

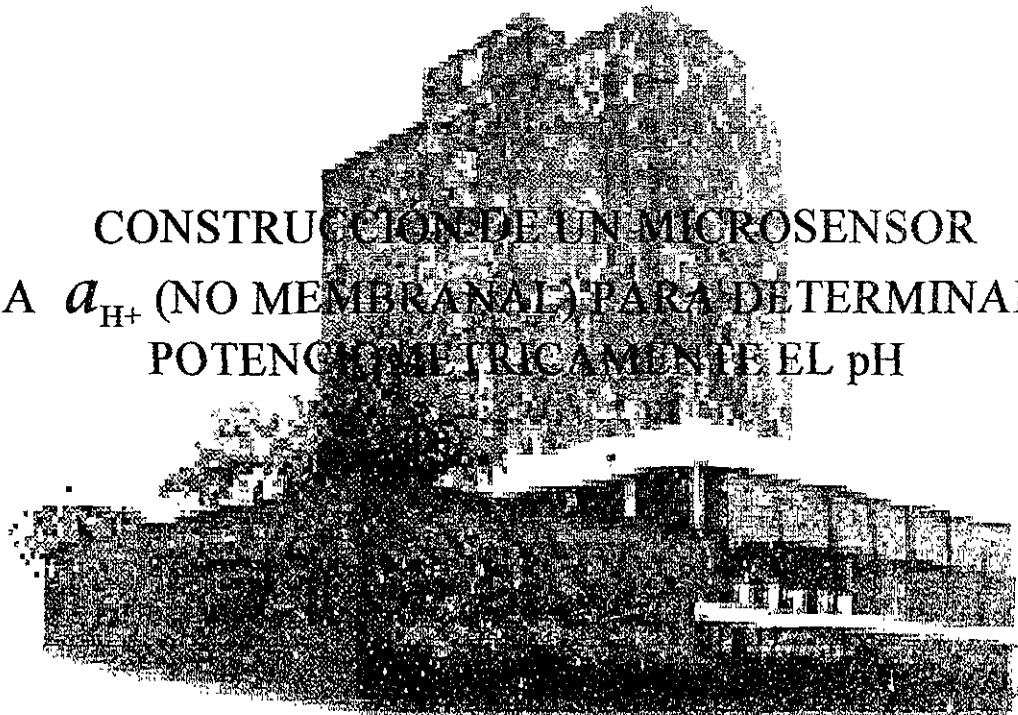


# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

## FACULTAD DE QUÍMICA

CONSTRUCCIÓN DE UN MICROSENSOR  
A  $a_{H^+}$  (NO MEMBRANAL) PARA DETERMINAR  
POTENCIAL METRÍCAMENTE EL pH



T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U Í M I C A  
P R E S E N T A:  
PATRICIA DÍAZ ARISTA



MÉXICO D.F.

2001

EXAMENES PROFESOR ENCARGADO  
FACULTAD DE QUÍMICA



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.

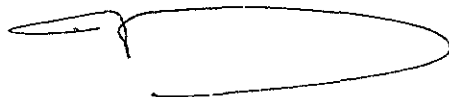
PRESIDENTE  
VOCAL  
SECRETARIO  
1<sup>er</sup> SUPLENTE  
2<sup>do</sup> SUPLENTE

Prof. Blanca M. Nuñez Mercado  
Prof. Rebeca Ugalde Vargas  
Prof. José Alejandro Baeza Reyes  
Prof. Martha Patricia García Camacho  
Prof. Juan Carlos Hernández Chacón

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

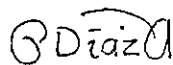
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA EN INVESTIGACIÓN Y  
ENSEÑANZA EXPERIMENTAL.  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR



Dr. José Alejandro Baeza Reyes

SUSTENTANTE



Patricia Díaz Arista

Este trabajo se presentó en:

**XIV Congreso de la Sociedad  
Iberoamericana de Electroquímica**  
Celebrado del 7 al 12 de Mayo,  
en la ciudad de Oaxaca, México

y

**1<sup>ERA</sup> Conferencia Internacional de  
Química**  
Celebrada del 5 al 8 de diciembre,  
en la ciudad de Santa Clara, Cuba

# UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS



OTORGA EL PRESENTE


## CERTIFICADO

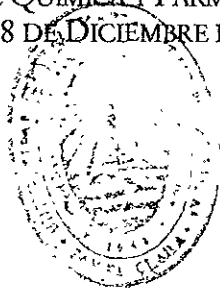
A: Patricia Díaz, Edgar Jesús Borja, Alejandro Baeza

POR LA PRESENTACIÓN DEL TRABAJO: Electroanalytical characterization of a pH sensor based on conducting polymers films

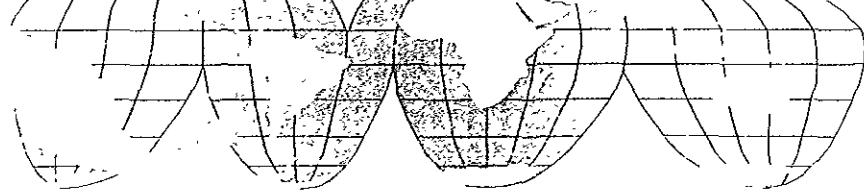
EN LA "1<sup>RA</sup> CONFERENCIA INTERNACIONAL DE QUÍMICA"

DADO EN LA FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA, SANTA CLARA, CUBA  
DEL 5 AL 8 DE DICIEMBRE DEL 2000.

  
DRA. NICOMARA CARRERA BERMÚDEZ  
DECANA  
FAC. QUÍMICA Y FARMACIA



  
DRA. GRETHEL VILLANUEVA RAMOS  
PRESIDENTE  
COMITÉ ORGANIZADOR



**2000**

## **La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y la Sociedad Mexicana de Electroquímica**

otorgan la presente constancia a:

*Patricia Díaz A., Alejandro Baeza.*

*Por la presentación del trabajo:*

*Diseño y Caracterización de un Microelectrodo Polimérico de pH.*

durante el **XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**  
celebrado del 7 al 12 de Mayo de 2000, en la ciudad de Oaxaca, Oax., México

**Dr. Yunny Meas Vong**  
Presidente del Comité Organizador

**Dr. Ignacio González Martínez**  
Vicepresidente del Comité Científico

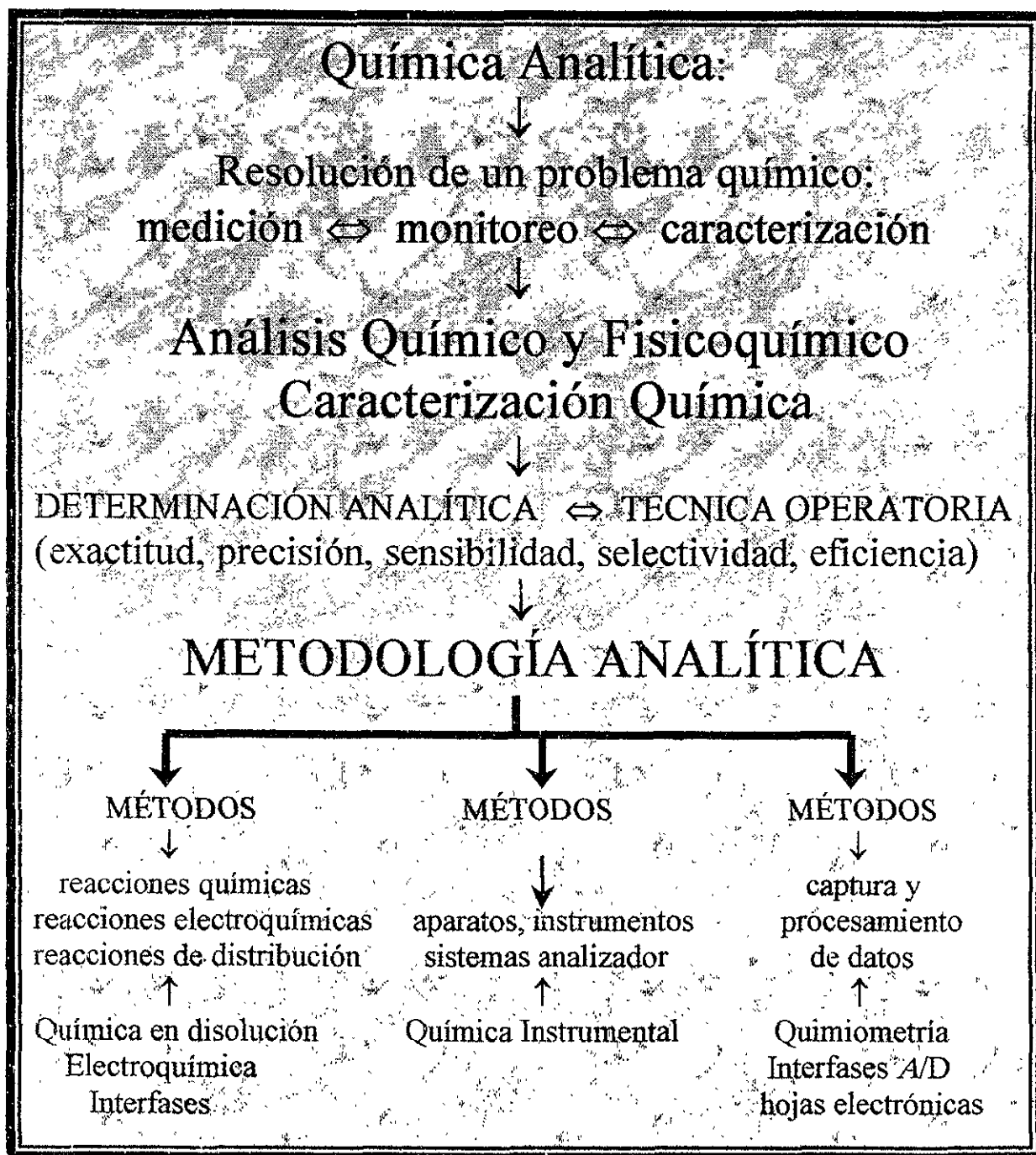
## Indice

Prologo	1
Lista de abreviaturas	3
Resumen	5
Abstract	6
1.0 Introducción	7
2.0 Antecedentes	
2.1 Definición operacional del pH	9
2.2 Electrodo de vidrio	
2.2.1 Estructura del electrodo de vidrio	11
2.2.2 Ventajas del electrodo de vidrio	15
2.2.3 Desventajas del electrodo de vidrio	15
2.3 Electroodos modificados	17
2.4 Alternativas propuestas al electrodo de vidrio	19
2.5 Estudios electroanalíticos previos de electroodos a base de polimeros	20
2.6 Generalidades de la polianilina	22
2.7 Fundamentos de electroquímica	23
2.8 Técnicas electroquímicas a utilizar	
2.8.1 Voltamperometría cíclica	29
2.8.2 Cronoamperometría con inversión de potencial	30
2.9 Variables que afectan la velocidad de reacción	31
3.0 Objetivos	32
4.0 Parte experimental	
4.1 Reactivos	33
4.2 La celda los electroodos y aparatos	34
4.3 Síntesis del polímero	36
4.4 Monitoreo del $E_{eq} = f(\text{tiempo})$	36
4.5 Curvas de valoración	36
4.6 Programas de perturbación	
4.6.1 Electrosíntesis por un método de barrido – voltamperometría cíclica	36
4.6.2 Electrosíntesis por un método de pulso – cronoamperometría con inversión de potencial	37
5.0 Resultados y análisis de resultados	38
6.0 Conclusiones	49
7.0 Bibliografía	50

## PROLOGO

El presente trabajo se realizó de acuerdo al diagrama conceptual de trabajo analítico del Laboratorio de Investigación y Enseñanza Experimental del Dr. Alejandro Baeza que se muestra en la siguiente página.





***ESQUEMA CONCEPTUAL DEL TRABAJO ANALÍTICO***

(A. Bacza, ALDEQ. En preparación 1999.)

## LISTA DE ABREVIATURAS

A :	Solución amortiguadora
$a_C$ :	Actividad del catión
$a_{H^+}$ :	Actividad del protón
$\beta$ :	Eficiencia electromotriz
$C^{n+}$ :	Catión de carga "n"
C :	Capacitancia
$C_i$ :	Concentración de la especie i
CPE's :	Conductor Polyaniline Electrodes
$D_i$ :	Coefficiente de difusión
$\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ :	Gradiente de concentración a la distancia x
$\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ :	Gradiente de potencial
$e^-$ :	Electrón
E :	Potencial a través del capacitor
EA :	Electrodo auxiliar
ECS :	Electrodo de calomel saturado
ER :	Electrodo de referencia
ET :	Electrodo de trabajo o indicador
$E_{ocda}$ :	Potencial de la celda
$E_{ET}$ :	Potencial del electrodo de trabajo
$E_{ER}$ :	Potencial del electrodo de referencia
$E_f$ :	Potencial final
$E_m$ :	Potencial de inicio
$E_j$ :	Potencial de unión líquida
$E_{free}$ $E_{eq}$ :	Potencial libre
$E_{ox}$ :	Potencial de oxidación impuesto
$E_{red}$ :	Potencial de reducción impuesto
F	Constante de Faraday

$\phi$ :	Diámetro
$i_{\text{capacitiva}}$ :	Corriente capacitiva ó residual
$i_{\text{convectiva}}$ :	Corriente por convección
$i_{\text{difusión}}$ :	Corriente por difusión
$i_{\text{faradaica}}$ :	Corriente faradaica
$i_{\text{medida}}$ :	Corriente total medida
$i_{\text{migración iónica}}$ :	Corriente por migración iónica
IHP :	Plano interno de Helmholtz
$J_i(x)$ :	Flujo total de las especies $i$ a la distancia $x$
$K$ :	Potencial de asimetría
OHP :	Plano externo de Helmholtz
Ox :	Oxidante
PA :	Polianilina
pC :	$-\log C$
pH :	$-\log [H^+]$
$q$ :	Carga en el capacitor
$R$ :	Constante de los gases ideales
Red :	Reductor
S :	Solución
$t$ :	Tiempo
$T$ :	Temperatura
$v$ :	Velocidad de la reacción al electrodo
$v_b$ :	Velocidad de barrido
$v_{mt}$	Velocidad de transferencia de masa
$v(x)$ :	Velocidad a la cual el volumen de un elemento se mueve a lo largo del eje $x$
$z_i$ :	Carga de la especie $i$

## RESUMEN

La preparación electroquímica de la polianilina se puede llevar a cabo de tres maneras:

- a) Usando un método de barrido – voltamperometría cíclica
- b) Método de pulso – cronoamperometría con inversión de potencial
- c) Pulso de potencial directo utilizando pequeñas baterías.

En este caso lo que nos interesa es la caracterización electroquímica del microsensor propuesto por lo que sólo se utilizaron las dos primeras técnicas.

La película polimérica se formó por voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de  $-0.4$  a  $1.1$  V, y se encontró que con una velocidad de barrido de  $100\text{mV/s}$  y un número de ciclos igual a 20 se obtenían las películas que mostraban la mejor respuesta al pH.

En el caso de la síntesis por cronoamperometría con inversión de potencial se encontró que las películas que mejor responden al pH son aquellas obtenidas a 30 ciclos en los valores de potencial de  $-0.2$  y  $1.050$  V. Sin embargo las películas obtenidas por esta técnica presentaron poca adherencia y una consistencia porosa.

Para evaluar la sensibilidad se determinó  $E_{\text{eq}} = f(\text{pH}, t)$ ; el cambio de pH se efectuó haciendo adiciones de NaOH a un medio ácido, en este caso ácido acético y clorhídrico y podemos apreciar que la respuesta al cambio de pH es prácticamente instantánea como ocurre en el caso del electrodo de vidrio.

Para evaluar la selectividad se realizó una curva de calibración con el microelectrodo de polianilina obtenido por voltamperometría cíclica mostrando una tendencia lineal representada por la ecuación

$$E = 335.35 \pm 1.9 - 59.7 \pm 0.27 \text{ pH}$$

$$R^2 = 0.9998$$

por lo cual el microelectrodo propuesto presenta un comportamiento Nikolskyano debido a que el valor de la pendiente es  $59.7$  cercano a  $60$  mV.

Con las evidencias anteriormente presentadas se procedió a efectuar una titulación típica de HCl con NaOH y se puede apreciar que los valores obtenidos con el microelectrodo de polianilina son prácticamente iguales a los obtenidos con el electrodo comercial de vidrio. Titulaciones en solventes no acuosos también fueron hechas con este microelectrodo de pH a base de polianilina.

## ABSTRACT

The electrochemical polyaniline preparation can be performed in 3 ways:

- a) Using a sweep method - cyclic voltammetry,
- b) Pulse method - chronoamperometric with potential inversion and,
- c) Direct potential pulse with small batteries.

It is important electroanalytical characterization, for this reason, it was used the first and second ways.

Polymer film was formed by cyclic voltammetry in the potencial range -0.4 - 1.1V. It was found that with 100 mV/s scan rate and 20 cycles were obtained films that show the best response to pH.

In chronoamperometry with potencial inversion, it was found that films that have the best response are obtained for 30 cycles at potencial values of -0.2 and 1.050 V. However the obtained films had poor adherence and presented porous consistence.

For evaluating sensibiliy we determinated  $E_{free} = f(\text{pH}, t)$ ; pH change was due to NaOH addition to acid medium in this case acetic and chlohidric acid, and can appreciate that response to pH change is instantaneous like glass electrode.

For evaluating selectivity we make a calibration plot with polyaniline microelectrode obtained by cyclic voltametry and give us the following equation:

$$E = 335.35 \pm 1.9 - 59.7 \pm 0.27 \text{ pH}$$

$$R^2 = 0.9998$$

It represents Nikolsky's behavior due to slope value is 59.5 near to 60 mV.

With evidences above showed, we proceeded to perform a typical titration of HCl with NaOH and can appreciate that values with polyaniline electrode are practically equal to that obtained with commercial glass electrodes. Non - aqueous solvents titrations can be made with PA - pH microelectrode.

## 1.0 INTRODUCCIÓN

Quizás la medición química que más se efectúa con toda suerte en los laboratorios es la determinación de pH de una solución. Las mediciones de pH son fáciles de llevar a cabo gracias a instrumentos modernos, sin embargo tienen limitaciones.

En el electrodo de vidrio, las composiciones del vidrio al ser sumergidas en agua, son capaces de captar pequeñas cantidades de iones hidrógeno de la solución acuosa en la interfase.

La base de lo anterior radica en detectar la diferencia entre los dos potenciales de superficie, e interpretarlos en función del pH.

Sin embargo los electrodos son de importación, costosos, y la membrana de vidrio se deteriora con el uso de disolventes orgánicos, de este hecho se desprende el interés de efectuar la síntesis de CPE's de diferente grosor a base de polianilina, con lo cual se pudiera determinar potenciométricamente el pH.

Por otro lado; desde 1985 se habían estudiado las películas sobre electrodos formadas a base de polímeros. Las técnicas empleadas en la síntesis fueron: aplicando un potencial constante y haciendo uso de la voltamperometría cíclica. No obstante la finalidad de esto, ha sido la determinación de algunas moléculas orgánicas de interés biológico, ya que sobre la película del polímero se han inmovilizado algunas enzimas.

En 1997 Komaba propone un biosensor para urea, el cual consiste en un electrodo de platino recubierto de una capa electropolimerizada de polipirrol que es electroinactiva, esta capa contiene a la ureasa inmovilizada en la matriz polimérica. Este biosensor exhibió una respuesta de tipo Nernstiana frente a diferentes concentraciones de urea.

La polianilina también es un polímero conductor y es más accesible que el polipirrol. Además su desarrollo como sensor a la  $\alpha_{H^+}$  no está reportado sistemáticamente en la literatura sobretodo en medios no acuosos.

Con fundamentos presentados anteriormente el enfoque del siguiente trabajo es efectuar la síntesis y caracterización electroquímica de un microsensor  $\alpha_{H^+}$  para determinar potenciométricamente el pH.

Para la electrosíntesis se utilizó la voltamperometría de barrido triangular de potencial y la cronoamperometría con inversión de potencial a varios ciclos (técnica no reportada en la síntesis polimérica), para obtener CPE's de diferente grosor.

El monitoreo del potencial libre al modificar el pH en el tiempo se observó como medida de la respuesta de los electrodos obtenidos. Esto con el fin de determinar en cuál de los dos casos se observaba un mejor comportamiento.

En base a los resultados obtenidos se eligió la voltamperometría de barrido triangular como la técnica por la cual se obtienen las películas que presentan una mejor respuesta al pH.

Se realizó una curva de calibración del electrodo obtenido el cual presentó un comportamiento Nikolskyano.

Finalmente se efectuaron determinaciones de pH en diferentes sistemas con curvas de calibración adecuadas.

## 2.0 ANTECEDENTES

### 2.1 Definición operacional de pH.

La definición se basa en el hecho de una calibración con soluciones estándar amortiguadoras de pH y posteriormente la determinación potenciométrica del pH de las soluciones problema.

La forma de hacerlo radica en el hecho de establecer el potencial de celda, el cual por convenio siempre sitúa al electrodo de trabajo ó indicador como cátodo y al electrodo de referencia como ánodo, de esta manera el potencial de celda queda definido como la suma de potenciales del electrodo de referencia, del electrodo de trabajo y del potencial de unión líquida expresado como:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}} + E_j$$

La respuesta nikolskyana del electrodo de trabajo para una especie  $C^{n+}$  será:

$$E_{\text{ET}} = k - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{1}{a_C}$$

La expresión anterior puede escribirse como:

$$E_{\text{ET}} = k - \frac{2.3RT}{nF} pC$$

Si se sustituye la expresión anterior en la ecuación del potencial de celda se tiene:

$$E_{\text{celda}} = k - \frac{2.3RT}{nF} pC - E_{\text{ER}} + E_j$$

Dado que lo que nos interesa es conocer la actividad y en este caso la especie  $C^{n+}$  es el protón  $H^+$ , despejando la actividad se tiene:

$$pH = -\log a_{H^+} = - \frac{(E_{\text{celda}} - E_j - E_{\text{ER}} + k) F}{2.3 RT}$$

Si agrupamos el potencial de unión líquida, el potencial del electrodo de referencia y la constante "k" en una sola constante se llega a:

$$pH = -\log a_{H^+} = - \frac{(E_{\text{celda}} - K) F}{2.3 RT}$$



Por lo cual el potencial de celda a 25°C estará dado por:

$$E_{\text{celda}} = K - 0.059 \text{ pH}$$

La ecuación anterior muestra que a medida que el pH aumenta, el potencial de celda disminuye y se tiene un comportamiento lineal de pendiente  $2.3 \text{ RT/nF}$  o  $0.059 \text{ V}$ . Cuando un electrodo ideal de pH cambia en una unidad el potencial cambia en  $0.059 \text{ V}$

Como se mencionó anteriormente el pH de una solución parte del hecho de llevar a cabo una calibración con una solución amortiguadora, en este caso el  $\text{pH}_A$  viene dado por la expresión:

$$\text{pH}_A = -\log a_{\text{H}^+} = \frac{E_A - K}{0.059}$$

donde  $E_A$  es el potencial de la solución amortiguadora; si ahora determinamos el potencial de una disolución de pH desconocido se tendrá:

$$\text{pH}_S = -\log a_{\text{H}^+} = \frac{E_S - K}{0.059}$$

Si ahora tenemos la diferencia entre ambas expresiones podremos saber el valor de pH de la disolución de pH desconocido.

$$\text{pH}_S = \text{pH}_A - \frac{E_S - E_A}{0.059}$$

La expresión anterior indica que la determinación del pH es una diferencia entre las fuerzas electromotrices de dos celdas una que contiene una solución de referencia (una solución amortiguadora) y otra de un a pH desconocido (solución problema); y se conoce como la definición operacional de pH la cual ha sido aprobada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) y el NIST (National Institute of Standards and Technology) entre otras instituciones. [1,2]

## 2.2 Electrodo de vidrio

### 2.2.1 Estructura del electrodo de vidrio.

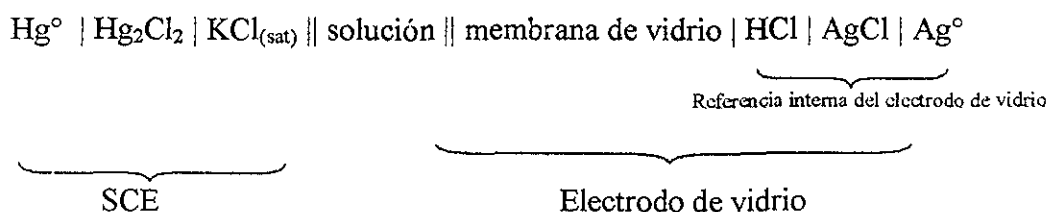
Hay una amplia variedad de tamaños y formas de acuerdo a las aplicaciones y condiciones de trabajo.

El electrodo de vidrio de tamaño normal requiere de volúmenes de 5 mL esta constituido por un tubo de vidrio o plástico en cuya parte inferior presenta una membrana de vidrio poroso la cual a diferencia del soporte presenta  $a_{H^+}$  (actividad a  $H^+$ ); por lo cual la respuesta de este electrodo no depende de la profundidad a la que se sitúe este electrodo en una medición siempre y cuando la membrana sensible a  $a_{H^+}$  en su totalidad se encuentre dentro de la solución.

Este tubo de vidrio contiene un electrolito con una concentración de iones  $Cl^-$  en el cual se encuentra inmerso el electrodo de referencia interno, en ocasiones este electrolito también contiene polialcoholes lo que permite el uso de este electrodo a temperaturas cercanas a  $-30^\circ C$ .

En muchos casos los electrodos comerciales presentan ambos electrodos, tanto el electrodo de trabajo como el electrodo de referencia dentro de una sola unidad; en este caso existe un electrolito el cual funge como puente salino.

Y la celda se expresa como:



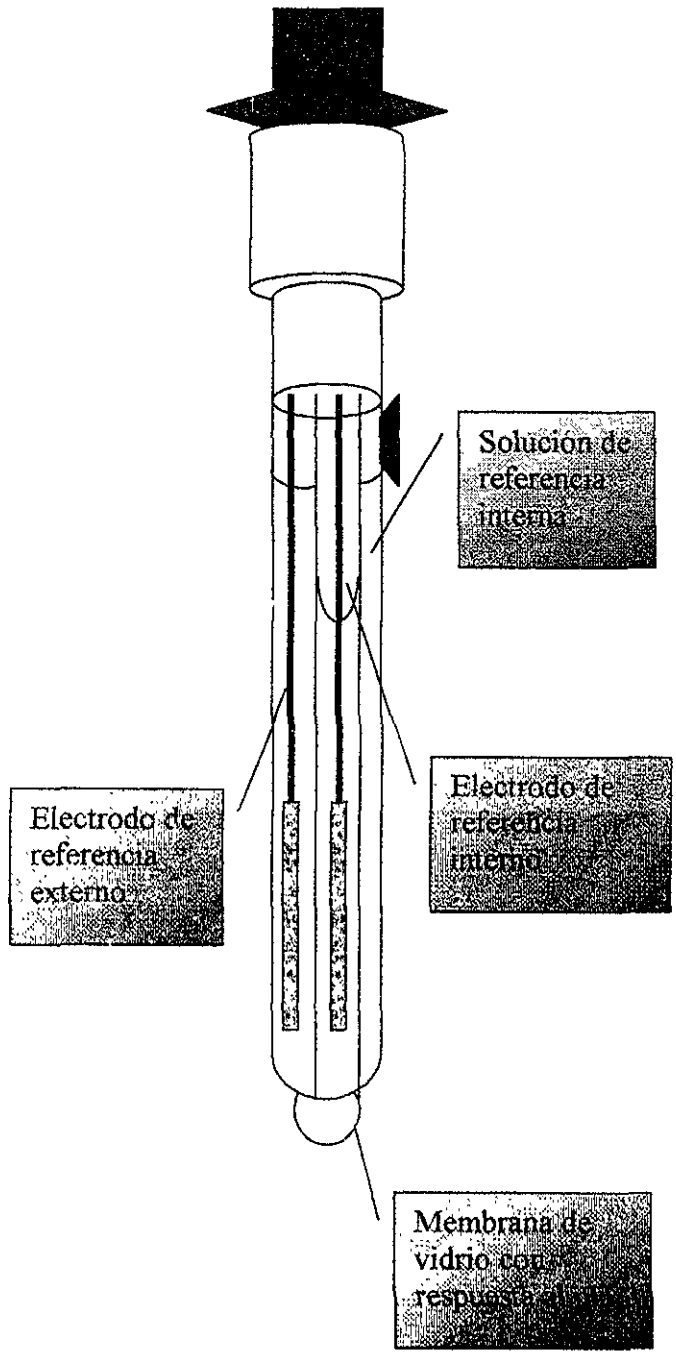
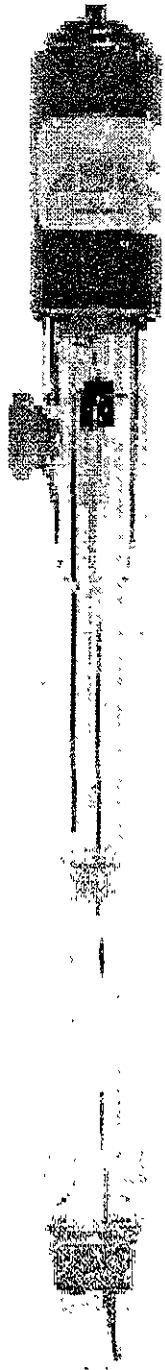


Fig 1. Electrodo de vidrio comercial (combinado referencia / pH).

La membrana de vidrio sensible a  $a_{H^+}$  tiene una estructura irregular cuya composición es de 22% de  $Na_2O$ , 6% de  $CaO$  y 72% de  $SiO_2$ , en ocasiones se hacen con silicatos de litio con adición de iones de bario y lantano cuya función es la de servir como tensores de la estructura para retardar la hidrólisis de los silicatos; la red de silicatos contiene átomos de oxígeno los cuales se coordinan con los cationes (fig.2), esta membrana proporciona una información acerca del valor de pH en un intervalo cercano a 0.5 hasta de aproximadamente 9.

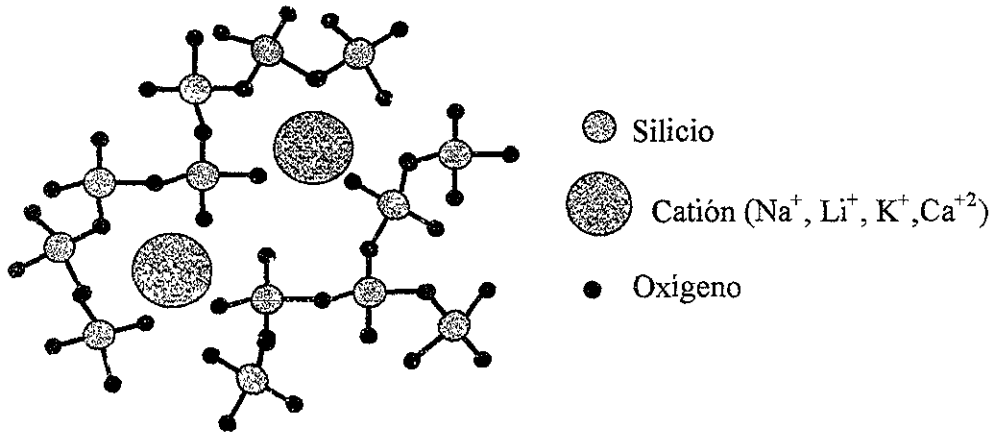


Fig. 2 Representación de la estructura de vidrio.

Al sumergirse la membrana en una solución se tienen tres zonas en los extremos, los cuales están en contacto con la solución interna y la externa, se tienen las capas de gel hidratado y en la parte central se encuentra una capa de vidrio seca (fig.3).

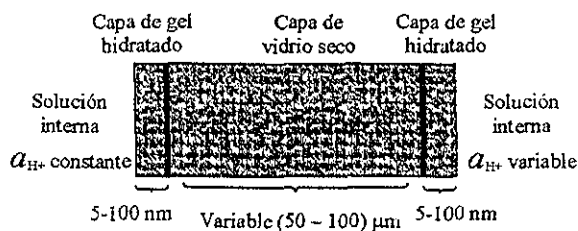
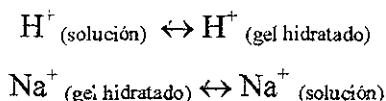


Fig. 3 Modelo de corte transversal del electrodo de vidrio al sumergirse en una solución.

En el electrodo de vidrio la capa de gel hidrata se disuelve constantemente de tal suerte que la capa de vidrio seco se hidrata y por esta razón el grosor de esta capa no es constante, de

esta forma la capa de gel hidratado se mantiene constante con un grosor que va de 5 a 100 nm dependiendo de las condiciones de trabajo.

El mecanismo por medio del cual se afecta al potencial de membrana aun no se comprende del todo, pero se considera que es mediante un equilibrio de intercambio iónico en el cual la membrana con  $a_{H^+}$  del electrodo se encuentra hidratado formando un gel, en el que se llevan a cabo los equilibrios de intercambio:



y los iones  $Na^+$  situados en la capa de vidrio seca transportan las cargas a través de la membrana y de esta manera es posible que de un lado del electrodo se pueda detectar lo que sucede en el otro lado.

Se ha demostrado mediante estudios marcados isotópicamente que la especie  $H^+$  no atraviesa la membrana de vidrio.

En el electrodo de pH más común, en el compartimento de la solución interna se tiene una concentración de  $H^+$  fija, por lo que el factor que provoca un cambio en la diferencia de potencial será el pH de la solución externa.

Para el electrodo de vidrio la respuesta al cambio de pH se describe mediante la ecuación:

$$E_{celda} = K - \beta (0.059) \log \frac{a_{H^+(solución\ interna)}}{a_{H^+(solución\ externa)}}$$

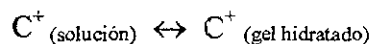
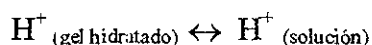
y  $\beta$  se refiere a la eficiencia electromotriz y  $K$  el potencial de asimetría el cual depende de las condiciones de trabajo como: concentración y temperatura. [1,2,3]

### 2.2.2 Ventajas del electrodo de vidrio.

- Existen de diversas formas y tamaños (portátiles) de acuerdo a las condiciones de trabajo,
- no involucra intercambio electrónico,
- no hay interferencia por la presencia de gases disueltos, proteínas, oxidantes o reductores,
- se puede determinar el pH de semisólidos o fluidos viscosos,
- pueden emplearse en medios no acuosos \* y
- la exactitud al determinar el pH es de 0.01 unidades de pH.

### 2.2.3 Desventajas del electrodo de vidrio

- Los valores a pH menores a 0.5 son superiores a los valores esperados, las causas de este error ácido aún no se conocen, sin embargo, algunos autores sostienen la idea de que se debe a una disminución de la actividad del agua.
- El error alcalino se debe a que la membrana es sensible a los iones de metales alcalinos esto surge a un  $\text{pH} \geq 11$  cuando la  $a_{\text{Na}^+}$  ya no es despreciable frente a la  $a_{\text{H}^+}$  esto se explica mediante el equilibrio:



y el error que se produce es por deficiencia esto se puede corregir mediante nomogramas que proporciona el fabricante y en otros casos en la manufactura de la membrana se sustituye el ion sodio por ion litio lo cual minimiza este error.

- Cuando el electrodo no se mantiene en agua se deshidrata y pierde su sensibilidad al pH, sin embargo este proceso es reversible cuando se introduce el electrodo en una solución para acondicionarlo.
- Cuando la fuerza iónica es elevada el potencial medido se desvía del valor esperado, cuando la fuerza iónica es baja la desviación en la medida del pH se debe a que el potencial de unión no es reproducible.

\* Estos medios deterioran con gran facilidad la membrana de vidrio minimizando su tiempo de vida.

- La velocidad de disolución determina la vida práctica del electrodo de vidrio que varía de una semana a varios años, ya que la disolución depende de la composición de la membrana del electrodo de vidrio y de la naturaleza de las soluciones a las cuales se les determina el pH.
- Alcanza el equilibrio con la solución problema en tiempos relativamente grandes (segundos y en ocasiones minutos, esto último cuando se tienen medios poco o nada tamponados).
- El equilibrio entre la solución y el electrodo se dificulta cuando la superficie del electrodo se contamina con adsorción de iones y precipitados.
- Cuando los electrodos no se utilizan en las condiciones adecuadas de temperatura pueden sufrir un ataque químico o presentar grandes resistencias eléctricas. [1,2,3]

### 2.3 Electrodo modificado

En 1978 la formación intencional de películas de polímeros sobre las superficies de los electrodos marco el comienzo de una nueva era en la química electroanalítica.

Dado que los electrodos tienen limitaciones se ha buscado modificarlos, en su concepción más general se trata de la unión de especies químicas, electroinactiva(s) ó par(es) redox, a la superficie de un material conductor. Los métodos usados para preparar dichos electrodos son: unión covalente, recubrimiento (especialmente por polímeros) y adsorción irreversible de moléculas electroactivas al electrodo.

Las ventajas que presentan los electrodos modificados son: modificar la cinética de las reacciones, electrosíntesis (algunas veces estereoespecífica), preconcentración del analito, elevar la sensibilidad y selectividad, entre otras.

Las áreas en donde los electrodos modificados se han estudiado son: electrocatálisis y electroanálisis.

En ambas áreas se emplean electrodos de composite y electrodos sólidos que pueden ser de platino (Pt) ó carbono (C) recubiertos por polímeros redox.

- Electrodo de composite: los plásticos conductores fueron preparados en la década de los 50's y se construyen por incorporación de materiales electrónicamente conductores como carbón activado o partículas metálicas en una matriz polimérica.
- Electrodo recubierto con un polímero: este campo ha sido estudiado a partir de 1978 con el trabajo de Van De Mark y Miller, este ha sido uno de los campos más estudiados debido a con polímeros se pueden realizar un sin número de reacciones: separación, intercambio iónico, coordinación, precipitación, ácido - base y redox.

En la electrocatálisis, el polímero adherido a una superficie metálica se comporta como un intermediario, facilitando la transferencia de electrones.

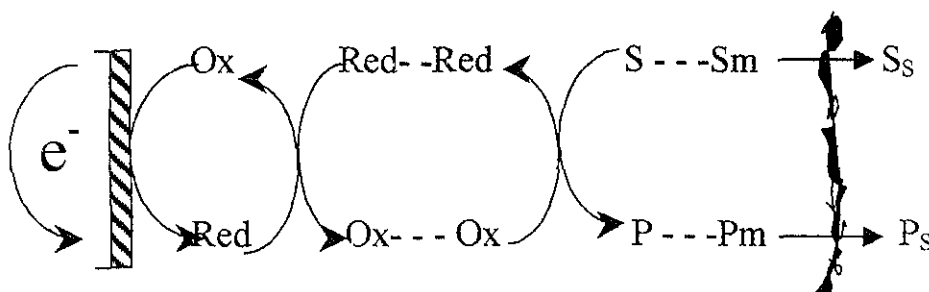


Fig. 4 Mecanismo probable en la electrocatálisis, utilizando electrodos recubiertos con películas poliméricas.



En electroanálisis, el polímero se comporta como una matriz selectiva para la preconcentración de analitos, y la dinámica es similar a la redisolución electroquímica.

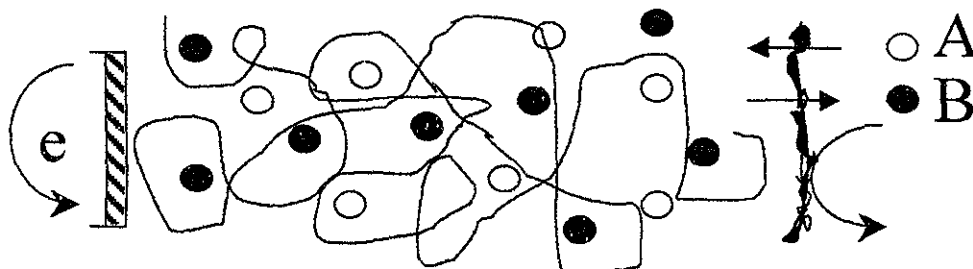


Fig. 5 Mecanismo probable en electroanálisis, utilizando electrodos recubiertos con películas poliméricas.

Pese a que los primeros trabajos fueron hechos con películas poliméricas, en la actualidad, los trabajos involucran el uso de materiales de estado sólido y ultramicroelectrodos, modificación con monocapas y macromoléculas biológicas.

El futuro de los electrodos modificados se visualiza en tres áreas de la electroquímica fundamentales:

- En microestructuras, ya que permite el incremento en el conocimiento de la transferencia de electrones en soluciones, polímeros y sistemas biológicos.
- Electroanálisis debido a que la miniaturización permite la detección de pequeñas cantidades de las especies.
- Electrosíntesis. [3,4,5]

## 2.4 Alternativas propuestas al electrodo de vidrio

En la determinación del pH se ha sugerido el uso de métodos potenciométricos. Sin lugar a duda el más ampliamente usado es el electrodo de vidrio, pero el inconveniente más grande que se busca erradicar, es el hecho de que la construcción en miniatura de los electrodos de vidrio sensibles a pH es muy elaborada y requiere de un alto grado de especialización, lo cual hace a estos electrodos sumamente costosos, delicados y frágiles. Debido a las razones expuestas anteriormente, los investigadores han buscado otras alternativas, llegando a proponer las siguientes:

- El electrodo de Iridio | óxido de iridio que permite determinar potenciométricamente el pH de una solución en un intervalo de temperatura que va de  $-20$  a  $20^{\circ}\text{C}$ , los cuales han sido usados en soluciones acuosas o fluidos biológicos, presentando estabilidad, una respuesta rápida y lineal (pendiente de  $-67$  mV / unidad de pH), de fácil construcción y presentan un rango de trabajo de 3 a 8 unidades de pH. [6]
- Otro ejemplo, es el electrodo que se compone de una película de óxido de platino sobre una superficie de platino. La película es estable, aunque presenta una respuesta lineal (pendiente de  $-53$  mV / unidad de pH) y reproducible, los tiempos de respuesta son del orden de 20 minutos y presenta un rango de trabajo que va de 3 a 11 unidades de pH. [7]
- Microelectrodos de pH de antimonio – óxido de antimonio que son de fácil construcción, sin embargo son sensibles a interferencias químicas y poco estables lo que dificulta la calibración, además que el antimonio es tóxico. [8]
- Electrodos de alambre metálico, Pt recubierto con Nafion en el cual se incorporó  $\text{Ru}(2,2' - \text{bipiridina})_3$  u ortofenilendiamina, este sensor muestra una pendiente de  $-58$  mV / unidad de pH y  $-75$  mV / unidad de pH respectivamente, el tiempo de respuesta es menor a 1 minuto, y presentan un intervalo de trabajo de 2 a 10 unidades de pH. [9]
- Sensor de pH amperométrico para pequeños volúmenes de solución fue desarrollado usando la estructura de oro | polipirrol | oro, el tiempo de respuesta es pequeño y cual presenta una respuesta lineal de pendiente  $-50\text{mV}$  / unidad de pH. [10]

## 2.5 Estudios electroanalíticos previos de electrodos a base de polímeros

Algunos polímeros presentan conductividad electrónica, tal es el caso de poliacetileno, polipirrol, politiofeno, poli-fenileno, polianilina y sus derivados.

La historia se inicia con la primera polimerización electroquímica realizada por Funt, más tarde en los años 60's se obtuvo el primer sistema polimérico electrónicamente conductor y en los 70's se descubrió que esos materiales poseían conductividades electrónicas.

En 1985 se sintetizan películas poliméricas sobre electrodos los monómeros son: anilina, polivinil - ferroceno, biperazina, el principal interés de estos estudios fue encontrar la forma de evaluar la película, (características ópticas – homogeneidad, reflectividad – índice de refracción y espesor), la síntesis se efectuó en un medio ácido que contenía la anilina, la película se electrodepositó por un pulso de potencial a  $-0.8$  V vs ECS o bien por voltamperometría cíclica entre  $-0.2$  y  $0.8$  V vs ECS. [11]

En 1988 se realizaron estudios electroquímicos sobre el crecimiento de la polianilina, el crecimiento del polímero se cataloga como autocatalítico y la velocidad de crecimiento es de primer orden con respecto a la concentración de anilina, se propuso el mecanismo probable de polimerización asociada a la señal obtenida por voltamperometría cíclica. [12]

Para 1992 se elaboró un electrodo a base de polianilina y se inmovilizó a la enzima ureasa, con el fin construir un electrodo que responda a ácido úrico, el sensor exhibió una respuesta lineal en un intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  M, obviamente como la enzima cataliza la reacción el electrodo debe operar a condiciones óptimas de pH y temperatura de la enzima. [13]

En el año de 1993 Osaka y colaboradores construyeron un microsensor de pH con polipirrol, mismo que se mencionó en el capítulo anterior. [10]

Nuevamente se construyó un electrodo con respuesta bioelectroquímica de polianilina inmovilizando a la enzima galactosa oxidasa, el cual mostró una respuesta lineal en el intervalo de concentración de  $10^{-3.7}$  a  $10^{-2.2}$ , siendo las condiciones de trabajo  $34^{\circ}\text{C}$  de temperatura y intervalo de pH de 5.6 a 7.3, en el año de 1994, más tarde se construyó otro electrodo pero en este caso se inmovilizó la glucosa oxidasa, el sensor mostró un tiempo de respuesta de 40 segundos y una estabilidad de 17 meses en almacenamiento [14]

En el mismo año un trabajo acerca del mecanismo de sensibilidad a iones y procesos redox de los polímeros conductores fue publicado por Lewenstan y Bocacka, en donde se

presentan ecuaciones que fueron obtenidas para describir la respuesta potenciométrica de un circuito abierto de una membrana poliédrica conductora , en este caso el polipirrol , se estudiaron los efectos del espesor de la película, la concentración del electrolito y el efecto de los pares redox en solución.

Más tarde en 1997 Komaba y colaboradores desarrollaron un biosensor inmovilizando ureasa en una película electroinactiva de polipirrol sobre un electrodo de platino, este sensor exhibió una respuesta lineal en un intervalo de concentración de  $10^{-4}$  a  $10^{-0.5}$  M con una pendiente de 31.8 mV. [17]

Se realizó un microsensor utilizando como monómero el 3-metilpolitiofeno, la intención en este trabajo publicado en 1988 fue la miniaturización de los electrodos polímeros conductores. [18]

La influencia del espesor del polímero en la respuesta potenciométrica fue estudiada por Shiu, Song y Lau, la cual se controló por el número de ciclos al realizar la voltamperometría cíclica, en el mismo año se estudió la influencia de iones salicilato en la electrosíntesis. [19,20]

## 2.6 Generalidades de la polianilina.

Los polímeros conductores se han estudiado recientemente, razón por la cual sus propiedades no se conocen del todo y por tanto su extrapolación al uso de este polímero.

### 2.6.1 Propiedades.

Sólido de color verde, con punto de fusión indefinido. La forma conductora es estable en aire y agua. Insoluble en solventes orgánicos comunes, es un polímero higroscópico.

### 2.6.2 Síntesis del polímero

El polímero puede prepararse a partir de su monómero la anilina; en forma química ó electroquímica:

- Síntesis Química: requiere el empleo de un oxidante fuerte como persulfato, perclorato ó peróxido de hidrógeno, presenta limitaciones como la falta de control de la reacción de polimerización.
- Síntesis Electroquímica: se realiza en un sistema de tres electrodos por una imposición de potencial ó por voltamperometría cíclica, ambos métodos han sido ampliamente usados. Como electrodo de trabajo y sustrato se utiliza carbón vítreo, platino y oro. [20]

### 2.6.3 Usos

Se usa en baterías, como fotoconductor, material para celdas solares, en dispositivos electrocrómicos, en intercambio iónico, para proteger metales y semiconductores de la corrosión y en dispositivos microelectrónicos (diodos y transistores). [20,21]

## 2.7 Fundamentos de electroquímica

Las mediciones electroquímicas en sistemas químicos han proporcionado numerosas ventajas, frente a los métodos convencionales; en la actualidad se usan para obtener datos termodinámicos, en análisis a nivel de trazas, en la electrosíntesis de algún producto, pero sin lugar a duda la ventaja que sobresale, es el hecho de que permite el estudio de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. De esta manera numerosos métodos electroquímicos se han desarrollado en las últimas décadas y la aplicación de dichos métodos requiere de la comprensión de algunos conceptos.

La electroquímica se puede definir como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en las interfaces conductor - solución generados por una perturbación eléctrica externa o espontánea.

En una medición electroquímica debe haber por lo menos dos electrodos: electrodo de trabajo y electrodo de referencia, así como un electrolito, en ocasiones se emplea un electrodo auxiliar; en el electrodo de trabajo, también llamado electrodo indicador, la diferencia de potencial varía en función de los fenómenos que se lleven a cabo en la solución, en el electrodo de referencia la diferencia de potencial debe ser constante y no debe permitir el flujo de corriente, de tal suerte que permita la comparación de las condiciones entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia; y finalmente el electrodo auxiliar cuya función es la de cerrar el circuito y no afecta el comportamiento del electrodo de trabajo, generalmente se escoge un electrodo que no produce sustancias por electrólisis que pueden llegar a la superficie del electrodo de trabajo y causar interferencia.

Las técnicas electroquímicas son: la potenciométrica y la potencioestática, en la primera no hay un flujo de corriente y la medición está dada por la diferencia de los potenciales del electrodo de trabajo con el de referencia; la segunda técnica es un fenómeno dinámico, y se requieren los tres electrodos: electrodo indicador, el de referencia y el electrodo auxiliar, en este caso se mide la corriente que se genera como respuesta del sistema a la imposición de una perturbación externa.

En un trabajo electroquímico se estudian una colección de interfases denominada celda electroquímica.

Las celdas electroquímicas son de dos tipos, las celdas galvánicas y celdas electrolíticas (figura 7). en las celdas galvánicas al electrodo las reacciones ocurren espontáneamente cuando

los electrodos se conectan externamente por un conductor, este tipo de celdas se emplean con frecuencia para convertir la energía química en energía eléctrica como en las baterías y las celdas combustibles, y en una celda electrolítica; en tanto que en las celdas electrolíticas las reacciones se efectúan por la imposición de un voltaje externo más grande que el potencial reversible de la celda y a diferencia de las anteriores se usan para llevar a cabo reacciones químicas al efectuar un gasto de energía eléctrica, ejemplos de procesos son: la síntesis electrolítica, electrorefinamiento, electroplateado entre otros.

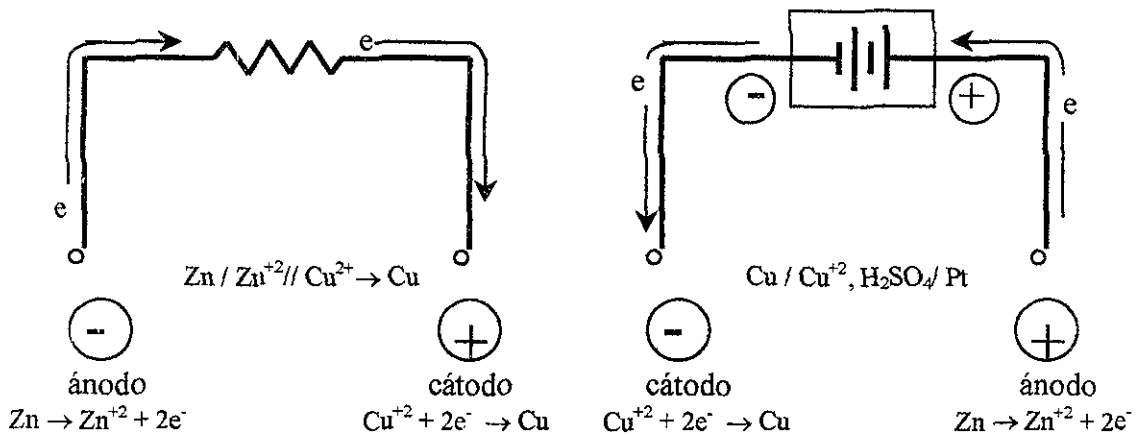
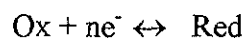


Fig. 7 Tipos de celdas electroquímicas.

Como ya se había mencionado, las reacciones electroquímicas tienen lugar en fase heterogénea, donde una fase, la solución, es un electrolito en el cual el transporte de la carga depende del movimiento de los iones y la segunda puede ser otro electrolito ó un electrodo en donde el transporte depende del movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser metales o semiconductores, sólidos como carbón vítreo, platino, oro, etc. ó líquidos de alta densidad y tensión superficial, como el mercurio.

Si consideramos la reacción al electrodo



La corriente es gobernada por los procesos de:

- (1) Transferencia de masa.
- (2) Transferencia de electrones a la superficie del electrodo.

- (3) Reacción química antes o después de la reacción electroquímica, como son dimerizaciones, protonaciones, etc.
- (4) Reacciones de superficie como adsorción, desorción o electrodeposición (figura 8).

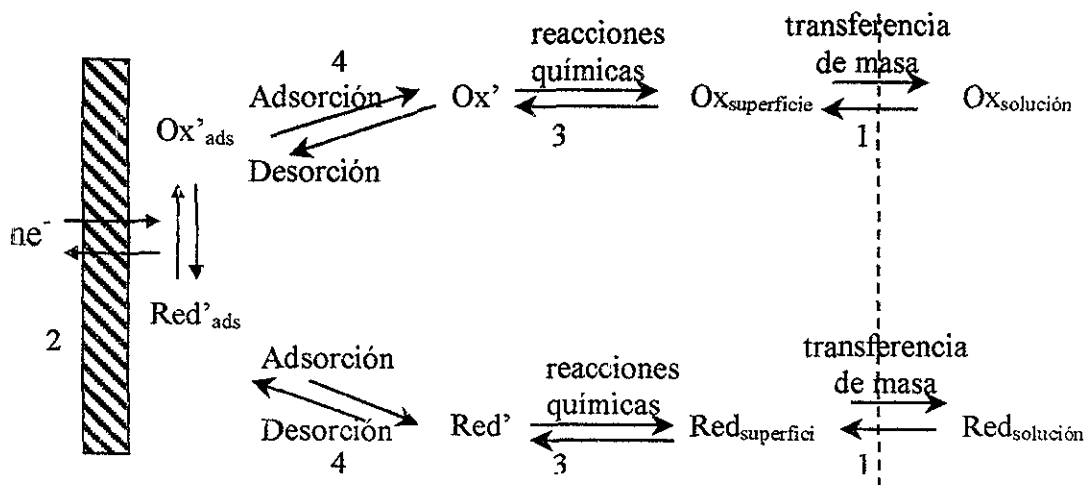


Fig 8 Procesos al electrodo.

La velocidad neta de una reacción al electrodo,  $v$ , esta dada por la velocidad  $v_{mt}$ , a la cual las especies electroactivas llegan a la superficie del electrodo por el transporte de masa, el cual en su concepción más general, se puede definir como el movimiento de materia desde un lugar a otro; las formas en como se lleva a cabo son:

**Migración:** es el movimiento de partículas cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico, es decir es un movimiento generado por un gradiente de potencial eléctrico.

**Difusión:** es el movimiento de las especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico, es decir un gradiente de concentración.

**Convección:** es un movimiento debido a fuerzas superficiales o de volumen que actúan sobre el líquido, se origina por la agitación de la solución, giro del electrodo de trabajo o temperatura entre otros y puede estar caracterizado por regiones inmóviles, flujo laminar y flujo turbulento.

Las contribuciones de estos mecanismos son aditivas ya que pueden actuar simultáneamente o en paralelo.



El transporte de masa al electrodo esta gobernado por la ecuación de Nerst – Planck, que es la suma de las tres contribuciones: migración, difusión y convección; la cual escrita para el transporte de masa en una dirección a lo largo del eje x es:

$$J_i(x) = - D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

Contribución debida a:
Difusión
migración
convección

La contribución debida al término de migración se reduce utilizando una sustancia no electroactiva en una concentración mucho mayor a la de la especie en estudio, denominada electrolito soporte que también sirve para minimizar la resistencia de la celda y en ocasiones decrece ó elimina los efectos de matriz.

De igual manera el aporte debido a la convección se puede controlar, si la disolución permanece estática, el aporte de masa sólo depende de la difusión y se le llama régimen de difusión pura (RDP), cuando se utiliza un electrodo giratorio o un electrodo goteante de Hg<sup>0</sup> entonces se trabaja en un régimen de difusión convectiva (RDC).

No hay olvidar que los fenómenos que nos interesan se dan en las interfases y la interfase electrodo – solución ha mostrado experimentalmente un comportamiento de un capacitor que es un elemento de un circuito eléctrico formado de dos hojas metálicas separadas por un material dieléctrico y cuando se aplica un potencial a través del capacitor, la carga se acumula en las placas metálicas hasta que q satisface la ecuación

$$q / E = C$$

en una solución el arreglo total de las especies cargadas y los dipolos orientados en la interfase metal – solución recibe el nombre de doble capa eléctrica y a un potencial dado esta caracterizada por la capacitancia de la doble capa.

La doble capa eléctrica está compuesta de varias capas, la más cercana al electrodo, contiene moléculas de solvente y algunas veces iones ó moléculas específicamente absorbidas, a esta capa más interna se le conoce como capa compacta de Helmholtz y el plano que pasa por el centro de los iones específicamente adsorbidos a la superficie del conductor se le llama plano interno de Helmholtz (IHP) ubicado a una distancia x<sub>1</sub>, la segunda capa está formada por iones solvatados a una distancia x<sub>2</sub> de la superficie del conductor, cuya interacción debida a la carga

del conductor involucra es electrostática, y el plano que pasa por el centro de estos iones se le conoce como plano externo de Helmholtz (OHP), finalmente, la capa difusa en la cual las especies se distribuyen en tres dimensiones desde el OHP hasta el seno de la solución (figura 9).

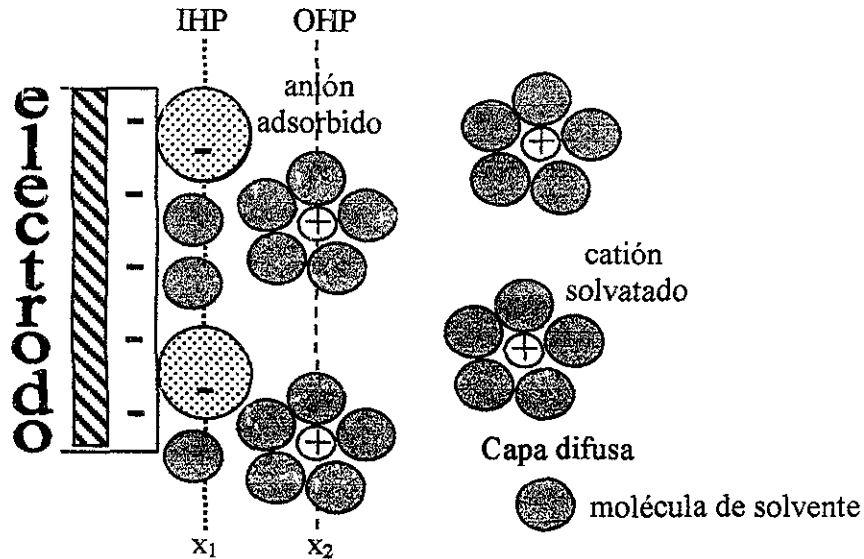


Fig. 9 Modelo propuesto de la interfase electrodo – solución, región de la doble capa eléctrica.

Debido a que la doble capa eléctrica puede considerarse como un capacitor, el proceso de carga la doble capa genera una corriente residual la cual es conocida como corriente capacitiva, de tal manera que la corriente total esta dada por:

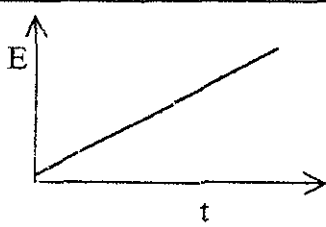
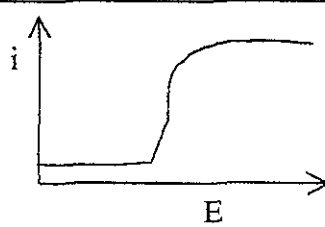
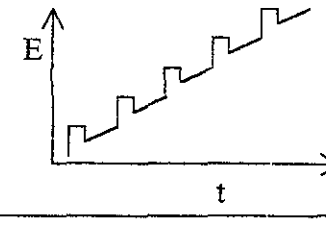
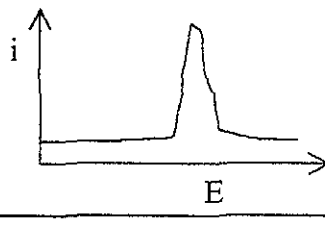
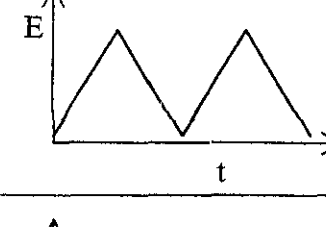
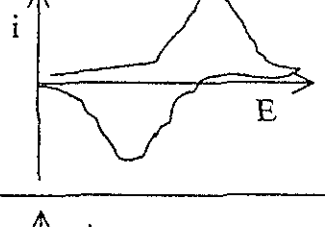
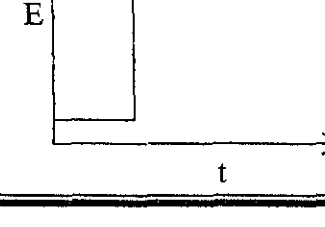
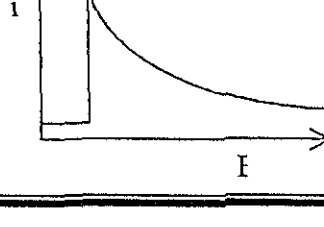
$$i_{\text{medida}} = i_{\text{capacitiva}} + \underbrace{i_{\text{difusión}} + i_{\text{migración iónica}} + i_{\text{convectiva}}}_{i_{\text{faradaica}}}$$

donde la corriente debida a los demás fenómenos electroquímicos se le conoce como corriente faradaica. [3,22]

En una concepción muy general podemos decir que la información de un sistema electroquímico se obtiene al aplicar una perturbación eléctrica y observando los cambios en las características del sistema. Existen diferentes tipos de perturbaciones de acuerdo a la técnica electroquímica.

Los métodos electroquímicos se clasifican en métodos que no involucran la doble capa eléctrica y aquellos que involucran esta capa, algunos ejemplos se muestran a continuación:

- Métodos que no involucran la doble capa eléctrica
  - Conductimetría
  - Electroforesis
- Métodos que involucran la doble capa eléctrica
  - Al equilibrio
    - ✓ Potenciometría iónica selectiva
  - Fuera del equilibrio:

Técnica	Programa de perturbación	Señal generada
Polarografía DC		
Polarografía diferencial de pulsos		
Voltamperometría cíclica		
Cronoamperometría		

## 2.7 Técnicas electroquímicas a utilizar.

### 2.7.1 Voltamperometría cíclica

La técnica se realiza por un barrido de potencial a una determinada velocidad donde el potencial queda determinado por:

$$E = E_m \pm v_b t$$

el signo depende de la dirección del barrido; si la dirección del barrido es catódica el signo será positivo y cuando el barrido se efectúa en dirección anódica el signo será negativo, esta técnica se hace bajo el régimen de difusión pura.

El programa de perturbación y la respuesta generada se muestran en la figura 10.

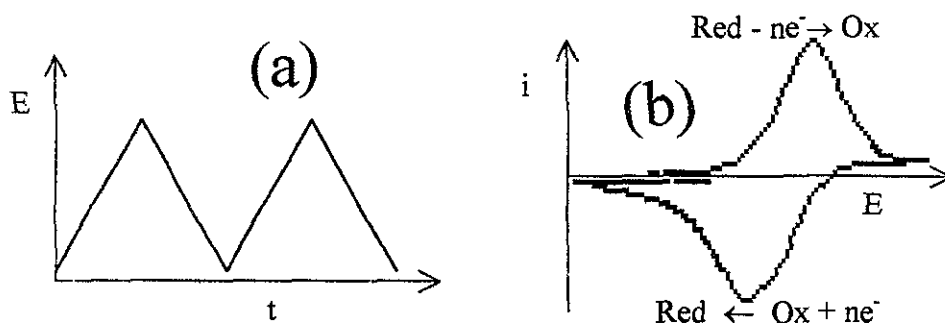


Fig. 10 Voltamperometría cíclica (a) Programa de perturbación. (b) Respuesta generada.

Al principio la corriente se debe al aporte capacitivo, cuando se alcanza un potencial lo suficientemente grande para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, la corriente medida sufre un aumento brusco debido a la corriente faradaica hasta un punto donde la concentración del analito en las cercanías del electrodo es prácticamente cero y la corriente disminuye, si ahora el barrido se hace en dirección contraria, la reacción electroquímica que tiene lugar lo será también. [3]

Indudablemente en esta técnica la velocidad de barrido juega un papel muy importante, ya que cuando la  $v_b$  es muy grande excede fácilmente la velocidad de las especies que difunden al electrodo (fig. 12 - a), y cuando la  $v_b$  es menor, el radio de las especies que difunden al electrodo se amplía (fig. 12 - b). [23]

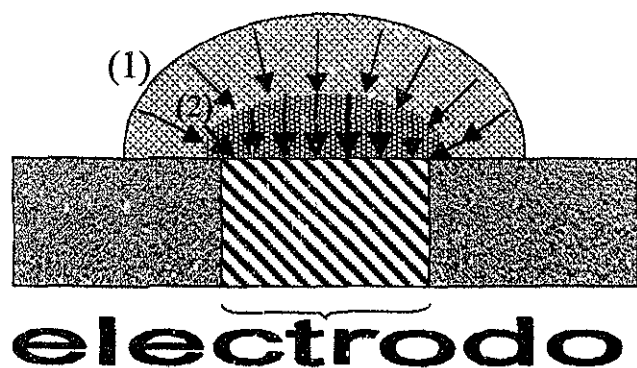


Fig. 12 Perfil de difusión del analito al electrodo, (1) velocidad de barrido grande y (2) velocidad de barrido pequeña.

### 2.8.2 Cronoamperometría con inversión de potencial.

La técnica se hace por imposición de un potencial  $E_1$ , ya sea de oxidación ó reducción, en el cual en la zona cercana al electrodo se lleva a cabo el enriquecimiento de un precursor, al cabo un tiempo "t" el potencial se invierte a  $E_2$  durante un tiempo  $\tau$ , provocando la reducción del producto; esta técnica se realiza bajo el régimen de difusión pura.

El programa de perturbación y la respuesta generada se muestran en la figura 13. [3]

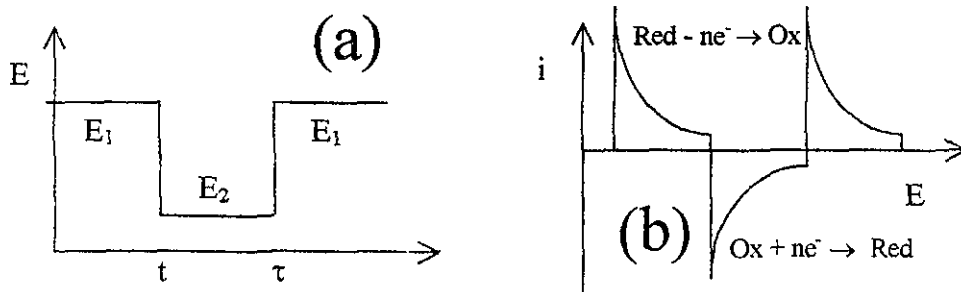


Fig. 13 Cronoamperometría con inversión de potencial (a) Programa de perturbación. (b) Respuesta generada.

## 2.9 Variables que afectan la velocidad de reacción

En una investigación el comportamiento electroquímico del sistema a estudiar depende de diferentes variables, los parámetros modificables en un sistema electroquímico se presentan en la figura 14. [3]

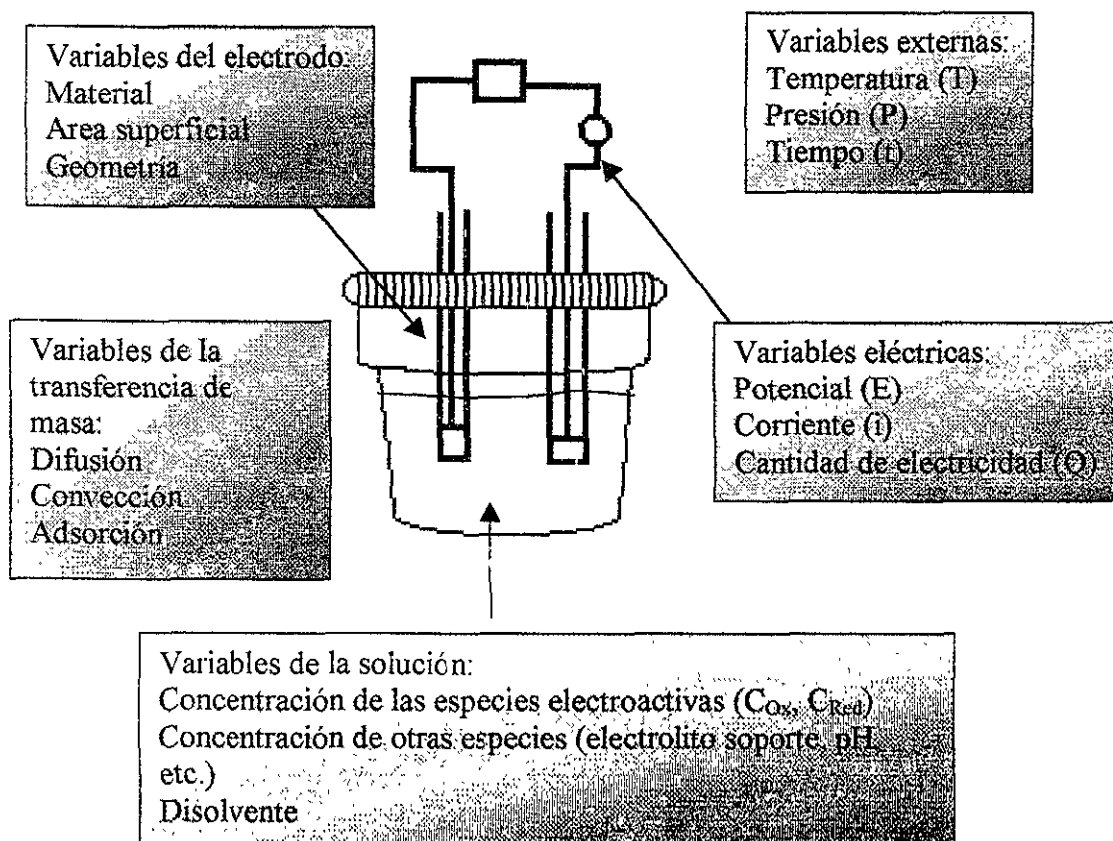


Fig. 14 Variables de un sistema electroquímico.

### 3.0 OBJETIVOS

La determinación del pH se efectúa en cualquier tipo de proceso, ya sea en el estudio del medio ambiente, en los procesos industriales y desde luego en investigación de la Ciencia Química, sin embargo, las desventajas que presenta el electrodo de vidrio aunado al hecho de que las reacciones no siempre se efectúan en condiciones que permitan el uso del electrodo de vidrio, ya sea por presencia de precipitados o biomoléculas, el disolvente de trabajo, la cantidad de muestra con la que se dispone para hacer la determinación o por el simple hecho de que son costosos y de importación; hacen que los que estamos relacionados con la ciencia química, estemos obligados a tomar parte en el diseño de alternativas a las determinaciones de pH.

Así el objetivo de este trabajo se puede generalizar a la Construcción y caracterización un microsensor a  $\alpha_{H^+}$  (no membranal) a base de polianilina que permita determinar potenciométricamente el pH.

Para abordar este problema se cubrieron los siguientes objetivos:

- La electrosíntesis de la película polimérica usando un método de barrido (voltamperometría de cíclica sucesiva) y un método de pulso (cronoamperometría con inversión de potencial a varios ciclos - técnica no reportada en la síntesis polimérica), para obtener CPE's de diferente grosor.
- El monitoreo del potencial libre al modificar el pH en el tiempo se observó como medida de la respuesta de los electrodos obtenidos. Esto con el fin de determinar en cuál de los dos casos se observaba un mejor comportamiento.
- En base a los resultados obtenidos se eligió la técnica por la cual se obtienen las películas que presentan una mejor respuesta al pH y se realizó una curva de calibración del electrodo obtenido el cual presentó un comportamiento Nikolskyano.
- Finalmente se efectuaron determinaciones de pH en diferentes sistemas (valoraciones acuosas y no acuosas, homogéneas y bifásicas en condiciones de miniaturización) con curvas de calibración adecuadas.

#### 4.0 PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental fue dividido en tres etapas, la primera fue la electrosíntesis del polímero por voltamperometría de barrido triangular y cronoamperometría con inversión de potencial a varios ciclos, la segunda fue la evaluación de la respuesta de los microsensores propuestos y la determinación del pH en valoraciones acuosas y no acuosas, homogéneas y bifásica.

##### 4.1 Reactivos

Los reactivos usados fueron:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  - BAKER ANALYZED Reactivo con un 95.9% de ácido, nivel de impurezas en lo que se refiere a metales pesados (como Pb) 0.5 ppm, Fe 0.2 ppm, Hg 0.005 ppm, Ni 0.5 ppm, y Cu 0.5 ppm,
- HCl – Técnica Química con un porcentaje de ácido de 36.5 – 38%, nivel de impurezas en el caso de metales pesados (como Pb) 0.0001 % y Fe 0.0002 %,
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ác. Acético) - BAKER ANALYZED Reactivo con un 99.7% de ácido, nivel de impurezas en lo que se refiere a metales pesados (como Pb) 0.3 ppm, Fe 0.1 ppm, Ni 0.5 ppm, y Cu 0.5 ppm,
- $\text{HClO}_4$  - Baker Analyzed REAGENT con un porcentaje de ácido de 70 – 72%, nivel de impurezas en cuanto a metales pesados (como Pb) y hierro menor a 0.5 ppm y 0.1 ppm respectivamente,
- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (Ácido metanosulfónico) – Aldrich Chemical Company Inc con un porcentaje de ácido de 99.8%,
- NaOH – Merck nivel de impurezas reportado como metales pesados (como Pb), Fe y Al 0 0005% y K menor a 0.05%,
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (anilina) -  $\Sigma$  SIGMA DE MÉXICO que fue usada después de una destilación al vacío,
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Etanol) - BAKER ANALYZED Reactivo con porcentaje de 99.8 de ácido,
- $\text{CH}_3\text{CN}$  (Acetonitrilo) - Aldrich Chemical Company Inc con un porcentaje de 99.8%,
- Buffer de referencia pH  $7.00 \pm 0.01$  a  $25^\circ\text{C}$ , solución de fosfatos de sodio y potasio de la marca HYCEL DE MEXICO y



- Buffer de referencia pH  $4.01 \pm 0.01$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , solución de ftalato ácido de potasio de la marca  $\Sigma$  SIGMA DE MÉXICO.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada obtenida en el laboratorio, presentando una conductividad de  $0.375 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### 4.2 La celda, los electrodos y aparatos

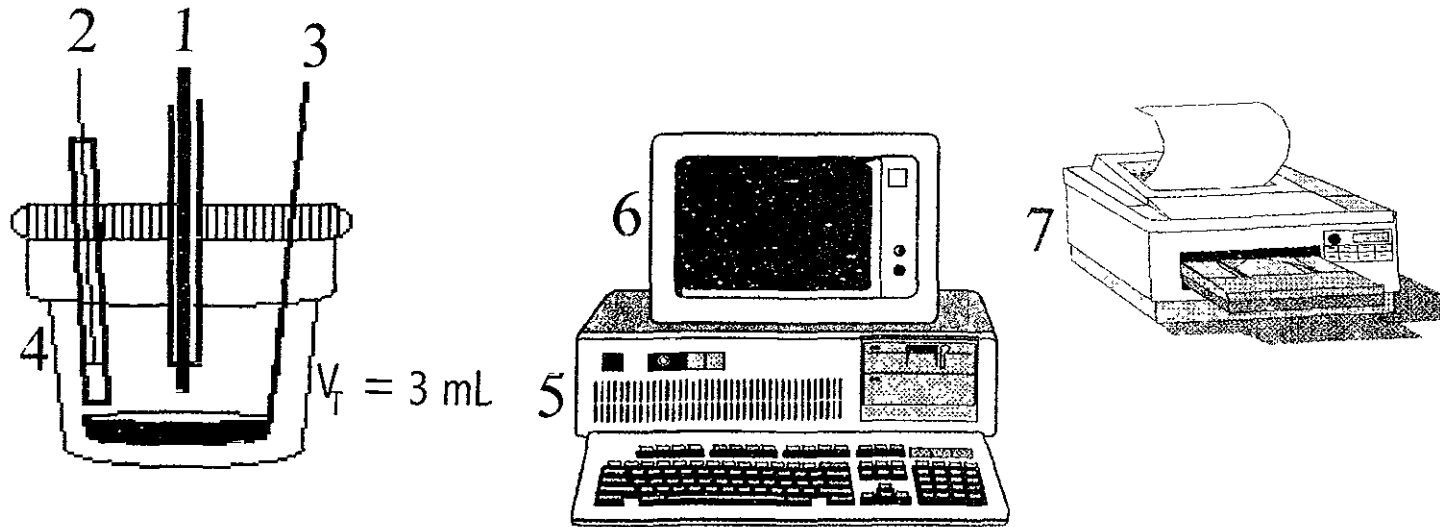
La polimerización se llevó a cabo con un sistema de 3 electrodos: el electrodo de trabajo y sustrato fue un microcilindro de carbón - grafito, el electrodo auxiliar fue un anillo de  $\text{Cu}^{\circ}$  y los valores de potencial se refirieron al sistema  $\text{Ag}^{\circ} | \text{AgCl} \downarrow | \text{KCl}$  de un microelectrodo de referencia.

Los electrodos fueron lavados con agua destilada.

El sistema se conectó a un potenciostato - galvanostato Radiometer - TACUSSEL PGP 201 conectado a un graficador x-y (cuando se trabajó con voltamperometría de barrido triangular) o con un programa de computo Voltmaster 1 de la marca Tacussel (en el caso de la técnica cronoamperometría con inversión de potencial y el monitoreo del potencial libre en función del tiempo), este programa permite realizar los programas de perturbación sin que intervenga el usuario.

Se burbujeo  $\text{N}_2$ , previamente humedecido en el medio de reacción por 5 minutos y manteniendo una atmósfera de este gas a fin de evitar la interferencia de oxígeno.

## Diseño de la celda utilizada



$E_{\text{Trabajo}} = \text{cilindro de grafito}$

$E_{\text{referencia}} = \text{Ag}^\circ | \text{AgCl} \downarrow | \text{KCl}$

$E_{\text{auxiliar}} = \text{cilindro de cobre}$

Fig. (1) Electrodo de trabajo, (2) electrodo de referencia, (3) electrodo auxiliar, (4) celda electroquímica, (5) potenciostato – galvanostato, (6) computadora, (7) graficador x-y

### 4.3 Síntesis del polímero

La barra de carbón-grafito (1.5 mm  $\phi$ ) se pulió con una lija fina comercial, la cual se colocó en un medio de 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1mol/L y [anilina] 100 mmol/L. La película de polianilina se formó por voltamperometría cíclica a diferente número de ciclos. La electrosíntesis por cronoamperometría con inversión de potencial con incremento sucesivo en el número de ciclos.

### 4.4 Monitoreo del $E_{eq} = f(\text{tiempo})$

El CPE (*Conductor Polyaniline Electrode*), el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}|\text{KCl}$  fueron sumergidos en una solución de ácido acético  $10^{-3}$  mol/L, haciendo adiciones de 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaOH}$   $10^{-2}$  mol/L, y monitoreando el cambio de potencial cada 10 segundos.

### 4.5 Curvas de valoración

Con el microsensor se realizaron valoraciones en un volumen de 5 mL del medio ácido  $\text{HCl}$  (valoración acuosa y homogénea),  $\text{HClO}_4$  (valoración no acuosa - etanol y homogénea) agregando en ambos casos 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaOH}$  en el medio respectivo, y cuando se realizó la valoración en acetonitrilo se colocó en la celda el benzoato de sodio en 5 mL de acetonitrilo y se añadieron alícuotas de 100  $\mu\text{L}$  de ácido metanosulfónico (valoración no acuosa y heterogénea).

### 4.6 Programas de perturbación

#### 4.6.1 Electrosíntesis por un método de barrido - voltamperometría cíclica

Efectuar un barrido de potencial en las siguientes condiciones:

$$E_{in} = -0.40 \text{ V}$$

$$E_f = 1.1 \text{ V}$$

$$v = 100 \text{ y } 500 \text{ mV/s}$$

Intervalo de corriente: 1mA

Incremento en el número de ciclos: 5

#### 4.6.2 Electrosíntesis por un método de pulso - cronoamperometría con inversión de potencial

Efectuar una imposición de un potencial de oxidación para después realizar un cambio a un potencial de reducción, en las siguientes condiciones:

$$E_{\text{ox}} = 1.05 \text{ V}$$

$$E_{\text{red}} = -0.05 \text{ V}$$

Intervalo de corriente: 1mA

Incremento en el número de ciclos: 5 y 3

La inversión de potencial se realizó a intervalos de un minuto.

Los potenciales  $E_{\text{ox}}$  y  $E_{\text{red}}$  fueron elegidos de acuerdo al valor de potencial leído al final de las ondas de oxidación y reducción que se aprecian en la voltamperometría cíclica.

## 5.0 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Durante la síntesis se observó un cambio de color de la forma oxidada - azul y la forma reducida - verde, la película también mostró un cambio de coloración dependiendo del medio, en medio ácido - verde y en medio básico - azul, esta última irreversible y activa al polímero permitiendo determinar potenciométricamente el pH.

### Voltamperometría cíclica

El programa de perturbación consiste en un barrido triangular de potencial en función del tiempo a una determinada velocidad y tras oxidaciones y reducciones sucesivas se tiene una respuesta como la mostrada abajo.

En la fig. 16 y 17 se muestran los voltamperogramas obtenidos a las dos velocidades de barrido estudiadas (100 y 500 mV/seg) donde podemos monitorear el crecimiento de la película polimérica. Aunque los voltamperogramas a ambas velocidades son muy parecidos entre sí, es preferible realizar la electrosíntesis a 100mV/s debido a que al ser más lento el barrido de potencial se deposita el polímero formado con mayor uniformidad, adhesión y de manera más controlada, además que a un número menor de ciclos se tiene la película que presenta una mejor respuesta al pH. Se escogió el polímero formado a 20 ciclos porque a esta velocidad se estabiliza la respuesta del microsensor. Cabe mencionar que a mayor número de ciclos (30, 40 ó 50) el polímero en exceso se desprende cuando se enjuaga este microsensor con agua destilada, y aunque estos microelectrodos responden a los cambios de pH, la respuesta no suele ser reproducible como para el microsensor cuya electrosíntesis del polímero se lleva a cabo a 20 ciclos.

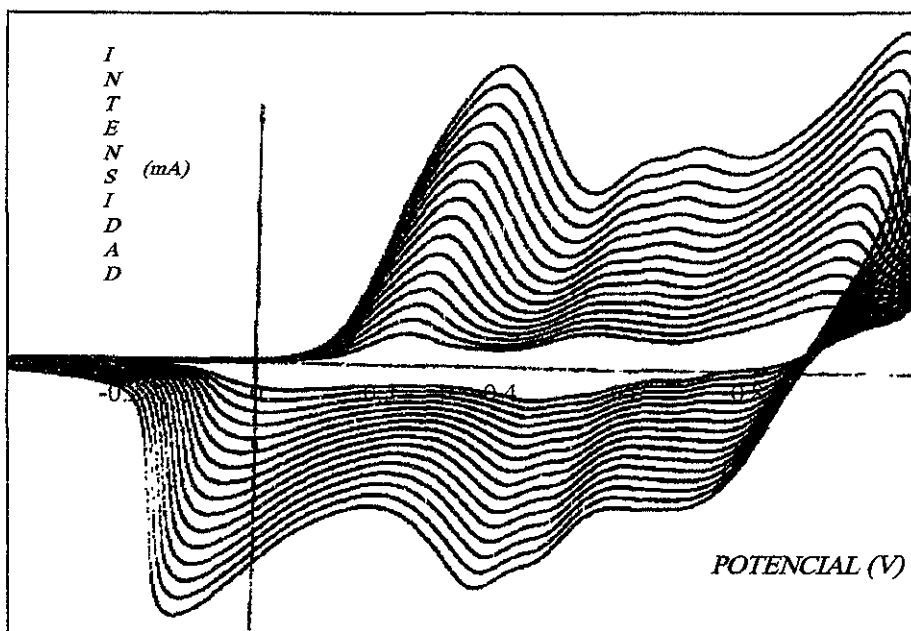


Fig. 16 Voltamperometría cíclica de PA, medio de  $H_2SO_4$  1F y [anilina ] 100 mM. Velocidad de barrido 100mV/s.

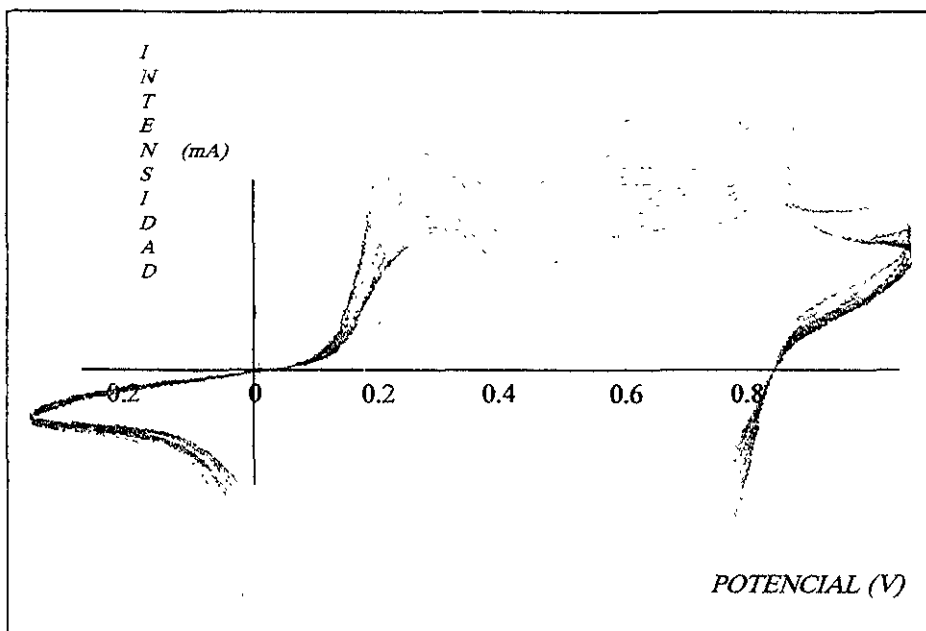
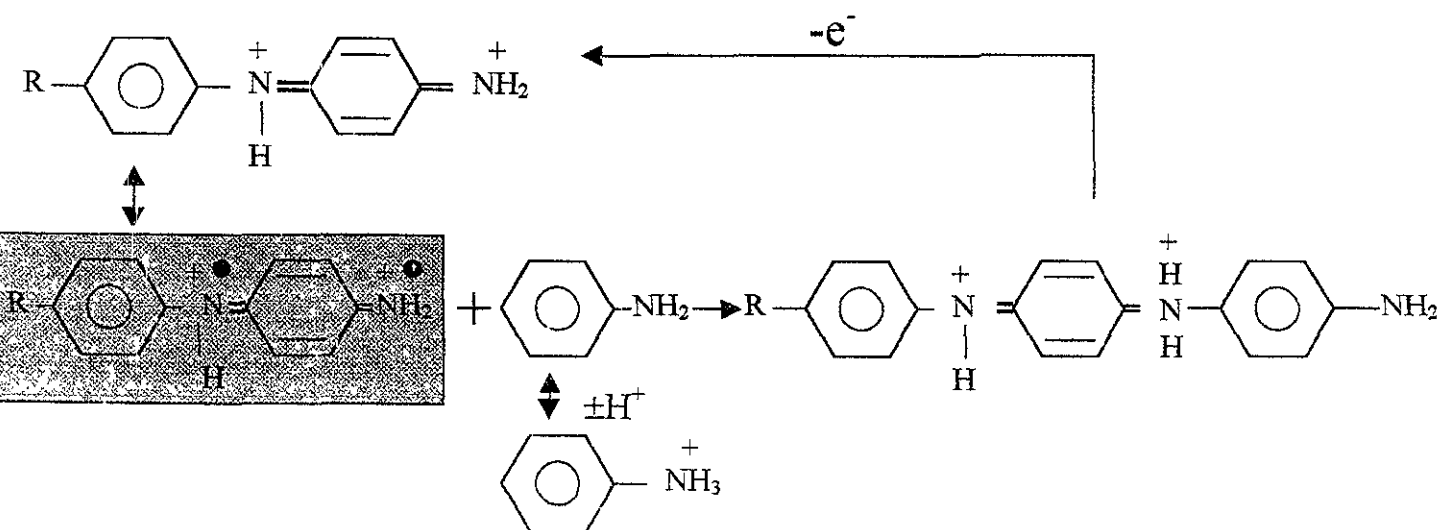


Fig. 17 Voltamperometría cíclica de PA, medio de  $H_2SO_4$  1F y [anilina ] 100 mM. Velocidad de barrido 500mV/s.

En la literatura se ha reportado el mecanismo de reacción probable asociado a las señales:



#### Cronoamperometría con inversión de potencial

En este caso el programa de perturbación consiste en la imposición de un potencial durante un cierto tiempo en donde se lleva a cabo el enriquecimiento del precursor (encerrado en un recuadro gris) y con ello la formación del polímero a  $-50$  mV para después hacer un cambio en el potencial impuesto, donde se lleva a cabo la regeneración de la forma oxidada y estable del polímero en este caso se aplicó un potencial de  $1050$  mV. La señal generada por este programa de perturbación se muestra en las figuras 18, 19 y 20, esta técnica no ha sido reportada para la síntesis de polímeros. En los cronoamperogramas mostrados se puede apreciar que la respuesta se mantiene prácticamente constante hasta 8 minutos donde se incrementa por 25 minutos para después permanecer constante. La película formada por esta técnica se puede observar a partir de transcurridos 15 ciclos, pese a que en el polímero formado se desprende con gran facilidad y se apreció una gran porosidad.

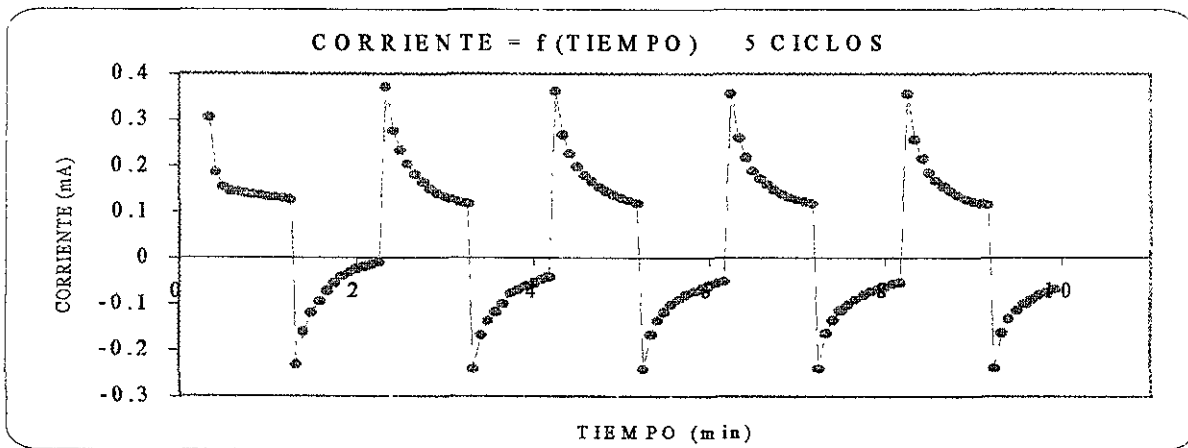


Fig. 18 Cronoamperometría con inversión de potencial, medio de  $H_2SO_4$  1F y [anilina] 100 mM, 5 ciclos,  $E_1 = 1050mV$  y  $E_2 = -50 mV$

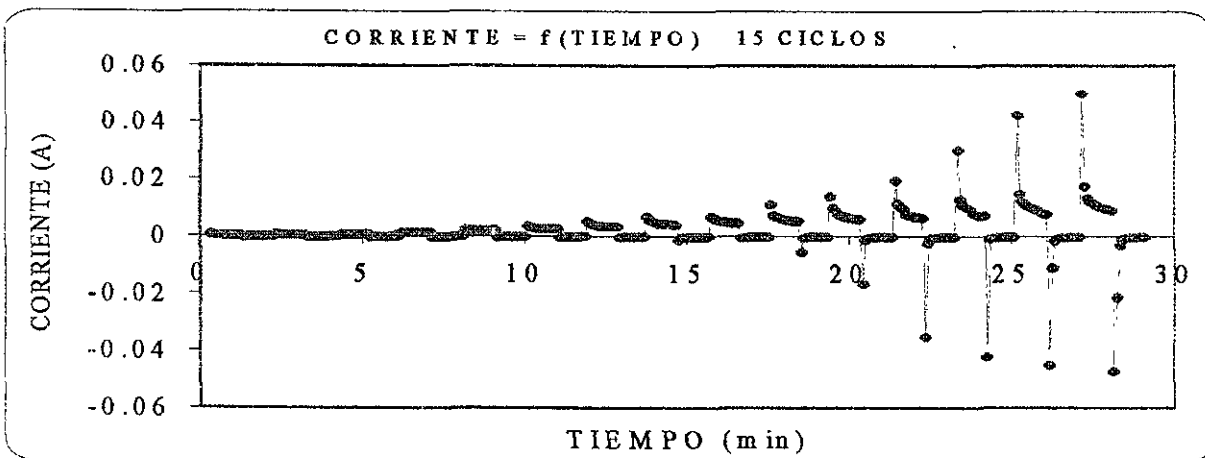


Fig. 19 Cronoamperometría con inversión de potencial, medio de  $H_2SO_4$  1F y [anilina] 100 mM, 10 ciclos,  $E_1 = 1050mV$  y  $E_2 = -50 mV$

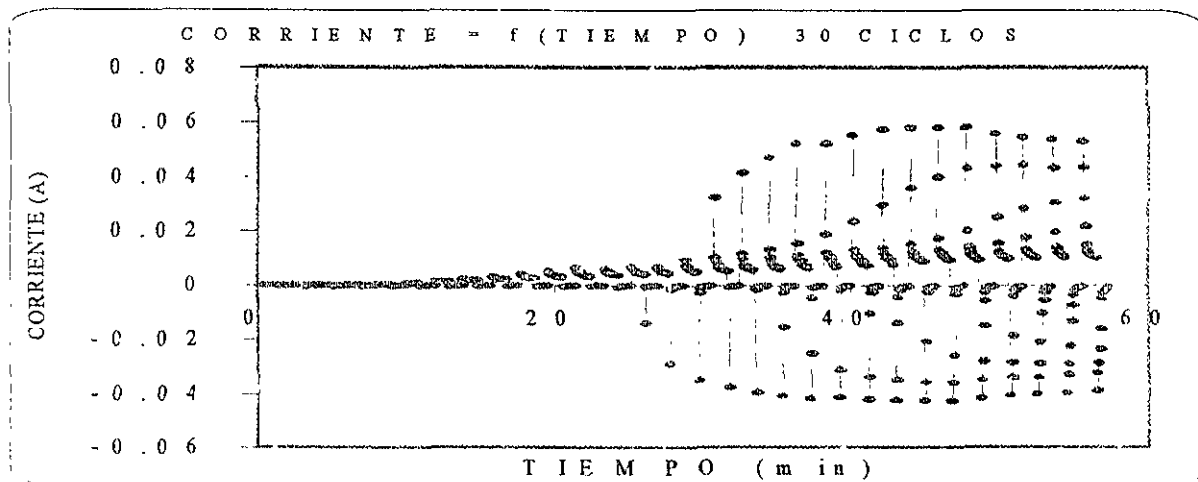


Fig. 20 Cronoamperometría con inversión de potencial, medio de  $H_2SO_4$  1F y [anilina] 100 mM, 30 ciclos,  $E_1 = 1050mV$  y  $E_2 = -50 mV$



## Sensibilidad

Como criterio de sensibilidad se monitoreó el  $E_{eq} = (pH, t)$  dando un resultado como el mostrado en las figuras 21 y 22 donde se observa que la respuesta al cambio de pH con ambos microelectrodos es prácticamente instantánea como ocurre en los electrodos de vidrio convencionales, sin embargo el microsensor obtenido por cronoamperometría con inversión de potencial no presenta una reproducibilidad, esto probablemente se deba al hecho de que la cantidad de película polimérica que se desprende es variable.

Además se puede apreciar que el equilibrio entre la película polimérica con la solución se establece con mayor rapidez cuando el cambio de pH se efectúa por adición de una base fuerte (hidróxido de sodio) con un ácido de la misma naturaleza (ácido clorhídrico), que cuando se tiene un ácido débil (ácido acético), tal y como ocurre cuando se efectúa este experimento con un electrodo de vidrio.

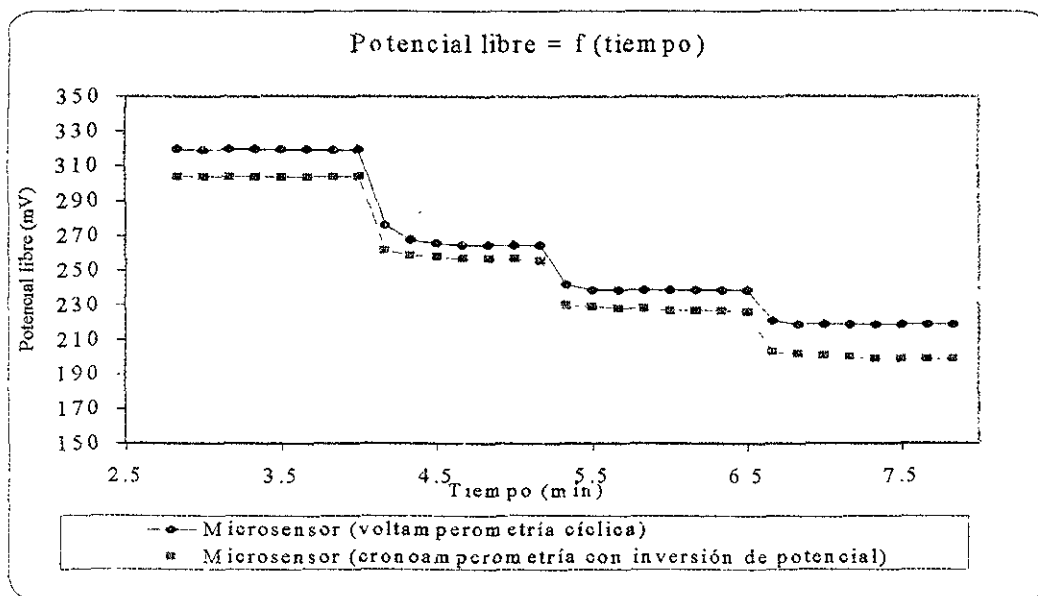


Fig.21 Monitoreo del potencial de equilibrio en función del cambio de pH y tiempo, medio de HCl  $10^{-3}$  mol/L y adiciones de  $100 \mu\text{L}$  de NaOH  $10^{-2}$  mol/L.

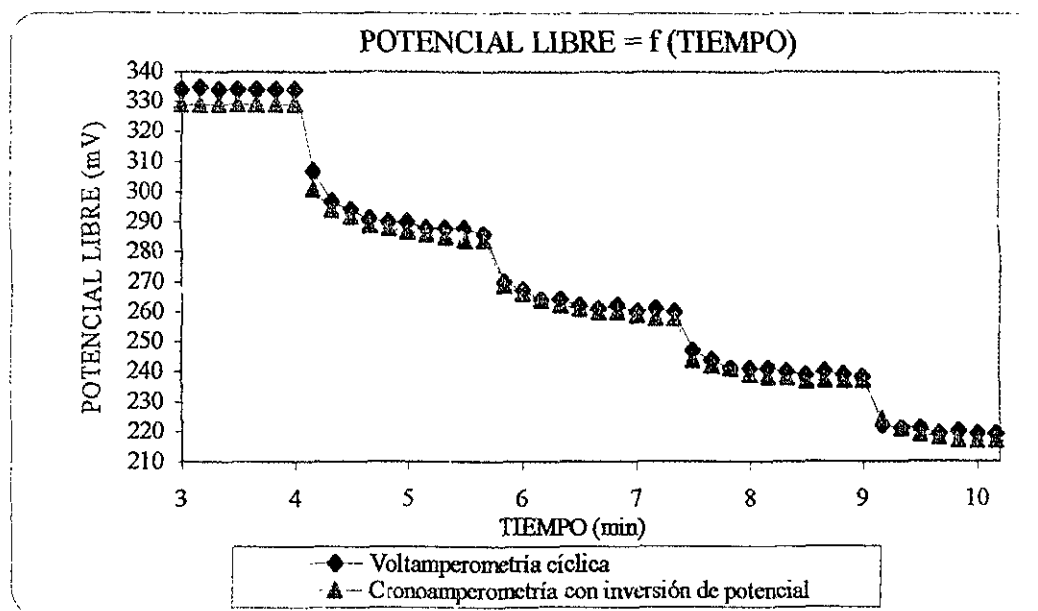


Fig.22 Monitoreo del potencial de equilibrio en función del cambio de pH y tiempo, medio de ác. acético  $10^{-3}$  mol/L y adiciones de  $100 \mu\text{L}$  de NaOH  $10^{-2}$  mol/L.

## Selectividad

Para evaluar la selectividad se realizó una curva de calibración (fig. 23) con el microelectrodo de polianilina obtenido por voltamperometría cíclica mostrando una tendencia lineal representada por la ecuación

$$E = 335.35 \pm 1.9 - 59.7 \pm 0.27 \text{ pH}$$

$$R^2 = 0.9998$$

debido a que el potencial de un electrodo ideal de pH cambia en 59.16 mV por unidad de pH se puede afirmar que el microelectrodo propuesto presenta un comportamiento Nikolskyano debido a que el valor de la pendiente es de 59.7mV.

Para un electrodo la respuesta a los cambios de pH puede describirse mediante la ecuación:

$$E = E_{as} - \beta(0.05916) \log (a_{H^+}/a_{H^+})$$

Donde el valor de  $\beta$  se refiere a la eficiencia electromotriz, y este microsensar proporciona una eficiencia potenciométrica del 99.2%, en tanto que el microsensar formado por cronoamperometría presento eficiencias más bajas.

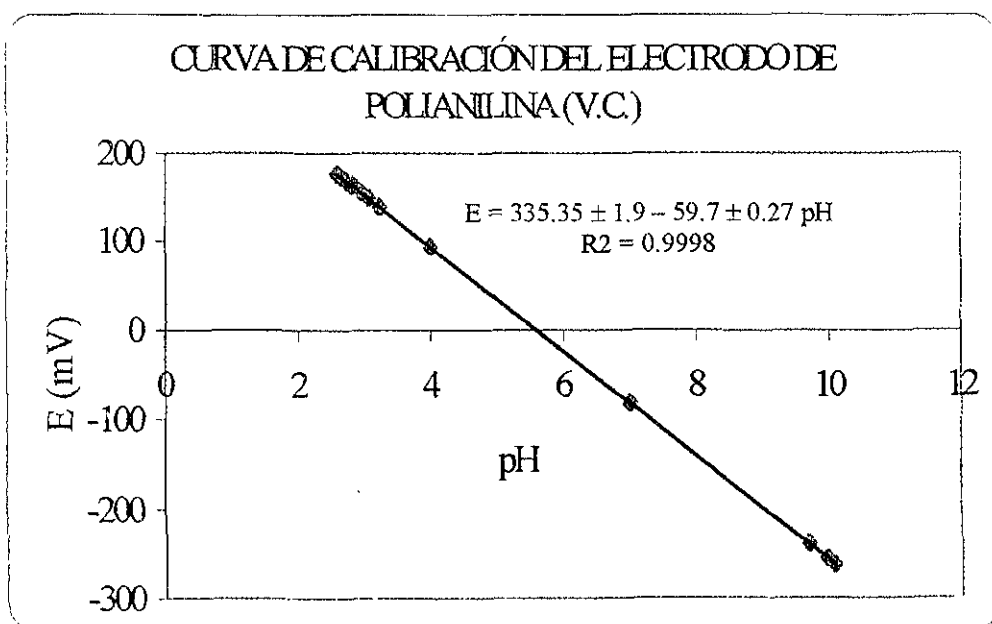


Fig.23 Variación del potencial de equilibrio en función del cambio de pH, medio de HCl  $10^{-3}$  mol/L y adiciones de  $100 \mu\text{L}$  de NaOH  $10^{-2}$  mol/L.

Sin embargo ningún electrodo responde a un solo tipo de ion, por lo que habría que evaluar el coeficiente de selectividad del electrodo.

Resumen			
Técnica utilizada para la electrosíntesis		Voltamperometría cíclica (20 ciclos)	Cronoamperometría con inversión de potencial (15 ciclos)
Tiempo de respuesta	Ác. fuerte	Aproximadamente 1 minuto 30 segundos	
	ac débil	10 - 15 segundos	
Sensibilidad		Igual al electrodo de vidrio	
Selectividad		59.7 ± 0.27	52 ± 5.7
Eficiencia		99.2%	86.7%
Tiempo de electrosíntesis		10 minutos	30 minutos

Los resultados mostrados anteriormente indican que la mejor alternativa de electrosíntesis del microsensor propuesto es la voltamperometría cíclica.

#### Aplicación del microsensor

Con las evidencias anteriormente presentadas se procedió a efectuar una titulación típica de HCl con NaOH en medio acuoso y homogéneo (fig. 24); se puede apreciar que los valores obtenidos con el microelectrodo de polianilina son prácticamente iguales a los obtenidos con el electrodo comercial de vidrio.

### Valoración de HCl 0.01F con NaOH 0.1F

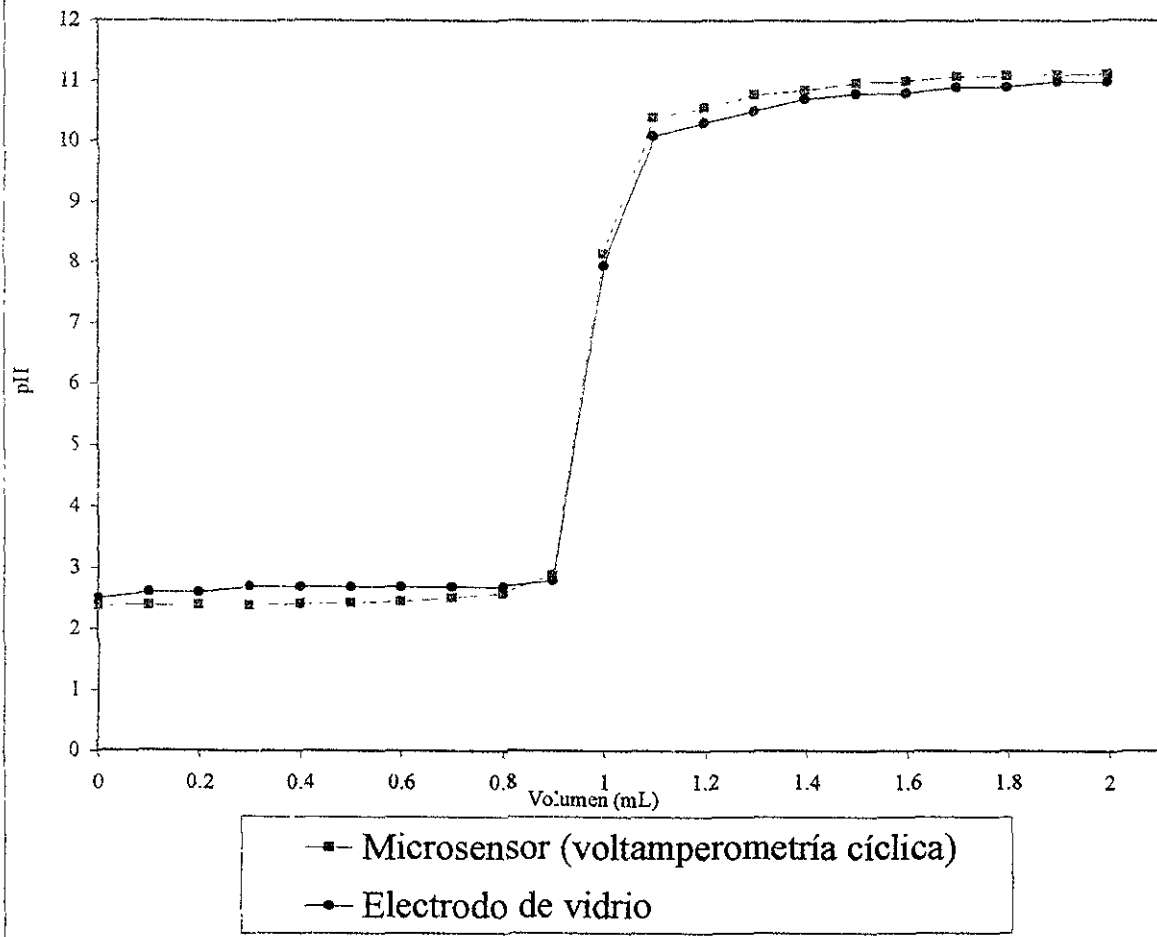


Fig. 24 Valoración típica de HCl con NaOH que es igual a las obtenidas con electrodos convencionales.

Titulaciones en solventes no acuosos como etanol y acetonitrilo.

La valoración de ácido perclórico con hidróxido de sodio en medio homogéneo se realizó en condiciones miniaturización, utilizando como disolvente etanol (figura 25).

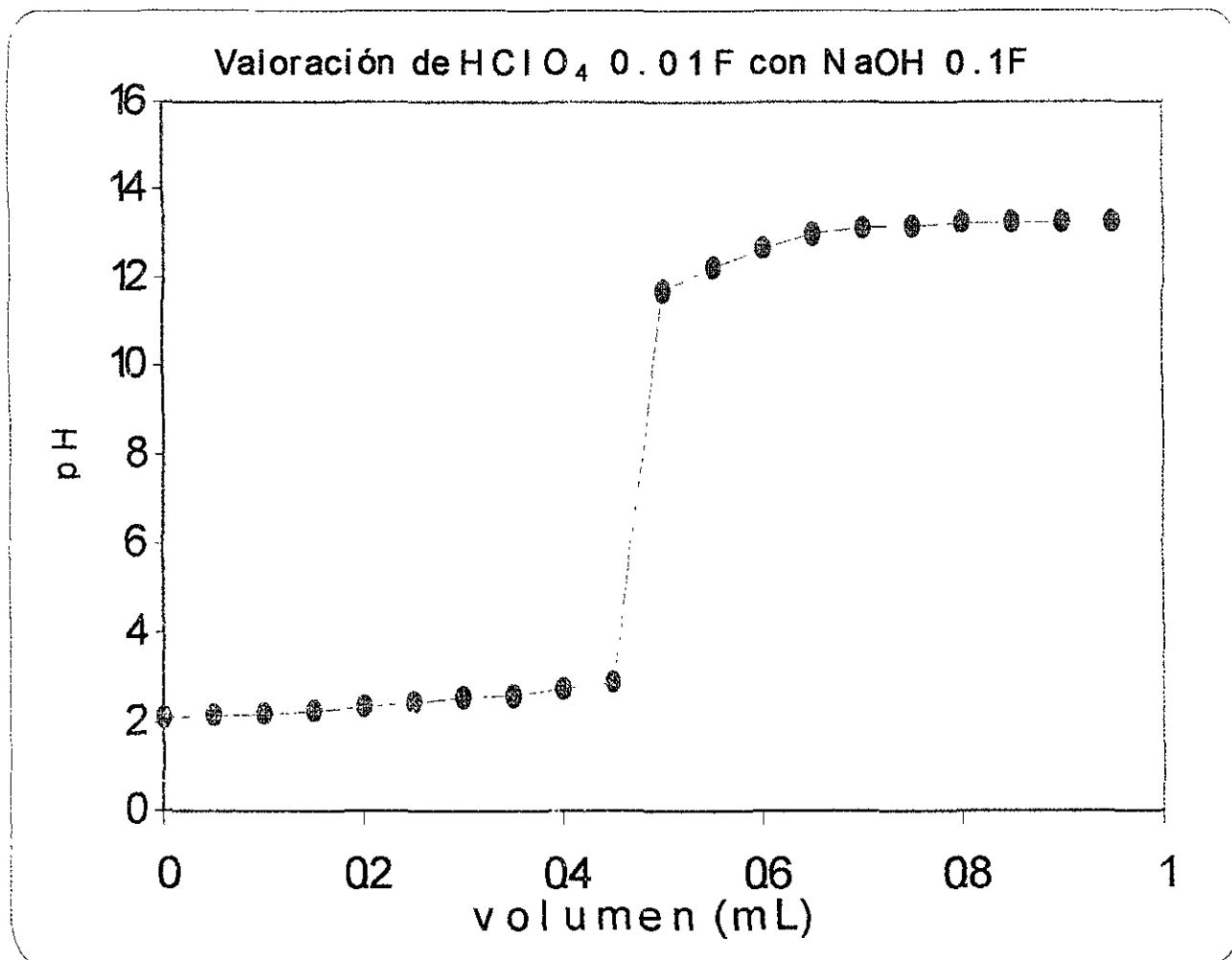


Fig. 25 Valoración de  $\text{HClO}_4$  con  $\text{NaOH}$  en etanol.

De igual manera con este microelectrodo de pH a base de polianilina se realizó en condiciones de miniaturización la valoración de benzoato de sodio con ácido metanosulfónico en medio bifásico utilizando como disolvente acetonitrilo (figura 26).

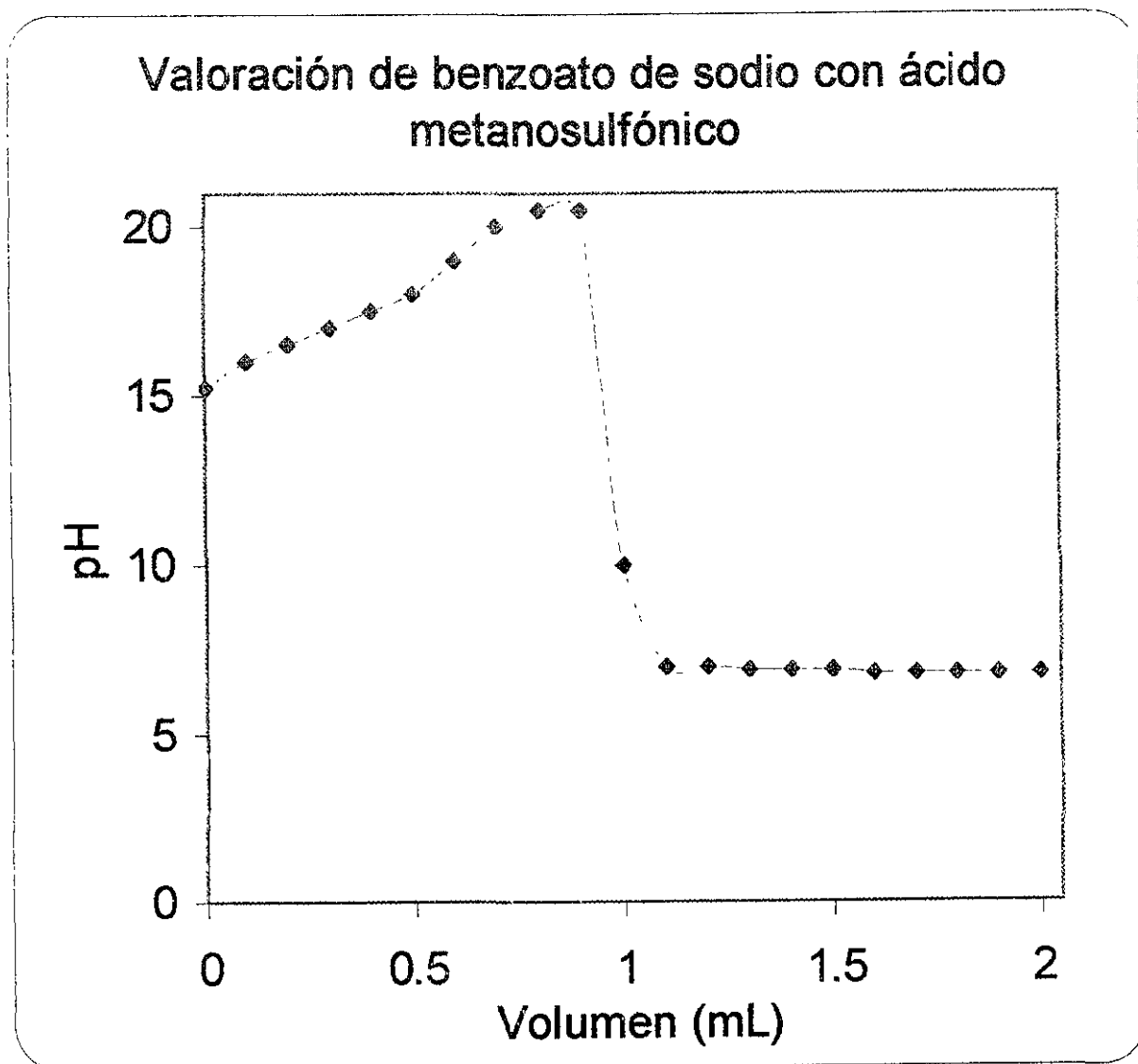


Fig. 26 Valoración bifásica de benzoato de sodio con ácido metanosulfónico en acetonitrilo.

## 7.0 CONCLUSIONES

El presente trabajo logró la construcción y caracterización de un microsensor con  $\alpha_{H^+}$  a base de polianilina con el cual se puede determinar potenciométricamente el pH, como alternativa al uso del electrodo de vidrio.

A partir de las curvas de calibración  $E = f(\text{pH})$  se encontró que las películas de polianilina sobre sustratos de carbono muestran una pendiente de 60 mV lo equivalente a una respuesta Nerstiana - Nikolskyana.

En este trabajo se reportaron las condiciones para la electrosíntesis, utilizando la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría con inversión de potencial que permiten obtener las películas que presentan la mejor respuesta a  $\alpha_{H^+}$ , y de ambas técnicas se escogió la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/seg y 20 ciclos, ya que a estas condiciones se obtiene la película que presenta la mayor sensibilidad, selectividad y una eficiencia de 99.8%.

Los microsensors obtenidos fueron usados en titulaciones acuosas y no acuosas, homogéneos y bifásicos, en condiciones de miniaturización lo que permite un ahorro en tiempo, costos y residuos contaminantes.

ESTA TESIS FUE SALIDA  
DE LA BIBLIOTECA



## 7.0 BIBLIOGRAFÍA

1. SKOOG, D.A., "Análisis Instrumental", 2da. ed., Ed. Interamericana, México, 1986.
2. WILLARD, H.H. "Métodos instrumentales de análisis", Ed. Continental, México,
3. BARD, J. and FAULKNER, L.R. "Electrochemical methods. Fundamentals and applications" Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., 1980.
4. BARD, J., "Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances" Vol. 12, Ed. Marcel Dekker, Inc., 1982.
5. STOCK, J.T., "Electrochemistry Past and Present" Ed. American Chemical Society, Washington DC, 1989.
6. BORDI S., CARLA M. and PAPESCHI G., *Anal. Chem.* 56 : 317 - 319 (1984).
7. CHEEK G., WALES C.P. and NOWAK R.J. *Anal. Chem.* 55 : 380 - 382 (1983).
8. OYAMA N., OHSAKA T. and SHIMIZU T., *Anal. Chem.* 57 : 1526 - 1532 (1985).
9. RUBINSTEIN, I., *Anal. Chem.* 56 : 1135 - 1137 (1984).
10. OSAKA T., et.al. *Sensors and Actuators B* 13 - 14 : 205 - 208 (1993).
11. CARLIN M.C., KEPLEY L.J. and BARD A.J., *J. Electrochem. Soc.* 132 (2) : 353 - 359 (1985).
12. STILWELL D.E. and PARK S-M. *J. Electrochem. Soc.* 135 (9) : 2254 - 2262 (1988).
13. SHAOLIN M., JINKING K. and JIANBING Z., *J. Electroanal. Chem.* 334 : 121 - 132 (1992).
14. SHAOLIN M., *J. Electroanal. Chem.* 370 : 135 - 139 (1994).
15. BOCAKKA J., and IVASKA A., *J. Electroanal. Chem.* 368 : 23 - 31 (1994).
16. LEWENSTAM A., *J. Electroanal. Chem.* 368 : 34 - 41 (1994).
17. KOMABA, S., et.al. *Electrochimica Acta.* 42 (3) : 383 - 388 (1997).
18. GALAL A., *Electroanalysis.* 10 (2) : 121 - 125 (1998).
19. SHIU K-K., SONG F-Y., LAU K-W., *J. Electroanal. Chem.* 476 : 109 - 117 (1999).
20. PETITJEAN J., et.al. *J. Electroanal. Chem.* 478 : 99 - 100 (1999).
21. PAUL, E.W., et.al. *J. Phys. Chem.* 89 : 1441 - 1447 (1985).
22. GALUS, Z., "Fundamentals of Chemical Analysis" Ed. John Wiley & Sons, Poland, 1980.
23. WIGHTMAN R.M., *Anal. Chem.* 53 (9) : 1125 A - 1134 A (1981).