



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ELECTRODOS MODIFICADOS CON POLIMEROS CONDUCTORES DE LA
FAMILIA DE LOS 3,4-ALCOXITIOFENOS PARA SU APLICACIÓN COMO
SENSORES DE IONES METÁLICOS POR MEDIO DE VOLTAMPEROMETRIA
DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. GERARDO SALINAS SÁNCHEZ

DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, MARZO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ELECTRODOS MODIFICADOS CON POLIMEROS CONDUCTORES DE LA
FAMILIA DE LOS 3,4-ALCOXITIOFENOS PARA SU APLICACIÓN COMO
SENSORES DE IONES METÁLICOS POR MEDIO DE VOLTAMPEROMETRIA
DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. GERARDO SALINAS SÁNCHEZ

DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM



Ciudad de México, marzo 2018

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la formación y oportunidades brindadas durante mis estudios de doctorado.

Al CONACYT por la beca otorgada con el número de becario 254211 y número de CVU 288088 y por la beca mixta (Becas Mixtas 2017 – Movilidad en el extranjero 291212) otorgada para realizar una estancia de investigación en la Université de Bordeaux, Francia, por el periodo del 01 de enero de 2017 al 30 de noviembre de 2017.

Al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe por todo el apoyo, enseñanzas y amistad brindada durante todos estos años.

Al Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero y a la Dra. María Teres Ramírez Silva miembros de mi comité tutor por la crítica constructiva y el apoyo durante el desarrollo del proyecto doctoral.

Al Dr. Alexander Kuhn de la Université de Bordeaux por permitirme realizar una estancia de investigación en el periodo del por el periodo del 01 de enero de 2017 al 30 de noviembre de 2017.

A los Doctores Anatoly Yatsimirsky, Ernesto Rivera García, Víctor Manuel Ugalde Saldívar, Julio Cesar Aguilar Cordero y a la Dra. María Teres Ramírez Silva por sus aportaciones y correcciones durante la revisión de esta tesis.

A los Doctores Jorge G. Ibáñez Cornejo y Rubén Vásquez Medrano de la Universidad Iberoamericana, por permitirme realizar experimentos en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión, pero sobre todo por el apoyo brindado durante el desarrollo del proyecto doctoral.

A mis amigos de toda la vida Rigo Magdaleno, Julio Anaya y Alex Contreras, a mis amigos David García Peláez, Néstor Mosqueda, Toño Montiel, Myrna Aguilar, Mariana Ramos, Paco Alquicira, a los amigos del laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis Orgánica; Emanuel López, Edgar Ortiz, Dora Garduño, Alfredo del Oso, Ali Marines, Esdrey Rodríguez, Sergio López, Gibran Hernández, Ángel Torres, a los alumnos del laboratorio de Electroquímica y Corrosión; Karla Contreras, Diana Castillo, Diego Millan, Tony Lechuga, Jorge Benítez y a todos los que no eran alumnos, pero pasaban a visitar, a los compañeros y amigos del laboratorio NSysA en la Université de Bordeaux, Francia. En especial quiero agradecer a Pauline Lefrançois por todo su apoyo, comprensión y cariño.

A mi familia por todo su apoyo incondicional, motivación y cariño, todo lo que soy se los debo a ustedes. A Berenice Silva y toda la familia Silva por su apoyo y cariño durante una importante parte de mi vida, por esto y muchas cosas más les estaré eternamente agradecido.

*A mis padres y hermanos;
gracias por nunca dejar de creer en mí.*

Este trabajo fue realizado en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMéx-UNAM, ubicado en Toluca, Estado de México, en la Universidad Iberoamericana, ubicada en Álvaro Obregón CDMX y en la Université de Bordeaux, Francia y se ha presentado en la modalidad de exposición oral o poster en los siguientes eventos:

G. Salinas, B. A. Frontana-Uribe, Jorge G. Ibanez, Detección de cobre (II) y cadmio (II) en mezclas EtOH/H₂O (1:1) con un electrodo de carbón vítreo, por medio de SWASV. Congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica, 2016.

G. Salinas, B. A. Frontana-Uribe, R. C. Vásquez-Medrano, Caracterización electroquímica de películas de PBTh y PEDOT con el mayor nivel de dopado (δ), en ACN y EtOH/H₂O. Congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica, 2016.

Gerardo Salinas, Bernardo Frontana-Uribe, Estudio electroquímico de películas de PEDOT en medio hidroalcohólico: influencia de los parámetros de electrodeposición en la respuesta electroquímica. Simposio interno del Instituto de Química 2015.

Publicación:

Gerardo Salinas, Jorge G. Ibanez, Rubén Vásquez-Medrano, Bernardo A. Frontana-Uribe, Electrochemical behavior of poly-bithiophene, poly-3,4-ethylenedioxythiophene and poly-3,4-ortho-lylenedioxythiophene in EtOH/H₂O (1:1) mixture. *Synthetic Metals*, 237, 65, (2018).

Tabla de contenidos

Agradecimientos	ii
Dedicatoria	iii
Presentación en eventos y publicaciones	iv
Tabla de contenido	v
Abreviaturas y símbolos	vii
Resumen	1
Abstract	2
Hipótesis	3
Objetivos generales	3
Capítulo I Comportamiento electroquímico de poli-bitiofeno, poly-etilen-3,4-dioxitiofeno y poly-orto-xilen-3,4-dioxitiofeno, en ACN y en una mezcla EtOH/H ₂ O (1:1)	4
Antecedentes	5
Objetivos	17
Metodología	17
Resultados	20
Conclusiones	36
Capítulo II Caracterización de la respuesta electroquímica de cobre en electrodos de polímero conductor basados en tiofenos en medio EtOH/H ₂ O.	38
Antecedentes	39
Objetivos	45
Metodología	44
Resultados	47
Conclusiones	58
Capítulo III Síntesis electroquímica de polímeros conductores macroporosos para su aplicación en la detección de iones metálicos por medio de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.	60
Antecedentes	61
Objetivos	69
Metodología	69
Resultados	72

Conclusiones	87
Conclusión general	89
Perspectivas	90
Anexos	91
Referencias	125
Publicación	138

Abreviaturas y Símbolos

3-MTh	3-metiltiofeno
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
$A_{geométrica}$	Área geométrica del electrodo de trabajo
ACN	Acetonitrilo
AcOH	Ácido acético
AcONa	Acetato de sodio
BTh	Bitiofeno
C	Concentración
CCT	Molde de cristal coloidal
CE	Contraelectrodo
CME	Electrodos modificados químicamente
δ	Nivel de dopado
d	Diámetro
D_{app}	Coefficiente de difusión iónico aparente
DPV	Voltamperometría diferencial de pulso
ΔE	Cambio de potencial
ΔE_p	Diferencia de potencial de pico
ΔE_S	Potencial de barrido
E°	Potencial estándar
E_{base}	Potencial base
E_{dep}	Potencial de depósito
E_λ	Potencial de inversión de la polaridad
E_{pulso}	Potencial de pulso
E_Q	Potencial de pulso aplicado por cronocoulombimetría de pulso
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico de oxidación
E_p	Potencial de pico de oxidación
ESCR	Modelo de relajación conformacional estimulada electroquímica

E_{sox}	Potencial de sobreoxidación
E_{sw}	Amplitud de potencial
EtOH	Etanol
EDOT	Etilen-3,4-dioxitiofeno
f	Frecuencia
F	Constante de Faraday
GC	Carbón vítreo
ICP	Polímeros conductores intrínsecos
i_b	Corriente de pulso inverso
i_f	Corriente de pulso directo
i_p	Corriente de pico
Δi_p	Diferencia de corriente
IR	Espectroscopia de infrarrojo
ITO	Indium tin oxide
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Límite de detección
LD	Límite de cuantificación
LED's	Diodo emisor de luz
LSV	Voltametría de barrido lineal
m	Pendiente de la recta
M	Peso molecular
n -doping	Proceso de reducción de los polímeros conductores
NPV	Voltamperometría normal de pulso
Π	Presión superficial
p -doping	Proceso de oxidación de los polímeros conductores
PANI	Poli-anilina
PBTh	Poli-bitiofeno
PC	Polímero conductor
PEDOT	Poli-etilen-3,4-dioxitiofeno

Ppy	Poli-pirrol
PXDOT	Poli-orto-xilen-3,4-dioxitiofeno
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica
Q_{dep}	Carga de depósito
Q_{pol}	Carga de polimerización
Q_T	Carga total
RE	Electrodo de referencia
SDS	Dodecilsulfato de sodio
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SWASV	Voltamperometría de redisolución de onda cuadrada
t	Tiempo
t'	Intervalo de tiempo entre pulsos
t_{dep}	Tiempo de depósito
t_p	Tiempo de pulso
$t_{stripping}$	Tiempo de redisolución
Th	Tiofeno
TTh	Tertiofeno
v	Velocidad de barrido
W	Peso del polímero depositado
$W_{1/2}$	Ancho de media onda
WE	Electrodo de trabajo
XDOT	Orto-xilen-3,4-dioxitiofeno
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
z	Carga del contraion

Resumen

Ante la necesidad de encontrar nuevos métodos analíticos sencillos y de bajo costo, para la determinación de iones metálicos en disolución, las técnicas electroquímicas de redisolución se presentan como una alternativa viable y prometedora. Éstas son sobre todo útiles para la detección en tiempo real y en sistemas de flujo, que son de particular importancia en muchas aplicaciones. Para poder utilizar de manera eficiente estas técnicas, es necesario mejorar la sensibilidad en comparación con los métodos espectroscópicos tradicionales (absorción o emisión atómica). Una alternativa viable para minimizar el uso de electrodos tóxicos es el uso de electrodos modificados con polímeros conductores. En este trabajo se presentan los resultados alcanzados durante el posible desarrollo de una nueva metodología para la cuantificación de iones metálicos por SWASV en medio hidroalcohólico, la cual se basa en el uso de electrodos modificados con polímeros conductores de la familia de los 3,4-alcoxitiofenos. La información obtenida durante el avance de este proyecto se ha organizado en tres capítulos:

En el capítulo I se describe el comportamiento electroquímico de tres polímeros conductores (poli-bitiofeno, poli-etilen-3,4-dioxitiofeno y poli-orto-xilen-3,4-dioxitiofeno) en ACN y en una mezcla EtOH/H₂O (1:1). Los polímeros alcoxi sustituidos presentan una alta estabilidad y reversibilidad en el medio hidroalcohólico, a diferencia del poli-bitiofeno. La fuerte interacción de los polímeros alcoxi sustituidos con los disolventes o mezclas de disolventes polares, presenta ventajas debido a que se facilita el proceso de carga/descarga del polímero y evita una posible degradación debido a un ataque nucleofílico en las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno.

En el capítulo II se reporta la influencia del grupo alcoxi en la formación de materiales de coordinación de cobre con los polímeros conductores y la posible cuantificación de Cu²⁺ en medio hidroalcohólico. La presencia de EtOH en la disolución limita el uso de estos electrodos para la cuantificación de cobre en bebidas alcohólicas donde la concentración de EtOH es superior al 20%. La posible interacción de los grupos éter y los electrones π -del sistema aromático de tiofeno permite la formación de materiales de coordinación de Cu²⁺.

En el capítulo III se describe la obtención de polímeros conductores macroporosos y su posible aplicación en la cuantificación de Cu²⁺ por SWASV. Los polímeros conductores macroporosos presentan un mejor transporte de iones que sus equivalentes formados con capas no ordenadas, lo que se traduce a un mejor transporte de carga. Los electrodos de PXDOT macroporosos presentan una mejor sensibilidad y tiempo de análisis durante la cuantificación de Cu²⁺ en disolución acuosa, en comparación con electrodos de la familia de los tiofenos reportados en la literatura.

Abstract

Low cost and easy handle new analytical methods for the quantification on metallic ions in solution are required; the stripping electrochemical techniques present a viable and promising alternative. These techniques can be used for real-time quantification and flow analysis, characteristics which are necessities in many applications. Nevertheless, in order to be competitive, it is required the improvement of the sensibility in comparison to traditional spectroscopic techniques (Atomic absorption or emission). An alternative is the use of chemical modified electrodes, in particularly the polymeric modifications, among which the conducting polymers stand out. This work presents the results found during our first approach for the development of a new methodology for the quantification of metallic ions by SWASV in hydro alcoholic media (EtOH/H₂O (1:1)). It was based on the use of modified electrodes with conducting polymers of the 3,4-alkoxythiophene family. The information obtained during the progress of this project has been organized in three chapters.

In chapter I it is found the electrochemical behavior of the three conducting polymers, poly-bithiophene, poly-ethylen-3,4-dioxythiophene and poly-ortho-xylene-3,4-dioxythiophene in ACN and in a EtOH/H₂O (1:1) mixture. The alkoxy substituted polymers present a high stability and reversibility in the hydro alcoholic mixture, in comparison with poly-bithiophene. A strong interaction between the alkoxythiophene polymers with the polar-protic solvents and its mixture, present advantages because facilitate an easy charge/discharge process and prevent a possible degradation due to a nucleophilic attack in the positions 3 and 4 of the thiophene ring.

In chapter II the hypothesis of the formation of a coordination compound of copper with the conducting polymers and its use for quantification of Cu²⁺ in the hydro alcoholic mixture was explored. A possible interaction between the ether groups and the π -electrons of the aromatic system would allow the formation of coordination compounds of Cu²⁺. The quantification of this metallic ion is limited to mixtures EtOH/H₂O with concentration of EtOH lower than 20%.

In chapter III it is described the preparation of macroporous conducting polymers electrodes and their possible application in the quantification of Cu²⁺ by SWASV. The macroporous conducting polymers have a better ion transport, which leads to an improvement in the charge transport. During the quantification of Cu²⁺ in aqueous media, the macroporous PXDOT electrodes showed better sensibility and lower time of analysis, compared to the other electrodes of the thiophene family studied.

Hipótesis

Debido a la posibilidad de formar complejos metálicos con los átomos que poseen pares de electrones libres, que se encuentran en la estructura de los polímeros conductores de tiofeno, si modificamos la estructura química de los monómeros con grupos alcoxi en la posición 3 y 4, podremos mejorar la interacción metal-polímero conductor, y como consecuencia, la sensibilidad durante la detección de cobre por medio de la técnica de voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica, en medio hidroalcohólico.

Objetivos generales del estudio

- Estudiar la influencia de la interacción polímero/disolvente en el proceso de carga/descarga de polímeros conductores de la familia de los 3,4-alcoxitiofeno en una mezcla EtOH/H₂O (1:1).
- Estudiar la influencia de la interacción polímero/ion metálico en la cuantificación de Cu²⁺ utilizando electrodos modificados con polímeros conductores de la familia de los 3,4-alcoxitiofeno.
- Generar estructuras macroporosas de polímeros conductores de la familia de los 3,4-alcoxitiofeno y con esto mejorar la respuesta analítica durante la detección de Cu²⁺.

Capítulo I. Comportamiento electroquímico de poli-bitiofeno, poli-etilen-3,4-dioxitiofeno y poli-orto-xilen-3,4-dioxitiofeno, en ACN y en una mezcla EtOH/H₂O (1:1)

Antecedentes

Los polímeros se han convertido en los materiales más importantes del siglo XX, debido a su amplia gama de aplicaciones, que puede ir desde contenedores y recubrimientos hasta fibras para ropa. En la actualidad, el descubrimiento de polímeros que presentan buenas propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas ha permitido introducir a los materiales orgánicos en diversos campos; como son el almacenamiento y la conversión de energía, en el desarrollo o la producción de aparatos electrónicos inteligentes, recubrimientos antiestáticos, sistemas luminosos, etcétera. A este tipo de materiales se les conoce como “polímeros electroactivos”. Un ejemplo de estos polímeros electroactivos son los polímeros conductores o polímeros conductores intrínsecos (ICP por sus siglas en inglés), debido a su eficiente procesabilidad, bajo peso molecular, buena conductividad y su alta estabilidad química y electroquímica [1]. Estos se diferencian de los compósitos poliméricos conductores, de los polímeros iónicos conductores y de los polímeros redox, debido a que sus propiedades eléctricas y ópticas son intrínsecas a la forma dopada de los polímeros [2]. Los polímeros conductores fueron descubiertos en 1976 por Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan Hegger [3] cuando sintetizaron el poli-acetileno (PA) dopado con iodo, obteniendo un polímero con buenas propiedades metálicas, pero poco procesable.

En general los polímeros conductores intrínsecos presentan la propiedad de conductividad debido al proceso de dopado. En estos materiales se le llama dopado al proceso de oxidación (tipo-*p*) o reducción (tipo-*n*) que se encuentra acompañado de la inserción de contraiones [1]. El concepto de dopado distingue a los polímeros conductores de otros polímeros electroactivos, debido a que es en este proceso que el polímero se vuelve conductor (conductividad aproximada entre 1 a 100 S/cm).

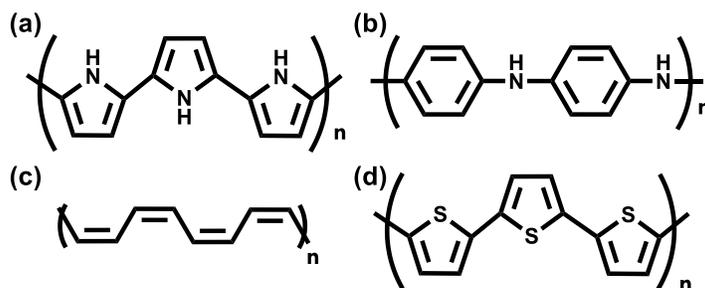


Figura 1. Estructuras químicas de los polímeros más estudiados (a) polipirrol, (b) polianilina, (c) poliacetileno y (d) politiofeno.

Entre los polímeros conductores intrínsecos más estudiados se encuentran la polianilina, el polipirrol y el politiofeno [4] (Fig. 1). Este último es uno de los polímeros conductores que ha alcanzado un uso comercial, debido a que posee excelentes propiedades, como estabilidad térmica, buena conductividad y alta estabilidad química [5].

El politiofeno (PTh) presenta un gran número de aplicaciones, entre las que se destacan los transistores, LEDs, conductores eléctricos, sensores ambientales, celdas solares, etcétera [4]. Los PTh se pueden sintetizar por medio de la oxidación del tiofeno; sin embargo, debido al alto valor de potencial requerido para realizar la oxidación del monómero ($E_p \approx 1.7$ V), se puede producir la sobreoxidación de los oligómeros formados [6], provocando el deterioro de las propiedades físicas y químicas de la película. Con la finalidad de disminuir el potencial de electropolimerización del monómero se prefiere utilizar, como materia de partida, el bitiofeno o el tertiofeno. Además, su estructura primaria, el esqueleto del polímero, juega un rol esencial en sus propiedades eléctricas y físicas así, por ejemplo, disminuir el potencial de oxidación y mejorar la solubilidad se utilizan monómeros con sustituyentes electrodonadores en las posiciones β del anillo de tiofeno [6] (Fig. 2).

El politiofeno obtenido por electropolimerización muestra un bajo grado de cristalinidad ($\approx 5\%$), con un promedio aproximado de 118 unidades, buena estabilidad térmica (42% de pérdida de masa a 900°C) y buena conductividad (de 3.4×10^{-4} a 1×10^{-1} S/cm) [6]. Para este polímero, la capacidad de pasar del estado aislante al conductor depende fuertemente de las condiciones electroquímicas empleadas durante la electropolimerización, el contraíón dopante, de los sustituyentes unidos al anillo de tiofeno y del medio de reacción utilizado, debido a que los politiofenos son altamente hidrofóbicos.

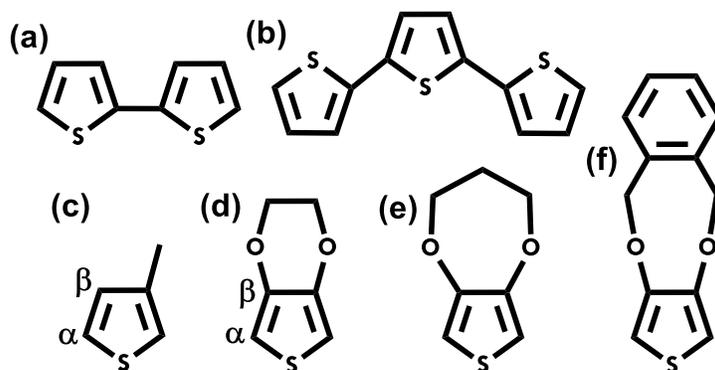


Figura 2. Estructuras químicas de: a) BTh, b) TTh, c) 3-MTh, d) EDOT, e) ProDOT y f) XDOT

Se han realizado numerosos estudios para conocer las propiedades de PTh sustituidos su estructura primaria, siendo los más estudiados y útiles hasta el momento la familia de los 3,4-alcoxi-tiofenos [7]

entre los que se destaca el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT). El EDOT, sintetizado químicamente en los 80's por Bayer y electroquímicamente por Heinze [8], presenta una gran cantidad de ventajas en comparación con el politiofeno, como lo son su bajo potencial de oxidación, su alta conductividad (300 S/cm), el ser incoloro en películas delgadas y su alta estabilidad química y electroquímica. Además, la sustitución en las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno evita los acoplamientos de tipo α - β o β - β durante la polimerización, obteniendo películas más ordenadas con un mayor grado de conjugación. El EDOT es relativamente insoluble en agua, por lo que se han realizado polimerizaciones en presencia de tensoactivos como el dodecilsulfato de sodio (SDS), obteniéndose películas bien organizadas, compactas y bien adheridas al electrodo [9], utilizando microemulsiones generadas por ultrasonicación, obteniendo películas con buenas conductividades (≈ 30 S/cm) [10]. Estudios recientes muestran la influencia que tienen el disolvente y el electrolito durante la electropolimerización en la morfología y en las propiedades electrocrómicas del PEDOT [11]. Este polímero muestra una amplia respuesta electroquímica con un $E_{1/2}$ cercano a 0 V vs Ag/AgCl [12]. Debido a sus propiedades, el PEDOT presenta un gran número de aplicaciones, entre las que se destacan su uso como cubiertas antiestáticas, en películas fotográficas, como material catódico en capacitores de tántalo y niobio, en baterías recargables, en ventanas electrocrómicas, en protectores anticorrosivos, etcétera [7]. En la actualidad, el estudio de PEDOT y sus derivados presenta gran interés en su uso como materiales transportadores de huecos en LEDs, para mejorar la velocidad de transferencia de carga en celdas fotovoltaicas y como sensores debido a su alta estabilidad en medios corrosivos [12].

La ruta sintética más simple para la obtención de EDOT y sus derivados (Fig. 3) parte del ácido tiodiglicólico (1) para sintetizar el 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno (2), y a partir de éste, por medio de una síntesis de Williamson o de Mitsunobu, se obtiene la familia de los 2,5-dietoxicarbonil-3,4-cicloalcoxi-tiofenos (3) [13,14]. Por último, por medio de una saponificación y una descarboxilación catalítica en microondas [15], se pueden obtener monómeros de la familia de los 3,4-alcoxi-tiofenos (4).

Una vez obtenido el monómero de partida, la síntesis de los PC se puede llevar a cabo por métodos químicos o los electroquímicos: en particular los métodos químicos se pueden dividir en dos: (i) oxidativos, los cuales requieren de un agente oxidante fuerte (como por ejemplo el FeCl_3) o (ii) polimerizaciones catalíticas, como las policondensaciones o polimerizaciones cruzadas [16]. En los métodos oxidativos se tiene poco control de las especies formadas, morfología, dopado etcétera, mientras que por los métodos catalíticos se tiene un mejor control de la polidispersidad, y la morfología, aunque poco control en el dopado.

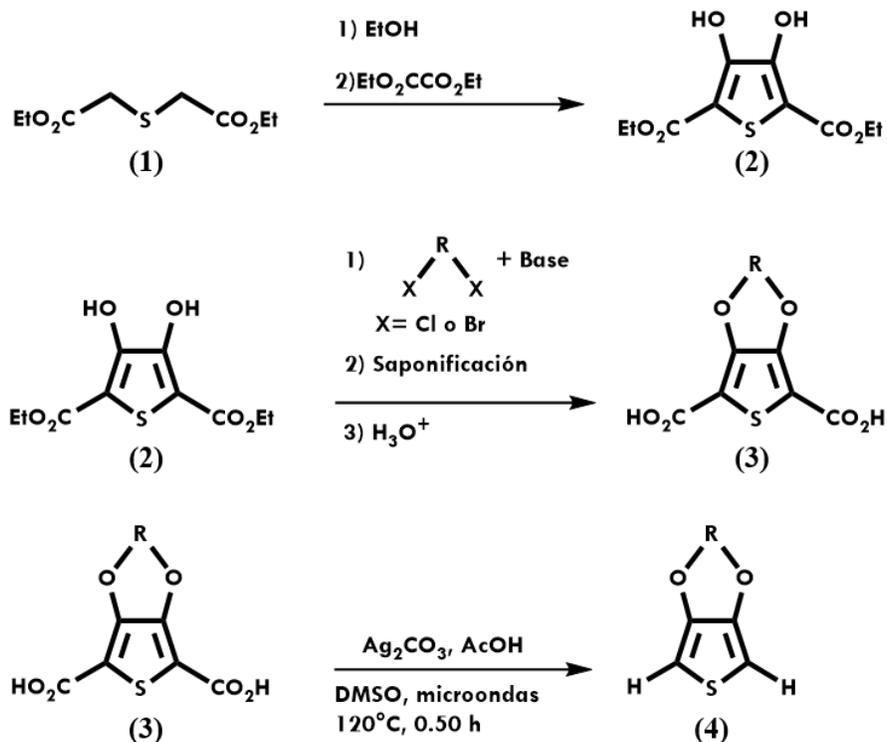


Figura 3. Esquema de síntesis de los monómeros de 3,4-alcoxi-tiofenos.

La síntesis electroquímica de los PC se puede llevar a cabo por medio de la electropolimerización tanto anódica como catódica, debido a que en estos procesos se generan radicales catión o radicales anión especies reactivas que son las iniciadoras de la polimerización [17]. El principal problema de la electropolimerización catódica es la alta reactividad del radical anión formado, que provoca reacciones químicas acopladas que pueden causar la pérdida de conjugación, la descomposición del monómero o la pasivación del electrodo, por lo que el método más utilizado en la síntesis de PC es la electropolimerización anódica.

Existen diferentes mecanismos propuestos para describir lo que sucede durante la electropolimerización anódica en uno de ellos se propone que la polimerización se lleva a cabo vía radicales en la posición α al heteroátomo, este mecanismo es también conocido como el modelo de propagación de cadena. El primer paso de este mecanismo es la oxidación de dos unidades de monómero en la interfase del electrodo formando dos radicales catión, los cuales reaccionan entre sí para formar un dímero di-catión, seguido por la eliminación de protones (H^+) para recuperar la conjugación, formando un dímero neutro. La subsecuente oxidación del dímero (a potenciales menores que la oxidación del monómero) y el acoplamiento con un monómero radical catión provoca

el incremento en la cadena [1]. En otro mecanismo se propone una polimerización vía dimerizaciones sucesivas (Fig. 4), en donde la polimerización oligómero-monómero está limitada y solo procede por medio de reacciones entre oligómeros del mismo tamaño, dímero-dímero, tetramero-tetramero, etcétera, [18].

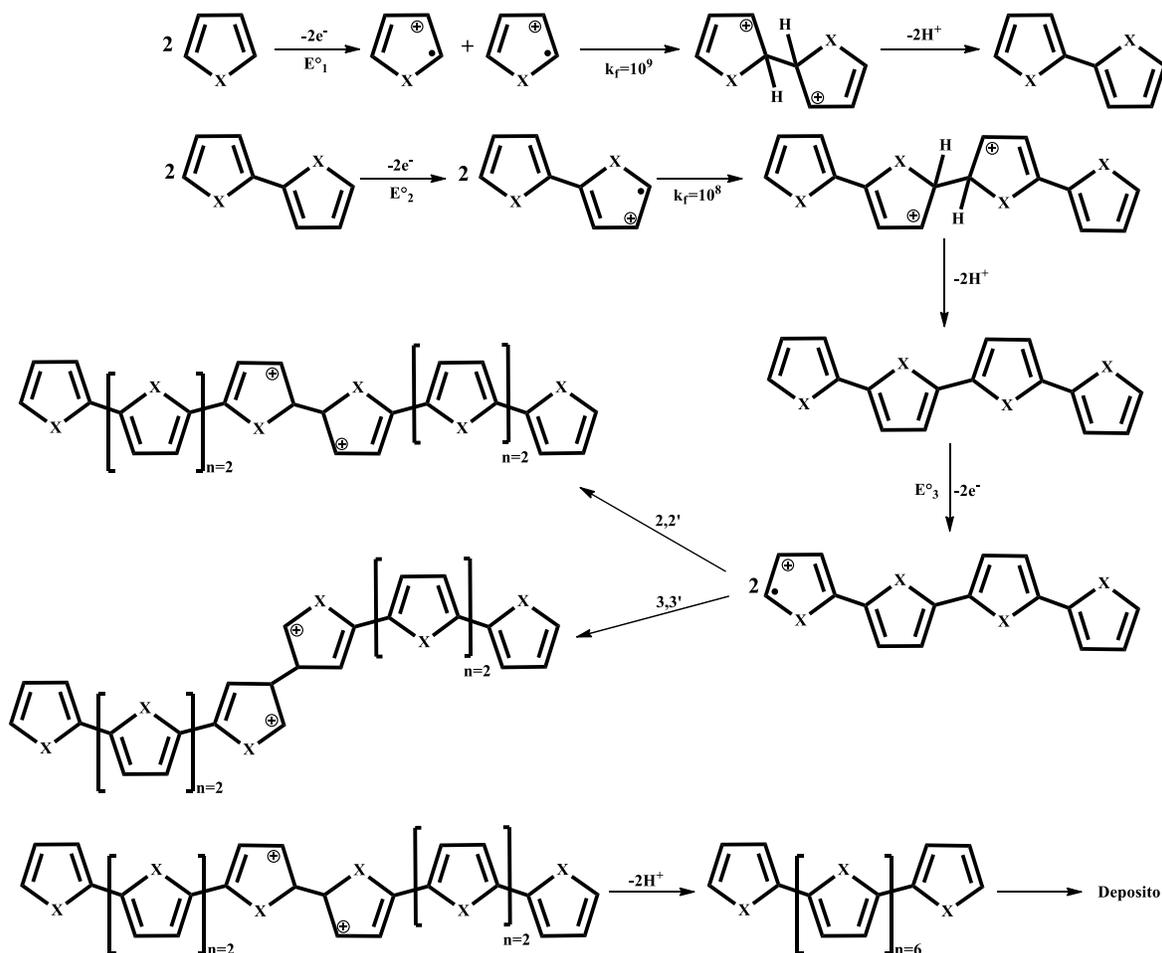


Figura 4. Pasos iniciales seguidos durante la electropolymerización de polímeros conductores.

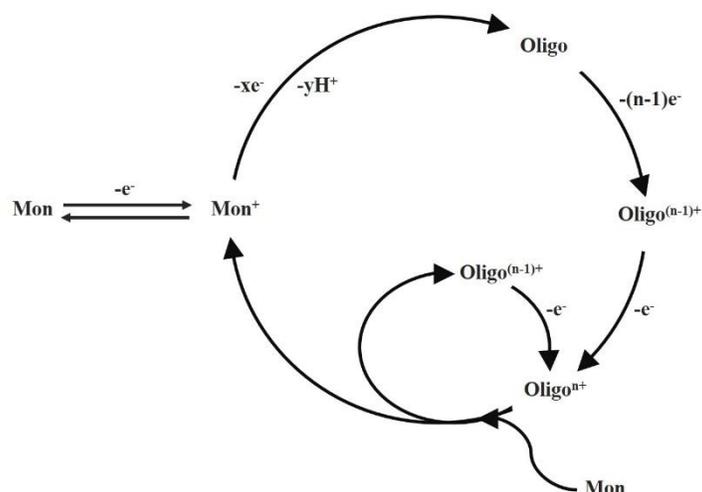
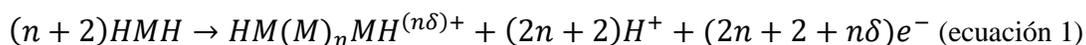


Figura 5. Mecanismo autocatalítico de oxidación del monómero durante la electropolimerización de polímeros conductores [19].

Estudios realizados por Heinze *et al.*, proponen que durante la electropolimerización ocurre una oxidación autocatalítica acoplada a la oxidación electroquímica del monómero, debido a que el potencial redox del oligómero cargado es menor al potencial redox del monómero, lo que provoca que ambos se oxiden sobre el electrodo (Fig.5) [19]. Este mecanismo autocatalítico es una posible explicación para el fenómeno llamado “nucleation loop”, el cual se caracteriza como un cruce de corriente durante el primer ciclo de electropolimerización obtenido por medio de voltamperometría cíclica. A este cruce también se le considera como el punto en donde inicia la nucleación y el subsecuente crecimiento del polímero, por lo que indica una modificación de la superficie del electrodo.

Una vez iniciada la electropolimerización, una mezcla de oligómeros se deposita sobre el electrodo, en donde continúa el crecimiento de las cadenas y su posible entrecruzamiento. Todo esto sucede en un intervalo de potencial donde ocurre la oxidación del monómero y los oligómeros.

Durante la electropolimerización se genera una película de polímero sobre la superficie del electrodo en un estado parcialmente oxidado como se muestra en la ecuación 1:



Donde HMH es la unidad inicial de monómero, $(2n+2+n\delta)$ es la cantidad de electrones aproximados que se necesitan para la oxidación del monómero y δ es la carga parcial que almacena el polímero, llamada nivel de dopado [1]. El nivel de dopado indica, en porcentaje, el número de iones dopantes

en la estructura polimérica, y este valor es equivalente al número de cargas introducidas dentro de la película debidas al proceso de carga/descarga. Este valor se encuentra comúnmente entre 0.2 y 0.3 lo que indica, por ejemplo, que, dentro de un oligómero de 10 unidades, 2 o 3 de ellas se encuentran cargadas.

El valor del nivel de dopado se puede estimar a partir de la carga coulóbica (por unidad de área) que se necesita para la electrosíntesis en el electrodo (Q_{pol}) y la carga de oxidación del polímero (Q_c) (ecuación 2). Este cálculo asume una electropolimerización con eficiencia faradaica del 100% [20]:

$$\delta = \frac{2Q_c}{Q_{pol} - Q_c} \quad \text{Ecuación 2}$$

Las técnicas electroquímicas más comunes con las que se pueden obtener estos valores son la voltamperometría cíclica o la cronoamperometría de doble pulso [21]. Otro método para calcular el nivel de dopado es a partir de una técnica cuasi-estacionaria determinando las cargas, tanto anódica como catódica, aplicando la ecuación 3 [22,23,24]:

$$\delta = 100x \frac{QM}{FW} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde Q es la carga, M es el peso molecular del monómero, F es la constante de Faraday y W es el peso del polímero depositado sobre el electrodo, este método permite eliminar procesos capacitivos que puedan afectar el cálculo del nivel de dopado.

El valor del nivel de dopado es muy importante ya que casi todas las propiedades físicas y químicas de los polímeros conductores dependen de él. Esto debido a que a partir del proceso redox la película de polímero puede almacenar carga (propiedades eléctricas), aumentar de volumen (propiedades mecánicas) o cambiar de color (propiedades ópticas) [25]. Su magnitud y el método por el cual se provoca permite identificar la posible aplicación tecnológica de los PC [26], por lo que su eficiente determinación es parte importante durante la caracterización de los PC.

Existen diferentes formas para generar el dopado en los PC [27]:

- (a) El dopado químico: este proceso involucra la oxidación (o reducción) del PC por medio de un agente oxidante fuerte (o agente reductor). Tiene como limitante el poco control de las especies formadas y la cantidad de especies químicas capaces de generar el dopado.
- (b) Dopado fotoquímico: los PC son expuestos a radiación con una energía mayor que el valor del band-gap del polímero, generando lo que se conoce como solitones deslocalizados. Su

principal problema es la rápida desaparición de las cargas deslocalizadas debido a la recombinación de los electrones.

- (c) Dopado por inyección de cargas: los polímeros conductores se conectan a un sistema metal/aislante/metal, al imponer un voltaje en el sistema se genera una interfase de polímero semiconductor. La resistencia que se forma es su principal limitante, ya que se tienen pérdidas de energía en forma de calor.
- (d) Dopado electroquímico: es similar que el dopado químico, la diferencia radica en que el proceso redox es provocado por un electrodo polarizado.
- (e) Dopado sin proceso redox: el ejemplo más común de este proceso es el dopado ácido-base de la polianilina, en donde los niveles de energía se re-arreglan debido a la protonación de los nitrógenos. El principal problema es el limitado número de polímeros conductores capaces de realizar este proceso.

Por último, el control de los parámetros experimentales durante la electropolimerización es de suma importancia debido a que cambios ligeros en la temperatura, potencial de polimerización o concentración del monómero pueden provocar fuertes cambios en las propiedades físicas y químicas del polímero [6]. Altos potenciales de oxidación del monómero pueden provocar la obtención de películas con defectos o altamente entrecruzadas [28], cambios en la temperatura afectan la velocidad de las reacciones de acoplamiento y de eliminación del protón, además de favorecer oligómeros de cadena corta. La capacidad nucleofílica del disolvente es otro parámetro importante, si se tienen monómeros con altos potenciales de oxidación estos pueden reaccionar con un nucleófilo fuerte como el agua [18]. Existen nuevos medios de reacción llevar a cabo la reacción de electropolimerización, como pueden ser: medios acuosos en presencia de tensoactivos, como Triton 100X o SDS, obteniendo películas más compactas y con mayor estabilidad [29,30,31], o líquidos iónicos provocando una mejora en las propiedades ópticas y eléctricas de la película [32,33]. Otro parámetro experimental que puede controlarse es el tipo y tamaño del electrolito, esto puede afectar tanto en las propiedades de carga/descarga, como en la morfología del polímero conductor [11]. La técnica electroquímica seleccionada, afecta las propiedades de los polímeros conductores. Estudios recientes muestran que el uso de la voltamperometría cíclica permite obtener películas altamente rugosas y gruesas, mientras que por medio de la cronoamperometría y la cronopotenciometría se obtienen películas ordenadas y delgadas [17].

La caracterización de las películas depositadas sobre la superficie del electrodo, se realiza en celdas libres de monómero por medio de diferentes técnicas electroquímicas clásicas, entre las que se destacan la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, así como por técnicas

espectroelectroquímicas tales como UV-vis o resonancia paramagnética nuclear, y por técnicas *in-situ*, como pueden ser la micro-balanza de cuarzo y la conductancia, obteniendo importante información acerca del transporte de masa y carga en la matriz polimérica [34,35,36,37].

La respuesta de corriente característica del proceso de carga/descarga obtenida por voltamperometría cíclica se observa en la figura 6. En esta, se muestran ondas de corriente anódicas al inicio del proceso de carga, seguidas por una meseta de corriente anódica, mientras que en el barrido inverso se observa una meseta de corriente catódica seguida por ondas de corriente catódicas. Esta respuesta es debida a que el proceso de carga/descarga es una mezcla de procesos redox asociados a cadenas con diferentes tamaños, por lo que se puede describir como una secuencia de reacciones redox superpuestas [38,39]. Debido a que al aumentar el tamaño de la cadena de oligómero el potencial redox de oxidación disminuye, las ondas anódicas iniciales se pueden asociar a procesos redox de oligómeros de cadena larga, mientras que la meseta de corriente, a procesos redox de oligómeros de cadena menor.

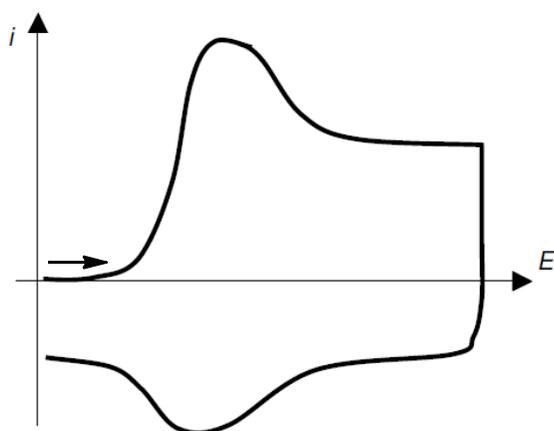


Figura 6. Comportamiento potenciodinámico clásico del proceso de carga /descarga de un PC.

Además, se pueden observar diferentes fenómenos característicos, entre los que se destacan:

- (a) Histéresis entre la onda anódica y la catódica. Esto es debido a la lenta transferencia de carga, a un cambio conformacional durante el proceso de carga/descarga, al transporte de masa dentro la estructura polimérica o la ruptura lenta del enlace formado durante el entrecruzamiento de carbocationes “ σ -dímeros” durante el proceso de descarga [40].
- (b) El efecto memoria, el cual se caracteriza por una diferencia de corriente de pico anódico entre el primer ciclo y el resto de los ciclos de carga/descarga. Entre los principales modelos que pueden explicar este fenómeno se encuentran: el reordenamiento de la configuración de

las cadenas, el encogimiento de la matriz polimérica [41], el modelo de relajación conformacional estimulada electroquímicamente (ESCR, por sus siglas en inglés) [42], la pasivación provocada por la formación de una capa de disolvente en la superficie del electrodo al inicio de la transferencia electrónica [43] y la ruptura del entrecruzamiento de carbocationes “ σ -dímeros” obtenidos durante la electropolimerización.

El proceso de carga/descarga determina el tipo de dopado, bien sea el dopado tipo-*p* (formación de radicales catión) o el dopado tipo-*n* (formación de radicales anión) así como la correspondiente inserción de contraiones para mantener la electroneutralidad del sistema. En la actualidad, el modelo que se sigue utilizando para la descripción del proceso de carga/descarga es el modelo de bipolarón introducido en los años 1980 (Fig. 7). Este modelo sostiene que se requiere más energía para remover un electrón de los oligómeros, que para remover dos, lo que en términos de potencial estándar significa que $|E^{\circ}_1| > |E^{\circ}_2|$, debido a que energéticamente es más estable el bipolaron que el polaron [1].

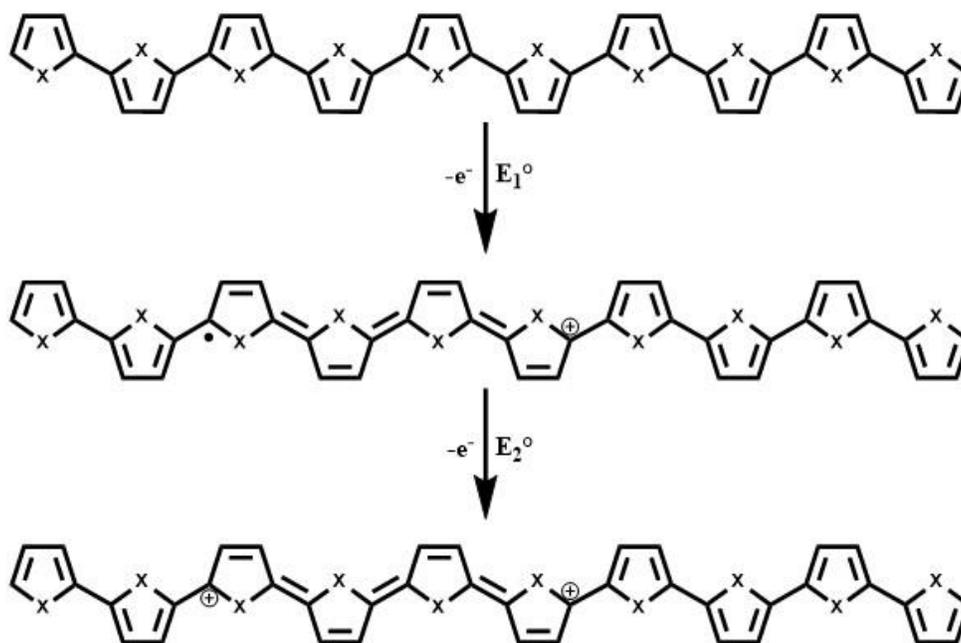


Figura 7. Diagrama de formación del bipolaron durante la oxidación de polímeros conductores heterocíclicos.

Este modelo presenta diferentes problemas: primero el modelo supone la presencia de una cadena de tamaño infinito, cuando las cadenas de oligómeros llegan a estar formadas por cadenas de entre 30 y 60 unidades; segundo, se ha comprobado que la conductividad de los polímeros tiende a decaer a valores altos de nivel de dopado, cuando el modelo propone que la conductividad debería aumentar. Existe otro modelo llamado “mixed-valence conductivity” [44,45] el cual propone que el proceso de

transporte de carga en sistemas conjugados se debe a un proceso de saltos entre sistemas redox, por lo tanto, si todos los sistemas se encuentran ocupados la conductividad decrece. Estudios realizados por Vorotyntsev y Heinze proponen que durante el proceso de carga se tiene la formación de dos subsistemas que coexisten durante la oxidación de los PC. Sistemas en donde se encuentra el radical catión en un “cuasi-equilibrio” redox y los sistemas donde se genera un enlace intermolecular entre las cadenas poliméricas vecinas generando “ σ -dímeros” (Fig. 8) [40].

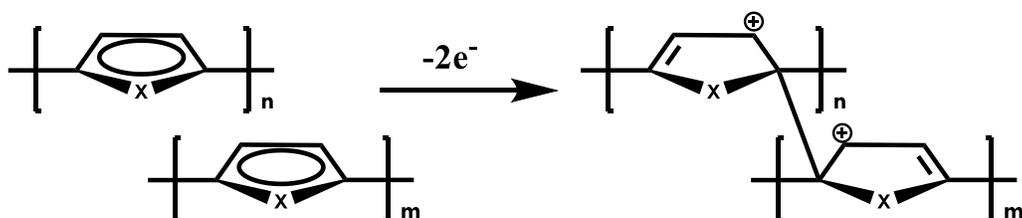


Figura 8. Mecanismo de formación/ruptura de enlaces entre σ -dímeros durante el proceso de carga/descarga.

En particular, durante el proceso de carga/descarga el tipo de disolvente juega un papel muy importante, debido a que el transporte de disolvente y la cantidad de oligómeros solvatados influyen en la transferencia de los iones y por lo tanto en la transferencia de carga. El modelo ESCR propone que el disolvente participa en dos fenómenos característicos del proceso de carga/descarga: (i) el transporte de iones solvatados dentro de la matriz polimérica y (ii) en la formación de interacciones coulombicas con el polímero cargado o descargado [42]. Estudios realizados por Otero *et al.*, proponen que mientras mayor sea la interacción polímero-disolvente, la oxidación (carga/expansión) se lleva a cabo a menores sobrepotenciales anódicos [46]. Estudios realizados por Hillman *et al.*, proponen 3 procesos durante el dopado tipo *p* de polímeros conductores: (i) la transferencia de electrones e iones, (ii) el transporte de disolvente y (iii) una reconfiguración polimérica [47]. Por medio de esquemas en forma de cubos, donde las esquinas representan las posibles especies químicas y los bordes los pasos elementales de transformación, proponen dos diferentes tipos de mecanismos durante el dopado tipo *p* de PEDOT en acetonitrilo (ACN) y CH_2Cl_2 utilizando el mismo electrolito (Fig. 9), en donde el proceso de carga/descarga cambia para ambos medios [48]:

- (a) En ACN: la carga está asociada a una pérdida de solvatación de los oligómeros seguida de un proceso acoplado redox/reconfiguración, mientras que la descarga involucra un proceso acoplado redox/reconfiguración/solvatación.
- (b) En CH_2Cl_2 : la pérdida de solvatación, el proceso redox y la reconfiguración ocurren en un solo paso durante el proceso de carga/descarga.

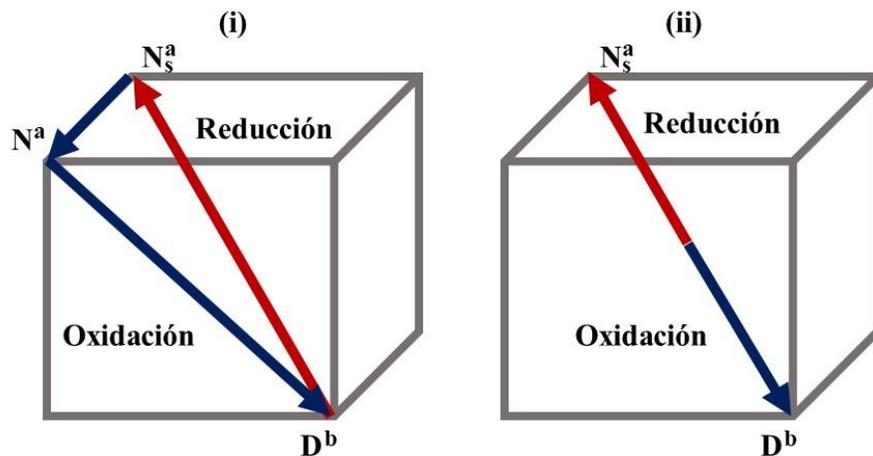


Figura 9. Esquemas en forma de cubos para el mecanismo de carga/descarga de PEDOT en (i) ACN y (ii) CH_2Cl_2 . N representa el polímero neutro, D: el polímero dopado, S: estado solvatado, a y b representan las diferentes conformaciones del polímero en ambos estados.

Existen pocos estudios que relacionen la respuesta electroquímica, el comportamiento y la dinámica de los polímeros conductores en función del tipo de disolvente o en diferentes mezclas de disolventes. Se ha demostrado que durante el proceso de carga/descarga en ACN la transferencia de moléculas de disolvente es rápida a potenciales de oxidación altos [49]. Derivados de PEDOT sintetizados en diclorometano muestran una contracción de su microestructura en medio acuoso, lo que provoca la pérdida de la reversibilidad y un incremento en el potencial requerido para iniciar la oxidación del polímero [50,51]. Se ha observado un incremento en la conductividad de PEDOT-PSS utilizando disolventes orgánicos (por ejemplo, el THF, DMF y el DMSO) sin cambios conformacionales en las cadenas poliméricas [52]. Kim et. al estudiaron la influencia de diferentes alcoholes como disolvente durante el proceso de carga/descarga de PEDOT [53]. Estos estudios muestran que la conductividad decrece al incrementar el tamaño de la cadena de los alcoholes debido a una posible presencia de puentes de hidrógeno entre el disolvente orgánico y los aniones dentro de la matriz polimérica.

El estudio de la interacción disolvente/polímero conductor permite obtener información sobre el nivel de solvatación y esto limita las posibles aplicaciones que estos materiales. Considerando esto se decidió estudiar la influencia de una mezcla EtOH/ H_2O buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) y LiClO_4 0.1 mol L^{-1} como electrolito, en el comportamiento electroquímico de 3 polímeros conductores de tiofeno y comparar este comportamiento con el observado en un disolvente orgánico conocido (ACN).

Objetivos del capítulo

- Determinar el valor de potencial de electropolimerización para la obtención de películas de bitiofeno (BTh), etilen-3,4-dioxitiofeno (EDOT) y orto-xilen-3,4-dioxitiofeno (XDOT) con el mayor nivel de dopado (δ).
- Comparar el comportamiento electroquímico de las películas de PBTh, PEDOT y PXDOT, en ACN y en una mezcla EtOH/H₂O (1:1).

Metodología

Síntesis electroquímica de PBTh, PEDOT y PXDOT en medio orgánico.

Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato BAS 100B/W. La celda de electropolimerización contiene una disolución 0.1 mol L⁻¹ de LiClO₄ como electrolito soporte en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) un electrodo de carbón vítreo limpio ($A_{geométrica} = 0.0706 \text{ cm}^2$, BASi®), como electrodo auxiliar (CE) un alambre de platino y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N₂.

Síntesis de películas con el mayor nivel de dopado (δ)

La electropolimerización se llevó a cabo por voltamperometría cíclica, debido a que estudios recientes muestran que por medio de esta técnica se obtiene una mayor rugosidad de la película y puesto que al mismo tiempo nos permite monitorear el proceso de carga/descarga del polímero durante la electropolimerización [17]. Se estudió el efecto que tiene el potencial de inversión ($E_{\lambda} = E_{p/2}$, E_p y E_{sox}) en el nivel de dopado. El grosor de las películas se controló por medio del número de ciclos tratando de obtener la misma cantidad de carga.

Con estos experimentos y por medio de la ecuación (2) se calculó el nivel de dopado realizando dos suposiciones; primero, que la carga catódica final (Q_c) obtenida durante la polimerización es igual a la carga anódica del polímero (Q_a) y segundo que la diferencia entre Q_c y la carga anódica total de la electropolimerización (Q_T) es debida a la transformación total de monómero en polímero conductor depositado sobre el electrodo (Q_{pol}) [1]. Un ejemplo de grafica de corriente vs tiempo obtenida durante la electropolimerización potenciodinámica de EDOT y su correspondiente distribución de cargas se

presenta en el anexo 1.1 (página 88). Estas suposiciones no son completamente correctas lo que provoca la obtención de un nivel de dopado aparente.

$$\delta = \frac{2Q_c}{Q_{pol} - Q_c} \quad (2)$$

Caracterización electroquímica

Sistema electroquímico

Se realizó la caracterización de las películas de polímero conductor seleccionadas con el mayor nivel de dopado (δ) en dos diferentes disolventes: ACN anhidro y una mezcla EtOH/H₂O (1:1) buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹). Se seleccionó esta mezcla y este buffer debido a que con esto se pretendió simular la matriz compleja de bebidas alcohólicas como el tequila o el mezcal. En ambos casos se utilizó una disolución 0.1 mol L⁻¹ de LiClO₄ como electrolito soporte. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como WE carbono vítreo modificado con polímero conductor, como CE un alambre de platino y como RE Ag/AgCl en una celda libre de monómero. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N₂ a 25°C. La ventana electroactiva de ambos medios de trabajo se encuentra en el anexo 1.2 (página 89). Esta gráfica muestra una ventana electroactiva en un intervalo de -2.4 V hasta 1.8 V para ACN y de -1.1 V hasta 1.1 V para la mezcla EtOH/H₂O. Se puede observar el pico de reducción de O₂ entre -0.5 V y -1.0 V vs Ag/AgCl en ambos medios.

Ventana de electroactividad anódica: Por medio de voltamperometría cíclica a $\nu = 25$ mV/s, se varió el potencial de inversión (E_λ) en sentido anódico ($\Delta E = 50$ mV), hasta encontrar el potencial en donde la película de polímero conductor deja de ser funcional.

Estabilidad: El estudio del proceso de carga/descarga de los polímeros se realizó por medio dos técnicas: voltamperometría cíclica y cronoamperometría de doble pulso.

Con la finalidad de comparar el comportamiento electroquímico antes y después del proceso de carga/descarga se utilizó la voltamperometría cíclica. Para esto se realizaron dos ciclos voltamperométricos a $\nu = 25$ mV/s, en un intervalo de potencial dentro de la ventana de electroactividad anódica de los polímeros. La cantidad de carga anódica y catódica perdida se estudió por cronocoulombimetría de doble pulso, aplicando un pulso de potencial anódico durante un tiempo constante (10 segundos), para después aplicar un pulso de potencial catódico durante el mismo tiempo, (1 ciclo de carga/descarga), se realizaron 100 ciclos para cada película seleccionada. Con estos valores se evaluó la reversibilidad de los sistemas redox por medio del cociente Q_c/Q_a , donde

valores cercanos a 1 indican que se requiere la misma cantidad de carga para oxidar o reducir a los polímeros. Todos los potenciales de pulso de oxidación o reducción (E_Q) se encuentran dentro de la ventana de electroactividad anódica de los polímeros, teniendo los siguientes valores: $E_{Qa}=1.1$ V y $E_{Qc}=-0.2$ V para PBTh, $E_{Qa}=0.6$ V y $E_{Qc}=-1.2$ V para PEDOT y $E_{Qa}=0.7$ V y $E_{Qc}=-0.6$ V para PXDOT.

Por medio de las mediciones de cronocoulombimetría y con la ecuación de Cottrell integrada [54] se evaluó el coeficiente de difusión aparente de los iones perclorato (ClO_4^-) (D_{app}) para los tres polímeros en ambos medios (ecuación 4).

$$Q = \frac{2zFACD_{app}^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (4)$$

Donde Q es la carga necesaria para oxidar o reducir hasta el polímero conductor, z es el valor de la carga transferida que electroneutraliza el contra ion incorporado durante la oxidación o la reducción ($z = 1$), A es el área geométrica del electrodo (cm^2), C es la concentración del contra ion ($mol\ cm^{-3}$) y D_{app} es el coeficiente de difusión ($cm^2\ s^{-1}$) [54]. El uso de la ecuación de Cottrell o el modelo de ESCR para la evaluación del coeficiente de difusión de los iones es un tema de alta controversia. La única diferencia entre ambos modelos radica en que la ecuación de Cottrell no toma en cuenta los cambios estructurales del polímero durante el proceso de carga/descarga en el análisis de las gráficas de Q vs $t^{1/2}$ [46,54]. En este trabajo no se realizó una comparación entre ambos modelos, el único propósito de calcular el coeficiente de difusión de los iones es para comparar el comportamiento de los polímeros durante el proceso de carga/descarga en ambos disolventes.

Influencia de la velocidad de barrido: Con la finalidad de estudiar los procesos de transporte de iones dentro de la matriz polimérica en ambos medios se realizaron barridos de potencial de carga/descarga variando la velocidad de barrido. Se realizaron dos ciclos de carga/descarga variando la velocidad de barrido (de 10 mV/s hasta 100 mV/s) en un intervalo de potencial dentro de la ventana de electroactividad anódica de los polímeros, muestreando la corriente de pico y realizando gráficos de $i_p = f(v)$ y $\log(i_p)$ vs $\log(v)$.

Resultados

Síntesis electroquímica de PBTh, PEDOT y PXDOT en medio orgánico.

La oxidación potenciodinámica de los monómeros en ACN se muestra en la figura 10. Estas muestran un pico de oxidación característico en 1.29 V, 1.37 V y 1.35 V *vs* Ag/AgCl para BTh, EDOT y XDOT respectivamente. La diferencia en el potencial de oxidación de los monómeros, en comparación con el tiofeno ($E_p \approx 1.7$ V para el Th), se debe al uso del dímero de tiofeno y a la presencia de los grupos alcoxi en la posición 3 y 4, los cuales aumentan la estabilidad del radical catión formado durante la oxidación [12]. Esto evita que se observe un segundo proceso de oxidación para los monómeros alcoxi-sustituídos, mientras que para el BTh se tiene un segundo incremento de corriente en ≈ 1.4 V *vs* Ag/AgCl. Los cruces de corriente característicos de los sistemas π -conjugados aparecen en 1.14 V, 1.28 V y 1.29 V *vs* Ag/AgCl para BTh, EDOT y XDOT respectivamente. Estos se atribuyen al inicio del proceso de nucleación y por consecuencia al depósito de polímero sobre el electrodo o a un proceso autocatalítico de oxidación del monómero [19]. Se seleccionaron los siguientes potenciales de electropolimerización: 1.27 V, 1.29 V y 1.35 V para BTh y 1.32 V, 1.37 V y 1.45 V para EDOT y 1.31 V, 1.35 V y 1.40 V para XDOT.

Se realizó la electropolimerización de los tres monómeros a diferentes potenciales de electropolimerización (anexo 1.3, página 90). Durante el primer ciclo de electropolimerización, en el barrido catódico se observan picos en 0.63 V, -0.57 V y 0.23 V *vs* Ag/AgCl para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente, los cuales corresponden a la descarga de los oligómeros formados durante el proceso de nucleación en la superficie del electrodo. En el segundo ciclo, durante el barrido anódico, se observan picos en 1.01 V, 0.03 V y 0.34 V *vs* Ag/AgCl y para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente, los cuales corresponden a la oxidación de los oligómeros formados en el primer ciclo. La electropolimerización de los tres monómeros presenta un incremento de la corriente de estas señales, además de un incremento en la corriente de oxidación del monómero, en función del número de ciclos (Fig. 11). Esto es un indicativo del depósito de polímeros conductores en la superficie del electrodo y que los polímeros formados favorecen la oxidación del monómero correspondiente [17]. No se analizó el comportamiento catódico de los monómeros y el intervalo de potencial seleccionado para realizar la electropolimerización, es en el cual los polímeros presentan un completo proceso de *p*-doping [21,56,57].

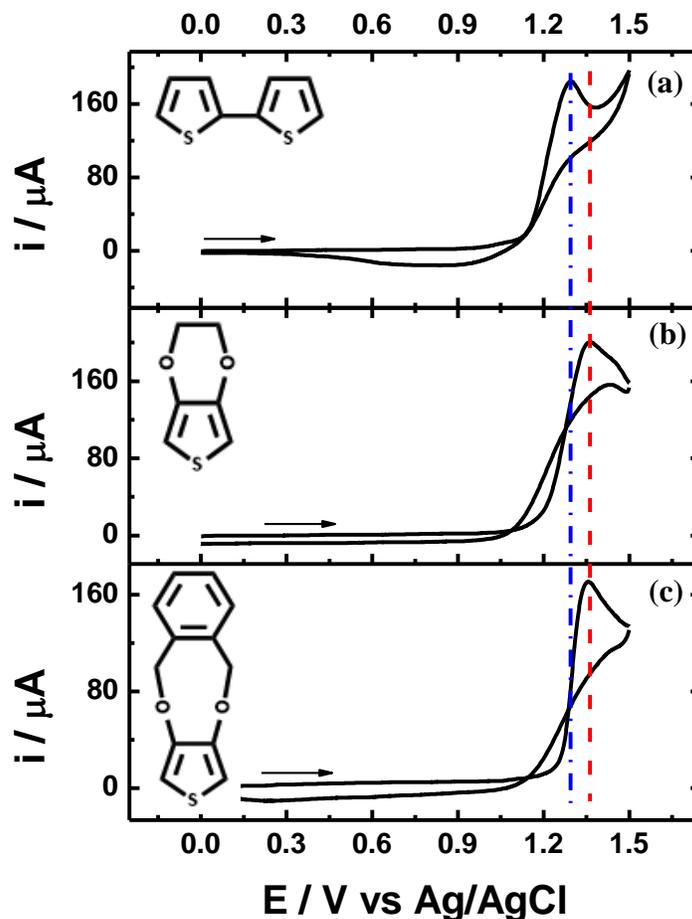


Fig. 10. Oxidación potenciodinámica de (a) BTh, (b) EDOT y (c) XDOT en una disolución 0.1 M LiClO₄ en ACN, [Monómero] = 5 mmol L⁻¹ y ν = 25 mV/s.

Al analizar los voltamperogramas de electropolimerización a diferentes potenciales para cada monómero (anexo 1.3, página 90) se observan dos fenómenos característicos: (i) el cambio de corriente entre dos ciclos, el cual incrementa en función del potencial, esto debido a que a mayores potenciales se electroliza una mayor cantidad de monómero y esto incrementa la cantidad de polímero en la superficie del electrodo y (ii) los picos se vuelven anchos y menos definidos en función del potencial, esto debido a que a potenciales de oxidación altos se forman especies más reactivas, que provocan la pérdida de la cristalinidad de la estructura polimérica [28].

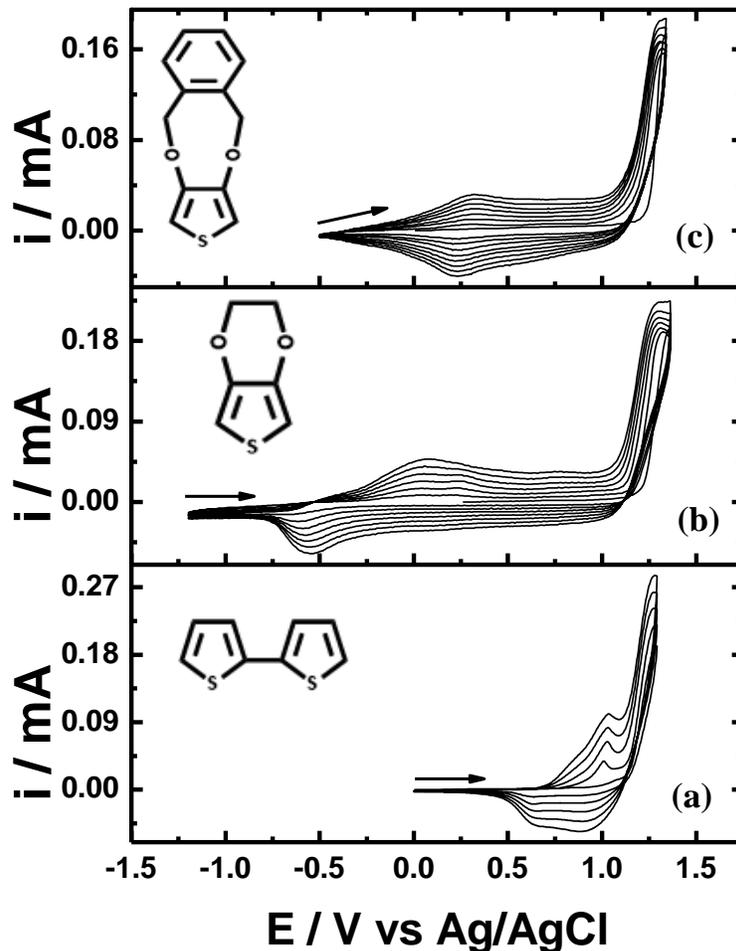


Fig. 11. Electropolymerización potenciodinámica de (a) BTh, (b) EDOT, (c) XDOT, en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ en ACN, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $v = 25 \text{ mV/s}$ y E_p .

Se calculó el nivel de dopado para todos los potenciales utilizados controlando la carga catódica final por medio del número de ciclos, obteniendo $0.97 \text{ mC} \pm 0.13 \text{ mC}$, $1.87 \text{ mC} \pm 0.15 \text{ mC}$ y $1.26 \text{ mC} \pm 0.12 \text{ mC}$ para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente. Todos los valores del nivel de dopado se mantienen por debajo del 30% de dopado y son congruentes con los reportados en la literatura obtenidos por la ecuación 3 [23,24] (Tabla I).

El nivel de dopado llega a un máximo en el E_p , para PBTh, mientras que para los polímeros alcoxi sustituidos el nivel de dopado aumenta en función del potencial de electropolymerización. Para el PBTh la disminución del nivel de dopado de potencial de sobreoxidación se debe probablemente a una degradación del polímero formado, posiblemente acoplamiento de tipo α - β o β - β y la sobreoxidación de la película que provoca la pérdida de conjugación en la estructura de los

oligómeros de PBTh. Mientras que para el PEDOT y el PXDOT, los altos niveles de dopado obtenidos inclusive a potenciales de sobreoxidación, se deben a la alta estabilidad que le confieren los grupos alcoxi tiofenos a los oligómeros formados, lo que evita reacciones de acoplamiento de tipo α - β o β - β dentro de la matriz polimérica durante el proceso de carga/descarga. Estadísticamente el cambio en el valor de nivel de dopado no es significativo para el PEDOT y el PXDOT. Se seleccionaron los potenciales de 1.29 V, 1.37 V y 1.35 V *vs* Ag/AgCl, para BTh, EDOT y XDOT respectivamente, debido a que la síntesis de películas a potenciales de oxidación altos provoca la pérdida de la cristalinidad de la estructura polimérica [28] y la disminución de la conductividad [45].

Tabla I. Valores de nivel de dopado (% δ) en función del potencial de electropolimerización para PBTh, PEDOT y PXDOT. Se muestra el promedio de tres experimentos independientes y su correspondiente desviación estándar ($n = 3$).

Polímero	$E_{p/2}$	E_p	E_{sox}
PBTh	11.91 \pm 0.88	21.33 \pm 0.88	16.39 \pm 0.90
PEDOT	17.06 \pm 0.19	18.75 \pm 0.29	20.40 \pm 0.45
PXDOT	15.91 \pm 1.05	17.98 \pm 1.41	19.84 \pm 1.60

Se estudió la morfología de las películas seleccionadas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Debido a complicaciones en el tamaño de los electrodos de carbón vítreo, para estos experimentos se utilizó un sistema de electropolimerización diferente, que consiste en el uso de minas de grafito como electrodos de trabajo y con esto disminuir el tamaño de las muestras y facilitar el estudio por microscopía. El sistema de electropolimerización se explica con más detalle en el anexo 1.4 (página 91).

La morfología del PBTh muestra una estructura amorfa, desordenada y porosa de tipo granular, esto debido probablemente a que durante la electropolimerización existe una competencia entre los acoplamientos de tipo α - β y α - α que se incrementa al aumentar el tamaño de los oligómeros [5]. Mientras que la morfología de PEDOT muestra estructuras mejor ordenadas con bordes y picos mejor definidos (Fig. 12). Niu *et al.*, proponen que esto es debido al rápido crecimiento de zonas cristalinas definidas lo que permite un crecimiento cristalino, debido a un reordenamiento y reorientación por medio de acoplamientos entre cadenas libres y oligómeros depositados [55]. La morfología de PXDOT muestra una estructura compacta.

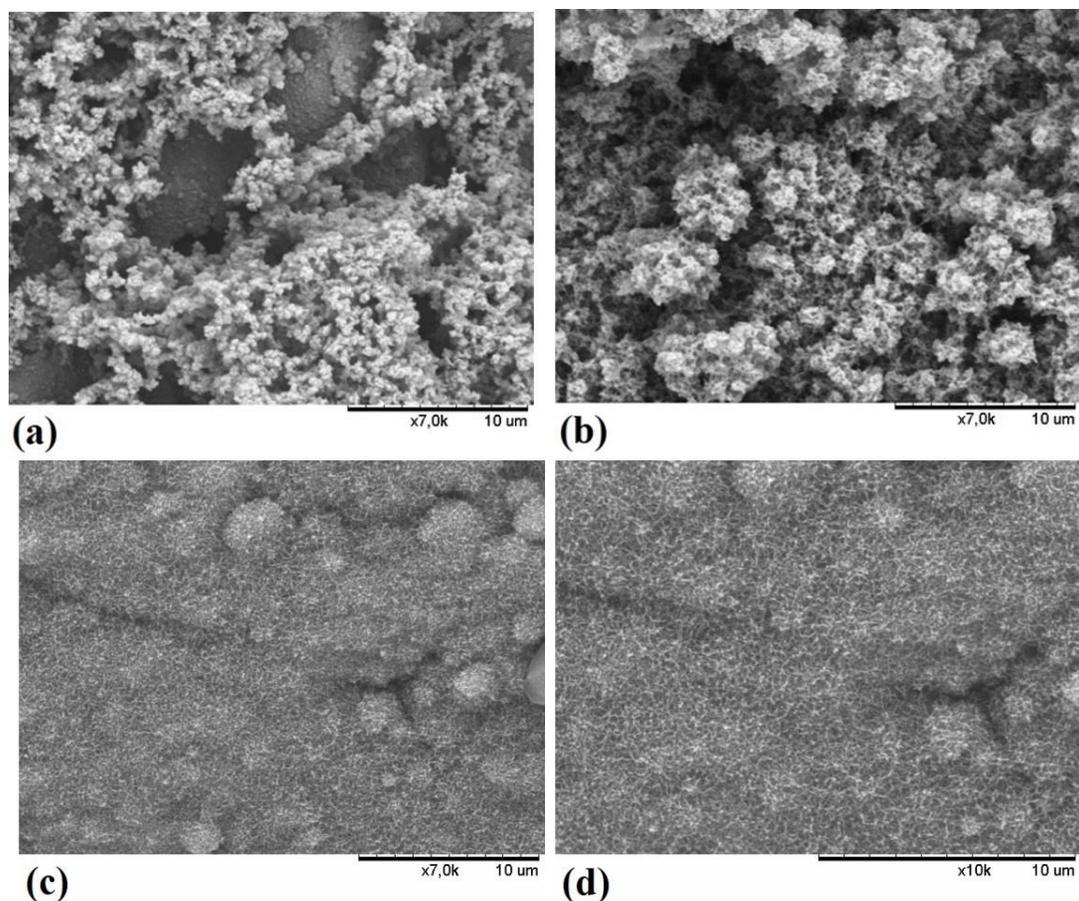


Fig. 12. SEM de la superficie de (a) PBTh (x7.0k), (b) PEDOT (x7.0k), (c) PXDOT (x7.0k) y (d) PXDOT (x10k) crecidos en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ en ACN, $v = 25 \text{ mV}$, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, utilizando una mina de grafito como electrodo de trabajo.

Caracterización electroquímica de PBTh, PEDOT y PXDOT en ACN y EtOH/H₂O (1:1).

Se evaluó la ventana de electroactividad anódica de las películas de PBTh, PEDOT y PXDOT seleccionadas en ambos medios. Al pasar de ACN a mezcla EtOH/H₂O (1:1), el comportamiento de las películas muestra un ligero cambio en el potencial de inicio de oxidación en los tres polímeros, para el PBTh un cambio en sentido anódico y para los poli-3,4-alcoxitiofenos un cambio en sentido catódico ($\approx 100 \text{ mV}$ para todos los polímeros). De acuerdo con el modelo ESCR esto es un indicativo de que el PBTh presenta una fuerte interacción con el ACN, mientras que el PEDOT y el PXDOT tiene una fuerte interacción con la mezcla EtOH/H₂O (1:1) [46]. Esto se puede atribuir a que la oxidación de PBTh se encuentra limitada por la penetración de iones ClO_4^- solvatados a la estructura hidrofóbica de la película [56] y a que probablemente la presencia de los grupos alcoxi en el anillo

de tiofeno mejora la interacción con la mezcla EtOH/H₂O (1:1) a través de una interacción electroestática con el disolvente, similar a la formación de la esfera de solvatación de cationes en medio acuoso.

Al incrementar el potencial de oxidación, los poli-3,4-alcoxitiofenos presentan la meseta de corriente característica de los polímeros conductores en ambos medios. Se observó el inicio de la sobreoxidación para los tres polímeros en ACN en un potencial de 1.2 V, 0.8 V y 1.2 V *vs* Ag/AgCl para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente y en EtOH/H₂O (1:1) a 0.9 V y 0.8 V para PEDOT y PXDOT respectivamente. La fuerte interacción de los cationes formados durante la oxidación de los poli-3,4-alcoxitiofenos con el medio hidroalcohólico provoca la disminución del potencial de sobreoxidación al pasar de ACN a la mezcla EtOH/H₂O (1:1). En el caso de PBTh en EtOH/H₂O no se logró observar la oxidación de los oligómeros debido a que este proceso se traslapa con la sobreoxidación del PBTh.

Los picos de oxidación que se observan en ACN en 0.98 V, 0.08 V y 0.39 V *vs* Ag/AgCl para PBTh, PEDOT y PXDOT, respectivamente, y para EtOH/H₂O (1:1) en -0.02 V y 0.48 V *vs* Ag/AgCl para PEDOT y PXDOT, respectivamente, se encuentran asociados a picos de reducción para ACN en 0.67 V, -0.60 V y 0.25 V *vs* Ag/AgCl para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente y para EtOH/H₂O (1:1) en -0.72 V y 0.21 V *vs* Ag/AgCl PEDOT y PXDOT respectivamente [40] (Fig 13). Para el PBTh se observa una meseta de corriente de reducción asociada a sistemas redox de oligómeros de diferente tamaño, lo cual permite concluir que el proceso de carga de los oligómeros de PBTh es un proceso energéticamente similar, mientras que la descarga involucra una serie de reacciones de reducción en función del tamaño del oligómero.

La amplia ventana de oxidación del PEDOT y el PXDOT se debe a que los grupos alcoxitiofeno estabilizan los di-cationes formados dentro de la red polimérica, por lo que la sobreoxidación sucede a potenciales más positivos [7]. Por lo tanto, la ventana de electroactividad anódica de PBTh en ACN se encuentra en un intervalo de 0 V – 1.1 V, mientras que en EtOH/H₂O (1:1) de 0V - 0.6 V. Para PEDOT la ventana de electroactividad anódica en ambos medios se encuentra en un intervalo de -1.2 V – 0.6 V. Por último, para el PXDOT la ventana de electroactividad anódica en ACN se encuentra en un intervalo de -0.6 V – 1.2 V, mientras que en EtOH/H₂O (1:1) de -0.6 V - 0.7 V.

Se evaluó la estabilidad de los tres polímeros por medio de cronocoulombimetría de doble pulso (E_{Qa} = 1.1 V, E_{Qc} = 0.2 V para PBTh, E_{Qa} = 0.6 V, E_{Qc} = -1.2 V para PEDOT y E_{Qa} = 0.7 V, E_{Qc} = -0.6 V para PXDOT, tiempo de pulso = 10 s) para ambos medios. Esta técnica permite evaluar la máxima carga posible debida al proceso redox del polímero para un valor de potencial determinado [24]. Un ejemplo

de la respuesta de Q vs t obtenida se encuentra en el anexo 1.5 (página 92). El comportamiento electroquímico inicial de PBTh, PEDOT y PXDOT en ACN es congruente con el reportado en la literatura [21,56,57] (Fig. 13). En EtOH/H₂O (1:1), el PBTh pierde toda respuesta electroquímica, mientras que los poli-3,4-alcoxitiofenos mantienen la respuesta electroquímica. Se observa una disminución de la corriente electroactiva anódica y catódica de 6.1 y 7.6 μ A para PEDOT y 8.1 y 5.2 μ A para PXDOT. La disminución en la corriente esta atribuida a dos fenómenos: a) pérdida de material electroactivo (oligómeros de bajo peso molecular) en la superficie del electrodo y b) debido a que, durante el proceso de descarga, algunas de las cargas formadas durante la oxidación del polímero, quedan atrapadas dentro de la matriz polimérica, a este fenómeno se le conoce como “charge trapping” [44,58,59]. Este fenómeno puede ocurrir dentro de una cadena oligomérica (intramolecular) o entre cadenas de oligómeros vecinos (intermolecular), formando los llamados “ σ -dimers” [60]. La formación de estos “ σ -dimers” puede ocurrir durante la electropolimerización [61], o durante el proceso de carga/descarga [40]. Para reducir estas cargas atrapadas se requieren altos valores de potencial catódico (cercano al n -doping de los polímeros). Debido a que en nuestra ventana de trabajo los polímeros no alcanzan valores de potencial catódicos tan altos, probablemente estas cargas quedan atrapadas. Con la finalidad de clarificar el tipo de “charge trapping”, en la figura 15 se muestra el comportamiento catódico de los dos poli-3,4-alcoxitiofenos estudiados en ACN y en la mezcla EtOH/H₂O (1:1). La formación de “ σ -dimers” se puede descartar debido a que no se observan señales de reducción características alrededor de -0.1 V [60] en ambos medios. La reducción de las cargas atrapadas formadas durante el p -doping de los polímeros se observa alrededor de -1.96 V y -1.75 V vs Ag/AgCl para PEDOT y PXDOT respectivamente. No se alcanza el proceso de n -doping para ambos polímeros, debido a que no se observa un pico de oxidación asociado al proceso de reducción observado [37,58,62,63]. Por lo tanto, el cambio en la respuesta de corriente durante el segundo ciclo potenciodinámico de p -doping es debido a un cambio estructural causado por la salida de aniones durante la descarga de las cargas atrapadas [44,58]. Estos resultados se pueden comprobar si se realizan estudios electroquímicos con microbalanza de cuarzo como los reportados en la literatura [58] observando un incremento en el peso del polímero superior en ACN que en la mezcla EtOH/H₂O (1:1) durante el proceso de p -doping. También estudios de conductancia de las películas acoplada a la voltametría cíclica [37] permitirían observar la disminución de la conductancia debida al fenómeno de “charge trapping”. No se logró observar la reducción de las cargas atrapadas formadas durante el proceso de p -doping de los polímeros en la mezcla EtOH/H₂O debido a que en este medio la barrera catódica es la producción de hidrógeno, misma que se encuentra a potenciales menores.

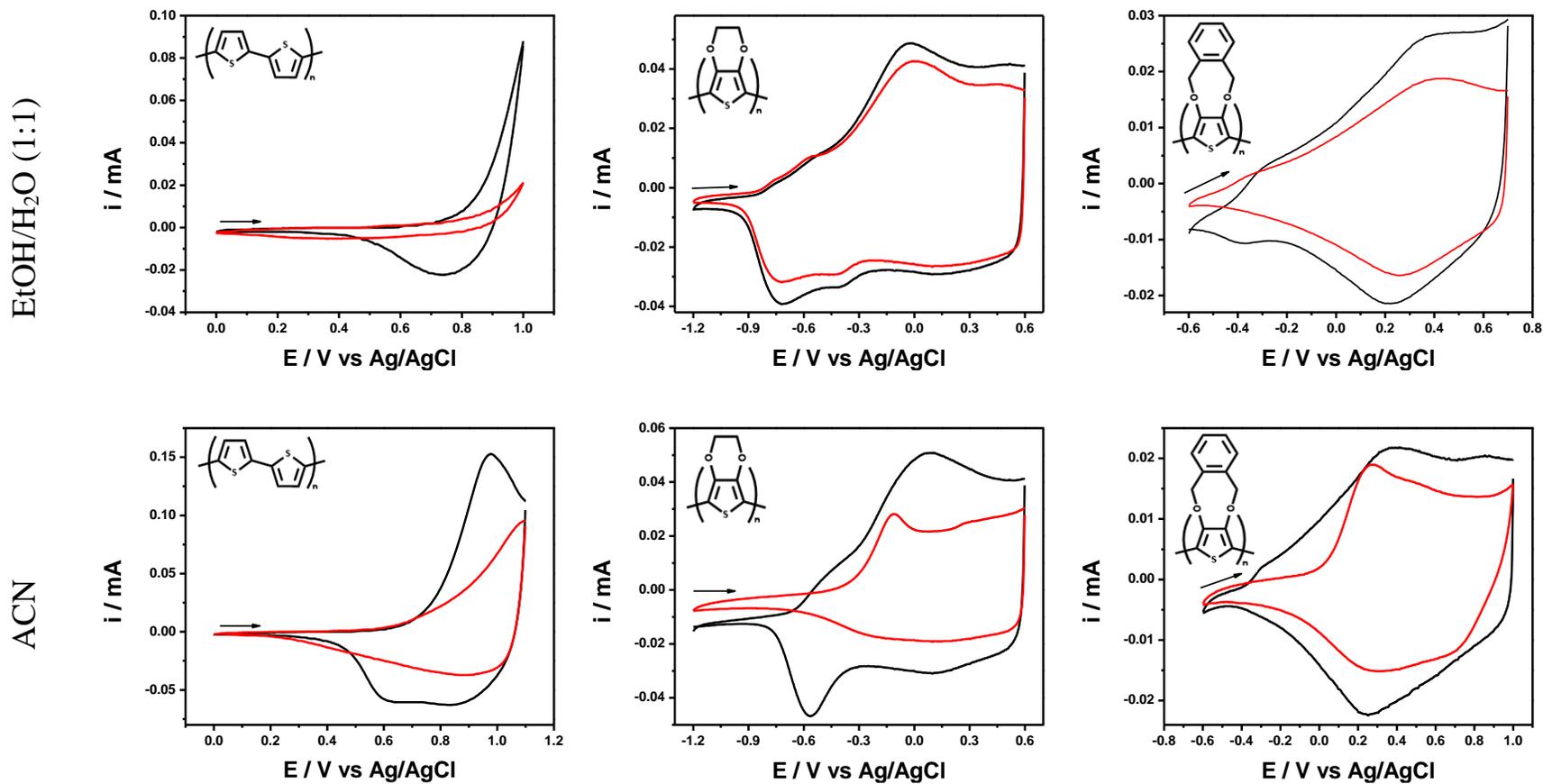


Fig. 13. Oxidación potenciodinámica de películas de PBTh, PEDOT y PXDOT obtenidas con las condiciones indicadas en la figura 11, antes (línea negra) y después (línea roja) de 100 ciclos de carga/descarga en disoluciones 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄, $\nu = 25$ mV/s. ACN renglón inferior y en EtOH/H₂O (1:1) buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) renglón superior.

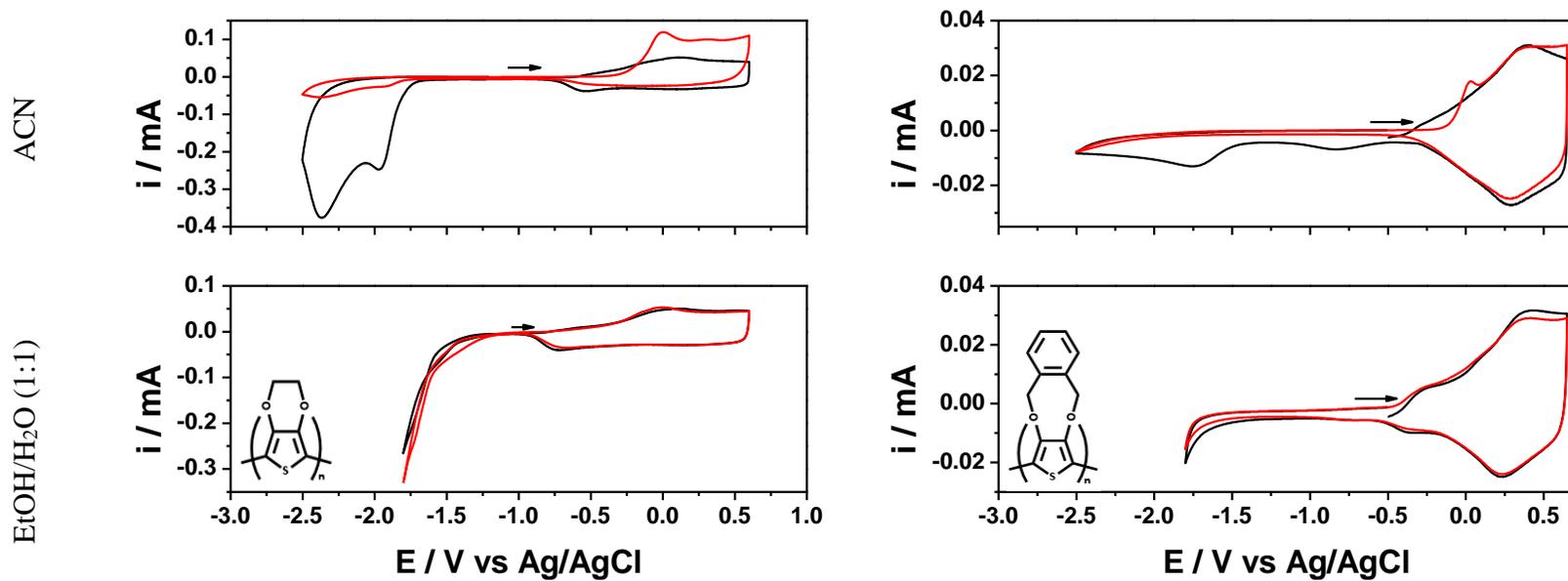


Figura 14. Barrido potenciodinámico de películas de PEDOT y PXDOT obtenidas con las condiciones indicadas en la figura 11 en una celda libre de monómero en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, en ACN (renglón superior) y en EtOH/H₂O (1:1) $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) (renglón inferior), $\nu = 25 \text{ mV/s}$, 1er (línea negra) y 2do (línea roja) ciclo.

Por lo tanto, el cambio en la respuesta electroquímica se debe a que: durante el primer ciclo de carga/descarga se forman las cargas atrapadas en la estructura de los oligómeros, estas especies no se descargan durante el pulso inverso por el bajo potencial catódico aplicado, lo que provoca que en el segundo ciclo solamente el material electroactivo disponible (no cargado) se pueda oxidar, por lo que la intensidad de corriente decrece. Además, existe la posibilidad de formar más cargas atrapadas las cuales no se descargan en el pulso inverso. Esto sucede en los ciclos subsiguientes (Figura 15).

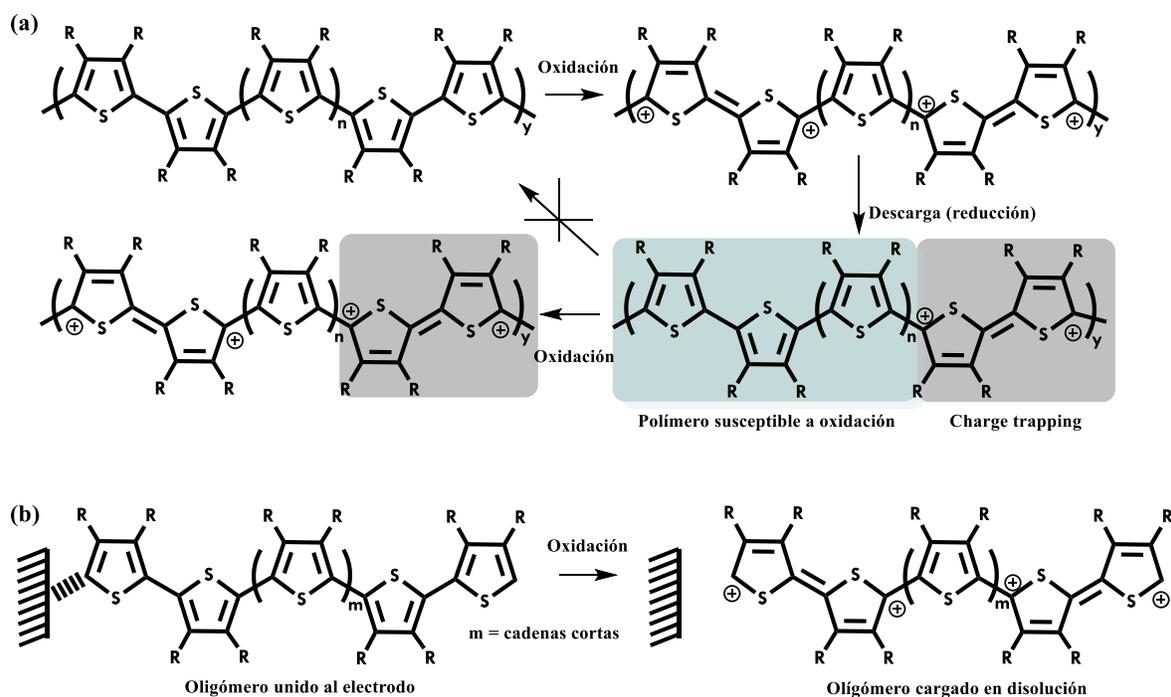
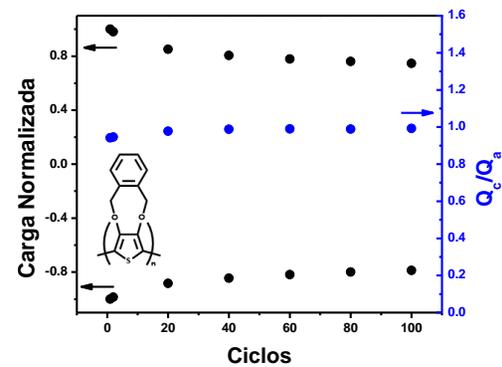
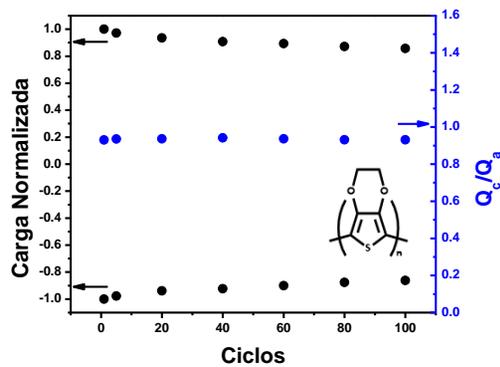
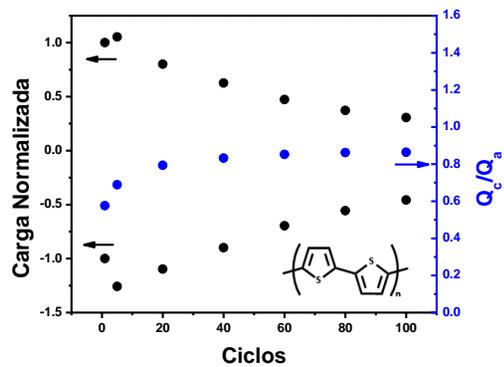


Fig. 15. (a) Proceso de "charge trapping" durante los primeros dos ciclos de carga/descarga para un oligómero de tefeno de tamaño "y". (b) Disolución de oligómeros de cadena corta.

La disolución de oligómeros y el fenómeno de "charge trapping" afectan a la corriente obtenida, debido a que se tiene una menor cantidad de material electroactivo para realizar el proceso faradaico de carga/descarga. Al comparar los VC en ambos medios, se puede observar que en EtOH/H₂O (1:1) la formación del "charge trapping" y la disolución de oligómeros se encuentra limitada, esto es una posible explicación para la alta reversibilidad de PEDOT y PxDOT en este medio en comparación con lo observado en ACN (Fig. 13). En el caso del PBTh, la pérdida de electroactividad en EtOH/H₂O (1:1) está asociada a un posible ataque nucleofílico de las moléculas de H₂O sobre el di-catión formado durante la oxidación de los oligómeros de PBTh, esta reacción provoca la pérdida de la conjugación y una disminución en la conductividad de los oligómeros [64,65].

EtOH/H₂O (1:1)



ACN

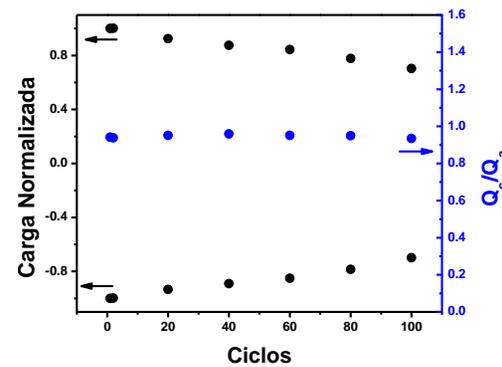
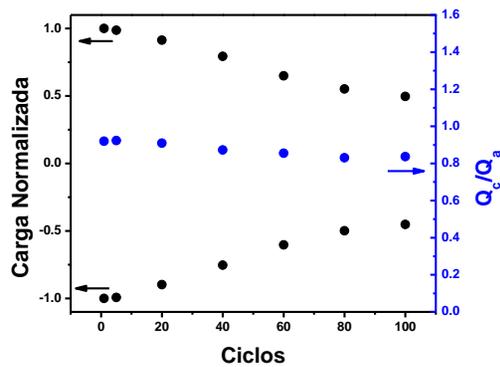
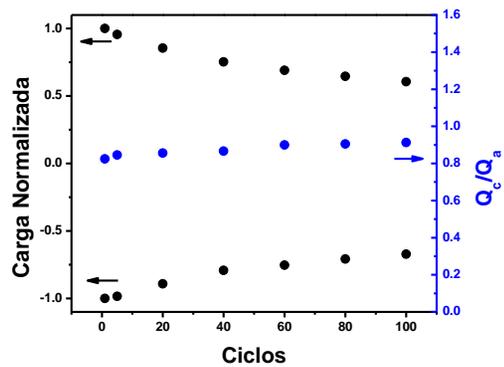


Fig. 16. Gráficas de carga normalizada y Q_c/Q_a en función del número de ciclos para películas de PBTh, PEDOT y PXDOT crecidas con las condiciones indicadas en la figura 11, obtenidos durante 100 ciclos de carga/descarga en disoluciones 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄, $\nu = 25\text{mV/s}$. ACN línea inferior y en EtOH/H₂O buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) línea superior.

Para corroborar este ataque nucleofílico se propone realizar estudios electroquímicos de conductancia *in-situ* para evaluar la pérdida de la conjugación y por consecuencia la disminución de la conductancia [37]. También un estudio de UV-Vis podría dar más claridad sobre cambio en el grado de conjugación que tienen las cadenas poliméricas ya que se observaría una disminución de la absorción de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado del anillo heterocíclico. Además, un estudio de análisis elemental de las películas de PBTh trabajadas en este medio, permitiría discernir el grado de incorporación de moléculas de H₂O en el polímero [66].

Los valores de Q_a , Q_c obtenidos por cronocoulombimetría de doble pulso y el cociente de Q_c/Q_a aportan más información sobre el proceso de carga/descarga (Figura 16). En ACN el PXDOT es más estable que el PBTh y el PEDOT, debido a que recupera aproximadamente un $76.56\% \pm 3.25$ de Q_a y un $76.15\% \pm 2.38$ de Q_c . Mientras que en EtOH/H₂O (1:1) el PEDOT es más estable que el BTh y el PXDOT debido a que recupera aproximadamente un $88.15\% \pm 2.45$ de Q_a y un $87.73\% \pm 2.22$ de Q_c . Todos los valores del $\%Q_a$, $\%Q_c$ y el cociente de Q_c/Q_a antes y después de 100 ciclos de carga/descarga se presentan en la Tabla II.

Tabla II. Valores de $\%Q_a$, $\%Q_c$, Q_c/Q_a para películas de PBTh, PEDOT y PXDOT obtenidos por cronocoulombimetría de doble pulso en ACN y EtOH/H₂O. Se muestra el promedio de tres experimentos independientes y su correspondiente desviación estándar ($n = 3$).

<i>Polímero</i>	<i>ACN</i>			<i>EtOH/H₂O</i>		
	$\%Q_a$	$\%Q_c$	Q_c/Q_a	$\%Q_a$	$\%Q_c$	Q_c/Q_a
PBth	63.38 ± 2.05	68.41 ± 0.55	0.912 ± 0.005	29.02 ± 2.90	36.39 ± 3.70	0.864 ± 0.11
PEDOT	50.20 ± 4.70	45.68 ± 6.50	0.836 ± 0.011	88.15 ± 2.50	87.73 ± 2.20	0.931 ± 0.023
PXDOT	76.56 ± 3.30	76.15 ± 2.40	0.933 ± 0.007	76.23 ± 2.29	79.88 ± 0.97	0.992 ± 0.12

Debido a que en ninguno de los experimentos de estabilidad se realizó aplicando un potencial donde sucediera la sobreoxidación de las películas, y los acoplamientos de tipo β - β no pueden ocurrir debido a la presencia de los grupos alcoxi en las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno (para PEDOT y PXDOT), estos cambios se atribuyen a las diferentes interacciones del disolvente con los polímeros y a la estructura química de los monómeros. Para obtener un mejor entendimiento del proceso de carga/descarga en ambos medios, se calculó el coeficiente de difusión iónico aparente del ion ClO_4^- antes y después de los 100 ciclos de carga/descarga utilizando los experimentos de cronocoulombimetría y la ecuación de Cottrell integrada [54]. Un ejemplo de las gráficas Q vs $t^{1/2}$ y

del cálculo del coeficiente de difusión iónico aparente (D_{app}) se muestra en el anexo 1.6 (página 92). Todos los valores del coeficiente de difusión iónico aparente del ion ClO_4^- en todos los polímeros para ambos medios se encuentran en el orden de 10^{-6} cm²/s (Tabla III), lo cual es consistente con los valores reportados en trabajos previos utilizando la ecuación de Cottrell [54,67].

Para todos los polímeros, el mayor valor de D_{app} se obtiene en ACN, esto se puede atribuir a un posible encogimiento de la matriz polimérica en la mezcla EtOH/H₂O (1:1). Este comportamiento se ha observado durante el proceso de carga/descarga de PEDOT en alcoholes como disolventes [53]. La baja difusión del ion ClO_4^- obtenida para PBTh en la mezcla EtOH/H₂O (1:1) prueba que la carga del polímero está limitada por la baja penetración de los iones solvatados dentro de la estructura polimérica [56]. La comparación entre los valores de D_{app} antes y después de los 100 ciclos de carga/descarga muestran que la movilidad iónica decrece en ACN, mientras que se mantiene constante en la mezcla EtOH/H₂O (1:1). La disminución de los valores de D_{app} puede ser causada por cambios conformacionales dentro de la matriz polimérica debido al rápido transporte de moléculas de disolvente [48,49]. La estabilización de las cargas debida a la interacción electrostática entre las moléculas de disolvente y los polialcoxitiófenos limita estos cambios conformacionales, lo que explicaría los valores constantes de D_{app} durante el proceso de carga/descarga. Esta podría ser la razón por la que estos polímeros presentan altas estabilidad y reversibilidad en estos disolventes en contraste con el mismo proceso en ACN. Cabe mencionar que el ion litio puede formar compuestos de coordinación en nuestra mezcla de disolventes (número de solvatación 6 para litio en H₂O y EtOH) [68], no obstante, debido a que el polímero se encuentra cargado durante el dopado tipo *p* y no existe un exceso de iones ClO_4^- dentro de la matriz polimérica, su difusión es despreciable.

El comportamiento electroquímico de los polímeros muestra sistemas de transferencia de carga lenta debido a los altos valores obtenidos para la diferencia de potencial entre los picos principales de oxidación y reducción polímero (ΔE_p ; 320 mV, 649 mV y 127 mV en ACN para PBTh, PEDOT y PXDOT, respectivamente y 693 mV y 261 mV en EtOH/H₂O (1:1) para PEDOT y PXDOT respectivamente). Después de los 100 ciclos de carga/descarga el ΔE_p cambia de 693 a 722 mV para PEDOT y de 261 a 168 mV para PXDOT en la mezcla EtOH/H₂O (1:1). Estudios del comportamiento electroquímico de PEDOT en buffer Tris muestran que el cambio en el ΔE_p es debido a una inhibición del proceso de dopado debido a una contracción de la microestructura de la película [50]. A pesar de esto, la gran estabilidad que muestra el PEDOT en medio acuoso es debida a la estabilización de las cargas debida a la interacción electrostática entre las moléculas de disolvente y el PEDOT [50]. El aumento en el ΔE_p en la mezcla EtOH/H₂O (1:1) es causado por un proceso de carga/descarga lento

debido a la estabilidad que la interacción electroestática le confiere a la carga formada durante el proceso de *p*-doping.

Tabla III. Valores de los coeficientes de difusión iónicos aparentes del ion ClO_4^- utilizando electrodos de PBTh, PEDOT y PXDOT obtenidos por cronocoulombimetría de doble pulso antes y después de 100 ciclos de carga/descarga en ACN y EtOH/H₂O. Se muestra el promedio de tres experimentos independientes y su correspondiente desviación estándar ($n = 3$).

<i>Polímero</i>	<i>ACN</i>		<i>EtOH/H₂O</i>	
	$D_{app} / 10^6 \text{cm}^2/\text{s}$ (Antes)	$D_{app} / 10^6 \text{cm}^2/\text{s}$ (Después)	$D_{app} / 10^6 \text{cm}^2/\text{s}$ (Antes)	$D_{app} / 10^6 \text{cm}^2/\text{s}$ (Después)
PBTh	1.902 ± 0.230	0.622 ± 0.079	0.082 ± 0.023	0.007 ± 0.003
PEDOT	5.497 ± 0.290	2.157 ± 0.390	3.773 ± 2.190	3.545 ± 2.040
PXDOT	4.211 ± 0.750	1.904 ± 0.980	0.633 ± 0.047	0.541 ± 0.006

Por otra parte, se puede observar la influencia del grupo electrodonador, al comparar los valores de ΔE_p antes y después de los 100 ciclos de carga/descarga. En ambos medios se observa que el PXDOT presenta el menor valor de ΔE_p , lo que indica que el grupo o-xilen, permite una transferencia de carga más eficiente [21].

Por lo tanto, la estabilización de las cargas no solamente ocurre por la presencia de los grupos 3,4-alcoxi, sino, además, por la interacción electroestática entre las moléculas de disolvente y los polialcoxitiófenos. Esta interacción en EtOH/H₂O (1:1) es una posible explicación para la cinética lenta de transferencia de carga (grandes valores de ΔE_p), la inhibición del fenómeno llamado “charge trapping” y cambios conformacionales en contraste con el comportamiento electroquímico de las películas en ACN donde se observa una cinética de transferencia de carga rápida (pequeños valores de ΔE_p) (Figura 17). Estudios de conductancia de las películas acoplada a voltamperometría cíclica [37] permitirían evaluar la pérdida de conductancia debida al fenómeno de “charge trapping” en ACN, mientras que se mantendría relativamente constante en EtOH/H₂O (1:1), además, por medio del análisis de la histeresis de las curvas de G vs E obtenidas se puede si el proceso de carga/descarga se encuentra limitado por el transporte de los iones en la matriz polimérica [61].

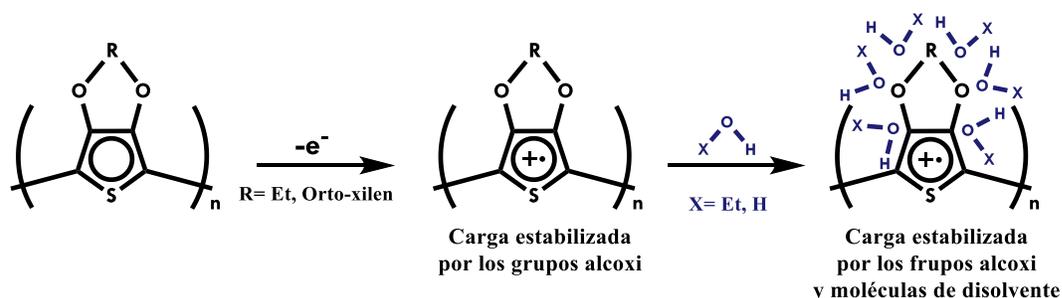


Fig. 17. Proceso de solvatación y estabilización de poli-3,4-dialcoxitiofenos cargados.

Se estudió la influencia de la velocidad de barrido en el proceso de carga/descarga de los tres polímeros. Debido a que el PBTh es inestable en el medio hidroalcohólico solo se logró evaluar los cambios de velocidad de barrido PEDOT y el PXDOT en ambos medios. Para el PBTh al aumentar la velocidad de barrido los picos de corriente se vuelven menos definidos. Mientras que para PEDOT se favorece la aparición de un pico de corriente en potenciales de 0 V y -0.3 V para ACN y EtOH/H₂O (1:1) respectivamente, lo que nos indica que la descarga del polímero es un proceso que involucra varios procesos redox [67]. En el caso del PXDOT se favorece un hombro de corriente en potenciales de -0.14 V y -0.29 V para ACN y EtOH/H₂O, respectivamente. Todas las películas muestran una dependencia lineal de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido. Por lo tanto, las películas se encuentran bien adheridas al electrodo y que el proceso redox ocurre en la interfase polímero conductor|electrodo (anexo 1.7, página 93).

Con la finalidad de evaluar la movilidad de los aniones dopantes en la matriz polimérica durante el proceso de carga/descarga, se realizaron los gráficos de logaritmo de la corriente de pico contra logaritmo de la velocidad de barrido (Fig. 19). Por medio de la pendiente de estas graficas es posible evaluar de manera cuantitativa si la movilidad de los iones de electrolito ($m \approx 1$) o la velocidad con la que los electrones se transfieren a través de la cadena π -conjugada ($m \approx 0.5$) es el fenómeno limitante durante el proceso de carga/descarga [69,70]. Los valores de pendiente para el PEDOT y el PXDOT en EtOH/H₂O (1:1) muestran que el proceso de carga/descarga es un mecanismo limitado por la movilidad de los iones dentro de la matriz polimérica.

EtOH/H₂O (1:1)

ACN

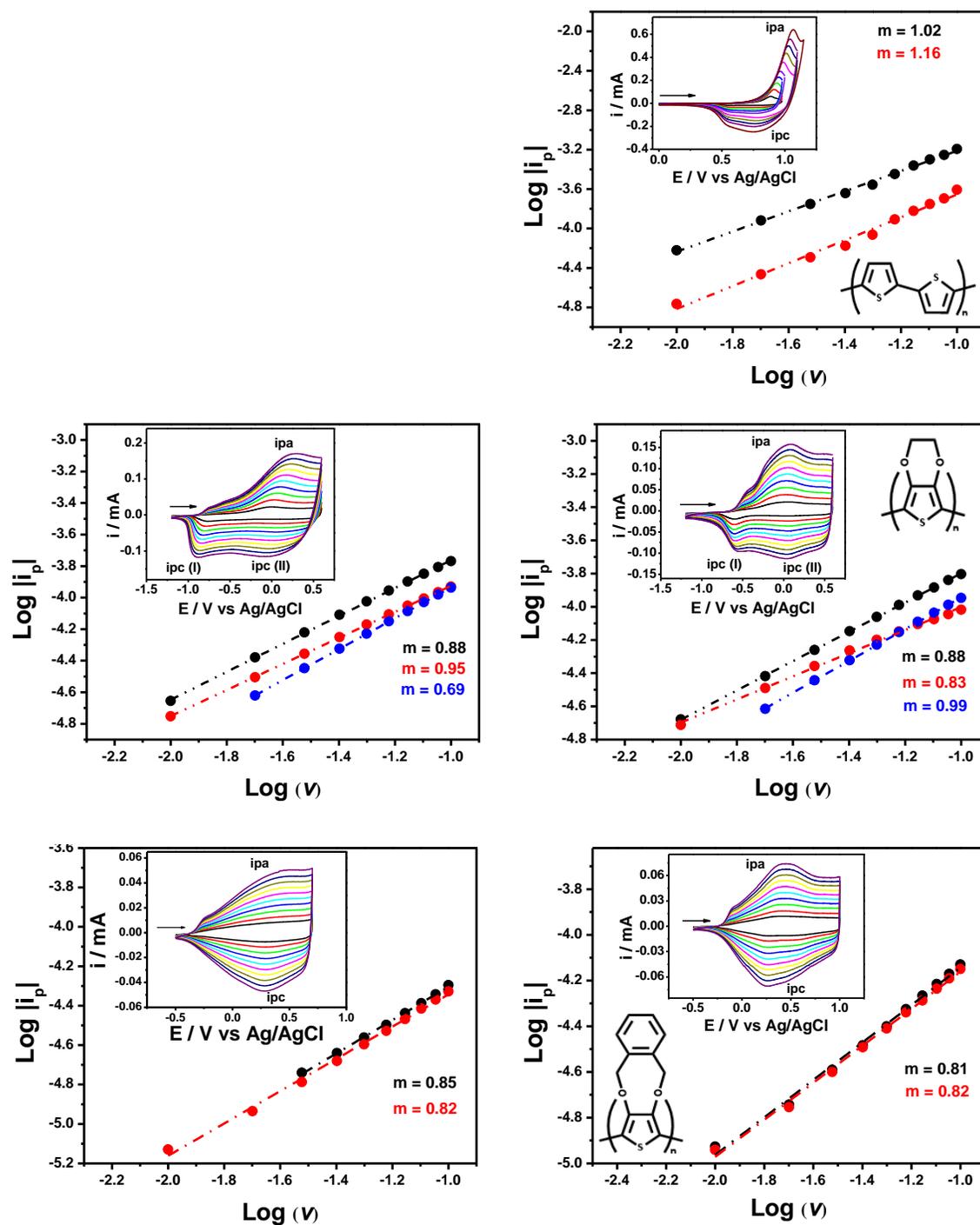


Fig. 18. Variación del $\log (|i_p|)$ en función del $\log (v)$ para películas de PBTh, PEDOT y PxDOT obtenidas con las condiciones indicadas en la figura 11, en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ en ACN (columna derecha) y en EtOH/H₂O (1:1) buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) (columna izquierda), i_{pa} (●), $i_{pc(I)}$ (●) e

$i_{pc(II)}$ (●). Gráfico insertado: Oxidación potenciodinámica característica de PBTh, PEDOT y PXDOT a diferentes velocidades de barrido ($v = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ y 100 mV/s).

Conclusiones

- Se determinó que los valores de potencial, con los cuales se pueden obtener películas de PBTh, PEDOT y PXDOT funcionales con el mayor nivel de dopado (δ) son: 1.29 V, ($\% \delta = 21.33 \pm 0.88$), 1.36 V ($\% \delta = 18.75 \pm 0.29$) y 1.35 V ($\% \delta = 17.98 \pm 1.41$) para BTh, EDOT y XDOT respectivamente. Con estas condiciones se obtienen películas con respuestas de corriente bien definidas (poco entrecruzadas). Las películas muestran una dependencia lineal de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido, lo que indica que las películas se encuentran bien adheridas al electrodo y que el proceso redox ocurre en la superficie polímero conductor|electrodo.
- Se determinó que la ventana de electroactividad anódica para PEDOT se encuentra en un intervalo de potencial de -1.2 V – 0.6 V, en ambos medios. Mientras que para el PBTh la ventana de electroactividad anódica en ACN se encuentra en un intervalo de 0 V – 1.1 V al tiempo que en EtOH/H₂O (1:1) es de 0 V - 0.6 V. Por último, para el PXDOT la ventana de electroactividad anódica en ACN se encuentra en un intervalo de -0.6 V – 1.2 V, mientras que en EtOH/H₂O (1:1) de -0.6 V - 0.7 V. Para potenciales mayores al límite anódico las películas presentan un incremento de corriente debido a la sobreoxidación de los polímeros lo cual trae como consecuencia la degradación y el entrecruzamiento de los oligómeros.
- Se evaluó el comportamiento electroquímico de las películas en los dos medios de estudio, donde el proceso de carga/descarga se encuentra limitado por el transporte de iones y por la interacción electrostática entre las moléculas de disolvente y los oligómeros neutros y cargados. Para PEDOT y PXDOT, los resultados de estabilidad y cambio de la velocidad muestran que en la mezcla EtOH/H₂O (1:1) se tiene una interacción polímero/disolvente que provoca un proceso de transferencia de electrones lento, mientras que en ACN se tiene una interacción débil con un proceso que favorece la movilidad iónica. Para el PBTh en ACN se obtiene una fuerte interacción polímero/disolvente con una alta movilidad de iones y una transferencia de electrones lenta, mientras que en EtOH/H₂O (1:1) se tiene una degradación debida a un ataque nucleofílico del H₂O sobre los di-cationes formados durante la oxidación del PBTh.
- Se propone que la pérdida de electroactividad se debe a dos fenómenos: (i) la disolución de oligómeros de bajo peso molecular en la superficie de electrodo, y (ii) al fenómeno denominado “charge trapping”. Debido al bajo potencial catódico aplicado estas cargas

quedan atrapadas en la matriz polimérica, lo que provoca la disminución de material electroactivo en la superficie del electrodo.

- La interacción electrostática entre las moléculas de disolvente y los polialcoxitiófenos es una posible explicación para la alta estabilidad y reversibilidad de PEDOT y PxDOT en medio EtOH/H₂O (1:1). Esta interacción electrostática inhibe el fenómeno de “charge trapping”, estabiliza la carga formada, causa una transferencia de carga lenta y minimiza los cambios de conformación en la matriz polimérica.
- La presencia de grupos electrodonadores como los grupos alcoxi en las posiciones 3 y 4 del tiofeno, mejoran la interacción de estos polímeros con disolventes o mezclas polares facilita el proceso de carga y evita un posible ataque nucleofílico en la posición 3,4 del anillo de tiofeno.
- Experimentos adicionales a los aquí reportados darían mayor contundencia a las conclusiones planteadas y permitirían corroborar los resultados por varias técnicas.

Capítulo II. Caracterización de la respuesta electroquímica de cobre en electrodos de polímero conductor basados en tiofenos en medio EtOH/H₂O y su comparación en medio acuoso.

Antecedentes

Los electrodos modificados químicamente (CME, por sus siglas en inglés) se han convertido en materiales de alto interés científico debido a sus aplicaciones en diferentes áreas tales como el electroanálisis, los sensores químicos y la conversión de energía. Existen diferentes tipos de modificaciones químicas sobre la superficie de electrodos (Figura 1) [1]:

- (a) Adsorción. Debido a la fuerte interacción de los sistemas π con electrodos de carbono como el grafito o el electrodo de carbón vítreo.
- (b) Modificaciones covalentes. Modificación de superficies con grupos hidroxilo por medio de química de organosilanos.
- (c) Formación de compósitos. Electrodos formados comúnmente por la mezcla de un compuesto conductor y un aglutinante.
- (d) Modificaciones poliméricas. Existen diversas técnicas como el dip coating, spin coating, deposito redox y la electropolimerización.

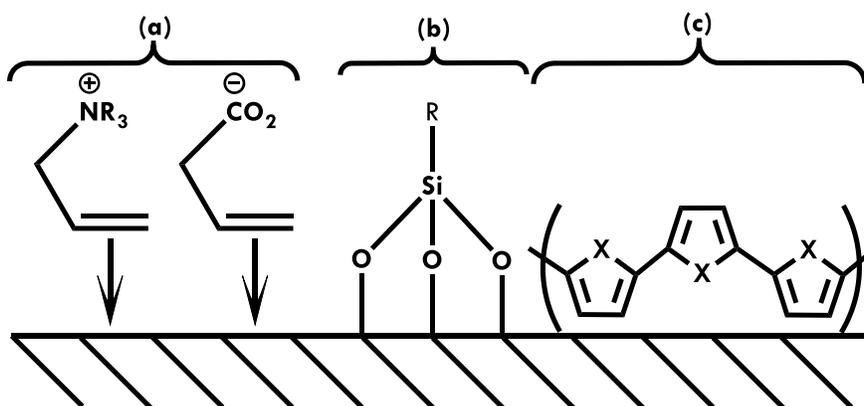


Figura 1. Diferentes tipos de modificaciones sobre el electrodo: (a) adsorción de alquenos sobre la superficie, (b) modificación covalente sobre el electrodo y (c) modificaciones poliméricas.

Los electrodos modificados con polímeros conductores presentan gran interés en los últimos años, debido a su posible uso como intercambiadores de iones, sensores químicos, biosensores enzimáticos e inmunosensores [2]. Estas modificaciones presentan como principales ventajas el incremento en la acumulación del analito en la superficie del electrodo, debido a la posible interacción entre la estructura del polímero conductor (cargado o descargado) y la estructura química del analito, además del eficiente transporte de iones dentro de la estructura polimérica [3]. Entre los principales mecanismos de interacción entre los polímeros conductores y los iones metálicos se encuentran: por

trasferencia de electrones (i), intercambio de aniones (ii) o cationes (iii), intercambio catiónico (iv, v) y por medio de interacciones de coordinación entre los átomos que se encuentran en la estructura del material y que disponen de pares de electrones libres para formar un enlace covalente coordinado (vi) (vii) [4] (Fig. 2).

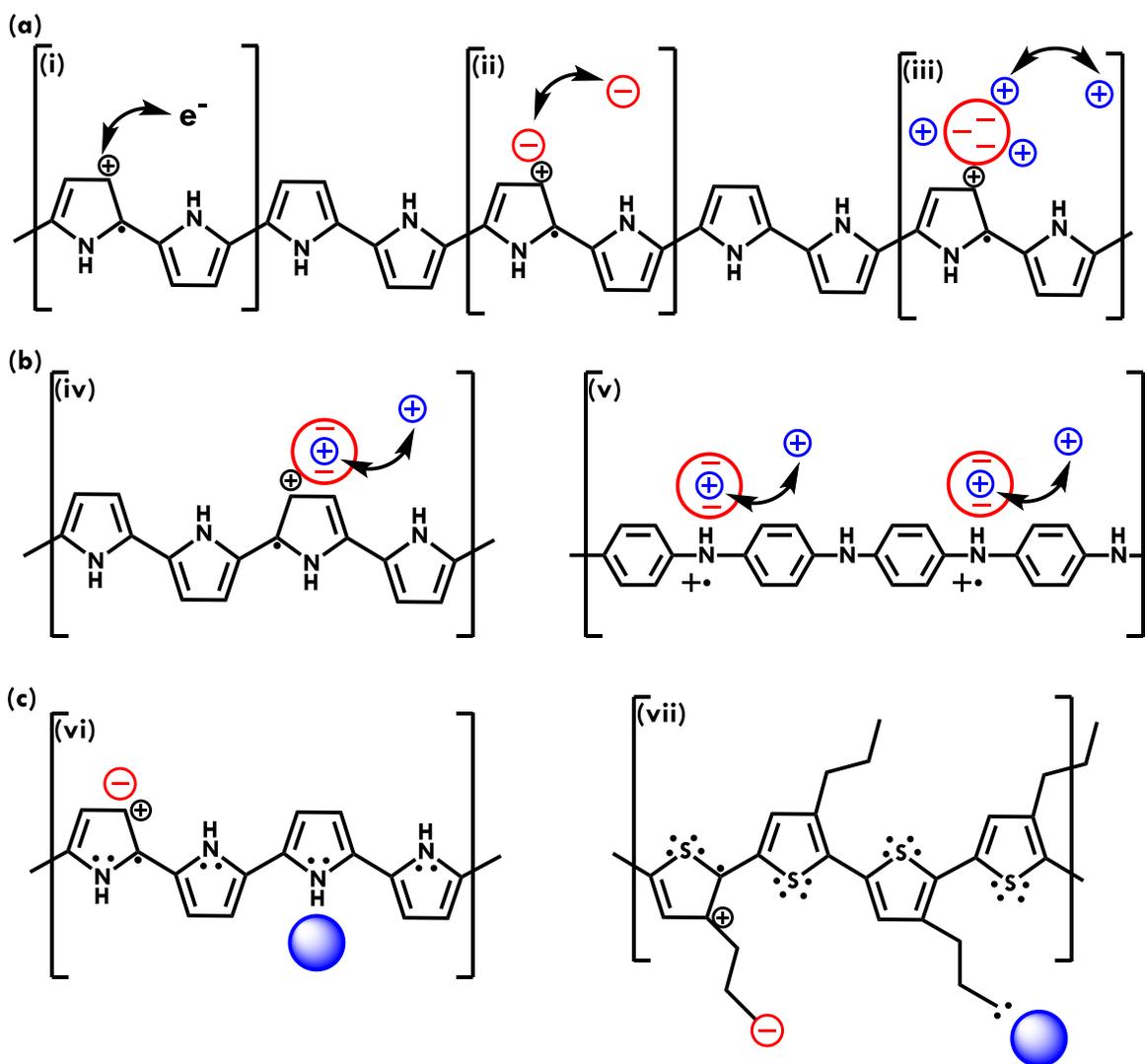


Figura 2. Mecanismos de interacción entre iones metálicos y polímeros conductores: (a) redox (i), aniónico (ii) y catiónico (iii) en Ppy, (b) intercambio de cationes en (iv) Ppy y (v) PANI y (c) interacciones de coordinación en (vi) Ppy y (vii) PTh.

En particular, el uso de electrodos modificados con polímeros conductores para la detección de iones metálicos en disoluciones acuosas por medio de potenciometría o voltamperometría de redisolución

anódica es una alternativa viable debido a su bajo costo de operación y mantenimiento, así como su rapidez de análisis en comparación con las técnicas espectroscópicas [4-6].

Tabla I. Comparación de los diferentes electrodos modificados con polímeros conductores para la detección de iones metálicos en medio acuoso

Técnica	Electrodo	Analito/LD	Ref
electroquímica			
ASV	GC PANI Bi	Pb ²⁺ / 1.03 ppb; Cd ²⁺ / 1.48 ppb	[8]
	C PANI MB	Hg ²⁺ / 54.27 ppb	[9]
	GC PANI NC	Pb ²⁺ / ND	[10]
DPASV	GC CM PANI Bi	Pb ²⁺ / 0.033 ppb; Cd ²⁺ / 0.029 ppb	[11]
	GC NC PANI Bi	Pb ²⁺ / 0.01 ppb; Cd ²⁺ / 0.04 ppb	[12]
	C PANI	Hg ²⁺ / 56.37 ppb	[13]
	GC PANI	Pb ²⁺ / 0.21 ppb	[14]
		Pb ²⁺ / 20 ppb	[15]
	GC CM PANI	Pb ²⁺ / 0.83 ppb; Cu ²⁺ / 0.38 ppb	[16]
	GC PANI Np-Au	Pb ²⁺ / 0.1 ppb	[17]
	*Pt Ppy	Cu ²⁺ / 1.1 ppb	[18]
	CP Ppy-IDA	Pb ²⁺ / 1.98 ppb	[19]
	*GC Ppy	Pb ²⁺ / 10 ppb	[20]
	GC Ppy	AAP / 45 ppb; ASA / 25 ppb; DP / 70 ppb	[21]
	Au Ppy	Cu ⁺ ; 0.34 ppb	[22]
	*GC PTh-Quinoleína	Cu ²⁺ / ND; Hg ²⁺ / ND	[23]
	GC PTh	Pb ²⁺ ; 20.7 ppb	[24]
Pt PTh	Ag ⁺ ; 60 ppb	[25]	
GC PTh	Cu ²⁺ / ND; Pb ²⁺ / ND; Cd ²⁺ / ND; Zn ²⁺ / ND	[26]	
GCE PEDOT	MBC / 0.67 ppb	[27]	
GC PEDOT	Zn ²⁺ / 2 ppm; Cd ²⁺ / 0.6 ppm; Pb ²⁺ / 0.5 ppm; Cu ²⁺ / 0.6 ppm; As ³⁺ / 0.5 ppm	[28]	
Pt PEDOT	AA; 1.81 ppm	[29]	

SWASV	GC PANI-tio Bi	Pb ²⁺ / 0.05 ppb; Cu ²⁺ / 0.04 ppb	[30]
	G PANI Bi	Pb ²⁺ / 0.069 ppb	[31]
	C PpyMA	Cu ²⁺ / 0.32 ppb; Pb ²⁺ / 0.1 ppb; Cd ²⁺ / 5.6 ppb; Hg ²⁺ / 40 ppb	[32]
	**GC PTh	Pb ²⁺ / 0.12 ppb; Cu ²⁺ / 0.013 ppb; Hg ²⁺ / 0.1 ppb	[33]
VC	GC Ppy	MP / 10 ppb	[34]
	Pt PTh	AA / 17.6 ppm	[35]
	Pt PEDOT	CF / 0.58 ppb	[36]
CA	GC PEDOT	Fe ³⁺ / 44.8 ppb	[37]
	GF PEDOT	Pb ²⁺ / 0.04 ppb	[38]

MB : azul de metileno, NC : nanotubos de carbono, GC : carbón vítreo, CM : carbón mesoporoso, Np : nanopartículas, G : grafeno, CP : pasta de carbón, IDA : ácido iminoacético, AAP : aminoacetofenona, ASA : ácido acetyl salicílico, DP : dipirona, MP : metil paratión, MA ; ácido malónico, AA : ácido ascórbico, MBC : carbendacima, CF : cafeína, GF: Grafito, * Dopado con ligantes, ** Modificación covalente EDTA

En general el uso de polímeros conductores para la detección de iones metálicos por técnicas amperométricas requiere que el polímero se encuentre en su estado oxidado (*p*-doping), debido a que es en este intervalo de potencial donde el polímero es conductor. Por lo tanto, el polímero conductor juega el papel de mediador en la transferencia de carga y eventualmente puede retener al analito y con esto facilitar la transferencia de carga. La transferencia de electrones ocurre únicamente en los sitios activos dentro de la red polimérica, estos son los que se encuentran involucrados en reacciones con las especies electroactivas [7].

Entre los polímeros conductores más utilizados para el análisis químico se encuentran la polianilina, el polipirrol, el politiofeno, el poli-3,4-etilendioxitiofeno o algunos de sus derivados. Estos polímeros se han utilizado principalmente en el análisis de muestras por potenciometría y por redisolución anódica [3,4,5,6]. En la tabla I se muestran algunos ejemplos de electrodos modificados con polímeros conductores utilizados en la cuantificación de diferentes iones metálicos y moléculas orgánicas, por medio de diferentes técnicas electroquímicas. En la actualidad, la modificación química del monómero con átomos que disponen de pares de electrones libres o el uso de ligantes, como ion dopante permite mejorar los límites de detección en la cuantificación de iones metálicos en disolución, esto debido a la posible formación de enlaces covalentes de coordinación [18,20,23,33].

La interacción entre iones metálicos y electrodos modificados con polímeros conductores es un área de la ciencia de los materiales que se ha desarrollado en los últimos años [39]. En un principio, la incorporación de iones en la matriz polimérica se realizaba con la finalidad de mejorar la

conductividad macroscópica y la cristalinidad, propiedades que se encontraban afectadas por problemas de contacto intercadena [40]. En la actualidad estos materiales presentan diversas aplicaciones, entre las que se destacan la electrocatálisis, en microelectrónica, corrosión y como sensores electroquímicos y potenciométricos [41].

El depósito de estos metales se puede realizar por sputtering, depósito redox (electroless), en la cual un agente reductor presente en la superficie del polímero conductor provoca la reducción del ion metálico con el que se desea realizar el depósito [41, 42] y por electrodeposiciones, donde la reducción se lleva a cabo por medio de un electrodo polarizado [40].

Existen en la literatura diversos ejemplos de la incorporación de iones metálicos en estructuras poliméricas. La polianilina se ha utilizado como sustrato en el depósito de Cu utilizando Pd^0 como agente reductor, en estos estudios se determinó, por medio de experimentos de XPS, que la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 involucra la presencia de Cu^+ [43] y en el electrodeposición de I_2 por medio de la reducción de I^- , se demostró la formación de “charge transfer complexes”, interacción formada por el I_2 (aceptor) y una unidad monomérica de anilina (donador) [44]. La principal desventaja del uso de la polianilina es la baja estabilidad química y electroquímica en comparación a otros polímeros como el polipirrol, el politiofeno y sus derivados.

El polipirrol es uno de los polímeros más estudiados como sustrato en el depósito de cobre. Este se ha realizado utilizando Pd^0 como agente reductor, en donde al igual que con la polianilina, por medio de XPS, proponen que la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 involucra la presencia de Cu^+ [45]. Estudios realizados por Liu et al., en medio acuoso, sugieren que la formación de un complejo de Cu^+ puede inhibir un posible ataque nucleofílico del agua sobre el átomo de nitrógeno del polipirrol [46]. Los primeros estudios de la interacción del Cu^+ con el polipirrol muestran que la reducción del Cu^{2+} compete con el proceso de carga/descarga del polímero y que la interacción con el Cu ocurre por medio de los pares de electrones libres presentes en el átomo nitrógeno o con los electrones π del anillo aromático [47]. Estudios previos proponen un mecanismo en el cual, a bajos potenciales de reducción el nitrógeno del polipirrol parcialmente descargado estabiliza la formación del Cu^+ , mientras que a potenciales de reducción altos se generan “clusters” de Cu^0 [48] (Fig. 3a). Además de la interacción de polipirrol con Cu, se han estudiado las interacciones con Ag^+ y Au^+ encontrándose que la incorporación de iones metálicos sucede en la matriz polimérica, donde se forman complejos con la amina del polipirrol [49,50].

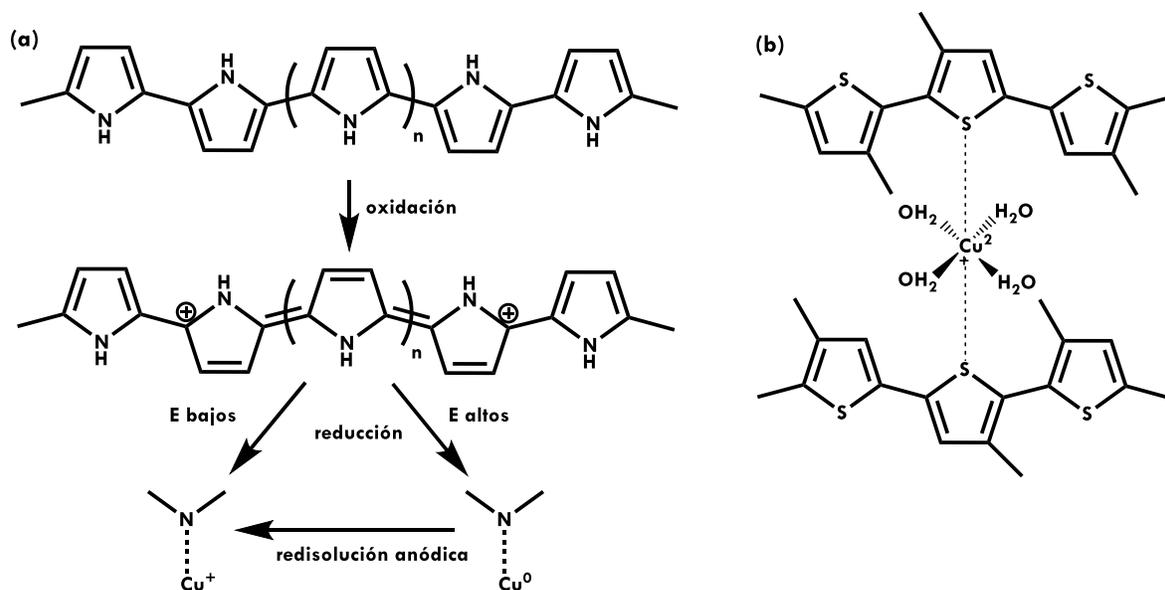


Figura 3. (a) Mecanismo de redisolución de Cu^{2+} utilizando electrodos modificados con PPy. (b) Estructura de coordinación entre Cu^{2+} y 3-metil-PTh.

Los primeros estudios utilizando politiofenos se realizaron con poli-3-metiltiofeno como sustrato durante el electrodepósito de Cu. Estos estudios demuestran la formación de un complejo con estructura octaédrica, donde el polímero cargado actúa como agente oxidante promoviendo la formación de Cu^{2+} [40] (Fig 3b), además se sugiere que la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 inicia en la interfase polímero conductor electrolito y termina en la matriz polimérica [51].

Estudios realizados por Ilieva *et al.*, utilizando el poli-3,4-etilendioxitiofeno como sustrato durante el electrodepósito de Cu, proponen que el PEDOT puede estabilizar al Cu^+ por medio de la formación de un complejo durante la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 [52,53].

La interacción del ion Cu^{2+} con los polímeros conductores de tiofeno (PBTh, PEDOT y PxDOT) puede abrir la posibilidad de aplicaciones electroanalíticas de estos materiales. Considerando esto, se decidió estudiar el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando los electrodos modificados con los 3 polímeros conductores de tiofeno, y analizar la influencia del sustituyente alcoxi en la respuesta electroquímica.

Objetivos del capítulo

- Estudiar la respuesta electroquímica del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ utilizando electrodos modificados con películas de bitiofeno (BTh), etilen-3,4-dioxitiofeno (EDOT) y orto-xilen-3,4-dioxitiofeno (XDOT) con el mayor nivel de dopado (δ) en la mezcla EtOH/H₂O (1:1).
- Estudiar la influencia de la concentración de EtOH en la detección de Cu^{2+} por redisolución anódica utilizando electrodos modificados con películas de polbitiofeno (PBTh), polietilen-3,4-dioxitiofeno (PEDOT) y poli-orto-xilen-3,4-dioxitiofeno (PXDOT) con el mayor nivel de dopado (δ).
- Comprobar la existencia de una interacción de tipo metal ligante entre el Cu^{2+} y las películas de bitiofeno (BTh), etilen-3,4-dioxitiofeno (EDOT) y orto-xilen-3,4-dioxitiofeno (XDOT).

Metodología

Respuesta electroquímica del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ sobre electrodos modificados de GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT en EtOH/ H_2O (1:1).

Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron utilizando potenciostato $\mu\text{Autolab}$ type III (Metrohm). La celda de trabajo contiene en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$ en una mezcla EtOH/ H_2O (1:1). Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo auxiliar (CE) un alambre de platino y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. Los experimentos se realizaron utilizando 3 diferentes electrodos de carbón vítreo modificados con polímeros conductores; GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT (utilizando los parámetros de electropolimerización obtenidos en el capítulo I). Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N_2 . Se realizó la voltamperometría cíclica de reducción del medio variando la concentración de Cu^{2+} , 2 ciclos y $v = 25 \text{ mV/s}$.

Influencia de la concentración de EtOH en la redisolución de Cu^{2+} , utilizando electrodos modificados de GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT

Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron usando un potenciostato $\mu\text{Autolab}$ type III (Metrohm). La celda de trabajo contiene una disolución de LiClO_4 0.1 mol L^{-1} , buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando diferentes mezclas de EtOH/ H_2O (1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1). Se utilizó un sistema de tres electrodos, empleando como contra electrodo (CE) un alambre de platino y como electrodo de referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. Los experimentos se realizaron utilizando 4 diferentes electrodos de trabajo carbón vítreo limpio (GC, $A_{\text{geométrica}} = 0.0706 \text{ cm}^2$), y carbón vítreo modificado con polímero conductor; GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT, utilizando los parámetros de electropolimerización obtenidos en el capítulo I. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N_2 .

Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada de Cu^{2+} en diferentes concentraciones de EtOH.

Se realizó la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) de las mezclas de EtOH/ H_2O (1:1) sin y con Cu^{2+} con los siguientes parámetros: $E_{\text{dep}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$, $E_{\text{SW}} = 30 \text{ mV}$. Después de cada experimento se realizó un tratamiento potenciostático

con la finalidad de eliminar el exceso de cobre presente en los electrodos, ($E_p = 0.4$ V, $t_p = 60$ seg), en el caso del electrodo de GC se pulió con alúmina $0.3 \mu\text{m}$ después del tratamiento de limpieza. Después del tratamiento potencioestático o bien el pulido con alúmina se lavó el electrodo con abundante agua desionizada.

Estudio de la interacción polímero conductor Cu^{2+} por medio de IR

Sistema electroquímico y medición del espectro de IR

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron con un potenciostato $\mu\text{Autolab}$ type III (Metrohm). La celda de electropolimerización contiene una disolución de LiClO_4 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte disuelto en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo (WE) una lámina de carbono (espesor = $15 \mu\text{m}$, ancho = 0.3 cm , largo = 3 cm , $\Omega \approx 550$ ohms) cubierta por una capa de Au de 60 nm por ambos lados (para mejorar la conductividad); como contra electrodo (CE), una malla cilíndrica de Pt, y como electrodo de referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl (anexo 2.1, página 94). Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N_2 . El depósito se realizó por voltamperometría cíclica realizando 20 ciclos con una $v = 25 \text{ mV/s}$, $[\text{Monómero}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ y utilizando como potencial de electropolimerización 1.30 V y 1.35 V y 1.39 V vs Ag/AgCl para PBTh, PEDOT y PXDOT, respectivamente.

Una vez obtenidos los polímeros conductores, se cortaron tiras de estos de aproximadamente 0.30 cm^2 . Una serie de electrodos se sumergieron en una disolución 0.1 mol L^{-1} de sulfato de cobre, 0.1 M LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 horas. Pasado este tiempo, se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar por 24 horas para después realizar la medición del espectro de IR. Los experimentos de IR se realizaron en un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS10, se realizó la medición del blanco y de las muestras aplicando 64 ciclos de acumulación. Todos los resultados de IR se obtuvieron como % de reflectancia.

Resultados

Respuesta electroquímica del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ sobre electrodos modificados de GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT en EtOH/H₂O (1:1).

La reducción potenciodinámica de 100 ppm de Cu^{2+} en una disolución 0.1 mol L⁻¹ de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa 0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹ en una mezcla EtOH/H₂O (1:1) se muestra en la figura 4. En esta se observan tres picos de reducción; en $E_{(I)} = -0.09$ V vs Ag/AgCl el cual puede estar asociado a la formación de Cu_2O , en $E_{(II)} = -0.18$ V vs Ag/AgCl el cual puede estar asociado a la formación de Cu^0 [54] y en $E_{(III)} = -0.57$ V vs Ag/AgCl asociado a la reducción de O_2 . En el barrido inverso se observa la oxidación de Cu^0 a Cu^{2+} en $E_{(IV)} = 0.09$ V vs Ag/AgCl (Fig. 4). El hombro de potencial que se observa alrededor de 0.16 V vs Ag/AgCl se podría asociar a alguna interacción de Cu^{2+} con los iones de acetato o con las moléculas de etanol presentes en la disolución. Para poder definir correctamente estos picos de corriente se requiere de un estudio más detallado del pH de la mezcla hidroalcohólica.

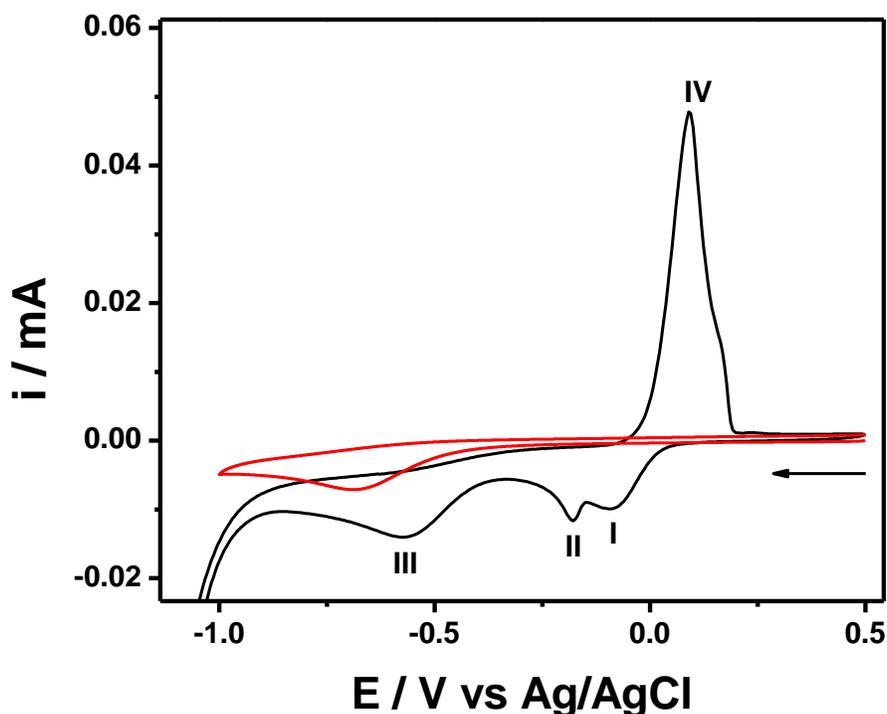


Figura 4. Reducción potenciodinámica de 100 ppm de Cu^{2+} (línea negra) en una disolución 0.1 mol L⁻¹ de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa 0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹ en una mezcla EtOH/H₂O (1:1), $v = 25$ mV/s al utilizar un electrodo de GC.

Con la finalidad de comparar el comportamiento electroquímico del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ sobre los electrodos modificados con polímero conductor en medio $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) y conocer las limitaciones reales de esta mezcla que simula bebidas como el tequila o el mezcal, se realizó la voltamperometría cíclica de reducción variando la concentración de Cu^{2+} a partir de 5 ppm en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$ en una mezcla $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1).

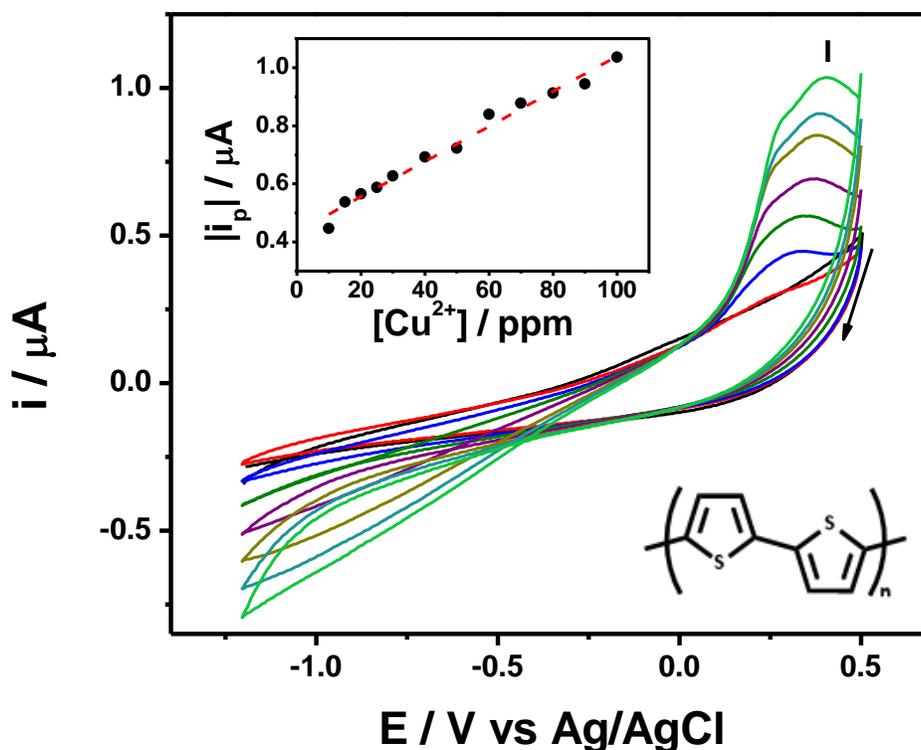


Figura 5. Estudio potenciodinámico de la reducción de diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 5 hasta 100 ppm) al utilizar electrodos de GC|PBTh en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$ en una mezcla $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), $v = 25 \text{ mV/s}$. Inseto variación de la $|i_p|$ vs $[\text{Cu}^{2+}]$.

La reducción potenciodinámica de Cu^{2+} al utilizar un electrodo de GC|PBTh no presenta un pico de reducción de Cu^{2+} . En el barrido inverso, se observa un pico de oxidación en $E_{(l)} = 0.34 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (Fig. 5) (a partir de una concentración de 10 ppm de Cu^{2+}), que puede estar asociado a la oxidación de Cu^0 a Cu^{2+} . Se puede observar un cambio en el potencial de redisolución en sentido anódico de 250 mV, en comparación con lo observado para el electrodo de GC. Debido a que el proceso redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ocurre en un intervalo de potencial donde el PBTh no es conductor, es necesario que los iones de cobre pasen a través de la membrana polimérica hasta llegar a la superficie del electrodo

de GC, eso explica la baja corriente de pico obtenida para este electrodo (1.03 μA obtenido para 100 ppm de Cu^{2+}) [39].

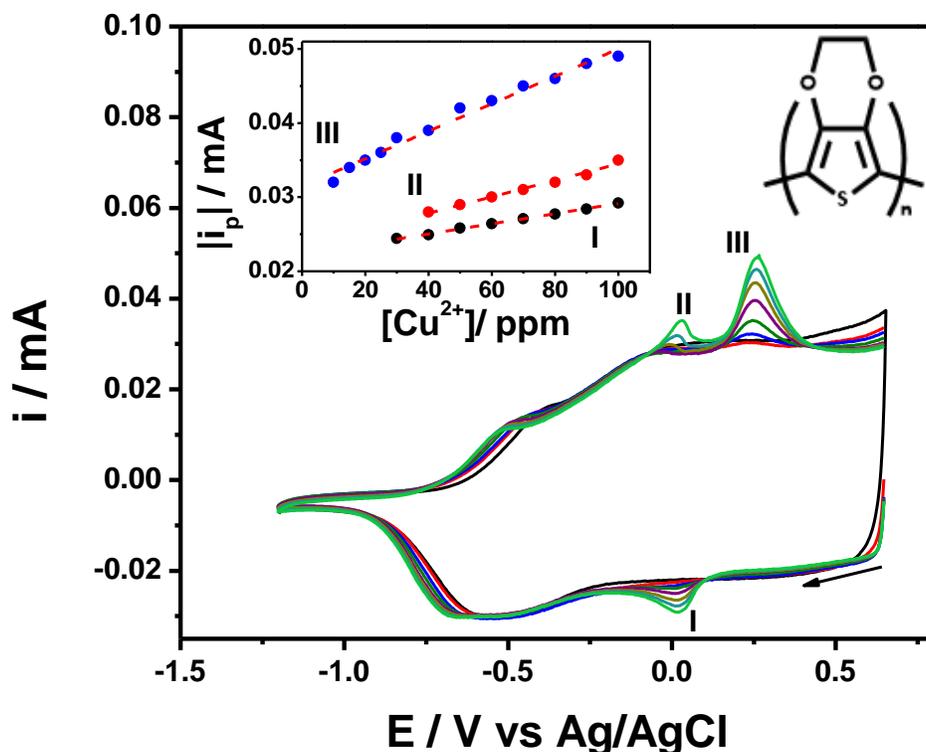


Figura 6. Estudio potenciodinámico de la reducción de diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 5 hasta 100 ppm) al utilizar electrodos de GC|PEDOT en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$ en una mezcla $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), $\nu = 25 \text{ mV/s}$. Inserto variación de la $|i_p|$ vs $[\text{Cu}^{2+}]$.

La reducción potenciodinámica de Cu^{2+} al utilizar un electrodo de GC|PEDOT muestra un pico de reducción; en $E_{(I)} = 0.018 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (a partir de una concentración de 20 ppm de Cu^{2+}), el cual se puede asociar a la reducción Cu^{2+} . En el barrido inverso se observan dos picos de oxidación en $E_{(II)} = 0.03 \text{ V vs Ag/AgCl}$ y $E_{(III)} = 0.26 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (a partir de una concentración de 30 ppm y 10 ppm de Cu^{2+} respectivamente) (Fig. 6). Se puede observar un cambio en el potencial de redisolución en sentido catódico de 60 mV y en sentido anódico de 170 mV para el pico I y II respectivamente, en comparación con lo observado para el electrodo de GC. Debido a que la formación de compuestos de coordinación de Cu^+ con ligantes que contienen átomos de oxígeno, no se encuentran reportados en la literatura (por ejemplo, con el oxalato) se puede descartar la formación de compuestos de coordinación de Cu^+ con los grupos alcoxi dentro de la estructura del politiofeno. Por lo tanto, se proponen dos tipos de depósito, uno dentro de la matriz polimérica (primer pico de redisolución de

Cu^0 a Cu^{2+}) y otro en la interfase polímero conductor|disolución (segundo pico de redisolución de Cu^0 a Cu^{2+}) (Fig. 6) [39]. Estudios previos obtenidos durante la redisolución de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando un electrodo de GC|PEDOT muestran que la intensidad de corriente de la redisolución de Cu^{2+} en la matriz polimérica es mayor que la intensidad de corriente de la redisolución de Cu^{2+} en la interfase [55]. Esto permite proponer una contracción de la microestructura debida a la interacción entre las moléculas de EtOH y la estructura química de los polímeros conductores, lo que limita la interacción de los iones Cu^{2+} con la matriz polimérica.

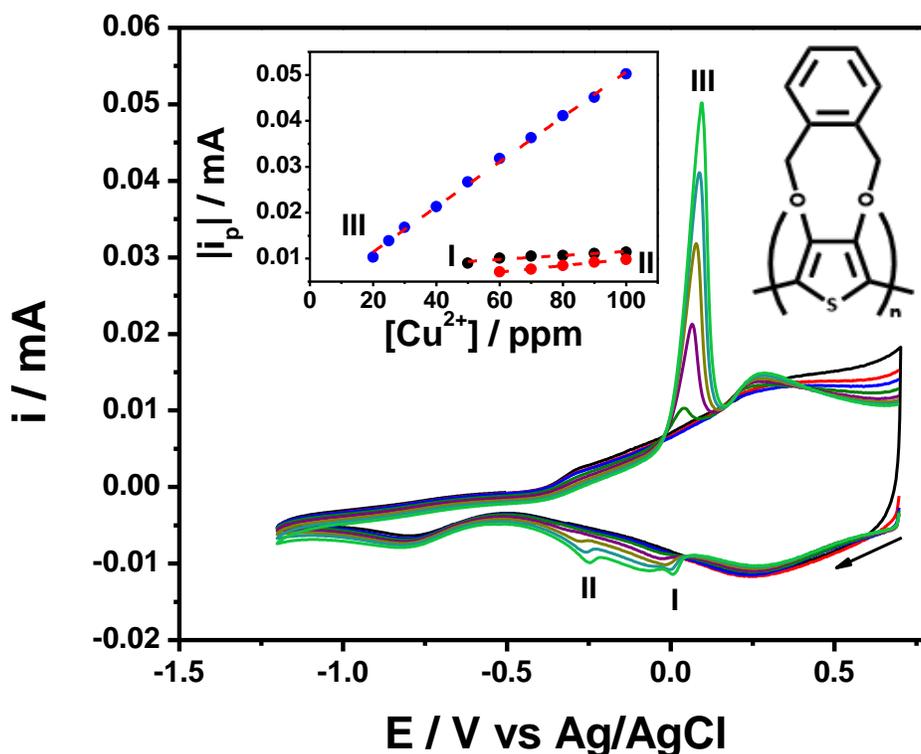


Figura 7. Estudio potenciodinámico de la reducción de diferentes concentraciones de Cu^{2+} (de 5 hasta 100 ppm) al utilizar electrodos de GC|PXDOT en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$ en una mezcla $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), $\nu = 25 \text{ mV/s}$. Inserto variación de la $|i_p|$ vs $[\text{Cu}^{2+}]$.

La reducción potenciodinámica de Cu^{2+} al utilizar un electrodo de GC|PXDOT muestra dos picos de reducción; en $E_{(I)} = 0.01 \text{ V vs Ag/AgCl}$ y $E_{(II)} = -0.25 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (a partir de una concentración de 50 ppm y 60 ppm de Cu^{2+} respectivamente) los cuales se pueden atribuir a la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 en la interfase del electrodo y la reducción de Cu^{2+} dentro de la matriz polimérica (Fig. 7). El cambio en el potencial de reducción de Cu^{2+} de aproximadamente 70 mV en sentido catódico, en comparación con el obtenido utilizando un electrodo de GC. En el barrido inverso se observa un pico

de oxidación en $E_{(III)} = 0.09 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (a partir de una concentración de 20 ppm de Cu^{2+}) que puede estar asociado a la oxidación de Cu^0 a Cu^{+2} dentro de la matriz polimérica (Fig. 7).

Debido a que la transferencia de electrones del proceso redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ocurre en un intervalo de potencial donde los polímeros alcoxi-sustituídos son conductores, la reacción redox puede ocurrir dentro de la matriz polimérica o en la superficie del electrodo. El análisis de los polímeros por espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS) podría proporcionar información tan detallada sobre el ambiente químico, la estructura electrónica, del cobre en la superficie y la matriz polimérica. El electrodo de PXDOT es el único que presenta un incremento lineal de la corriente de pico de redisolución en función de la concentración de Cu^{2+} ($r^2 = 0.998$) (Inserto Fig. 7). El único electrodo modificado comparable con la respuesta electroquímica del electrodo de carbón vítreo es el electrodo modificado con PXDOT. Después de los experimentos los tres electrodos modificados con polímeros conductor no se pueden volver a utilizar debido a que presentan cambios en la respuesta de carga/descarga, en la señal analítica o se desprenden de la superficie del electrodo de GC. Esto puede ser debido a un arreglo estructural del polímero conductor causado por la entrada y salida de iones o por iones atrapados dentro de la matriz polimérica.

Influencia de la concentración de EtOH en la redisolución de Cu^{2+} , utilizando electrodos modificados de GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT

Con la finalidad de estudiar la influencia de la concentración de EtOH sobre el proceso redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ utilizando los diferentes electrodos de trabajo se realizó la SWASV variando la concentración de EtOH con una concentración de Cu^{2+} constante.

La respuesta de corriente obtenida por SWASV para los electrodos sin la presencia de Cu^{2+} variando la concentración de EtOH se muestran en la figura 8. Para el electrodo de GC se observa una onda de corriente en un potencial de $-0.75 \text{ V vs Ag/AgCl}$ la cual se puede asociar a la reducción de O_2 a H_2O_2 (Fig. 8a). Esta señal no se observa para ninguno de los electrodos modificados con polímero conductor. Para el electrodo de GC|PBTh se observa un pico de oxidación ($E_{ox} = 0.14 \text{ V vs Ag/AgCl}$), el cual podría estar asociado al proceso de carga/descarga oligómeros de PBTh de cadena larga. Este pico de oxidación desaparece al incrementar la concentración de EtOH, por lo que estos oligómeros no se encuentran bien adheridos al electrodo (Fig. 8b).

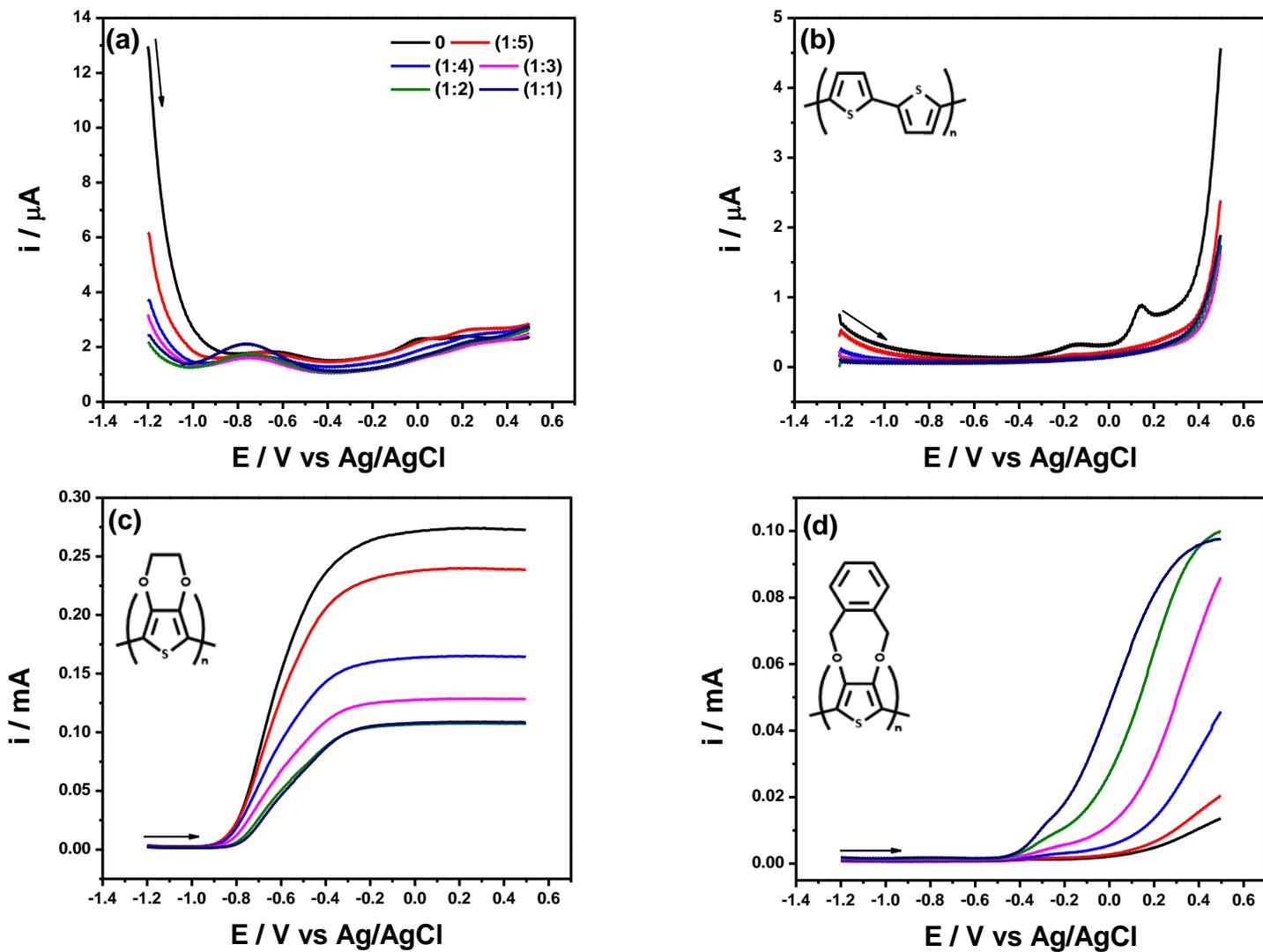


Figura 8. SWASV de una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) para diferentes porcentajes de $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ al utilizar un electrodo de (a) GC, (b) GC|PBTh, (c) GC|PEDOT y (d) GC|PXDOT. $E_{dep} = -1.0 \text{ V}$, $t_{dep} = 60 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$, $E_{SW} = 30 \text{ mV}$.

Los polímeros alcoxitiofenos muestran un cambio considerable en la respuesta de corriente al incrementar la concentración de EtOH (Fig. 8c y d). El electrodo de GC|PEDOT muestra una disminución de la corriente debida al proceso de carga/descarga, mientras que el electrodo de GC|PXDOT presenta un cambio en el potencial de inicio del proceso de carga/descarga de aproximadamente 500 mV. Como se estudió en el capítulo I, la presencia de EtOH como disolvente afecta en el proceso de carga/descarga. Para los polímeros alcoxi-sustituidos se observó que la presencia de EtOH mejora la solvatación y estabiliza las cargas formadas en las cadenas. La posible interacción entre los grupos OH del etanol y los polímeros conductores puede provocar un incremento en la resistencia de electrodos, lo que provoca un rearrreglo conformacional de las moléculas e impide la eficiente deslocalización de las cargas en las cadenas poliméricas [56]. Por lo tanto, los cambios observados tanto en la respuesta de carga/descarga de los polímeros y en los barridos de pulso directo e inverso sin cobre para los electrodos de GC|PBTh, GC|PEDOT y GC|PXDOT son provocados probablemente por estos fenómenos.

El comportamiento electroquímico debido a la redisolución de 0.5 ppm de Cu^{2+} en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, buffer AcOH/AcONa utilizando un electrodo de GC, GC|PBTh y GC|PXDOT variando la concentración de EtOH se presenta en la figura 10. Utilizando un electrodo de GC se observa un pico de redisolución característico de par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E_{\text{pico}} = -0.03 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{\text{pico}} = 21.13 \mu\text{A}$) (Fig. 9a). El incremento en la concentración de EtOH provoca una disminución en la corriente de pico (hasta del 80% para la mezcla 1:1) y un cambio en sentido catódico del potencial de pico (hasta 20 mV para la mezcla 1:1). Los barridos de pulso directo e inverso de obtenidos para cada mezcla de disolventes muestran una disminución de la corriente del pulso directo y el pulso inverso, esto puede ser debido a una posible interacción entre el EtOH y el GC lo que disminuye el área electroactiva del electrodo o a que esta interacción disminuye la conductividad del electrodo de GC (anexo 2.2, página 95). El electrodo modificado de GC|PBTh presenta dos picos de redisolución que se pueden asociar al par redox de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E_{\text{pico(I)}} = -0.001 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{\text{pico(I)}} = 5.14 \mu\text{A}$) dentro de la matriz polimérica y al de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ en la interfase del electrodo ($E_{\text{pico(II)}} = 0.17 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{\text{pico(II)}} = 2.07 \mu\text{A}$) (Fig 9b). El incremento en la concentración de EtOH provoca una disminución en la corriente de pico (hasta del 90% para la mezcla 1:1) y un cambio en sentido anódico del potencial de pico (hasta 30 mV para la mezcla 1:1) para el primer pico de redisolución (Fig 9b). Los barridos de pulso directo e inverso de obtenidos para cada mezcla de disolventes muestran una disminución de la corriente del pulso directo y el pulso inverso (anexo 2.2, página 95). El electrodo modificado de GC|PXDOT presenta dos picos de redisolución que se pueden asociar al par redox de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E_{\text{pico(I)}} = -0.02 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{\text{pico(I)}} = 0.011 \text{ mA}$) dentro de la matriz polimérica y al $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ en la interfase

del electrodo ($E_{pico(II)} = 0.18 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{pico(II)} = 0.009 \text{ mA}$) (Fig 9c). El incremento en la concentración de EtOH provoca la desaparición de los picos de redisolución, debido a un cambio en sentido catódico en el potencial de inicio del proceso de carga/descarga del polímero ($\approx 500 \text{ mV}$). Los barridos de pulso directo e inverso obtenidos para cada mezcla de disolventes muestran una disminución de la corriente del pulso directo y el pulso inverso (anexo 2.2, página 95).

En el caso del electrodo modificado de GC|PEDOT se utilizó una concentración de 10 ppm de Cu^{2+} y se presentan los barridos de pulso directo e inverso, esto debido a que la corriente asociada a la carga/descarga del polímero no permite observar la redisolución de cobre a bajas concentraciones (Fig. 9d). Al utilizar el electrodo modificado de GC|PEDOT se observan dos picos de redisolución que se pueden asociar al par redox de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E_{pico(I)} = 0.06 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{pico(I)} = 0.23 \text{ mA}$) dentro de la matriz polimérica y al $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ en la interfase del electrodo ($E_{pico(II)} = 0.25 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $i_{pico(II)} = 0.22 \text{ mA}$) (Fig 9d). El incremento en la concentración de EtOH provoca una disminución en la corriente de pico (hasta del 50% para la mezcla 1:1) y un cambio en sentido anódico del potencial de pico (hasta 20 mV para la mezcla 1:1) para el primer pico de redisolución y una completa desaparición del segundo pico de redisolución (Fig 9d).

Estudios previos muestran que medio acuoso los polímeros conductores presentan una contracción de su microestructura lo que limita el transporte de los iones dentro de la matriz polimérica [57,58], además existe evidencia de una posible interacción entre los grupos OH del etanol y los polímeros conductores lo que puede causar un incremento en la resistencia de electrodos, esto evita la eficiente deslocalización de las cargas en las cadenas poliméricas [56]. Esta interacción del disolvente con las cadenas poliméricas limita el uso de estos electrodos como sensores para la cuantificación de cobre en bebidas alcohólicas donde la concentración de EtOH es superior al 20%.

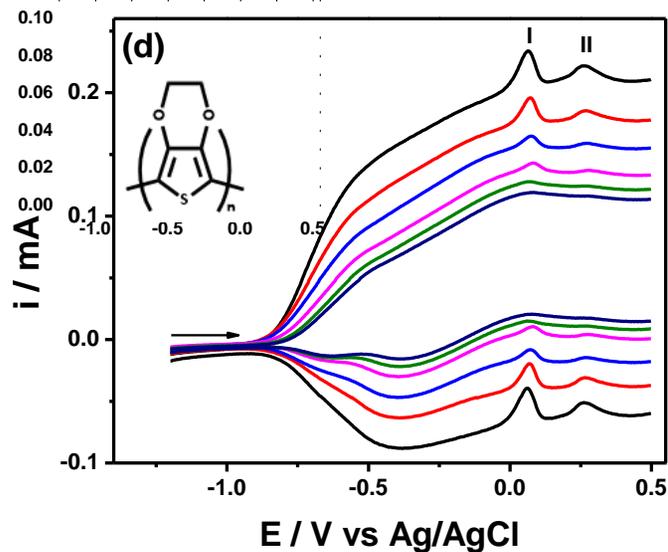
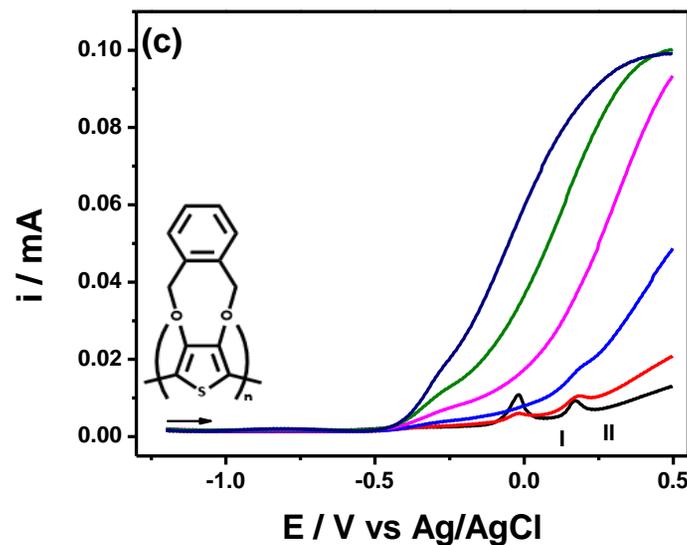
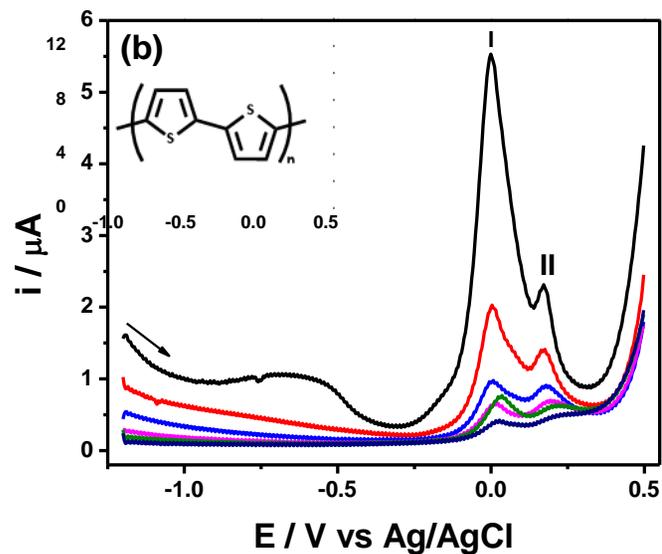
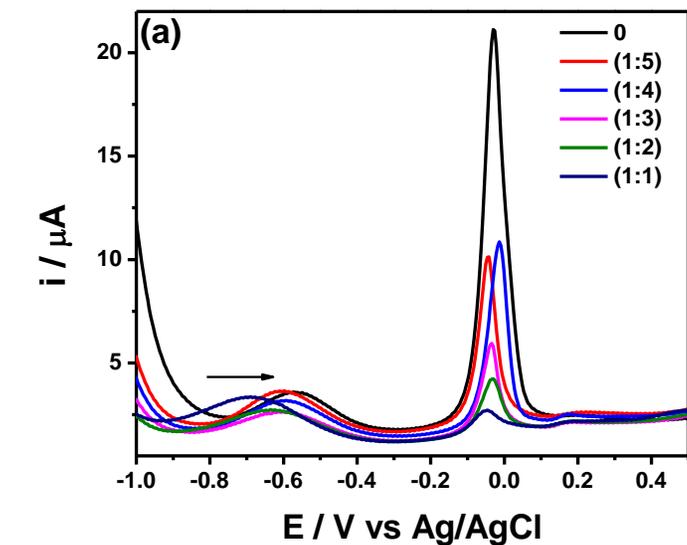


Figura 9. SWASV de Cu^{2+} en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) para diferentes porcentajes de $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ al utilizar un electrodo de (a) GC, (b) GC|PBTh, (c) GC|PXDOT (0.5 ppm de Cu^{2+}) y (d) voltamperogramas de pulso directo e inverso utilizando un electrodo de GC|PEDOT (10 ppm de Cu^{2+}). $E_{dep} = -1.0 \text{ V}$, $t_{dep} = 60 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$, $E_{sw} = 30 \text{ mV}$.

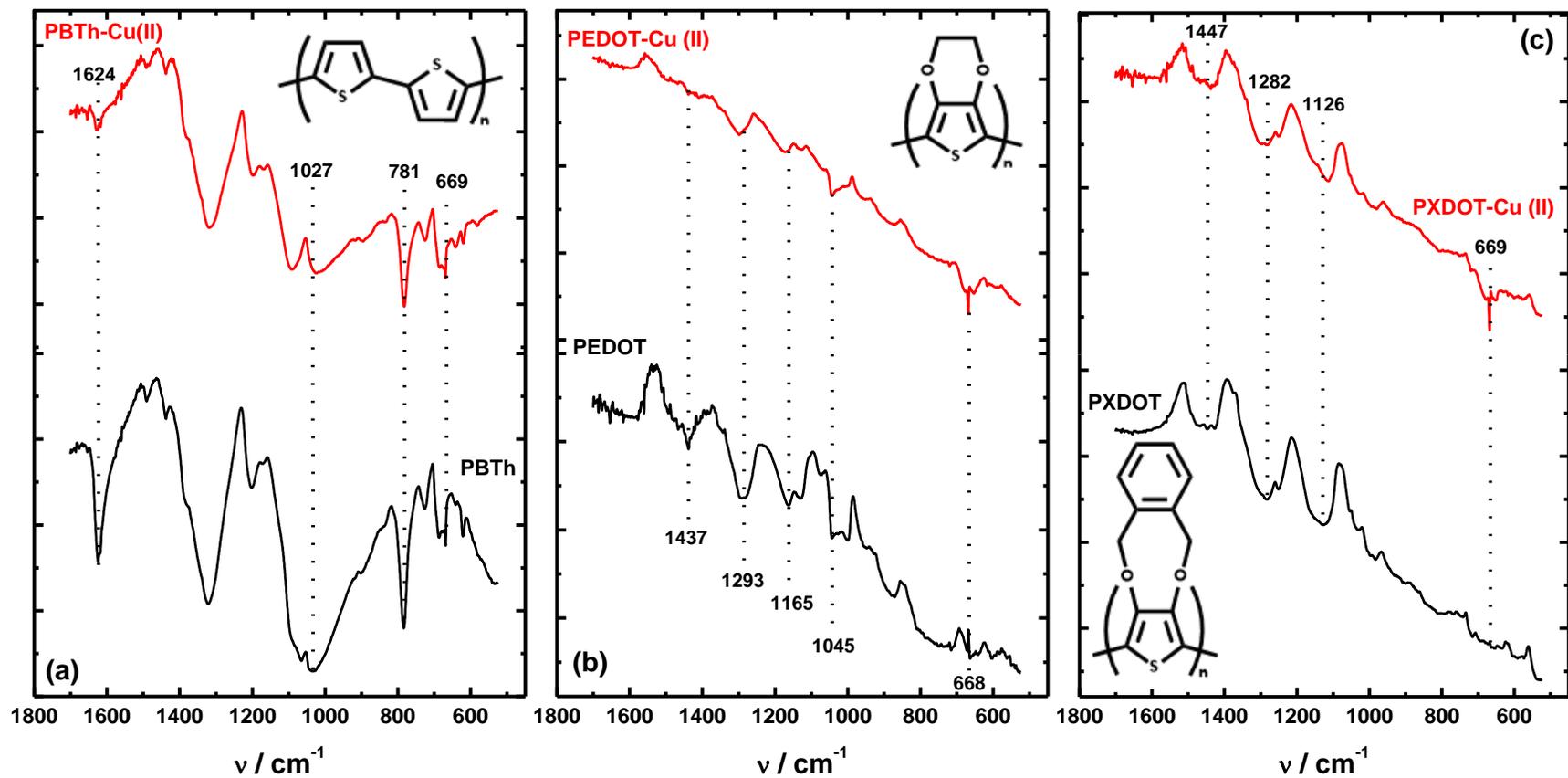


Figura 10. Espectros de FTIR de (a) PBTh, (b) PEDOT y (c) PXDOT crecidos por voltamperometría cíclica realizando 20 ciclos, $\nu = 25 \text{ mV/s}$, $[\text{Monómero}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_{pol} = E_p$. Antes (línea negra) y después (línea roja) de estar en contacto con disolución 0.1 mol L^{-1} de sulfato de cobre, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 horas. Todos los resultados de IR se obtuvieron como % de reflectancia.

Estudio de la interacción polímero conductor Cu²⁺ por medio de IR

Para poder dar una explicación sobre las posibles interacciones entre la estructura química de los oligómeros y los iones de Cu²⁺ se realizó el estudio de infrarrojo (IR) de los tres polímeros conductores con y sin iones de Cu²⁺.

El espectro de IR de las películas de PBTh, PEDOT y PXDOT muestra bandas características en un intervalo de frecuencia entre 500 y 1700 cm⁻¹ (Fig. 10 línea negra). Todos los polímeros muestran bandas debidas a las vibraciones del doble enlace carbono-carbono en ≈ 1624 y 1027 cm⁻¹ para PBTh, y entre ≈ 1280 y ≈ 1450 cm⁻¹ para los alcoxitiófenos. El PBTh muestra bandas debidas a vibraciones provocadas por deformaciones fuera del plano y vibraciones azufre-carbono alrededor de ≈ 781 y 669 cm⁻¹ respectivamente. Para los alcoxitiófenos se observan bandas provocadas por las vibraciones de los grupos éter en la posición 3,4 del anillo de tiofeno entre ≈ 1040 y ≈ 1170 cm⁻¹. Los espectros de IR para el PBTh y PEDOT son congruentes con los espectros que se encuentran informados en la literatura [59,60].

Los espectros de IR de los 3 polímeros 24 horas después de estar en contacto con una disolución 0.1 mol L⁻¹ de sulfato de cobre muestran cambios significativos en las bandas características (Fig. 10, línea roja). El PBTh presenta una disminución en la intensidad de las bandas debidas a las vibraciones asociadas al doble enlace carbono-carbono en ≈ 1624 y 1027 cm⁻¹. No se observa un cambio significativo en la banda asociada a la vibración azufre carbono. Esto permite suponer que los electrones π de los dobles enlaces conjugados presentes en la estructura de PBTh son los que generan una posible interacción de coordinación con el catión Cu²⁺.

El espectro de IR del PEDOT presenta una disminución en la intensidad de las bandas debidas a las vibraciones asociadas al grupo éter en ≈ 1040 y ≈ 1170 cm⁻¹, desaparición de la banda en 1437 cm⁻¹ asociada a la vibración del doble enlace carbono-carbono y un incremento en la banda asociada a la vibración carbono azufre en ≈ 668 cm⁻¹. Mientras que para el espectro de IR del PXDOT se observa una disminución en la intensidad de todas las bandas características y la aparición de una banda asociada a la vibración azufre-carbono en ≈ 669 cm⁻¹. La disminución en la intensidad de las bandas debidas a las vibraciones asociadas al grupo éter y a los dobles enlaces carbono-carbono de los polímeros alcoxi sustituidos permite proponer la existencia de una posible interacción entre los átomos ricos en pares de electrones presentes en la estructura del polímero y el ion Cu²⁺ formando un compuesto de coordinación. Para corroborar esta hipótesis se requiere de un estudio espectroelectroquímico de UV-vis e infrarrojo más detallado, con la finalidad de observar cambios

en los valores de absorción de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y en las vibraciones características de estos sistemas poliméricos debidos a los diferentes estados de oxidación ion Cu^{2+} .

Conclusiones

- Se determinó que para que el proceso de redisolución de Cu^{2+} ocurra, en el electrodo de GC|PBTh es necesario que el cobre pase a través de la membrana polimérica (debido a que el proceso redox se lleva a cabo en un potencial donde el polímero no es conductor) esto podría provocar que el proceso de transferencia de electrones sea lento. Lo que explica la baja corriente de pico. Mientras que para los polímeros alcoxisustituídos el proceso de redisolución ocurre en la interfase (el proceso redox se encuentra en un potencial donde los polímeros son conductores) y dentro de la membrana polimérica (Fig 11).
- Se determinó que la presencia de EtOH en la disolución provoca cambios en la respuesta de carga/descarga de los electrodos de polímero conductor, debido a un proceso de solvatación, lo que provoca un incremento en la resistencia de los electrodos, un rearrreglo conformacional de los oligómeros e impide la eficiente deslocalización de las cargas en las cadenas poliméricas y a una contracción de la microestructura. Esta interacción del disolvente con las cadenas poliméricas limita el uso de estos electrodos como sensores para la cuantificación de cobre en bebidas alcohólicas donde la concentración de EtOH es superior al 20%. Sin embargo, el electrodo de PXDOT presenta un incremento lineal de la corriente de pico de redisolución en función de la concentración de Cu^{2+} (en altas concentraciones de EtOH, $r^2 = 0.998$) lo que lo convierte en el electrodo más prometedor para la cuantificación de cobre en el medio hidroalcohólico.
- Se propone que el primer pico de redisolución observado para el electrodo de GC|PEDOT y el único pico de redisolución observado para los electrodos de GC|PBTh y GC|PXDOT, son debidos a la redisolución de Cu^{2+} dentro de la matriz polimérica. Mientras que el segundo pico de redisolución observado para el electrodo de GC|PEDOT es debido a la redisolución de Cu^0 a Cu^{2+} que ocurre en la interfase polímero conductor|disolución.
- Se intentó determinar la existencia de una interacción de tipo ligante ion metálico para los electrodos de PBTh, PEDOT y PXDOT por medio de estudios de FTIR. Se sugiere que la interacción entre el Cu^{2+} y los polímeros alcoxi sustituidos se da por medio de los grupos éter y los electrones π -del sistema aromático de tiofeno. Mientras que para el PBTh solamente existe una interacción con los electrones π -del sistema aromático.

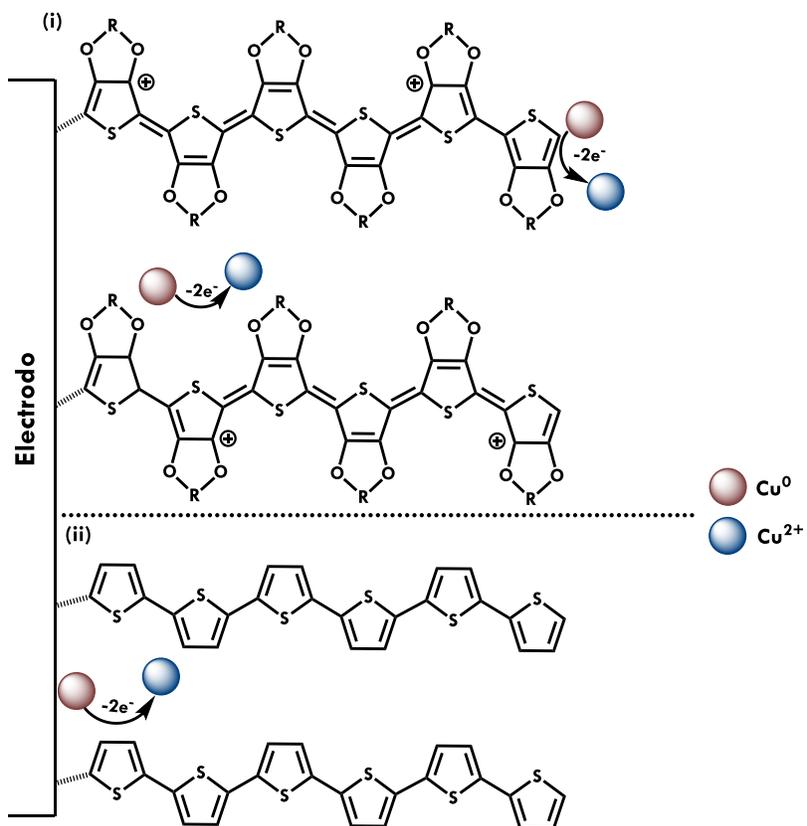


Figura 11. Mecanismo de redisolución de cobre (II) y los oligómeros de (i) PEDOT y PXDOT y (ii) PBTh.

- Experimentos adicionales a los aquí reportados darían mayor contundencia a las conclusiones planteadas y permitirían corroborar los resultados por varias técnicas.

Capítulo III. Síntesis electroquímica de polímeros conductores macroporosos para su aplicación en la detección de iones metálicos por medio de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.

Antecedentes

Debido a la necesidad usar procesos electrocatalíticos, mejorar resolución de señales traslapadas, disminuir el potencial redox de un analito, prevenir la descomposición o inhibición de los electrodos y concentrar de manera selectiva un analito de tal manera que se logre incrementar la sensibilidad y disminuir el límite de detección [1], el uso de electrodos modificados es una alternativa viable en comparación a electrodos convencionales como Au, Pt o carbón vítreo. Los electrodos modificados con polímeros conductores pueden satisfacer algunas de estas necesidades debido a que prevén la inhibición o descomposición del electrodo y proveen de cierta actividad electrocatalítica [2]. En particular el uso de electrodos modificados con polímeros conductores de la familia del tiofeno (Th) para la cuantificación de iones metálicos y moléculas orgánicas es una alternativa viable. Los politiofenos son considerados uno de los sistemas más utilizados para la cuantificación amperométrica, debido a su bajo grado de cristalinidad, buena estabilidad térmica y buena conductividad [3]. Además, de la relativa facilidad que presenta el anillo de tiofeno para la síntesis química de derivados β -sustituidos, lo que permite mejorar diferentes propiedades como la conductividad y la estabilidad y mejorar la afinidad sobre ciertos analitos [1].

Los politiofenos y sus derivados requieren tener, para su posible aplicación como electrodos modificados en el análisis amperométrico, una amplia ventana de electroactividad anódica (*p*-doping). La ventana de electroactividad anódica se define como el intervalo de potencial donde el polímero se encuentra en su estado conductor y presenta cierta estabilidad química y electroquímica. Es en este intervalo de potencial donde el polímero puede actuar como mediador redox, por lo tanto, la zona de potencial donde las especies electroactivas pueden sufrir de un proceso redox. Modificaciones químicas en las posiciones β del anillo de tiofeno pueden incrementar o disminuir la ventana de electroactividad anódica. El uso de tiofenos β -sustituidos permite disminuir el potencial de oxidación del monómero y por lo tanto el potencial de oxidación del polímero [3]. El uso de dímeros β -sustituidos permite obtener polímeros regioregulares lo que mejora la conductividad, debido a que se mejora la movilidad iónica [4]. Este tipo de sustitución tiene como principal desventaja la disminución en el potencial de sobreoxidación, lo que se traduce en una ventana de electroactividad anódica pequeña (≈ 0.75 V) [4]. En la actualidad los monómeros β,β -sustituido, como la familia de los 3,4-alcoxitiofenos, permiten la obtención de polímeros con altas conductividades, bajos potenciales de oxidación y altos potenciales de sobre oxidación lo que permite obtener ventanas de electroactividad anódica particularmente altas (≈ 1.50 V) (Fig. 1) [5,6,7].

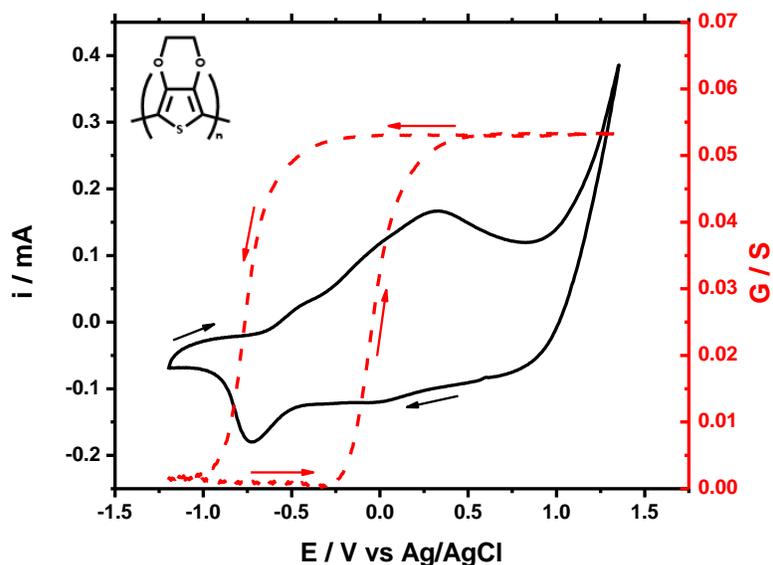


Figura 1. Estudio electroquímico (eje izquierdo) y de conductancia (eje derecho) *in-situ* de electropolimerización de EDOT 5 mmol L^{-1} una disolución LiClO_4 0.1 mol L^{-1} , buffer en ACN, $\nu = 25 \text{ mV/s}$, $E_p = 1.35 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Aunque la mayoría de los politiofenos presentan conductividad durante la reducción (*n*-doping) no es común el uso de este intervalo de potencial catódico para el análisis amperométrico, debido a que este proceso ocurre en un potencial cercano a la reducción del medio y la reducción de los polímeros genera especies que provocan la degradación del polímero [1]. Por último, es necesario resaltar que la mayoría de los polímeros conductores son lo suficientemente conductores, incluso a potenciales donde solamente se presentan cargas residuales, por lo que la cuantificación de analitos puede ocurrir en potenciales donde se inicia la oxidación del polímero [8].

Los electrodos modificados con politiofenos son ampliamente utilizados principalmente en la cuantificación de iones metálicos y de moléculas orgánicas ya que su uso permite la disminución del sobrepotencial donde la transferencia de carga ocurre en comparación con electrodos convencionales [1,8]. Esto permite la obtención de picos mejor definidos y una disminución del potencial de oxidación de especies orgánicas. En general el cambio en el potencial de oxidación de las moléculas orgánicas depende de la naturaleza del politiofeno, debido a las posibles interacciones intermoleculares y a la ventana de electroactividad anódica. Los politiofenos se utilizan comúnmente en la cuantificación de ácido ascórbico, donde la mayoría de los estudios se enfoca en el uso de

electrodos de politiofeno (PTh) y poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) [9,10,11,12,13]. Otros ejemplos son el uso de PEDOT para la cuantificación de cafeína y diferentes tipos de pesticidas [14,15,16].

En el caso de la voltametría de redisolución anódica, se requiere evitar la formación de compuestos intermetálicos y mejorar la resolución de los picos voltamperométricos debidos a la redisolución de diferentes metales, por lo que el uso de electrodos modificados con polímeros conductores para la cuantificación de iones metálicos es una alternativa viable. Estos polímeros presentan una afinidad intrínseca a los iones metálicos, lo que permite mejorar la preconcentración del analito en la superficie del electrodo. Por ejemplo, los politiofenos tienen una gran afinidad al ion Hg^{2+} o Ag^+ debido a la fuerte interacción que presenta el átomo de azufre con estos iones metálicos [17,18]. Estos electrodos se han utilizado para la cuantificación de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , As^{3+} y Zn^{2+} por mencionar algunos [19,20,21,22,23]. Una de las estrategias más utilizadas es la funcionalización del monómero en la posición β del anillo de tiofeno con ligantes como el EDTA, el ácido acético o éteres corona lo que permite obtener picos mejor definidos y mejorar la sensibilidad [24,25,26].

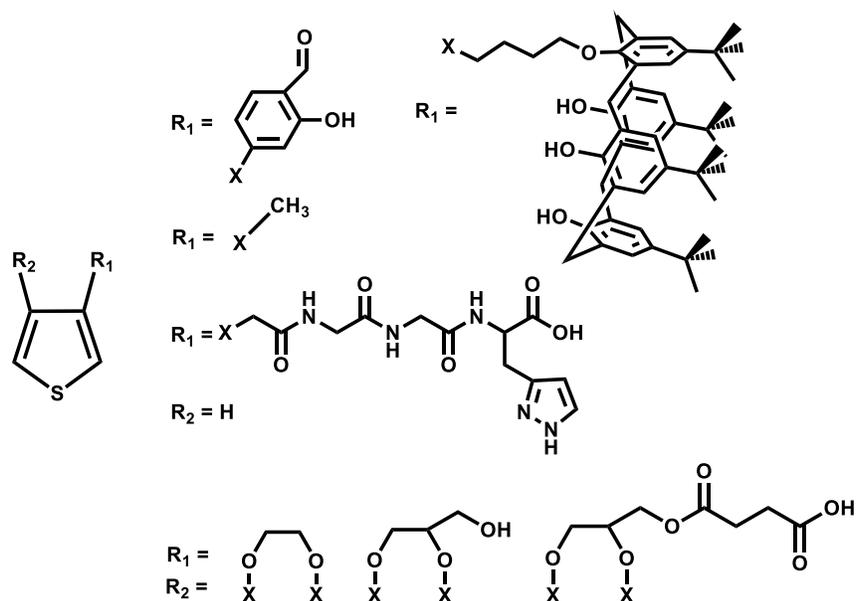


Figura 2. Ejemplos de diferentes tipos de monómeros de tiofeno sustituidos utilizados como electrodos para la cuantificación amperométrica de iones metálicos y moléculas orgánicas [1,16].

En general la porosidad natural de los electrodos de politiofeno genera un incremento en el área electroactiva lo que provoca la obtención de picos de redisolución mejor definidos y una mejora en la sensibilidad, en comparación con electrodos convencionales. Por ultimo, las propiedades de los

electrodos de politiofeno se pueden mejorar generando sistemas compuestos donde el polímero se mezcla con materiales conductores que mejoran la conductividad, la estabilidad química y electroquímica del electrodo, aumentan el área electroactiva y mejoran la interacción con el analito lo que incrementa la sensibilidad y disminuye los límites de detección. Algunos ejemplos son el uso de nanotubos de carbono, nano partículas de metales nobles o compósitos con óxidos metálicos [27].

Otra posible vía para incrementar el área electroactiva del electrodo modificado es el control sobre la estructura durante la electropolimerización, utilizando moldes o “templates” para moldear la forma y morfología de la película [28]. Los polímeros conductores crecidos en la superficie de electrodos convencionales comúnmente presentan estructuras compactas con una morfología de tipo coliflor [29]. Sin embargo, el crecimiento guiado por moldes sólidos, suaves o por nucleación selectiva permite producir polímeros estructurados. La morfología dependerá de la naturaleza del polímero, las condiciones de electropolimerización y la estructura del molde.

Los polímeros conductores estructurados exhiben una significativa mejora en su rendimiento electroquímico, lo que les permite extender la funcionalidad de los electrodos. Estos polímeros conductores estructurados presentan diversas aplicaciones entre las que se destacan su uso como capacitores electroquímicos, baterías, aparatos electrocrómicos, etcétera [30]. Por ejemplo, los polímeros conductores estructurados reducen el tamaño de los transistores orgánicos y mejoran su aplicación en paneles ultra delgados. Celdas solares orgánicas fabricadas con politiofenos estructurados presentan una alta eficiencia de conversión de energía [31]. Por último, los polímeros conductores estructurados presentan mayores áreas superficiales, lo que acelera la interacción polímero/analito y mejora la respuesta electroquímica lo que favorece su posible uso como sensores electroquímicos. Existen en la literatura diversos ejemplos de polímeros conductores estructurados entre los que se destacan la construcción de nano tubos, nano cables, nano redes, nano esferas y micro contenedores [30].

La construcción de nano tubos y nano cables de polímeros conductores se lleva a cabo por medio de moldes sólidos, donde el crecimiento es guiado por la estructura del molde. La morfología y el grosor del nano tubo o nano cable dependerá fuertemente de la estructura y naturaleza del molde. Comúnmente se utilizan moldes comerciales de óxido de aluminio anodizado, o membranas de policarbonato. Se requiere recubrir un lado del molde con un metal noble, como Au o Pt, para volverlo conductor y de este modo llevar a cabo la electropolimerización [32]. Debido a que la nucleación ocurre en las paredes de la membrana se debe tener un control eficiente de las condiciones de electropolimerización. Por ejemplo, se ha demostrado que altas concentraciones de monómero y bajos potenciales favorecen la formación de cables, mientras que bajas concentraciones de monómero y

altos potenciales favorecen la formación de tubos [30]. Algunos de los polímeros más utilizados para construcción de nano tubos y nano cables son el polipirrol (PPy), la polianilina (PANI), el PTh y sus derivados [32,33,34]. Estudios realizados por Promphet et.at., demostraron el éxito de este enfoque en la determinación de Pb^{2+} y Cd^{2+} utilizando electrodos modificados con nano tubos de PANI recubiertos con Bi [35]. Jeong et. al., reportaron que la formación de nano tubos de PPy, aumenta la conductividad del PPy, esto debido a la eficiente movilidad iónica dentro de la nano estructura, lo que permite proponer su aplicación en aparatos fotovoltaicos orgánicos [33].

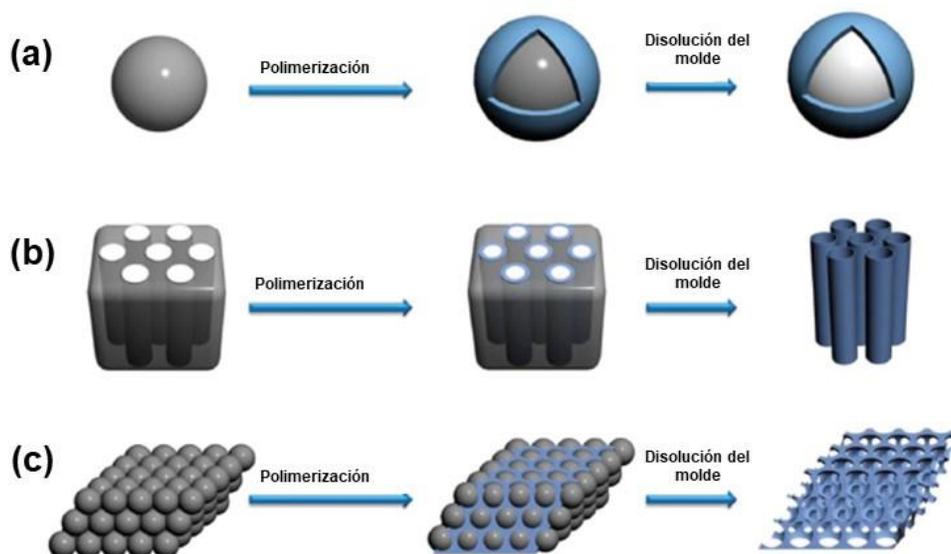


Figura 3. Esquema de la fabricación de polímeros nano estructurados con forma de (a) nano esferas, (b) nano tubos y (c) nano redes obtenidas por moldes de cristal coloidal [41].

La construcción de nano esferas y micro contenedores se realiza utilizando cápsulas de polielectrolitos como moldes suaves [36]. Otra alternativa para la construcción de nano esferas y micro contenedores es el uso de burbujas estabilizadas por surfactantes, estas burbujas se producen en la superficie del electrodo de trabajo (durante la electrólisis de agua o la reducción de hidrógeno) generando lo que se conoce como molde de “burbuja de jabón” [37,38,39]. Los polímeros conductores crecen alrededor de la superficie de la burbuja debido a interacciones electrostáticas entre la burbuja (formada con tensoactivos aniónicos) y el polímero conductor [37]. Liu et. al., formaron microsferas de PPy y PEDOT en medio acuoso, obteniendo estructuras que presentan buena procesabilidad y gran área superficial [40]. Además, determinaron que la nano estructura mejora el transporte de iones y las propiedades eléctricas de los polímeros. Estas estructuras presentan

como principal aplicación la encapsulación y la liberación de especies orgánicas como colorantes o fármacos.

Los polímeros porosos presentan diversas aplicaciones entre las que se destacan su uso como sensores, materiales fotovoltaicos, materiales para almacenamiento de energía, entre otros [41]. Una estructura se considera macroporosa cuando el tamaño de poro excede los 50 nm, estructuras con poros entre 2 y 50 nm se consideran mesoporosas y menores a 2 nm microporosas [41]. Uno de los métodos más utilizados para la fabricación de electrodos macroporosos es el llamado molde de cristal coloidal o “colloidal crystal template” (CCT). Estos moldes se obtienen principalmente por medio de dos métodos: el de auto-ensamblaje (“self-assembled”) el cual se basa en la sedimentación de microesferas coloidales presentes en suspensión y por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [42]. Por el método de auto ensamblaje se han generado electrodos macroporosos de bismuto y antimonio utilizando esferas de poliestireno para la detección de Cd (II) y Pb (II) mejorando la sensibilidad y los límites de detección en comparación con los electrodos no porosos, esto debido al incremento considerable del área electroactiva del electrodo [43,44]. El método de auto ensamblaje tiene como principales limitantes la posible formación de grietas debido a que las capas se forman durante el proceso de evaporación del disolvente que forma la emulsión.

La técnica de LB se basa en transferir una monocapa de partículas anfifílicas, presentes en la interfase aire-agua, a un sustrato sólido. Para la construcción del CCT por medio del método de LB, comúnmente se utilizan esferas de silica sintetizadas por medio de la hidrólisis del tetraetil-ortosilicato en medio alcohólico en presencia de agua y amoníaco, si se modifica la superficie de las esferas con grupos amino o vinilo se generan las partículas anfifílicas [45]. El procedimiento para la obtención de la monocapa de LB en la interfase aire-agua se presenta en la figura 4. Primero se esparcen las partículas anfifílicas en la interfase aire-agua, en este momento las partículas se encuentran dispersas (Fig. 4a). Después se realiza la compresión de las partículas monitoreando la presión en la interfase, esta compresión provoca que las partículas se unan y se comience a formar la monocapa de LB (Fig. 4b). Una vez que el área se mantiene constante se llegó al punto el cual se ha generado una monocapa ordenada. A partir de este momento un incremento drástico de la presión puede llegar a colapsar la película lo que provoca la ruptura de la monocapa y el empaquetamiento de esta. Por medio de un sistema de inmersión los sustratos se sumergen rápidamente (48 mm/min), y se extraen lentamente (1mm/min) de la interfase aire-agua de tal forma que se deposite una capa de partículas de silica en la superficie del sustrato (Fig. 4c). Este procedimiento se puede llevar a cabo en repetidas ocasiones de manera automática obteniendo un numero definido de capas. Por este método se obtienen estructuras cristalinas en tres dimensiones ordenadas, con un grosor definido y

bien organizadas [46,47]. Se han logrado realizar depósito de esferas de silica sobre láminas de Au, Pt, Cu, electrodos de ITO y sobre sustratos cilíndricos de Au [48]. Una vez obteniendo el CCT sobre el sustrato, los huecos formados entre las esferas de silica se pueden rellenar por medio de electrodepositos electroquímicos de metales nobles como Au y Pt, o con polímeros conductores utilizando técnicas potencioestáticas o potenciódinámicas.

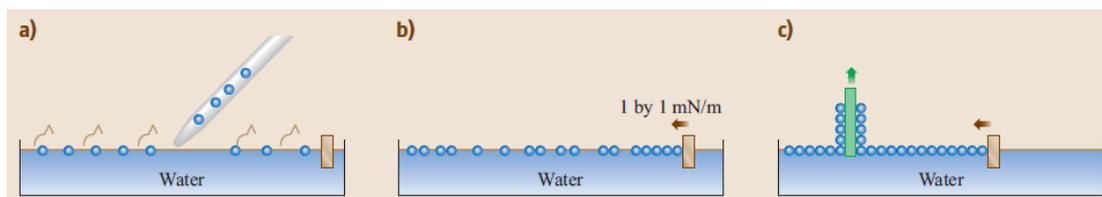


Figura 4. Pasos involucrados en la formación de la monocapa de LB. (a) Esparcimiento de las partículas en la interfase aire-agua. (b) Compresión de la película de Langmuir. (c) transferencia de la película a un sustrato hidrofílico a presión constante [42].

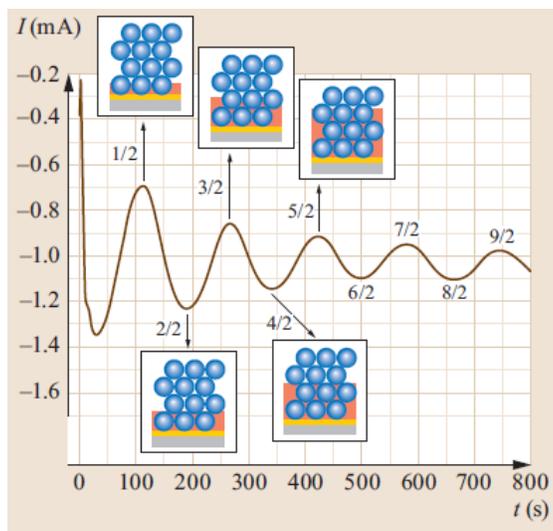


Figura 5. Oscilaciones de corriente observadas durante el depósito potencioestático de Au a un potencial de -0.6 V en un CCT con un diámetro de esfera de 395 nm, Inserto representación de la variación del área superficial disponible para el depósito en el molde coloidal [42].

Por medio de electrodepositos potencioestáticos se observan oscilaciones de corriente con frecuencia constante (Fig. 5). Esto es debido a que durante el experimento electroquímico la corriente solamente se encuentra limitada por el área disponible para realizar el electrodeposito. Al inicio del experimento potencioestático el deposito comienza en la base de la esfera de silica, una vez iniciado el deposito el

área disminuye gradualmente hasta llegar la mitad de la esfera. Llegando a este punto el área aumenta gradualmente hasta recubrir por completo la esfera. Este proceso se repite el número de capas depositadas, provocando que la corriente disminuya y aumente generando oscilaciones de corriente características (Inserto Figura 5). Por medio de esta respuesta potencioestática característica se logra un control eficiente en el grosor del depósito y del área superficial, debido a que el número capas se encuentra relacionada con el número de máximos y mínimos, teniendo que cada uno es media capa depositada. Teniendo el electrodepósito en la superficie del electrodo CCT se disuelve utilizando ácido fluorhídrico concentrado.

Por medio de la técnica de LB se han generado electrodos de RuO₂ con buena reproducibilidad y alta sensibilidad al pH [49]. Estudios realizados por Kuhn *et al*, muestran que se pueden generar estructuras bimetalicas de Au y Pt o Au y Zn con diferente tamaño de poro para su posible aplicación en electrocatálisis [50,51]. Bartlett *et al* son los pioneros en el electrodepósito de PPy, PANI y PTh, utilizando moldes formados por esferas de poliestireno sobre electrodos de Au, obteniendo estructuras macroporosas tridimensionales bien ordenados [52]. Sus estudios muestran que el crecimiento de los polímeros conductores no es volumétrico por lo que ocurre en la superficie de las esferas de poliestireno, generando poros de tamaño regular, con canales interconectados en la red polimérica. Esto lo atribuyen a que la polimerización es guiada por las fuerzas electroestáticas formadas entre los grupos carboxilato del poliestireno y los radicales catión formados durante la electropolimerización. Además, observaron la compresión de las estructuras macroporosas del PPy y PANI, fenómeno que no observado con el PTh. Esta diferencia la atribuyen a la posible formación de estructuras entrecruzadas lo que le confiere de cierta rigidez a la estructura de PTh, aunque la diferencia en el grado de compresión depende de diversos factores como pueden ser el tipo de contraion y los disolventes utilizados durante la electropolimerización [53]. Santos *et al.*, observaron el mismo fenómeno durante la electropolimerización de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) sobre electrodos de ITO recubiertos con esferas de poliestireno en medio acuoso por voltamperometría cíclica, donde el crecimiento es superficial [54]. Estudios recientes muestran la posibilidad de generar electrodepósitos de PPy sobre láminas de Au recubiertas con esfera de silica de diferentes diámetros por la técnica de LB, obteniendo estructuras con poros interconectados de grosor uniforme [55]. En general la formación de estructuras porosas ordenadas dentro de los polímeros conductores mejora las propiedades del polímero conductor, como un incremento en la conductividad, debido a un eficiente transporte de iones en la matriz polimérica y a un incremento en el área electroactiva lo que permite su posible uso como electrodos para detección amperométrica de diferentes analitos [56].

Objetivos del capítulo

- Obtener electrodos macroporosos de poli-bitiofeno, poli-3,4-etilendioxitiofeno y poli-3,4-ortoxilendioxitiofeno, utilizando un molde formado por esferas de silica ($d = 600$ nm)
- Caracterizar las propiedades electroquímicas y la morfología y el grosor las de las películas de PBTh, PEDOT y PXDOT macroporosos.
- Utilizar los electrodos macroporosos en la cuantificación de Cu^{2+} en medio acuoso por voltamperométrica de redisolución anódica.

Metodología

Preparación de los moldes coloidales por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB)

En un equipo de Langmuir (área máxima 1250 cm^2) se esparcen, en la interfase aire-agua, 5 mL de una suspensión de partículas de silica con un diámetro de 600 nm (mezcla de EtOH/ CHCl_3 20:80 v/v). Después de que el solvente se evapora la película de Langmuir se forma al comprimir las partículas de silica presentes en la interfase aire-agua de manera gradual ($\Delta\Pi = 1 \text{ mNm}^{-1}$) hasta que el incremento de la presión superficial no modifique el área ocupada.

Depósito de las películas de LB en sustratos cilíndricos.

Se utilizaron como sustrato alambres de Au ($d = 0.25$ mm), previo al depósito de las películas de LB los alambres de Au se someten a un pretratamiento con plasma de oxígeno con la finalidad de eliminar todos los contaminantes orgánicos. Los sustratos se colocaron en un soporte de vidrio de tal manera que tuvieran 3 cm de largo. Por medio de un sistema de inmersión los sustratos se sumergen rápidamente (48 mm/min), y se extraen lentamente (1 mm/min) de la interfase aire-agua. Este procedimiento se repitió para generar el depósito de 20 capas de partículas de silica en la superficie de los sustratos de Au.

Crecimiento electroquímico de polímeros conductores

Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato μ Autolab type III (Metrohm). La celda de electropolimerización contiene una disolución 5 mmol L⁻¹ de monómero, 0.1 mol L⁻¹ de LiClO₄ como electrolito soporte en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) un alambre de Au ($d = 0.25$ mm), como electrodo auxiliar (CE) una malla de Pt y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl (anexo 3.1, página 99). Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N₂. La electropolimerización se realizó por medio de cronoamperometría controlando el grosor por medio de diferentes valores de carga de depósito (Q_{dep}) de 2 mC hasta 15 mC. El valor del potencial aplicado se determinó por medio de voltamperometría lineal, seleccionando el potencial con el cual, durante la oxidación de los tres monómeros, se obtuviera un valor de 20 μ A de corriente. Una vez depositado el polímero conductor se disuelve la película de sílica sumergiendo el electrodo en HF concentrado por 10 minutos. Pasado este tiempo el electrodo se sumerge 3 veces en agua destilada por 15 minutos.

Caracterización electroquímica y por microscopia electrónica de barrido (SEM) de los polímeros conductores.

Se caracterizó el crecimiento de los polímeros conductores por medio de la microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) con la finalidad de observar las estructuras porosas. Todas las micrografías se obtuvieron por medio de un equipo Hitachi Tabletop Microscope TM-1000. La caracterización electroquímica se realizó por medio de voltamperometría cíclica en una celda libre de monómero que contiene una disolución 0.1 mol L⁻¹ de LiClO₄ como electrolito soporte en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) el de polímero conductor, como electrodo auxiliar (CE) una malla de Pt y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N₂.

Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada de Cu²⁺ utilizando los electrodos porosos de PXDOT en H₂O.

Se realizó la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄, buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) en H₂O, cambiando la concentración de Cu²⁺ de 0.1 ppm hasta 0.7 ppm con los siguientes parámetros: $E_{dep} = -0.3$ V, $t_{dep} = 120$ seg, $f = 15$ Hz, $\Delta E_s = 4$ mV, $E_{sw} = 50$ mV, utilizando los electrodos porosos de Au|PXDOT. Después de cada experimento se realizó un tratamiento potencioestático con la finalidad de eliminar

el exceso de cobre presente en los electrodos, ($E_p = 0.4$ V, $t_p = 120$ seg). Después de los experimentos potencioestáticos se lavó con abundante agua desionizada.

Resultados

El isoterma característico de Π vs A obtenido durante la compresión de partículas de silica de 600 nm de diámetro se muestra en la figura 6a. El área decrece de manera regular a una presión constante de 0.3 mNm^{-1} hasta un área aproximada de 550 cm^2 , esto se debe al acomodo geométrico de las partículas de silica en la interfase aire-agua. A partir de este punto el área superficial se mantiene constante durante el incremento gradual de la presión, la pronunciada pendiente (al incrementar la presión) es una evidencia de la baja compresibilidad de las películas en la interfase superficie del aire-agua, lo que es indicativo de la formación de la película de LB [45].

Se seleccionó una presión de 8 mNm^{-1} para transferir la película de LB en la superficie de los alambres de Au, por arriba de esta presión la película de LB se colapsa lo que provoca la ruptura de la monocapa. Por medio del sistema de inmersión se depositaron 20 capas de partículas de silica de 600 nm en la superficie de los alambres de Au, con la finalidad de evitar que el crecimiento de los polimeros salga del molde de partículas de silica.

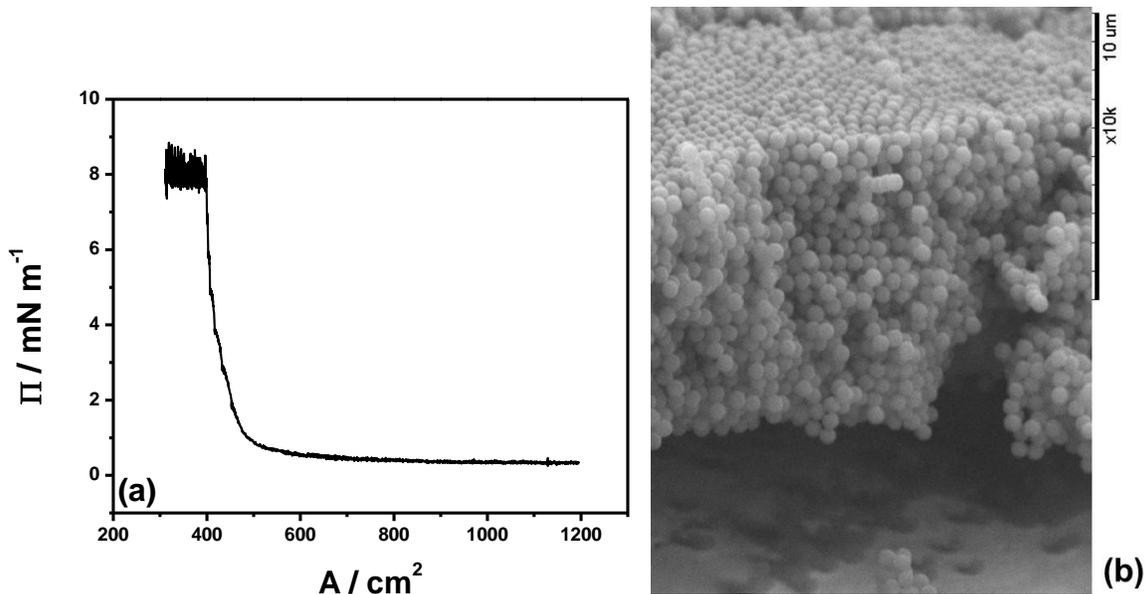


Figura. 6. Isotherma de Π vs A , obtenido durante el depósito de 20 capas de partículas de silica de 600 nm de diámetro sobre alambres de Au ($d = 0.23 \text{ mm}$). (b) Micrografía del corte transversal de un alambre de Au recubierto con esferas de silica de 600 nm de diámetro (depósito de 20 capas).

Con la finalidad de comprobar el deposito de las particulas de silica en la superficie de los alambres de Au se analizaron los sustratos por medio de microscopia electronica de barrido. La figura 6b

muestra el corte transversal de un alambre de Au recubierto con 20 capas de partículas de silica. Se observa el depósito de las partículas de silica formando una estructura hexagonal compacta con algunos defectos locales. Sin embargo la apariencia de la película de LB muestra una estructura cristalina definida con un grosor uniforme comparable con los que se reportan en la literatura [45,46].

Una vez generados los CCT en los electrodos de Au se realizó la electropolimerización de bitiofeno (BTh), 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y ortoxilen-3,4-dioxitiofeno (XDOT) por medio de cronoamperometría. Con la finalidad de seleccionar el potencial de electropolimerización se realizó la oxidación potenciodinámica de los monómeros correspondientes (Fig. 7). Estas muestran un potencial de media onda de pico ($E_{p/2}$) en 1.18 V, 1.26 V y 1.32 V vs Ag/AgCl para el BTh, EDOT y XDOT respectivamente. La diferencia en el potencial de oxidación de los monómeros se debe al uso del dímero de tiofeno y a la presencia de los grupos alcoxi en la posición 3 y 4, los cuales aumentan la estabilidad del radical catión formado durante la oxidación [7]. No se observan picos de oxidación para ninguno los monómeros, debido a que el proceso no se encuentra limitado solamente por difusión sino por la disminución del área electroactiva en la superficie del electrodo.

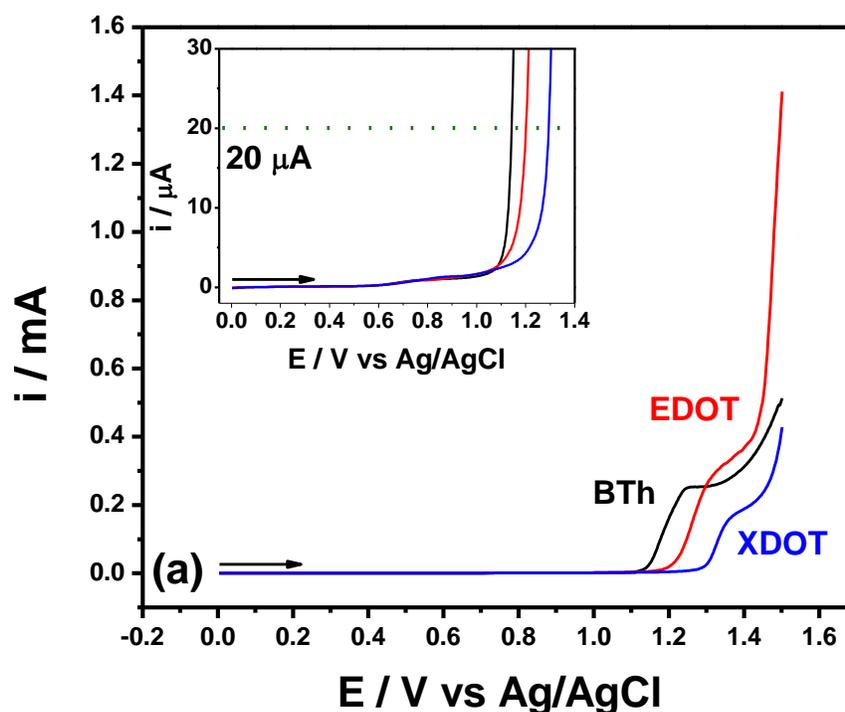


Figura 7. Oxidación potenciodinámica de BTh, EDOT y XDOT en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ en ACN, [Monómero] = 5 mmol L⁻¹, al utilizar alambres de Au recubiertos con 20 capas de partículas de silica ($d = 600$ nm) como electrodos de trabajo.

Se seleccionó un potencial de electropolimerización donde oxidación de los monómeros inicia, utilizando el mismo valor de corriente para todos los polímeros (20 μA , 1.14V, 1.19V, 1.28 V vs Ag/AgCl para BTh, EDOT y XDOT respectivamente). Esto es debido a que a valores altos de potencial de oxidación se tiene una velocidad de electropolimerización poco controlada (altos valores de corriente) lo que provoca un crecimiento irregular en los huecos formados por el CCT, mientras que a potenciales bajos la electropolimerización es controlada lo que permite un crecimiento homogéneo en los huecos del CCT (anexo 3.2, página 100).

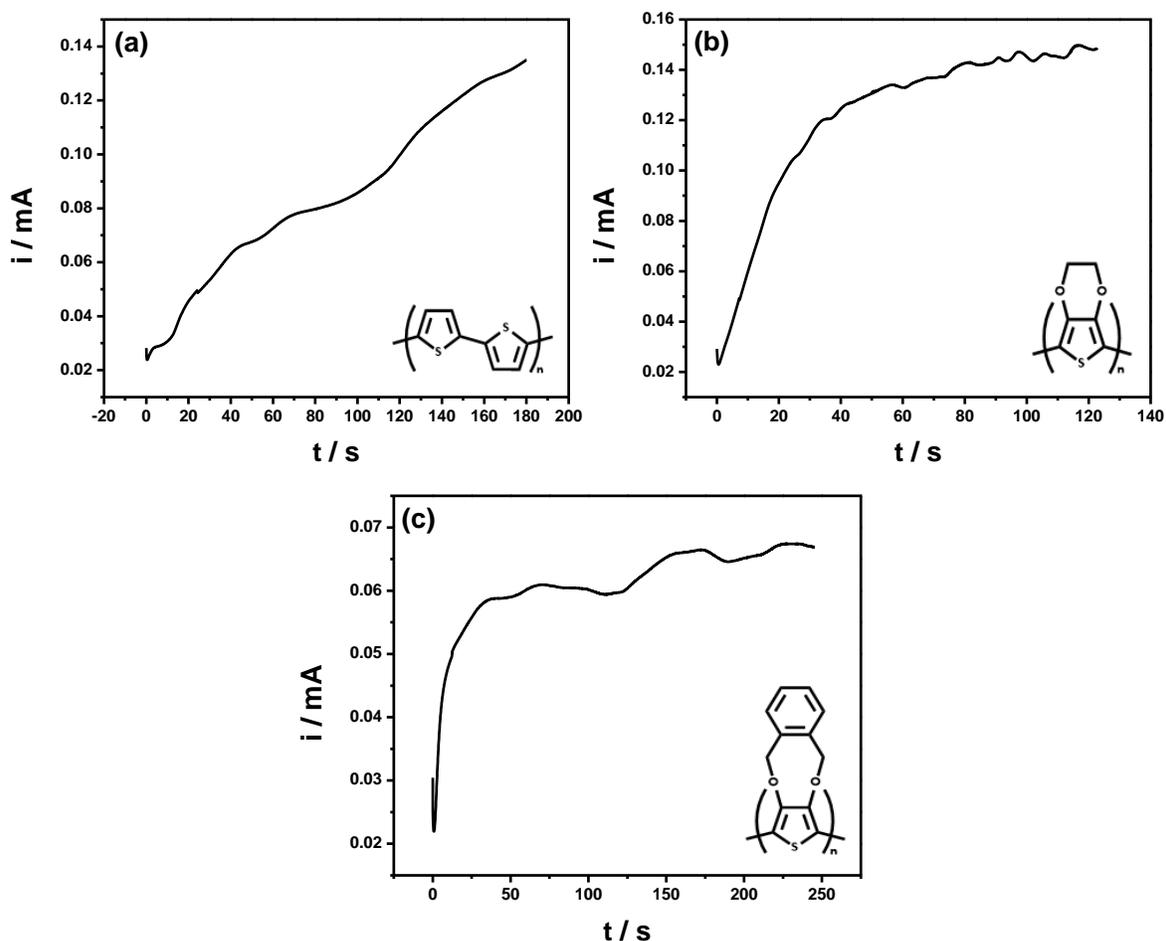


Figura 8. Electropolimerización potenciales de BTh, EDOT y XDOT en una disolución 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 , ACN, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, obteniendo una $Q_{dep} = 15 \text{ mC}$ al utilizar un alambre de Au ($d = 0.25 \text{ mm}$) recubierto con 20 capas de esferas de silica ($d = 600 \text{ nm}$) como electrodo de trabajo.

La electropolimerización potenciales de los tres monómeros se muestra en la figura 8. Los tres experimentos potenciales se detuvieron cuando se alcanzó un valor de carga de 15 mC. Al inicio de la electropolimerización ($t < 5$ segundos) la disminución de la corriente es debida a dos procesos;

a la carga de la doble capa y al inicio del proceso de nucleación. Pasado este tiempo la corriente comienza a incrementar durante el depósito del polímero conductor en la superficie del electrodo hasta llegar un valor de corriente constante (para películas gruesas). Ninguna de las electropolimerizaciones presentan oscilaciones de corriente con frecuencia definida, observadas para depósitos potencioestáticos de Au y Pt [50,51]. Esto probablemente es debido a que durante la electropolimerización el crecimiento de las películas no sigue un crecimiento volumétrico, como en el depósito de metales nobles, sino un crecimiento superficial [42]. Estudios realizados Heim *et al.*, muestran el crecimiento potencioestático de PPy dentro de un molde de partículas de silica, obtenido oscilaciones de corriente. Al analizar las micrografías de los depósitos de PPy obtenidos, se observa un crecimiento homogéneo en los huecos de la estructura de CCT, lo que significa un crecimiento de tipo volumétrico [55]. Bartlett *et al.*, observaron un crecimiento de tipo superficial durante el depósito de PPy dentro de un molde de partículas de poliestireno [52]. Por lo tanto, la naturaleza del molde permite controlar el tipo de crecimiento (volumétrico o superficial) de polímeros conductores.

Los estudios de microscopia electrónica de barrido permiten obtener más información respecto al tipo de crecimiento de los polímeros. El análisis de las micrografías de la superficie de los tres polímeros conductores se muestra en la figura 9. Estas muestran la formación de estructuras macroporosas mejor definidas para la película de PXDOT, mientras que para la película de PBTh se obtiene estructuras poco definidas. La micrografía de la sección transversal de los electrodos muestra el crecimiento de los polímeros conductores en los huecos formados en el molde de silica obteniendo una estructura macroporosa (Fig. 9). Se obtuvieron aproximadamente 4.5 capas para PEDOT, mientras que 7.5 capas para PXDOT, utilizando el mismo valor de Q_{dep} . Esto se debe probablemente a la influencia del grupo alcoxi en la cinética de electropolimerización. En el caso del PBTh no se logró observar estructuras macroporosas, esto puede ser causado por dos factores; el bajo valor de potencial y a la baja concentración de monómero utilizados o a la fragilidad de las estructuras obtenidas que podría provocar que durante la manipulación las estructuras macroporosas se compriman.

Con la finalidad de comprobar el tipo de crecimiento de los polímeros conductores se analizó la superficie del electrodo de PXDOT (Fig. 10). En esta se pueden observar dos características del crecimiento de tipo superficial; primero se observan separaciones entre las estructuras hexagonales formadas por los poros de la película de PXDOT (círculos rojos figura 10) y puntos de interconexión entre esferas del molde original de esferas de silica las cuales corresponden a los puntos negros dentro de las cavidades de las esferas huecas de PXDOT (círculos azules figura 10). Este tipo de separaciones e interconexiones no se observan en la estructura macroporosa de PEDOT. Estos resultados son congruentes con los observados por Bartlett *et al.*, para películas macroporosas de

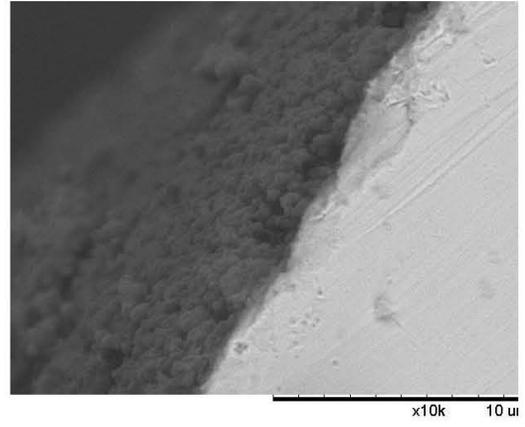
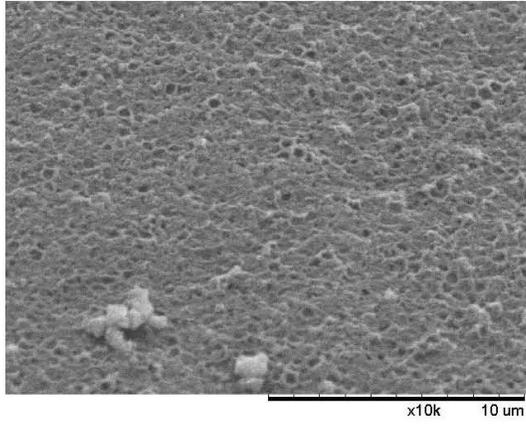
PBTh en los que proponen que el crecimiento superficial de los polímeros conductores es debido a interacciones electrostáticas entre los radicales formados durante la electropolimerización y las esferas de silica [52].

Estos resultados permiten suponer que la naturaleza del grupo alcoxi permite controlar el tipo de crecimiento (volumétrico o superficial) de polímeros de tiofeno conductores. El grupo orto-xileno presenta una mejor interacción con las partículas de silica lo cual se refleja en un crecimiento superficial mientras que la interacción entre el grupo etilendioxi y las partículas de silica es débil y se favorece un crecimiento de tipo volumétrico. Por lo tanto, la ausencia de oscilaciones durante el depósito potencioestático de EDOT se puede atribuir a la baja concentración del monómero por lo que la corriente faradaica se encuentra limitada por el cambio del área electroactiva y por el transporte de masa al electrodo. Por último, las imágenes de la sección transversal de los electrodos de PEDOT y PXDOT permiten observar esferas colapsadas en la superficie de las muestras debido posiblemente a la falta de estabilidad mecánica en las esferas huecas de polímero conductor.

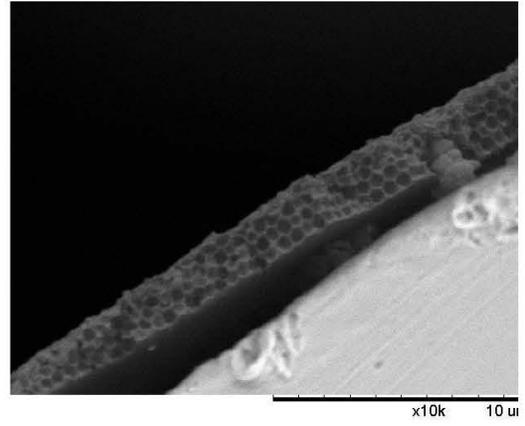
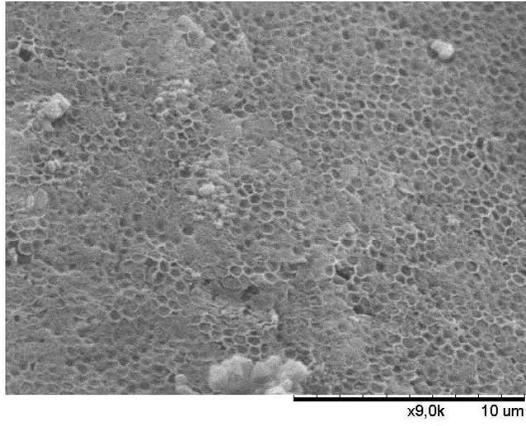
Superficie

Sección transversal

BTh



PEDOT



PXDOT

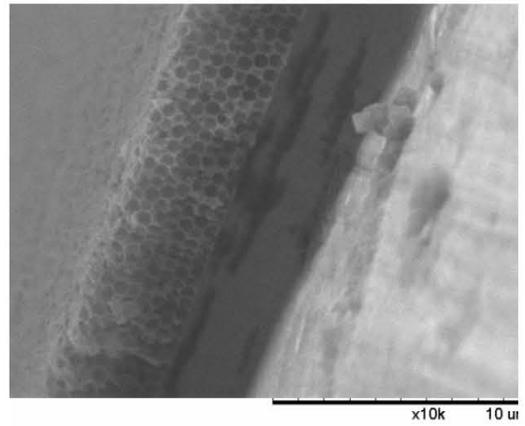
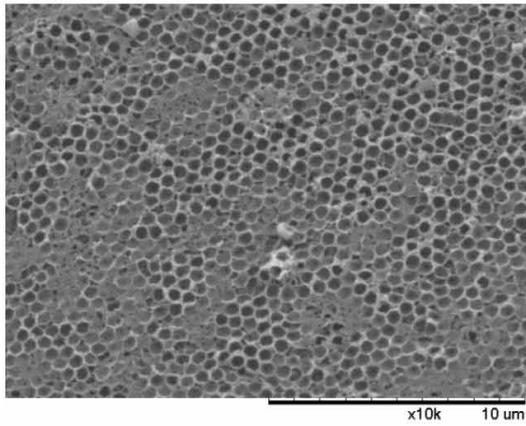


Figura 9. Micrográficas de películas de PBTh, PEDOT y PXDOT crecidas en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ACN, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, obteniendo una $Q_{dep} = 15 \text{ mC}$, después de la remoción de 20 capas de esferas de silica ($d = 600 \text{ nm}$)

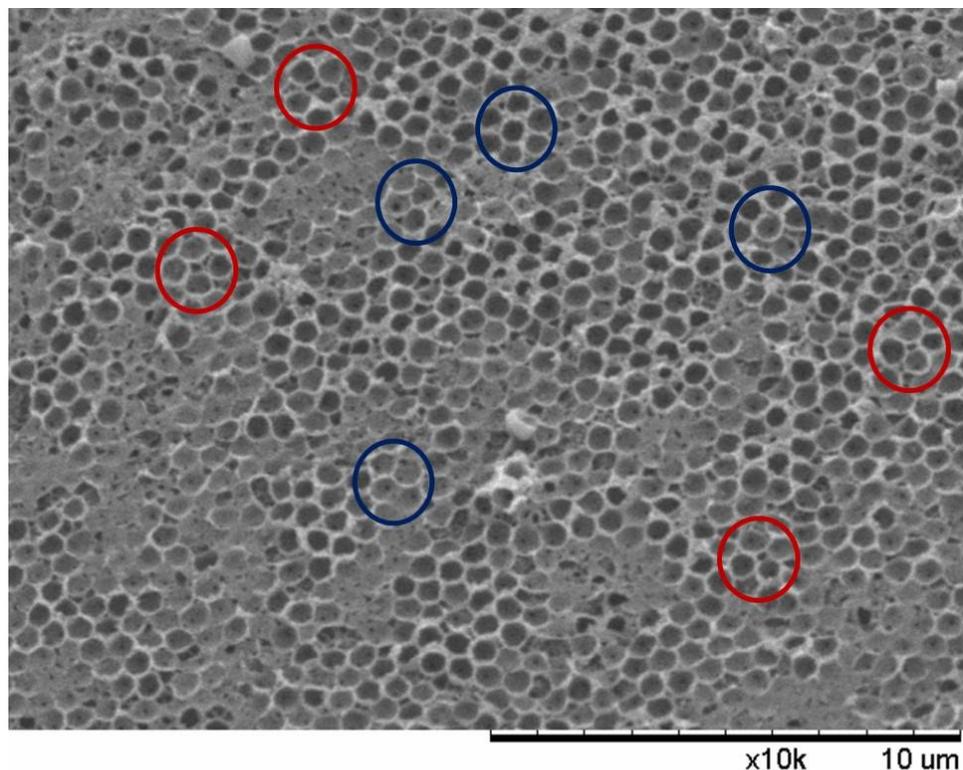


Figura 10. Análisis por SEM de la superficie de una película de PXDOT crecido en una disolución LiClO_4 0.1 mol L^{-1} , ACN, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, obteniendo una $Q_{dep} = 15 \text{ mC}$. Separación entre poros (círculos rojos), puntos de interconexión (círculos azules).

La caracterización electroquímica de estos electrodos por medio de voltamperometría cíclica en una disolución libre de monómero se muestra en la figura 11. El comportamiento electroquímico de los polímeros, muestra sistemas de transferencia de carga lenta debido a los altos valores de ΔE_p (entre los picos principales; 350 mV , 570 mV y 110 mV en ACN para PBTh, PEDOT y PXDOT) [57]. Los picos de oxidación que se observan en 0.95 V , 0.03 V y $0.36 \text{ V vs Ag/AgCl}$ para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente, se encuentran asociados a picos de reducción en 0.60 V , -0.54 V y $0.25 \text{ V vs Ag/AgCl}$ para PBTh, PEDOT y PXDOT respectivamente [58].

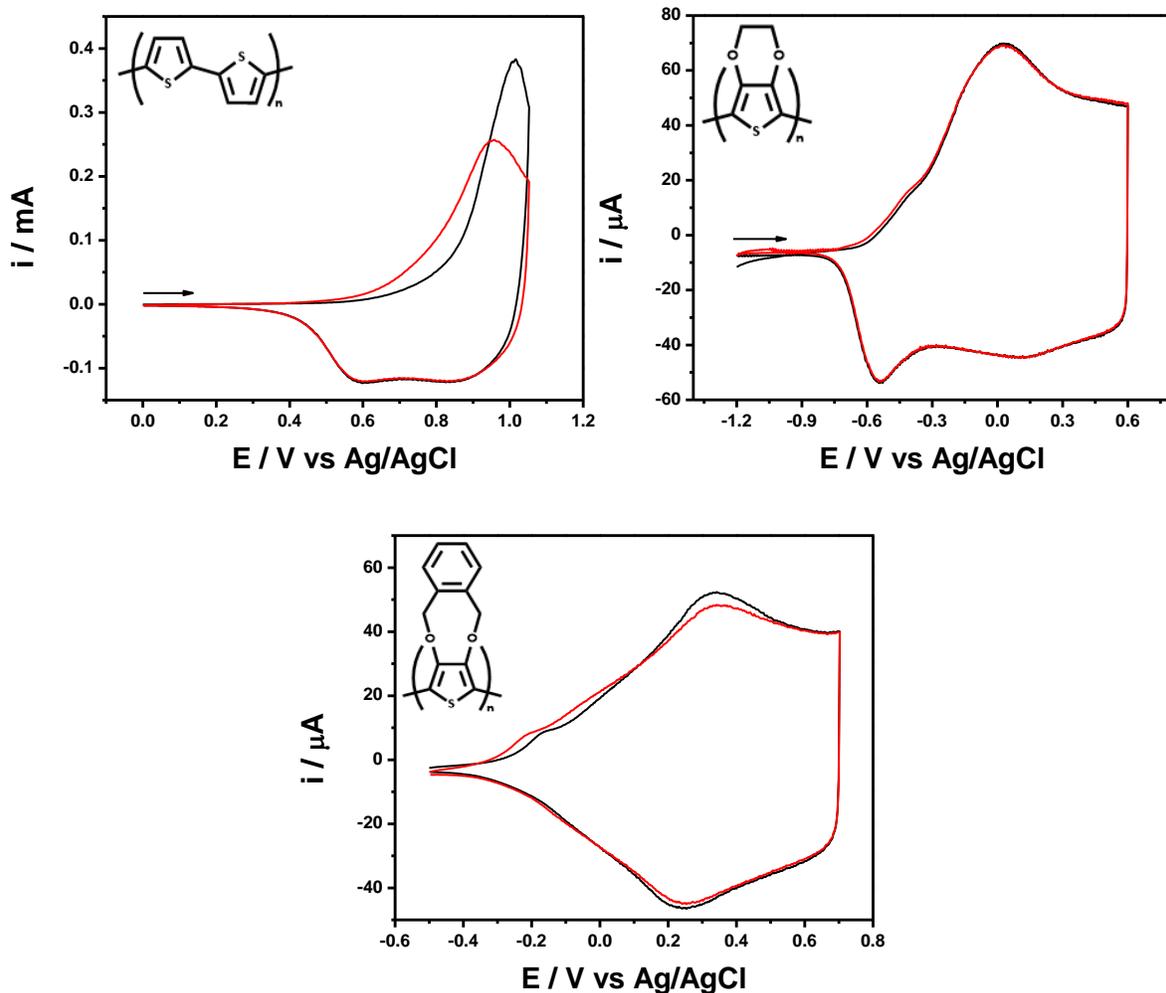


Figura 11. Curvas potenciodinámicas de películas macroporosas de PBTh, PEDOT y PXDOT crecidas con las condiciones descritas en la figura 8, en una celda libre de monómero en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ en ACN, 2 ciclos, $\nu = 25$ mV/s.

Todos los electrodos muestran un proceso reversible de carga/descarga en ACN ($Q_c/Q_a > 0.98$). Estos resultados son evidencia de un mejor transporte de iones lo que provoca una mejora en el transporte de carga, esto debido a la formación de estructuras macroporosas ordenadas [40].

La diferencia de corriente de pico anódico entre el primer ciclo y el resto de los ciclos de carga/descarga, observado para las películas de PBTh y el PXDOT es conocido como el llamado “efecto memoria”, este fenómeno ocurre debido a un re-arreglo de la configuración de las cadenas, el encogimiento de la matriz polimérica [59], una relajación conformacional [60], por la pasivación provocada por la formación de una capa de disolvente en la superficie del electrodo al inicio de la

transferencia electrónica [61] o por la ruptura del entrecruzamiento de carbocationes “ σ -dímeros” obtenidos durante la electropolimerización.

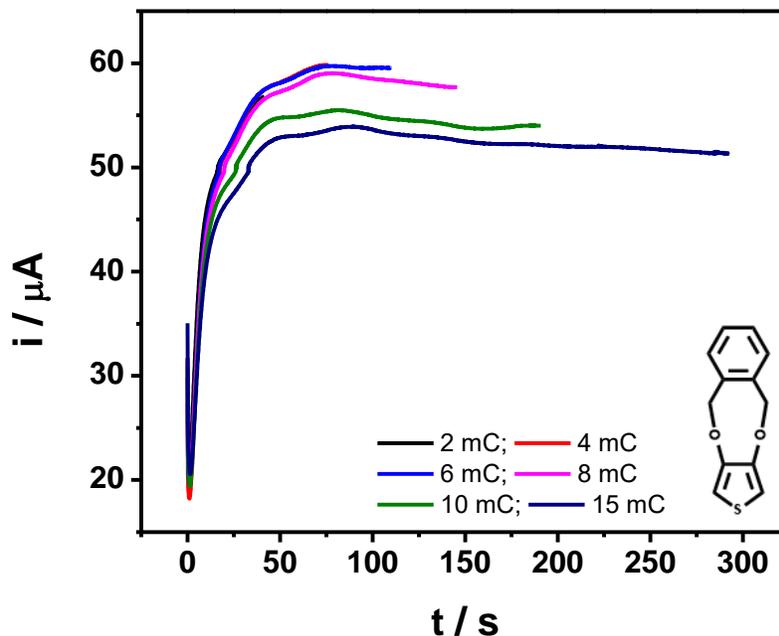


Figura 12. Electropolimerización potencioestática de XDOT 5 mmol L⁻¹ en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ en ACN a diferentes valores de Q_{dep} (desde 2 mC hasta 15 mC), al utilizar un alambre de Au (d = 0.25 mm) recubierto con 20 capas de partículas de silica (d = 600 nm) como electrodo de trabajo.

Debido a que el potencial de oxido-reducción del par redox Cu²⁺/Cu⁰ se encuentra aproximadamente en 0.0 V vs Ag/AgCl, como se mostró en el capítulo II, el proceso de carga/descarga de los polímeros conductores no permite una eficiente cuantificación de Cu²⁺ y la reacción redox debe encontrarse en el intervalo de potencial donde el polímero es conductor, se seleccionó el electrodo de PXDOT para estudiar la influencia de la Q_{dep} en el grosor de las películas de PXDOT. Esto debido a que este potencial se encuentra en la zona no conductora del PBTh y la corriente de carga/descarga del PEDOT se traslapa con la respuesta de redisolución de Cu²⁺.

La electropolimerización potencioestática de PXDOT a diferentes valores de Q_{dep} desde 2 mC hasta 15 mC se muestra en la figura 12. Ninguna de las electropolimerizaciones presentan oscilaciones de corriente con frecuencia definida. Todas electropolimerizaciones muestran la disminución corriente debida a la carga de la doble capa y al inicio del proceso de nucleación.

El análisis de las micrografías de la superficie de todos los polímeros de PXDOT se muestra en la figura 13. Estas muestran la formación de estructuras macroporosas bien definidas para todos los valores de Q_{dep} mayores a 2 mC. Las películas obtenidas a 2 mC muestran un recubrimiento no homogéneo que presenta huecos y grietas en la superficie del electrodo (anexo 3.3, página 101).

La micrografía de la sección transversal de estos electrodos muestra el crecimiento de los polímeros conductores en los huecos formados entre las estructuras hexagonales formadas por las esferas de sílica formando una estructura macroporosa (Fig. 13). Para los diferentes valores de Q_{dep} se observa un incremento del grosor de la película de PXDOT. Todas las películas muestran un crecimiento de tipo volumétrico debido a que se observan las separaciones entre las estructuras hexagonales y puntos de interconexión entre esferas del molde original de esferas de sílica. Además, se pueden observar esferas colapsadas en la superficie de las muestras debido a la falta de estabilidad mecánica en las esferas huecas de polímero conductor.

La caracterización potenciodinámica de las películas crecidas a diferentes valores de Q_{dep} se muestra en la figura 14. El comportamiento electroquímico de los polímeros crecidos a diferentes Q_{dep} , muestra sistemas de transferencia de carga lenta debido a los altos valores de ΔE_p (entre los picos principales; entre $70 \text{ mV} < \Delta E_p < 110 \text{ mV}$). No se observan cambios en los potenciales de pico mayores a 10 mV lo que nos indica que se obtienen el mismo tipo de oligómeros para cada Q_{dep} . Todos los electrodos crecidos con Q_{dep} mayores a 2 mC muestran un proceso reversible de carga/descarga en ACN ($Q_c/Q_a > 0.98$). Como se mencionó con anterioridad estos resultados son evidencia de un mejor transporte de iones lo que provoca una mejora en el transporte de carga, esto debido a la formación de estructuras macroporosas.

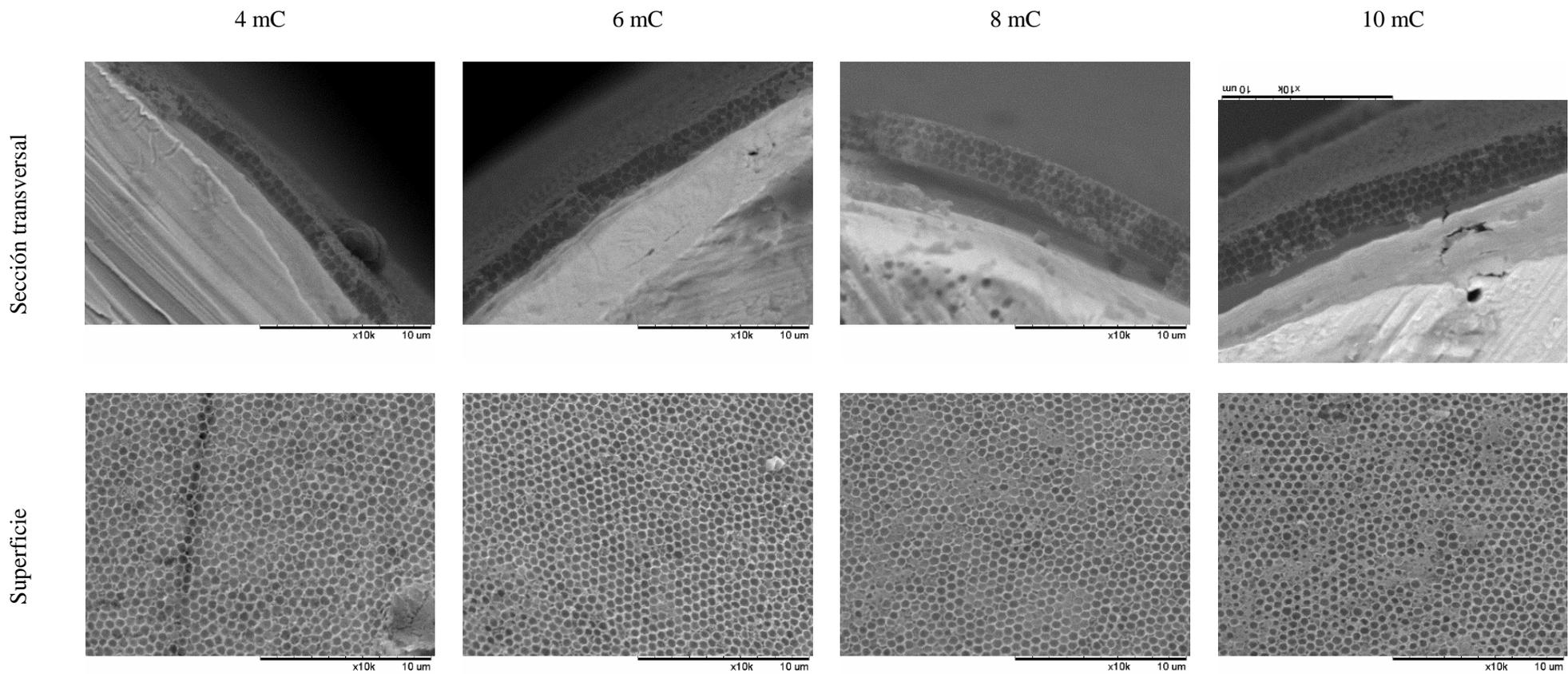


Figura 13. Análisis por SEM de la superficie y del corte transversal de películas de PXDOT crecido en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ACN, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, a diferentes valores de Q_{dep} .

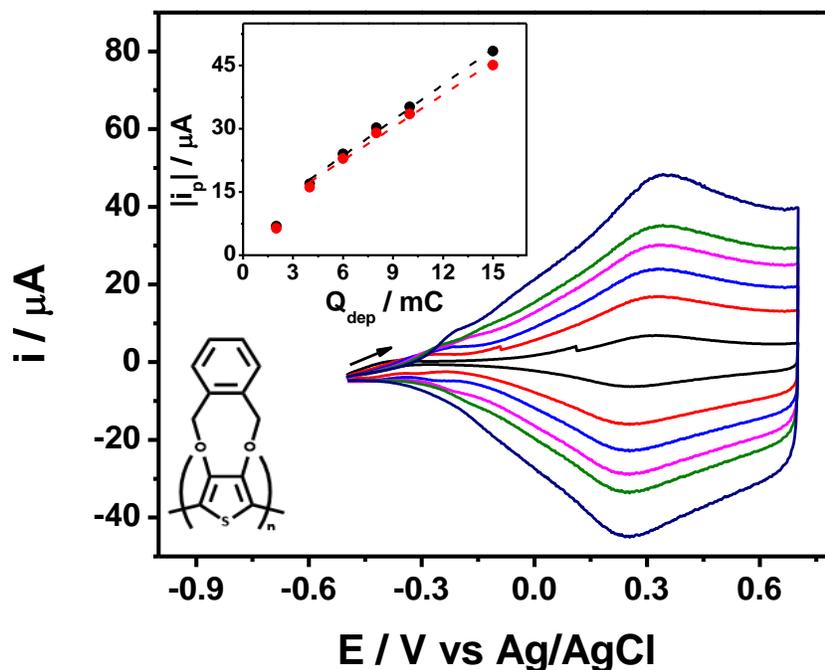


Figura 14. Caracterización potenciodinámica de los electrodos de PXDOT crecidos en las condiciones descritas en la figura 10 en una disolución libre de monómero $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ en ACN, $v = 25 \text{ mV/s}$ (Inserto gráfica de $|i_p|$ vs Q_{dep}) (●) i_{pa} y (●) i_{pc} .

La grafica del valor absoluto de la corriente de pico en función del Q_{dep} obtenidos de la respuesta potenciodinámica del proceso de carga/descarga de las películas de PXDOT se muestra en el inserto de la figura 14. En esta se puede observar una tendencia lineal de la corriente de pico de carga y descarga en función del valor de Q_{dep} a partir de 4 mC ($r^2 = 0.994$), lo que nos indica que a partir de este valor se tiene un crecimiento de estructuras bien definidas.

Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada de Cu^{2+} utilizando los electrodos porosos de PXDOT en H_2O .

La voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada de todos los electrodos de PXDOT crecidos a diferentes valores de Q_{dep} una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) en H_2O , variando la concentración de Cu^{2+} se muestran en la figura 15. Todos las SWASV muestran un pico de redisolución asociado al par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E_{pico} = 0.01 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) el cual incrementa al aumentar la concentración de Cu^{2+} . El ancho de media onda ($W_{1/2}$

determinado para la última concentración de Cu^{2+} adicionada) se encuentra en un intervalo entre 60 y 75 mV para todos los electrodos.

La grafica de corriente de pico en función de la concentración de Cu^{2+} para todos los polímeros crecidos a diferentes valores de Q_{dep} se muestra en los insertos de la figura 15. Todos los electrodos muestran una respuesta lineal de la corriente de pico en función de la concentración de Cu^{2+} ($r^2 > 0.94$). Por medio de la regresión lineal de estas curvas se determinó la sensibilidad, el límite de detección y cuantificación de Cu^{2+} para todos los electrodos (Tabla I).

En la tabla 1 se observa un incremento de la corriente debida a la redisolución de Cu^{2+} y de la sensibilidad del electrodo al aumentar el valor de Q_{dep} , llegando a un valor máximo ($Q_{dep} = 6 \text{ mC}$, $\Delta i = 26.21 \text{ } \mu\text{A}$, $m = 60.89 \text{ } \mu\text{A/ppm}$). Esto es debido a un incremento en el área superficial de los electrodos, lo que mejora la respuesta electroquímica debida a la redisolución de Cu^{2+} . Para valores mayores a 6 mC de Q_{dep} la respuesta de corriente y la sensibilidad disminuyen. Esto se puede atribuir a dos factores; debido a que la corriente de carga/descarga del PXDOT se traslapa con la respuesta de redisolución de Cu^{2+} y a que el grosor de las películas puede limitar el transporte de iones.

Al comparar los valores de LD y LC contra un electrodo de Au se observa una mejora en el limite de detección para películas delgadas (crecidas a 2 mC). Para películas gruesas el límite de detección y cuantificación decae, esto probablemente debido a un incremento de la resistencia del electrodo. Comparando el electrodo de PXDOT crecido a 6 mC contra un electrodo de Au se puede observar una mejora de aproximadamente 4 μA en la respuesta de corriente y una mejora de 15 $\mu\text{A/ppm}$ en la sensibilidad. Además, con los electrodos modificados de PXDOT se logró la cuantificación de concentraciones menores a 0.2 ppm de Cu^{2+} lo cual no es posible con un electrodo de Au (debido a la posible formación de compuestos intermetálicos) (anexo 3.4, página 102).

Tabla 1. Valores de coeficiente de correlación, Δi_p , sensibilidad (m), límite de detección (LD) y cuantificación (LC) de Cu^{2+} utilizando electrodos macroporosos de PXDOT crecidos a diferentes valores de Q_{dep} .

<i>Carga / mC</i>	r^2	$\Delta i_p / \mu\text{A}$	$m / \mu\text{A ppm}^{-1}$	LD / ppm	LC / ppm
2	0.997	20.08	47.31	0.033	0.109
4	0.995	22.25	56.65	0.048	0.159
6	0.995	26.21	60.89	0.047	0.156
8	0.988	24.45	52.67	0.069	0.231
10	0.942	23.31	46.19	0.159	0.531
Au	0.987	22.39	45.63	0.043	0.144

Al intentar reutilizar estos electrodos se observaron cambios en la respuesta de carga/descarga o en la señal analítica. Esto puede ser debido a un arreglo estructural del polímero conductor causado por la entrada y salida de iones o por iones atrapados dentro de la matriz polimérica. Además, no se observa en ninguno de los casos la presencia de un segundo pico de redisolución lo que nos permite suponer que el tipo de oligómero formado favorece la redisolución de Cu^{2+} dentro de la matriz polimérica de PXDOT. En general la respuesta electroquímica de los polímeros conductores durante la cuantificación amperométrica de diferentes analitos depende de la estructura del polímero, de la técnica de electrosíntesis y del grosor de la película [8]. La formación de estructuras macroporosas con oligómeros de PXDOT favorece la redisolución de Cu^{2+} , debido a un increment del área de contacto y a un eficiente transporte de iones dentro de la matriz polimérica.

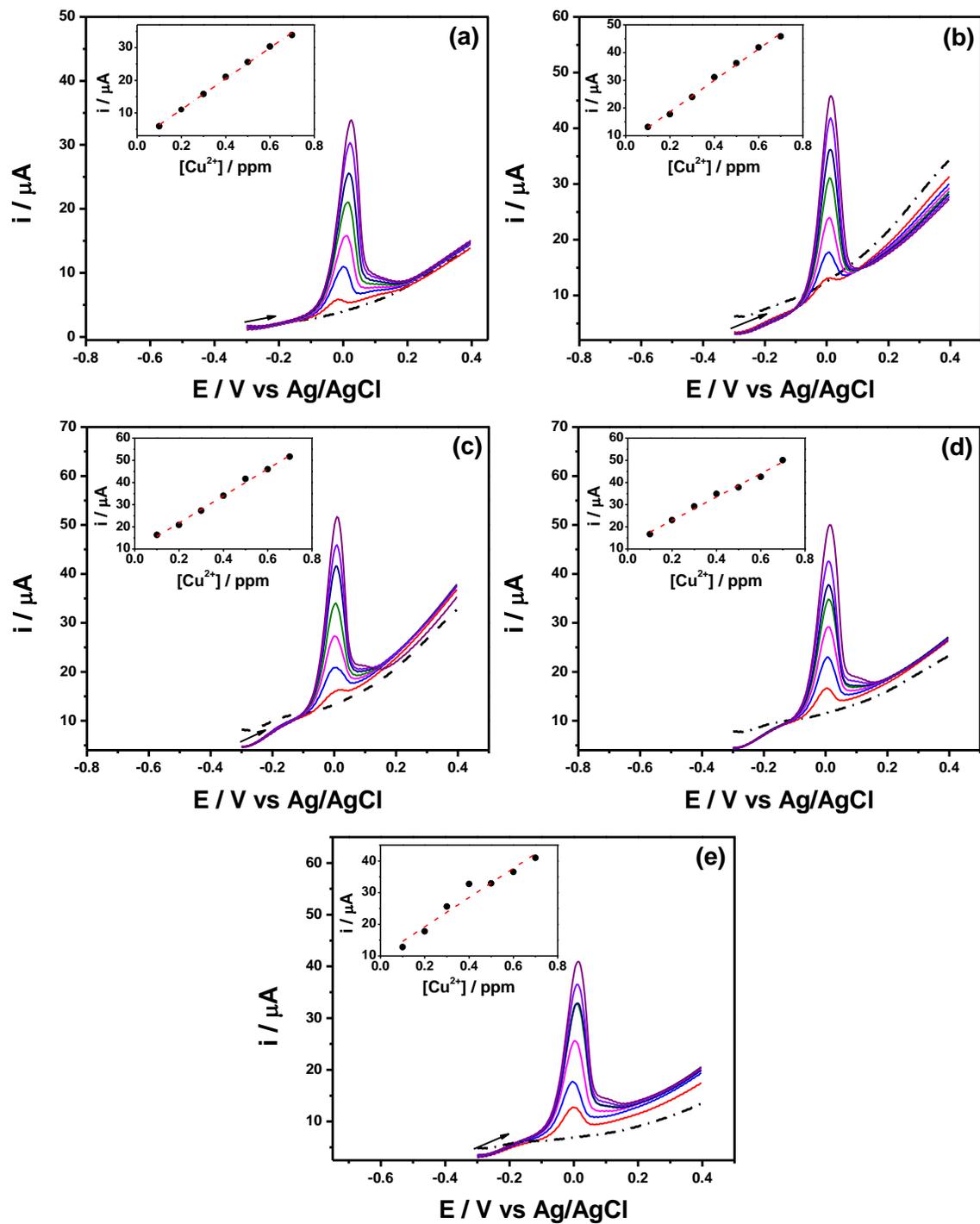


Figura 15. SWASV variando la concentración de Cu^{2+} (de 0.1 ppm hasta 0.7 ppm) al utilizar electrodos de Au|PXDOT crecidos a diferentes valores de Q_{dep} ; (a) 2 mC, (b) 4 mC, (c) 6 mC, (d) 8 mC, (e) 10 mC, en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) en H_2O ; $E_{dep} = -0.3 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$, $E_{SW} = 50 \text{ mV}$. Inserto curvas de calibración para electrodos de PXDOT crecidos a diferentes valores de Q_{dep} .

Por último, el uso de estos electrodos para la cuantificación de Cu^{2+} en disolución acuosa, es una alternativa viable debido a que se presenta una mejora en el límite de detección comparado con electrodos de PEDOT que presentan un límite de detección de 0.6 ppm [62], sensibilidad, requiere un menor tiempo de análisis y no requiere de la incorporación de ligantes en su estructura primaria, en comparación con electrodos de la familia de los tiofenos reportados en la literatura [63]. Sin embargo, los resultados obtenidos no presentan una mejoría en el límite de detección en comparación con otros electrodos reportados en la literatura utilizados durante la cuantificación de Cu^{2+} en mezclas hidroalcohólicas [64-69]. Para mejorar el límite de detección durante la cuantificación de Cu^{2+} se propone realizar experimentos variando los parámetros electroquímicos de la técnica (t_d , E_{sw} , ΔE_s) con la finalidad de encontrar los parámetros que permitan obtener el mayor valor de corriente de redisolución y el menor ancho de media onda.

Conclusiones

- Se logró el depósito de 20 capas de partículas de silica de 600 nm en la superficie de alambres de Au por medio del método de Langmuir-Blodgett. Este depósito forma un arreglo hexagonal compacto con algunos defectos locales. La película de LB muestra una estructura cristalina definida con un grosor uniforme comparable.
- Se logró el depósito del BTh, EDOT y XDOT dentro de los moldes de silica en la superficie de alambres de Au. La falta de oscilaciones de corriente con frecuencia característica durante los experimentos potencioestáticos son debido a un crecimiento de tipo superficial. En los depósitos de PXDOT se observaron separaciones entre las estructuras hexagonales formadas por los poros de la película de polímero conductor y puntos de interconexión entre esferas del molde original de esferas de silica, lo que es un indicativo de un crecimiento de tipo superficial. Este tipo de crecimiento es debido a interacciones electroestáticas entre los radicales formados durante la electropolimerización y las esferas de silica.
- El comportamiento electroquímico de los electrodos de PBTh, PEDOT y PXDOT presenta un proceso reversible de carga/descarga en ACN ($Q_c/Q_a > 0.98$). Estos resultados son evidencia de un mejor transporte de iones lo que provoca una mejora en el transporte de carga, esto debido a la formación de estructuras macroporosas ordenadas.
- Se logró depositar PEDOT y PXDOT dentro de los moldes de silica en la superficie de alambres de Au por cronoamperometría. Por medio de esta metodología se logró controlar el grosor de películas de PXDOT por medio de la carga de depósito. Se lograron obtener

estructuras porosas bien definidas y correlacionar la carga de depósito (Q_{dep}) con el número de capas de esferas de silica (grosor).

- El comportamiento electroquímico de los polímeros de PXDOT crecidos a diferentes Q_{dep} , muestra sistemas de transferencia de carga lenta debido a los altos valores de ΔE_p ($70 \text{ mV} < \Delta E_p < 110 \text{ mV}$). Los electrodos crecidos con valores de Q_{dep} mayores a 2 mC muestran un proceso reversible de carga/descarga en ACN ($Q_c/Q_a > 0.98$). La película de PXDOT crecida a valores bajos de Q_{dep} muestra un recubrimiento no homogéneo que presenta huecos y grietas en la superficie del electrodo.
- Se logró la detección de Cu^{2+} utilizando todos los electrodos de PXDOT crecidos a diferentes valores de Q_{dep} . El pico de redisolución característico del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E_{pico} = 0.01 \text{ V vs Ag/AgCl}$) se observa para todos los electrodos. Todas las cuantificaciones de Cu^{2+} muestra picos de redisolución bien definidos con un ancho de media onda ($W_{1/2}$) que se encuentra en un intervalo entre 60 y 75 mV.
- Se realizó la cuantificación de Cu^{2+} en medio acuoso obteniendo un crecimiento lineal de la corriente de pico en función de la concentración de Cu^{2+} para todos los electrodos de PXDOT crecidos a diferentes Q_{dep} . El electrodo que presenta el mayor límite de detección y cuantificación es la película de PXDOT crecida a 2 mC. Se observa una mejora en la sensibilidad y tiempo de análisis durante la cuantificación de Cu^{2+} en disolución acuosa, en comparación con electrodos de la familia de los tiofenos reportados en la literatura.

Conclusión general

La presencia de grupos electrodonadores como los grupos alcoxi en la posición 3,4 del tiofeno, permite una mayor interacción de los polímeros conductores con disolventes o mezclas polares, esto presenta ventajas debido a que se facilita el proceso de carga y se evita una posible degradación debido a un ataque nucleofílico en la posición 3,4 del anillo de tiofeno. Estos grupos alcoxi permiten la formación de compuestos de coordinación Cu^{2+} en la cadena polimérica, debido a la interacción de los grupos éter y los electrones π -del sistema aromático de tiofeno. Esta interacción permite la obtención de picos de redisolución de Cu^{2+} con un menor valor de ancho de media onda y un alto valor de corriente de pico. Sin embargo, la presencia de EtOH en la disolución provoca cambios importantes en la respuesta de carga/descarga del polímero, atribuidos a una interacción electrostática entre las cargas positivas generadas en la cadena polimérica y las moléculas de disolvente. Esta situación limita el uso de estos electrodos para la cuantificación de cobre en bebidas alcohólicas donde la concentración de EtOH es superior al 20%. No obstante, la posibilidad de utilizar estos electrodos en medio acuoso es viable. En este medio el proceso de redisolución ocurre en la interfase polímero|disolución y dentro de la membrana polimérica. Por último, la formación de estructuras macroporosas ordenadas obtenidas mediante el método de Langmuir-Blodgett mejora el transporte de iones lo que provoca una mejora en el transporte de carga. Estas estructuras macroporosas mejoran la sensibilidad y tiempo de análisis de Cu^{2+} en disolución acuosa, en comparación con electrodos de la familia de los tiofenos reportados en la literatura.

Anexos

Anexo 1.1. Distribución de cargas para el calculo del nivel de dopado

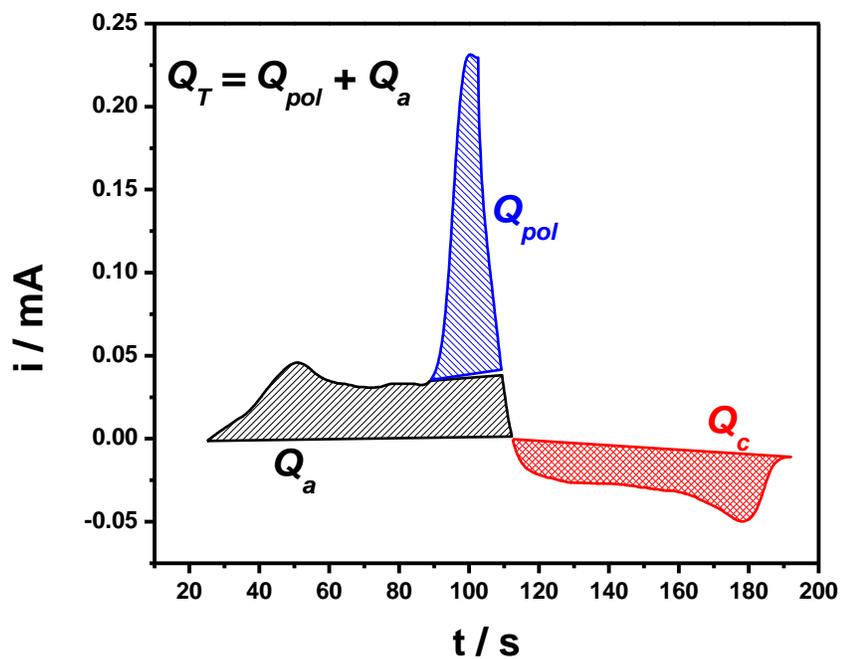


Figura A.1.1. Ejemplo de una gráfica de corriente ν s potencial deconvolucionada en gráfica de corriente ν s tiempo, obtenida durante un ciclo de electropolimerización potenciodinámica de EDOT 5 mmol L^{-1} en una disolución 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 en ACN, $\nu = 25 \text{ mV/s}$.

Anexo 1.2. Ventana de electroactividad de ambos medios de trabajo utilizados

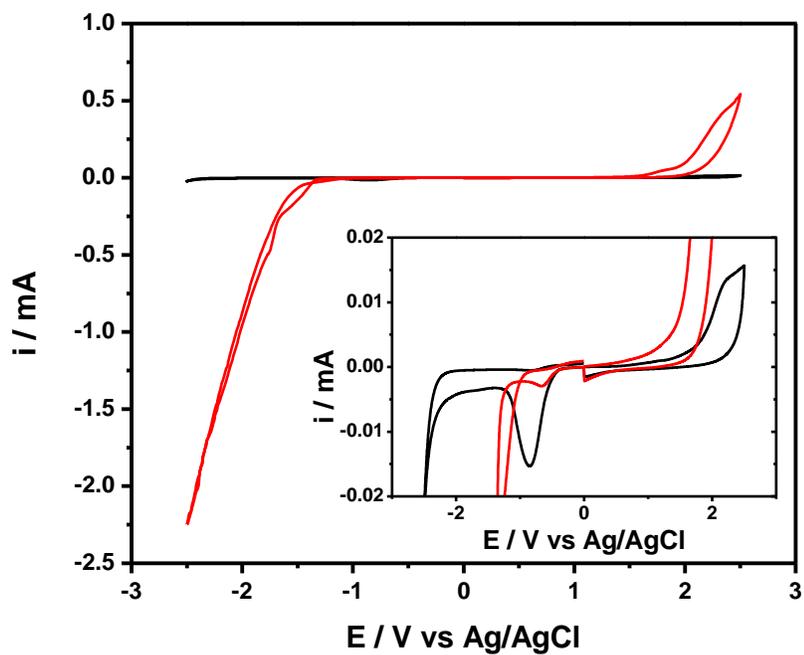


Figura A.1.2. Caracterización potenciodinámica de una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 en ACN (línea negra), y 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 en EtOH/ H_2O (1:1) buffer AcOH/AcONa $0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$ (línea roja), $\nu = 25 \text{ mV/s}$.

Anexo 1.3. Electropolimerización de BTh, EDOT y XDOT a diferentes potenciales

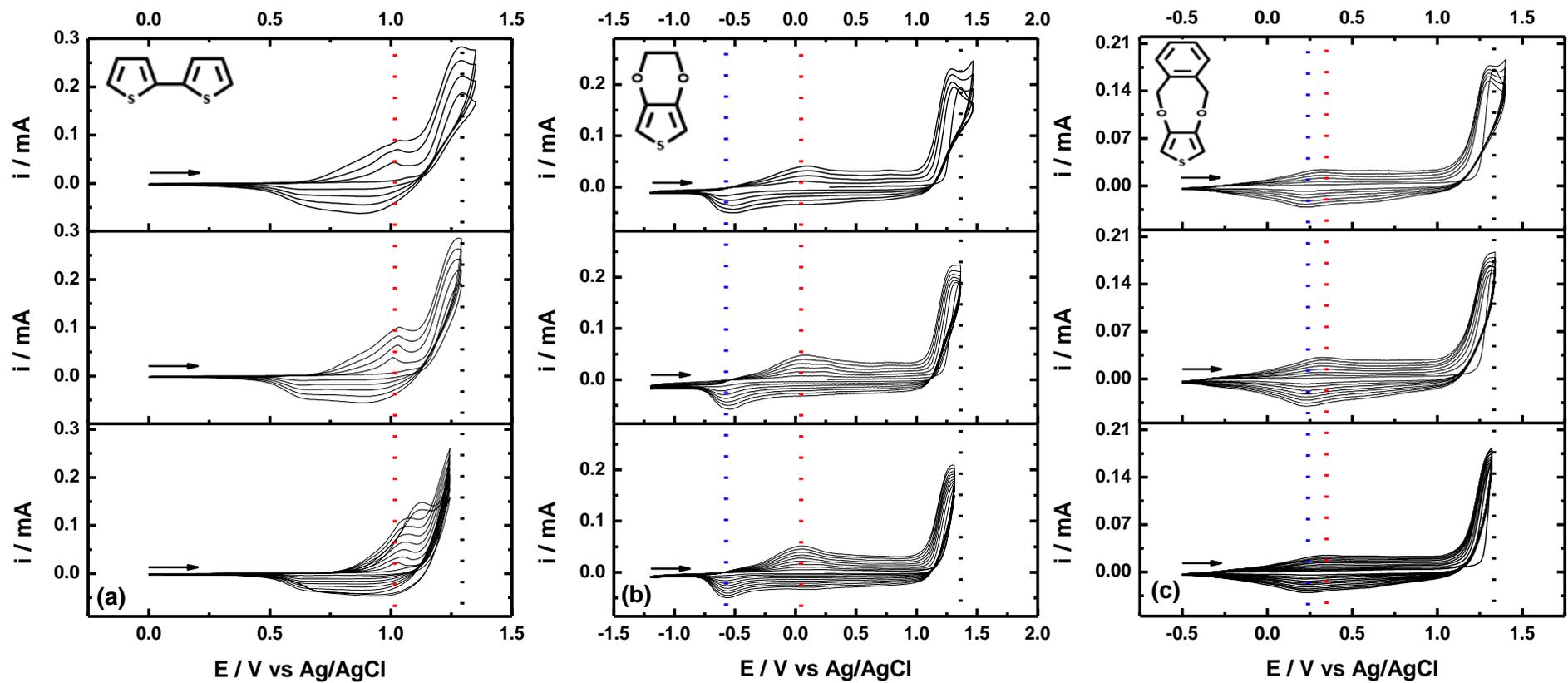


Fig. A.1.3. Electropolimerización potenciodinámica de (a) BTh, (b) EDOT y (c) XDOT a tres diferentes potenciales de electropolimerización, en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ en ACN, $\nu = 25 \text{ mV/s}$, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Anexo 1. 4. Síntesis electroquímica de PBTh, PEDOT y PXDOT en medio orgánico sobre electrodos de grafito

Todos los experimentos se realizaron usando un potenciostato BAS 100B/W. La celda de electropolimerización contiene una disolución de LiClO_4 0.1 M como electrolito soporte en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) una mina de grafito ($d = 0.5$ mm), como contra electrodo (CE) una malla cilíndrica de Pt y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. La figura A.1.2 muestra el acomodo de los electrodos donde el contra electrodo se encuentra alrededor del alambre de grafito con la finalidad de tener un crecimiento homogéneo sobre el electrodo de grafito. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmosfera de N_2 . El depósito se realizó por voltamperometría cíclica aplicando 10 ciclos con una $\nu = 25$ mV/s, $[\text{Monómero}] = 5$ mmol L^{-1} y utilizando como potencial de electropolimerización el E_p , 1.24 V, 1.37 V y 1.35 V *vs* Ag/AgCl para BTh, PEDOT y PXDOT respectivamente.

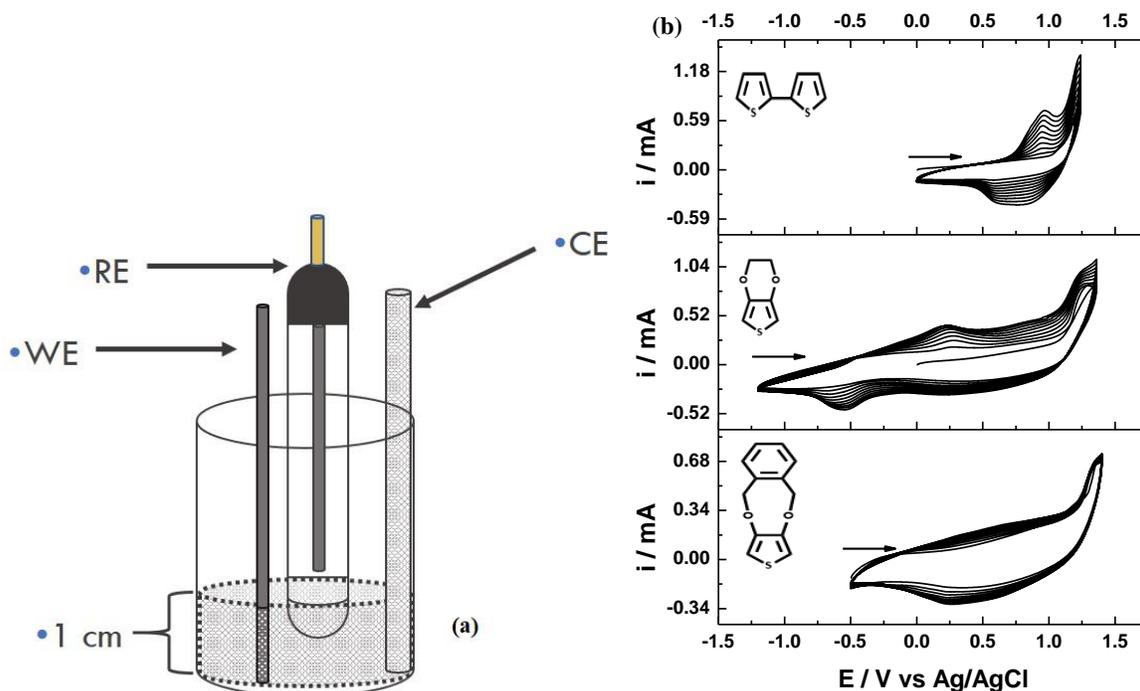


Fig. A. 1.4. (a) Celda de electropolimerización sobre electrodos de grafito. (b) Electropolimerización potenciodinámica de BTh, EDOT y XDOT sobre electrodos de grafito en una disolución 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 en ACN, $\nu = 25$ mV/s, $[\text{Monómero}] = 5$ mmol L^{-1} .

Anexo 1. 5. Cronocoulombimetría de doble pulso

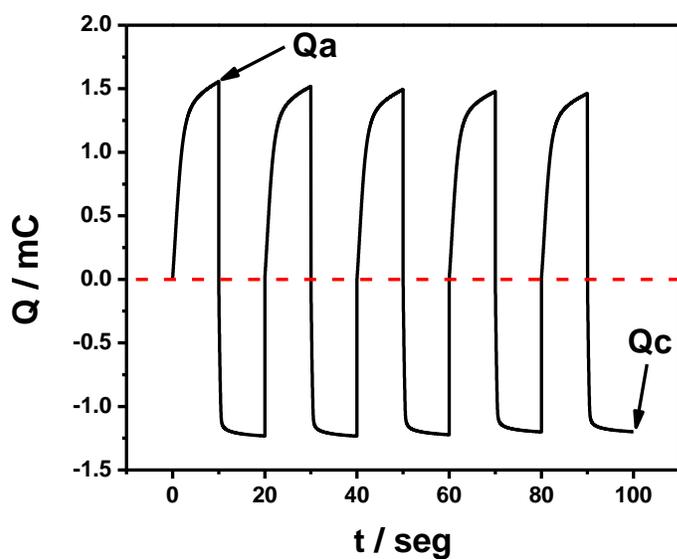


Fig. A. 1. 5. Cronocoulombimetría de doble pulso de PBTh crecido a $[BTh] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, $v = 25 \text{ mV/s}$, en ACN, 5 ciclos, $E_i = 1.29 \text{ V}$, $E_{Qa} = 1.1 \text{ V}$ y $E_{Qc} = 0.2 \text{ V}$, $t_{Qa} = t_{Qc} = 10 \text{ seg}$, ACN, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$.

Anexo 1. 6. Cálculo del coeficiente de difusión iónico aparente

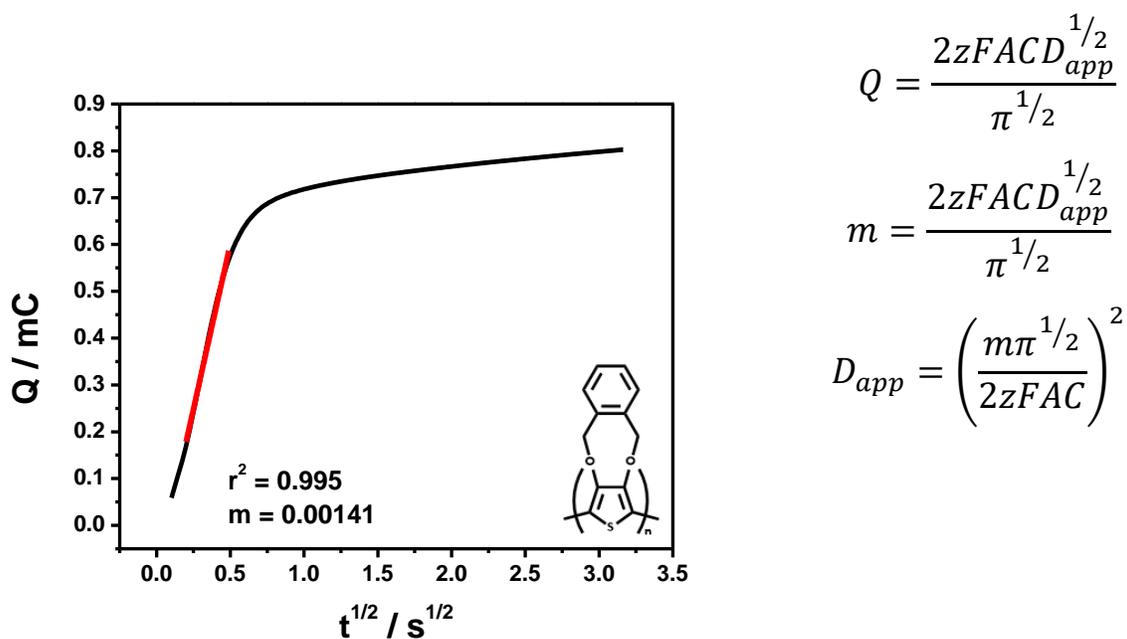


Fig. A. 1. 6. Gráfica de Q vs $t^{1/2}$ obtenidas con los datos de cronocoulombimetría de doble pulso para una película de PXDOT crecida a $[PXDOT] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, $v = 25 \text{ mV/s}$, en ACN, 8 ciclos, $E_\lambda = 1.35 \text{ V}$. Donde Q es la carga necesaria para oxidar o reducir hasta el polímero conductor, z es el valor de la carga transferida que electroneutraliza el contra ion incorporado durante la oxidación o la reducción ($z = 1$), A es el área geométrica del electrodo (cm^2), C es la concentración del contra ion (mol cm^{-3}), D_{app} es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

Anexo 1.7. Variación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido

EtOH/H₂O (1:1)

ACN

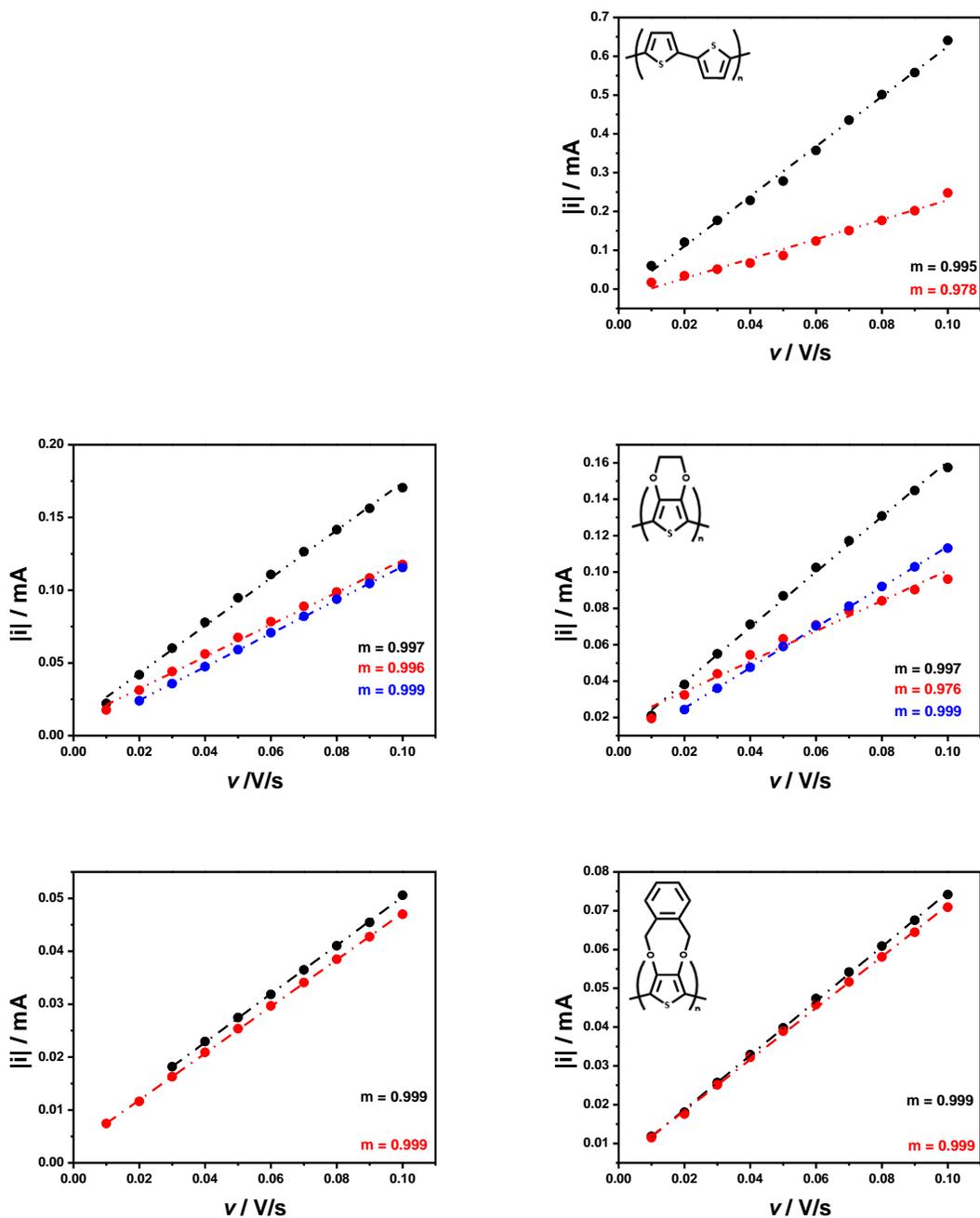


Fig. A. 1. 7. Variación del valor absoluto de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido para películas de PBTh, PEDOT y PXDOT obtenidas con las condiciones indicadas en la figura 11, en ACN

(columna derecha) y en EtOH/H₂O (1:1) buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) (columna izquierda), i_{pa} (●), $i_{pc(I)}$ (●) e $i_{pc(II)}$ (●)

Anexo 2.1. Síntesis electroquímica de PBTh, PEDOT y PXDOT en medio orgánico sobre electrodos de carbono|Au

La figura A.2.1.1 muestra el acomodo de los electrodos donde el contra electrodo se encuentra alrededor del electrodo de trabajo con la finalidad de tener un crecimiento homogéneo sobre el electrodo. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmosfera de N_2 . El deposito se realizó por voltamperometría cíclica realizando 20 ciclos con una $\nu = 25 \text{ mV/s}$, $[\text{Monómero}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ y utilizando como potencial de electropolimerización el E_{pol} , 1.3 V y 1.36 V y 1.38 V vs Ag/AgCl para BTh, PEDOT y PXDOT respectivamente.

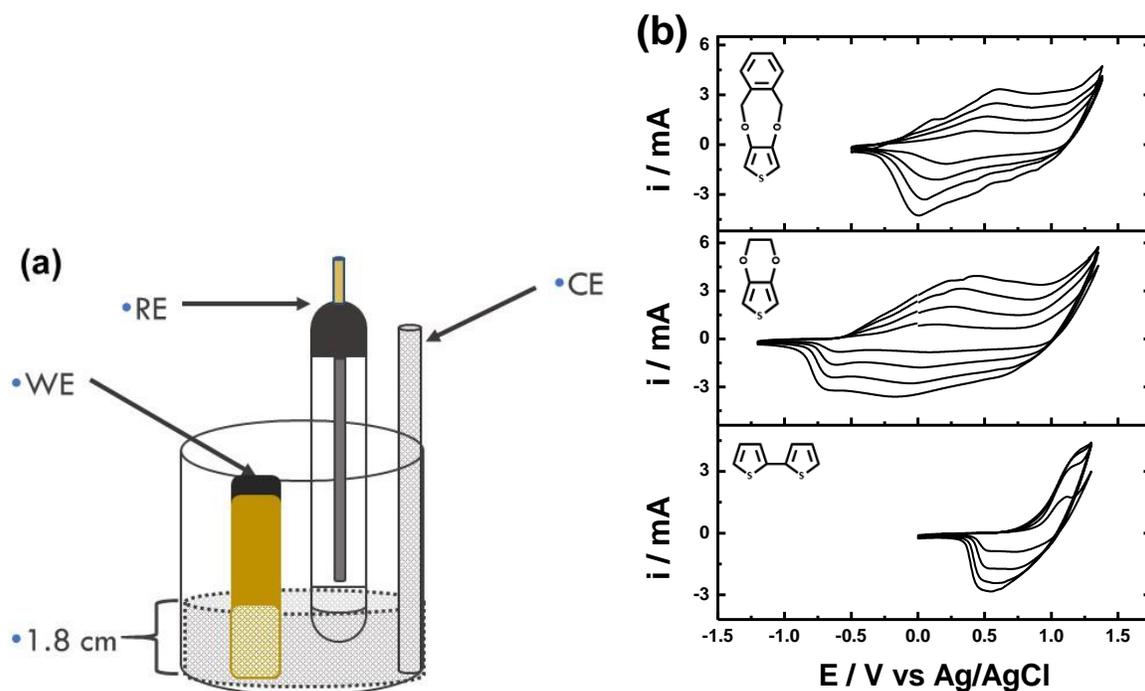


Fig. A.2.1.1 (a) Celda de electropolimerización al utilizar una lámina de carbono recubierta por una capa de Au como electrodo de trabajo. (b) Electropolimerización potenciodinámica de BTh, EDOT y XDOT sobre electrodos de carbono recubiertos con Au en una disolución de LiClO_4 0.1 mol L^{-1} en ACN, $\nu = 25 \text{ mV/s}$, $[\text{Monómero}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$.

Anexo 2.2. Voltamperogramas de pulso directo e inverso de Cu^{2+} para diferentes porcentajes de EtOH/ H_2O (1:1).

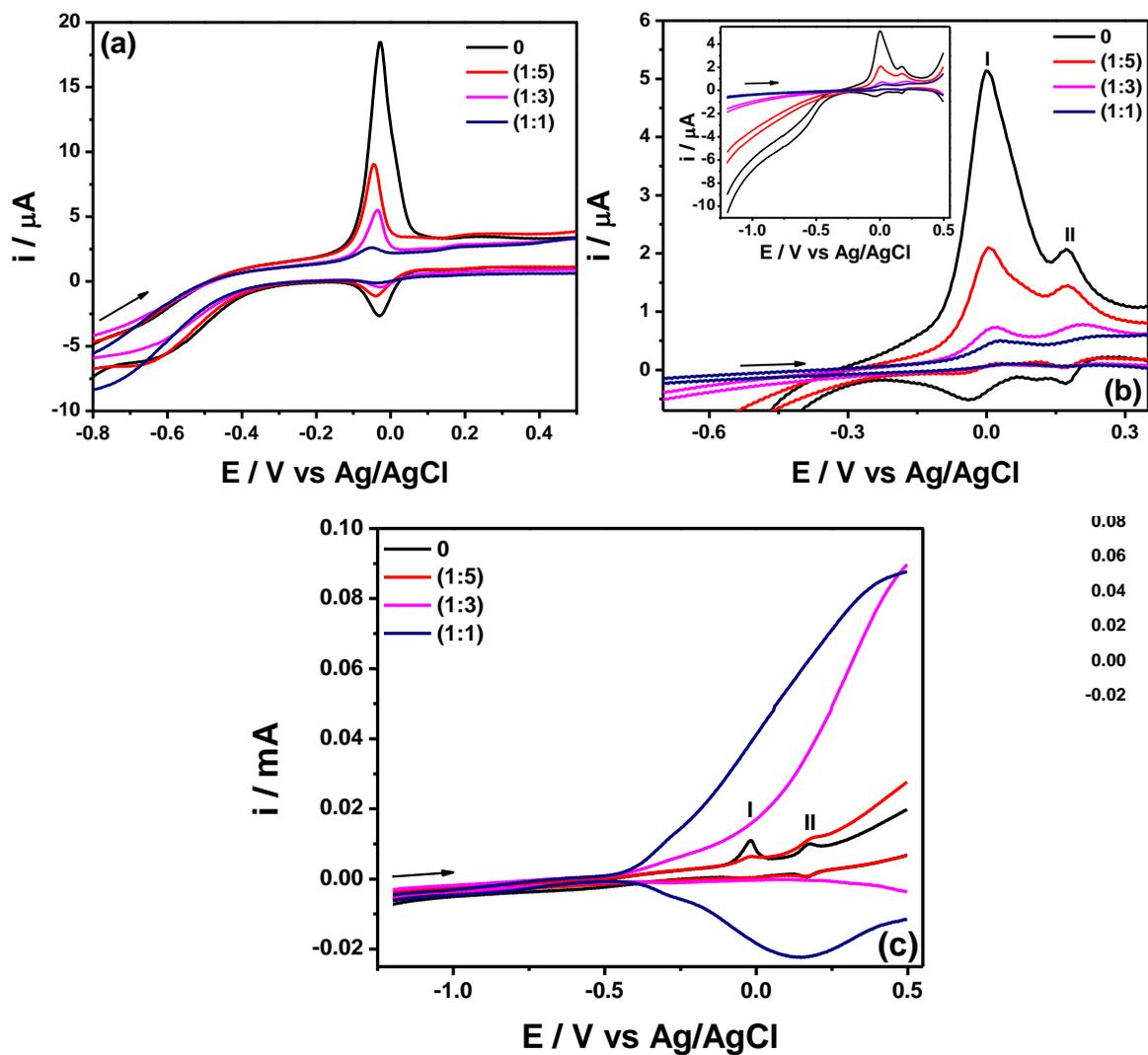


Fig. A.2.2.1. Voltamperogramas de pulso directo e inverso de 0.5 ppm de Cu^{2+} en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa (0.05 mol L^{-1} /0.008 mol L^{-1}) para diferentes porcentajes de EtOH/ H_2O (1:1) al utilizar un electrodo de (a) GC, (b) GC|PBTh y (c) GC|PXDOT. $E_{dep} = -1.0$ V, $t_{dep} = 60$ seg, $f = 15$ Hz, $\Delta E_S = 4$ mV, $E_{SW} = 30$ mV.

Anexo 2.3. Fundamentos de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada

Los métodos de redisolución anódica son técnicas electroquímicas que se basan en dos procesos: primero, la preconcentración del analito en la superficie del electrodo por medio de un potencial de reducción o por medio de un proceso de adsorción, durante un tiempo determinado; y segundo se realiza una redisolución por medio de un barrido anódico o catódico de potencial en función del tiempo (Figura A.2.3.1) o utilizando diferentes diagramas de pulso de potencial en función del tiempo.

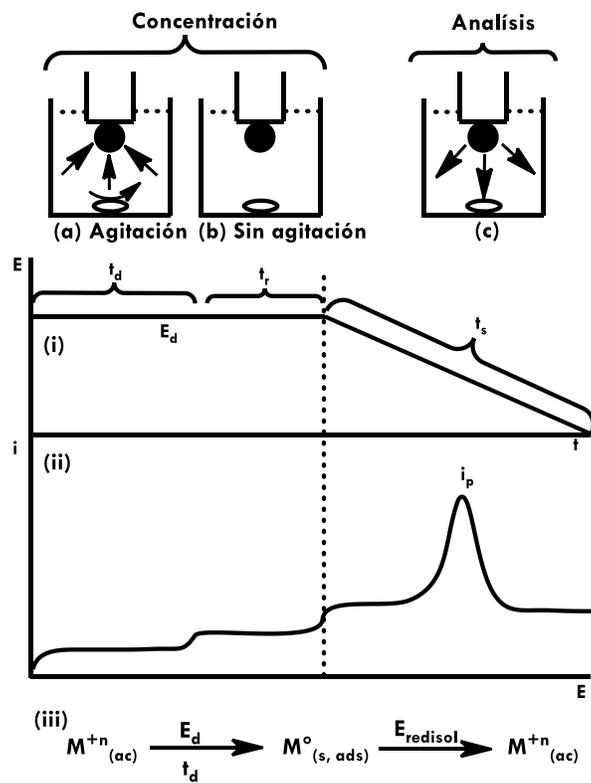


Figura A.2.3.1. Principio de la redisolución anódica. a) Pre-concentración a un potencial E_d , y un tiempo de depósito t_d , b) Periodo de espera, sin agitación, durante un tiempo de reposo t_r , c) Barrido anódico. i) Diagrama de perturbación, ii) respuesta característica, iii) mecanismo de reacción.

Esta técnica tiene un límite de detección de 10^{-9} a 10^{-10} M con el electrodo colgante de mercurio (HDME) y tiene como principales ventajas, el fácil tratamiento de la muestra y su relativo bajo costo [61]. Comúnmente el pico de corriente es proporcional al tiempo de depósito y a la concentración del ión metálico en la disolución. (Ecuación A1)

$$i_p = K C t_{dep} \quad \text{Ec. A1}$$

La corriente detectada en el barrido anódico (i_p) corresponde al proceso de disolución del metal, y es la corriente de pico analítico; C es la concentración del metal, t_d es el tiempo de depósito y K es una constante que involucra el área del electrodo, la velocidad de barrido, el número de electrones, el coeficiente de difusión y la velocidad de agitación. Los límites de detección de esta técnica dependerán fuertemente del tipo de electrodo, el tiempo de depósito, y del diagrama de perturbación aplicado durante el barrido de redisolución. Entre los diferentes tipos de electrodos utilizados para esta técnica se encuentran el electrodo goteante de mercurio, los electrodos de Bi [62] y los electrodos modificados químicamente [1]. Entre los diferentes diagramas de perturbación para realizar la redisolución se encuentran la voltametría de barrido lineal (LSV) y la polarografía [63], la voltamperometría normal de pulso (NPV, por sus siglas en inglés), la voltamperometría diferencial de pulso (DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (SW) [64]. Las técnicas de pulso se basan en un diagrama de perturbación que involucra dos pulsos de potencial, ambos con tiempos de pulso constante, sobrepuestos en una rampa de pulsos de potencial creciente. En NPV la rampa de potencial se sobrepone en el pulso de potencial directo, el potencial base (E_{base}) o pulso potencial inverso es constante, el tiempo de pulso (t_p) varía entre 5 y 100 milisegundos y el intervalo entre pulsos (t') varía entre 2 y 4 segundos. En este experimento se grafica la corriente contra el potencial. En DPV, la rampa de potencial se sobrepone en ambos pulsos de potencial provocando un incremento constante del E_{base} , el tiempo de pulso (t_p) varía entre 5 y 50 milisegundos y el intervalo entre pulsos (t') varía entre 0.5 y 5 segundos, en este experimento se grafica la diferencia de corriente muestreada contra el potencial ($i_2 - i_1$).

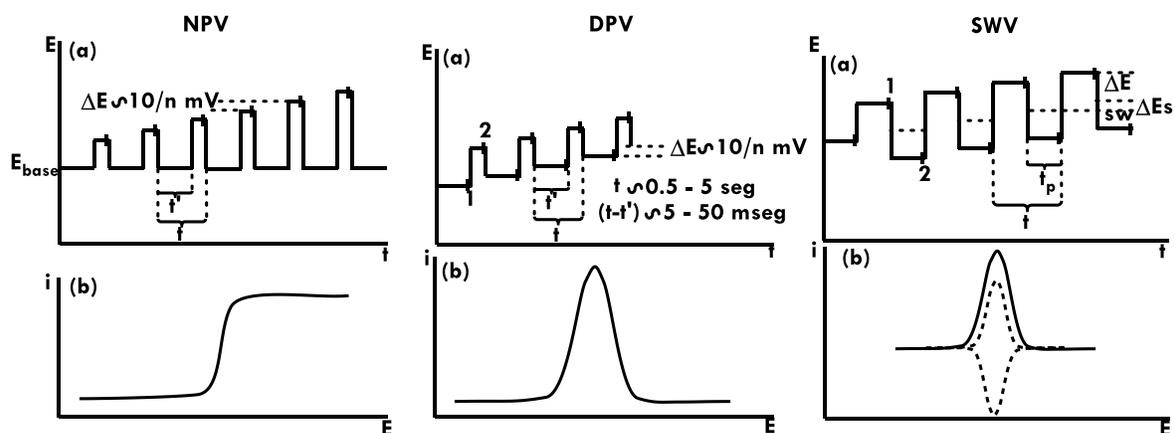


Figura A.2.3.2. (a) Diagramas de perturbación y (b) respuesta característica para NPV, DPV y SWV.

Para la SWV, la rampa de potencial se sobrepone en ambos pulsos de potencial, provocando un incremento constante del E_{base} , mientras que la amplitud de los pulsos se encuentra alrededor de ~ 50 mV, el tiempo de pulso (t_p) varía entre 1 y 500 milisegundos y el intervalo entre pulsos (t') varía entre

0.002 y 1 segundo. En este experimento se grafica la diferencia de corriente ($i_f - i_b$) vs el potencial (Figura A.2.3.2.) [62,66]. La SWV se caracteriza principalmente por cuatro parámetros; el periodo de onda cuadrada (τ), el tiempo de pulso (t_p), el potencial de barrido (ΔE_s) y la amplitud de pulso (E_{sw}). El tiempo de pulso se encuentra relacionado con la frecuencia de onda cuadrada $f = (1/2t_p)$ y debido a que se tiene un potencial de barrido constante, la velocidad de barrido efectiva es $v = \Delta E_s/2t_p = f \Delta E_s$.

La principal ventaja de estas técnicas es la eficiente eliminación de la contribución de la corriente capacitiva, que se logra debido a que, primero, el muestreo de la corriente es cercano al tiempo final del pulso (para DPV y SWV en ambos pulsos) en donde la corriente faradaica es mayor a la corriente capacitiva, y segundo, porque en DPV y SWV se realiza la diferencia de corrientes entre el pulso directo y el pulso inverso. En la tabla I se enmarcan las principales ventajas y desventajas de cada uno de los barridos de potencial más utilizados en la actualidad, para todas las técnicas, se tienen buenos límites de detección y cortos tiempos de análisis, para la DPV la facilidad de especiación y para la SWV la eliminación de los procesos de adsorción de materiales orgánicos sobre el electrodo.

Tabla A.2.3.1. Comparativo de los diferentes tipos de diagrama de perturbación más empleados para la detección de iones metálicos en solución.

NPV	DPV	SWV
Análisis cuantitativo	Análisis cualitativo y cuantitativo	Análisis cualitativo y cuantitativo
L.D. Aprox. 1×10^{-3} ppm	L.D. Aprox. 1×10^{-4} ppm	L.D. Aprox. 1×10^{-4} ppm
Ventajas		
Cortos tiempos de análisis	Cortos tiempos de análisis	Cortos tiempos de análisis
	La contribución de la corriente capacitiva se elimina eficientemente.	La contribución de la corriente capacitiva se elimina eficientemente.
	Identifica especies con " $E_{1/2}$ " similar.	Identifica especies con " $E_{1/2}$ " similar.
		Minimiza los problemas de adsorción.
Desventajas		
Contribución de la corriente capacitiva.	Complicaciones debidas especialmente a adsorciones y pasivación del electrodo.	Reacciones de cinética lenta.
No identifica especies con " $E_{1/2}$ " similar.		

Anexo 3.1. Síntesis electroquímica de PBTh, PEDOT y PXDOT en medio orgánico sobre electrodos de Au

Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato BAS 100B/W. La celda de electropolimerización contiene una disolución de LiClO_4 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) un alambre de Au ($d = 0.25 \text{ mm}$), como electrodo auxiliar (CE) una malla cilíndrica de Pt y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. La figura A.3.1 muestra el acomodo de los electrodos donde el contra electrodo se encuentra alrededor del alambre de Au con la finalidad de tener un crecimiento homogéneo sobre el electrodo de trabajo. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmosfera de N_2 .

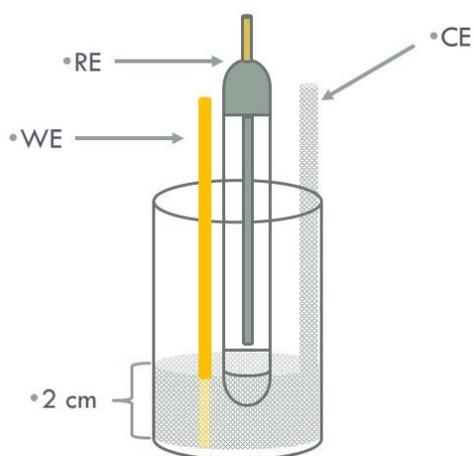


Figura A. 3.1. Celda de electropolimerización sobre electrodos de Au ($d = 0.25 \text{ mm}$).

Anexo 3.2. Influencia del potencial de electropolimerización en la síntesis electroquímica de PEDOT en medio orgánico sobre electrodos de Au recubiertos con partículas de silica

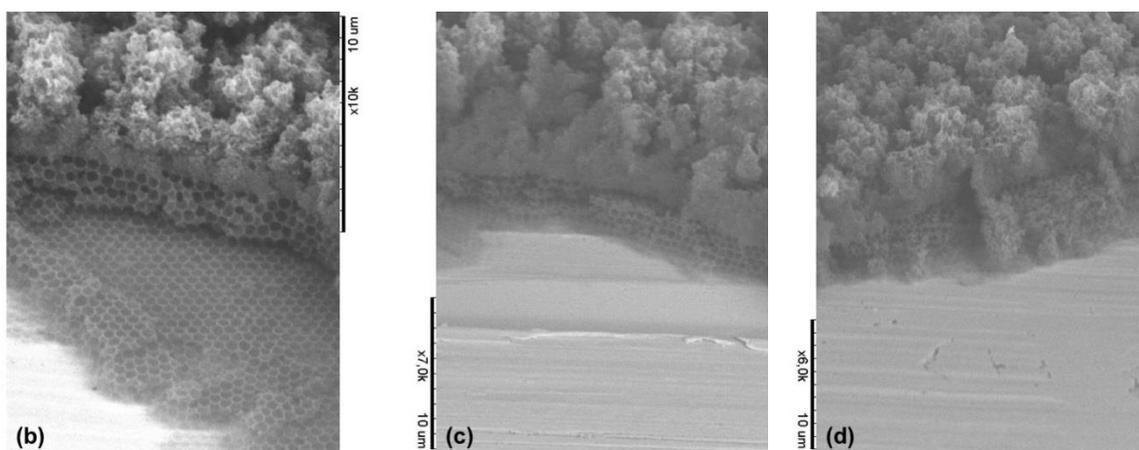
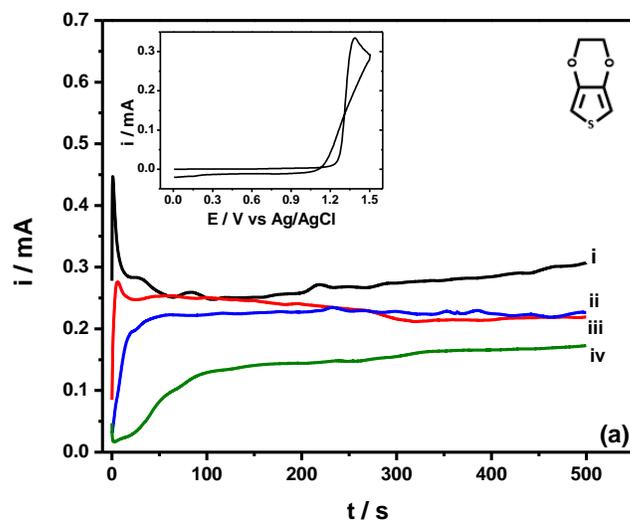


Figura A. 3.2. (a) Electropolimerización potenciales de EDOT 10 mmol L⁻¹ en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ en ACN a diferentes potenciales de pulso (i) 1.30 V, (ii) 1.25 V, (iii) 1.20 V y (iv) 1.15 V, al utilizar un electrodo de Au recubierto con 7 capas de partículas de silica ($d = 600$ nm) (inserto oxidación potenciódinámica de EDOT en las mismas condiciones). SEM de películas de PEDOT crecidas a diferentes potenciales (b) 1.15 V, (c) 1.20 V y (d) 1.25 V.

Anexo 3.3. Micrografías de PXDOT crecido a 2 mC

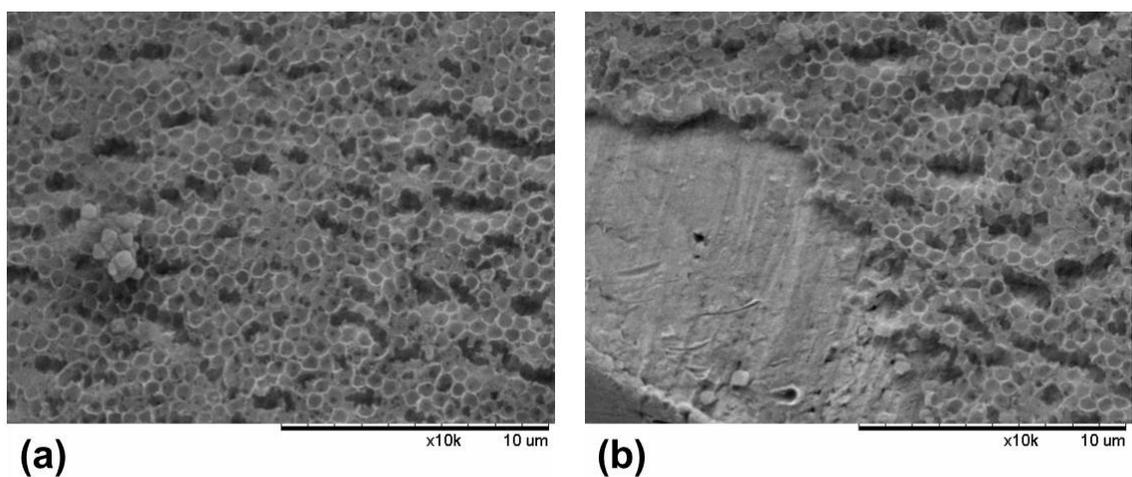


Figura A. 3. 3. Análisis por SEM de la superficie y de la sección transversal de una película de PXDOT crecida en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ACN, $[\text{Monómero}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, a $Q_{dep} = 2 \text{ mC}$.

Anexo 3.4. Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada de Cu^{2+} utilizando los electrodos de Au en H_2O .

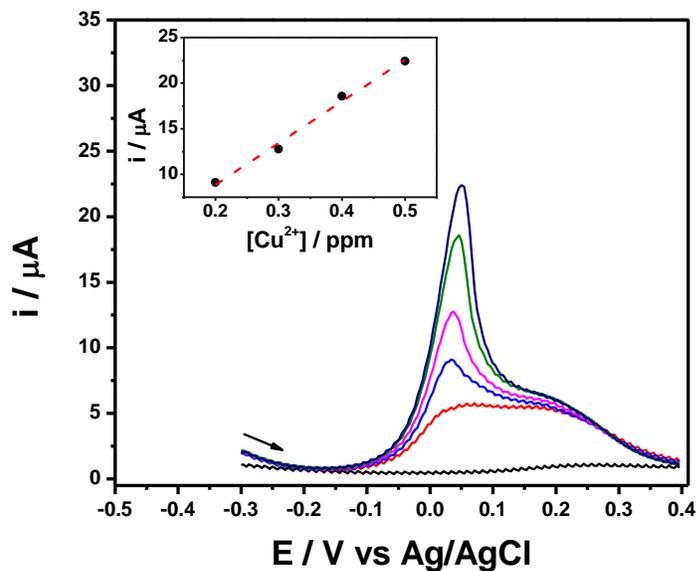


Figura A.3.4. SWASV variando la concentración de Cu^{2+} (de 0.1 ppm hasta 0.5 ppm) al utilizar un electrodo de Au en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) en H_2O ; $E_{dep} = -0.3 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$, $E_{SW} = 50 \text{ mV}$. Inserto curva de calibración.

Anexo 4

Durante el desarrollo de este trabajo se realizaron diferentes estudios con la finalidad evaluar diferentes alternativas para alcanzar los objetivos establecidos. Estos estudios se resumen en el anexo 4.

Anexo 4.1. Influencia de la concentración y la velocidad de barrido en el nivel de dopado de películas de PEDOT y PBTh.

Debido a que el valor del nivel de dopado influye en las propiedades de los polímeros conductores se evaluó la influencia de la concentración de monómero y la velocidad de barrido en el valor del nivel de dopado de bitiofeno y etilen-3,4-dioxitiofeno.

Anexo 4.2. Síntesis y caracterización electroquímica de PEDOT en medio acuoso y su posible aplicación en la cuantificación de Cu^{2+} en medio acuoso.

Con la finalidad de disminuir la ventana de carga/descarga de PEDOT se realizó la electropolimerización de EDOT en medio acuoso, se caracterizaron las propiedades electroquímicas de las películas obtenidas en dos disolventes, ACN y en la mezcla EtOH/H₂O. Con esta película se evaluó la respuesta electroquímica durante la redisolución de Cu^{2+} en medio acuoso.

Anexo 4. 3. Análisis electroquímico de Cu^{2+} en muestras comercial de mezcal.

Con el objetivo de tener un marco de referencia y comparar la respuesta electroquímica de nuestros electrodos modificados con polímeros conductores se realizó la cuantificación de Cu^{2+} en mezcales comerciales utilizando un electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en ingles).

Anexo 4.1. Influencia de la concentración y la velocidad de barrido en el nivel de dopado de películas de PEDOT y PBTh.

La conductividad en los polímeros conductores intrínsecos es debida al proceso de dopado. Se le llama dopado a la oxidación (tipo-*p*) o reducción (tipo-*n*) que se encuentra acompañado de la inserción de contraiones [1]. El concepto de dopado distingue a los polímeros conductores de otros polímeros electroactivos ya que es en este proceso donde el polímero deja de ser un aislante con una conductividad aproximada de 10^{-10} S/cm, para volverse conductor con una conductividad aproximada entre 1 a 100 S/cm. El nivel de dopado nos indica, en porcentaje el número de iones dopantes en la estructura polimérica y este valor es equivalente al número de cargas introducidas dentro de la película debidas al proceso de carga/descarga. El nivel de dopado se puede estimar a partir de la carga coulombica (por unidad de área) que se necesita para la electrosíntesis en el electrodo (Q_{pol}) y la carga de oxidación del polímero (Q_c) [2], o por medio de una técnica cuasi-estacionaria determinando las cargas, tanto anódica como catódica del polímero conductor [3,4,5] (Ecuación A.1).

$$\delta = \frac{2Q_c}{Q_{pol} - Q_c} \quad \text{Ecuación A.1}$$

Este valor se encuentra fuertemente involucrado en el proceso de carga/descarga del polímero lo que le modifica sus propiedades eléctricas, mecánicas u ópticas [6]. Por lo tanto, su determinación es parte importante durante la caracterización de los PC. Existen pocos trabajos en la literatura en los que se evalué la influencia de los parámetros experimentales de electropolimerización en el nivel de dopado. Tóth *et al.*, estudiaron la influencia del potencial de inversión (E_λ), el tipo de electrolito y la concentración de electrolito en el nivel de dopado durante la electropolimerización de EDOT en medio acuoso [7]. Se realizó el estudio de la influencia de la velocidad de barrido y la concentración de monómero en el nivel de dopado, obtenido durante la electropolimerización potenciodinámica de EDOT y BTh en ACN.

La electropolimerización potenciodinámica de EDOT en una disolución 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 en ACN a diferentes valores de concentración de monómero y velocidad de barrido se muestra en la figura A.4.1.1. Estas muestran el incremento de la corriente de pico en $\approx 0.14 \text{ V}$ y $\approx -0.59 \text{ V}$ vs Ag/AgCl característicos para el proceso de carga/descarga de PEDOT para todas las condiciones experimentales, excepto para $[\text{EDOT}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ y $v = 10 \text{ mV/s}$. Todas las electropolimerizaciones presentan un incremento de la corriente de carga/descarga de PEDOT y un incremento en la corriente de oxidación del monómero, en función del número de ciclos. Esto es un indicativo del depósito de polímeros conductores en la superficie del electrodo y que los polímeros formados favorecen la oxidación del monómero correspondiente [8]. A altas velocidades de barrido se obtienen picos

delgados y bien definidos lo que es un indicativo de una de estructura polimérica poco entrecruzada favoreciendo oligómeros de cadena larga [9], sin importar la concentración del monómero. A bajas concentraciones de monómero y bajas velocidades de barrido se obtienen picos anchos y poco definidos lo que es un indicativo de una pérdida de la cristalinidad de la estructura polimérica [9].

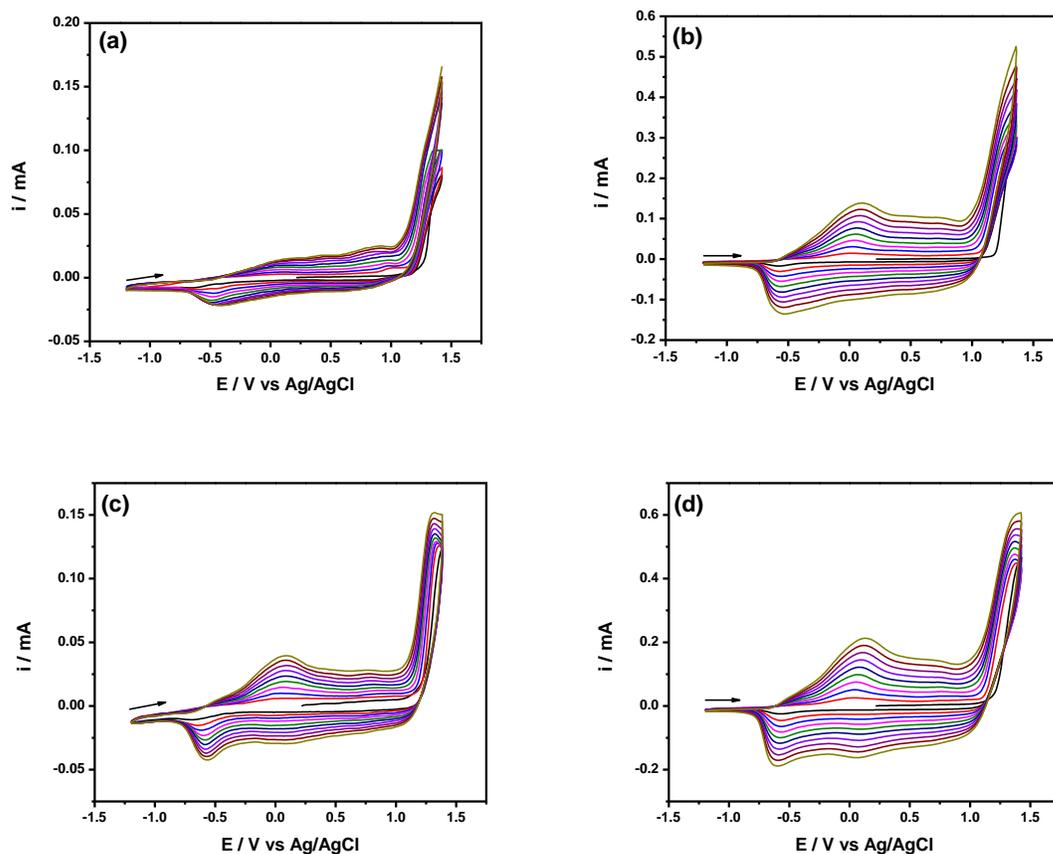


Figura A.4.1.1. Electropolimerización potenciodinámica de EDOT en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ en ACN a diferentes concentraciones de monómero y velocidades de barrido. (a) 2 mmol L^{-1} y 10 mV/s , (b) 10 mmol L^{-1} y 10 mV/s , (c) 2 mmol L^{-1} y 50 mV/s y (d) 10 mmol L^{-1} y 50 mV/s , $E_\lambda \approx 1.37 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

La electropolimerización potenciodinámica de PBTh en una disolución $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ en ACN a diferentes valores de concentración de monómero y velocidad de barrido se muestra en la figura A.4.1.1. Estas muestran el incremento de la corriente de pico en $\approx 1.06 \text{ V}$ y $\approx 0.70 \text{ V vs Ag/AgCl}$ característicos para el proceso de carga/descarga de PBTh, para todas las condiciones experimentales. Todas las electropolimerizaciones presentan un incremento de la corriente de carga/descarga de PBTh y un incremento en la corriente de oxidación del monómero, en función del número de ciclos. Todos los ciclos de electropolimerización presentan una respuesta de corriente similar hasta el 8vo ciclo.

Estos dos últimos ciclos de electropolimerización presentan una respuesta de corriente diferente, posiblemente debido a cambio en la estructura cristalina debido a la sobre oxidación de las películas de PBTh. En todas las condiciones de electropolimerización se obtienen picos anchos y poco definidos lo que es un indicativo de una pérdida de la cristalinidad o de orden de la estructura polimérica [9].

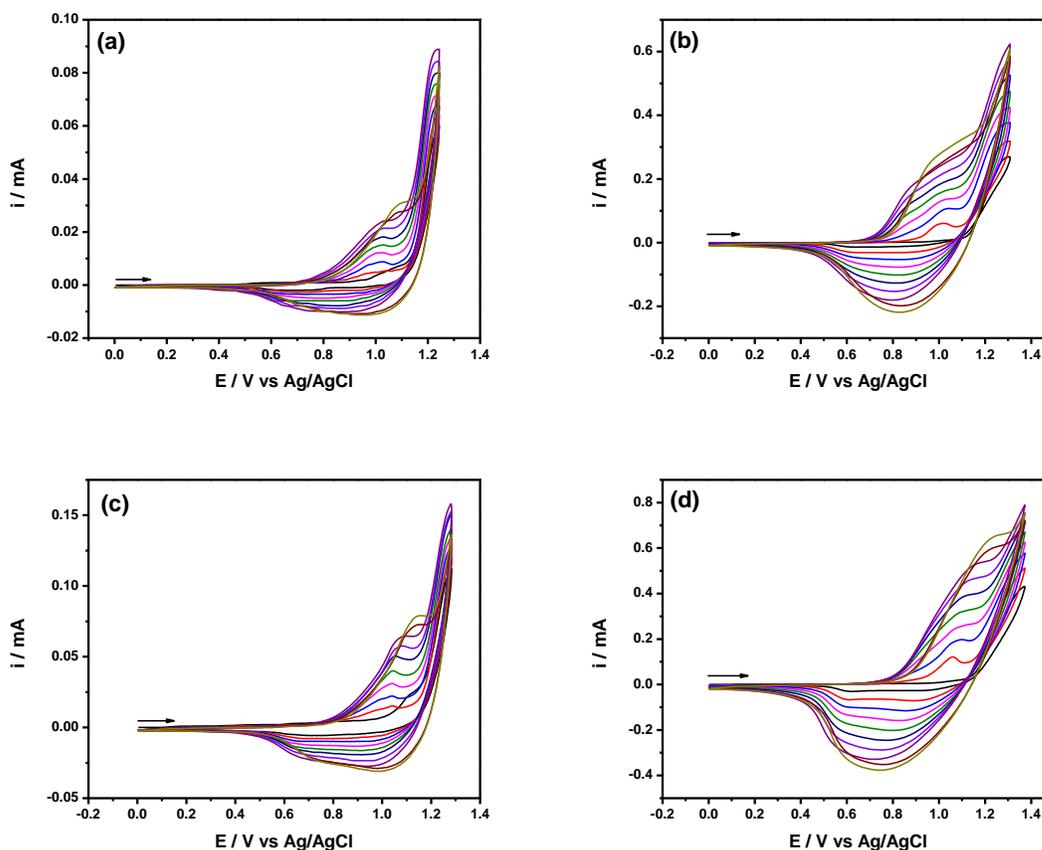


Figura A.4.1.2. Electropolimerización potenciodinámica de BTh en una disolución 0.1 M LiClO_4 en ACN a diferentes concentraciones de monómero y velocidades de barrido. (a) 2 mmol L^{-1} y 10 mV/s , (b) 10 mmol L^{-1} y 10 mV/s , (c) 2 mmol L^{-1} y 50 mV/s y (d) 10 mmol L^{-1} y 50 mV/s , $E_\lambda \approx 1.29 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Se calculó el nivel de dopado para todos los valores de concentración de monómero y velocidad de barrido controlando la carga catódica final por medio del número de ciclos (10 ciclos). Todos los valores del nivel de dopado se mantienen por debajo del 30% de dopado y son congruentes con los reportados en la literatura obtenidos por la ecuación 3 [4,5]. Para ambos polímeros el δ aumenta gradualmente hasta llegar a un máximo del 16% para PBTh y un 18% para PEDOT al incrementar la concentración y la velocidad de barrido. Para las películas de PEDOT a partir de este valor el nivel

de dopado comienza a disminuir. Los bajos valores de nivel de dopado obtenidos a bajas concentraciones y bajos valores de velocidad de barrido, se deben probablemente a la pérdida de cristalinidad de los polímeros conductores observada en el crecimiento potenciodinámico. Además, la baja reproducibilidad en estas condiciones experimentales es debida al entrecruzamiento de los oligómeros formados.

Por último, la velocidad de barrido presenta la mayor influencia en el nivel de dopado, esto puede ser debido a la formación de una de estructura polimérica poco entrecruzada favoreciendo oligómeros de cadena larga bien organizados.

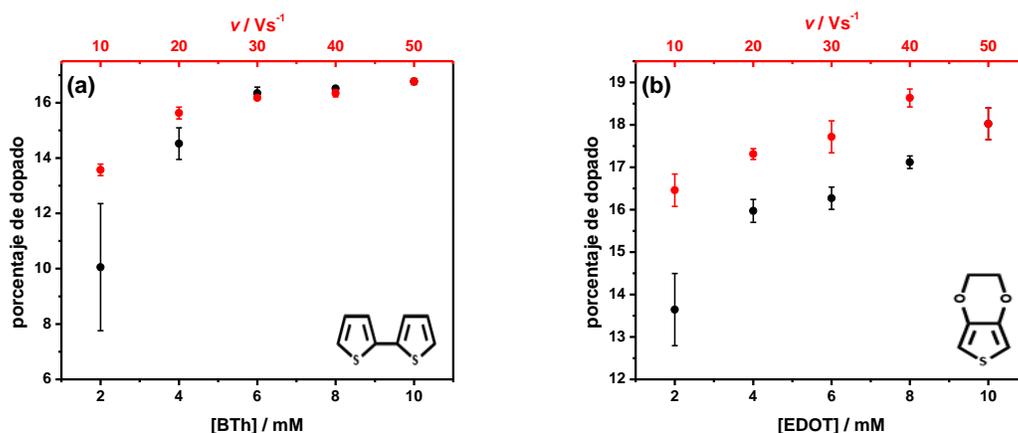


Figura A.4.1.3. Variación del porcentaje de dopado en función de la concentración de monómero y la velocidad de barrido para películas de (a) BTh y (b) EDOT, en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄ en ACN.

Metodología

Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato BAS 100B. La celda de electropolimerización contiene una disolución de LiClO₄ 0.1 mol L⁻¹ como electrolito soporte en ACN anhidro. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) un electrodo de carbón vítreo limpio ($A_{geométrica} = 0.0706 \text{ cm}^2$), como electrodo auxiliar (CE) un alambre de platino y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de N₂. La electropolimerización se llevó a cabo por voltamperometría cíclica, debido a que esta técnica nos permite monitorear el proceso de carga/descarga del polímero durante la electropolimerización [6]. Se estudió el efecto que tiene la velocidad de barrido y la concentración de monómero a un potencial de inversión constante (1.37 V y 1.29 V vs Ag/AgCl, para EDOT y BTh respectivamente) en el nivel de dopado. El grosor de las películas se controló por medio

del número de ciclos tratando de obtener la misma cantidad de carga (10 ciclos). Se calculó el nivel de dopado utilizando la misma metodología seguida en el capítulo I [1].

Anexo 4.2. Síntesis y caracterización electroquímica de PEDOT en medio acuoso y su posible aplicación en la cuantificación de Cu^{2+} en medio acuoso.

Una de las principales desventajas de los tiofenos es su baja solubilidad en agua por lo que su electropolimerización se realiza comúnmente en disolventes orgánicos como el acetonitrilo (ACN) o en carbonato de propileno (PC) [10]. Para mejorar la solubilidad acuosa de estos monómeros la electropolimerización se puede llevar a cabo en presencia de tensoactivos, como Triton 100X o en dodecilsulfato sódico (SDS), disminuyendo el potencial de oxidación y mejorando la disolución, obteniendo películas compactas y estables [11]. El uso del medio acuoso es la mejora en propiedades como la estabilidad química, electroquímica y térmica. Estudios realizados por Manisankar et. al, muestran el posible uso de KCl como electrolito lo que ayuda a la disolución del etilen-3,4-dioxitiofeno (EDOT) en medio acuoso, esto debido a la formación de micelas, lo que facilita la electropolimerización [12]. Además, las películas obtenidas por este método muestran una disminución en el potencial de inicio del proceso de carga/descarga.

Con la finalidad de seleccionar el potencial de electropolimerización se realizó la oxidación potenciodinámica de EDOT en medio acuoso, donde se observa que el potencial de pico de oxidación se encuentra en 1.19 V vs Ag/AgCl (Inserto Fig. A.4.2.1a). Esto representa una diferencia de 80 mV en comparación con la oxidación de EDOT en ACN. A partir de este experimento se seleccionaron los siguientes potenciales de electropolimerización $E_{p/2} = 1.11$ V, $E_p = 1.19$ V y $E_{sox} = 1.26$ V vs Ag/AgCl. Durante la electropolimerización a diferentes valores de potencial de oxidación, se observa un incremento de la corriente anódica y catódica a potenciales menores que el potencial de oxidación de EDOT, debido a al depósito de oligómeros en la superficie del electrodo de carbón vítreo. Durante la electropolimerización se observa una disminución de la corriente de oxidación del monómero lo que nos indica que el proceso está fuertemente limitado por el transporte de masa. Los valores de nivel de dopado obtenidos durante el cambio del E_λ se encuentran dentro del mismo intervalo de 11.38 ± 0.21 . Se seleccionó el $E_p = 1.19$ V vs Ag/AgCl ($\% \ddot{o} = 11.53 \pm 0.05$) debido a que es mayor valor de nivel de dopado, con el cual se obtiene una respuesta de corriente mejor definida lo que se puede asociar a oligómeros menos entrecruzados [13] (Fig. A.4.2.1a).

La influencia de la velocidad de barrido y la concentración del monómero en el nivel de dopado a un potencial de electropolimerización constante se muestra en la figura A.4.2.1b. En este medio el nivel de dopado aumenta gradualmente hasta llegar a un máximo aproximado del 11.5%. Se observa que la velocidad de barrido presenta la mayor influencia en el nivel de dopado, esto puede ser debido a la

formación de una de estructura polimérica poco entrecruzada favoreciendo oligómeros de cadena larga bien organizados. A partir de estos resultados se seleccionaron las siguientes condiciones experimentales para el crecimiento de películas de PEDOT con el mayor nivel de dopado; 50 mV/s, 10 mmol L⁻¹ y E_p .

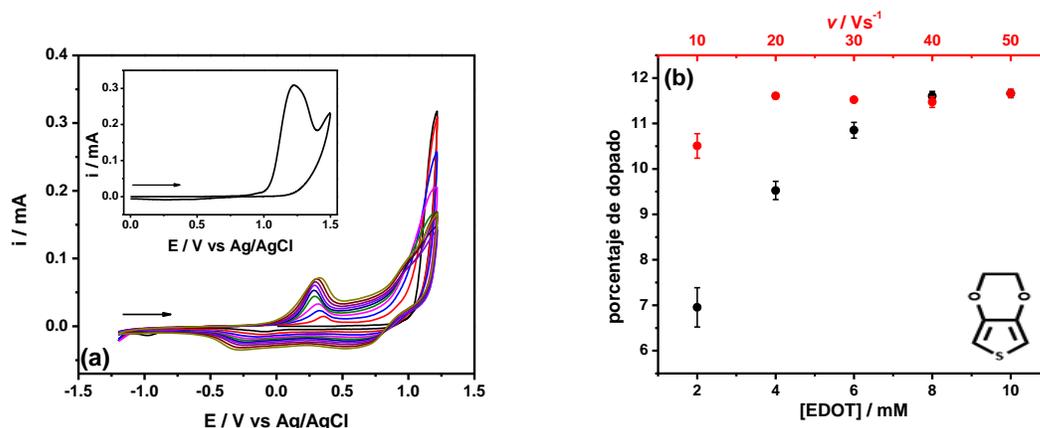


Figura A.4.2.1. Electropolimerización potenciodinámica de EDOT 10 mmol L⁻¹ en una disolución 0.1 mol L⁻¹ KCl en H₂O, $v = 50$ mV/s (inserto; oxidación potenciodinámica de EDOT). (b) Variación del porcentaje de dopado en función de la concentración de monómero y la velocidad de barrido para películas de EDOT en una disolución 0.1 mol L⁻¹ KCl en H₂O.

Se evaluó la estabilidad de la película de PEDOT en ACN y en la mezcla EtOH/H₂O por cronocoulombimetría de doble pulso y voltamperometría cíclica. Los gráficos de carga en función del número de ciclos permiten proponer que las películas de PEDOT son estables en la mezcla EtOH/H₂O (% $Q_a=81.123 \pm 0.421$, % $Q_c=81.856 \pm 0.885$), mientras que en ACN pierde por completo la electroactividad (% $Q_a=10.291 \pm 0.884$, % $Q_c=8.642 \pm 2.775$). Los altos valores de $Q_c/Q_a = 0.98$ nos indica que, en EtOH/H₂O se tiene una eficiente transferencia de carga (Inserto figura A.4.2.2). Al comparar los voltamperogramas cíclicos obtenidos antes y después de los 100 ciclos de carga/descarga, se observa un cambio de potencial de pico de aproximadamente 110 mV en sentido catódico y la disminución de la corriente de descarga, lo que indica la descomposición de los oligómeros de cadena larga. Mientras que en ACN los voltamperogramas antes y después del proceso de carga/descarga muestran una total desaparición de las señales electroquímicas. Como se estudió en el capítulo I la disolución de oligómeros y el fenómeno de “charge trapping” [14] afectan la corriente obtenida debido a que se tiene una menor cantidad de material electroactivo para realizar el proceso faradaico de carga/descarga. Para las películas de PEDOT crecidas en medio acuoso la

completa pérdida de electroactividad puede ser debida además a una reorganización de los oligómeros durante el cambio de medio acuoso a orgánico.

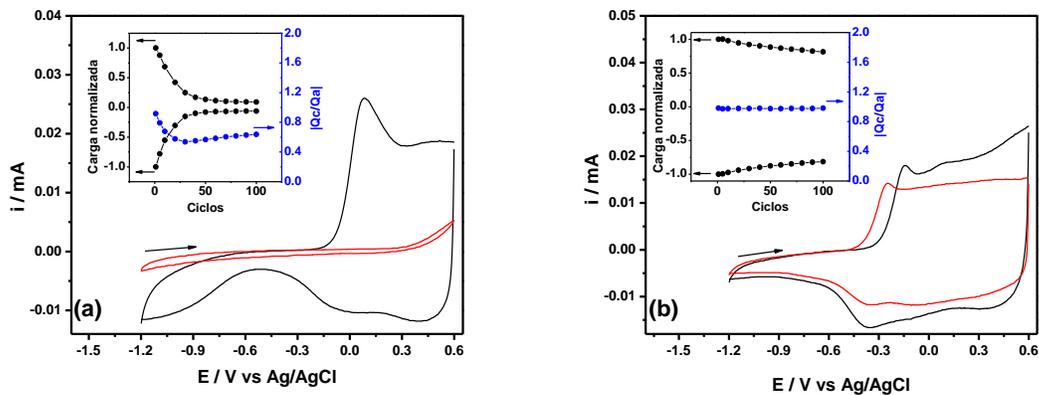


Figura A.4.2.2. Oxidación potenciodinámica de películas de PEDOT obtenidas con las condiciones indicadas en la figura A.4.2.1., antes (línea negra) y después (línea roja) de 100 ciclos de carga/descarga en disoluciones de LiClO_4 0.1 mol L^{-1} , $v = 25 \text{ mV/s}$ en (a) ACN y (b) EtOH/ H_2O buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$).

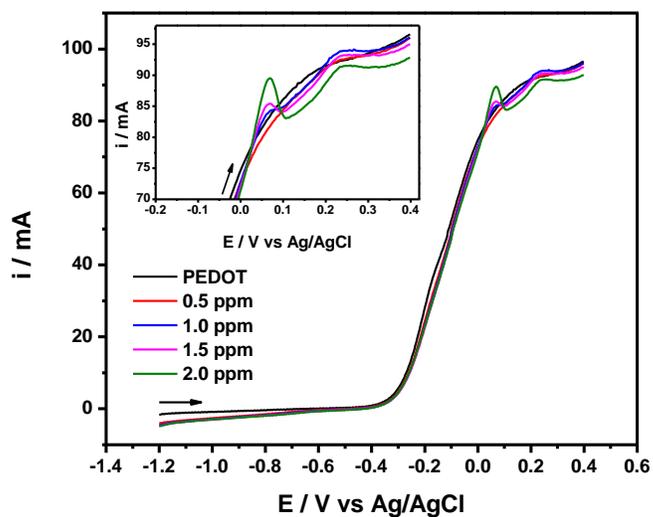


Figura A.4.2.3. Voltamperogramas de pulso directo obtenidos de diferentes concentraciones de Cu^{2+} (desde 0.5 ppm hasta 2 ppm) en una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) en H_2O , al utilizar un electrodo de GC|PEDOT, $E_{dep} = -1.0 \text{ V}$, $t_{dep} = 180 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$, $E_{sw} = 30 \text{ mV}$. Inserto acercamiento de los picos de redisolución.

El barrido de pulso directo de diferentes concentraciones de Cu^{2+} en una disolución 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa en H_2O utilizando un electrodo modificado de $\text{GC}|\text{PEDOT}$ muestra dos picos de redisolución que se pueden asociar a los pares redox $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ ($E_{\text{pico(I)}} = 0.07 \text{ V vs Ag/AgCl}$) y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ($E_{\text{pico(II)}} = 0.26 \text{ V vs Ag/AgCl}$) (Fig A.4.2.3). Esto picos se observan a partir de una concentración de 1.5 ppm de Cu^{2+} . En todos los experimentos la corriente de carga/descarga del PEDOT se traslapa con la respuesta de redisolución de Cu^{2+} este fenómeno es similar al observado con películas de PEDOT crecidas en ACN.

Metodología

Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato BAS 100B/W. La celda de electropolimerización contiene una disolución de KCl 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte en H_2O . Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) un electrodo de carbón vítreo limpio ($A_{\text{geométrica}} = 0.0706 \text{ cm}^2$), como electrodo auxiliar (CE) un alambre de platino y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl . Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmosfera de N_2 . La electropolimerización se llevó a cabo por voltamperometría cíclica, debido a que esta técnica nos permite monitorear el proceso de carga/descarga del polímero durante la electropolimerización [6]. Se estudió el efecto que tiene el potencial de inversión ($E_{\lambda} = E_{p/2}$, E_p y E_{sox}), la velocidad de barrido y la concentración de monómero en el nivel de dopado. El grosor de las películas se controló por medio del número de ciclos tratando de obtener la misma cantidad de carga (10 ciclos). Se calculó el nivel de dopado utilizando la misma metodología seguida en el capítulo I [1]. Se realizó la caracterización de las películas de PEDOT polímero conductor seleccionadas con el mayor nivel de dopado, en dos diferentes disolventes, en ACN anhidro y en una mezcla $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$), en ambos casos se utilizó una disolución de LiClO_4 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. La caracterización electroquímica de las películas de PEDOT se realizó utilizando la misma metodología utilizada en el capítulo I. Para los experimentos de cronocoulombimetría se utilizaron los siguientes valores de potencial de pulso: $E_{Qa} = 0.6 \text{ V}$ y $E_{Qc} = -1.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Se realizó la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) en H_2O con diferentes concentraciones de Cu^{2+} con los siguientes parámetros: $E_{\text{dep}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ seg}$, $f = 15 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$, $E_{\text{SW}} = 30 \text{ mV}$. Después de cada experimento se realizó un tratamiento potenciostático con la finalidad de eliminar el exceso de cobre presente en los electrodos, ($E_p = 0.4 \text{ V}$, $t_p = 120 \text{ segundos}$).

Anexo 4. 3. Análisis electroquímico de Cu²⁺ directamente en muestras comerciales de mezcal utilizando un electrodo de carbón vítreo.

La presencia de iones metálicos en bebidas alcohólicas es un fenómeno común causado principalmente por el uso de equipo metálico durante el proceso de destilación o fermentación [15,16]. Por ejemplo, la presencia de cobre en tequila y mezcal (bebidas alcohólicas representativas mexicanas) se debe principalmente al uso de alambiques de cobre durante el proceso de destilación [18]. Algunos productores consideran la destilación debe llevarse a cabo en equipos de acero inoxidable con un alambre enroscado de cobre o en alambiques de cobre, debido a que la presencia de este metal es necesaria para garantizar diferentes propiedades organolépticas [18,19]. Estudios previos muestran que la concentración de cobre en tequila se puede encontrar en un intervalo entre 0.011 y 11.6 ppm [20], incluso cuando la legislación mexicana limita la concentración de cobre a 2 ppm [21]. Debido a que altas concentraciones de cobre pueden causar severos daños en la salud humana, los cuales involucran daños en el hígado y cerebro, es necesaria una efectiva cuantificación [22]. En la industria la cuantificación de iones metálicos se realiza en la industria se realiza por medio de técnicas espectroscópicas como la espectroscopia de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) o espectroscopia de emisión acoplada a plasma (ICP por sus siglas en inglés) los cuales presentan un alto costo de operación y mantenimiento, así como el pretratamiento de la muestra antes de la inyección [23]. Las técnicas electroquímicas presentan una alternativa viable debido a su un bajo costo y fácil manipulación [24,25], Estas técnicas se han utilizado en la cuantificación de metales en cerveza, vino, blanco y ojo, ron y whisky por mencionar algunos [26,27,28,29,30,31]. Se ha realizado la cuantificación de Cu, Pb, Cd y Zn en tequila, raicilla, sotol y mezcal utilizando polarografía diferencial de pulso, voltametría de redisolución anódica y voltametría adsorptiva diferencial de pulso en electrodos de mercurio [32,33,34]. Existen en la literatura pocos trabajos que involucren la cuantificación electroquímica directa (sin tratamiento de la muestra) de muestras comerciales de mezcal. Por ello en este estudio se realizó el estudio voltamperométrico de cobre en muestras comerciales de mezcal y se evaluó la respuesta del electrodo de carbón vítreo en una matriz hidro-alcohólica.

La reducción potenciodinámica de una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄, AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) en EtOH/H₂O, como una matriz simulada con y sin 3.4 ppm de Cu²⁺ se muestra en la figura A.4.3.1. En la presencia de Cu²⁺ el voltamperograma muestra dos ondas de corriente en el barrido catódico, primero la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ ($E_{p1/2} \approx -0.121$ V vs Ag/AgCl) y la reducción de O₂ a H₂O₂ ($E_p \approx -0.68$ V vs Ag/AgCl). En el sentido anódico se obtiene, un pico de redisolución asociado a la oxidación de Cu⁰ a Cu²⁺ ($E_p \approx 0$ V vs Ag/AgCl) con un ancho de media onda de 0.102

V ($W_{1/2}$). Una de las especies orgánicas que puede formar complejos con cobre en nuestra mezcla EtOH/H₂O es el ácido acético.

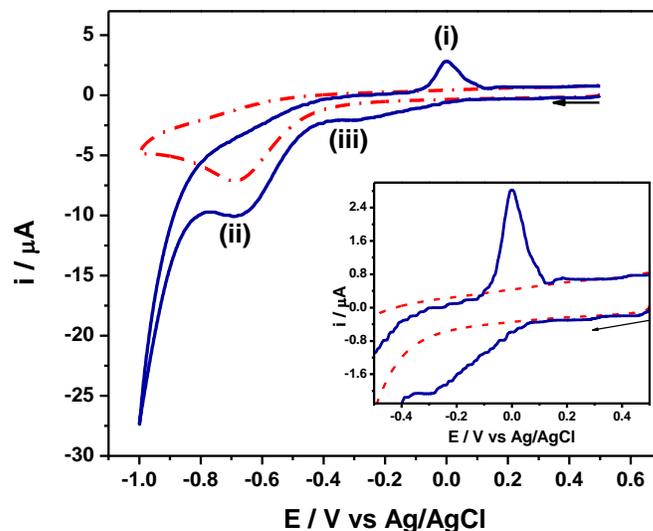


Figura A.4.3.1. Reducción potenciodinámica de 3.4 ppm de Cu²⁺ sobre un electrodo de carbón vítreo en una disolución 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄, AcOH/AcONa (0.05 mol L⁻¹/0.008 mol L⁻¹) en una mezcla EtOH/H₂O (1:1).

La reducción potenciodinámica de tres muestras de mezcal comercial en presencia de 53 mg de LiClO₄, como electrolito, se muestran en la figura A.4.3.2. Todos muestran la reducción de O₂ a H₂O₂ entre -0.65 y -0.60 V vs Ag/AgCl y el pico de redisolución anódica de Cu⁰ a Cu²⁺ entre 0.01 y 0.07 V vs Ag/AgCl. Se observaron cambios en el valor de E_p y en el $E_{p/2}$ en sentido anódico y cambios en el $W_{1/2}$. La presencia de moléculas orgánicas que pueden adsorberse en la superficie del electrodo de carbón vítreo puede afectar redisolución anódica, provocando la obtención de picos anchos y cambios en el potencial de pico. Estudios previos realizados por cromatografía muestran que los compuestos orgánicos más comunes presentes en mezcal incluyen alcoholes saturados, ésteres, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, furanos, terpenos, alquenos y alquinos [35]. Desgraciadamente hay muy poca información sobre las constantes de complejación de Cu (II) con estas moléculas y no es posible generar diagramas para predecir el comportamiento del ion metálico. No se observa ninguna otra señal de redisolución de algún otro metal utilizando voltamperometría cíclica incluso cuando se ha reportado la presencia de Zn y Cd en muestras de mezcal, esto puede ser debido a la baja sensibilidad de la voltametría cíclica [33].

Con la finalidad de realizar una eficiente eliminación de la corriente capacitiva y minimizar los problemas asociados a la adsorción de moléculas orgánicas sobre la superficie de los electrodos, se realizó el análisis de las muestras utilizando voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada [36,37,38]. La SWASV de la disolución de EtOH/H₂O que contiene 0.5 ppm de Cu²⁺ muestra la onda de oxidación característica de Cu en un intervalo de potencial entre -0.01 y 0.02 V vs Ag/AgCl. Los siguientes parámetros se utilizaron para el análisis de Cu en las muestras de mezcal: $E_{dep} = -1.1$ V, $t_{dep} = 180$ s, $\Delta E_S = 4$ mV, $E_{SW} = 30$ mV, $f = 15$ Hz. Con estos parámetros se obtiene una onda de oxidación definida con un $W_{1/2} = 80.9$ mV y una velocidad de barrido de 60 mV/s.

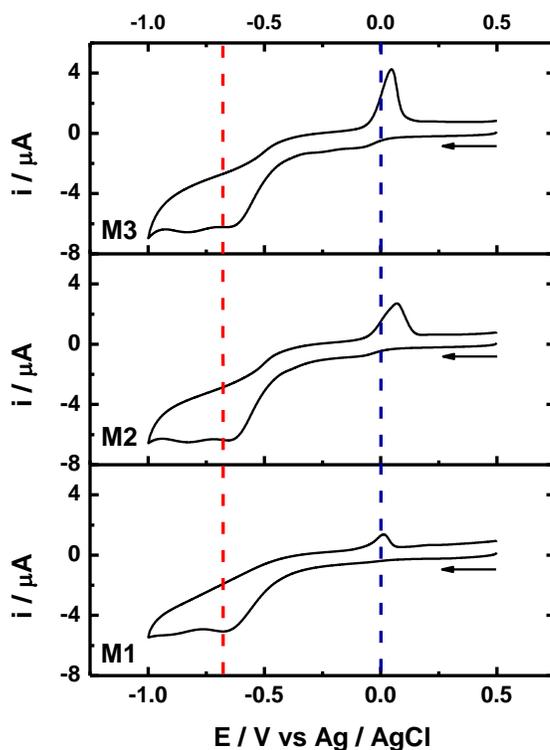


Figura A.4.3.2. Reducción potenciodinámica de tres muestras comerciales de mezcal in presencia de 53 mg de LiClO₄, $\nu = 25$ mV/s.

El análisis directo de las tres muestras de mezcal comercial muestra una onda de oxidación característica de cobre en un intervalo de potencial de -0.01 a 0.07 V vs Ag/AgCl. No se observa ninguna otra onda de redisolución, esto puede ser debido a la formación de compuestos intermetálicos [39], los cuales inhiben la detección de iones metálicos a bajas concentraciones. El barrido de pulso inverso muestra la oxidación de cobre, lo que causa la disminución de la diferencia de corriente y la saturación de la interfase del electrodo de trabajo.

Para mejorar la señal analítica y reducir la interferencia causada por compuestos orgánicos presentes en la matriz de mezcal se realizó el análisis en muestras diluidas a un 10%, (0.5 mL de mezcal se llevan a un volumen final de 5 mL con la mezcla EtH/H₂O de trabajo). Por lo tanto, la cuantificación de Cu²⁺ se llevó a cabo por medio del método de curva de calibración y el método de estándar interno utilizando Cd²⁺ con una concentración de 1 ppm como estándar interno. La curva de calibración se obtuvo variando la concentración de Cu²⁺ de 0.1 a 0.7 ppm en nuestra disolución EtOH/H₂O. La figura A.4.3.3.b muestra una tendencia lineal para la corriente de pico en función de la concentración de Cu²⁺. La ecuación de la regresión lineal y el coeficiente de correlación obtenidos son $i = 0.937 + 38.7 * C$ y $r^2 = 0.999$ respectivamente. Para el método de estándar interno se obtuvo la gráfica de i_{Cu}/i_{Cd} vs $[Cu]/[Cd]$ variando la concentración de Cu²⁺ de 0.05 a 0.035 ppm. La figura A.4.3.3.c muestra una tendencia lineal para la gráfica obtenida por el método de estándar interno. La ecuación de la regresión lineal y el coeficiente de correlación obtenidos son $i_{Cu}/i_{Cd} = -0.075 + 7.32 * [Cu]/[Cd]$ y $r^2 = 0.99$ respectivamente.

Una vez obtenidas las curvas de SWASV por ambos métodos se analizó el contenido de cobre en las muestras mezcal comercial diluidas con la mezcla EtOH/H₂O. Se obtuvo la onda de oxidación de cobre característica en un intervalo de potencial entre -6 y 4 mV (Fig. A.4.3.3). La concentración de cobre obtenida es comparable con el análisis de mezcal obtenido en trabajos previos utilizando el electrodo goteante de mercurio [32]. El contenido de Cu²⁺ obtenido por SWASV se comparó con el obtenido por AAS (Tabla A.4.3.1.). La diferencia entre los valores obtenidos por AAS y los obtenidos por SWASV es debido a la interacción entre los compuestos orgánicos presentes en la matriz del mezcal y el electrodo de GC, incluso cuando las tres muestras utilizadas tienen la misma clasificación (mezcal joven, 100% agave), vienen de la misma región de México (Oaxaca) y son producidas con el mismo tipo de agave (Angustifolia) la concentración de diferentes compuestos orgánicos en cada muestra afecta la respuesta de corriente [19], esto refleja una distinta manipulación por parte del productor. El uso de un estándar interno mejora la cuantificación de cobre y minimiza las interferencias debidas a la compleja matriz del mezcal. La desviación estándar obtenida por SWASV utilizando un electrodo de GC es similar o en algunos casos mejor a las obtenidas por AAS. Los valores obtenidos por SWASV son comparables a los obtenidos para otros destilados tales como vodka, cachaca, gin y tequila utilizando electrodos de pasta de carbono [34]. Por medio del método de adiciones estándar se determinó la concentración de 5 muestras comerciales de mezcal (Tabla A.4.3.2.). Estos resultados muestran que el método de adiciones estándar presenta dificultades de cuantificación de Cu²⁺ a bajas y altas concentraciones.

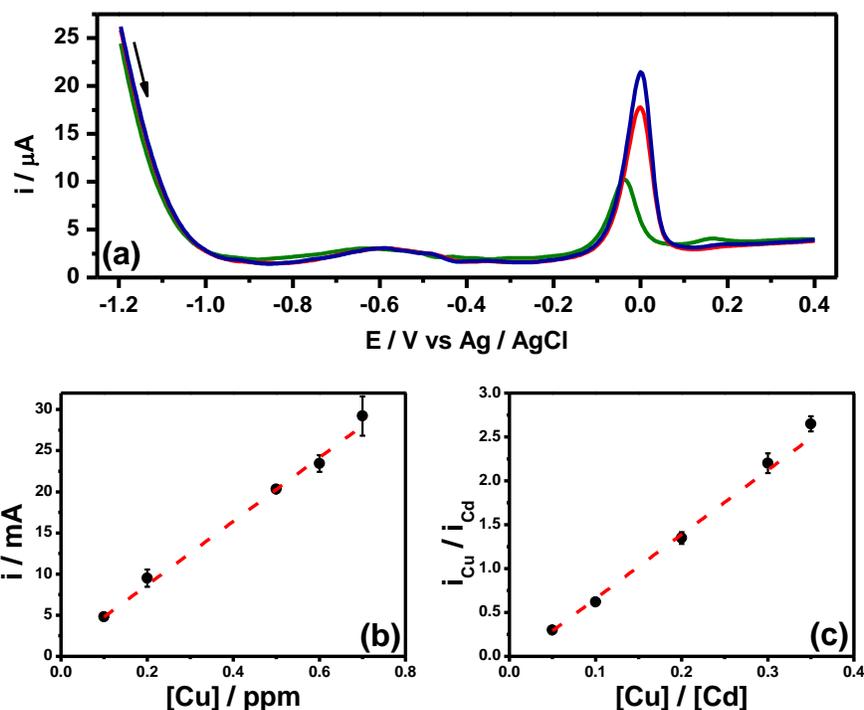


Figura A.4.3.3. (a) SWASV de tres muestras de mezcal comercial diluidas a un 10 % utilizando una disolución 0.1 mol L^{-1} de LiClO_4 , AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$), en una mezcla $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1). (b) variación de la corriente de pico en función de la concentración de cobre de 0.1 ppm hasta 0.7 ppm, (c) Gráfica de $i_{\text{Cu}}/i_{\text{Cd}}$ vs $[\text{Cu}]/[\text{Cd}]$ al utilizar concentraciones de cobre de 0.05 ppm hasta 0.35 ppm y una concentración de cadmio constante 1 ppm. Para todos los experimentos se utilizaron los siguientes parámetros $E_{\text{dep}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $E_{\text{SW}} = 30 \text{ mV}$, $\Delta E_S = 4 \text{ mV}$ y $f = 15 \text{ Hz}$.

Tabla A.4.3.1. Contenido de Cu determinado para tres muestras mezcal comercial utilizando SWASV por el método de adiciones estándar y el método de estándar interno y por AAS

<i>Muestra</i>	<i>AAS/ppm</i>	<i>SWASV^a/ppm</i>	<i>SWASV^b/ppm</i>
M1	1.51 ± 0.1	2.44 ± 0.06	1.26 ± 0.03
M2	4.77 ± 0.11	4.42 ± 0.29	4.23 ± 0.18
M3	6.78 ± 0.13	5.39 ± 0.08	6.72 ± 0.22

[a] Método de adiciones estándar. [b] Método de estándar interno

Tabla A.4.3.2. Contenido de Cu^{2+} determinado para siete muestras de mezcal comercial utilizando SWASV por el método de adiciones estándar y AAS. Se muestra el promedio de tres muestras independientes.

<i>Muestra</i>	<i>AAS/ppm</i>	<i>SWASV/ppm</i>	<i>Muestra</i>	<i>AAS/ppm</i>	<i>SWASV/ppm</i>
M1	1.51 ± 0.10	2.44 ± 0.06	M5	3.71 ± 0.16	3.31 ± 0.27
M2	4.77 ± 0.11	4.42 ± 0.29	M6	7.00 ± 0.11	5.60 ± 0.31
M3	6.78 ± 0.13	5.39 ± 0.08	M7	4.78 ± 0.10	4.11 ± 0.04
M4	4.84 ± 0.14	4.34 ± 0.24			

Sin importar la complicada matriz presente en las muestras de mezcal, el análisis electroquímico por SWASV es una herramienta viable y accesible económicamente para la determinación de Cu^{2+} en muestras comerciales de mezcal, evitando el uso de electrodos de metales tóxicos o nobles.

Metodología

Todos los experimentos se realizaron en un potenciostato BAS 100B. Se utilizó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo (WE) un electrodo de carbón vítreo limpio ($A_{geométrica} = 0.0706 \text{ cm}^2$), como electrodo auxiliar (CE) un alambre de platino y como referencia (RE) un electrodo de Ag/AgCl. La disolución estándar de cobre (1000 ppm) se preparó disolviendo el metal puro con ácido nítrico concentrado diluyendo al volumen que se necesario. Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada. Se simuló una matriz de mezcal utilizando una disolución 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 , buffer AcOH/AcONa ($0.05 \text{ mol L}^{-1}/0.008 \text{ mol L}^{-1}$) en una mezcla EtOH/ H_2O (1:1). Se realizó la disolución antes de cada determinación de cobre. Después de cada experimento el electrodo de trabajo se limpió aplicando un pulso de potencial de 0.6 V por 180 segundo en una disolución 0.1 mol L^{-1} de EDTA, 0.1 mol L^{-1} LiClO_4 en H_2O , después se pulió con alúmina ($0.3 \mu\text{m}$) y se lavó con abundante agua. Para asegurar la reproducibilidad todos los experimentos se realizaron por triplicado y se muestran el promedio y las barras de desviación estándar. El contenido de cobre se determinó en siete muestras comerciales de mezcal 100 % agave *Angustifolia* de la región de Oaxaca, México. Se colocaron alícuotas de 5 mL en la celda electroquímica y se adicionaron 53 mg (0.5 mmol) de LiClO_4 como electrolito soporte. Las muestras se diluyeron en un 10 % de la concentración original (0.5 mL de mezcal se llevan a un volumen final de 5 mL con la mezcla EtOH/ H_2O de trabajo). El contenido de cobre de cada muestra se analizó por AAS como control de la técnica analítica. Estos estudios se realizaron en la Facultad de Química UAEMex (Jesus Alfredo Lievanos Barrera) con ayuda de la

Coordinación de Servicios Externos cuyo laboratorio esta certificado ante la entidad mexicana de acreditación (EMA) para el análisis de Cu^{2+} .

Referencias

Capítulo I Comportamiento electroquímico de poli-bitiofeno, poly-etilen-3,4-dioxitiofeno y poly-orto-xilen-3,4-dioxitiofeno, en ACN y en una mezcla EtOH/H₂O (1:1)

- [1] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers; Conjugated Polymers, Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, 3th Ed., CRC Press, Boca Raton FL, (2007).
- [2] M. S. Freund, B. A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, Wiley, England, (2007).
- [3] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2581, (2001).
- [4] G. Inzelt, *Conducting Polymers in Monographs en Electrochemistry*, Springer, Berlín, (2008).
- [5] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92, 711, (1992).
- [6] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Electroactive Polymers*, CRC Press, 3ra Ed., Boca Raton FL., (2009).
- [7] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater*, 12, 480, (2000).
- [8] F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, M. Dietrich, EP 339340 (Bayer AG), (1988).
- [9] C. Stromberg, V. Tsakova, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, 547, 125, (2003).
- [10] R. Asami, M. Atobe, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13160, (2006).
- [11] E. Poverenov, M. Li, A. Bitler, M. Bendikov, *Chem. Mater.* 22, 4019, (2010).
- [12] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybrighth, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 15, 855, (2003).
- [13] B. A. Frontana-Uribe, J. Heinze, *Tetrahedron Letters*, 47, 4635, (2006).
- [14] P. A. Cisneros-Pérez, B. A. Frontana-Uribe, *Química Central*, 3, 11 (2013).
- [15] P. A. Cisneros-Pérez, D. Martínez-Otero, E. Cuevas-Yañez, B. A. Frontana-Uribe, *Synthetic Comm.*, 44, 222, (2014).
- [16] R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, 10, 93, (1998).
- [17] J. Heinze, B. Frontana-Uribe, S. Ludwings, *Chem. Rev.*, 110, 4724, (2010).
- [18] J. Heinze, in *Encyclopedia of Electrochemistry*; A. J. Bard, M. Stratmann, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, Vol. 8, Chapter 16, (2004).

- [19] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, *J. Phys. Chem. B*, 111, 989, (2007).
- [20] C. S. C. Bose, S. Basak, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem.*, 96, 9899, (1992).
- [21] G. Salinas, (2009). Síntesis y caracterización electroquímica del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno para su uso como monómero en la electrosíntesis de polímeros conductores (Tesis de Licenciatura). UNAM, México.
- [22] Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Shiotani, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 310, (2000).
- [23] Y. Harima, T. Eguchi, K. Yamashita, *Synthetic Metals*, 95, 69, (1998).
- [24] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita, *Synthetic Metals*, 110, 105, (2000).
- [25] J. Heinze, *Synthetic Metals*, 43, 2805, (1991).
- [26] A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B*, 105, 8475, (2001).
- [27] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2581, (2001).
- [28] M. Zhou, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 44, 1733, (1999).
- [29] C. Lagrost, M. Jouini, J. Tanguy, S. Aeiayach, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta*, 46, 3985, (2001).
- [30] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 161, 407, (1984).
- [31] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Shultze, *Electrochimica Acta*, 46, 759, (2000).
- [32] J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. Wagner, S. B. Hall, D. Officer, *Polymer*, 46, 2047, (2005).
- [33] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, 570, 113, (2004).
- [34] M. Erginer, E. Sezer, B. Ustamehmetoglu, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 67, 181, (2012).
- [35] P. S. Tóth, E. Peintler-Kriván, C. Visy, *Electrochimica Comm.*, 12, 958, (2010).
- [36] M. Ilieva, V. Tsakova, *Synthetic Metals*, 141, 287, (2004).
- [37] H. J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecules*, 33, 6787, (2000).
- [38] K. Meerholtz, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 41, 1854, (1996)
- [39] K. Meerholtz, H. Gregorius, K. Müllen, J. Heinze, *Advanced Materials*, 6, 671, (1994).
- [40] M. A. Vorotyntsev, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 46, 3309, (2001).
- [41] G. Zotti, G. Schiavon, *Synthetic Metals*, 31, 347, (1989).

- [42] T. F. Otero in Modern Aspects of Electrochemistry, No 33, *Conducting Polymers, Electrochemistry and Biomimicking Processes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (1999).
- [43] J. Heinze, A. Rasche, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 148, (2006).
- [44] S. Link, T. Richter, O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B*, 114, 10703, (2010).
- [45] K. Meerholz, J. Heinze, *Synthetic Metals*, 55, 5040, (1993).
- [46] H. J. Grande, T. F. Otero, I. Cantero, *J. Non-Cryst. Sol.*, 235, 619, (1998).
- [47] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, *Electrochem. Comm.*, 9, 1316, (2007).
- [48] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2379, (2007).
- [49] A. R. Hillman, I. Efimov, M. Skompska, *Faraday Discuss*, 121, 423, (2002).
- [50] J. B. Spires, H. Peng, D. E. Williams, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, *Electrochimica Acta*, 55, 3061, (2010).
- [51] J. U. Lind, T. S. Hansen, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, T. L. Andresen, N. B. Larsen, *Macromolecules*, 44, 495, (2011).
- [52] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, *Synthetic Metals*, 126, 311, (2002).
- [53] T. Y. Kim, C. M. Park, J. E. Kim, K. S. Suh, *Synthetic Metals*, 149, 169, (2005).
- [54] I. J. Suárez, T. F. Otero, M. Márquez, *J. Phys. Chem. B.*, 109, 1723, (2005).
- [55] L. Niu, C. Kvarnström, K. Fröberg, A. Ivaska, *Synthetic Metals* 122, 425, (2001).
- [56] U. Lange, V. M. Mirsky, *J. Solid State Electrochem.*, 15, 2377, (2011).
- [57] H. Randriamahazaka, T. Bonnotte, V. Noel, P. Martin, J. Ghilane, K. Asaka, J. Lacraoix, *J. Phys. Chem. B*, 115, 205, (2011).
- [58] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, A. Geri, G. Ridolfi, A. Zanelli, M. C. Gallazzi, M. Maggini, T. Benincori, *J. of Electroanal. Chem.*, 603, 227, (2007).
- [59] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, *Electrochimica Acta*, 53, 3763, (2008).
- [60] J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky, *Synthetic Metals*, 119, 49, (2001).
- [61] M. Pagels, J. Heinze, B. Geschke, V. Rang, *Electrochimica Acta*, 46, 3943, (2001).
- [62] Z. Pomerantz, M. D. Levi, G. Salitra, R. Demadrille, A. Fisyuk, A. Zaban, D. Aurbach, A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1032, (2008).

- [63] N. Levy, M. d. Levi, D. Aurbach, R. Demadrille, A. Pron, *J. Phys. Chem. C*, 114, 16823, (2010).
- [64] C. Lagrost, M. Jouini, J. Tanguy, S. Aeiyaich, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta*, 46, 3985, (2001).
- [65] K. M. Contreras-Herrera, R. Vasquez-Medrano, J. G. Ibanez, B. A. Frontana-Uribe, G. Salinas, *ECS Transactions*, 84, 35, (2018).
- [66] D. M. Garduño, (2015). Electrosíntesis de un material compuesto de poli (2,2'-bitiofeno) (PBT)/nanotubos de carbono de multipared (MWCNT) y estudio de su comportamiento con la temperatura (Tesis de Licenciatura). UAEMex, México.
- [67] C. D. Paulse, P. G. Pickup. *J. Phys. Chem.*, 92, 7002, (1988).
- [68] J.F. Hinton, E.S. Amis, *Chem. Rev.* 71, 627, (1971).
- [69] M. J. González-Tejera, E. Sánchez de la Blanca, I. Carrillo, M. I. Redondo, M. A. Raso, J. Totajada, M. V. García, *Synthetic Metals*, 151, 100, (2005).
- [70] T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, 224, 123, (1987).

Capítulo II Caracterización de la respuesta electroquímica de cobre en electrodos de polímero conductor basados en tiofenos en medio EtOH/H₂O y su comparación en medio acuoso.

- [1] D. W. M. Arrigan, *Analyst*, 19, 1953, (1994).
- [2] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta*, 614, 1, (2008).
- [3] M. Trojanowicz, *Microchim. Acta*, 143, 75, (2003).
- [4] J. Bobacka, *Electroanalysis*, 18, 7, (2006).
- [5] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Electroanalysis*, 15, 366, (2003).
- [6] C. Gouveia-Caridade, C. M. A. Brett, *Current Analytical Chemistry*, 4, 206, (2008).
- [7] V. Tsakova, R. Seeber, *Anal. Bioanal. Chem.*, 408, 7231, (2016).
- [8] W. W. Zhu, N. B. Li, H. Q. Luo, *Analytical Letters*, 39, 2273, (2006).
- [9] V. Somerset, J. Leaner, R. Mason, E. Iwuoha, A. Morrin, *Inter. J. Environ. Anal. Chem*, 90, 671, (2010).
- [10] Z. Wang, E. Liu, D. Gu, Y. Wang, *Thin Solid Films*, 519, 5280, (2011).

- [11] L. Tang, J. Chen, G. Zeng, Y. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhou, X. Xie, G. Yang, S. Zhang, *Electroanalysis*, 26, 1, (2014).
- [12] Z. Su, Y. Liu, Y. Zhang, Q. Xie, L. Chen, Y. Huang, Y. Fu, Y. Meng, X. Li, M. Ma, S. Yao, *Analyst*, 138, 1180, (2013).
- [13] V. Somerset, J. Leaner, R. Mason, E. Iwuoha, A. Morrin, *Electrochimica Acta*, 55, 4240, (2010).
- [14] Y. Dong, Y. Ding, Y. Zhou, J. Chen, C. Wang, *J. Electroanal. Chem*, 717, 206, (2014).
- [15] P. Kumar, A. Joseph, P. C. Ramamurthy, S. Subramanian, *Microchim. Acta.*, 177, 317, (2012).
- [16] Z. Guo, S. Li, X. Liu, Y. Gao, W. Zhang, X. Ding, *Materials Chemistry and Physics*, 128, 238, (2011).
- [17] Y. Dong, Y. Zhou, Y. Ding, X. Chu, C. Wang, *Anal. Methods*, 6, 9367, (2014).
- [18] A. Mohadesi, M. A. Taher, *Analytical Sciences*, 23, 969, (2007).
- [19] A. Joseh, S. Subramanian, P. C. Ramamurthy, S. Sampath, R. V. Kumar, C. Schwandt, *Electrochimica Acta*, 137, 557, (2014).
- [20] A. Wanekaya, O. A. Sadik, *J. Electroanal. Chem.*, 537, 135, (2002).
- [21] B. Muralidharan, G. Gopu, C. Vedhi, P. Manisankar, *J. Appl. Electrochem.*, 39, 1177, (2009).
- [22] M. R. Nateghi, M. H. Fallahian, *Analytical Sciences*, 23, 563, (2007).
- [23] K. Yoo, S. Woo, J. Jyoung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, 27, (2003).
- [24] P. Kumar, S. Saravanan, K. Ranjith, P. C. Ramamurthy, *J. Appl. Electrochem.*, 44, 133, (2014).
- [25] H. Zejle, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez, K. R. Temsamani, *Talanta*, 71, 1594, (2007).
- [26] K. Yoo, S. Woo, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 22, 1141, (2001).
- [27] Y. Yao, Y. Wen, L. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, J. Xu, *Analytica Chimica Acta*, 831, 38, (2014).
- [28] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, P. Arumugam, *Microchim. Acta*, 163, 289, (2008).
- [29] L. Pigani, B. Zanfognini, R. Seeber, *Electroanalysis*, 6, 1340, (2012).
- [30] L. Chen, Z. Su, X. He, Y. Liu, C. Qin, Y. Zhou, Z. Li, L. Wang, Q. Xie, S. Yao, *Electrochemistry Communications*, 15, 34, (2012).
- [31] Z. Wang, L. Li, E. Liu, *Thin Solid Films*, 544, 362, (2013)

- [32] M. Heitzmann, L. Basaez, F. Broveli, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, J. C. Moutet, *Electroanalysis*, 17, 1970, (2005).
- [33] A. Rahman, S. Won, Y. Shim, *Anal. Chem.*, 75, 1123, (2003)
- [34] P. Manisakar, C. Vedhi, G. Selvanathan, *Toxi. Enviro. Chem.*, 85, 233, (2003).
- [35] S. Lupu, A. Mucci, L. Pigani, R. Seeber, C. Zanardi, *Electroanalysis*, 14, 519, (2002).
- [36] C. Bianchini, A. Curulli, M. Pasquali, D. Zane, *Food Chemistry*, 156, 81, (2014).
- [37] M. Sobkowiak, R. Gabrielsson, O. Inganäs, G. Milczarek, *Synthetic Metals*, 194, 170, (2014).
- [38] N. G. Yasri, A. J. Halabi, G. Istamboulie, T. Noguier, *Talanta*, 85, 2528, (2011).
- [39] V. Tsakova, *J. Solid State Electrochem.*, 12, 1421, (2008).
- [40] D. Gourier, G. Tourillon, *J. Phys. Chem.*, 90, 5561, (1986).
- [41] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, 500, 574, (2001).
- [42] V. W. L. Lim, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Synthetic metals*, 123, 107, (2001).
- [43] Z. H. Ma, K. L. Tan, E. T. Kang, *Synthetic Metals*, 114, 17, (2000).
- [44] H. Tang, A. Kitani, M. Shiotani, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 36, (1996).
- [45] V. W. L. Lim, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Synthetic Metals*, 123, 107, (2001).
- [46] Y. Liu, B. Hwang, *J. Electroanal. Chem.*, 501, 100, (2001).
- [47] Y. C. Liu, B. J. Hwang, *Thin Solid Films*, 339, 233, (1999).
- [48] Y. Liu, K. Yang, M. Ger, *Synthetic Metals*, 126, 337, (2002).
- [49] F. Song, K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.*, 498, 161, (2001).
- [50] J. Rau, J. Lee, S. Chen, *Synthetic Metals*, 79, 69, (1996).
- [51] A. Lanchkar, A. Selmani, E. Sacher, M. Leclerc, R. Mokhliss, *Synthetic Metals*, 66, 209, (1994).
- [52] M. Ilieva, V. Tsakova, *Synthetic Metals*, 141, 281, (2004).
- [53] M. Ilieva, V. Tsakova, *Synthetic Metals*, 141, 287, (2004).
- [54] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Houston, Tex., National Association of Corrosion Engineers, (1974).
- [55] D. A. Castillo-Lara, R. Vasquez-Medrano, J. G. Ibanez, B. A. Frontana-Uribe, G. Salinas, *ECS Transactions*, 84, 9, (2018).

- [56] A. Choudhury, *Sensors and Actuators B*, 138, 318, (2009).
- [57] J. B. Spires, H. Peng, D. E. Williams, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, *Electrochimica Acta*, 55, 3061, (2010).
- [58] J. U. Lind, T. S. Hansen, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, T. L. Andresen, N. B. Larsen, *Macromolecules*, 44, 495, (2011).
- [59] C. Yong, Q. Renyuan, *Solid State Comm.*, 54, 211, (1985).
- [60] S. V. Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman, *Nanoscale Re. Lett.*, 2, 546, (2007).
- [61] J. Wang, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry en *Encyclopedia of Electrochemistry*, (2007), Vol. 3, Wiley-VCH.
- [62] L. Gyoung-Ja, L. Hi-Min, R. Chang-Kyu, *Electrochemistry Communications*, 9, 2514, (2007).
- [63] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*. (2000), 2a. U.S.A. John Wiley and Sons.
- [64] C. M. A. Brett, A. M. Oliveira, Step and Pulse Techniques en *Encyclopedia of Electrochemistry*, (2007), Vol. 3, Wiley-VCH.
- [65] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, (2000), 2a, New York, Wiley-VCH.

Capítulo III Síntesis electroquímica de polímeros conductores macroporosos para su aplicación en la detección de iones metálicos por medio de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.

- [1] C. Zanardi, F. Terzi, R. Seeber, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, 509, (2013).
- [2] A. Malinauskas, *Synthetic Metals*, 107, 75, (1999).
- [3] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92, 711, (1992).
- [4] S. Link, T. Richter, O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B*, 114, 10703, (2010).
- [5] H. J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecules*, 33, 6787, (2000).
- [6] M. Lapkowski, A. Prón, *Synthetic Metals*, 110, 79, (2000).
- [7] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybrigh, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 15, 855, (2003).

- [8] V. Tsakova, R. Seeber, *Anal. Bioanal. Chem.*, 408, 7231, (2016).
- [9] A. Bello, M. Giannetto, G. Mori, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, *Sensors Actuators B*, 121, 430, (2007).
- [10] S. S. Kumar, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 905, (2006).
- [11] V. S. Vasantha, S. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 592, 77, (2006).
- [12] L. Pigani, B. Zanfognini, R. Seeber, *Electroanalysis*, 24, 1340, (2012).
- [13] S. Lupu, A. Mucci, L. Pigani, R. Seeber, C. Zanardi, *Electroanalysis*, 14, 519, (2002).
- [14] Y. Yao, Y. Wen, L. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, J. Xu, *Analytica Chimica Acta*, 831, 38, (2014).
- [15] C. Bianchini, A. Curulli, M. Pasquali, D. Zane, *Food Chemistry*, 156, 81, (2014).
- [16] P. Manisankar, S. Viswanathan, A. Mercy Pusphalatha, C. Rani, *Analytica Chimica Acta*, 528, 157, (2005).
- [17] U. Tamer, T. Oymak, N. Ertaş, *Electroanalysis*, 19, 2565, (2007).
- [18] H. Zejli, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, K. R. Temsamani, *Talanta*, 71, 1594, (2007).
- [19] P. Kumar, S. Saravanan, K. Ranjith, P. C. Ramamurthy, *J. Appl. Electrochem.*, 44, 133, (2014).
- [20] K. Yoo, S. Woo, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 22, 1141, (2001).
- [21] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, P. Arumugam, *Microchim. Acta*, 163, 289, (2008).
- [22] A. Rahman, S. Won, Y. Shim, *Anal. Chem.*, 75, 1123, (2003).
- [23] M. Sobkowiak, R. Gabrielsson, O. Inganäs, G. Milczarek, *Synthetic Metals*, 194, 170, (2014).
- [24] A. Rahman, D. S. Park, M. Won, S. Park, Y. Shim *Electroanalysis*, 16, 1366, (2004).
- [25] L. Meng, C. MiSuk, C. Woo-Seok, S. Yongkeun, L. Youngkwan, *Electrochimica Acta*, 54, 7012, (2009).
- [26] K. Sugiyasu, T. M. Swager, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 2074, (2007).
- [27] H. N. Malenahalli, G. G. Nanjanagudu, S. Yoon-Bo, *Applied Materials Today*, 9, 419, (2017).
- [28] J. Heinze, B. Frontana-Uribe, S. Ludwings, *Chem. Rev.*, 110, 4724, (2010).
- [29] J. W. Schultze, h. Karabulut, *Electrochimica Acta*, 50, 1739, (2005).

- [30] C. Li, H. Bai, B. Hua, G. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2397, (2009).
- [31] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 58, (2008).
- [32] K. Nakabayashi, T. Fuchigami, M. Atobe, *RCS Adv.* 4, 22938, (2014).
- [33] L. Jeong, C. Shin, P. Su-Moon, K. Jin, K. Jai, Y. Jae-Woong, K. Young, T. P. Russell, *Nano lett.*, 8, 2315, (2008).
- [34] H. Dong, S. Prasad, V. Nyame, W. E. Jones, *Chem, Mater.*, 16, 371, (2004).
- [35] N. Promphet, P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul, N. Rodthongkum, *Sensors and Actuators B* 207, 526, (2015).
- [36] D. G. Shchukin, K. Höler, H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4560, (2006).
- [37] L. T. Qu, G. Q. Shi, F. Chen, J. X. Zhang, *Macromolecules*, 36, 1063, (2003).
- [38] L. T. Qu and G. Q. Shi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 42, 3170, (2004).
- [39] M. Mazur, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13528, (2008).
- [40] Y. Liu, A. P. F. Turner, M. Zhao, W. Cheung-Mak, *Eur. Pol. J.*, In press (2017)
- [41] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, 112, 3959, (2012).
- [42] A. Kuhn, M. Heim, *Highly Ordered Macroporous Electrodes*. en: Breikopf C., Swider-Lyons K. (eds) *Springer Handbook of Electrochemical Energy*. Springer Handbooks. Springer, Berlin, Heidelberg, (2017).
- [43] V. Urbanova, M. Bartos, K. Vytras, A. Kuhn, *Electroanalysis*, 22, 1524, (2010).
- [44] V. Urbanova, K. Vytras, A. Kuhn, *Electrochem. Comm.*, 12, 114, (2010).
- [45] S. Reculosa, P. Massé, S. Ravaine, *J. Colloid and Interface Sci.*, 279, 471, (2004).
- [46] S. Reculosa, S. Ravaine, *Applied Surface Science*, 246, 409, (2005).
- [47] S. Reculosa, S. Ravaine, *Chem. Mater.*, 15, 598, (2003).
- [48] S. Reculosa, M. Heim, G. Feng, N. Mano, S. Ravaine, A. Kuhn, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 691, (2011).
- [49] J. Lenz, V. Trieu, R. Hempelmann, A. Kuhn, *Electroanalysis*, 23, 1186, (2011).
- [50] H. Lalo, Y. Bon-Saint-Come, B. Plano, M. Etienne, A. Walcarius, A. Kuhn, *Langmuir*, 28, 2323, (2012).

- [51] R. Szamocki, P. Masse, S. Ravaine, V. Ravaine, R. Hempelmann, A. Kuhn, *J. Mater. Chem.*, 19, 409, (2009).
- [52] P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, T. Chee-Seng, *J. Mater. Chem.*, 11, 849, (2001).
- [53] T. F. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez and C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.*, 341, 369, (1992).
- [54] L. Santos, P. Martin, J. Ghilane, P. Lacasze, H. Randriamahazaka, L. M. Abrantes, J. Lacroix, *Electrochem. Comm.*, 12, 872, (2010).
- [55] M. Heim, S. Reculosa, S. Ravaine, A. Kuhn, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 538, (2012).
- [56] X. Liang, J. Wang, y. Song, L. Jiang, *Chem. Mater.*, 20, 3554, (2008).
- [57] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater*, 12, 480, (2000).
- [58] M. A. Vorotyntsev, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 46, 3309, (2001).
- [59] G. Zotti, G. Schiavon, *Synthetic Metals*, 31, 347, (1989).
- [60] T. F. Otero en Modern Aspects of Electrochemistry, No 33, *Conducting Polymers, Electrochemistry and Biomimicking Processes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (1999).
- [61] J. Heinze, A. Rasche, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 148, (2006).
- [62] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, P. Arumugam, *Microchim. Acta*, 163, 289, (2008).
- [63] A. Rahman, S. Won, Y. Shim, *Anal. Chem.*, 75, 1123, (2003).
- [64] M. R. Nateghi, A. Bagheri, A. Massoumi, M. H. Kazemeini, *Synthetic Metals*, 96, 209, (1998).
- [65] C. Agra-Gutierrez, J. L. Hardcastle, J. C. Ball, R. G. Compton, *Analyst*, 124, 1053, (1999).
- [66] M. Ferminio-de-Oliveira, A. A. Saczk, L. L. Okumura, A. P. Fernandes, M. de-Moraes, N. R. Stradiotto, *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 135, (2004).
- [67] R. A. A. Munoz, L. Angnes, *Microchemical Journal*, 77, 157, (2004).
- [68] R. M. Takeuchi, A. L. Santos, P. M. Padilha, N. R. Stradiotto, *Talanta*, 71, 771, (2007).
- [69] R. M. Takeuchi, A. L. Santos, M. J. Medeiros, N. R. Stradiotto, *Microchim. Acta*, 164, 101, (2009).

Anexos

- [1] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers; Conjugated Polymers, Theory, Synthesis, Properties and Characterization, 3th Ed., CRC Press, Boca Raton FL, (2007).
- [2] C. S. C. Bose, S. Basak, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem.*, 96, 9899, (1992).
- [3] Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Shiotani, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 310, (2000).
- [4] Y. Harima, T. Eguchi, K. Yamashita, *Synthetic Metals*, 95, 69, (1998).
- [5] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita, *Synthetic Metals*, 110, 105, (2000).
- [6] J. Heinze, *Synthetic Metals*, 43, 2805, (1991).
- [7] P. S. Tóth, B. Endrodi, C. Janáky, C. Visy, *J. Solid State Electrochem.*, 19, 2891, (2015).
- [8] J. Heinze, B. Frontana-Urbe, S. Ludwings, *Chem. Rev.*, 110, 4724, (2010).
- [9] M. Zhou, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 44, 1733, (1999).
- [10] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, 199, CRC Press, Boca Raton FL., (2009).
- [11] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Shultze, *Electrochimica Acta*, 46, 759, (2000).
- [12] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, H. Gurumallesh, *Electrochimica Acta*, 51, 2964, (2006).
- [13] K. Meerholtz, J. Heinze, *Electrochimica Acta*, 41, 1839, (1996).
- [14] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, *Electrochimica Acta*, 53, 3763, (2008).
- [15] P. Pohl, *Trends Anal. Chem.*, 26, 941, (2007).
- [16] J. G. Ibanez, A. Carreon-Alvarez, M. Barcena-Soto, N. Casillas, *J. Food Com. Anal.*, 21, 672, (2008).
- [17] A. Carreon-Alvarez, R. Castañeda, J. Avalos, A. Estrada-Vargas, S. Gómez-Salazar, M. Barcena-Soto, N. Casillas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 7877, (2012).
- [18] Norma oficial mexicana. NOM-006-SCFI-2005. Diario oficial de la federación. Bebidas alcohólicas. Tequila. Especificaciones.
- [19] Norma oficial mexicana. NOM-070-SCFI-1994 Diario oficial de la federación. Bebidas alcohólicas. Mezcal. Especificaciones.

- [20] C. Rodríguez-Flores, J. A. Landero-Figueroa, K. Wrobel, K. Wrobel, *Eur. Food Res. Technol.*, 228, 951, (2009).
- [21] Norma oficial mexicana. NOM-142-SSA1-1995. Bienes y servicios. Bebidas alcohólicas. Especificaciones sanitarias. Etiquetado sanitario y comercial.
- [22] G. J. Brewer, *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care*, 11, 727, (2008).
- [23] Norma oficial mexicana. NOM-117-SSA1-1994 Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.
- [24] P. J. S. Barbeira, L. H. Mazo, N. R. Stradiotto, *Analyst*, 120, 1647, (1995).
- [25] P. J. S. Barbeira, N. R. Stradiotto, *Anal. Lett.*, 32, 2071, (1999).
- [26] C. Agra-Gutierrez, J. L. Hardcastle, J. C. Ball, R. G. Compton, *Analyst*, 124, 1053, (1999).
- [27] I. Esparza, I. Salinas, C. Santamaría, J. M. García-Mina, J. M. Fernandez, *Anal. Chim. Acta*, 599, 67, (2007).
- [28] S. Illuminati, A. Annibaldi, C. Truzzi, C. Finale, G. Scarponi, *Electrochimica Acta*, 104, 148, (2013).
- [29] S. Illuminati, A. Annibaldi, C. Truzzi, G. Scarponi, *Food Chem.*, 159, 493, (2014).
- [30] P. J. S. Barbeira, N. R. Stradiotto, *Talanta*, 44, 185, (1997).
- [31] P. J. S. Barbeira, N. R. Stradiotto, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 361, 507, (1998).
- [32] A. Trujillo-Orozco, S. Gómez-Salazar, M. Barcena-Soto, A. Carreon-Alvarez, A. Estrada-Vargas, R. Prado-Ramirez, N. Casillas, *ECS Trans.*, 36, 363, (2011).
- [33] A. Carreon-Alvarez, N. Casillas, J. G. Ibanez, F. Hernandez, R. Prado-Ramírez, M. Barcena-Soto, S. Gómez-Salazar, *Anal. Lett.*, 41, 469, (2008).
- [34] P. R. Oliveira, A. C. Lamy-Mendes, E. I. Pissinati, A. Sálvo, L. H. Marcolina, M. F. Bergamini, *Food Chem.*, 171, 426, (2015).
- [35] A. León-Rodríguez, L. González-Hernández, A. P. Barba de la Rosa, P. Escalante-Minakata, M. G. López, *J. Agric. Food Chem.*, 54, 1337, (2006).
- [36] V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl, M. Hoth, *Electroanalysis*, 25, 2411, (2013).

- [37] V. Mirceskia, B. Sebezc, M. Jancovskab, B. Ogorevcc, S. B. Hocevar, *Electrochimica Acta*, 105, 254, (2013).
- [38] E. Czopa, A. Economoua, A. Bobrowski, *Electrochimica Acta*, 56, 2206, (2011).
- [39] J. Wang, Stripping Analysis en Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 3, Wiley-VCH, (2007).

1 Electrochemical behavior of poly-bithiophene, poly-3,4-ethylenedioxythiophene and poly-
2 3,4-*ortho*-xylenedioxythiophene in EtOH/H₂O (1:1) mixture.

3 Gerardo Salinas^a, Jorge G. Ibanez^c, Rubén Vásquez-Medrano^c, Bernardo A. Frontana-
4 Uribe^{a,b,*}

5 ^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca 50200,
6 Estado de México. México.

7 ^bInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior
8 Ciudad Universitaria, 04510, DF, México.

9 ^cDepto. Ing. y C. Químicas. Universidad Iberoamericana, Prol. Reforma 880, 01219, D.F.
10 México.

11

12

*Corresponding author contact: bafrentu@unam.mx

13 Abstract

14 This paper describes the electrochemical behavior of poly-bithiophene (PBTh), poly-
15 ethylene-3,4-dioxythiophene (PEDOT), and poly-3,4-*ortho*-xylenedioxythiophene (PXDOT)
16 in an EtOH/H₂O (1:1) mixture using 0.1 M LiClO₄ as supporting electrolyte and
17 AcOH/AcONa to buffer pH. PBTh suffers fast degradation, whereas PEDOT and PXDOT
18 show reasonable stability in the EtOH/H₂O mixture. A strong interaction between the 3,4-
19 alkoxythiophene polymers and the EtOH/H₂O mixture was evidenced by a charge/discharge
20 process limited by ionic movement and slow electron transfer (as signaled by a large ΔE_p).
21 Both of these processes were faster in ACN. The stability of the prepared films was studied
22 through 100 charge/discharge cycles in ACN and in the EtOH/H₂O mixture. Considerable
23 electroactivity loss for PEDOT and PXDOT was observed in ACN, which may be caused by
24 charge trapping phenomena and oligomer release. This loss diminished substantially in the
25 EtOH/H₂O mixture showing a current higher than 75% of the initial value and an
26 electrochemical reversibility (i.e., the Q_c/Q_a ratio) higher than 90%. Due to the stability of
27 the PEDOT and PXDOT films in the EtOH/H₂O mixture, it was possible to use them in
28 modified electrodes for Cu (II) detection using anodic stripping voltammetry, where
29 concentration-dependent current signals were observed.

30 Keywords: conducting polymers, solvent effect, cyclic voltammetry, charge trapping,
31 chronoamperometry, EtOH/H₂O media, anodic stripping voltammetry.

32 1. Introduction

33 Poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) is one of the conducting polymers that has reached
34 the commercial stage due to its excellent properties including thermal stability, good
35 conductivity, and high chemical stability [1]. Its polythiophene backbone plays an important
36 role in its electrical and physical properties, and the inclusion of electrodonating groups in
37 the β -positions of the thiophene ring decreases its oxidation potential and improves its
38 solubility and stability [2]. The family of the 3,4-alkoxythiophenes is of great interest for
39 commercial applications as hole transport materials for LED's, to improve the charge transfer
40 rate in photovoltaic cells, and in sensors due to their stability in different solvents [3]. The
41 charge/discharge process in such polymers can be explained using different theories as the
42 bipolaron model or the mixed-valence conductivity [4,5]. Vorotyntsev and Heinze proposed
43 that the charge/discharge process is due to the formation of two subsystems that coexist
44 during the oxidation of the conducting polymers (i.e., the radical cation subsystem and a
45 subsystem of intermolecular bonds between neighbor oligomeric chains, forming σ -dimers)
46 [6,7,8]. The solvent also plays an important role during the charge/discharge process due to
47 its nucleophilic properties, as well as its influence on the ionic transport required to
48 compensate the charges generated by the redox reactions; therefore, the solvent directly
49 affects the charge transfer and the polymeric chain stability of the thus materials generated.
50 The influence of the solvent in the charge/discharge process has been studied using the
51 electrochemical stimulated conformational relaxation model (ESCR) [9,10], which shows
52 that a better polymer/solvent interaction enables a faster polymeric expansion process.

53 Hillman's group demonstrated that solvent transfer in PEDOT electrodes depends on the
54 solvent used [11,12]. In fact, in ACN a rapid solvent exchange between the polymeric matrix
55 and the dissolution occurs at high oxidation potentials [13]. PEDOT and its derivatives show
56 larger shrinkage of the film microstructure in aqueous media than in other solvents [14,15].
57 When polar organic solvents are used for PEDOT-PSS deposits, changes are observed in the
58 morphology that improve their conductivity [16]. The use of pure alcohols with different
59 chain lengths as solvents during the charge/discharge process of PEDOT has been reported
60 [17]. These studies show that the conductivity decreases as the alcohol chain length increases
61 due to changes in hydrogen bonding between the alcoholic solvent and the counter ion inside
62 the PEDOT matrix. The study of solvent/polymer interactions allows to obtain information
63 about the solvation level, and to envisage possible applications of these materials. Even
64 though symmetrical ethers have been obtained *via* acid catalysis when alcohols are refluxed
65 in hexane in the presence of PEDOT, this reaction can be largely disregarded in the present
66 investigation because our study was performed at room temperature [18]. The quantification
67 of different metallic ions (e.g., Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and As^{2+}) in aqueous media is feasible
68 using conducting polymers (PTh and PEDOT) [19,20], but the use of EtOH/H₂O mixtures
69 that simulate alcoholic beverages has not been reported to date. In this work, the
70 electrochemical behavior of PBTh, PEDOT, and poly-3,4-*ortho*-xylenedioxythiophene
71 (PXDOT) (Figure 1) was studied in an EtOH/H₂O (1:1) mixture, using 0.1 M LiClO₄ as
72 supporting electrolyte in AcOH/AcONa (0.05 M/0.008M) buffer at pH = 4, and the observed
73 response was compared to that in a typical solvent (i.e., acetonitrile, ACN). This EtOH/H₂O
74 mixture may serve as a model for alcoholic beverages and it is expected that this study could
75 open the door for the use of modified conducting polymer electrodes for metallic ion analysis
76 in liquors without requiring sample pretreatment.

77 Figure 1 here

78 2. Experimental

79 2.1. Reagents

80 LiClO₄ (Aldrich, 99.9%), absolute ethanol (Aldrich, 99.8%), glacial acetic acid (Aldrich,
81 99.7%), sodium acetate (Aldrich, ACS reagent), 3,4-ethylenedioxythiophene (Aldrich, 97%),
82 bithiophene (Aldrich, 99%), and anhydrous ACN (Aldrich, 99.9%) were used as received.
83 All the solutions were prepared with deionized water (MilliQ Direct-Q®). The 3,4-*ortho*-
84 xylene-dioxythiophene was synthesized in our laboratory following a published methodology
85 for the synthesis of 3,4-alkoxythiophenes [21]. The EtOH/H₂O mixture was prepared using
86 a 0.1 M LiClO₄, AcOH/AcONa buffer (0.05 M/0.008M) at pH = 4, in an EtOH/H₂O (1:1)
87 solution.

88 2.2. Electrochemical syntheses and characterization of the conducting polymer films

89 A single compartment three-electrode cell, equipped with a glassy carbon (GC) working
90 electrode (geometric area = 0.07 cm², Bioanalytical Systems), a large surface Pt wire as
91 auxiliary electrode, and a Ag/AgCl (in 3M KCl) reference electrode (Bioanalytical Systems),
92 was used. The reported potential values do not require liquid-junction potential corrections,
93 because the typical shifts observed when the solvent is exchanged between ACN and EtOH
94 are below 40 mV [22]. All the electrochemical experiments were performed with a BAS100B
95 potentiostat (Bioanalytical Systems, USA). The corresponding background voltammograms
96 for both media studied are available in the Supporting Information section. The
97 electropolymerization experiments were performed with cyclic voltammetry using the GC

98 electrode dipped in a 0.1 M LiClO₄, 5 mM monomer solution in ACN (anhydrous, Aldrich),
99 $v = 25$ mV/s, and $E_{\lambda} = E_{polym}$ (where 1.29 V, 1.37 V, and 1.35 V vs. Ag/AgCl are the monomer
100 peak potential oxidation values (E_{polym}) for BTh, EDOT, and XDOT, respectively, indicated
101 in the inset of Figure 2). All the electropolymerizations were performed under a N₂
102 atmosphere. The electrochemical behavior of the films thus obtained was evaluated by cyclic
103 voltammetry and double pulse chronocoulometry in the EtOH/H₂O solution described above
104 (Section 2.1). Equivalent experiments were performed with freshly electropolymerized
105 materials in a 0.1 M LiClO₄ solution in ACN for comparison. These polymeric films were
106 also used for the anodic stripping voltammetric experiments performed in the EtOH/H₂O
107 mixture in the presence of different Cu²⁺ concentrations (i.e., 20, 40, 60, 80 and 100 ppm).
108 A deposition potential, $E_{dep} = -1.0$ V vs. Ag/AgCl was applied during 40 seconds prior to
109 each experiment, with an equilibration step of 10 seconds and a scan rate of 25 mV/s in the
110 anodic direction.

111

112 3. Results and discussion

113 The three monomers: BTh, EDOT, and XDOT (5 mM) presented an irreversible oxidation
114 process on the surface of the GC electrode in the ACN/LiClO₄ system, showing in the first
115 reverse cycle of the voltammogram the typical trace-crossing effect observed during the
116 electrochemical polymerization of π -conjugated systems (see inset in Figure 2) [23]. A
117 current increase of the anodic and cathodic signals, which is characteristic of the growth of
118 this type of polymers (Figure 2), was observed. The oxidation potential for the 3,4-
119 alkoxythiophenes (ca. 1.35 V vs. Ag/AgCl) contrasts with that observed for thiophene (≈ 1.7

120 V vs. Ag/AgCl), due to the presence of the alkoxy groups that stabilize the radical cation
 121 formed during the oxidation process [3]. The electrochemical response before the stability
 122 studies for PBTh and PEDOT films in ACN agrees with that reported in previous works
 123 [24,25]. Polymerization under the present conditions allowed the attainment of 21.33 ± 0.88 ,
 124 18.75 ± 0.29 , and 17.98 ± 1.41 doping level percentages for PBTh, PEDOT, and PXDOT,
 125 respectively. These values were obtained with the methodology reported by Bose et al. [26],
 126 that includes potentiodynamic electropolymerization, integration of the corresponding i vs. t
 127 curves, and the use of Equation 1. Two assumptions are required for its use; a) the cathodic
 128 charge (Q_c) is equal to the anodic charge (Q_a), and b) the charge in both cases is only due to
 129 the response of the polymer grown on the electrode. Three independent experiments were
 130 performed, and the value reported here is their average. The standard deviation for each
 131 polymer is reported after this average.

132
$$\delta = \frac{2Q_c}{Q_{pol} - Q_c} \dots\dots\dots(1)$$

133 Figure 2 here

134 The electrochemical stability of the three polymers was evaluated in both media (i.e., the
 135 EtOH/H₂O mixture, and ACN) by comparing the cyclic voltammetric response before and
 136 after 100 charge/discharge cycles using double pulse chronocoulometry [27]. This involved
 137 the application of an anodic (E_{Qa}) and cathodic (E_{Qc}) potential pulse program (i.e., $E_{Qa} = 1.1$
 138 V and $E_{Qc} = 0.2$ V for PBTh, $E_{Qa} = 0.6$ V and $E_{Qc} = -1.2$ V for PEDOT, and $E_{Qa} = 0.7$ V, and
 139 $E_{Qc} = -0.6$ V for PXDOT; pulse time = 10 s) as depicted in Figure 3. The analysis and
 140 comparison of these results show that when the EtOH/H₂O mixture is used, PBTh completely

141 loses its electrochemical response, whereas that of the poly-3,4-dialkoxythiophene polymers
142 is maintained. Nonetheless, a slight current decrease was observed even here after 100
143 charge/discharge cycles.

144 Figure 3 here

145 An anodic current decrease of 6.1 μA and its corresponding cathodic decrease of 7.6 μA for
146 PEDOT were observed and a similar behavior for PXDOT (i.e., 8.1 μA and 5.2 μA ,
147 respectively). Such a decrease is attributed to: a) the loss of electroactive material (i.e., low
148 molecular weight oligomers) from the electrode surface, and b) some of the charges formed
149 during the oxidation of the film in the discharge process that stay trapped inside the polymer
150 matrix. Such phenomenon is known as “charge trapping” [28,29,30] and it may occur in an
151 oligomer chain or between neighboring oligomer chains, forming the so-called “ σ -dimers”
152 [7] whose formation occurs either during the electropolymerization process [8], or during the
153 charge/discharge process [6]. To expel these trapped charges a very negative potential is
154 required (i.e., near the n -doping level of the polymer). In order to analyze this phenomenon,
155 the cathodic behavior of both poly-3,4-dialkoxythiophenes was studied in ACN and in the
156 EtOH/H₂O mixture (Figure 4).

157 Figure 4 here

158 The formation of σ -dimers in the present processes can be ignored due the absence of the
159 characteristic reduction signal around - 0.1 V [7] in both media. The discharge of the charge
160 trapped during the p -doping of the polymers in ACN was observed around -1.96 V and -1.75
161 V vs. Ag/AgCl for PEDOT and PXDOT, respectively. n -doping was not obtained for these

162 polymers since no oxidation peaks associated to this process were observed [4,30,31,32].
163 These results reveal that the *p*-response change during the second potentiodynamic cycle for
164 both poly-3,4-dialkoxythiophenes is due to a polymeric structural change caused by the
165 release of anions during the discharge of the trapped charge [29,30]. The discharge of the
166 charge trapped during the *p*-doping of the polymers in the hydro-alcoholic mixture was not
167 observed, since the cathodic barrier here is the production of hydrogen located at -1.75 V vs.
168 Ag/AgCl.

169 The charge trapping in the polymer matrix (Figure 5a) and the short chain oligomer
170 dissolution (Figure 5b) affect the current obtained because there are fewer electroactive sites
171 available to perform the charge/discharge faradaic process during the cycling process (Figure
172 5). The formation of these trapped charges and the dissolution of low molecular weight
173 oligomers in EtOH/H₂O are incomplete, contrary to what occurs during the equivalent
174 charge/discharge processes in ACN. For the PBTh films the complete electroactivity loss it
175 is very likely attributed to the nucleophilic attack of the H₂O molecule on the cationic species
176 formed during PBTh oxidation. This reaction causes the loss of conjugation with the
177 concomitant conductivity decrease [33]. Due to the higher potential required to charge PBTh,
178 the cationic species obtained are more prone to react with nucleophiles and therefore the
179 polymer chain is destroyed in this solvent mixture.

180 Figure 5 here

181 The percentages of anodic and cathodic charge recovery ($\%Q_a$ and $\%Q_c$, respectively) and
182 the Q_c/Q_a ratio give further information about the charge/discharge process (see Table I).
183 PEDOT showed better stability than PBTh and PXDOT in EtOH/H₂O (i.e., $Q_c/Q_a = 0.931 \pm$

184 0.023, $\%Q_a = 88.15\% \pm 2.45$, and $\%Q_c = 87.73\% \pm 2.22$ from three independent
185 experiments), even when the PXDOT showed the highest reversibility (i.e., $Q_c/Q_a = 0.992 \pm$
186 0.12 , $\%Q_a = 76.23\% \pm 2.29$, and $\%Q_c = 79.88\% \pm 0.97$). Since these experiments were
187 performed by applying a potential where the over-oxidation of the films and β - β coupling
188 (i.e., alkoxy groups in the 3,4 positions of the thiophene ring for PEDOT and PXDOT) cannot
189 occur, these changes may be attributed to the different interactions of the solvent with the
190 oligomers and the chemical structure of the monomers.

191 Table I here

192 The potential difference between the main peaks, ΔE_p changed from 693 to 722 mV for
193 PEDOT, and from 261 to 168 mV for PXDOT. Studies of the electrochemical behavior of
194 PEDOT in *tris* buffer media carried out by Spires et. al. showed that the change in ΔE_p is due
195 to an inhibition of the doping/de-doping process caused by a shrinkage of the film's
196 microstructure [14]. The same authors proposed that the stability of PEDOT in aqueous
197 media is due to the possibility of solvation of the oligomeric chains. This means that charge
198 stabilization may occur not only by the presence of the 3,4-dialkoxy groups, but also because
199 of the formation of a solvation sphere around the positive charges present in the polymeric
200 chain during the *p*-doping process. The formation of this stable type of solvation structure in
201 the EtOH/H₂O mixture may explain the slowness of the charge transfer kinetics (i.e., a high
202 ΔE_p) and the "charge trapping" inhibition, in contrast to the electrochemical behavior of these
203 films in ACN where faster charge transfer kinetics (i.e., lower ΔE_p) were observed (Figure
204 6). This indicates that LiClO₄ solvation is more effective in ACN than in EtOH as evidenced
205 by the conductivity values of 0.1 M solutions in both solvents (i.e., $\kappa[\text{H}_2\text{O}] = 0.01059 \text{ S/cm}$

206 [34], $\kappa[\text{ACN}] = 0.00807 \text{ S/cm}$ [35], $\kappa[\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} 1:1] = 0.00398 \text{ S/cm}$ [34]). Nevertheless,
207 the charges in the films are better stabilized by the protic solvent mixture.

208 Figure 6 here

209 A further comparison of the behavior of films in ACN vs. the EtOH/H₂O mixture showed a
210 slight decrease in oxidation potential for the 3,4-dialkoxy substituted polymers, and an
211 increase for PBTh. This indicates that for PBTh, the oxidation process is limited by the low
212 penetration of the ClO₄⁻ ions (solvated with protic solvents) into the hydrophobic film
213 [25,36]. This agrees well with the ESCR model, which predicts an interaction between the
214 PEDOT and PXDOT charged species and the EtOH/H₂O mixture [10] due to the presence of
215 the ether groups in the thiophene rings, and to the possibility of a coulombic interaction with
216 the solvent similar to that in solvation sphere of cations in protic solvents. To have a better
217 understanding of the ClO₄⁻ diffusion process into the polymeric matrix, the apparent ion
218 diffusion coefficient (D_{app}) was evaluated in both media before and after the 100
219 charge/discharge cycles using chronocoulometry and the corresponding integrated Cottrell
220 equation (eq. 1) [37]. The D value is potential dependent, and therefore this equation can
221 only yield a D_{app} . Steady state conditions attainable by electrochemical impedance
222 spectroscopy need to be used to obtain more accurate D values (D_{eff}) [38,39].

$$223 \quad Q = \frac{2zFACD_{app}^{1/2}}{\pi^{1/2}} t^{1/2} \quad (1)$$

224 The main difference between the application of the Cottrell equation and the ESCR model to
225 evaluate ion diffusion coefficients in conducting polymer systems is that the former does not
226 take into account the structural changes in the polymer for the analysis of the Q vs. t plots

227 [37]. The present work focuses more on evaluating the apparent ion diffusion coefficients
228 and comparing the values for the charge/discharge processes in both media, than on
229 comparing the accuracies of both models. The apparent ion diffusion coefficients for all the
230 polymers in the two solvents were found to be on the order of 10^{-6} cm²/s (see Table II), which
231 are consistent with those reported in previous works involving conducting polymers and the
232 Cottrell equation [37,40]. For the three polymers studied, the highest D_{app} values were
233 obtained in ACN, which may be attributed to the shrinking of the polymeric matrix in the
234 EtOH/H₂O mixture as was observed in PEDOT [17]. The value of D_{app} obtained for PBTh in
235 EtOH/H₂O confirms the limited displacement of ClO₄⁻ ions inside the hydrophobic polymer
236 matrix, and thus this charging process is more restricted than in ACN [25]. A comparison
237 between D_{app} values obtained before and after the 100 charge/discharge cycles showed that
238 the ClO₄⁻ ion displacement through the polymeric network substantially decreases in the
239 ACN medium, whereas they remain approximately constant in the EtOH/H₂O mixture. Such
240 a D_{app} decrease in ACN is probably caused by conformational changes within the polymer
241 matrix, which limit the movement of solvated anions. [12,13]. The stabilization of the
242 positive charges presents in the polymeric chain during *p*-doping occurs, through the
243 formation of a solvation sphere by the protic solvents (Figure 6) that limits the
244 conformational changes. This is probably the reason behind the higher reversibility, stability,
245 and small D_{app} change during the charge/discharge process of these polymers in EtOH/H₂O.
246 It is worth mentioning that lithium ions may form complexes in this solvent mixture
247 (solvation number is 6 for Li⁺ in H₂O and EtOH) [41], however since the polymer is
248 positively charged during the *p*-doping and there is no excess of ClO₄⁻ anions inside the
249 polymer matrix, their diffusion is considered negligible.

250

Table II here

251 The variation of peak current as a function of scan rate can provide more information about
252 the charge/discharge process. The poly-3,4-dialkoxythiophene films showed a linear
253 dependence of peak current on scan rate in ACN, which is consistent with the existence of a
254 well-adhered redox film on the surface of the GC; this behavior is also observed in the
255 EtOH/H₂O mixture. A linear dependence is observed when the redox species are adhered to
256 the electrode and the mass transfer process is not governed by diffusion but by a thin-layer
257 process [42]. The ΔE_p increase with scan rate in the EtOH/H₂O mixture for the PEDOT films
258 is attributed to the strong solvent/polymer interaction and is consistent with the results
259 obtained during the stability experiments. The log of peak current was plotted versus the log
260 of scan rate for the films in both solvents (Figure 7). From the slope in these plots it is possible
261 discern in a qualitative way, whether the mobility of the electrolyte ions ($m \approx 1$) or the
262 electron transfer rate through the π -conjugated chain ($m \approx 0.5$) is the limiting phenomenon
263 during the charge/discharge process [31,43,44]. Therefore, the analysis of the corresponding
264 slopes for the PEDOT and PXDOT films in the EtOH/H₂O mixture ($m > 0.8$ in all cases)
265 implies a process limited by the ionic mobility inside the polymeric matrices.

266

Figure 7 here

267 In view of the outstanding electrochemical behavior of PEDOT and PXDOT in EtOH/H₂O,
268 these films were considered candidates for the quantification of metallic ions in alcoholic
269 beverages. One of the most ubiquitous cases is the detection of copper in different types of
270 distilled spirits [45]. Therefore, anodic stripping voltammetry was used with the PEDOT and
271 PXDOT covered GC electrodes in EtOH/H₂O 1:1 solutions containing Cu (II) concentrations

272 in the 20-100 ppm range (Figure 8). Two well-defined peaks were observed with PEDOT,
273 and a single peak with PXDOT; both are concentration dependent. These preliminary results
274 stimulated the study of possible applications of these electrodes to the quantification of Cu
275 (II) ions in alcoholic beverages that is under way in our laboratory.

276 Figure 8 here

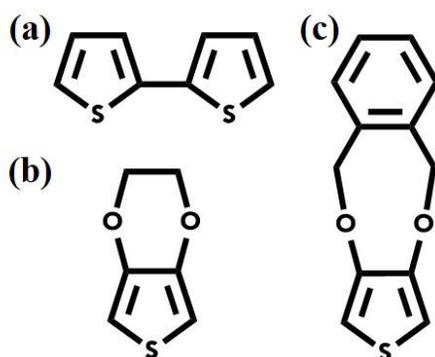
277 4. Conclusions

278 The study of the electrochemical behavior of polybithiophene, poly-3,4-
279 ethylenedioxythiophene, and poly-3,4-*ortho*-xylendioxythiophene conducting polymer films
280 deposited on vitreous carbon electrodes in a 1:1 EtOH/H₂O mixture showed that only the last
281 two polymers are stable at least during 100 charge/discharge cycles. From the D_{app} and ΔE_p
282 values obtained in this solvent mixture, the charge/discharge process is limited by ClO₄⁻
283 anion transport inside the polymeric matrix that leads to slower charge transfer kinetics; both
284 processes are faster in ACN. The formation of a solvation sphere in the protic solvents that
285 provides more stability to the positive charges generated during the polymer oxidation is
286 proposed as the reason for the stability of the polymeric chain in the EtOH/H₂O mixture.
287 These results prove that 3,4-dialkoxythiophene films have a good solvent/polymer
288 interaction in this medium, whereas the absence of alkoxy groups in the 3,4 position (PBTh)
289 provokes a fast electroactivity loss. Using the PEDOT and PXDOT covered GC electrodes,
290 anodic stripping voltammetry experiments in EtOH/H₂O 1:1 solutions containing Cu (II)
291 yielded concentration dependent oxidation peaks. This allows to propose the use of these
292 conducting polymer modified electrodes for analytical purposes in alcoholic beverages and
293 liquors.

294

295 5. Acknowledgements

296 The authors are grateful to CONACYT for the scholarship 288088 awarded to the doctoral
297 student GS and support to the project 179356. Citlalit Martinez is acknowledged for technical
298 support.



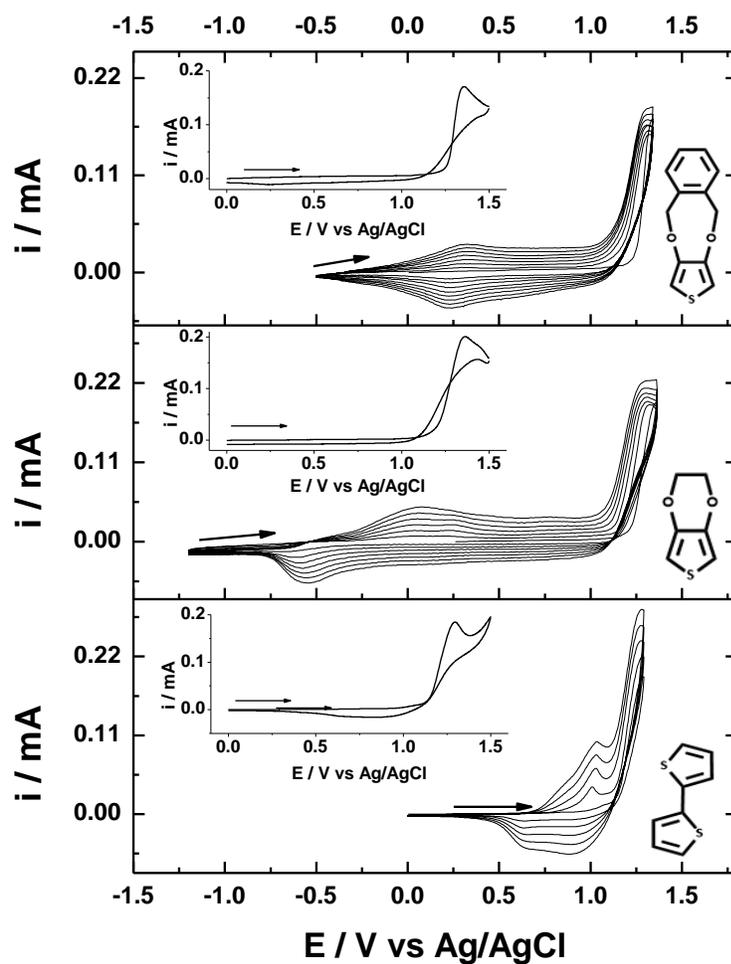
300

301 Figure 1. Chemical structures of (a) bithiophene, (b) 3,4-ethylenedioxythiophene, and (c)

302

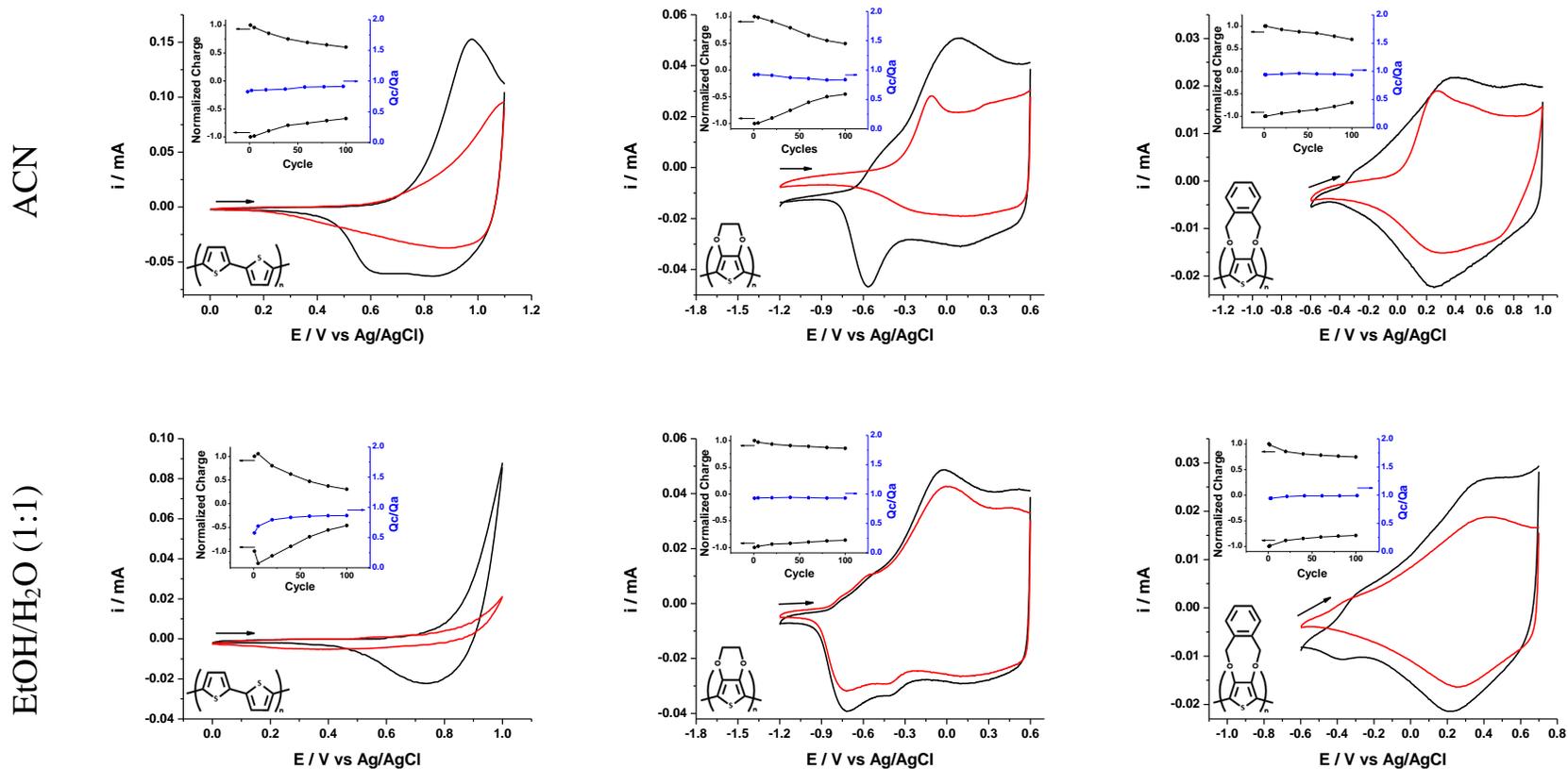
3,4-ortho-xylendioxythiophene monomers.

303

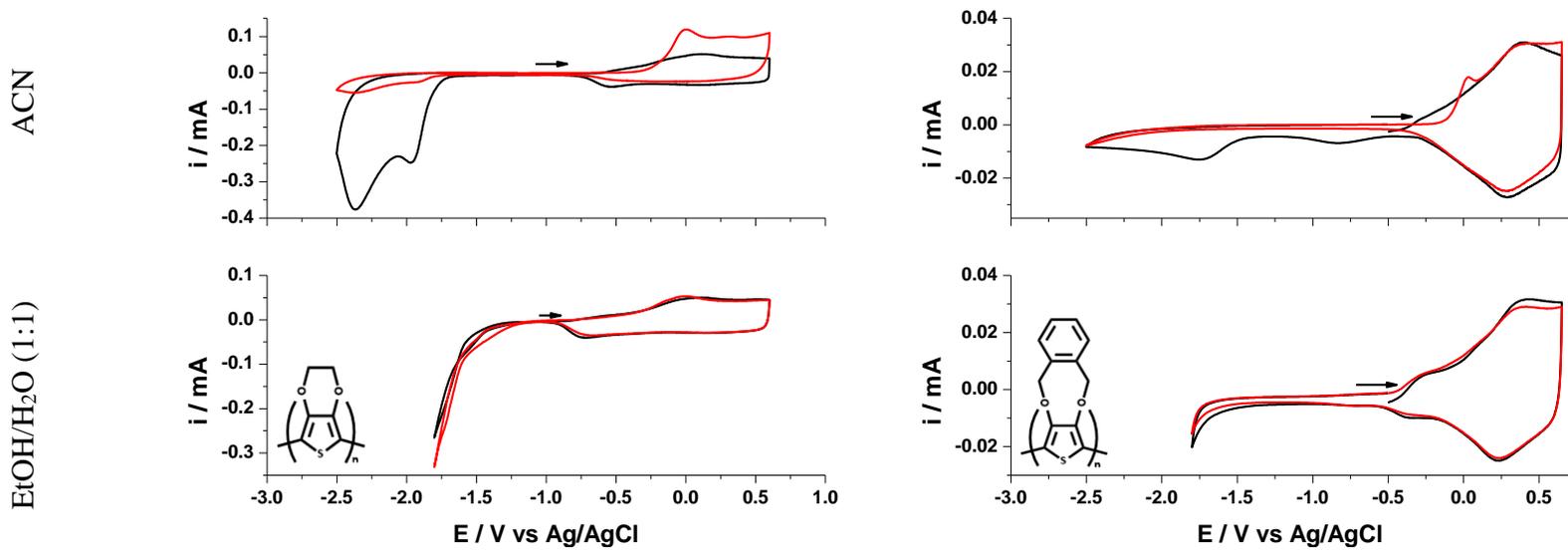


304

305 Figure 2. Potentiodynamic polymerization of 5 mM solutions of BTh (5 cycles), EDOT (7
 306 cycles), and XDOT (8 cycles) in ACN/0.1 M LiClO₄, $\nu = 25$ mV/s. WE: GC, CE: Pt. The
 307 inset shows the potentiodynamic oxidation of each monomer. $E_{\lambda} = 1.5$ V vs. Ag/AgCl.



308 Figure 3. Cyclic voltammetry of PBTh, PEDOT, and PXDOT films deposited on vitreous carbon electrodes using the conditions
 309 indicated in Figure 2: before (black line) and after (red line) 100 charge/discharge cycles in a monomer free 0.1 M LiClO₄ ACN solution,
 310 and 0.1 M LiClO₄ in acetic acid/sodium acetate buffer (0.05 M/0.008M) EtOH/H₂O (1:1) solution. $\nu = 25$ mV/s. The inset shows the
 311 variation of the normalized charge (left axis, black curve) and the Q_c/Q_a variation (right axis, blue curve) during the 100 cycles.



312

313 Figure 4. Cyclic voltammetry of PEDOT and PXDOT films on vitreous carbon electrodes obtained using the conditions indicated in

314 Figure 2 in a monomer free 0.1 M LiClO₄, ACN solution and a 0.1 M LiClO₄ in acetic acid/sodium acetate buffer (0.05 M/0.008M)

315 EtOH/H₂O (1:1) solution, $\nu = 25$ mV/s. 1st. cycle (black line), and 2nd cycle (red line).

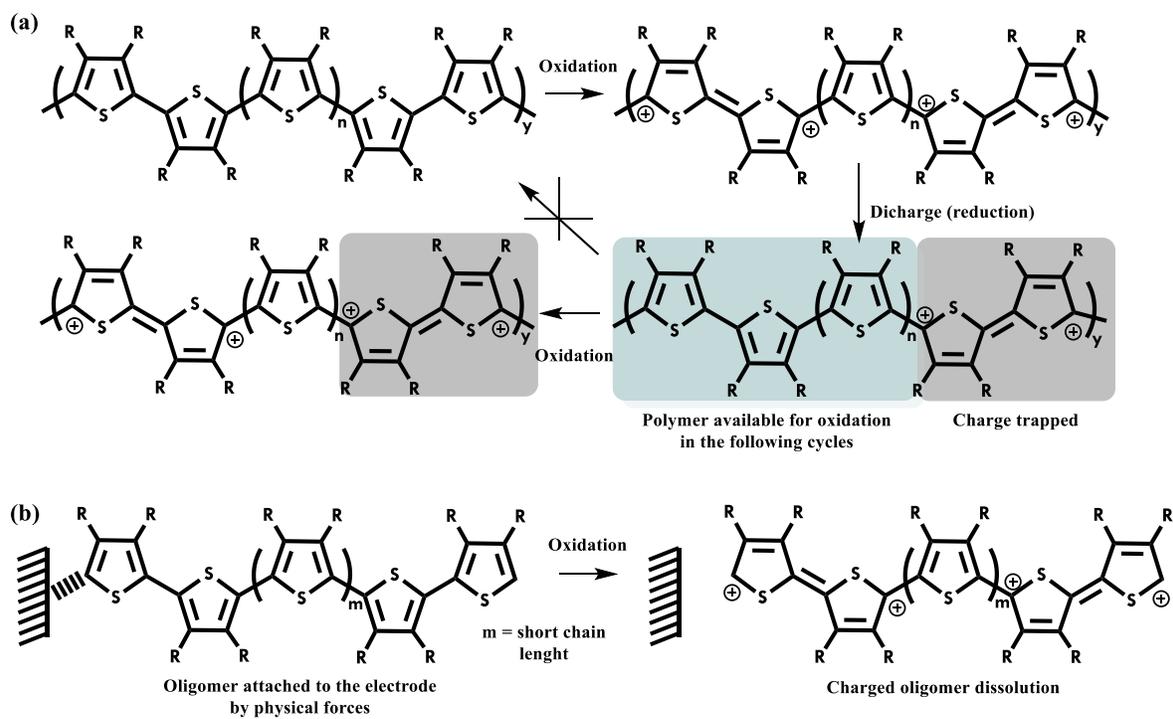
316

317 Table I. % Q_a , % Q_c recovery, and Q_c/Q_a values for PBTh, PEDOT and PXDOT films obtained
 318 by double pulse chronocoulometry (100 cycles) in ACN and EtOH/H₂O (from the inset
 319 graphs in Figure 3).

<i>Polymer</i>	<i>ACN</i>			<i>EtOH/H₂O</i>		
	<i>%Q_a</i>	<i>%Q_c</i>	<i>Q_a/Q_c</i>	<i>%Q_a</i>	<i>%Q_c</i>	<i>Q_a/Q_c</i>
PBTh	63.38 ± 2.05	68.41 ± 0.55	0.912 ± 0.005	29.02 ± 2.87	36.39 ± 3.66	0.864 ± 0.11
PEDOT	50.20 ± 4.73	45.68 ± 6.49	0.836 ± 0.011	88.15 ± 2.45	87.73 ± 2.22	0.931 ± 0.023
PXDOT	76.56 ± 3.25	76.15 ± 2.38	0.933 ± 0.007	76.23 ± 2.29	79.88 ± 0.97	0.992 ± 0.12

320

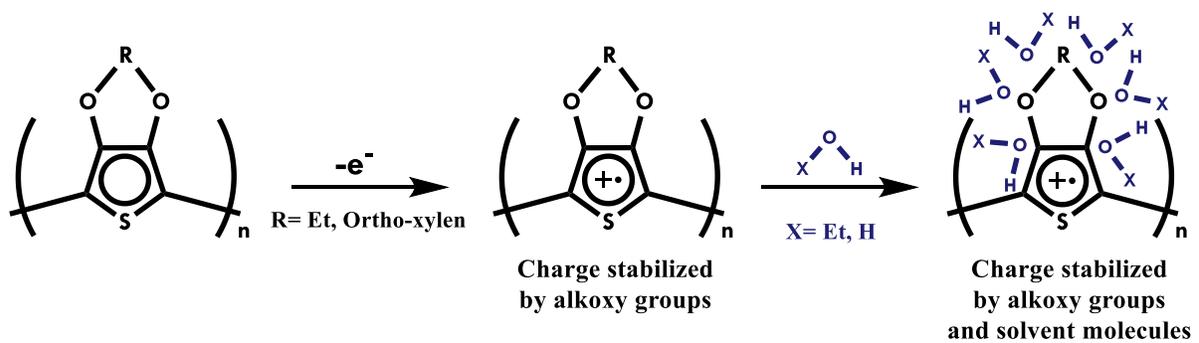
321



322

323 Figure 5. (a) Charge trapping process during two cycles of charge/discharge for a
 324 polythiophene of “y” repetitive units. (b) Dissolution process of low molecular weight
 325 charged oligomers in the bulk of the solution.

326



327

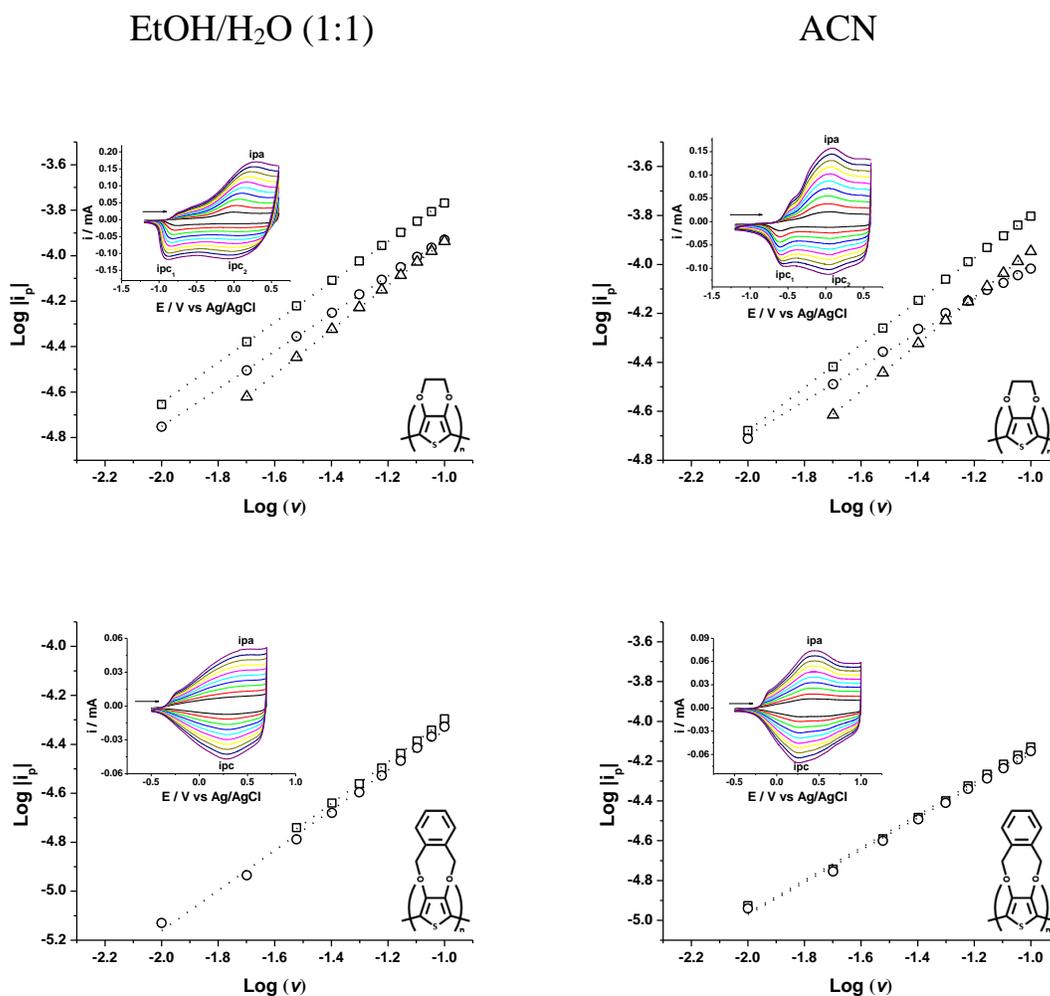
328 Figure 6. Solvation and stabilization process of charged poly-3,4-dialkoxythiophenes.

329

330 Table II. Apparent ion diffusion coefficients for PBTh, PEDOT, and PXDOT films obtained
 331 by double pulse chronocoulometry and the integrated Cottrell equation before and after 100
 332 charge/discharge cycles in ACN and EtOH/H₂O.

<i>Polymer</i>	<i>ACN</i>		<i>EtOH/H₂O</i>	
	<i>D_{app} / 10⁶cm²/s (Before)</i>	<i>D_{app} / 10⁶cm²/s (After)</i>	<i>D_{app} / 10⁶cm²/s (Before)</i>	<i>D_{app} / 10⁶cm²/s (After)</i>
PBTh	1.902 ± 0.228	0.622 ± 0.079	0.082 ± 0.023	0.007 ± 0.003
PEDOT	5.497 ± 0.292	2.157 ± 0.387	3.773 ± 2.192	3.545 ± 2.041
PXDOT	4.211 ± 0.751	1.904 ± 0.984	0.633 ± 0.047	0.541 ± 0.006

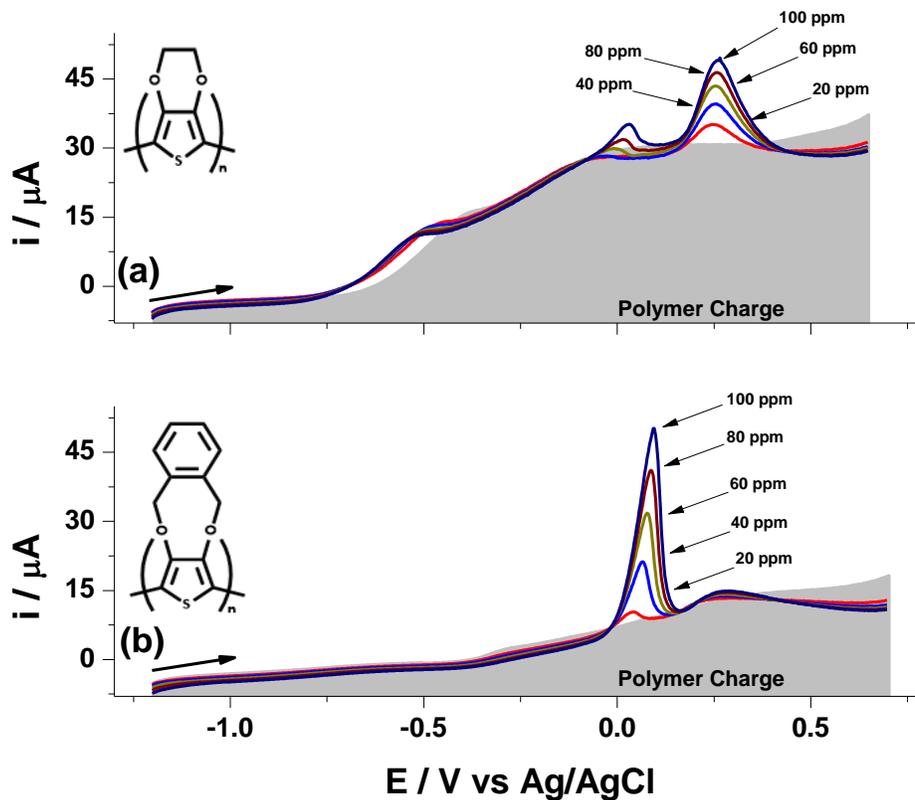
333



335

336 Figure 7. Plot of $\log |i_p|$ vs. $\log (v)$ for PEDOT and PXDOT films obtained using the
 337 conditions indicated in Figure 2. Left: in a monomer free 0.1 M LiClO₄ in acetic
 338 acid/sodium acetate buffer (0.05 M/0.008M) EtOH/H₂O (1:1) solution, and Right: 0.1 M
 339 LiClO₄, ACN solution. (□) i_{pa} , (○) i_{pc1} and (△) i_{pc2} . Inset shows the scan rate study for each
 340 film from 10 to 100 mV/s.

341



342

343 Figure 8. Anodic stripping voltammetry of different Cu (II) concentrations (20 – 100 ppm)
 344 using PEDOT and PXDOT films on vitreous carbon electrodes obtained using the conditions
 345 indicated in Figure 2. Monomer free 0.1 M LiClO_4 in acetic acid/sodium acetate buffer (0.05
 346 M/0.008M) EtOH/ H_2O (1:1) solution, $\nu = 25 \text{ mV/s}$. The polymer's background charge
 347 current is in gray.

348

349 6. References

- 350 [1] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, Poly-(3,4-
351 ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present and future, *Adv. Mater.*, 12,
352 (2000), 481-494. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-
353 ADMA481>3.0.CO;2-C
- 354 [2] J. Roncali, Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications,
355 *Chem. Rev.*, 92, (1992), 711-738. DOI: 10.1021/cr00012a009
- 356 [3] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybrigh, J. R. Reynolds,
357 Electrochemistry of poly-(3,4-alklenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater.*, 15, (2003),
358 855-879. DOI: 10.1002/adma.200300376
- 359 [4] H. J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, n- and p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene):
360 Two electronically conducting states of the polymer, *Macromolecules*, 33, (2000), 6787-
361 6793. DOI: 10.1021/ma0004312
- 362 [5] H. John, R. Bauer, P. Espíndola, P. Sonar, J. Heinze, K. Mullen, 3D-Hybrid networks
363 with controllable electrical conductivity from the electrochemical deposition of terthiophene-
364 functionalized polyphenylene dendrimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, (2005), 2447-2451.
365 DOI: 10.1002/anie.200462378
- 366 [6] M. A. Vorotyntsev, J. Heinze, A new approach to the mechanism of polymerization of
367 oligovinylthiophene, *Electrochim. Acta*, 46, (2001), 3309-3954. DOI: 10.1016/S0013-
368 4686(01)00623-5

- 369 [7] J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky, σ -“Dimers”-key intermediates and
370 products during generation and redox switching of conjugated oligomers and polymers,
371 *Synth. Met.*, 119, (2001), 49-52. DOI: 10.1016/S0379-6779(00)00676-7
- 372 [8] M. Pagels, J. Heinze, B. Geschke, V. Rang, A new approach to the mechanism of
373 polymerization of oligovinylthiophene, *Electrochim. Acta*, 46, (2001), 3943-3954. DOI:
374 10.1016/S0013-4686(01)00716-2
- 375 [9] T. F. Otero, I. Boyano, Comparative study of conducting polymers by the ESCR model,
376 *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 6730-6738. DOI: 10.1021/jp027748j
- 377 [10] H. J. Grande, T. F. Otero, I. Cantero, Conformational relaxation in conducting polymers:
378 Effect of polymer-solvent interactions, *J. Non-Cryst. Sol.*, 235, (1998), 619-622. DOI:
379 10.1016/S0022-3093(98)00613-9
- 380 [11] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, Kinetics and mechanism of the
381 electrochemical p-doping of PEDOT, *Electrochem. Comm.*, 9, (2007), 1316-1322. DOI:
382 10.1016/j.elecom.2007.01.009
- 383 [12] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, Solvent effects on the electrochemical p-
384 doping of PEDOT, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, (2007), 2379-2388. DOI:
385 10.1039/b618786b
- 386 [13] A. R. Hillman, I. Efimov, M. Skompska, Dynamics of regioregular conducting polymer
387 electrodes in response to electrochemical stimuli, *Faraday Discuss*, 121, (2002), 423-439.
388 DOI: 10.1039/b201427k

- 389 [14] J. B. Spires, H. Peng, D. E. Williams, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, Solvent-induced
390 microstructure changes and consequences for electrochemical activity of redox-active
391 conducting polymers, *Electrochim. Acta*, 55, (2010), 3061–3067. DOI:
392 10.1016/j.electacta.2010.01.019
- 393 [15] J. U. Lind, T. S. Hansen, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, T. L. Andresen, N. B. Larsen,
394 Solvent composition directing click-functionalization at the surface or in the bulk of azide-
395 modified PEDOT, *Macromolecules*, 44, (2011), 495-501. DOI: 10.1021/ma102149u
- 396 [16] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, Enhancement of electrical conductivity of
397 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synth.*
398 *Met.*, 126, (2002), 311-316. DOI: 10.1016/S0379-6779(01)00576-8
- 399 [17] T. Y. Kim, C. M. Park, J. E. Kim, K. S. Suh, Electronic, chemical and structural change
400 induced by organic solvents in tosylate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-
401 OTs), *Synth. Met.*, 149, (2005), 169-174. DOI: 10.1016/j.synthmet.2004.12.011
- 402 [18] J. G. D'Angelo, R. Sawyer, A. Kumar, A. Onorato, C. McCluskey, C. Delude, L.
403 Vollenwider, N. Reyes, R. French, S. Warner, J. Chou, J. Stenzel, G. A. Sotzing, M. B. Smith,
404 Chemical reactions of the conducting polymer poly(3,4-ethylene dioxythiophene) and
405 alcohols, *J. Pol. Science: Part A: Pol. Chem.*, 45, (2007), 2328-2333. DOI:
406 10.1002/pola.21973
- 407 [19] P. Kumar, S. Saravanan, K. Ranjith, P. C. Ramamurthy, D–A–D-structured conducting
408 polymer-modified electrodes for detection of lead(II) ions in water, *J. Appl. Electrochem.*,
409 44, (2014), 133-139. DOI: 10.1007/s10800-013-0615-5

410 [20] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, P. Arumugam, Differential pulse stripping
411 voltammetric determination of heavy metals simultaneously using new polymer modified
412 glassy carbon electrodes, *Microchim. Acta*, 163, (2008), 289-295. DOI: 10.1007/s00604-
413 008-0013-6

414 [21] P. A. Cisneros-Pérez, D. Martínez-Otero, E. Cuevas-Yañez, B. A. Frontana-Uribe,
415 Diprotodecarboxylation reactions of 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acids mediated
416 by Ag_2CO_3 and microwaves, *Synth. Commun.*, 44, (2014), 222-230. DOI:
417 10.1080/00397911.2013.800212

418 [22] J. W. Diggle, A. J. Parker, Liquid junction potentials in electrochemical cells involving
419 a dissimilar solvent junction, *Aust. J. Chem.*, 27, (1974), 1617-1621. DOI:
420 10.1071/CH9741617

421 [23] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, On the origin of the so-called nucleation
422 loop during electropolymerization of conducting polymers, *J. Phys. Chem. B*, 111, (2007),
423 989-997. DOI: 10.1021/jp066413p

424 [24] H. Randriamahazaka, T. Bonnotte, V. Noel, P. Martin, J. Ghilane, K. Asaka, J. Lacroix,
425 Medium effects on the nucleation and growth mechanisms during the redox switching
426 dynamics of conducting polymers: Case of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Phys.*
427 *Chem. B*, 115, (2011), 205-216. DOI: 10.1021/jp1094432

428 [25] U. Lange, V. M. Mirsky, Polythiophene films on gold electrodes: A comparison of bulk
429 and contact resistances in aqueous and organic media, *J. Solid State Electrochem.*, 15, (2011),
430 2377-2382. DOI: 10.1007/s10008-011-1450-4

431 [26] C. S. C. Bose, S. Basak, K. Rajeshwar, Electrochemistry of poly-(pyrrole chloride)
432 films: A study of polymerization efficiency, ion transport during redox and doping level
433 assay by electrochemical quartz crystal microgravimetry, pH, and ion-selective electrode
434 measurements, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 9899-9906. DOI: 10.1021/j100203a059

435 [27] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita, Chronocoulometric determination of doping
436 levels of polythiophenes: Influences of overoxidation and capacitive processes, *Synth. Met.*,
437 110, (2000), 105-113. DOI: 10.1016/S0379-6779(99)00269-6

438 [28] S. Link, T. Richter, O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, Electrochemical behavior of
439 electropolymerized and chemically synthesized hyperbranched polythiophenes, *J. Phys.*
440 *Chem. B*, 114, (2010), 10703-10708. DOI: 10.1021/jp1035629

441 [29] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, A. Geri, G. Ridolfi, A. Zanelli, M. C. Gallazzi, M.
442 Maggini, T. Benincori, "Solid state charge trapping": Examples of polymer systems
443 showing memory effect, *J. Electroanal. Chem.*, 603, (2007), 227-234. DOI:
444 10.1016/j.jelechem.2007.02.007

445 [30] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, Ion and solvent transfers and trapping
446 phenomena during n-doping of PEDOT films, *Electrochim. Acta*, 53, (2008), 3763-3771.
447 DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.062

448 [31] Z. Pomerantz, M. D. Levi, G. Salitra, R. Demadrille, A. Fisyuk, A. Zaban, D. Aurbach,
449 A. Pron, UV-Vis-NIR spectroelectrochemical and in situ conductance studies of unusual
450 stability of n- and p-doped poly(dimethyldioctylquaterthiophene-alt-oxadiazole) under high

451 cathodic and anodic polarizations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, (2008), 1032-1042. DOI:
452 10.1039/b714916f

453 [32] N. Levy, M. D. Levi, D. Aurbach, R. Demadrille, A. Pron, Failure and stabilization
454 mechanisms in multiply cycled conducting polymers for energy storage devices, *J. Phys.*
455 *Chem. C* 114, (2010), 16823-16831. DOI: 10.1021/jp105965u

456 [33] C. Lagrost, M. Jouini, J. Tanguy, S. Aeiach, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, P. C.
457 Lacaze, Bithiophene electropolymerization in aqueous media: A specific effect of SDS and
458 β -cyclodextrin, *Electrochim. Acta*, 46, (2001), 3985-3992. DOI: 10.1016/S0013-
459 4686(01)00708-3

460 [34] R. L. Kay, T. L. Broadwater, Solvent structure in aqueous mixtures. III. Ionic
461 conductance in ethanol-water mixtures at 10 and 25 °C, *J. Sol. Chem.*, 5, (1976), 57-76. DOI:
462 10.1007/BF00647181

463 [35] J. Barthel, R. Neueder, M. Poxleitner, J. Seitz-Beywl, L. Werblan, Conductivity of
464 lithium perchlorate in propylene carbonate + acetonitrile mixtures from infinite dilution to
465 saturation at temperatures from - 35 to 35°C, *J. Electroanal. Chem.*, 344, (1993), 249-261.
466 DOI: 10.1016/0022-0728(93)80059-Q

467 [36] S. Sunde, G. Hagen, R. Ødegard, The electrochemical response of polythiophenes in
468 aqueous solutions, *Synth. Met.*, 41, (1991), 2983-2986. DOI: 10.1016/0379-6779(91)91221-
469 U.

470 [37] I. J. Suárez, T. F. Otero, M. Márquez, Diffusion coefficients in swelling polypyrrole:
471 ESCR and Cottrell models, *J. Phys. Chem. B.*, 109, (2005), 1723-1729. DOI:
472 10.1021/jp046051q

473 [38] A. Lisowska-Oleksiak, A. Kupniewska, Transport of alkali metal cations in poly(3,4-
474 ethylenedioxythiophene) films, *Solid State Ionics*, 157, (2003), 241-248. DOI:
475 10.1016/S0167-2738(02)00216-3

476 [39] A. Lisowska-Oleksiak, K. Kazubowska, A. Kupniewska, Ionic transport of Li⁺ in
477 polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-
478 styrenesulphonate), *J. Electroanal. Chem.*, 501, (2001), 54-61. DOI: 10.1016/S0022-
479 0728(00)00480-0

480 [40] C. D. Paulse, P. G. Pickup, Chronoamperometry of polypyrrole: Migration of
481 counterions and effect of uncompensated solution resistance, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988),
482 7002-7006. DOI: 10.1021/j100335a032

483 [41] J. F. Hinton, E. S. Amis, Solvation numbers of ions, *Chem. Rev.*, 71, (1971), 627-674.
484 DOI: 10.1021/cr60274a003

485 [42] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwings, Electrochemistry of conducting
486 polymers. Persistent models and new concepts. *Chem. Rev.*, 110, (2010), 4724-4771. DOI:
487 10.1021/cr900226k

488 [43] M. J. González-Tejera, E. Sánchez de la Blanca, I. Carrillo, M. I. Redondo, M. A. Raso,
489 J. Totajada, M. V. García, Electrochemical properties and conductivity of poly(3-

490 methylpyrrole/ ClO_4), Synth. Met., 151, (2005), 100-105. DOI:
491 10.1016/j.synthmet.2005.03.023

492 [44] T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, Charge-controllable
493 polypyrrole/polyelectrolyte composite membranes. Part II. Effect of incorporated anion size
494 on the electrochemical oxidation-reduction process, J. Electroanal. Chem., 224, (1987), 123-
495 135. DOI: 10.1016/0022-0728(87)85088-X

496 [45] J. G. Ibanez, A. Carreon-Alvarez, M. Barcena-Soto, N. Casillas, Metals in alcoholic
497 beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis, J.
498 Food Compos. Anal., 21, (2008), 672-683. DOI: 10.1016/j.jfca.2008.06.005

499