tipos de materiales, tienen el mismo número de electrones como estados energéticos disponibles.

Otra diferencia, es que la conductividad de los metales disminuye con el incremento de la temperatura. Esta diferencia radica en que las vibraciones dentro de la red por lo que incrementa la dispersión del movimiento de los electrones. A bajas temperaturas, el

movimiento de los electrones se encuentra limitado por las imperfecciones en la red metálica.

Semimetales.

Son aquellos en el que la parte superior de la banda de valencia se traslapa con la parte inferior de la banda de conducción. La banda de valencia esta formalmente llena, pero el traslape origina una redistribución de electrones, así que, como un metal, los niveles energéticos mayores son accesibles. Por lo tanto puede haber conducción del tipo metálica.

Algunos polímeros conductores de electrones como el polipirrol o la polianilina, pueden ser considerados como conductores iónicos, ya que para que se lleve a cabo el proceso redox, es necesario la incorporación de iones al polímero. Sin embargo, estos iones no viajan dentro del polímero, como sucede en el caso de los conductores iónicos.

Polianilina

A pesar de que no se comprende completamente el mecanismo de polimerización de la polianilina (PANI), es uno de los polímeros más utilizados debido a que presenta conductividad en un amplio rango de potencial, es de obtención sencilla y económica, además de ser un polímero estable a temperatura y condiciones ambiente. (Bavio, 2011)

La anilina es un líquido entre incoloro y ligeramente amarillo de olor característico, mientras que la polianilina es un sólido de color verde con punto de fusión indefinido, la forma conductora es estable en aire y agua. Es insoluble en disolventes orgánicos y agua, es un polímero higroscópico, La obtención de polianilina puede ser química o electroquímica.

La obtención química se lleva a cabo mediante la adición de un oxidante fuerte como persulfato, perclorato o peróxido de hidrógeno. Esta forma de obtención es deseable si lo que se desea es obtener grandes cantidades y no controlar la reacción de polimerización. (Rivero Torre, 2013)

La obtención electroquímica puede realizarse de forma potenciodinámica o potenciostática, utilizando celdas de dos o tres electrodos. El uso de una celda de 2 electrodos resulta demasiado limitante, ya que no se puede apreciar la respuesta eléctrica que el crecimiento de la polianilina arroja. El mecanismo de polimerización electroquímica de la polianilina se muestra en la figura 8.

Existen otros tipos de obtención de la polianilina, que solamente serán mencionados.

Polimerización en plasma en fase gaseosa, polimerización por depósito de vapor sobre cuarzo, catálisis por transferencia de fase, polimerización en emulsión, síntesis enzimática, aminación catalizada por Pd, descarboxilación de poli (ácido antranílico), por mencionar algunos. (Bavio, 2011)

De las diversas estructuras que presenta la polianilina, la sal de emeraldina es la única que conduce electricidad, por lo que para que se presente este fenómeno, es necesaria la presencia de aniones utilizados durante la polimerización. (Bavio, 2011)

El interés que hay sobre este polímero responde a la gran cantidad de aplicaciones que se le ha encontrado, por mencionar algunas, se emplea en baterías, como fotoconductor, materiales para celdas solares, dispositivos electrocrómicos, en intercambio iónico, en la

protección contra la corrosión de metales y semiconductores y en dispositivos microelectrónicos. (Rivero Torre, 2013)

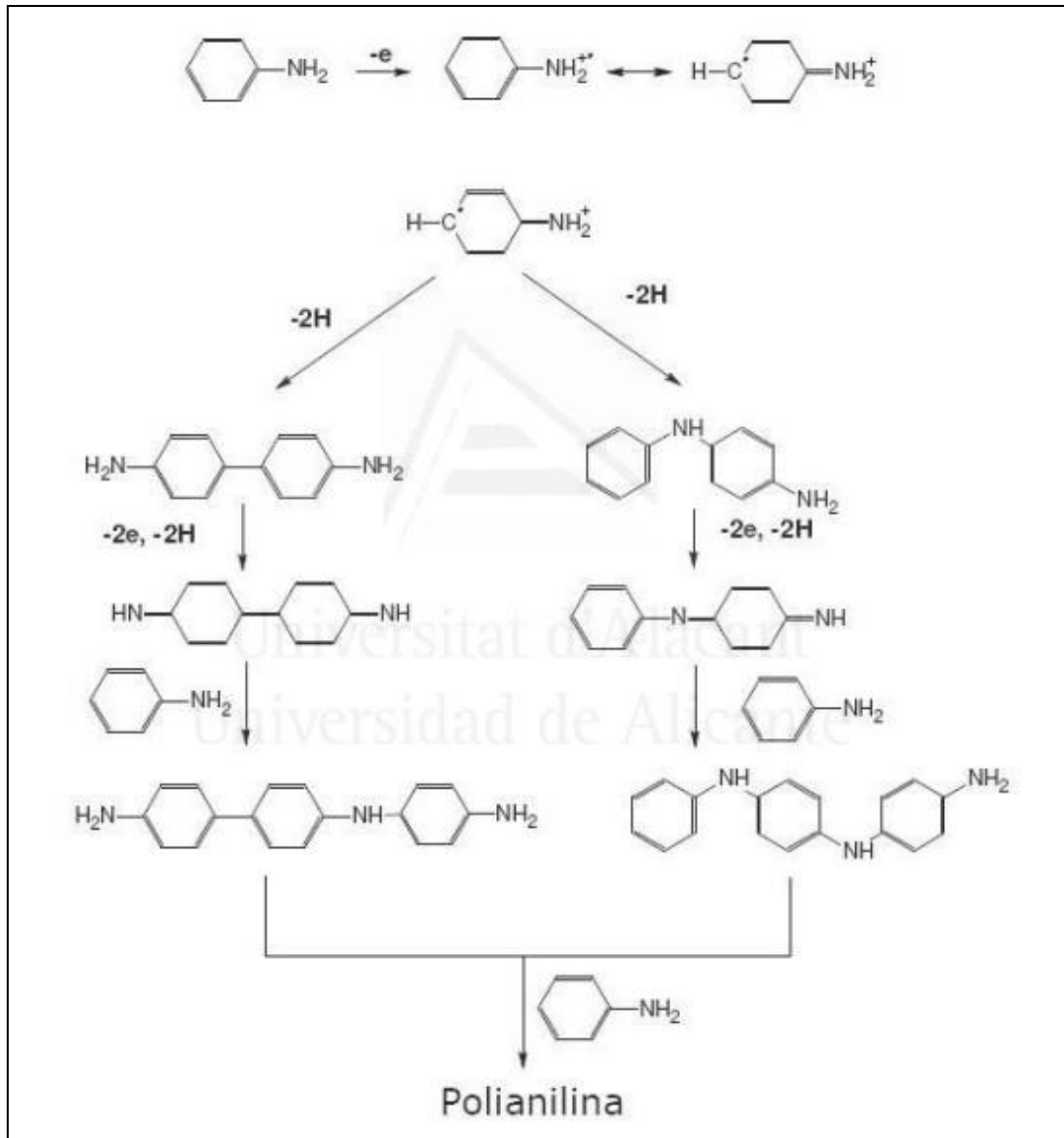


Figura 8. Mecanismo de polimerización electroquímica de la PANI según Yang y colaboradores. (Rivero Torre, 2013)

Sin embargo, en el área de nuestro interés, la química, se ha demostrado en este mismo laboratorio que una capa de polianilina unida a un conductor eléctrico, puede ser utilizada como un sensor de pH. Las modificaciones que sufre la polianilina, según el pH o potencial de la disolución pueden observarse en las figuras 9 y 10. Se ha observado que las mejores condiciones de síntesis para una mejor respuesta de cambio de potencial, al cambio de pH, han sido bajo síntesis potenciodinámica, a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en una disolución de sulfato de anilina 1 M, depositando la polianilina sobre una barra de grafito. Es importante mencionar de igual forma, que se demostró que la polianilina es útil con este fin tanto en medios acuosos como no acuosos.

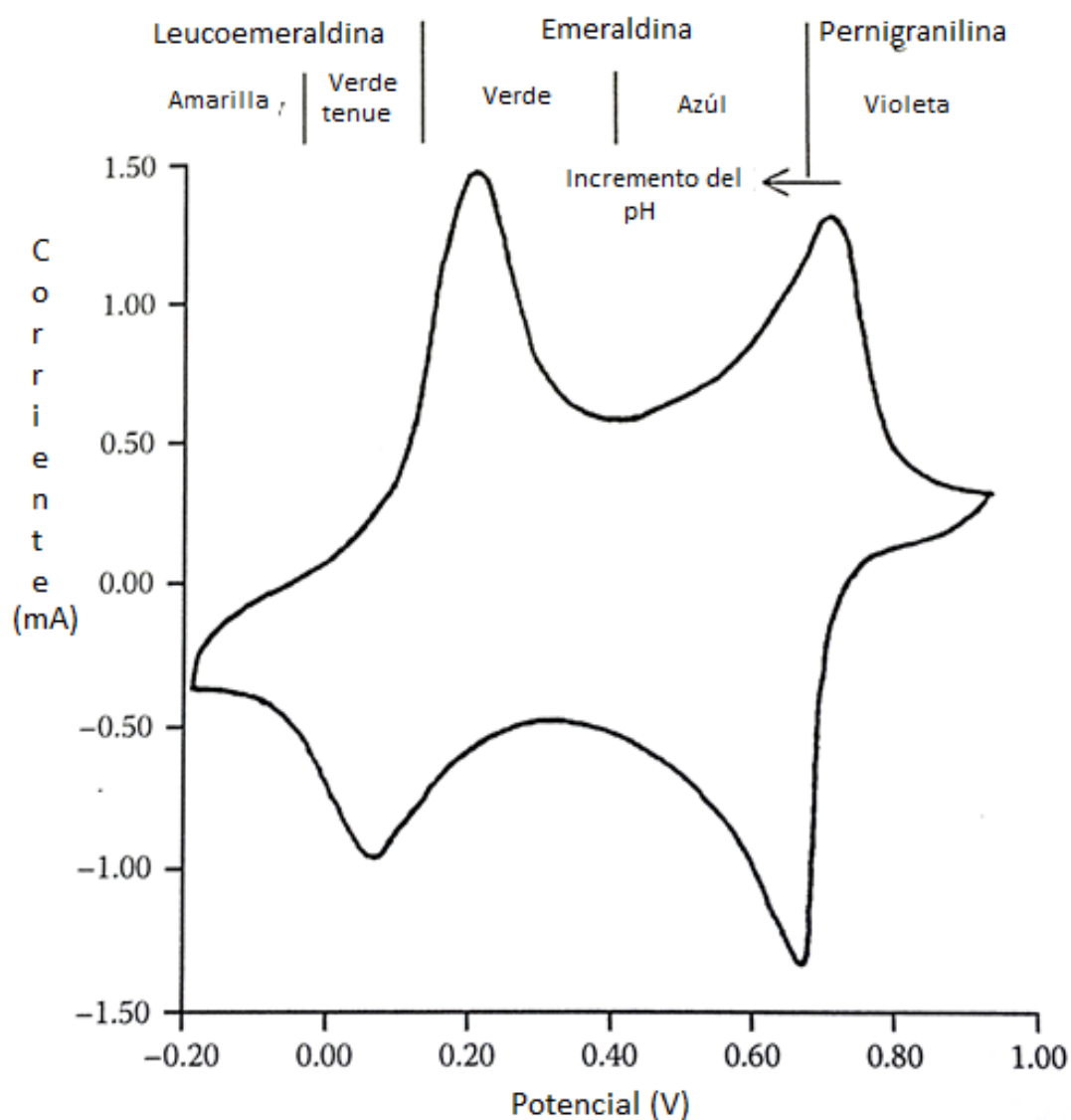


Figura 9. Voltamperograma de la electrosíntesis de la PANI, en el que se muestra también el cambio de potencial de la PANI en función del pH de la. (Wallace, Teasdale, Spinks, & Kane-Maguire, 2008)

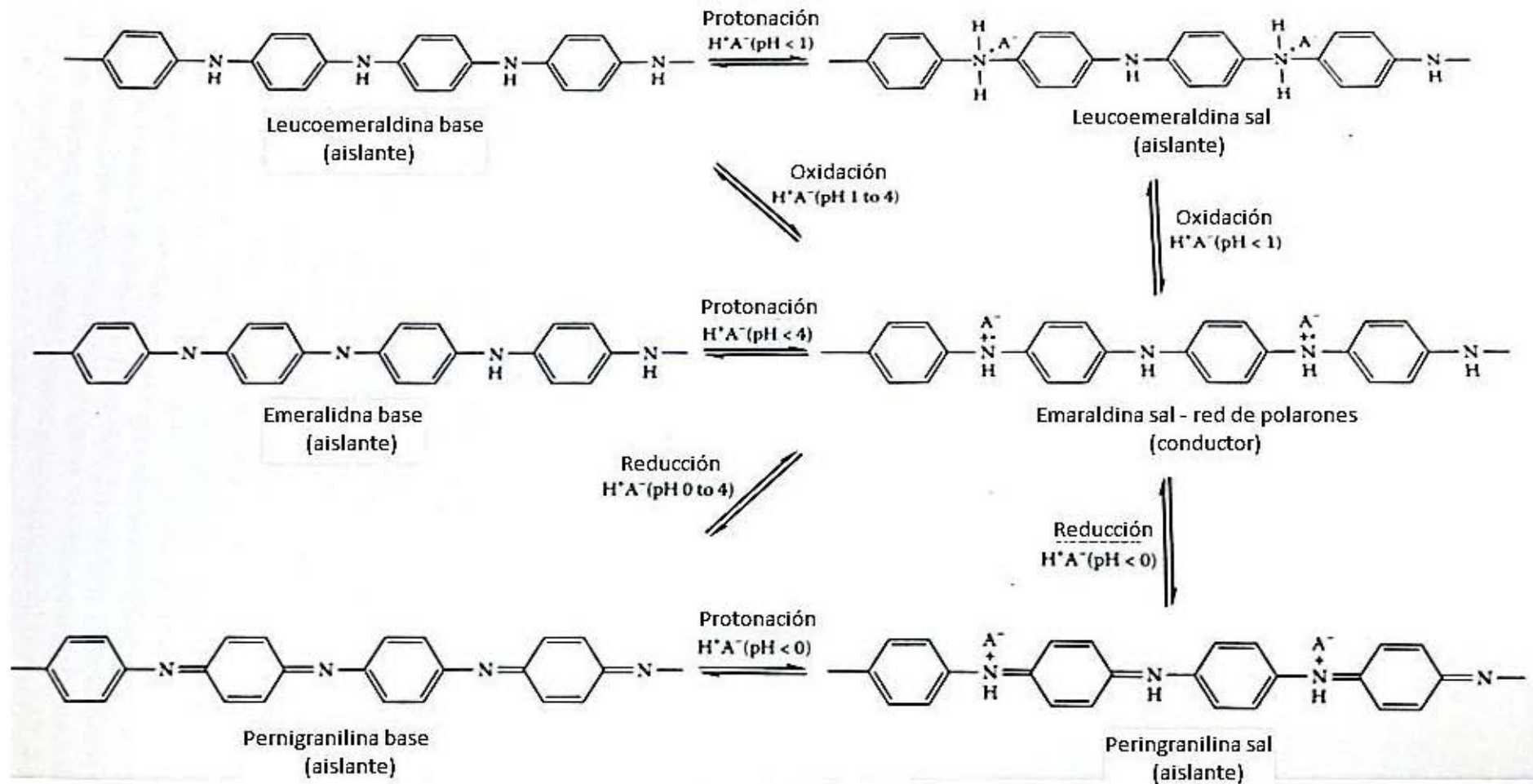


Figura 10. Reacciones de protonación y desprotonación, y redox de las diversas estructuras de la PANI. (Wallace, Teasdale, Spinks, & Kane-Maguire, 2008)

Nanotubos de carbono

Descubiertos en 1991 por el japonés Sumio Iijima cuando trataba de obtener fulerenos y observó la formación de agujas de 1 mm de longitud sobre el cátodo de grafito. En ese momento se descubrieron los nanotubos de carbono de pared múltiple.

Los nanotubos de carbono son pequeños tubos huecos constituidos a partir de unidades de carbono, donde cada átomo tiene una configuración electrónica sp^2 , presentando en conjunto una estructura con apariencia de panal hexagonal. Su tamaño oscila en algunos nanómetros de diámetro y algunos micrómetros de longitud. (Sandoval Ventura, 2013)

Ya en 1993 se obtuvieron los primeros nanotubos de carbono de pared sencilla, gracias a la inclusión de algunos metales en el ánodo usado en el arco eléctrico.

Hay nanotubos abiertos y cerrados, los cerrados presentan dos regiones bien definidas, el tubo y la tapa, donde cada una tiene características diferentes. La tapa es un hemifulereno con algunos defectos topológicos, siendo principalmente pentágonos. (Herráez, 2011)

Propiedades de los nanotubos de carbono:

Estructura muy resistente. Resistencia a la tensión 20 veces superior a la de los aceros, rigidez elevada. Como conductores eléctricos y térmicos son muy eficientes, estas últimas moduladas por el diámetro, longitud y quiralidad de los nanotubos. Principalmente el cierre de la lámina es determinante, esto puede hacer que se comporten como superconductores, conductores, semiconductores o aislantes.

Presentan una ligera solubilidad en disolventes orgánicos, aunque puede formarse suspensiones. Si se desean solubilizar, se añaden grupos funcionales en la pared del tubo. (Ansón Casaos, 2005)

Con estas y otras propiedades se visualizan diversas aplicaciones para los nanotubos de carbono:

Propiedades	Campo de aplicación	Aplicación específica
Elevado cociente longitud-diámetro y alta conductividad eléctrica. Haciendo conductores los materiales compuestos, gracias a que las partículas conductoras son largas y delgadas	Materiales compuestos	Eliminación de electricidad estática, con la consecuencia de mejorar el acabado de las pinturas en los coches. Blindaje antiestático en aviones. Protección contra interferencias electromagnéticas. Conductores transparentes para dispositivos flexibles de visualización.
Elevado módulo de Young y resistencia a la tensión 20 veces mayor a la del acero	Materiales compuestos	Preparación de materiales compuestos ligeros y de buenas propiedades mecánicas
Elevado cociente longitud-diámetro y emisión de electrones de un sólido cuando es sometido a un campo eléctrico intenso	Dispositivos de emisión de campo	Emisores de electrones para la siguiente generación de microscopios electrónicos. En cátodos amplificadores de microondas de alta potencia. Emisores de electrones en fuentes de rayos X en miniatura. Para dispositivos de visualización por emisión de campo.
No se oxida ni reduce en un amplio rango de potencial	Electroquímica	Electrodos de supercondensadores. Ánodos de baterías de litio. Componentes de pilas de combustible.
Transporta elevadas densidades de corriente.	Electrónica	Interconectores de circuitos integrados de silicio. Construcción de transistores de efecto de campo
Absorción no lineal de luz	Óptica	Interruptores ópticos

Tabla 3. Algunos campo de aplicación y ejemplos de aplicación específica de los nanotubos de carbon, según sus propiedades.

Información a partir de la fuente bibliográfica: (Ansón Casaos, 2005)

Además, algunas propiedades podrían modificarse al dopar los nanotubos con nitrógeno o boro, creando con ello huecos o excesos de electrones. Esto generaría un cambio principalmente en las propiedades electrónicas, vibracionales, químicas y mecánicas de los nanotubos de carbono. (Ansón Casaos, 2005)

Electrodos modificados con nanotubos de carbono.

Se ha adoptado la modificación de electrodos con nanotubos de carbono ya que aumentan el área electroquímica efectiva, presentan mejores propiedades de transferencia electrónica que los electrodos de carbono convencionales y mantienen las propiedades electrocatalíticas que caracterizan a los nanotubos de carbono. (Drop-Sens®, 2013) Esto se ve reflejado en señales de corriente más intensas que comparados con electrodos convencionales, como se puede apreciar en la figura 11.

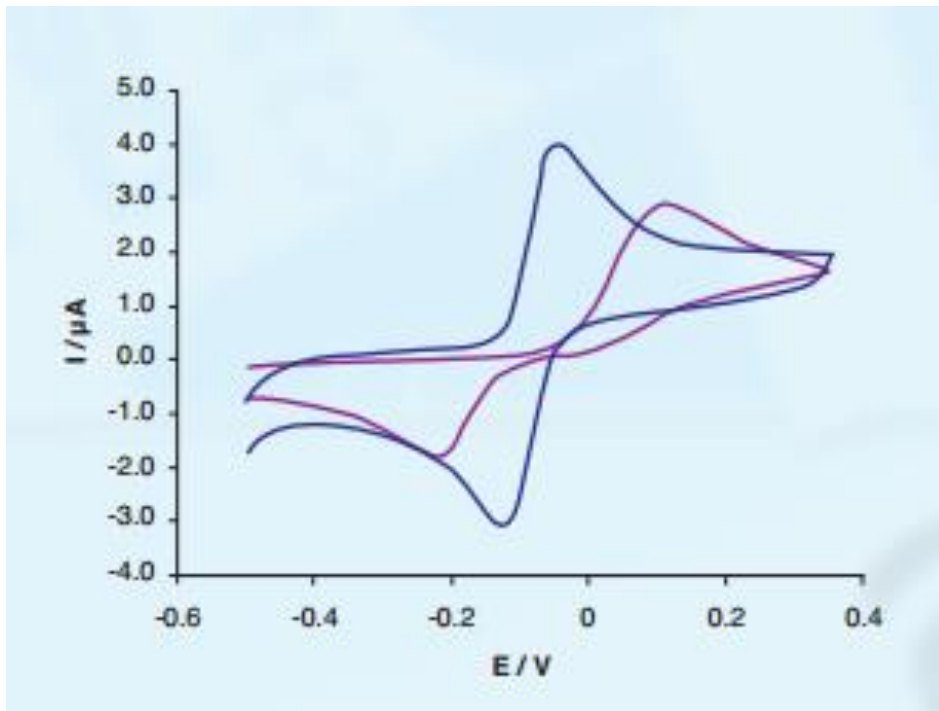


Figura 11. Voltamperograma en el que se aprecia en color azul la señal de un electrodo modificado con nanotubos de carbono, mientras que la línea en color gris fue realizada con carbón vítreo. Condiciones del barrido: 10^{-4} M de hidroquinona en buffer de acetatos 0.1 M, pH = 5 a 50 mV/s

Un ejemplo de su aplicación, ha sido la implementación de los nanotubos en la detección de óxido de nitrógeno. Utilizando películas de ftalocianina tetrasulfonada de níquel sobre carbón vítreo se obtiene un electrodo sensible a NO^* , pero al modificar al electrodo con nanotubos de carbono y la película de ftalocianina tetrasulfonada de níquel, se aumentó en un 858% la corriente de detección del NO^* . (Porrás-Gutiérrez, Gutiérrez-Granados, Griveau, Bedioui, & Altorre-Ordaz, 2009)

Se han inmovilizado nanotubos de carbono sobre un sustrato, donde posteriormente se ha sintetizado polianilina, al finalizar este procedimiento se acopló glutaraldehído a la polianilina inmovilizada y finalmente se inmovilizó la enzima glucosa oxidasa, con la cual se realizaron mediciones de peróxido de hidrógeno. (Sandoval Ventura, 2013)

Por último, los nanotubos de carbono han sido utilizados como soporte de materiales sólidos, lo que ha permitido caracterizarlos electroquímicamente. (Cosío-Castañeda, Tavizon, Reyes, Mora, & Escudero, 2007)

Celda electroquímica

Una *celda electroquímica* es un dispositivo que puede producir trabajo eléctrico, obteniendo su energía a partir de una reacción química que se lleva a cabo en el interior de dicha celda.

El ejemplo más obvio es el de una batería o pila seca comercial, en la que al conectar la terminal positiva y negativa a un aparato, los electrones, producidos en el interior de la pila fluirán hacia el aparato, permitiendo que este trabaje.

La reacción que se lleva a cabo en el interior de la celda es conocida como *reacción de celda*. (Castellan, 1987)

Diagramas de celda

La celda se representa con un *diagrama de celda* que muestra cualquier especie que pueda estar relacionada en la reacción del electrodo, siendo las más importantes, la especie oxidada y reducida de la *sustancia electroactiva*. La manera de escribir estos diagramas es la siguiente:

- 1) Los electrodos metálicos o colector metálico inerte se colocan en los extremos
- 2) Las sustancias insolubles y/o gases insolubles se colocan en posiciones interiores adyacentes a los metales y
- 3) Las especies solubles se colocan en las posiciones medias del diagrama.
- 4) Una interfase se indica con una línea
- 5) Una línea vertical discontinua indica la unión entre dos fases líquidas miscibles
- 6) Y dos líneas verticales indican la unión entre dos fases líquidas miscibles donde se ha eliminado el potencial de unión
- 7) Se separan con comas las diferentes especies solubles en la misma fase. (Castellan, 1987). La misma situación con las soluciones sólidas.
- 8) Por último, la semicelda que se escribe del lado izquierdo corresponde al ánodo y aquella que se escribe a la derecha corresponde al cátodo.

Electrodo o interfase polarizada

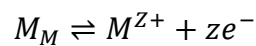
Una celda electroquímica se compone de dos *semiceldas* o *electrodos* como mínimo. Un electrodo o *interfase polarizada* se forma cuando dos cuerpos opuestamente cargados se ponen en contacto. A lo largo de la historia han sido diseñados diversos tipos de electrodos:

- Electrodo formado entre: metal o semiconductor/solución iónica
- Electrodo formado entre: solución iónica acuosa/solución iónica orgánica
- Electrodo formado entre: membrana semipermeable/solución
- Electrodo formado entre: microestructuras en el interior de un metal (Baeza Reyes, 2010)
- Electrodo formado entre: dos semiconductores

De los cuales, los primeros cuatro han sido utilizados con fines sintéticos y analíticos.

Potencial de electrodo metal/solución

Nuestro interés, a lo largo de esta tesis se centra en el electrodo formado entre un metal y una solución con la especie iónica del metal presente. Cuando esto sucede, se establece un equilibrio entre los componentes del electrodo y el ambiente químico de la disolución según la reacción:



Lo que genera un potencial electroquímico. Este potencial electroquímico se encuentra determinado por el potencial electroquímico de cada uno de los cuerpos cargados.

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \mu_{i(1)} + zF\phi_1$$

$\bar{\mu}_{i(1)}$ = potencial *electroquímico* de la *i*-ésima especie en la fase 1

$\mu_{i(1)}$ = potencial *químico* de la *i*-ésima especie en la fase 1

z = *carga* de la *i*-ésima especie en la fase 1

F = constante de Faraday, 96500 C/mol

ϕ_1 = potencial interno de la fase 1

De la condición de equilibrio

$$\bar{\mu}_{M(M)} = \bar{\mu}_{M^{z+}(S)}$$

Expresando los términos de potencial químico en función de actividades:

$$\mu_{M(1)} = \mu_{M(1)}^0 + RT \ln[a_{M(1)}]$$

Además, recordando que por convención, la actividad de un sólido es 1 y la actividad de los electrones en el metal es constante se tiene:

$$(\Delta\phi_S^M) = \frac{(\mu_{M^z(S)}^0 - \mu_{M(M)}^0 - \mu_{e^-(M)})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln[a_{M^z(S)}]$$

Finalmente agrupando términos de potencial químico estándar en un nuevo término llamado potencial de electrodo estándar $\Delta\phi^o$, se llega a la expresión de Nernst de potencial de electrodo metal/solución

$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^o + \frac{RT}{zF} \ln[a_{M^z(S)}]$$

que como se observa, indica como el electrodo es sensible a la *actividad* del ión del metal en la solución, M^{z+}

Para expresar el potencial de electrodo en función de la concentración del ión metálico, recurrimos a la expresión de Debye-Hückel:

$$a_{i(s)} = Y_{i(s)}[i_s]$$

Dónde $a_{i(s)}$ representa la actividad del ión metálico i en la disolución, $Y_{i(s)}$ representa la fuerza iónica de la disolución, y $[i_s]$ representa la concentración de la especie i en disolución. Es por esta razón que se fija la fuerza iónica $Y_{i(s)}$ constante al agregar una sal inerte, con lo que se llega a la expresión

$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln[M^z]_s$$

Como puede observarse, esta expresión indica una relación de potencial de electrodo con la concentración del metal en solución, es por ello que este tipo de electrodos son útiles en las llamadas *celdas de concentración*. (Baeza Reyes, 2010) En el caso de tratarse del protón, la ecuación anterior puede simplificarse a:

$$E = K - 0.059 pH = K - \beta(0.059)pH$$

(Baeza Reyez & García Mendoza, 2011)

Esta simplificación se debe que z y F , al ser constantes, se agrupan en la constante K y la relación $pH = -\log[H^+]$. En la segunda igualdad, el termino β se utiliza para expresar la eficiencia del electrodo de membrana de vidrio sensible a pH. Un valor de $\beta = 1$ representa un electrodo de membrana de vidrio sensible a pH ideal. (Díaz Arista, 2001)

Electrodos de referencia.

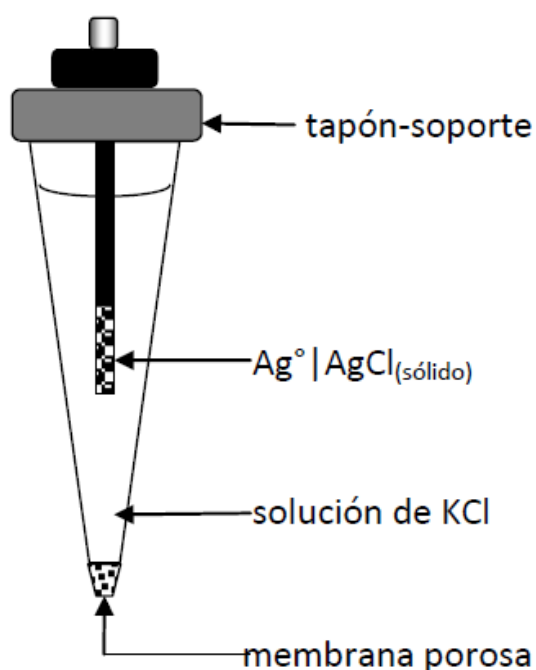
Un electrodo de referencia es aquel cuyo potencial electroquímico no cambia con respecto a la cantidad de corriente que circule a través de él. Se les conoce también como electrodo no polarizable o electrodo de potencial fijo. (Bard & Faulkner, 2001)

El electrodo de referencia por convención es el electrodo normal de hidrógeno, sin embargo, debido a su difícil manipulación, se utilizan otros electrodos de referencia de construcción y manejabilidad más sencilla, como los electrodos de referencia de calomelanos ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), el de Ag/AgCl , y el de Cu/CuSO_4 , por mencionar algunos. (Avila & Genescá, 1989)

Generalmente un electrodo de referencia se construye con una interfase de un par conjugado de un metal (M^0/M^{Z+}) con una sal a concentración constante, generalmente soluciones sobresaturadas. Esto se compartamentaliza junto con el puente salino, que es un gel, vidrio, madera, algodón, etcétera, que contiene una solución iónica inmovilizada que permite el contacto eléctrico de las dos disoluciones que componen al electrodo, sin que estas se mezclen. (Baeza Reyes, 2010)

Electrodo de Plata/cloruro de plata y su ecuación de potencial de electrodo de referencia

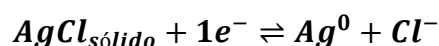
Este electrodo está formado por el par $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{\text{sólido}}$ y sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio KCl , como se muestra en la figura 12



El diagrama de celda para este electrodo es:



Cuya reacción de semicelda es:



Y una ecuación de potencial de electrodo de referencia:

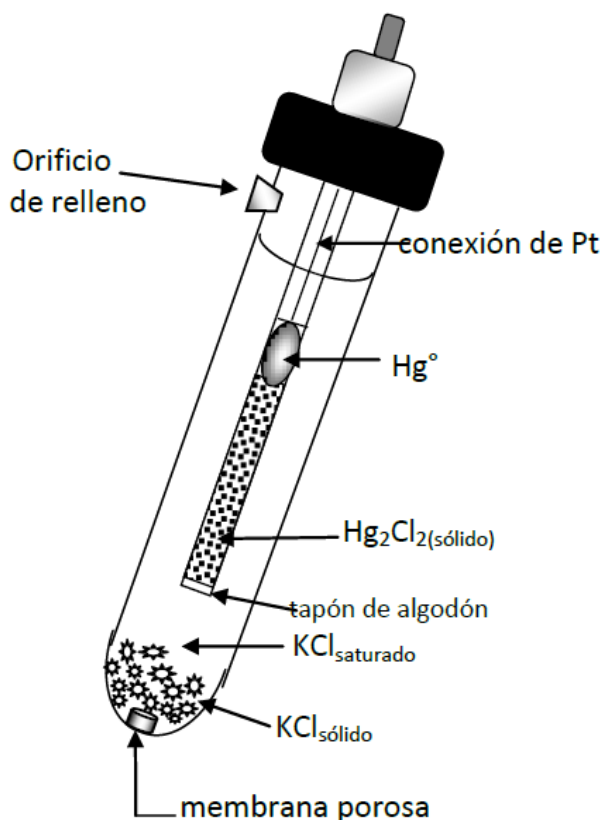
$$\Delta\phi_{\text{ref}} = \Delta\phi^0 - 0.06V \log(F_{\text{KCl}})$$

(Baeza Reyes, 2010)

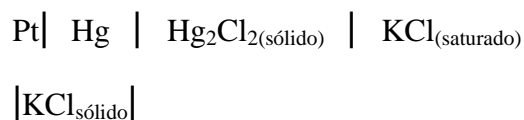
Figura 12. Electrodo de referencia Ag^0/AgCl

Electrodo de calomel saturado y su ecuación de potencial de electrodo de referencia

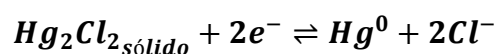
Este electrodo está constituido por el par $\text{Hg}^\circ/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sólido})$ en presencia de KCl saturado, mostrado en la figura 13



El diagrama de celda para este electrodo es:



Cuya reacción de semicelda es:



Y una ecuación de potencial de electrodo de referencia:

$$\Delta\phi_{ref} = \Delta\phi^\circ - 0.06V \log [\text{Cl}^-]_{sat.}$$

(Baeza Reyes, 2010)

Figura 13. Electrodo de referencia de calomel saturado

La *no polarizabilidad* de un electrodo se caracteriza electroquímicamente, por una región vertical en una curva corriente-potencial, al realizar un barrido de potencial utilizando un electrodo no polarizable ya establecido, y aquel que queremos evaluar. Como puede observarse en la figura 14.

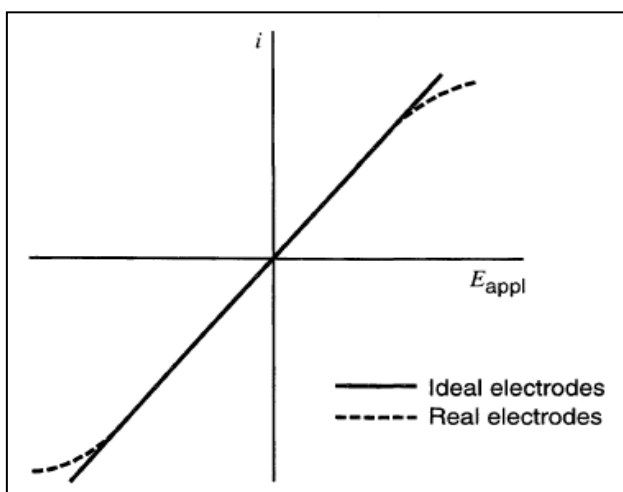


Figura 14. Se muestra el resultado gráfico de un barrido de potencial de dos electrodos no polarizables. (Bard & Faulkner, 2001)

A pesar de la fácil utilización de algunos de estos electrodos de referencia, no resultan prácticos para algunos trabajos debido a que no pueden ser miniaturizados, Además, en el caso del electrodo de calomelanos utiliza mercurio, elemento que se sugiere no utilizar, por su impacto negativo al medio ambiente. Es por ello que recientemente se busca desarrollar **electrodos de referencia en estado sólido**, con las ventajas mencionadas antes.

Potenciometría

La Potenciometría es una técnica electroquímica en la cual se utilizan al menos dos electrodos, uno de referencia y otro de trabajo, sumergidos ambos en un electrolito. En el exterior debe haber un contacto eléctrico hacia un potenciómetro, que registrará la diferencia de potencial. En la figura 15 se muestra un ejemplo del equipo básico utilizado para una medición potenciométrica.

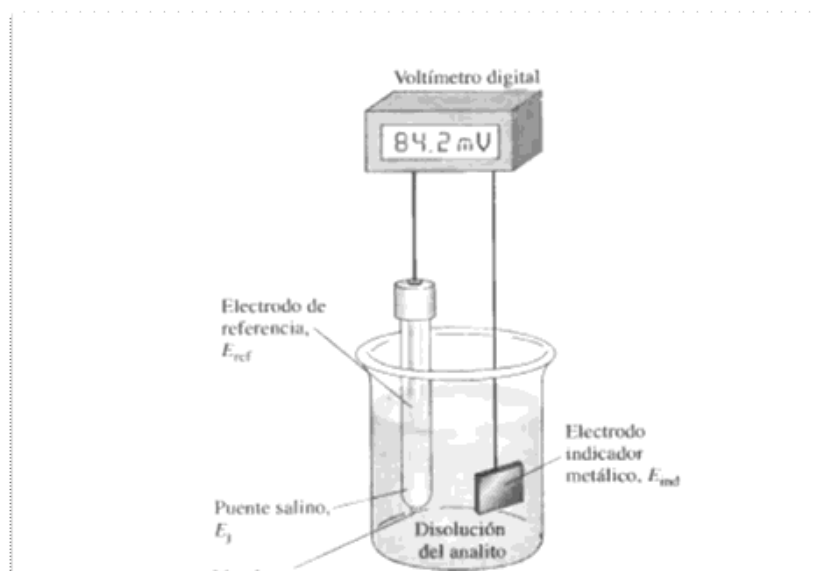


Figura 15. Ejemplificación de un equipo de potenciometría.

Una celda completa para realizar una medición potenciométrica podría ser la siguiente: Un electrodo de calomelanos y un electrodo de plata sumergido en una solución, a la cual se le determinará la concentración de Ag^+ . El diagrama de celda sería:



En el cálculo de potencial de celda, por convenio se establece al electrodo de referencia como ánodo, mientras que el electrodo indicador o de trabajo como cátodo, se define a este potencial de celda como: (Baeza Reyez & García Mendoza, 2011)

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{trabajo}} - E_{\text{referencia}} + E_{\text{unión líquida}}$$

Donde el $E_{\text{unión líquida}}$ o potencial de *unión líquida* es un aporte que no ha sido detallado en esta tesis, pero que se elimina al utilizar una membrana separadora, la cual incluyen los electrodos de referencia, por lo que la expresión se vuelve

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{trabajo}} - E_{\text{referencia}}$$

Recordando la expresión de potencial de electrodo indicador tenemos que:

$$E_{celda} = E^0 + \frac{0.059 V}{n} \log[M_z] - E_{referencia}$$

Finalmente del electrodo de referencia, se tiene como condición que su potencial sea constante, por lo que ambos potenciales constantes (potencial estándar del par conjugado y el potencial del electrodo de referencia) pueden unificarse en un mismo valor constante. Entonces, la ecuación resultante para esta celda será:

$$E_{celda} = K + \frac{0.059 V}{n} \log[Ag^+]$$

Medición de pH

La medición del pH es una extensión de la potenciometría hacia un tipo específico de ión, el protón. Esta medición se hace comúnmente con electrodos de vidrio o plástico, con una parte de vidrio poroso que es sensible a la actividad de los iones H^+ . Su composición es de 22% Na_2O , 6% de CaO y 72% de SiO_2 . A través de este vidrio sensible a H^+ se establece un potencial, que puede ser medido. Comúnmente se encuentran acoplados el electrodo de vidrio junto con el de referencia, lo que facilita las mediciones. (Díaz Arista, 2001)

A pesar del gran desarrollo tecnológico que se tiene en torno a estos electrodos de vidrio, se presentan algunas desventajas, principalmente:

1. Valores de pH inferiores a 0.5 son superiores a los esperados
2. Error alcalino, error en el que los metales alcalinos de la disolución interfieren en la disolución
3. Deshidratación del electrodo cuando se mantiene fuera del agua
4. Desviaciones del valor esperado según la fuerza iónica de la disolución.
5. Altos costos y gran dificultad de miniaturización.

Como solución, los investigadores han propuesto alternativas como el electrodo de Iridio/óxido de iridio, película de óxido de platino sobre una superficie de platino, microelectrodos de antimonio-óxido de antimonio, entre otros. En este laboratorio se ha utilizado satisfactoriamente la PANI como sensor a pH (Díaz Arista, 2001)

Desarrollo experimental.

Reactivos

- Anilina 99.5 % Sigma Aldrich
- Ácido sulfúrico concentrado J.T. Baker
- NaOH, perlas J.T. Baker 3104-04
- Biftalato de potasio Baker Analyzed 99.95% 2958
- Sulfato de anilina sin marca
- Sulfato de anilina Matheson Coleman 3041456
- Nanotubos de carbono de multipared. Diámetro 110 a 170 nm, Longitud 5-9 micrómetros. 90%. Sigma Aldrich
- Nafion® en suspensión al 10 %
- Nitrato de plata J.T. Baker 3425-01
- Nitrato de potasio Merk Analysis
- Cloruro de potasio Productos químicos Monterrey
- Tiras de cobre de restos de cable

Materiales

- Electrodo glassy carbon sin marca
- Barras de grafito marca Staedtler
- Circuito impreso extraído de un DVD en desuso
- Placas de electrodos impresos (Screen-printed electrodes) marca Drop Sens modelo 110.
- Pincel ANC. Nail Art. Japan

Equipos

- Balanza Analítica Ohaus modelo AR 2140
- Sonificador Elma modelo Transonic 310
- Potenciostato Princeton Applied Research, modelo 366 A Bi-potenciostato
- Osciloscopio Siglent modelo SDS 1102 D, Digital Storage Oscilloscope.
- Potenciómetro Ultraion modelo jHV 002
- Potenciómetro para electrodo combinado de vidrio OAKTON modelo pH 510 series

Síntesis de sulfato de anilina

A continuación se ilustra la reacción que se llevó a cabo para la síntesis de sulfato de anilina (figura 16)

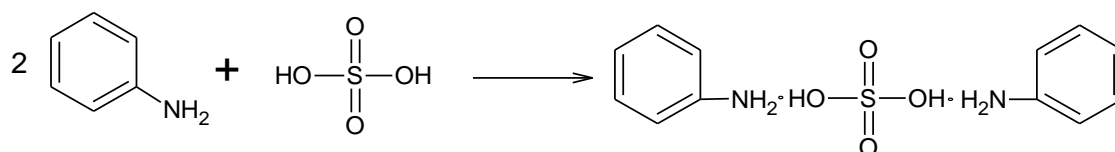


Figura 16. Reacción de síntesis de sulfato de anilina a partir de anilina y ácido sulfúrico

Se añadió 10 ml de H_2SO_4 a un vaso de precipitados con 40 ml de anilina. Se dio una reacción altamente exotérmica por lo que esta se realizó en baño de hielo. Se obtuvieron cristales de sulfato de anilina que fueron recristalizados con la mezcla de disolventes metanol-agua en una relación 1:1. Finalmente el producto obtenido se secó en desecador y bajo flujo de aire caliente

Valoración de NaOH

La disolución de NaOH (ya preparada) fue valorada previamente con biftalato de potasio, al pesar aproximadamente 200 mg de biftalato de potasio y diluirlo en agua, posteriormente con una bureta se hicieron adiciones consecutivas de 1 ml de NaOH, registrándose el pH tras cada adición.

Valoración del sulfato de anilina.

Una vez realizada la síntesis del sulfato de anilina, fue valorado junto con otras dos muestras de sulfato de anilina grado reactivo analítico, para realizar una comparación y demostrar la alta pureza del sulfato de anilina sintetizado. La valoración fue realizada con la disolución de NaOH valorada en el punto anterior.

Preparación de la disolución de sulfato de anilina 0.1 M en ácido sulfúrico 1M

Preparación de ácido sulfúrico 1M

Se preparó 1 L de ácido sulfúrico 1M al agregar poco a poco 56 ml de ácido sulfúrico concentrado a un matraz volumétrico con agua destilada, y posteriormente fue llevado al aforo con agua destilada hasta 1 L.

Preparación de sulfato de anilina 0.1 M en ácido sulfúrico 1 M

Se pesaron aproximadamente 790 mg de sulfato de anilina y se llevó al aforo hasta 25 ml con ácido sulfúrico 1 M. Esta operación se realizó en diversas ocasiones, con la finalidad de renovar continuamente la disolución de sulfato de anilina utilizada.

Las cantidades exactas pesadas fueron:

- 792 mg
- 785 mg
- 793 mg y
- 795 mg

Siempre llevándose al aforo con 25 ml de ácido sulfúrico 1 M.

Desarrollo del sensor a pH de estado sólido con base en PANI.

Se sintetizó polianilina a partir de sulfato de anilina en ácido sulfúrico 1M sobre tres diferentes superficies, lo que permitió evaluar la que tuviera una buena respuesta electroquímica a la síntesis y adherencia al electrodo de trabajo (glassy carbon). Las superficies evaluadas fueron la barra de grafito pulida, barra de grafito con capa de Nafion® y barra de grafito con Nafion® y nanotubos de carbono. Las pruebas se realizaron por triplicado

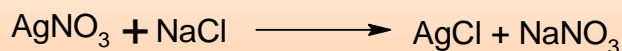
Construcción del electrodo de estado sólido de referencia:

Síntesis de plata y cloruro de plata

El sistema electroquímico utilizado fue Ag^0/AgCl . Para lo cual se sintetizaron plata y cloruro de plata según las reacciones y cantidades mostradas a continuación:



6 ml AgNO_3 0.908 M + barras de cobre en exceso



4 ml AgNO_3 0.908M + KCl en exceso.

Preparación de mezcla de sólidos para la tinta de referencia.

La plata, cloruro de plata y nanotubos de carbono, fueron pulverizados en tubos de ensaye y con un agitador de vidrio (figura 17) ya que usando mortero se observaron perdidas grandes de materiales.

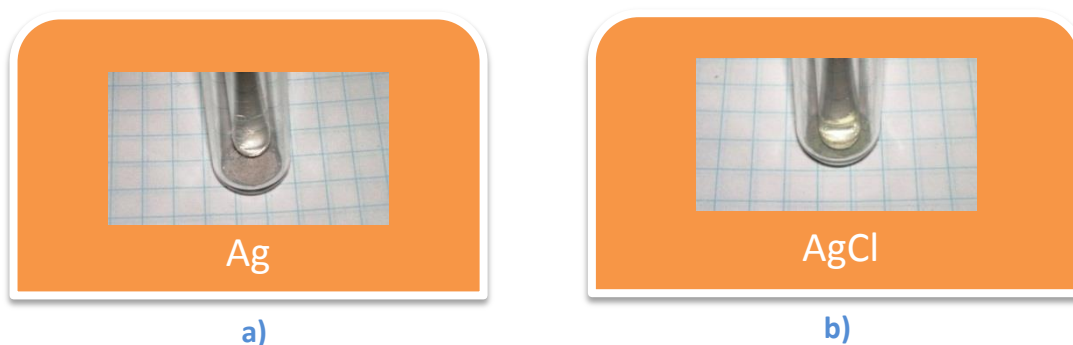


Figura 17. Pulverización de a) plata b) cloruro de plata

Ya pulverizados se pesaron en viales cantidades exactas de los tres componentes, variando las cantidades tras cada prueba hasta llegar a la tinta que más satisficiera los resultados deseados.

Preparación de las tintas de referencia

De las mezclas de sólidos preparadas en el punto anterior, se tomaron pequeñas porciones pesadas con exactitud y fueron llevadas a tubos eppendorf, donde se mezclaron con volúmenes definidos de Nafion®. Ya mezclados, los tubos se sonicaron hasta obtener una suspensión homogénea.

Aplicación de las tintas.

Las tintas así preparadas se aplicaron sobre el sustrato, el cual fue pulido antes de cada ensayo. Posteriormente se realizaron los barridos voltamperometricos, en búsqueda del comportamiento típico de una referencia electroquímica. (figura 13)

En este punto cabe resaltar que los sustratos evaluados fueron cobre y glassy carbon. Se propuso el cobre al ser el material conductor en las placas de circuitos impresos utilizados en todos los dispositivos electrónicos, que por sus características y diseños podría ser utilizado no solamente para ser el sustrato de la referencia electroquímica, sino también como del sensor de pH. El circuito impreso utilizado se muestra en la figura 18.



Figura 18. Pedazo de circuito impreso que se usó como soporte de la tinta de referencia y soporte de Nafion® + NTC's + PANI

Miniaturización usando placas de electrodos impresos (SPE).

Llevando esta idea de incorporar la referencia electroquímica y el sensor de pH en una misma placa, se modificó la superficie del electrodo de trabajo de las placas comerciales de electrodos impresos (SPE por sus siglas en inglés), transformándolo en un sensor de pH. Este procedimiento y las operaciones manuales necesarias para realizar las pruebas se muestran en la figura 19.

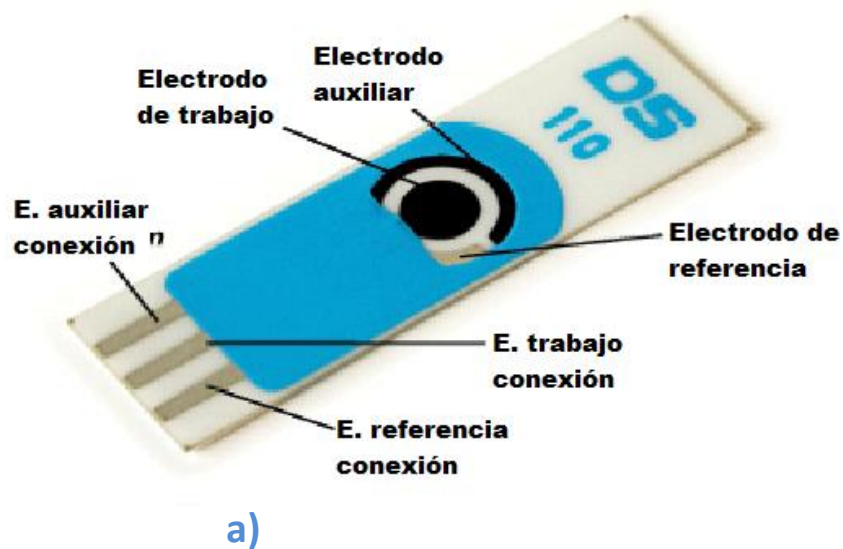


Figura 19. a) Imagen de un SPE y b) SPE con electrodo de trabajo modificado con Nafion®, NTC y PANI, así como cables soldados en el contacto eléctrico.

Trazado de las curvas de $E = f(\text{pH})$.

Con los electrodos elegidos en las pruebas anteriores se trazaron curvas de $E = f(\text{pH})$, realizando las valoraciones de disoluciones ácidas con la disolución de NaOH 0.14 M. Durante la valoración se registrarán el volumen de NaOH agregado, el pH de la disolución y el potencial establecido entre los electrodos en estudio: electrodo de referencia y sensor de pH.

La prueba se realizó a los electrodos de grafito modificados (figura 20), así como a los SPE's modificados. (Figura 21)



Figura 20. Montaje utilizado en el trazado de las curvas $E = f(\text{pH})$ con los SPE.

NOTA: falta el electrodo de membrana de vidrio.



Figura 21. Montaje utilizado en el trazado de las curvas $E = f(\text{pH})$ con los SPE.

NOTA: falta el electrodo de membrana de vidrio.

Resultados

Resultados de síntesis y valoración del sulfato de anilina.

A continuación se muestra la tabla (tabla 4) en la que se comparan las diferentes muestras analizadas y los resultados correspondientes, expresados en forma de cociente $M_{teórica}/M_{pesada}$ donde $M_{teórica}$ representa la masa que debería tener el sulfato de anilina pesado según la valoración realizada y M_{pesada} se refiere a la masa de sulfato de anilina pesada.

Muestra	$M_{teórica}/M_{pesada}$
Analítico 1	1.12
Analítico Matheson Coleman	1.07
Sintetizado	1.14

Tabla 4. Tabla de comparación de las valoraciones hechas entre el sulfato de anilina sintetizado y los existentes en el laboratorio.

La comparación de estos resultados indica que el sulfato de anilina que se sintetizó en el laboratorio tiene una pureza comparable con la de un reactivo analítico, de hecho, se observa que arroja un valor de pureza más grande que el de reactivo analítico, sin embargo, este hecho puede deberse a remanentes del ácido sulfúrico de la síntesis. Se presenta un ejemplo de la valoración en la figura 21.

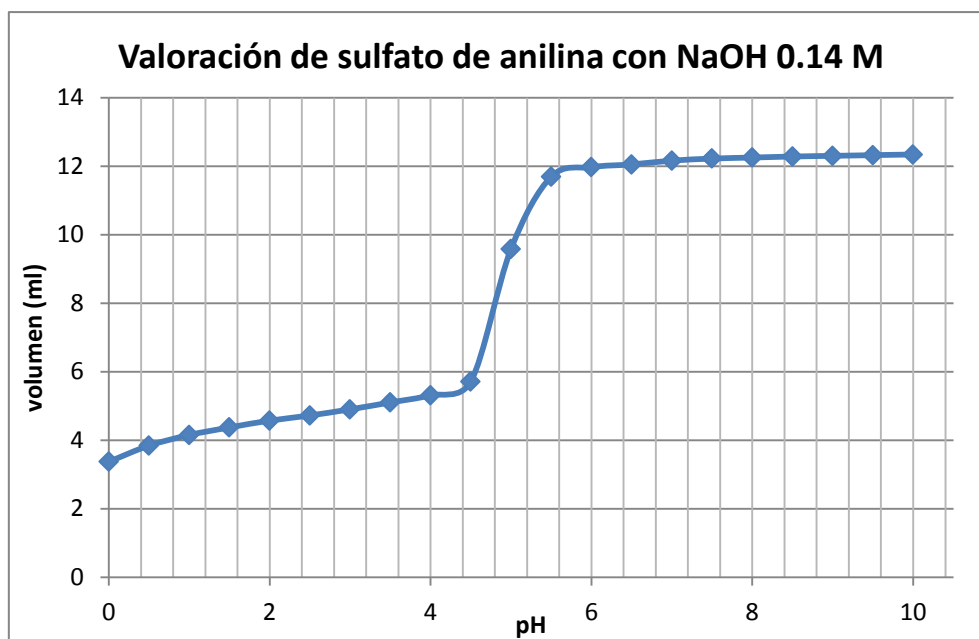


Figura 22. Valoración del sulfato de anilina sintetizado con NaOH 0.14 M

En el Anexo I se muestran las curvas de valoración de las otras dos muestras.

Resultados del desarrollo de sensor de pH.

De los ensayos realizados sobre los diferentes sustratos, sobre el aluminio no se observó ni visual ni electroquímicamente síntesis de polianilina, en el caso del cobre, si se observó síntesis, sin embargo no se llevó a cabo satisfactoriamente y si se presentó gran desprendimiento de la capa.

Al trabajar con el “glassy carbon”, los resultados mejoraron y se procedió a comparar las posibles superficies sobre las cuales sintetizar la polianilina. Se eligió que fuera la mezcla de Nafion® y Nanotubos de carbono ya que se observó una síntesis más uniforme y un mejor crecimiento del polímero en el voltamperograma. Otro punto a favor comparado con las otras superficies fue que al cabo de algunos ciclos, la intensidad de corriente comenzaba a descender, lo que indicó una posible pérdida de polímero, probablemente a una sobreoxidación debida a los altos potenciales a los que fue expuesta la polianilina. Un ejemplo de los voltamperogramas obtenidos bajo estas condiciones, es el mostrado en la figura 23

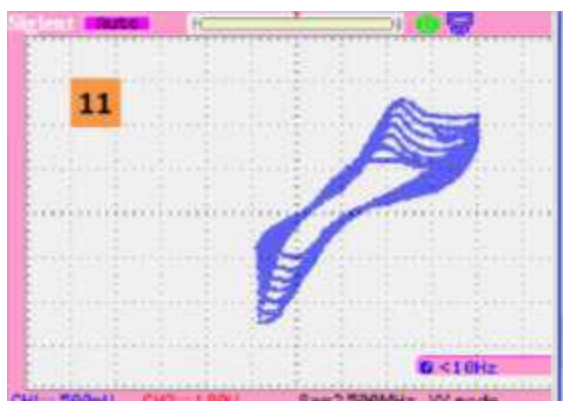


Figura 23. Voltamperograma de la síntesis de PANI sobre Nafion® y NTC, sustrato de grafito. $C_{\text{sulf. anilina}} = 0.1 \text{ M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$, barrido de potencial -500 a 1900 mV, velocidad de barrido = 100 mV/s

Este mismo procedimiento en la modificación para el electrodo sensible a pH fue realizado sobre los electrodos de trabajo de los SPE's.

Los resultados de las pruebas realizadas pueden observarse con mayor precisión en el anexo III.

Resultados de la síntesis de plata y cloruro de plata para el electrodo de referencia.

A continuación se muestra gráficamente como se llevaron a cabo las síntesis de la plata y el cloruro de plata (figuras 24 y 25).

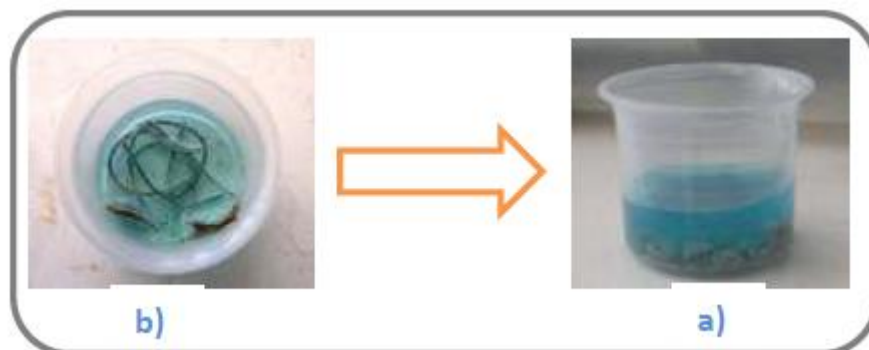


Figura 24. Proceso de formación de plata a partir de nitrato de plata y cobre metálico. a) Se observan tiras de cobre metálico en una disolución de nitrato de plata. b) Se observa la disolución que toma un color azul, color característico de



Figura 25. Proceso de precipitación de cloruro de plata al añadir gotas de una disolución de cloruro de potasio saturado en la disolución de nitrato de plata.

Los rendimientos de la síntesis se presentan en la siguiente tabla:

Producto	Masa teórica	Masa real	Rendimiento
Ag	588 mg	648.3 mg	110 %
AgCl	521 mg	528.1 mg	101 %

Tabla 5. Rendimientos de la síntesis de plata y cloruro de plata

El rendimiento fue mayor al 100%, debido probablemente a la falta de secado de los productos.

Resultados de la preparación de las tintas de referencia.

Se observaron dos comportamientos como de referencia electroquímica, una sobre sustrato de cobre y otra sobre sustrato de Glassy Carbon. Estos comportamientos se observan en las figuras 26 y 27.

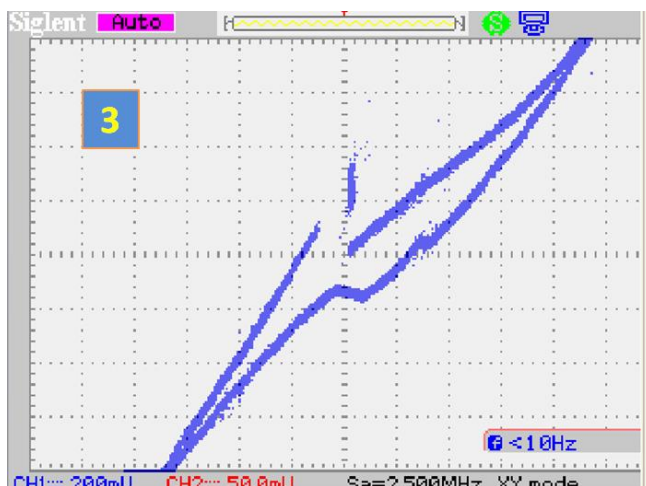


Figura 26. Voltamperograma de la barra de grafito modificada con la tinta de referencia de composición: 3.33% NTC, 37.30% de Ag y 59.38% de AgCl, porcentajes en peso, y mezclando 15.8 mg de esta mezcla y 200 μ L de Nafion[®] al 5%

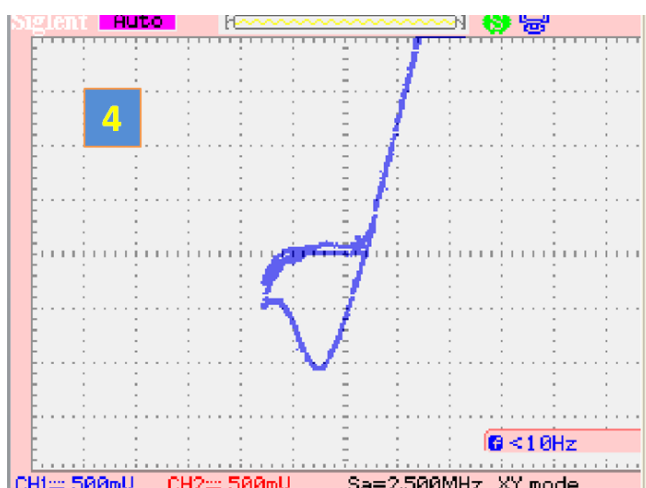


Figura 27. Voltamperograma del disco de cobre modificado con la tinta de referencia de composición: 5% NTC, 22.7% Ag, 72.3% AgCl, porcentaje en peso y mezclando 14.5 mg de mezcla y 200 μ L de Nafion[®] al 10%

Sin embargo, en el caso del cobre, al ser parte de un circuito impreso, donde se utilizan espesores muy delgados, ocasionando que la pequeña capa se erosionara rápidamente.

Finalmente esto y el hecho de que la síntesis de polianilina no se llevara a cabo de la manera deseada, hizo que se desistiera del uso del circuito impreso. Se utilizó entonces la barra de grafito como sustrato. El electrodo se modificó entonces según el diagrama de celda siguiente.

Co |Nafion[®]s (52.12% m/m), NTCs (1.60% m/m), Ag⁰s (17.86% m/m), AgCl_s(28.43% m/m)|

Todas las pruebas llevadas a cabo en la elección de la tinta de referencia y sustrato adecuado se especifican con precisión en el anexo IV.

Resultados del trazado de las curvas $E = f(\text{pH})$ sobre electrodos de grafito y sobre SPE's

De las pruebas descritas en el último apartado, se muestran las gráficas obtenidas. Pruebas utilizando: tinta de referencia sobre electrodo de grafito y glassy carbon modificado con Nafion® + NTC

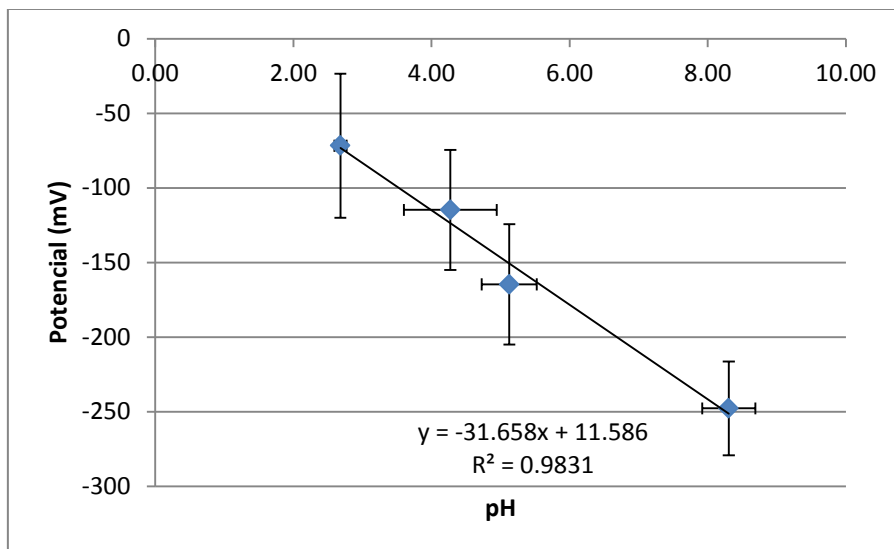


Figura 28. Gráfico de potencial – pH realizado con los electrodos de grafito modificados

De la ecuación $E(mV) = K(mV) - \beta(59.16 mV)(pH)$ se deduce que la eficiencia electromotriz de este electrodo sensible a pH, comparado con el electrodo ideal de membrana de vidrio es de 53.5%

De las pruebas realizadas con los SPE's se obtuvo la siguiente gráfica ponderada:

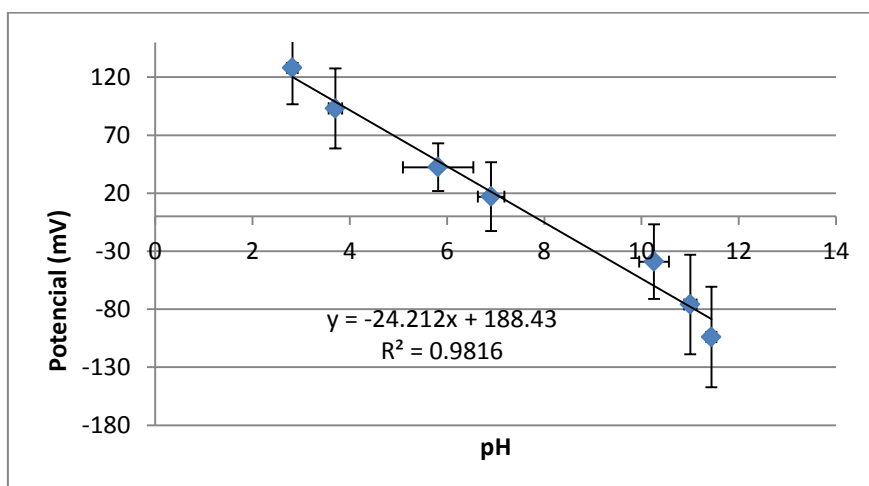


Figura 29. Gráfico de potencial – pH realizado con los SPE's

Con una eficiencia electromotriz de 40.92%, comparada con la eficiencia de un electrodo ideal de membrana de vidrio

Todas las pruebas, usando electrodos de grafito y SPE's pueden verse en el anexo V.

Conclusiones

Se prepararon dos electrodos de estado sólido, uno sensible a pH y otro de referencia.

El mejor sustrato utilizado para ambos electrodos fue la barra de grafito, en el caso del electrodo sensible a pH, el mejor soporte utilizado fue el constituido por Nafion® y NTC. En cuanto al electrodo de referencia, se obtuvo una buena respuesta electroquímica con la tinta cuya composición fue: NTC: 3.33% Ag: 37.29% AgCl: 59.38%, porcentajes en peso. Y de esta mezcla de componentes sólidos 15.8 mg y 200 μ L de Nafion® al 5%

Con los electrodos así preparados se trazaron curvas de potencial – pH y se determinó la eficiencia electromotriz del electrodo sensible a pH. Se obtuvo un valor de 53.5% significativamente bajo, debido probablemente a alguna interferencia del soporte utilizado. Cabe resaltar que los tiempos de estabilización del potencial eran grandes, lo cual no sucede al utilizar la PANI sintetizada de la misma forma, pero directamente sobre la barra de grafito.

Se modificó un “Screen-printed electrode”, para hacerlo también sensible a pH, utilizando la referencia de plata que tiene incluida. De igual forma, presentó una baja eficiencia electromotriz (40.92%).

Cabe resaltar que esta eficiencia electromotriz esta comparada con un electrodo ideal de vidrio, como continuación a este trabajo podría buscarse definir la eficiencia electromotriz máxima para un electrodo sensible a pH basado en este polímero conductor.

Si lo anterior queda definido, se tendría como expectativa se podría buscar una mezcla de materiales, que junto con la PANI, nos permitan obtener un electrodo sensible a pH con una capacidad de aglomeración y adhesión aceptable y una sensibilidad suficiente para usarse en determinaciones químicas.

Anexos:

Anexo I.

Valoraciones de BFK con NaOH

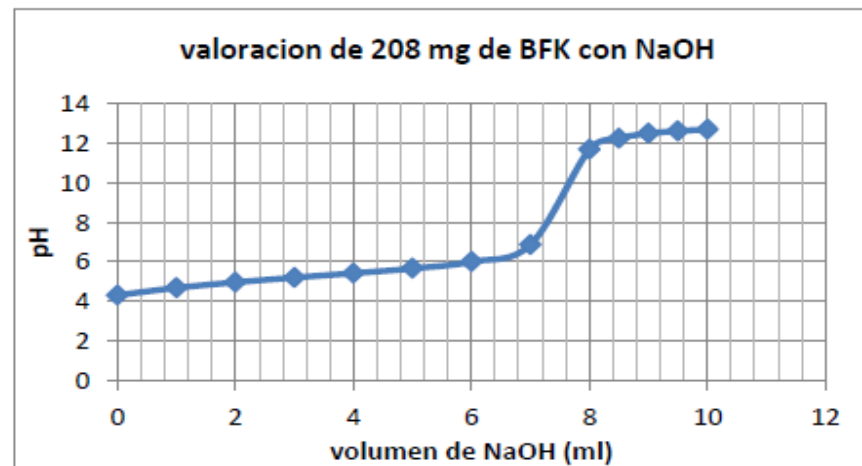
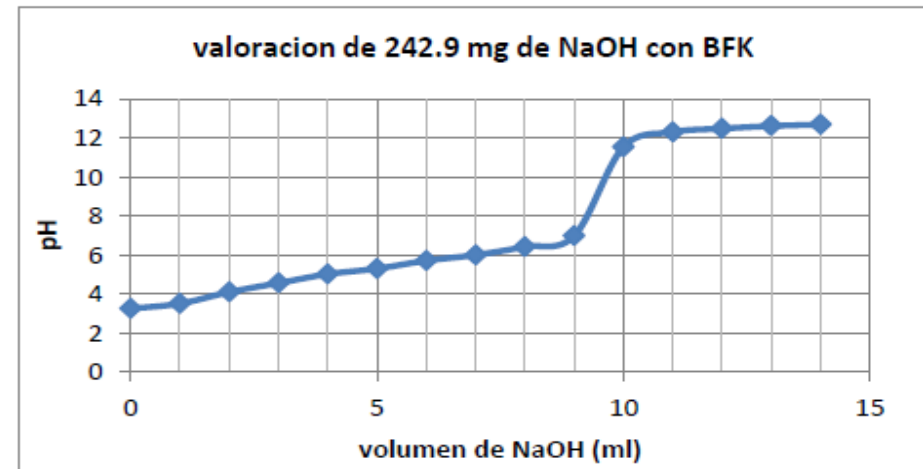
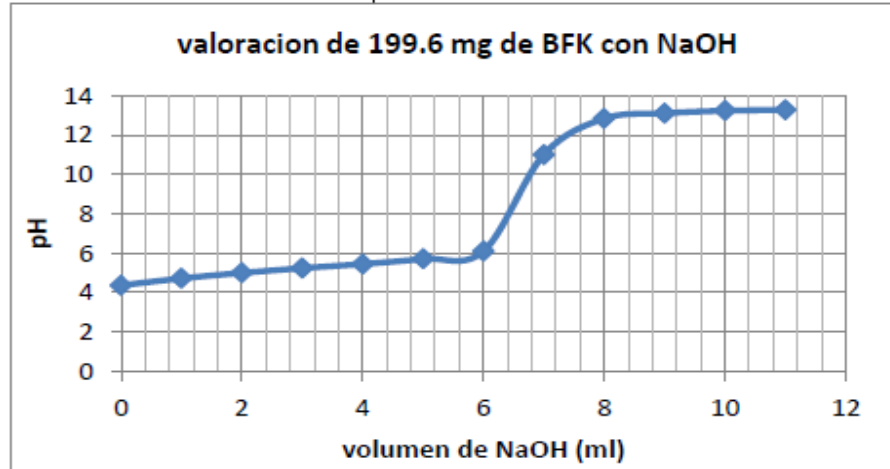


Figura 30. Valoraciones de biftalato de potasio (BFK) con la disolución de NaOH por normalizar.

Anexo II

Valoraciones de sulfato de anilina.

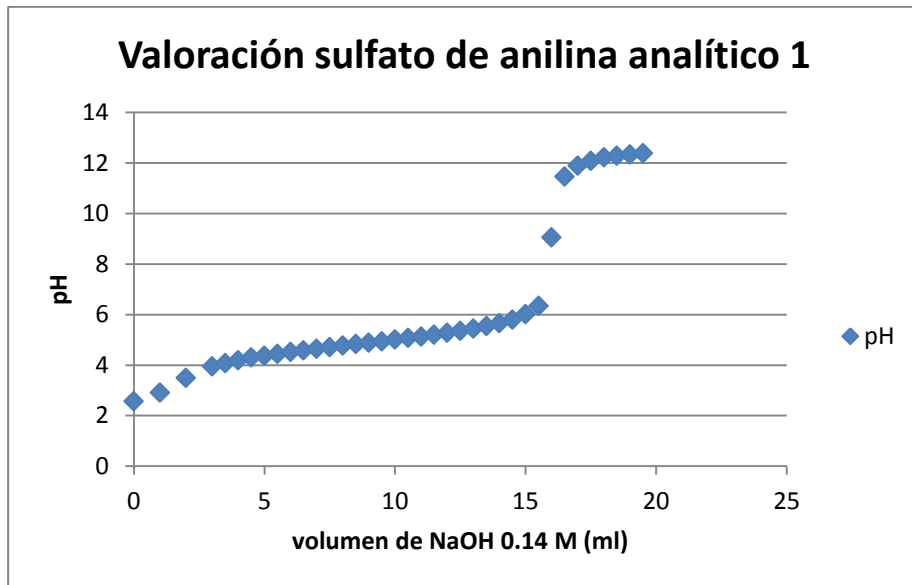


Figura 31. Valoración sulfato de anilina analítico guardado, con NaOH 0.14 M

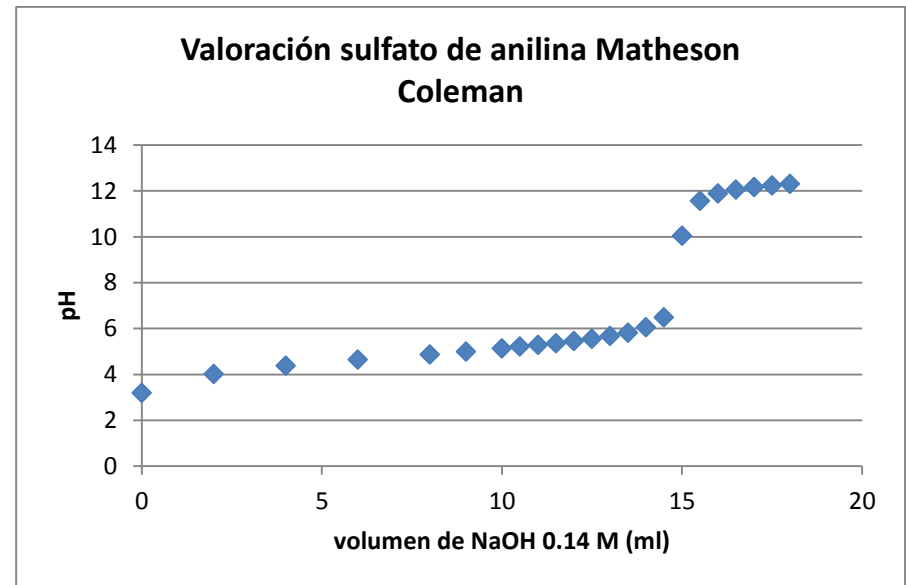
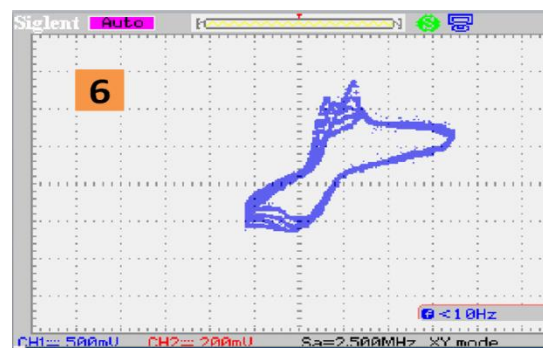
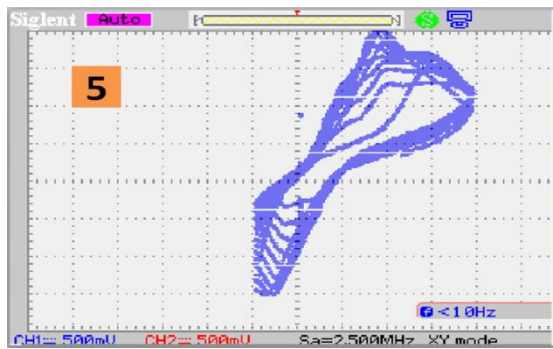
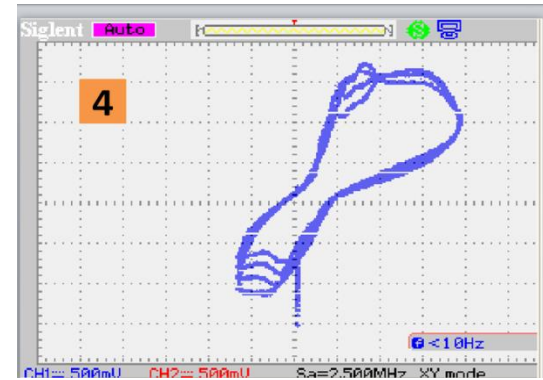
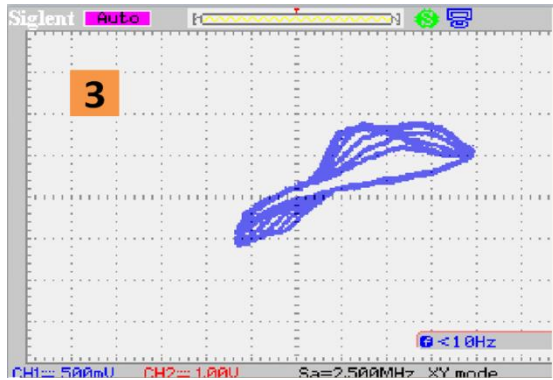
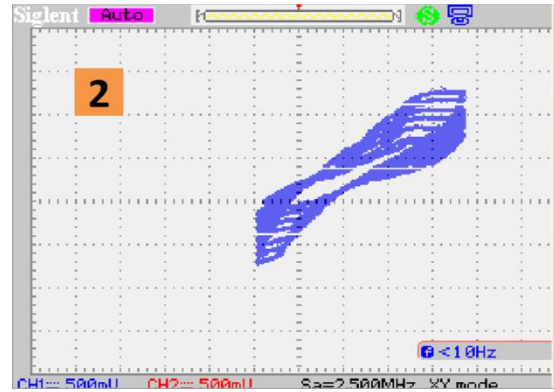
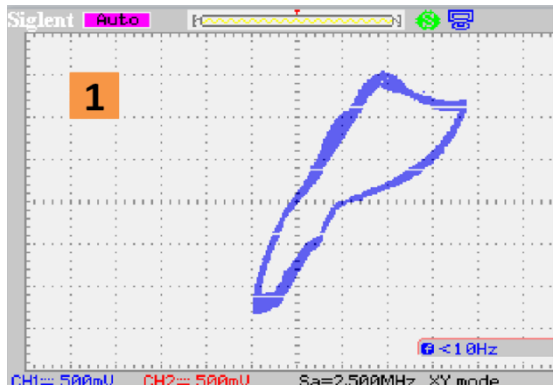


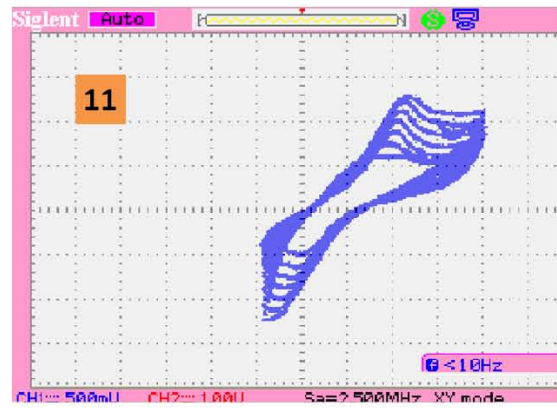
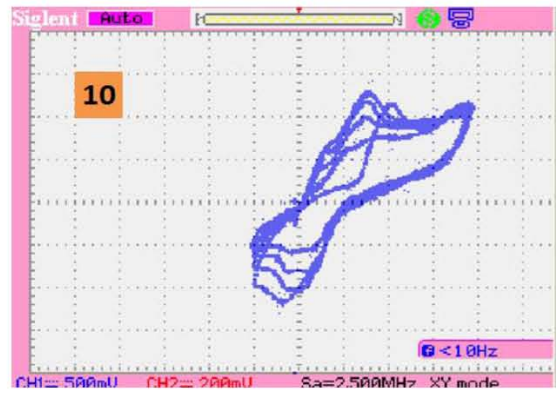
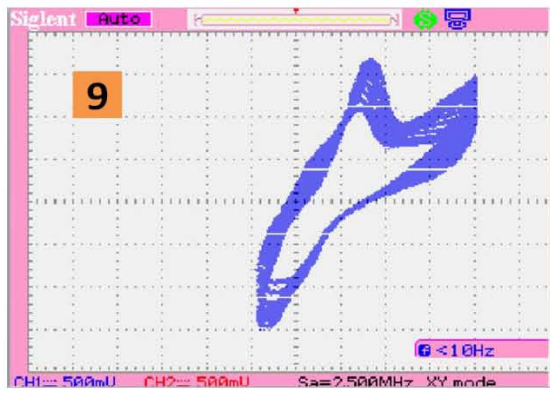
Figura 32. Valoración sulfato de anilina analítico Matheson Coleman, con NaOH 0.14 M

Anexo III.

Tabla e imágenes para la elección de soporte de la PANI

Sustrato	Soporte	Concentración de Sulfato de anilina	Intervalo de potencial	Velocidad de barrido	Electrodos	Imagen
Glassy carbon	Ninguno	0.0196 M	-500 a 1800 mV	100 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	1
Glassy carbon	Ninguno	0.0775 M	-500 a 1800 mV	100 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	2
			-700 a 1900 mV	100 mV/s		3
			-700 a 1900 mV	100 mV/s		4
			-500 a 1900 mV	100 mV/s		5
Glassy carbon	Nafion	0.0775 M	-600 a 1900 mV	100 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	6
			-500 a 1900 mV	100 mV/s		7
			-500 a 1900 mV	100 mV/s		8
Glassy carbon	Nafion + NTC	0.0775 M	-500 a 1900 mV	100 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	9
			-500 a 1900 mV	100 mV/s		10
			-500 a 1900 mV	100 mV/s		11

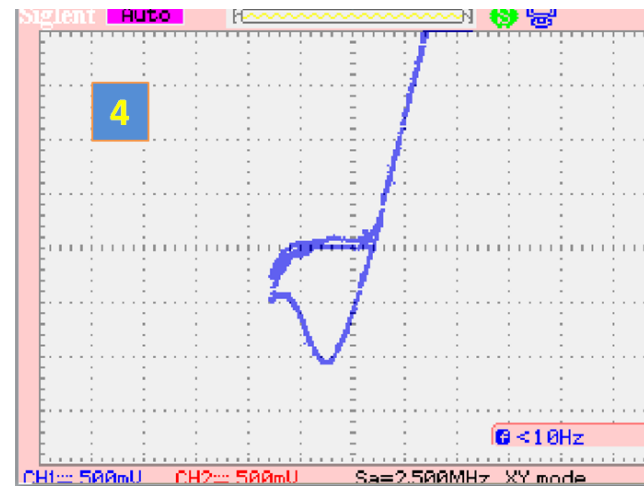
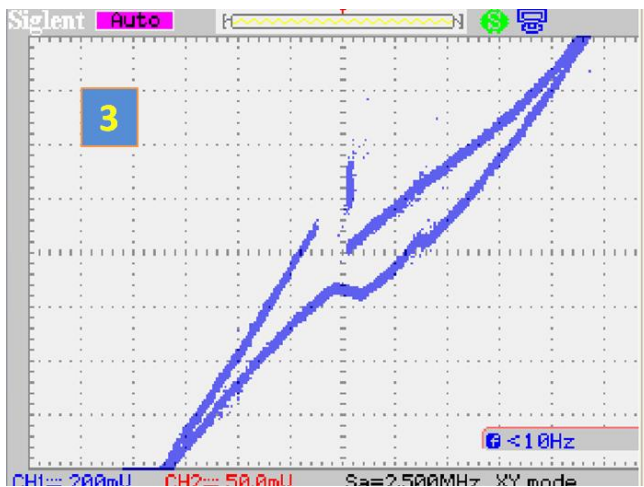
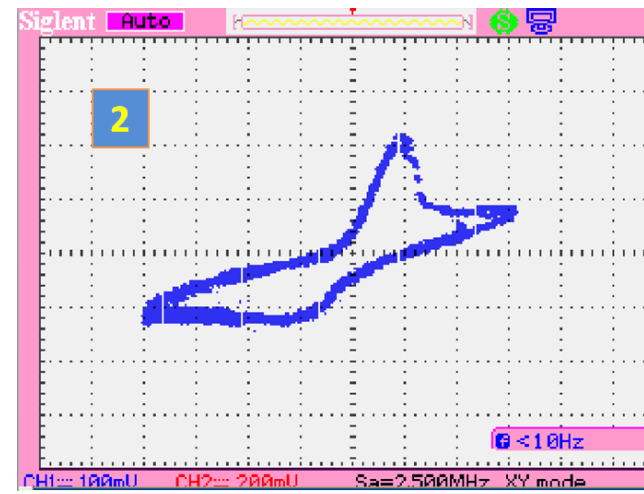
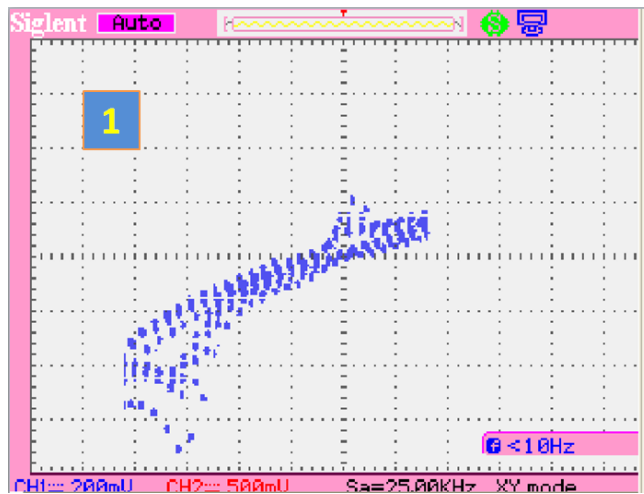




Anexo IV.

Tabla e imágenes para la selección de sustrato y composición de la tinta de referencia para el electrodo de referencia.

Sustrato	Soporte	Concentración (%) de NTC, Ag ⁰ y AgCl	Preparación de la tinta	Intervalo de potencial	de velocidad de barrido	Electrodos	Imagen
Glassy carbon	Nafion + NTC	NTC: 20.45 Ag: 32.39 AgCl: 47.17	Mezcla: 3.1 mg Nafion: 65 µL	-900 a 300 mV	30 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	1
Glassy carbon	Nafion + NTC	NTC: 5 Ag: 22.7 AgCl: 72.3	Mezcla: 5.3 mg Nafion: 30 µL	-600 a 100 mV	30 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	2
Glassy carbon	Nafion + NTC	NTC: 3.33 Ag: 37.294 AgCl: 59.38	Mezcla: 15.8 mg Nafion: 200 µL NAFION al 5 %	-1000 a 1000 mV	100 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	3
Cobre	Nafion + NTC	NTC: 5 Ag: 22.7 AgCl: 72.3	Mezcla: 14.5 mg Nafion: 200 µL	-900 a 1000 mV	100 mV/s	EA: barra de grafito ER: barra de tungsteno	4

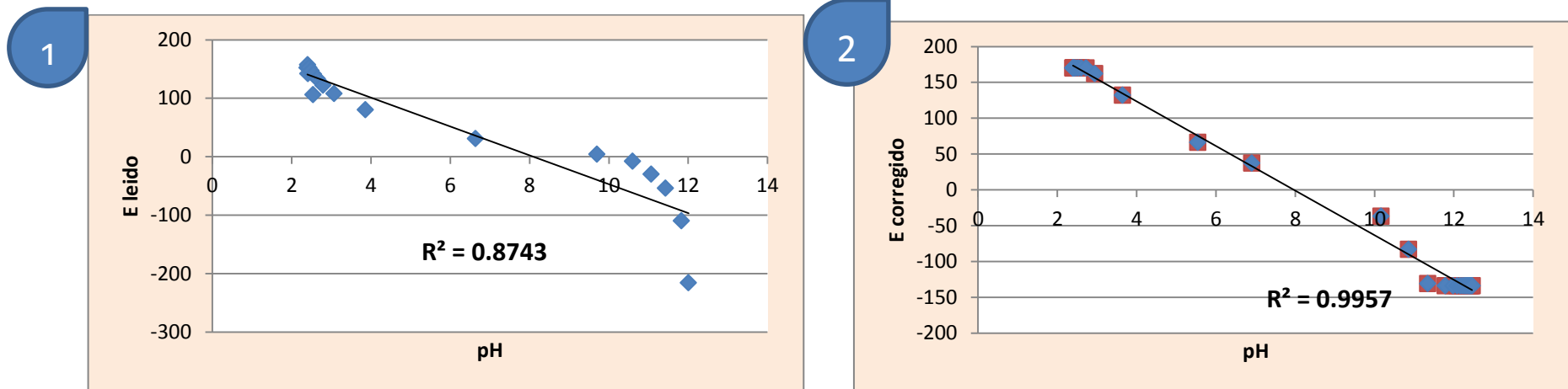


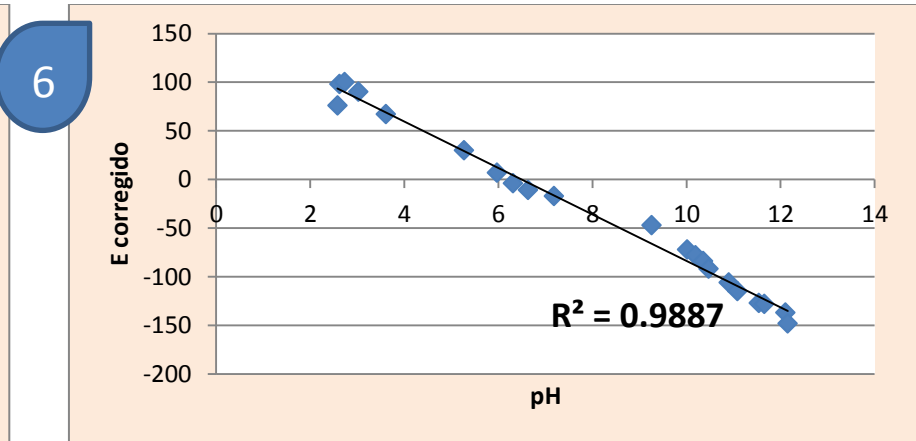
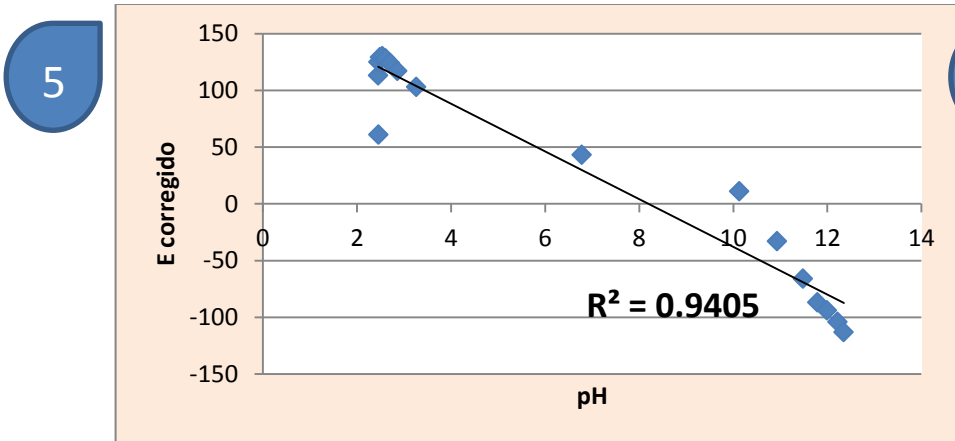
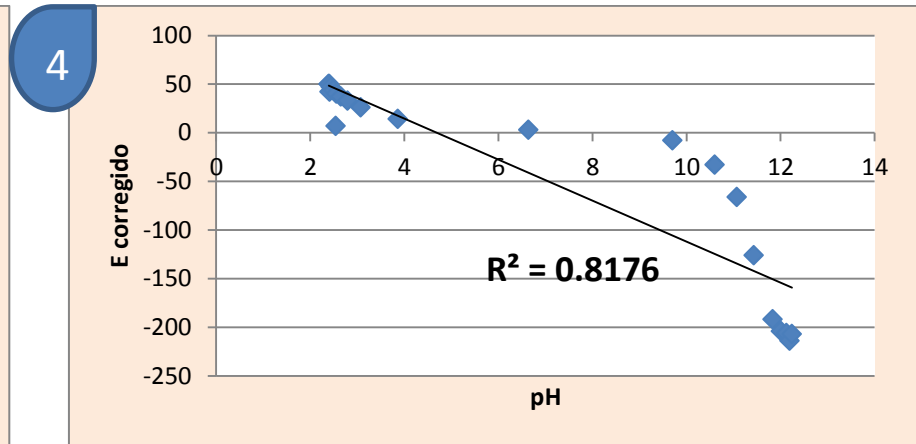
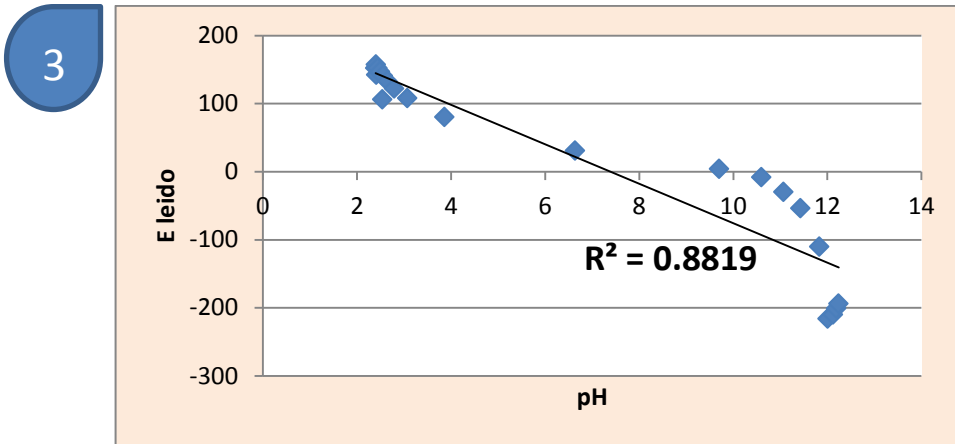
Conclusiones: Los voltamperogramas que presentan más el comportamiento deseado son el 3 y 4. Es decir, la tinta # 3 en sustrato de barra de grafito y la tinta # 2 sobre sustrato de cobre.

Anexo V.

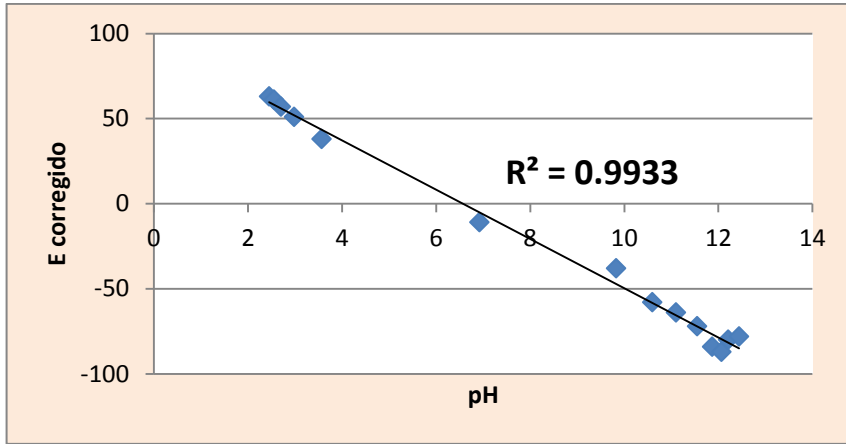
Resultados sobre SPE's

Resultados de las curvas de potencial – pH realizadas con los SPE's, realizando las valoraciones de disoluciones de ácido sulfúrico con una disolución de NaOH 0.14 M. Durante la valoración se registraron el volumen de NaOH agregado, el pH de la disolución y el potencial establecido entre los electrodos en estudio: electrodo de referencia y sensor de pH. Ilustrado en la figura 21

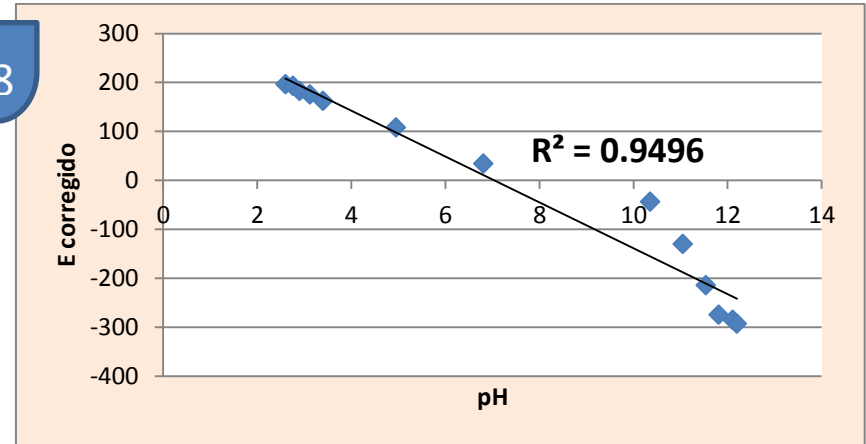




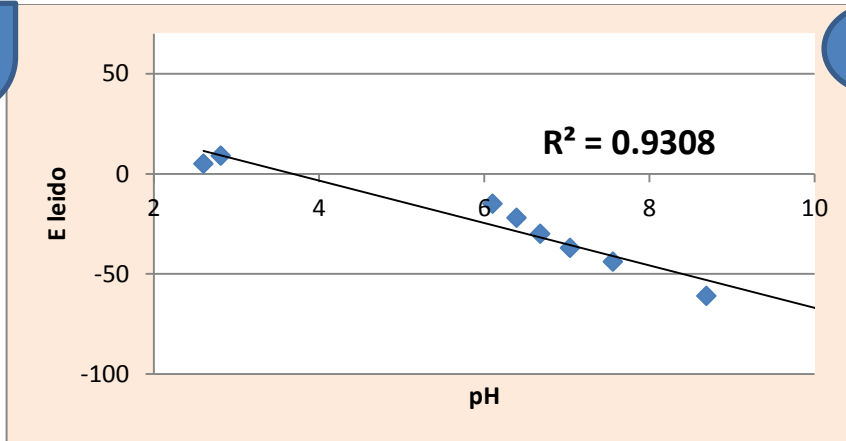
7



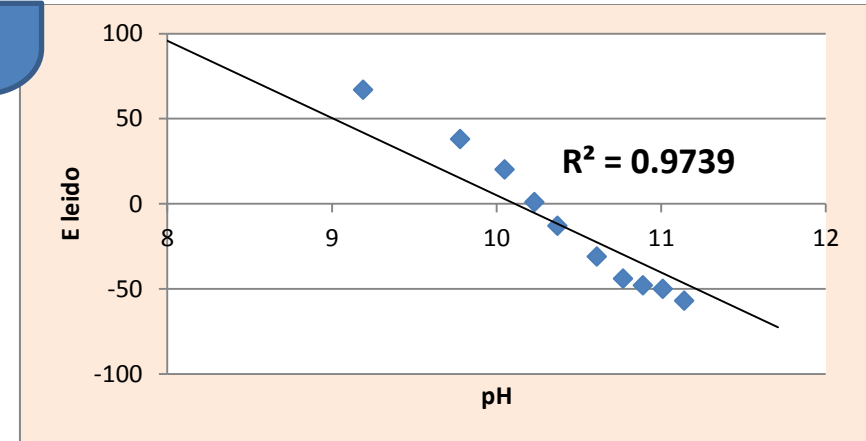
8



9

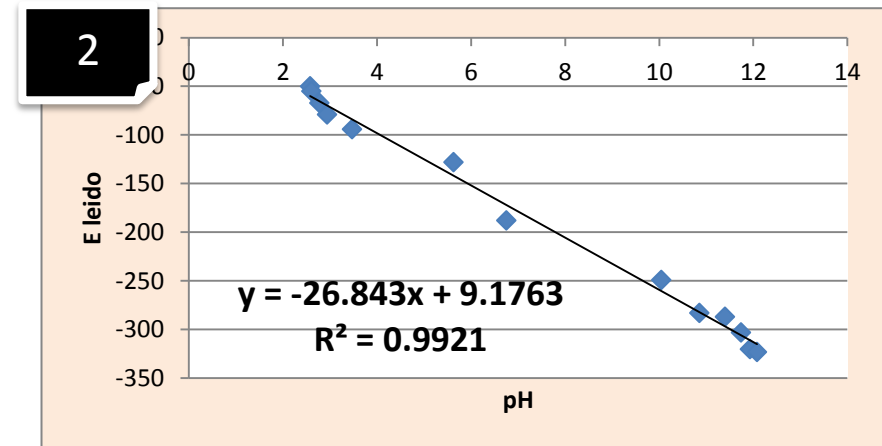
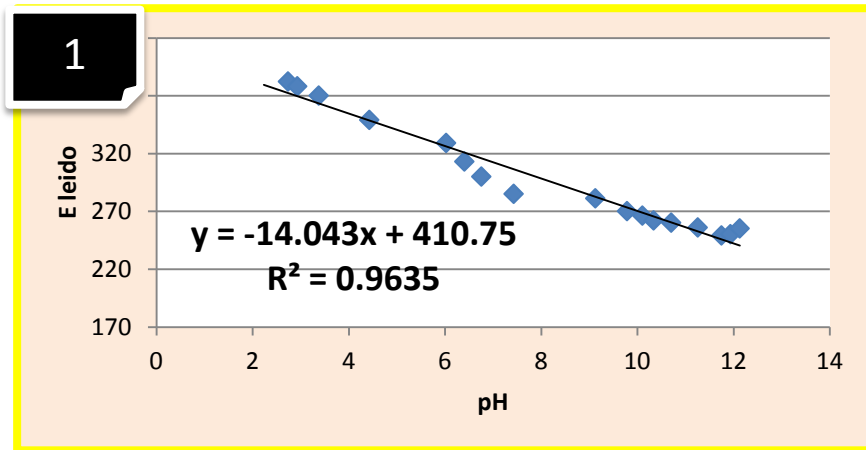


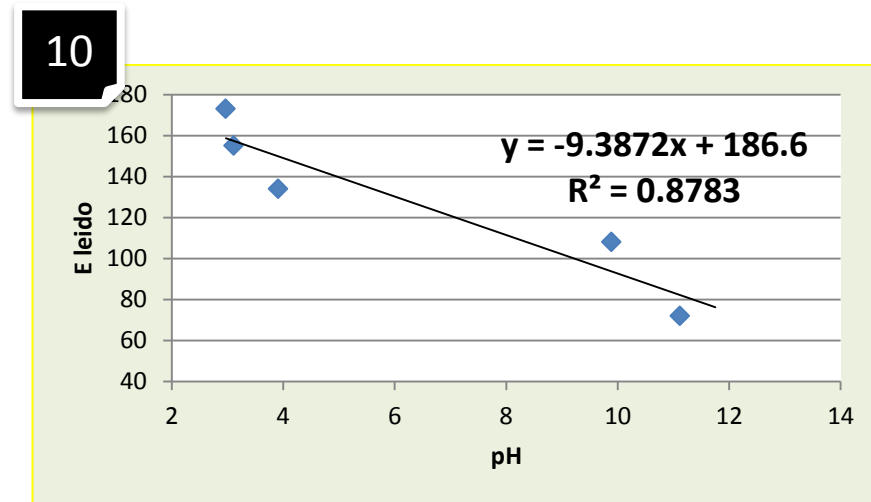
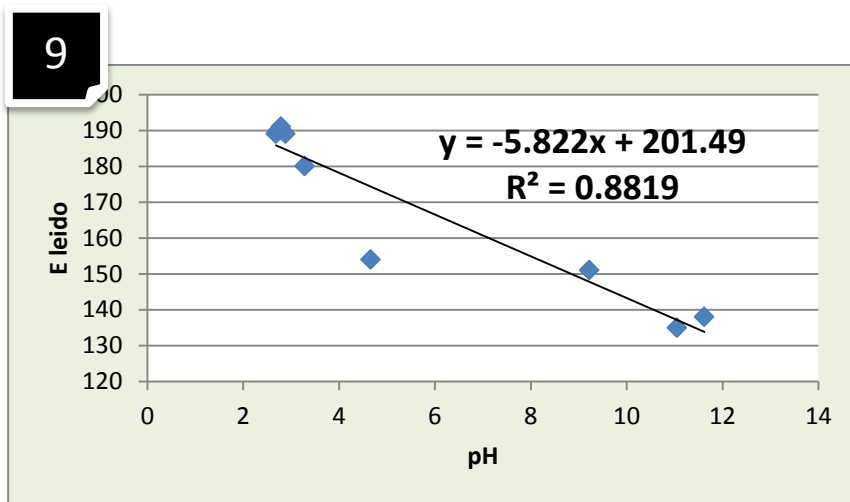
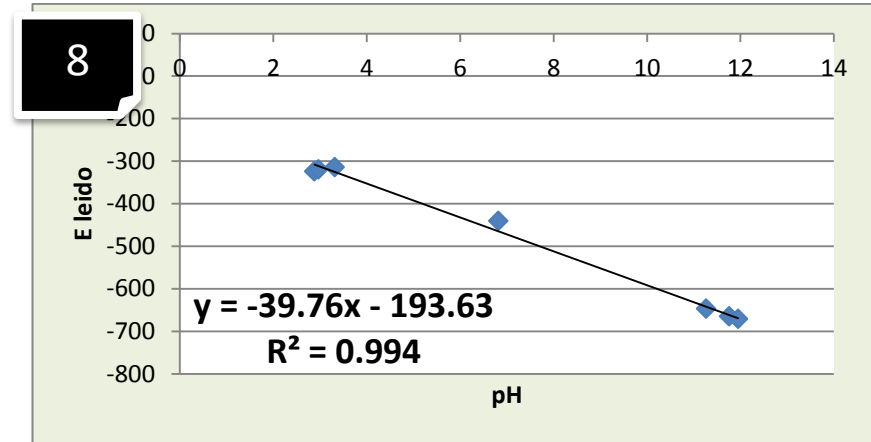
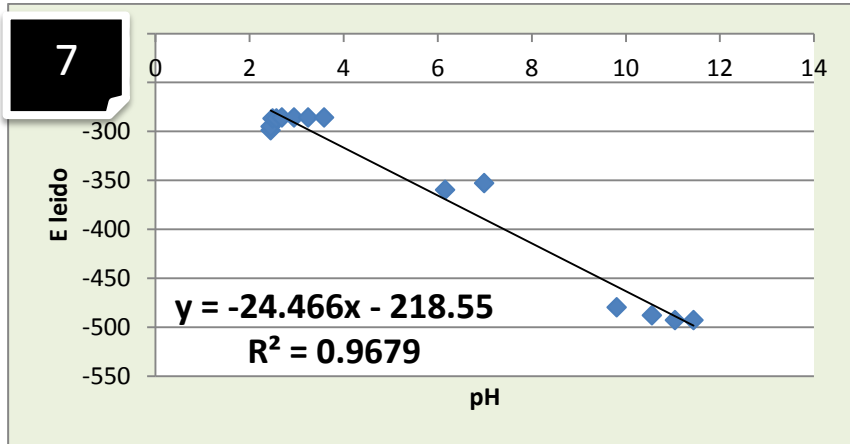
10

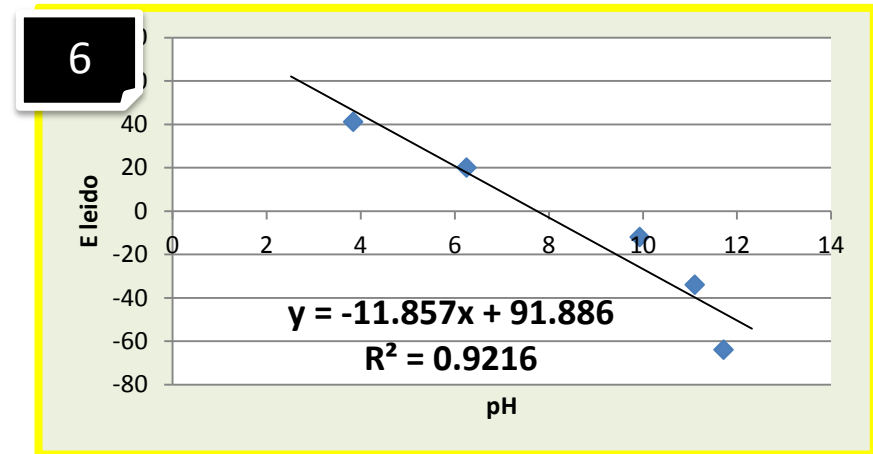
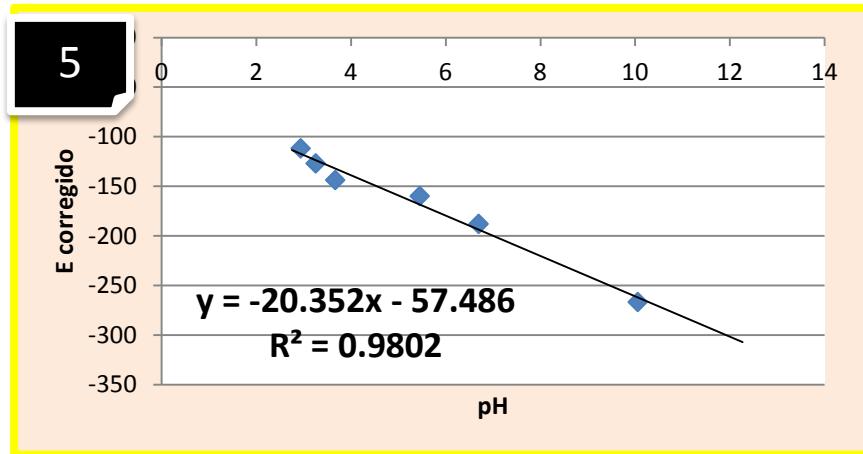
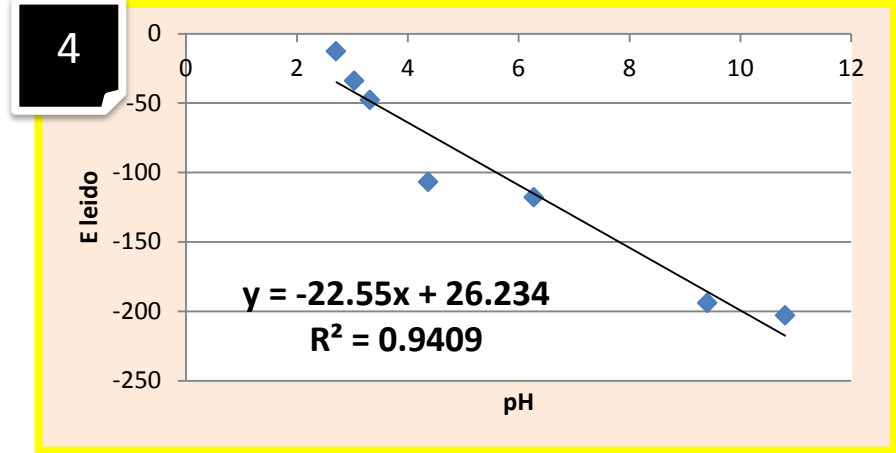
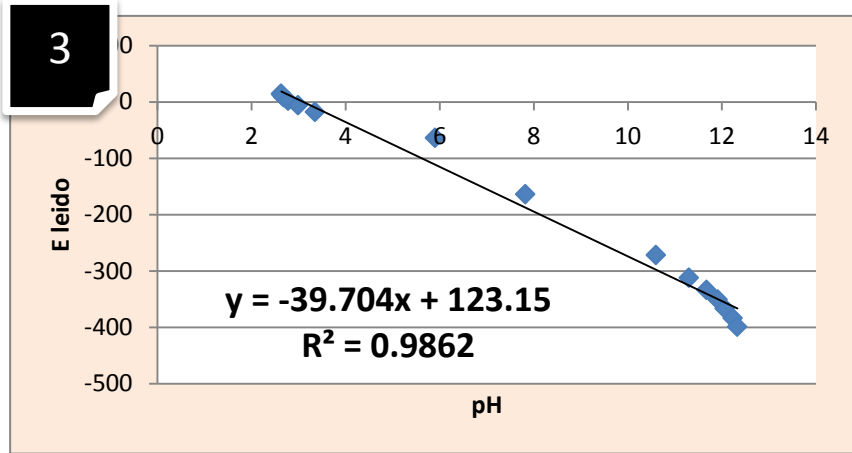


Resultados sobre los electrodos de grafito:

Mismo procedimiento de experimentación que en el apartado anterior, utilizando en este caso los electrodos de barra de grafito. (Ilustrado en la Imagen 20)







Bibliografía

- Allcock, H. R., Lampe, F. W., & Mark, J. E. (2003). *Contemporary Polymers Chemistry, third edition*. USA: Prentice Hall.
- Ansón Casaos, A. (2005). *Nanotubos de carbono: Estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Zaragoza, España: Instituto de Carboquímica, Universidad de Zaragoza.
- Avila, J., & Genescá, J. (1989). *Más allá de la herrumbre II: La lucha contra la corrosión*. México, D.F.: FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, S. A. DE C. V.
- Baeza Reyes, J. A. (2010). Potencial de electrodo. *Documento disponible en base de datos AMYD, de la Facultad de Química, UNAM*, http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOCUMENTO_APOYO_POTENCIAL_ELECTRODO_2010_II_20910.pdf.
- Baeza Reyes, J. A., & García Mendoza, A. d. (2011). Principios de Electroquímica Analítica. *Documento disponible en base de datos AMYD, de la Facultad de Química, UNAM*, http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOYO_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf.
- Bard, A. J., & Faulkner, R. L. (2001). *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Austin, Texas: JOHN WILEY & SONS, INC.
- Bavio, M. A. (2011). *Estudio de materiales de electrodo para la detección de contaminantes ambientales*. España, La Plata: División de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata .
- Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquímica. Segunda Edición*. Mexico: Pearson, Addison Wisley.
- Cosio-Castañeda, C., Tavizon, G., Baeza Reyes, A., De la Mora, P., & Escudero, R. (2007). Structure and magnetic properties of the weak. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, 19.
- Cosio-Castañeda, C., Tavizon, G., Reyes, A. B., Mora, P. D., & Escudero, R. (2007). Structure and magnetic properties of the weak $Sr_{2-x}La_xIrO_4$. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*.
- Díaz Arista, P. (2001). *Construcción de un microsensor a Actividad en Hidrógeno (no membranal) para determinar potenciométricamente el pH*. México, D.F: División de Electroquímica Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Drop-Sens®. (2013). *sitio web de Drop Sens®*. Recuperado el 2 de 10 de 2013, de sitio web de Drop Sens®: http://www.dropsens.com/screen_printed_electrodes_pag.html
- Grot, W. G. (2011). *Fluorinated Ionomers*. Waltham, Estados Unidos de America: Elsevier.

- Herráez, A. (2011). *Las asombrosas estructuras de carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos*. Alcalá: Dep. de Bioquímica y Biología molecular, Universidad de Alcalá.
- Labrador Moreno, R. H. (2009). *Diseño y caracterización de sensores químicos en estado sólido. Aplicación de modelos teóricos para el estudio de interferencias*. España, Valencia: División de Química Inorgánica, Universidad politécnica de Valencia.
- Porras-Gutierrez, A. G., Gutierrez-Granados, S., Griveau, S., Bedioui, F., & Altorre-Ordaz. (2009). Preparación y caracterización de electrodos modificados a base de nanotubos de carbono/ftalocianina de níquel para el desarrollo de un sensor electroquímico en la detección de óxido nítrico. *Instituto de Investigaciones Científicas, Universidad de Guanajuato, Laboratoire de Pharmacologie Chimique et Génétique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris*.
- Rivero Torre, O. J. (2013). *Sensores electroquímicos de ácido ascórbico basados en electrodos modificados con polianilinas autodopadas*. España, Alicante: Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.
- Sandoval Ventura, O. (2013). *Inmovilización de la enzima Glucosa-Oxidasa en nanotubos de carbono*. México, D.F: División de Química en Alimentos, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2008). *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition*. CRC press, Taylor & Francis.