

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS  
ELECTROACTIVOS EN SISTEMAS MULTICAPA

JERÓNIMO AGRISUELAS VALLÉS

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2008

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 27 de  
Febrer de 2008 davant un tribunal format per:

- D. Enric Brillas Coso
- D. Pere Lluís Cabot Julià
- D. Claude Gabrielli
- D. Hubert Perrot
- D. Isidro Salvador Monzó Mansanet

Va ser dirigida per:

D. Francisco Vicente Pedrós

D. José Juan García Jareño

©Copyright: Servei de Publicacions  
Jerónimo Agrisuelas Vallés

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:978-84-370-7078-0

Edita: Universitat de València

Servei de Publicacions

C/ Artes Gráficas, 13 bajo

46010 València

Spain

Telèfon: 963864115

# *Síntesis y Caracterización de Polímeros Electroactivos en Sistemas Multicapa*



VNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

Universidad de Valencia  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física

Memoria presentada por *Jerónimo Agrisuelas Vallés*  
para aspirar al grado de Doctor en Químicas



Dept. Química-Física, Facultad de Química, Universidad de Valencia  
C/ Dr. Moliner 50  
46100 Burjassot (SPAIN)  
E-mail: [proclq@uv.es](mailto:proclq@uv.es) Tel.: +34 96 354 30 22 Fax: +34 96 354 45 64

**D. Francisco Vicente Pedrós**, Profesor Titular de Química Física, y **D. José Juan García Jareño**, Investigador del Departamento de Química Física.

Certifican:

Que la Tesis Doctoral presentada sobre el tema “Síntesis y Caracterización de Polímeros Electroactivos en Sistemas Multicapa” ha sido realizada bajo nuestra dirección, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia por el Licenciado en Biología **D. Jerónimo Agrisuelas Vallés** y mediante este escrito, autorizan su presentación para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Asimismo, hacen constar que las investigaciones realizadas se enmarcan dentro de los objetivos del proyecto CICYT- CTQ 2004-08026/BQU.

Burjassot, 13 de Diciembre de 2007

Fdo.: José Juan García Jareño

Fdo.: Francisco Vicente Pedrós

## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar quiero agradecer a mis padres, Jerónimo y Teresa, y a mi hermano Jorge el completo apoyo que me han brindado en todo momento sin el cual nunca hubiera llegado hasta aquí, sin olvidarme de la Sole que a su manera ha hecho que esto fuera más fácil.*

*A mi alma gemela dentro del grupo de electroquímica, Joan. ¿Qué puedo decirte que no sepas?, ¿te acuerdas del primer día?. Ya ha pasado mucho tiempo y como bien decías hemos pasado por muchas etapas y juntos las hemos superado. No podría haber tenido mejor compañero de viaje. Te estoy profundamente agradecido por estar a mi lado durante todo este tiempo.*

*A mis directores de Tesis y ahora amigos, Paco y José. En primer lugar por creer desde el principio que un biólogo era capaz de realizar y escribir una Tesis relacionada con la electroquímica (cosa que el tiempo les ha dado la razón) y por lo más importante, aguantarme durante todos estos años. Hago extensible este agradecimiento a sus familias por acogerme de una manera tan entrañable.*

*A toda la gente que he conocido en el Departamento de Química-Física de la Facultad de Química de la Universitat de València. A mis compañeros de laboratorio, Josep, Pau, Faustino, M<sup>a</sup> Pilar y David. Al personal de secretaría, técnicos de laboratorio, profesores y becarios del departamento por su buen trato hacia a mi (Ana, M<sup>a</sup> José, M<sup>a</sup> Ángeles, M<sup>a</sup> Jesús, Pura, Pilar, Carmen, Lorena, etc... ¡sois tantos!).*

*Por último, a la financiación que ha permitido mi formación y posterior desarrollo de esta Tesis junto con el Tercer Ciclo. A las becas de colaboración de la Universitat de València dentro de los proyectos con AUTOTRIM y SOLRAC y a las beca predoctoral FPI concedida por la Conselleria d'Empresa, Universitat i Ciència de la Generalitat Valenciana.*

*¡Muchas gracias a todos!*

**Jerónimo Agrisuelas Vallés**

## Objetivos y Resumen

Esta memoria desarrolla un estudio sobre macromoléculas electrogeneradas y depositadas sobre electrodos, cuya utilidad científica y tecnológica está en continuo desarrollo, y se encuentra enmarcada una de las líneas de investigación desarrollada desde hace tiempo en el Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química-Física de la Universitat de València,

Este trabajo se ha focalizado en el estudio de las propiedades electroactivas del poli-(Azul A) mediante técnicas combinadas espectroelectroquímicas y electrogravimétricas en medio ácido, así como en el desarrollo de modelos de análisis de los resultados obtenidos con los que se ha conseguido conocer la naturaleza de las distintas reacciones que tienen lugar durante los procesos *redox* de este polímero. Con estas herramientas se abre el camino para profundizar en el conocimiento, ayudar en la mejora de las prestaciones e incrementar las utilidades de estas sustancias electroactivas, así como para otro tipo de polímeros conductores.

Estas técnicas han permitido plantear un modelo de reacción para el poli-(Azul A) principalmente, pero las evidencias mostradas para otro polímero similar, el poli-(Azul de Metileno), podría hacer extensible este modelo propuestos a toda la familia de poli-(fenotiacinas) con ligeras variaciones debido al amplio abanico de estructuras moleculares que poseen este tipo de sustancias.

En este modelo se tiene en cuenta la formación de un enlace intermonomérico durante la electrogeneración del poli-(Azul A) similar al formado durante la síntesis electroquímica de la poli-(Anilina) y por lo tanto, electroactivo, además del tradicional centro electroactivo situado en el heterociclo del monómero precursor (Azul A). Durante la transferencia electrónica entre estos centros electroactivos y el electrodo se produce un transporte de iones entre el polímero y la solución, en este caso un medio ácido. Como resultado, después de diferentes ensayos, se establece que cada uno de estos centros electroactivos intercambia con el medio un protón

(considerada una especie iónica de transporte lento) y un anión (especie iónica de transporte rápido) durante la transferencia de dos electrones entre éstos y el electrodo.

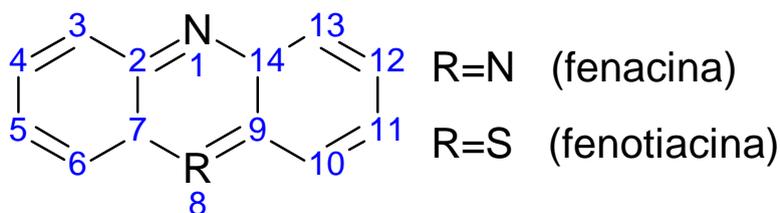
“El inteligente no es aquel que lo sabe todo,  
sino aquel que sabe utilizar lo poco que sabe”  
**Sebastián Cohen Saavedra**

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	<b>7</b>
2.1	Sustancias químicas.	7
2.2	Procedimientos experimentales.	9
2.2.1	Voltamperometría cíclica.	9
2.2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica ( <i>EIS</i> ).	9
2.2.3	Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo ( <i>EQCM</i> ).	10
2.3	Montaje experimental de los ensayos espectroelectroquímicos.	13
2.4	Calibrado de la <i>EQCM</i> .	15
2.5	La función $F(dm/dQ)$ .	18
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>21</b>
3.1	Estudio mediante voltamperometría cíclica de fenacinas y fenotiacinas en medio acuoso <i>KCl</i> 0.5 M.	21
3.2	Electrogeneración mediante voltamperometría cíclica de polímeros de fenacinas y fenotiacinas en medio acuoso <i>KCl</i> 0.5 M.	30
3.3	Estudio espectroelectroquímico de fenotiacinas y su metodología de análisis...	40
3.3.1	Espectroscopia del monómero de Azure A.	40
3.3.2	Espectroscopia del polímero de Azure A.	43
3.3.3	Espectroscopia de correlación bidimensional del <i>PAA</i> en medio acuoso <i>KNO<sub>3</sub></i> 0.1 M.	47
3.3.4	Simulación voltamperométrica de las reacciones <i>redox</i> del <i>PAA</i> en medio acuoso <i>KNO<sub>3</sub></i> 0.1 M a partir de datos espectroelectroquímicos.	55
3.3.5	Aproximación a las propiedades espectroelectroquímicas del <i>PAA</i> .	65
3.3.6	Espectroscopia de impedancia electroquímica y espectroelectroquímica del <i>PAA</i> .	83
3.3.7	Aproximación espectroelectroquímica comparativa con <i>PMB</i> .	106
3.3.8	Estudio espectroelectroquímico de otras poli-(fenotiacinas).	125
3.4	Estudio mediante <i>EQCM</i> del <i>PAA</i> .	133
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>150</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>152</b>

# 1 INTRODUCCIÓN.

La estructura molecular básica de los compuestos orgánicos que han sido objeto de estudio en este trabajo se presenta en la Figura 1. Conocidos con el nombre genérico de acinas, estos compuestos están formados por tres anillos aromáticos donde el central posee dos átomos diferentes al carbono. Concretamente, si el heterociclo central está formado por dos átomos de nitrógeno se denominan fenacinas y si está formado por uno de nitrógeno y otro de azufre, fenotiacinas. Dentro de estos dos grupos más generales, existe una gran variedad de moléculas distintas debido a la cantidad de sustituyentes que pueden encontrarse unidos a cualquier átomo que forman los anillos aromáticos. Esta complejidad de moléculas existentes, tanto naturales como sintéticas, hace que posean variadas utilidades como colorantes, antibióticos, indicadores, antisépticos, antidotos, antioxidantes, catalizadores, etc. [1].



**Figura 1.** Estructura molecular general de acinas.

Electroquímicamente, algunas fenacinas [2] y fenotiacinas [3, 4] presentan buenas propiedades cuando actúan como mediadores electrónicos. Sin embargo, los electrodos modificados con estos colorantes adsorbidos no presentan una buena estabilidad a largo plazo. Con el tiempo, la estabilidad del electrodo modificado y su respuesta electroquímica como mediador se mejoró significativamente mediante el sencillo proceso de la electropolimerización.

Este sencillo procedimiento hizo que se incrementara el interés de estos polímeros hacia nuevas aplicaciones tecnológicas durante los últimos años. Una de las más importantes y desarrolladas se basa en la fabricación de biosensores capaces de reducir el sobrepotencial de las reacciones *redox* de diferentes analitos facilitando su detección mediante técnicas electroquímicas [5, 6, 7, 8, 9] como por ejemplo: neurotransmisores [10, 11, 12, 13], óxido nítrico [14, 15], hemoglobina [16, 17], metabolitos [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25], dihidronicotinamida adenin-dinucleótido (*NADH*) [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44], urea [45], agua oxigenada [46, 47, 48], fenoles [49], oxígeno [50, 51], iones citrato, bromato e iodato [52, 53], disruptores endocrinos [54], teofilina [55], metanol [56], etc. Estos polímeros actúan como mediadores en la transferencia electrónica entre el electrodo y el analito, tanto directa como indirectamente.

Menos extensos pero también de gran interés tecnológico, se han desarrollado estudios relacionados con células fotogalvánicas [57, 58, 59, 60, 61, 62], células de biocombustible [63, 64], facilitando el estudio de otras sustancias de interés científico [65, 66] y en copolimerizaciones [67].

Paralelamente al avance en sus aplicaciones tecnológicas, se ha realizado un gran esfuerzo hacia la comprensión de los mecanismos electroquímicos y de electropolimerización que rodean a estos materiales poliméricos. Sin embargo, poco se conoce sobre ellos atribuyéndole propiedades electroquímicas básicamente similares a las del heterociclo de los monómeros precursores. En general, se ha aceptado que durante el proceso de electrogeneración se requiere la formación de un radical catión a partir del monómero disuelto que aparece cuando se aplica un sobrepotencial lo suficientemente elevado [68, 69, 70, 71]. En la caracterización mediante técnicas voltamperométricas aparecen dos sistemas de picos identificados como la “actividad tipo monómero” porque coincide con la electroactividad de las unidades monoméricas y la “actividad tipo polímero” porque aparece cuando se ha

generado el polímero sin llegar a conocer exactamente el origen de cada señal [69, 72].

Con técnicas electrogravimétricas como la microbalanza electroquímica de cuarzo o la electrogravimetría-ac se ha podido establecer la interacción que poseen las especies cargadas y no cargadas entre el polímero generado y la solución electrolítica que acompañan a las transferencias electrónicas durante sus procesos *redox* [73, 74, 75, 76, 77 78, 79, 80, 81]. En estos procesos siempre se ha considerado la transferencia de dos electrones entre el heterociclo de los anillos aromáticos y el electrodo. Con ellas se ha comprobado el importante papel que presenta los protones en las reacciones *redox* de este tipo de polímeros cuyo movimiento es más lento que otros cationes pero termodinámicamente preferido por su doble papel como reactante y como contraión sobre todo en medios ácidos, así como la participación de los aniones (de transporte más rápido) presentes en la solución cuya función fundamental es mantener la electroneutralidad del polímero compensando el exceso de cargas.

Además de electroquímicamente, estos polímeros también han sido caracterizados espectroscópicamente para conocer sus propiedades ópticas y estructurales ya que, en los últimos años, los electrodos modificados químicamente con polímeros conductores capaces de cambiar de color dependiendo de su estado de oxidación (electrocromicos) han ganado atención como materiales de importancia tecnológica para su utilización en dispositivos electrocromicos [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92].

Mediante técnicas espectroscópicas asociadas a técnicas electroquímicas se ha podido observar la naturaleza cromática del polímero resultante de las acinas. En primer lugar se ha observado que la estructura de los anillos aromáticos se mantiene intacta después de la polimerización. Por ese motivo, el polímero muestra las mismas propiedades ópticas que los monómeros y su forma reducida tampoco absorbe en la región visible del espectro electromagnético [93, 94, 95, 96]. Este fenómeno se debe

a que el anillo de los heteroátomos pierde su configuración plana cuando sus dobles enlaces son reducidos [97, 98] (Figura 1). Otro objetivo de investigación se ha centrado en el tipo de unión que se establece entre los monómeros de colorante para averiguar la estructura macromolecular de los polímeros electrogenerados. Parece claro que la presencia de grupos amino unidos al esqueleto aromático son la clave para la polimerización, sin embargo la estructura de los puentes formados todavía no está totalmente establecida, posiblemente debido a una gran variedad de tipos de enlaces intermoleculares capaces de formarse durante la polimerización radicalaria y a las múltiples posiciones por donde un monómero puede unirse a otro [69, 99, 100, 101, 102, 103].

Una de las estructuras que parece más aceptada es la formación de enlaces del tipo poli-(Anilina), donde el grupo amino se une al carbono de otro monómero de anilina formando un enlace electroactivo C-N-C [104]. Teniendo en cuenta que la poli-(Anilina) presenta un fuerte electrocromismo que va desde una forma transparente-amarilla hasta el verde, azul o negro dependiendo del potencial aplicado producido por cambios en su estructura aromática en contacto con electrolitos orgánicos o acuosos [85], si en las poli-(fenacinas) y poli-(fenotiacinas) se establece este mismo tipo de enlace es probable que por un lado sea electroactivo y por otro que afecte a las propiedades electrocromáticas de estos polímeros. No obstante, en la actualidad estos puntos no han sido esclarecidos.

Debido al amplio campo donde se utilizan este tipo de sustancias y el limitado conocimiento que se tiene sobre sus características electroquímicas, es necesario profundizar en este sentido con la intención final de perfeccionar su eficacia práctica como herramientas de interés científico y tecnológico. En este sentido, gran parte del esfuerzo dedicado en esta Tesis se centra en el desarrollo de técnicas experimentales espectroscópicas asociadas tanto a la voltamperometría como a la espectroscopia de impedancia electroquímica y en los métodos de análisis utilizados para la interpretación de los resultados obtenidos. Además, se ha contado

con el apoyo de los datos obtenidos mediante la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo que es una de las técnicas mejor implantadas en el Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química-Física de la Universidad de Valencia y con los antecedentes relacionados con estudios previos sobre las propiedades electroquímicas del Rojo Neutro [105].

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1 Sustancias químicas.

#### Reactivos orgánicos:

- Rojo Neutro ( $C_{15}H_{16}N_4 \cdot HCl$ , Sigma, purificado)
- Fenosafranina ( $C_{18}H_{15}ClN_4$ , Fluka, para microscopia)
- Acetato de Tionina ( $C_{12}H_9N_3S \cdot C_2H_4O_2$ , Fluka, para microscopia)
- Azul de Toluidina ( $C_{15}H_{16}ClN_3S \cdot 0.5 ZnCl_2$ , Fluka, para microscopia)
- Azure A ( $C_{14}H_{14}ClN_3S$ , Fluka, para microscopia)
- Azure B ( $C_{15}H_{16}ClN_3S$ , Fluka, sintetizado)
- Verde de Metileno ( $C_{16}H_{17}ClN_4O_2S$ , Fluka, para microscopia)
- Azul de Metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , Fluka, puro)
- Azul de Metileno Nuevo ( $C_{18}H_{22}ClN_3S \cdot 0.5 ZnCl_2$ , Fluka, para microscopia)
- Acetato potásico ( $CH_3COOK$ , Scharlau, reactivo para análisis)
- Ácido acético ( $CH_3COOH$ , Scharlau, reactivo para análisis)

#### Reactivos inorgánicos:

- Cloruro potásico ( $KCl$ , Scharlau, reactivo para análisis)
- Nitrato potásico ( $KNO_3$ , Scharlau, reactivo para análisis)
- Sulfato de cobre ( $CuSO_4$ , Merck, reactivo para análisis)
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Merck, reactivo para análisis)
- Argón ( $Ar$ , Air liquide, UN 1006 ADR)

- Agua ( $H_2O$ , Milli-Q-plus, Millipore)

## **2.2 Procedimientos experimentales.**

### **2.2.1 Voltamperometría cíclica.**

Para la realización de las experiencias con esta técnica se utilizó una celda comercial de doble camisa, con tres electrodos conectados a un potenciostato PGL-12 (CAEM Instrumentación), o a un potenciostato/galvanostato PAR 273A (EG&G Instruments), dependiendo de los ensayos realizados. Si bien, hay que destacar que en los ensayos de electrogeneración del polímero y microbalanza electroquímica de cuarzo se utilizó una celda comercial termostatazada; en los ensayos espectroelectroquímicos se realizó un montaje especial descrito en la sección 2.3. En todos los casos el electrodo de referencia fue  $Ag | AgCl | KCl_{(sat)}$  mientras que el electrodo auxiliar fue de platino. Por su parte, dos tipos de electrodos de trabajo se utilizaron en este trabajo: electrodos de óxido mixto de indio y estaño de  $1 \text{ cm}^2$  y transparentes (*ITO*, Galsstron,  $30 \Omega/\square$ ), y electrodos de oro de  $25.6 \text{ mm}^2$  para la microbalanza depositados sobre un cristal de cuarzo con un corte del tipo *AT* de la marca Matel-Fordahl que posee una frecuencia de resonancia fundamental de 6 MHz. Las condiciones experimentales concretas para cada tipo de ensayo se detallarán en el análisis de los resultados.

### **2.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).**

En las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato PAR 273A para controlar el potencial sobre los electrodos de la celda electroquímica, junto con un analizador de frecuencias Lock-in Amplifier PAR 5210 (ambos de EG&G Instruments). El intervalo de frecuencias utilizado se fijó entre 0.02 Hz y  $10^4$  Hz, con una amplitud de la perturbación armónica de 10 mV *rms*. Las medidas de inmitancia se realizaron en una celda de

espectroscopia óptica (sección 2.3), y las disoluciones electrolíticas se tamponaron. Así pues, el ensayo de *EIS* se centró en un intervalo de pH ácido para lo cual se prepararon las siguientes disoluciones con agua destilada y desionizada (Milli-Q-plus, Millipore) sin burbujear *Ar* :

- a)  $\text{pH} \approx 2.78$ ,  $[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0.001 \text{ M}$ .
- b)  $\text{pH} \approx 3.78$ ,  $[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0.01 \text{ M}$ .
- c)  $\text{pH} \approx 4.78$ ,  $[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0.1 \text{ M}$ .
- d)  $\text{pH} \approx 5.78$ ,  $[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.01 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}] = 0.1 \text{ M}$ .

En todos los casos, antes de realizar el espectro de impedancias se aplicó durante un tiempo un potencial de estabilización para conseguir el estado estacionario del sistema. En ese tiempo se obtenía un espectro del electrodo transparente de *ITO* modificado con el polímero de estudio.

Para el ajuste de los datos de impedancia experimentales se utilizó el software desarrollado en el laboratorio, WinCNLSF 2004 (v. 2.06), que utiliza un proceso numérico no-lineal mediante el ajuste por mínimos cuadrados (*NLSF*) basados en el algoritmo de Marquardt para la optimización de funciones y el sistema de pesos de MacDonald para la parte real e imaginaria de la impedancia [106, 107, 108].

### **2.2.3 Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (*EQCM*).**

La microbalanza de cuarzo (*QCM*) es un dispositivo que aprovecha las propiedades piezoeléctricas del cuarzo como una herramienta para detectar cambios de masa del orden del nanogramo. En un principio, se utilizó para investigar los procesos de transferencia de materia en las interfases gas | sólido y gas | líquido | sólido [109, 110]. En un desarrollo posterior, se utilizó una de las dos caras de la lámina de cuarzo como soporte de un electrodo en contacto con una disolución y, de esta manera, estudiar los cambios de masa producidos durante los procesos

faradaicos [111, 112, 113, 114, 115] y pasó a llamarse microbalanza electroquímica de cuarzo (*EQCM*).

Utilizada en el estudio de multitud de fenómenos químico-físicos, tales como formación de depósitos [116, 117, 118, 119], electrocristalización [120, 121, 122, 123], cinética de formación de depósito [124, 125, 126, 127, 128], electrodisolución en corrosión [129, 130, 131, 132], intercalación [133], electrocromismo [134, 135], adsorción de gases [136], absorción de gases [137], evolución de gases [138, 139], caracterización de sistemas poliméricos [140, 141, 142, 143, 144], etc., se ha convertido en una poderosa herramienta *in situ* capaz de proporcionar información analítica cuantitativa en tiempo real [145, 146, 147]. Este instrumento, en la actualidad puede llegar a sensibilidades inferiores al nanogramo.

La *QCM* se fundamenta en la relación existente entre la variación de la frecuencia de resonancia de una lámina de cuarzo y el recorrido de la onda mecánica transversal que lo atraviesa. Esta frecuencia de resonancia está afectada por el tipo de corte que presenta el cuarzo y para un corte dado, por el espesor de la lámina. Así pues, las variaciones en dicho espesor debido al depósito de materiales sobre éste son detectadas como cambios en la frecuencia de resonancia, siempre y cuando no haya complicaciones viscoelásticas.

La ecuación que relaciona la variación de la frecuencia de resonancia con el grosor de la lámina de cuarzo y, consecuentemente con la especie que se adsorbe o desorbe se conoce como Ecuación de Sauerbrey [109]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_r \sqrt{E_y \rho}} \Delta m_e \quad (1)$$

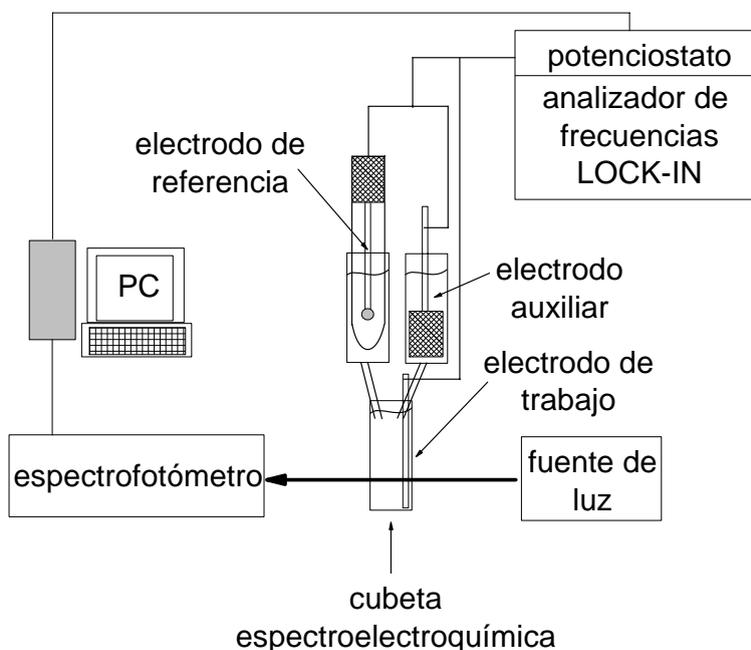
Si se toma un valor de la constante de cizalla ( $E_y$ ) de  $294.7 \times 10^9$  dyna  $\text{cm}^{-2}$  [148], una densidad del electrodo de cuarzo ( $\rho$ ) de  $2.6506$   $\text{g cm}^{-3}$  [149] y un área de resonancia ( $A_r$ ) de  $19.6$   $\text{mm}^2$ , el valor teórico de la constante de proporcionalidad es

de  $4.17 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$  para un cristal de cuarzo de frecuencia de resonancia al aire ( $f_0$ ) de 6 MHz.

Para los ensayos realizados con la *EQCM* se utilizaron electrodos de oro de 6 MHz de corte *AT* (láminas de cuarzo cortadas con una inclinación de  $35^\circ$  con respecto al plano XZ de la sección principal del cristal de cuarzo que es hexagonal) del fabricante Matel-Fordahl como electrodos de trabajo. Como electrodo auxiliar se utilizó una malla de platino y como referencia un electrodo de  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{(sat)}$ . El montaje experimental estaba formado por un oscilador UPR15/RT0100 de 6 MHz (desarrollado por el UPR15 del CNRS de Paris, Francia), un frecuenciómetro Fluke PM 6685, un multímetro Keithley 2000 y un potencióstato PAR 263A (EG&G Instruments). Todos los elementos del montaje fueron controlados por medio de una tarjeta GPIB, que permite una velocidad de adquisición de datos de tres puntos por segundo. La celda electroquímica fue termostatzada con un baño HETO DENMARK a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

### 2.3 Montaje experimental de los ensayos espectroelectroquímicos.

En el electrodepósito de los polímeros para los ensayos espectroelectroquímicos se utilizó una celda comercial de tres electrodos termostatazada por un baño HETO DENMARK a 25 °C. Todas las solución fueron preparadas en el momento de realizar los ensayos con agua destilada y desionizada (Milli-Q-plus, Millipore) sin desairear con *Ar*. Para ello se realizaron 30 ciclos a una velocidad de barrido de 10 mV s<sup>-1</sup>. Posteriormente, se ciclo 10 veces en las mismas condiciones experimentales de polimerización pero en ausencia de colorante, para limpiar los electrodos de monómeros no polimerizados y absorbidos y/o polimerizar estas unidades libres.



**Figura 2.** Representación esquemática del ensamblaje completo para ensayos espectroelectroquímicos mediante voltamperometría o mediante espectroscopia de impedancia electroquímicas.

Los ensayos espectroelectroquímicos fueron realizados acoplando los mismos potenciostatos nombrados en la sección 2.2.1 a un PC, donde los datos electroquímicos fueron adquiridos junto con los obtenidos por un espectrofotómetro de fibra óptica portátil EPP2000 (StellarNet Inc.). Como celda espectroscópica se utilizó una cubeta de cuarzo de 10 mm de longitud de paso óptico (HELLMA<sup>®</sup>, 110-QS). Se realizaron ensayos voltamperométricos y de espectroscopia de impedancia electroquímica simultáneamente a la adquisición de datos espectroscópicos entre 343 y 1177 nm. El montaje experimental se muestra en la Figura 2, donde en la cubeta de cuarzo se instaló el electrodo de trabajo de manera que el haz de luz policromática atravesará el electrodo de *ITO* recubierto de polímero. El electrodo auxiliar y el de referencia se ubicaban en jeringuillas constantemente en contacto con la solución electrolítica de la cubeta. Todo este montaje permanece oculto a la luz ambiental en el interior de una cámara oscura para que no afecte a la señal espectroscópica.

Previamente a los ensayos voltamperométricos el electrodo modificado se estabilizaba a un potencial constante durante 5 minutos y posteriormente se realizaba un ciclo voltamperométrico en la ventana de potenciales conveniente para el ensayo a una velocidad de barrido de  $4 \text{ mV s}^{-1}$ , en una solución de  $\text{KNO}_3$  0.1 M sin burbujear *Ar* ni termostatar. Durante el barrido voltamperométrico se adquirirían un espectro de absorbancia a todas las longitudes de onda cada 7 segundos o 0.22 segundos dependiendo de los parámetros de ajuste introducidos en el programa que controla el espectrofotómetro.

Para los ensayos de *EIS*, las condiciones experimentales generales han sido comentadas en la sección 2.2.2.

## 2.4 Calibrado de la EQCM.

Independientemente de la teórica ecuación de Sauerbrey, Ec. (1), es necesario encontrar una relación experimental entre la variación de la frecuencia y la masa debido al montaje experimental que se utiliza para los ensayos de EQCM. Para esto se deben encontrar unas condiciones experimentales donde se intercambie con el medio un átomo de alguna especie conocida para  $n$  electrones transferidos.

El procedimiento utilizado en este trabajo ha sido valorado anteriormente como un método válido para el calibrado de los electrodos de la microbalanza de cuarzo [150, 151, 152] en el cual se aprovecha el electrodeposición del cobre sobre los electrodos de oro y se relaciona la carga requerida con los cambios de frecuencia del elemento piezoeléctrico del electrodo (cuarzo).

Para ello se preparó una disolución de  $CuSO_4$  0.5 M y  $H_2SO_4$  0.1 M de pH 1.2 y se estabilizó la temperatura a 25 °C. El electrodo de trabajo de cuarzo suministrado por el fabricante Matel-Fordahl posee una frecuencia de resonancia de 6.01 MHz. El área de resonancia es de 19.6 mm<sup>2</sup> mientras que el área eléctrica es de 25.5 mm<sup>2</sup> aproximadamente. El campo eléctrico causante del comportamiento piezoeléctrico de cuarzo únicamente se aplica en la zona de la lámina de cuarzo que queda entre los dos depósitos de oro que se encuentran en cada una de las caras de la lámina de cuarzo.

La Figura 3 muestra la carga total que se intercambia sobre el electrodo de trabajo en función de la frecuencia de resonancia durante un intervalo de tiempo dado. Como se puede apreciar hay una relación lineal entre la carga y la frecuencia, además, se debe considerar que la transferencia electrónica es uniforme en toda la superficie electródica del oro, debido a su homogeneidad. Así pues, se puede

correlacionar la masa depositada sobre el área de resonancia ( $A_r$ ) y la depositada sobre toda el área eléctrica ( $A_e$ ) mediante la relación de áreas:

$$\frac{m}{A_e} = -\frac{A_r \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{f}{A_r} \quad (2)$$

$$m = -\frac{A_r \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_e}{A_r} f \quad (3)$$

Transformando la masa en carga mediante las leyes de Faraday, se calcula la constante de proporcionalidad entre la masa y la frecuencia de resonancia del cuarzo, considerando la carga que atraviesa el electrodo en valor absoluto:

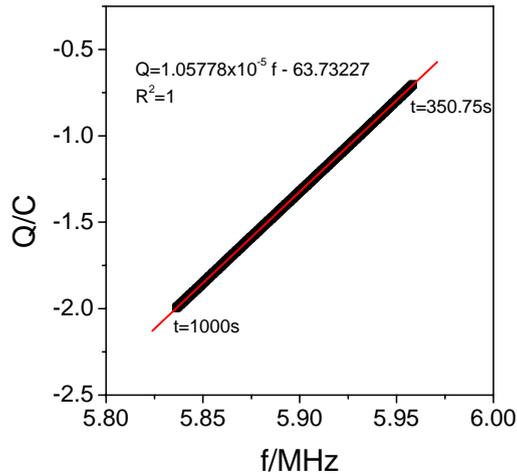
$$\frac{AW}{nF} Q = -\frac{A_r \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_e}{A_r} f \quad (4)$$

$$Q = -\frac{A_r \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_e}{A_r} \frac{nF}{AW} f \quad (5)$$

En el caso representado en la Figura 3, la constante de proporcionalidad entre carga y frecuencia es  $1.05778 \times 10^{-5} \text{ C Hz}^{-1}$ , correspondiente a una constante de Sauerbrey de  $3.82579 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$ .

Si se compara con el valor teórico obtenido en la sección 2.2.3 ambos valores coinciden en orden pero no en el valor absoluto de la magnitud por lo que se realizaron dos calibrados más. La media de la constante de Sauerbrey calculada fue  $3.7682 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$ . En vista de los resultados obtenidos se optó por considerar el valor calculado experimentalmente como el coeficiente de transformación correcto de las medidas de frecuencia en medidas de masa. A partir de este momento, las variaciones de frecuencia se representarán como variaciones de masa total del electrodo de trabajo, tomando para ello este coeficiente de calibrado multiplicado por sus respectivas relaciones de área.

Otro punto importante a tener en cuenta es que la carga eléctrica deja de variar linealmente con la frecuencia para masas de depósito superiores a 0.13 mg, en el caso de las láminas de cuarzo de Matel-Fordahl, lo que proporciona un límite aproximado de validez de la ecuación de Sauerbrey para este tipo de electrodos.



**Figura 3.** Calibrado mediante el electrodepósito de cobre metálico procedente de una disolución de  $CuSO_4$  0.5 M y  $H_2SO_4$  0.1 M de pH 1.2 y a 25 °C, cuando se aplica un intensidad constante de -2 mA sobre un electrodo cuarzo Matel-Fordahl.

## 2.5 La función $F(dm/dQ)$ .

Gracias al registro simultáneo de la intensidad que pasa a través de la celda electroquímica y de los cambios de masa asociados a las reacciones faradaicas que tienen lugar en la superficie del electrodo de la *EQCM*, es posible obtener información de la masa molecular de las especies que se absorben o desorben durante un ensayo electroquímico, mediante la siguiente relación [153]:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum \frac{AW_i}{n_i} \nu_i \pm \text{contribuciones de masa debidas a especies no cargadas} \quad (6)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday (96484.56 C mol),  $\Delta Q$  es la carga eléctrica que atraviesa el electrodo y  $\Delta m$  representa la variación de masa sobre el electrodo.  $AW_i$  es la masa molecular de la especie cargada  $i$  involucrada durante el proceso faradaico,  $n$  la carga eléctrica de la especie  $i$  y  $\nu$  es la porción de carga eléctrica neutralizada por la participación de este ion.

En algunos sistemas es importante considerar que especies no cargadas, como por ejemplo las moléculas de agua, pueden participar en el proceso electroquímico. Esta participación puede estar asociada a cambios de masa sobre el electrodo, sin embargo, su movimiento no está asociado a un flujo de carga eléctrica. De esta manera, la participación de estas especies puede modificar la relación masa/carga obtenida.

El análisis puntual de la relación masa/carga eléctrica proporciona información muy útil para el estudio de los mecanismos electródicos. En los sistemas *redox*, donde la transferencia electrónica se produce mediante el intercambio de una única especie cargada, la relación puntual  $F(dm/dQ)$  proporciona la razón entre el peso molecular de la especie intercambiada y el número de electrones transferidos por el sistema a cada potencial de estudio mediante el siguiente razonamiento:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{AW}{n} \frac{1}{F} \frac{dQ}{dt} \quad (7)$$

$$F \frac{dm/dt}{dQ/dt} = \frac{AW}{n} \quad (8)$$

$$F \frac{dm}{dQ} = \frac{AW}{n} \quad (9)$$

donde  $n > 0$  si los electrones intercambiados tienen lugar durante el proceso de oxidación, mientras que  $n < 0$  si pertenecen al proceso de reducción.

Cuando, durante el proceso *redox*, intervienen más de una especie cargada entonces se cumple:

$$\sum \frac{dm_i}{dt} = \sum \frac{AW_i}{n_i} \frac{1}{F} \frac{dQ_i}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{d \sum m_i}{dt} = \sum \frac{AW_i}{n_i} \frac{1}{F} v_i \frac{dQ}{dt} \quad (11)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{F} \sum \frac{AW_i v_i}{n_i} \quad (12)$$

$$1 = \sum v_i \quad (13)$$

De esta manera se obtiene la expresión general de la función  $F(dm/dQ)$ :

$$F \frac{dm}{dQ} = \sum \frac{AW_i v_i}{n_i} \quad (14)$$

que equivale a la siguiente expresión analítica:

$$F \frac{dm/dt}{I} = \sum \frac{AW_i v_i}{n_i} \quad (15)$$

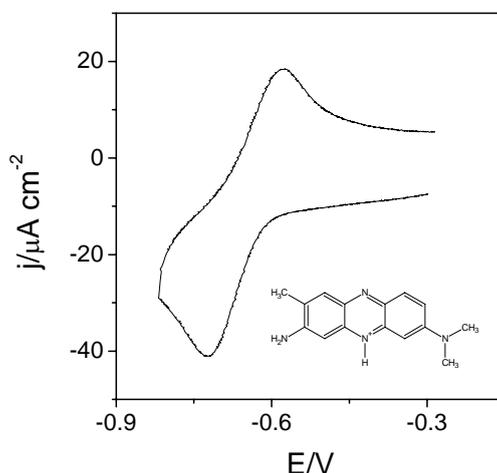
donde  $I$  es la intensidad de corriente y  $n_i$  posee el mismo criterio de signos que el caso anterior. Así pues, el cálculo de la Ec. (14) con el tiempo facilita información *in situ* de las especies que intervienen en la transferencia electrónica.

Para la obtención de la función  $F(dm/dQ)$  el primer paso es convertir los datos registrados de frecuencia en valores de masa mediante el valor del calibrado calculado en la sección 2.4. Posteriormente, se calcula la derivada puntual de la masa con respecto al tiempo que, en muchos casos, es conveniente realizar un proceso de suavizado para facilitar el análisis final de los resultados.

Para el cálculo de la función  $F(dm/dQ)$  se multiplican, para un mismo valor de tiempo, los valores de la derivada de la masa respecto al tiempo por la constante de Faraday y se divide, a su vez, por la intensidad de corriente, Ec. (15). De esta manera, el signo de la función calculada indica la especie intercambiada sobre el electrodo de trabajo: con signo negativo, el sistema electroactivo intercambia cationes y con signo positivo en el caso de que sean aniones. Para estos sucesivos pasos se utilizó el programa algebraico Mathcad v. 13 con el que se desarrolló una plantilla para el tratamiento de las medidas obtenidas mediante la *EQCM*.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Estudio mediante voltamperometría cíclica de fenacinas y fenotiacinas en medio acuoso *KCl* 0.5 M.



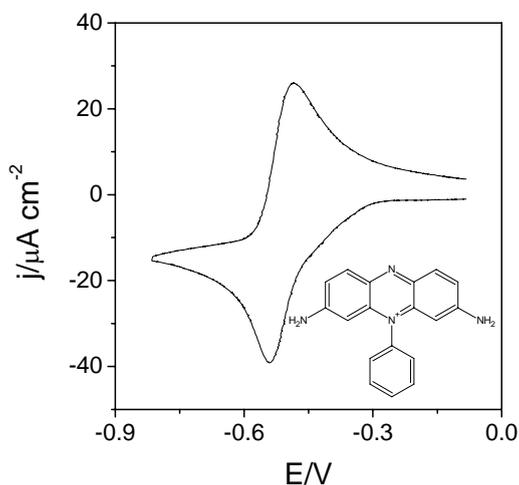
**Figura 4.** Voltamperograma cíclico del monómero de Rojo Neutro (3-amino-7-(dimethylamino)-2-methylphenazin-5-ium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Los primeros ensayos para conocer un poco más sobre las propiedades electroactivas de estas moléculas fueron realizados mediante voltamperometría cíclica en un medio de *KCl* con un electrodo de *ITO*.

La acina que muestra su actividad electroquímica a los potenciales más catódicos es el Rojo Neutro (*NR*), una fenacina (Figura 4) y en estas condiciones experimentales presenta un potencial formal de -0.650 V. Esta característica tiene su origen en la importante deslocalización de los dobles enlaces y que complica la pérdida o ganancia de electrones. Por otra parte, según la bibliografía [154, 155],

existen fenómenos de desorción durante la reducción y adsorción durante la oxidación.

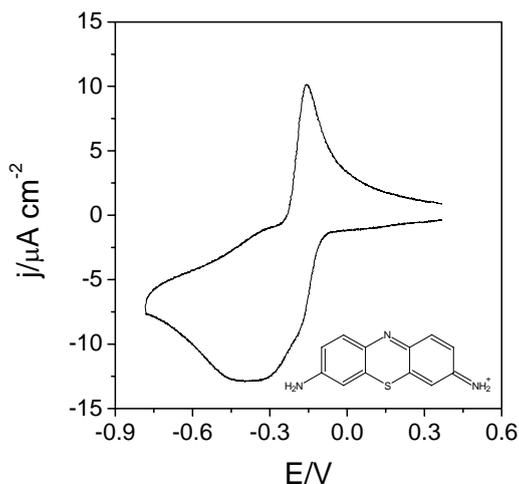
Después le sigue la Fenosafranina (*Ps*) con un potencial formal de -0.511 V (Figura 5). La presencia de un grupo benceno unido a unos de los átomos de nitrógeno del anillo central podría dificultar la resonancia de los dobles enlaces dentro de esta molécula y lo hace ligeramente más inestable.



**Figura 5.** Voltamperograma cíclico del monómero de Fenosafranina (3,7-diamino-5-phenylphenazin-5-ium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

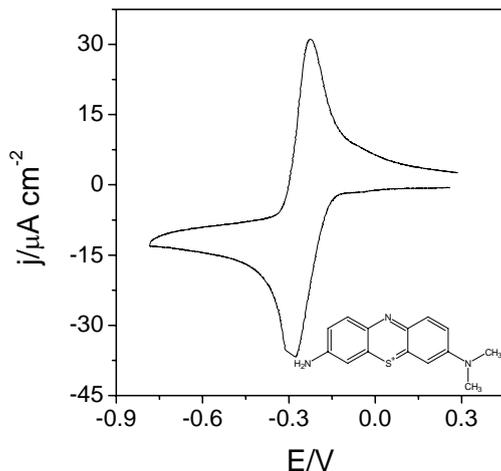
Los monómeros estudiados con potenciales formales más anódicos son las fenotiaccinas, que se caracterizan por tener un átomo de azufre en el anillo central que afecta a la resonancia molecular. La fenotiaccina de estructura relativamente menos compleja es la Tionina (*Th*) y presenta un potencial formal de -0.276 V. Como se puede observar en el voltamperograma de la Figura 6, se ha registrado un pico de reducción con una semianchura de semipico inusualmente elevada para este tipo de moléculas (0.242 V en Tabla 1) posiblemente relacionado con la formación de agregados durante la preparación de la disolución experimental. Teniendo en cuenta

que se produce la adsorción sobre el electrodo de los monómeros reducidos, es probable que estos agregados dificultaran la difusión de los monómeros hacia el electrodo durante la reducción provocando el ensanchamiento de este pico. Posteriormente, aparece un pico de oxidación característico de desorción.

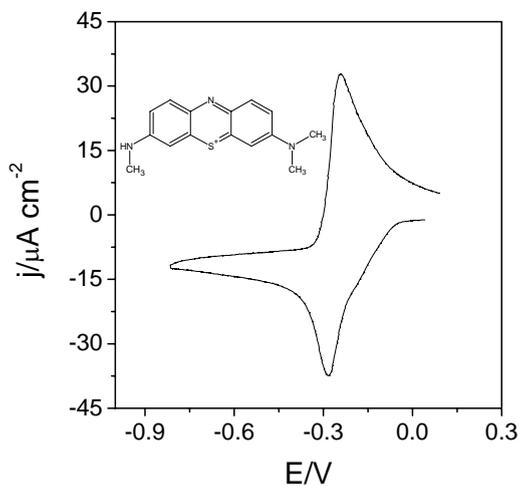


**Figura 6.** Voltamperograma cíclico del monómero de Tionina (7-amino-3H-phenothiazin-3-iminium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.

En la Figura 7 y Figura 8 se muestran los voltamperogramas del Azure A (AA) y el Azure B (AB) respectivamente, cuyas diferencias estructurales se centran principalmente en los grupos amino que poseen como sustituyentes. Mientras que el AA posee un grupo amino primario y otro terciario, el AB presenta el mismo grupo amino terciario y además, otro amino secundario. Esta única diferencia estructural no modifica sustancialmente las características electroquímicas entre estos colorantes. Si bien cabe destacar la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico que presentan ( $|E_{pp}|$  en Tabla 1), lo que hace pensar que el proceso *redox* del Azure B es ligeramente más reversible que el proceso *redox* del Azure A.

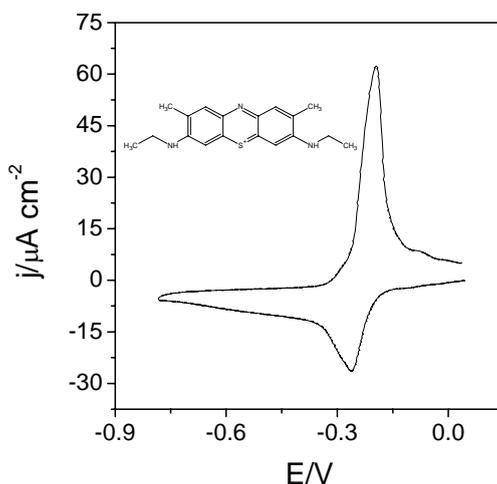


**Figura 7.** Voltamperograma cíclico del monómero de Azure A (3-amino-7-(dimethylamino)phenothiazin-5-ium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 8.** Voltamperograma cíclico del monómero de Azure B (3-(dimethylamino)-7-(methylamino)phenothiazin-5-ium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

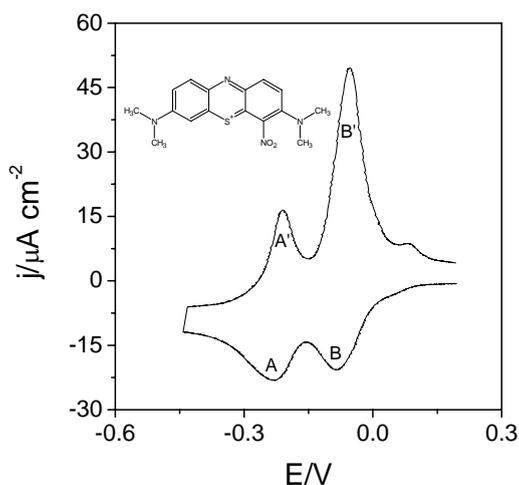
El Azul de Metileno Nuevo (*NMB*) posee una de las estructuras moleculares más complejas de entre las moléculas utilizadas en este trabajo ya que en los dos grupos amino secundario uno de los sustituyentes es un grupo etilo. Si se observa la Figura 9, lo que primero llama la atención es un pico anódico de elevada intensidad ( $62 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) donde se concentra la mayor cantidad de carga de oxidación y se desorbe el monómero adherido a la superficie del electrodo. Como el pico de reducción no posee la misma intensidad de pico, la carga complementaria de reducción seguramente se extiende durante parte del barrido catódico entre  $-0.4 \text{ V}$  y  $-0.8 \text{ V}$ . Así pues, el proceso de adsorción de monómeros no se limita únicamente al pico voltamperométrico de reducción, lo que podría ser característico de este tipo de moléculas dada la forma de los voltamperogramas anteriores.



**Figura 9.** Voltamperograma cíclico del monómero de Azul de Metileno Nuevo (3,7-bis(ethylamino)-2,8-dimethylphenothiazin-5-ium). En una solución con *KCl*  $0.5 \text{ M}$  y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

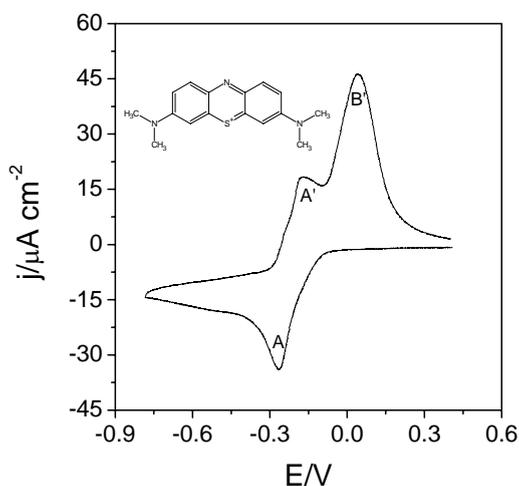
Los dos últimos colorantes de estudio, el Verde de Metileno (*MG*) y el Azul de Metileno (*MB*), poseen únicamente grupos amino terciarios (Figura 10 y Figura 11, respectivamente). La única diferencia entre ambos es la presencia de un grupo

nitroso en el *MG*. Esta diferencia estructural hace particular el voltamperograma de este colorante. Como se puede ver en la Figura 10, se han registrado dos sistema *redox* ( $A-A'$  y  $B-B'$ ), cuyos potenciales estándar están separados por 0.150 V (Tabla 1). En la bibliografía se han encontrado dos explicaciones a este fenómeno: Zhou *et al.* asignan estos picos a dos transferencias monoelectrónicas del *MG* [156]; mientras que Akkermans *et al.* lo atribuyen al proceso *redox* de moléculas adsorbidas sobre el electrodo y al proceso *redox* de moléculas disueltas a concentraciones de *MG* inferiores a  $2 \times 10^{-3}$  M [157]. Al observar los datos de la Tabla 1 para el *MG*, los dos picos anódicos presentan una  $\omega_{1/4}$  más propia de procesos de desorción y adsorción (próximas a 25 mV), por lo que no apoyan ninguna de las dos hipótesis ya que parece que se trate de dos tipos de moléculas diferentes presentes en el medio. No obstante, este sistema requerirá de estudios posteriores para entender mejor cual es el efecto del radical nitroso sobre la estructura electrónica de esta particular fenotiacina.



**Figura 10.** Voltamperograma cíclico del monómero de Verde de Metileno (3,7-bis(dimetilamino)-4-nitrophenothiazin-5-ium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.

Durante la reducción del *MB* (Figura 11) tiene lugar las dos transferencias monoeléctricas juntas y durante el barrido anódico se forman dos picos con potenciales de pico separados 0.210 V (Tabla 1). Según la bibliografía [158], el primer pico de oxidación (*A'* en la Figura 11) correspondería a la oxidación de una película de *MB* formada durante la reducción menos hidratada y de mayor conductividad eléctrica, mientras que el segundo pico (*B'* en la Figura 11) correspondería a una fase más hidratada y con mayor conductividad iónica. Esta explicación podría aplicarse a los resultados obtenidos con el *MG*.



**Figura 11.** Voltamperograma cíclico del monómero de Azul de Metileno (3,7-bis(dimetilamino)phenothiazin-5-ium). En una solución con *KCl* 0.5 M y con una concentración de colorante  $2.5 \times 10^{-4}$  M. En atmósfera de Argón a 25 °C y con una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.

Como se ha visto, las características electroactivas de estas moléculas son muy particulares incluso en condiciones experimentales idénticas. Así pues, los átomos que forman el heterociclo, el tipo de sustituyentes que rodean la estructura aromática e incluso la simetría de la molécula juegan un papel fundamental en ellas.

**Tabla 1.** Parámetros voltamperométricos de los picos registrados en la Figura 4, la Figura 5, la Figura 6, la Figura 7, la Figura 8, la Figura 9, la Figura 10 y la Figura 11.  $E_p$  indica el potencial de pico,  $j_p$  la densidad de pico,  $E^0$  es el potencial estándar del proceso, y  $\omega_{1/4}$  indica la semianchura del semipico, expresada como la diferencia entre el potencial de pico y el potencial de semipico. Los subíndices  $c$  y  $a$  indican el pico catódico y anódico, respectivamente. (\*) este valor fue calculado extrapolando los valores de la curva del pico A debido a la proximidad de los picos en el voltamperograma de la Figura 10.

Monómero	$E_{pc}$	$j_{pc}$	$E_{pa}$	$j_{pa}$	$ E_{pp} $	$E^0$	$ j_{pa}/j_{pc} $	$\omega_{1/4c}$	$\omega_{1/4a}$
	(V)	( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	(V)	( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	(V)	(V)		(V)	(V)
<i>NR</i>	-0.725	-41	-0.574	18	0.151	-0.650	0.44	0.080	0.056
<i>Ps</i>	-0.540	-39	-0.483	26	0.057	-0.511	0.67	0.061	0.042
<i>Th</i>	-0.396	-13	-0.156	10	0.240	-0.276	0.77	0.242	0.039
<i>AA</i>	-0.286	-38	-0.225	31	0.061	-0.255	0.81	0.066	0.041
<i>AB</i>	-0.281	-40	-0.242	35	0.039	-0.261	0.87	0.071	0.034
<i>NMB</i>	-0.259	-26	-0.195	62	0.064	-0.227	2.38	0.034	0.042
<i>MG</i>									
pico AA'	-0.227	-23	-0.210	16	0.017	-0.218	0.69	0.084*	0.027
pico BB'	-0.085	-21	-0.054	49	0.031	-0.069	2.3	0.061	0.039
<i>MB</i>									
pico AA'	-0.266	-34	-0.168	18	0.098	-0.217	0.53	0.063	0.044
pico B'			0.042	46					0.093

En la Tabla 1, se puede destacar que los procesos *redox* de estas moléculas parecen cuasi-reversibles al no superar los 100 mV de distancia entre picos ( $|E_{pp}|$ ), salvo en el caso de la Tionina (0.240 V), debido a un problema de disolución comentado anteriormente, y del Rojo Neutro, supuestamente por ser una de las moléculas más estable (0.151 V). En cuanto al potencial estándar calculado ( $E^0$ ) de cada una de ellas, en líneas generales se puede apreciar una tendencia a potenciales más anódicos a medida que aumenta la complejidad estructural de los colorantes. Este fenómeno parece estar ligado a la pérdida de aromaticidad de los anillos centrales.

Estos cambios en el  $E^0$  también afectan a la relación entre densidades de pico ( $|j_{pa}/j_{pc}|$ ). Así pues, se puede observar como a medida que nos alejamos de

potenciales próximos a la descarga del hidrogeno (alrededor de -1 V) la relación entre picos es más próxima a la unidad. Por lo tanto, es probable que durante la reducción del *NR* ( $E_{pc} = -0.725$  V en Tabla 1) tenga lugar la mismo tiempo procesos secundarios acoplados y hace que la carga encerrada en el pico de reducción sea mucho mayor que la de oxidación.

En los monómeros de estructura moléculas más compleja, como son el *NMB*, *MG* y *MB*, esta tendencia se pierde debido que la adsorción de las moléculas sobre el electrodo está más acentuada y presentan picos de oxidación con una densidad de corriente mucho mayor que los de la reducción. Parece ser que las moléculas de *MB* espontáneamente forman estructuras adsorbidas y ordenadas sobre las superficies electródicas lo que podría extenderse al *NMB* y al *MG* [159]. Por último, los bajos valores de  $\omega_{1/4}$  indican claramente fenómenos de adsorción durante la reducción y fenómenos de desorción durante la oxidación en todos los colorantes (Tabla 1).

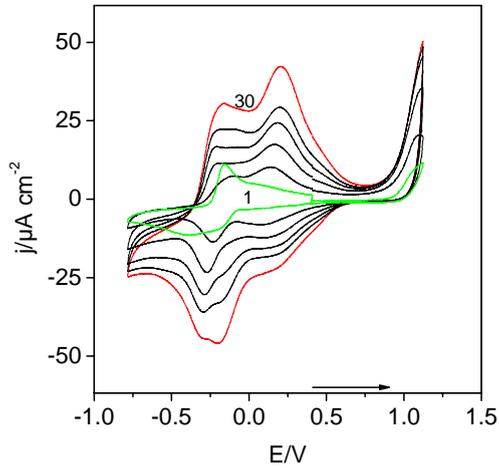
### ***3.2 Electrogenación mediante voltamperometría cíclica de polímeros de fenacinas y fenotiacinas en medio acuoso KCl 0.5 M.***

Teniendo en cuenta que la síntesis y propiedades del polímero resultante también estará afectada por la estructura molecular del monómero precursor, se procedió a la electrogeneración mediante voltamperometría cíclica de poli-(Tionina) (Figura 12), poli-(Azure A) (Figura 13), poli-(Fenosafranina) (Figura 14), poli-(Azul de Metileno Nuevo) (Figura 15), poli-(Verde de Metileno) (Figura 16) y poli-(Azul de Metileno) (Figura 17) en el mismo medio electrolítico que en la sección anterior.

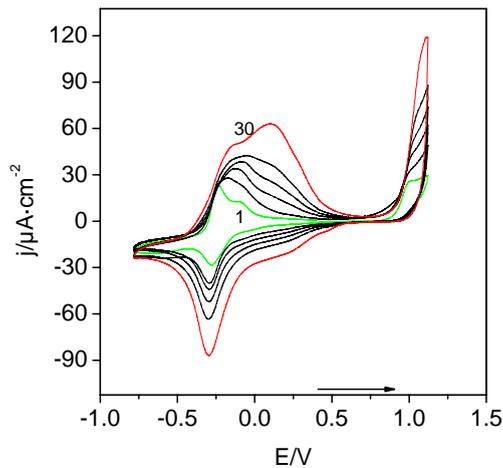
Observando los voltamperogramas de electrogeneración, se pueden distinguir dos zonas características en este tipo de macromoléculas. Una zona de potenciales donde se producen las reacciones *redox* del nuevo polímero electrogenerado, muy próxima a los potenciales de oxidación y reducción del monómero en disolución y, otra zona, a potenciales mucho más anódicos, donde se produce la electrogeneración y depósito del polímero sobre el electrodo [160, 161]. Debido a que esta electrogeneración tiene lugar a potenciales cercanos a la descarga de oxígeno (alrededor de 1 V frente al electrodo de referencia  $Ag | AgCl | KCl_{(sat)}$ ), el potencial máximo aplicado fue 1.12 V para todas las polimerizaciones.

Los resultados muestran que la formación y depósito de la macromolécula polimérica comienza al superar los 0.8 V independientemente de la estructura molecular del colorante [160]. A medida que pasan los ciclos, la intensidad alcanzada entre 0.8 V y 1.2 V se incrementa. Las causas que podrían explicar este fenómeno no están claras ya que existen varios motivos: el polímero depositado presenta electroactividad en esa zona de potenciales, actúa de catalizador de la polimerización favoreciendo la radicalización del monómero o aumentando la

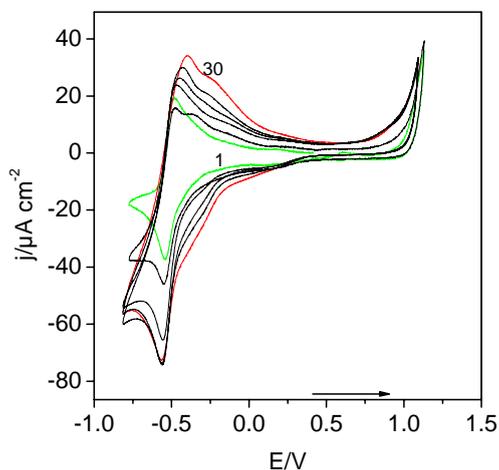
cantidad de sitios de crecimiento de la cadena, como catalizador de la descarga de oxígeno.



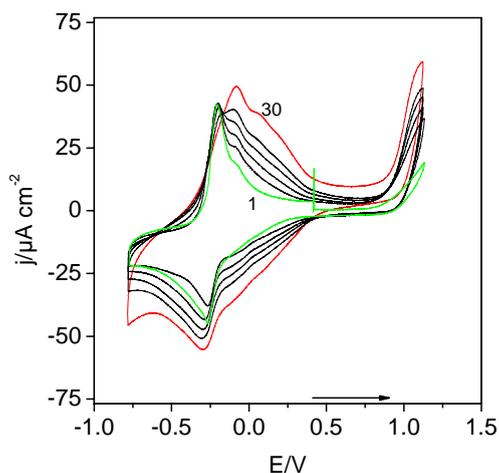
**Figura 12.** Voltamperogramas de generación de *PTh* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *Th*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.120 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.



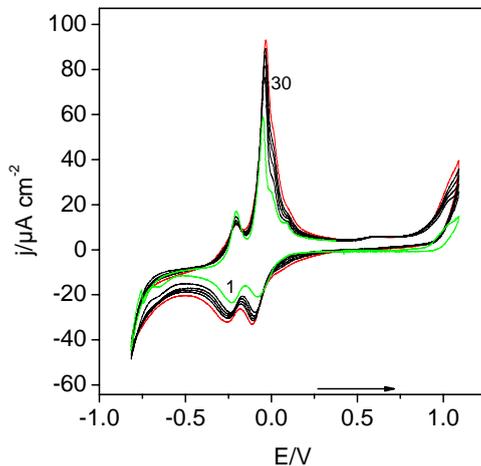
**Figura 13.** Voltamperogramas de generación de *PAA* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *AA*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.120 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.



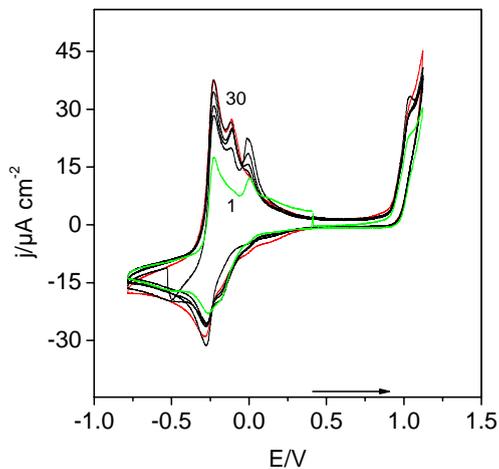
**Figura 14.** Voltamperogramas de generación de *PPs* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *Ps*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.120 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.



**Figura 15.** Voltamperogramas de generación de *PNMB* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *NMB*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.120 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.



**Figura 16.** Voltamperogramas de generación de *PMG* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *MG*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.120 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.

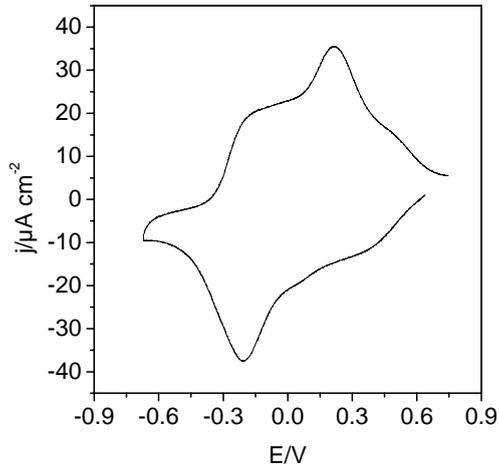


**Figura 17.** Voltamperogramas de generación de *PMB* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *MB*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.120 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.

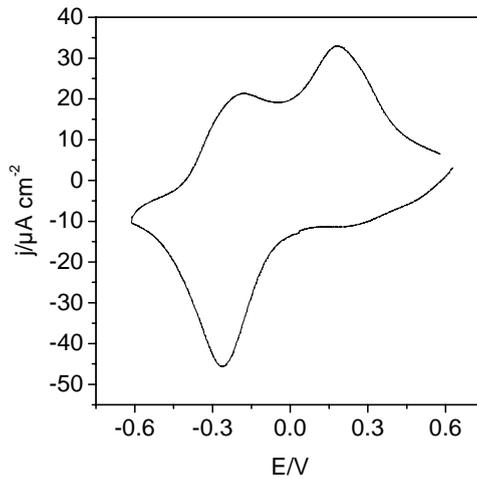
Durante los sucesivos ciclos también se va registrando un aumento de intensidad entre -0.8 V y 0.8 V. Schlereth *et al.* dan por asumido que los procesos faradaicos que tienen lugar en este intervalo de potenciales en su parte más catódica es debido a monómeros adsorbidos por el polímero (y en este caso junto con los monómeros disueltos), y que los procesos que tienen lugar a los potenciales más anódicos se debe a las reacciones *redox* propias del heterociclo incluido en la estructura macromolecular del polímero cuyas propiedades electroquímicas han sido desplazadas en el potencial [162]. Estas características son fácilmente observable para la poli-(Tionina) (*PTh*), el poli-(Azure A) (*PAA*), la poli-(Fenosafranina) (*PPs*) y el poli-(Azul de Metileno Nuevo) (*PNMB*) que corresponden a la Figura 12, Figura 13, Figura 14 y Figura 15, respectivamente.

En cambio, para la formación de del poli-(Verde de Metileno) (*PMG*) y poli-(Azul de Metileno) (*PMB*) (Figura 16 y Figura 17 respectivamente) parece que no ocurre polimerización ya que los procesos *redox* del monómero siguen siendo más importantes que los del polímero. El caso más complejo es el del *PMB* donde la multitud de picos podrían indicar diferentes potenciales de oxidación asociados a diferentes oligómeros formados a los potenciales más anódicos.

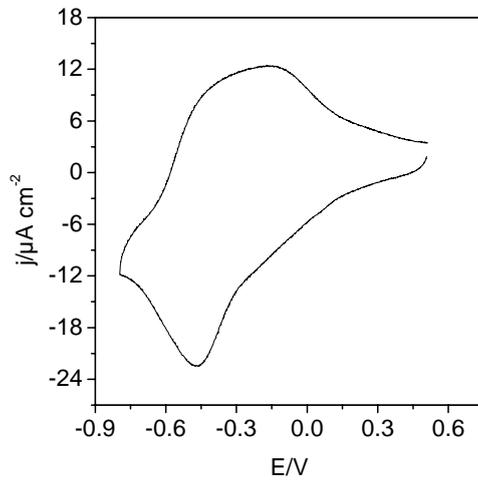
En ausencia de monómero en la solución (Figura 18, Figura 19, Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 23), se pueden observar las dos zonas donde se producen las reacciones faradaicas de los electrodos modificados, la “actividad tipo monómero” (monómero absorbido) y la “actividad tipo polímero” (el anillo aromático de las subunidades del polímero) según la bibliografía. En estas condiciones experimentales, parece ser que se ha depositado poca cantidad de polímero cuyos monómeros precursores poseen grupos amino terciarios (*PMG* y *PMB*) en comparación con el resto de monómeros polimerizados.



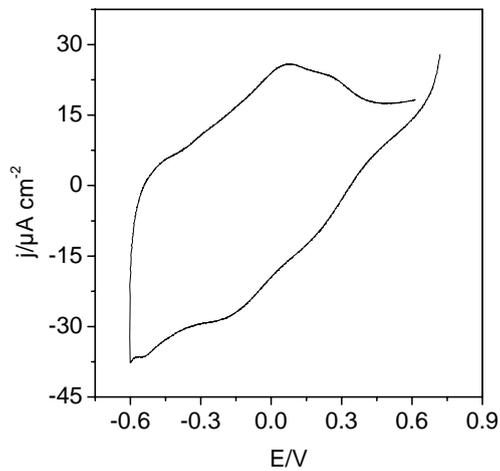
**Figura 18.** Voltamperograma registrado del electrodo modificado de *ITO* con *PTh* en un medio *KCl* 0.5 M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



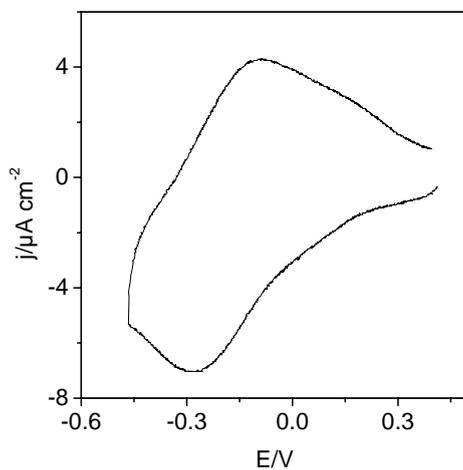
**Figura 19.** Voltamperograma registrado del electrodo modificado de *ITO* con *PAA* en un medio *KCl* 0.5 M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



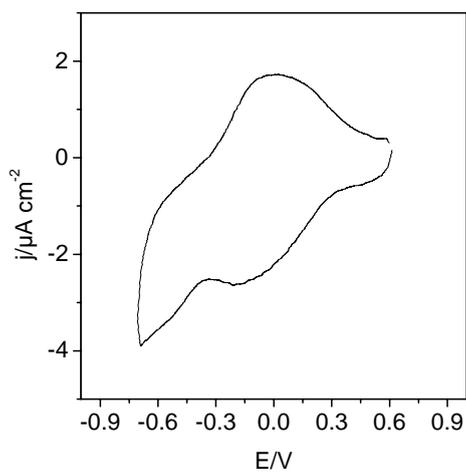
**Figura 20.** Voltamperograma registrado del electrodo modificado de *ITO* con *PPs* en un medio *KCl* 0.5 M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 21.** Voltamperograma registrado del electrodo modificado de *ITO* con *PNMB* en un medio *KCl* 0.5 M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

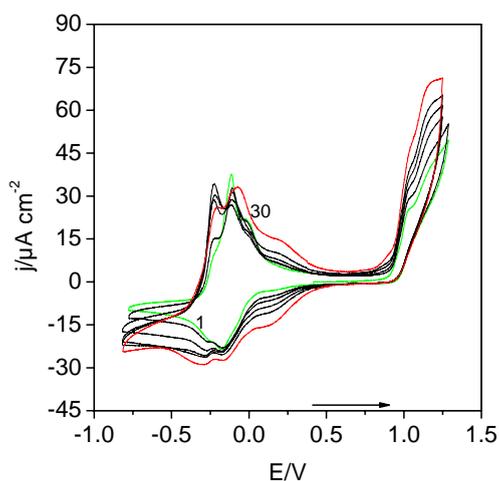


**Figura 22.** Voltamperograma registrado del electrodo modificado de *ITO* con *PMG* en un medio *KCl* 0.5 M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

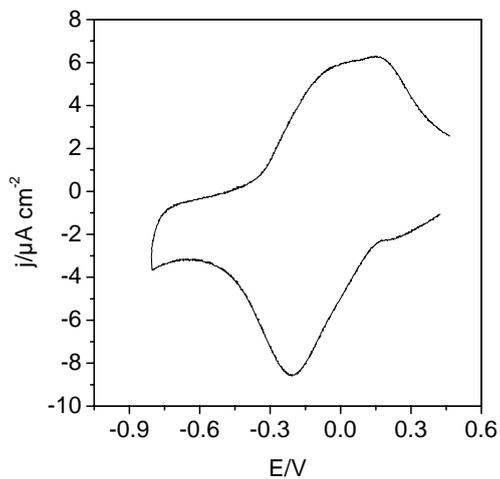


**Figura 23.** Voltamperograma registrado del electrodo modificado de *ITO* con *PMB* en un medio *KCl* 0.5 M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Estudios previos con el *NR* han demostrado que hay muchos factores capaces de afectar a la cinética de electropolimerización y a las propiedades físicas del polímero electrogenerado [145]. Para comprobar el efecto del potencial límite anódico sobre las fenotiacinas, se electrogeneró *PMB* aumentando el potencial hasta 1.28 V (Figura 24). En este último ensayo, la segunda onda de intensidad observada alrededor de 1.2 V podría ser debido a la radicalización de dímeros u oligómeros formados en el hombro más catódico (a 1 V) [160]. El resultado final es una mayor cantidad de *PMB* depositado sobre el electrodo (Figura 25) si se compara con la Figura 23.



**Figura 24.** Voltamperogramas de generación de *PMB* sobre *ITO* en un medio *KCl* 0.5 M y *MB*  $2.5 \times 10^{-4}$  M a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En atmósfera de Argón a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_i = 0.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.280 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.800 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 10, 15, 20 y 30.

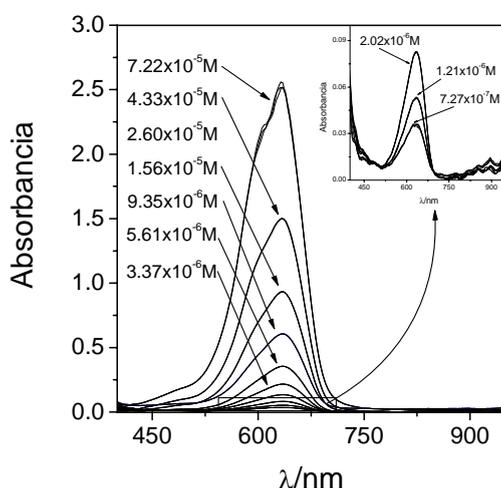


**Figura 25.** Voltamperograma registrados del electrodo modificado de *ITO* con *PMB* en un medio *KCl* 0.5 M a 20 mV s<sup>-1</sup>. En atmósfera de Argón a 25 °C.

### 3.3 Estudio espectroelectroquímico de fenotiacinas y su metodología de análisis.

#### 3.3.1 Espectroscopia del monómero de Azure A.

Antes de comenzar el estudio espectroelectroquímico de los polímeros electrogenerados se ha realizado un sencillo ensayo para conocer las propiedades ópticas de este tipo de monómeros, con la intención de conocer que longitudes de onda del espectro son más apropiadas para caracterizarlos. Debido a que estos monómeros se utilizan de colorantes en microscopia óptica, el intervalo de longitudes de onda escogido se centró en el espectro visible (*Vis*) y del infrarrojo cercano (*NIR*).



**Figura 26.** Espectros de absorción del monómero de AA en disolución acuosa a distintas concentraciones entre 400 nm y 950 nm. Se hicieron tres espectros a cada concentración.

De entre todos los colorantes vistos hasta ahora, se escogió el colorante de Azure A como posible modelo del resto de fenotiacinas dada su relativa sencilla

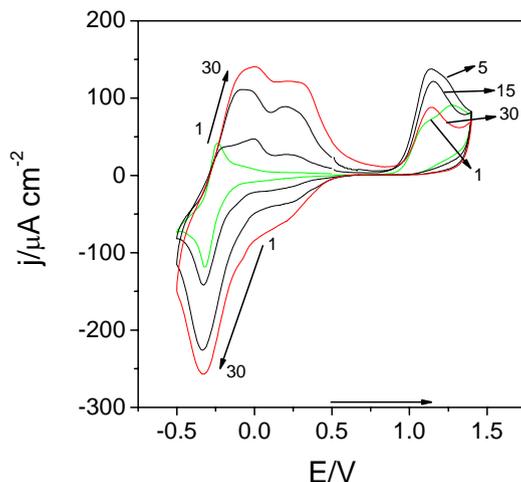
estructura y facilidad para la polimerización sin presentar excesivas complicaciones en los medios utilizados. Como se puede observar en la Figura 26, las moléculas de Azure A presentan una amplia banda de absorción entre 500 y 750 nm formada por la unión de dos picos de absorción, uno a 630 nm y otro a 600 nm claramente apreciables cuando la concentración de AA es de  $7.22 \times 10^{-5}$  M, al contrario que a concentraciones mucho más bajas donde sólo aparece un único pico a 630 nm. Es posible que el hombro descrito a 600 nm sea debido a la formación de dímeros de cationes disueltos cuando la concentración de colorante es lo suficientemente elevada, mientras que a concentraciones mucho más bajas, estos dímeros no se forman y únicamente se detecta la presencia de monómeros disueltos a 630 nm [163].

**Tabla 2.** Coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) calculados para el monómero de AA en disolución acuosa entre 520 nm y 700 nm, con su error estándar ( $\sigma/\sqrt{n}$ ) y coeficiente de determinación múltiple ( $R^2$ ).

$\lambda$ /nm	$\epsilon$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon$ /cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$\sigma/\sqrt{n}$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$R^2$
520	3737	$3.7 \times 10^6$	65	0.991357
530	4837	$4.8 \times 10^6$	68	0.994338
540	6430	$6.4 \times 10^6$	75	0.996102
550	8658	$8.7 \times 10^6$	82	0.997412
560	11651	$11.6 \times 10^6$	94	0.998121
570	15626	$15.6 \times 10^6$	116	0.998409
580	20404	$20.5 \times 10^6$	148	0.998472
590	24915	$24.9 \times 10^6$	158	0.998836
600	28293	$28.3 \times 10^6$	143	0.998758
610	30508	$30.5 \times 10^6$	87	0.999763
620	32626	$32.6 \times 10^6$	149	0.999398
630	34959	$35.0 \times 10^6$	162	0.999378
640	33959	$34.0 \times 10^6$	190	0.999091
650	29227	$29.2 \times 10^6$	242	0.998011
660	22685	$22.7 \times 10^6$	236	0.996870
670	15378	$15.4 \times 10^6$	164	0.996713
680	8811	$8.8 \times 10^6$	87	0.997174
690	4311	$4.3 \times 10^6$	56	0.995156
700	2154	$2.1 \times 10^6$	56	0.980509

La Tabla 2 muestra los coeficientes de extinción molar a varias longitudes de onda. Teniendo en cuenta que a 630 nm es la longitud de onda de máxima absorción del monómero de AA, el coeficiente de extinción molar tomado como referencia para los ensayos espectroelectroquímicos será  $\sim 35000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $35 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

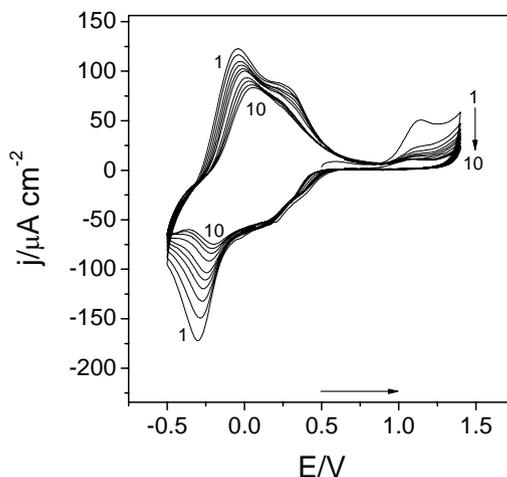
### 3.3.2 Espectroscopia del polímero de Azure A.



**Figura 27.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *ITO* a una concentración de  $10^{-3}$  M en una solución de  $KNO_3$  0.1 M, a pH 5 sin desairear con Argón a 25 °C. Se realizaron 3 series de 10 ciclos a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  agitando la solución entre cada serie.  $E_i=0.500 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}}=1.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}}=-0.500 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 15 y 30.

La Figura 27 muestra la electrogeneración del *AA* en una solución de  $KNO_3$  0.1 M. Siguiendo los resultados de la bibliografía, la elección de iones nitrato para la polimerización se debe a que los procesos *redox* del polímero se encuentran más separados en este medio, y además, en comparación con otros iones, provocan un efecto “catalítico” que favorece el crecimiento de este tipo de polímeros [164]. Sin embargo, el incremento de carga en comparación con lo que ocurría en medio *KCl* (Figura 13) puede ser debido únicamente al aumento anódico de la ventana de potenciales ya que ambos voltamperogramas presentan las mismas características electroquímicas: el proceso de polimerización se sitúa a potenciales alrededor de 1.2

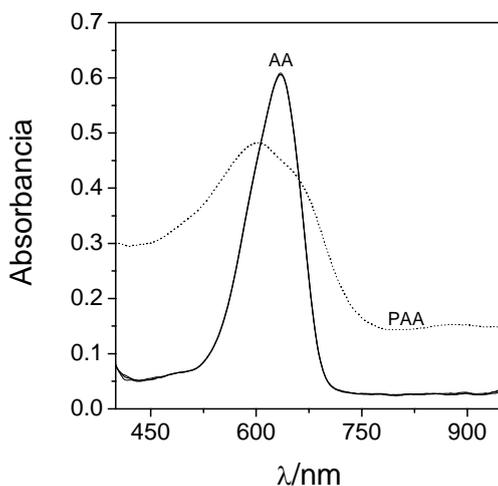
V y los procesos *redox* del polímero y del monómero tienen lugar entre 0.5 V y -0.5 V.



**Figura 28.** Voltamperometría cíclica de *PAA* sobre electrodo de *ITO* en las mismas condiciones que en la Figura 27 pero sin la presencia de monómeros de *AA* en la solución electrolítica.

Después del depósito, el electrodo modificado se cicló voltamperométricamente con la intención de limpiar la película de polímero de los posibles monómeros residuales absorbidos y/o añadir estas unidades libres a la cadena polimérica (Figura 28). Como se puede observar en esta Figura, la carga electroquímica del polímero electrogenerado disminuye a medida que avanza el número de ciclos. Sin embargo, todavía se pueden distinguir la “actividad tipo polímero” (alrededor de 0.2 V) y la “actividad tipo monómero” (entre -0.2 V y 0 V) igual que ocurría en presencia de *KCl*. A potenciales alrededor de 1.2 V, el electrodo presenta electroactividad posiblemente debido a los monómeros que no han sido polimerizados o incluso al propio polímero [81], como se ha mencionado anteriormente.

En el caso que el polímero presentara electroactividad a 1.2 V de la misma forma que un monómero y forme una especie de polímero radicalario, podría provocar fenómenos de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas cercanas. Si el aumento de la longitud de estas cadenas provoca la inactivación electroquímica del polímero depositado podría explicar fácilmente la disminución de la intensidad registrada entre -0.5 V y 0.5 V. Estos resultados también llevan a pensar en una posible disolución del polímero pero se ha comprobado que si no se alcanzan potenciales de 1.2 V no se observa esta disminución de intensidad.



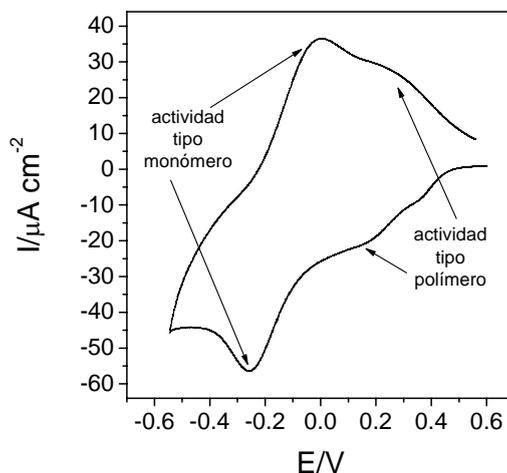
**Figura 29.** Espectros de absorción del AA (línea continua) y del PAA (línea punteada) entre 400 nm y 950 nm.

Al comparar el espectro de absorbancia del AA frente al espectro de absorbancia del electrodo de ITO modificado con PAA, la única evidencia que se manifiesta es que el monómero de colorante ha polimerizado (Figura 29) [165]. El PAA posee un amplio pico de absorción entre 450 nm y 750 nm en el cual también se encuentra el pico de absorción del monómero en disolución debido a que la estructura molecular del heterociclo fenotiacínico no se altera durante la polimerización. No obstante aparecen ligeras diferencias con respecto al monómero

en disolución. El pico de absorción máximo del *PAA* se encuentra a 605 nm y no a 630 nm como el monómero disuelto y, además, aparece un nuevo hombro de absorción a 665 nm. Ambas longitudes de onda se encuentran en la zona del espectro visible por lo que seguramente están relacionadas con el heterociclo de la estructura macromolecular del *PAA*.

### 3.3.3 Espectroscopia de correlación bidimensional del PAA en medio acuoso $KNO_3$ 0.1 M.

El electrodo modificado de *ITO* con *PAA* se acopló en una celda espectroscópica como muestra el montaje de la Figura 2 (sección 2.3) y, de esta manera, se consiguió registrar dos señales como respuesta al barrido de potenciales, intensidad y absorbancia. El voltamperograma obtenido se muestra en la Figura 30 donde la “actividad tipo polímero” se registra alrededor de 0.2 V y la “actividad tipo monómero” son los dos picos bien definidos, el anódico sobre 0 V y el catódico sobre -0.25 V.



**Figura 30.** Voltamperograma cíclico del electrodo *PAA - ITO* entre 0.600 V y -0.520 V a una velocidad de barrido de  $4 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución  $KNO_3$  0.1 M, sin desairear con Argón y a temperatura ambiente. Previamente al barrido voltamperométrico se estabilizó la celda electroquímica a 0.600 V durante 5 minutos.

Debido a la gran cantidad de espectros de absorbancia obtenidos durante todo el barrido voltamperométrico en un amplio intervalo de longitudes de onda (entre

400 nm y 980 nm) se utilizó un procedimiento matemático desarrollado por Noda en 1993 [166] conocido con el nombre de espectroscopia de correlación bidimensional generalizada [167, 168, 169, 170, 171, 172].

Este procedimiento consiste en el análisis comparativo de un espectro dinámico cuya intensidad espectral varía en función de una perturbación, en este caso en función del potencial aplicado. El espectro dinámico se define como  $\tilde{A}(\lambda, E)$  y consiste en la fluctuación de la absorbancia registrada  $A(\lambda, E)$  a cada longitud de onda ( $\lambda$ ) en función del potencial aplicado ( $E$ ) entre un  $E_o$  (potencial inicial del barrido voltamperométrico en un sentido) y un  $E_f$  (potencial final del barrido voltamperométrico en un sentido) frente a un espectro de referencia  $\bar{A}(\lambda)$ :

$$\tilde{A}(\lambda, E) = \begin{cases} A(\lambda, E) - \bar{A}(\lambda) & \text{para } E_o \leq E \leq E_f \\ 0 & \text{para todo lo demás} \end{cases} \quad (16)$$

El espectro de referencia es un espectro artificial elaborado con la media de absorbancias de los  $N$  espectros registrados durante el barrido voltamperométrico a cada longitud de onda:

$$\bar{A}(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A(\lambda, E_j) \quad (17)$$

A partir de aquí se construye una matriz de datos que compara todos los espectros dinámicos obtenidos entre pares de longitudes de onda dando como resultado lo que se llama un espectro de correlación bidimensional sincrónico, Ec. (18), y otro asincrónico, Ec. (19):

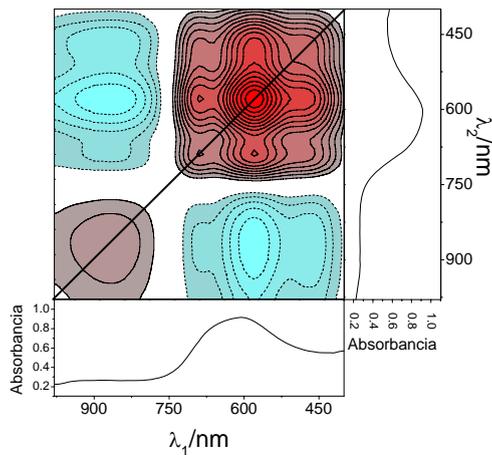
$$\Phi(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \tilde{A}(\lambda_1, E_j) \cdot \tilde{A}(\lambda_2, E_j) \quad (18)$$

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \tilde{A}(\lambda_1, E_j) \cdot \sum_{k=1}^N M_{jk} \cdot \tilde{A}(\lambda_2, E_k) \quad (19)$$

donde  $M_{jk}$  es la matriz de transformación discreta Hilbert-Noda [173]:

$$M_{jk} = \begin{cases} 0 & \text{si } j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{para todo lo demás} \end{cases} \quad (20)$$

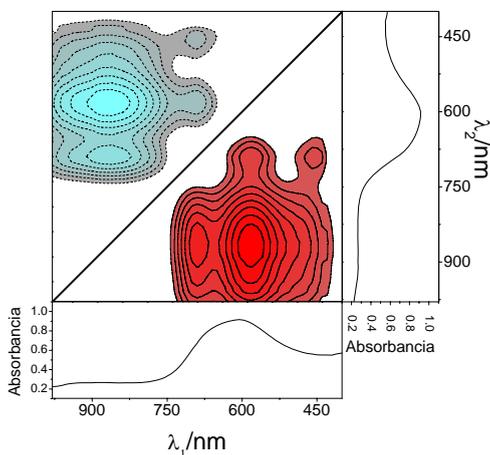
El espectro de correlación bidimensional sincrónico del electrodo *PAA-ITO* en el barrido catódico del voltamperograma se muestra en la Figura 31. Las curvas de nivel representan la intensidad de los cambios simultáneos de las absorbancias espectrales calculada para cada pareja de longitudes de onda, por ese motivo aparece una figura simétrica con respecto a la línea diagonal correspondiente a las coordenadas espectrales  $\lambda_1 = \lambda_2$ . Los picos de correlación calculados aparecen tanto en el eje diagonal como fuera de éste.



**Figura 31.** Espectro de correlación *Vis-NIR* bidimensional sincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PAA-ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido catódico del voltamperograma. A los lados del mapa bidimensional se muestra el espectro unidimensional utilizado de referencia. Las zonas rojas y las curvas de nivel de líneas continuas indican intensidad positiva del espectro y las zonas azules y las curvas de nivel de líneas discontinuas, intensidad negativa del espectro.

La intensidad de los picos localizados en el eje diagonal corresponde a la función de autocorrelación de las variaciones de la absorbancia observada durante

todo el voltamperograma. Estos picos en la diagonal se denominan “autopicos” y siempre son positivos [166]. En la Figura 31 se encuentran a 470, 580, 685 y 875 nm. La intensidad de estos picos depende de los cambios que sufre la absorbancia con respecto al espectro de referencia. Así pues, las zonas de longitudes de onda donde la absorbancia cambie mucho presentarán picos de elevada intensidad, mientras que las zonas donde la absorbancia permanezca constante mostrarán picos de intensidad pequeña o ausencia de pico.



**Figura 32.** Espectro de correlación *Vis - NIR* bidimensional asincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PAA - ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido catódico del voltamperograma. A los lados del mapa bidimensional se muestra el espectro unidimensional utilizado de referencia. Las zonas rojas y las curvas de nivel de líneas continuas indican intensidad positiva del espectro y las zonas azules y las curvas de nivel de líneas discontinuas, intensidad negativa del espectro.

Los picos localizados fuera de la diagonal (picos “cruzados”) representan los cambios simultáneos de las absorbancias recogidas en dos longitudes de onda diferentes. Tal cambio sincronizado sugiere la posible existencia de un origen acoplado o relacionado de las dos variaciones. En la Figura 31 se muestran seis picos “cruzados” situados en las coordenadas (875,470) nm, (875,580) nm, (875,685) nm,

(685,580) nm, (685,470) nm y (580,470) nm. En las tres primeras coordenadas, el signo de la intensidad espectral es negativo lo que revela que la absorbancia a una de las dos longitudes de onda recogida durante el voltamperograma aumenta mientras que la otra disminuye. Mientras, la intensidad espectral de las tres últimas coordenadas es positiva e indica que las absorbancias en estas longitudes de onda aumentan o disminuyen juntas a lo largo del voltamperograma.

La Figura 32 muestra el espectro de correlación bidimensional asincrónico del barrido catódico del voltamperograma que completa la información obtenida en la Figura 31. Este espectro representa los cambios secuenciales de las intensidades espectrales medidas entre dos longitudes de onda. El espectro es antisimétrico con respecto a la línea diagonal marcada, y está formado únicamente por picos “cruzados” fuera de la línea diagonal. En esta Figura se pueden observar principalmente cuatro coordenadas de longitudes de onda relacionadas: (867,580) nm, (867, 685) nm, (691,455) nm y (691,580) nm.

Estos picos “cruzados” asincrónicos únicamente se desarrollan cuando la absorbancia registrada a una longitud de onda varía durante el voltamperograma fuera de fase con respecto a otra. Esta característica es especialmente útil para diferenciar bandas de absorbancia solapadas con diferente origen espectral. De esta manera las contribuciones de la absorbancia de diferentes componentes de una mezcla de materiales en diferentes fases o de diferentes grupos funcionales que experimentan efectos particulares debidos a los cambios de perturbación pueden ser discriminadas.

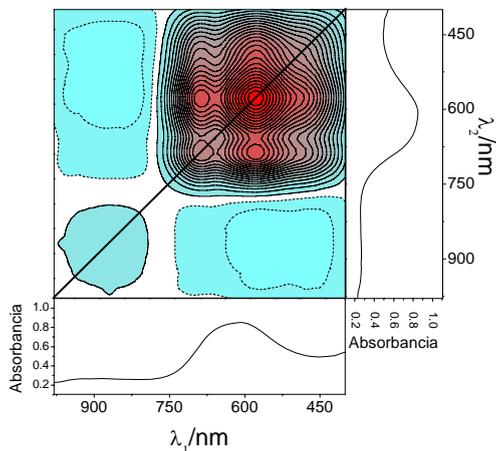
Los signos de las intensidades del espectro de correlación bidimensional asincrónico indican a que longitud de onda se produce antes un cambio de absorbancia con respecto a la otra durante el barrido voltamperométrico, sin embargo este orden está marcado por el signo de la intensidad del espectro de correlación bidimensional sincrónico en esa misma coordenada espectral.

- Si  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2) > 0$  y  $\Psi(\lambda_1, \lambda_2) > 0$ , la absorbancia en  $\lambda_1$  cambia antes que en  $\lambda_2$ .
- Si  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2) > 0$  y  $\Psi(\lambda_1, \lambda_2) < 0$ , la absorbancia en  $\lambda_2$  cambia antes que en  $\lambda_1$ .
- Si  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2) < 0$  y  $\Psi(\lambda_1, \lambda_2) > 0$ , la absorbancia en  $\lambda_2$  cambia antes que en  $\lambda_1$ .
- Si  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2) < 0$  y  $\Psi(\lambda_1, \lambda_2) < 0$ , la absorbancia en  $\lambda_1$  cambia antes que en  $\lambda_2$ .

Según la Figura 32, la intensidad espectral asincrónica de la coordenada (691,455) nm es negativa y en la Figura 31, su intensidad espectral sincrónica es positiva. Entonces, los cambios de absorbancia a 455 nm durante el barrido catódico el voltamperograma empiezan antes que a 691 nm. Siguiendo este razonamiento, se producen cambios en la absorbancia a 580 nm antes que a 691 nm y a 867 nm antes que a 580 nm y 691 nm.

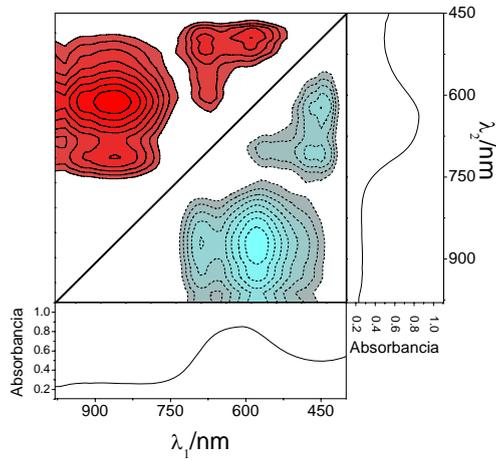
También se ha realizado este análisis en el sentido anódico. La Figura 33 muestra el espectro sincrónico con tres “autopicos” situados a 580, 685 y 875 nm y cuatro picos “cruzados” en las coordenadas espectrales (875,470) nm, (875,580) nm, (875, 685) nm y (685, 580) nm. Las tres primeras coordenadas cambian de manera contraria una con respecto a la otra a lo largo del barrido anódico del voltamperograma, mientras que en la última, las longitudes de onda aumentan o disminuyen sincrónicamente. Estos resultados coinciden con los comentados para la Figura 31. La única diferencia está relacionada con la coordenada espectral (580, 470) nm que no se aprecia claramente debido a menores cambios de absorbancia en este barrido de potenciales.

Mientras que el espectro de correlación bidimensional sincrónico en los dos barridos muestran prácticamente la misma información, en el espectro asincrónico del barrido anódico (Figura 34) se pueden destacar cinco parejas de longitudes de onda; (875,580) nm, (875, 685) nm, (685,475) nm, (685,580) nm y (580,475) nm. A diferencia de los resultados de la Figura 32, las absorbancias a 580 nm y 685 nm cambian antes que las de la zona de 475 nm y 875 nm.



**Figura 33.** Espectro de correlación *Vis - NIR* bidimensional sincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PAA - ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido anódico del voltamperograma. A los lados del mapa bidimensional se muestra el espectro unidimensional utilizado de referencia. Las zonas rojas y las curvas de nivel de líneas continuas indican intensidad positiva del espectro y las zonas azules y las curvas de nivel de líneas discontinuas, intensidad negativa del espectro.

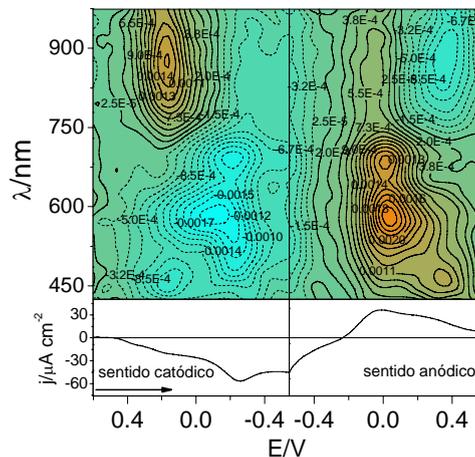
A modo de resumen, se puede destacar que este análisis ha permitido discriminar cuatro longitudes de onda que caracterizan los cambios de absorbancia que sufre el electrodo *PAA - ITO* durante el voltamperograma completo correspondientes a las zonas alrededor de 475, 580, 685 y 875 nm. En el sentido catódico, las absorbancias a 475 y 875 nm cambian antes que las absorbancias a 580 y 685 nm y en sentido anódico, el comportamiento mostrado es contrario. Esto significa que los cambios de absorbancia a 475 y 870 nm tienen lugar a potenciales más anódicos que los cambios de absorbancia en las otras dos longitudes de onda.



**Figura 34.** Espectro de correlación *Vis - NIR* bidimensional asincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PAA - ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido anódico del voltamperograma. A los lados del mapa bidimensional se muestra el espectro unidimensional utilizado de referencia. Las zonas rojas y las curvas de nivel de líneas continuas indican intensidad positiva del espectro y las zonas azules y las curvas de nivel de líneas discontinuas, intensidad negativa del espectro.

### 3.3.4 Simulación voltamperométrica de las reacciones *redox* del PAA en medio acuoso $KNO_3$ 0.1 M a partir de datos espectroelectroquímicos.

Una vez escogidas las longitudes de onda más significativas donde se presentan los cambios de absorbancia más importantes durante el voltamperograma (475, 600, 700 y 870 nm), se representaron los datos espectroscópicos de absorbancia junto con el voltamperograma recogido del PAA-ITO (Figura 35) en forma de mapa de superficie tridimensional de la velocidad de cambio de la absorbancia ( $dA/dt$ )-potencial aplicado ( $E$ )-longitud de onda ( $\lambda$ ) [174] entre 425 y 975 nm. Los picos de  $dA/dt$  positivos ( $dA/dt > 0$ , líneas continuas) representan incrementos de absorbancia mientras que los negativos ( $dA/dt < 0$ , líneas continuas) muestran las disminuciones de la absorbancia.



**Figura 35.** Mapa de superficie tridimensional de  $dA/dt$ -potencial-longitud de onda para el electrodo PAA-ITO. El electrodo modificado se estabilizó a 0.600 V durante 5 minutos. Posteriormente, se realizó el voltamperograma entre 0.600 V y -0.520 V con una velocidad de barrido de  $4 \text{ mV s}^{-1}$ , todo a temperatura ambiente, en una solución acuosa de  $KNO_3$  0.1 M sin desairear con Argón. Al mismo tiempo, se registró el espectro de absorbancias cada 7 segundos y se analizó la absorbancia entre 425 y 975 nm.

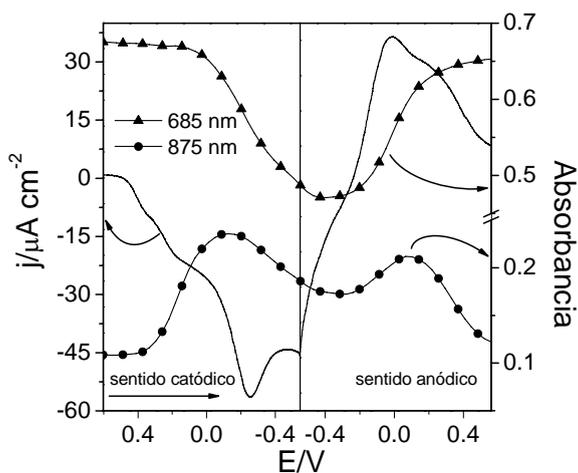
La Figura 35 muestra que los mayores cambios de  $dA/dt$  tienen lugar a las mismas longitudes de onda identificadas con el análisis de correlación bidimensional. La ventaja de esta forma de representar los datos es que se pueden asignar estos cambios a reacciones concretas registradas en el voltamperograma. Así pues, los cambios de absorbancia a 475 y 875 nm coinciden con la aparición de los hombros de intensidad registrados a 0.2 V, asignados a la “actividad tipo polímero”. Por su parte, los cambios de absorbancia a 580 y 685 nm parecen más próximos a los picos voltamperométricos identificados como la “actividad tipo monómero”.

Entre estas cuatro longitudes de onda, es interesante resaltar que en la zona alrededor 685 nm, los principales valores máximos y mínimos de  $dA/dt$  únicamente coinciden con los potenciales del pico catódico y del pico anódico alrededor de -0.25 V y 0 V, respectivamente (“actividad tipo monómero”). Mientras que en el intervalo de longitudes de onda cercanos a 875 nm estos picos máximos y mínimos coinciden únicamente con los hombros que aparecen en una zona más anódica del voltamperograma desde 0.4 V hasta 0 V en el sentido catódico y desde 0.15 V hasta 0.5 V en el sentido anódico (“actividad tipo polímero”). En las otras dos longitudes de onda, los cambios de  $dA/dt$  se extienden durante un amplio intervalo de potenciales que recoge las dos reacciones identificadas.

Teniendo en cuenta estas observaciones y que los cambios de absorbancia se producen de forma significativa en pequeños intervalos de longitudes de onda, se ha escogido la absorbancia a 685 nm para facilitar los análisis y seguir la electroactividad de los anillos heterocíclicos presentes en el polímero. La reducción del valor de absorbancia que tienen lugar en esta longitud de onda durante la reducción del PAA ya se ha observado con anterioridad en otros polímeros similares [93, 94, 95, 96].

Como se ha comentado anteriormente, los enlaces intermonoméricos son del tipo de la poli-(Anilina) [175, 176, 177]. La poli-(Anilina) presenta propiedades

electrocromicas únicamente basadas en la electroactividad del enlace que se forma entre los anillos aromáticos debido a que modifican la estructura molecular. En el transcurso de las dos transferencias monoeléctricas asumidas para este polímero se forma una especie intermediaria conocida como *emeraldina* que se detecta mediante espectroscopia en el rango de longitudes de onda del *NIR* [178, 179, 180]. Por analogía con las poli-(fenotiacinas), es posible asumir la aparición de una especie intermediaria formada durante las reacciones electroquímicas de los enlaces intermonoméricos del *PAA* y relacionadas con la formación de polarones que afectan el mecanismo de conducción electrónico de este tipo de polímeros. Así pues, se ha escogido la absorbancia a 875 nm como la absorbancia asociada a los cambios estructurales de los puentes amino.



**Figura 36.** Perfiles de absorbancias de la película de *PAA* durante el barrido voltamperométrico a 685 y 875 nm en una solución de  $KNO_3$  0.1 M en las mismas condiciones experimentales que las descritas en la Figura 30.

En la Figura 36 se muestra el voltamperograma de reducción y oxidación del electrodo *PAA-ITO* y los cambios de absorbancia recogidos únicamente a 685 y 875 nm. Siguiendo el voltamperograma en el sentido catódico entre 0.4 V y -0.1 V, inicialmente sólo cambia la absorbancia a 875 nm por lo que se asume que toda la

corriente es debida a la formación de esta especie intermediaria postulada ( $PAA^\bullet$ ). Debido a esto, también se puede asumir que esta especie intermediaria tiene el mismo coeficiente de extinción molar que su forma oxidada  $PAA_{ox}$  a 685 nm ya que no se detecta ningún cambio de absorbancia en esta longitud de onda (ambas presentan color). Por consiguiente, en este rango de potenciales es posible obtener una estimación del coeficiente de extinción molar experimental a 875 nm para la especie intermediaria relacionando la corriente registrada y los cambios de absorbancia a dicha longitud de onda ( $dA_{875}/dt$ ).

En primer lugar, se ha asumido que la única reacción que tiene lugar entre 0.4 V y -0.1 V en el sentido catódico del barrido voltamperométrico es:



ambas especies,  $PAA$  y  $PAA^\bullet$  absorben en el rango visible del espectro electromagnético.

A continuación, la ley de Lambert-Beer señala que la absorbancia es proporcional a la concentración de especies a una longitud de onda específica:

$$\frac{dA_{875}}{dt} = \varepsilon_{875} l \frac{dc_{PAA^\bullet}}{dt} \quad (21)$$

donde  $A_{875}$  es la absorbancia para la longitud de onda de 875 nm,  $c_{PAA^\bullet}$  es la concentración en volumen de la especie  $PAA^\bullet$ ,  $\varepsilon_{875}$  es un coeficiente de extinción experimental a 875 nm y  $l$  es el trayecto óptico que recorre el haz de luz atravesando la muestra (1 cm).

Asimismo, la ley de Faraday aplicada a esta reacción es:

$$j = \frac{zF}{A} \frac{dn_{PAA^\bullet}}{dt} = zFl \frac{dc_{PAA^\bullet}}{dt} \quad (22)$$

donde  $j$  es la densidad de corriente,  $z$  corresponde al número de electrones implicados en este proceso faradaico (si se toma como referencia la formación de *emeraldina*,  $z=1$ ) y  $A$  es el área del electrodo.

Cuando se combinan Ec. (21) y Ec. (22) se consigue [179, 181, 182, 183]:

$$\frac{dA_{875}}{dt} = \frac{\varepsilon_{875}}{zF} j \quad (23)$$

Entonces, tomando la Ec. (23) y los datos representados en la Figura 36 ha sido posible estimar  $\varepsilon_{875}$  para la especie  $PAA^{\bullet}$  (alrededor de  $9.0 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

Como en el resto del voltamperograma no aparece otro intervalo de potenciales donde únicamente se de una reacción y que además su evolución sea monitorizada con la longitud de onda 685 nm, no se puede seguir el mismo procedimiento como en el caso de 875 nm para estimar  $\varepsilon_{685}$  ya que hay otras contribuciones solapadas en la corriente. Así pues, se eligió un rango de potenciales donde el principal proceso que tiene lugar es la formación de especies intermediarias  $PAA^{\bullet}$  desde la forma reducida  $PAA_{red}$  para calcular  $\varepsilon_{685}$  de las especies  $PAA_{ox}$  y  $PAA^{\bullet}$ .

Este rango de potenciales corresponde al inicio del pico anódico (entre -0.25 V y 0 V). El procedimiento seguido se basa en el hecho de que la reacción desde  $PAA_{red}$  hasta  $PAA^{\bullet}$  provoca un cambio en la absorbancia en ambas longitudes de onda. Por ese motivo, se espera la aparición de una zona donde el cociente  $dA_{685}/dt$  y  $dA_{875}/dt$  sea constante:

$$\frac{\frac{dA_{685}}{dt}}{\frac{dA_{875}}{dt}} = \frac{\varepsilon_{685}}{\varepsilon_{875}} \frac{\frac{dn_{PAA^{\bullet}}}{dt}}{\frac{dn_{PAA^{\bullet}}}{dt}} = \frac{\varepsilon_{685}}{\varepsilon_{875}} \quad (24)$$

Esta zona se encuentra bien definida en la Figura 36 y corresponde a un valor de  $\varepsilon_{685}/\varepsilon_{875}=1.8$  en un amplio rango de potenciales (desde -0.225 V hasta -0.150 V) y a partir de aquí se ha estimado  $\varepsilon_{685}$  como  $16.2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Este valor calculado es muy similar al mostrado en la Tabla 2 a 670 nm ( $15.4 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) para el monómero de AA en disolución, por lo que valida el modelo desarrollado para el cálculo de  $\varepsilon_{685}$  y las hipótesis utilizadas [184].

Una vez se han estimado los coeficientes de extinción molar experimentales para la especie  $PAA^{\bullet}$  a 875 nm y para las especies  $PAA^{\bullet}$  y  $PAA_{ox}$  a 685 nm, es posible obtener la corriente de las transferencias electrónicas separadamente por medio de estas expresiones para ambos picos voltamperométricos:

$$j_1(PAA_{ox} \rightleftharpoons PAA^{\bullet}) = z_1 F \frac{dn_{PAA_{ox}}}{dt} = F \left( \frac{dA_{685}}{\varepsilon_{685} dt} - \frac{dA_{875}}{\varepsilon_{875} dt} \right) \quad (25)$$

$$j_2(PAA^{\bullet} \rightleftharpoons PAA_{red}) = z_2 F \frac{dn_{PAA_{red}}}{dt} = 3F \left( \frac{dA_{685}}{\varepsilon_{685} dt} \right) \quad (26)$$

Por analogía con la formación del intermediario *emeraldina*, para  $j_1$ ,  $z_1$  es 1. Para  $j_2$ , la corriente asociada a la formación de la especie reducida  $PAA_{red}$  desde el intermediario, se ha supuesto tres electrones ( $z_2=3$ ) ya que hay dos dobles enlaces capaces de reducirse (uno del enlace intermonomérico y otro del anillo fenotiacínico). Entonces, se asume un máximo de 4 electrones para la reducción y oxidación completa del PAA. A modo de comprobación, también se intentó simular con otros valores de  $z_2$  y el valor que más se ajustaba a la curva de corriente experimental era teniendo en cuenta tres electrones para  $j_2$ .

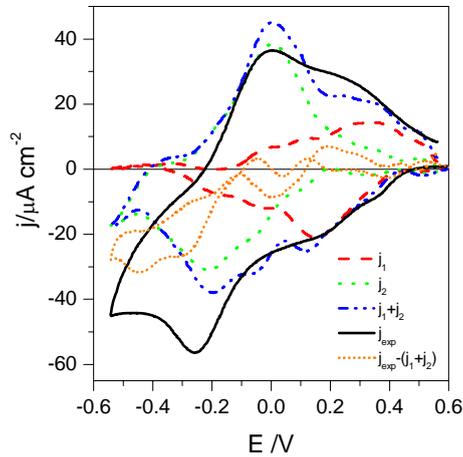
De acuerdo con esto, la Figura 37 muestra las curvas simuladas para estos procesos. Como se puede apreciar, al comienzo del barrido catódico y en un amplio rango de potenciales (desde 0.6 V hasta -0.1 V) la corriente experimental coincide

con la suma de  $j_1$  y  $j_2$ . A potenciales más catódicos,  $j_{\text{exp}}$  es mucho mayor que la suma de estas corrientes. Durante el barrido anódico, hay una buena correlación entre la corriente experimental y esta suma en el comienzo del pico anódico. Estos resultados son consistentes con la hipótesis de 1 electrón para el primer cambio de absorbancia (875 nm) y 3 electrones para el segundo (685 nm).

Teniendo en cuenta que otros polímeros similares han sido usados como sensores de oxígeno en soluciones acuosas [50] y que su actividad electroquímica está afectada por la presencia de  $H^+$  y  $O_2$  en soluciones acuosas [81, 185, 186], es posible explicar las diferencias en el barrido catódico entre  $j_1 + j_2$  y  $j_{\text{exp}}$ . Así pues, estas diferencias son debidas a procesos catalíticos cuya corriente se solapa con la corriente de los procesos *redox* del *PAA*. En estas condiciones experimentales, como la solución electrolítica no está burbujeada con un gas inerte para eliminar el oxígeno, éste puede reaccionar químicamente con alguna especie intermediaria que se forme entre la especie  $PAA^\bullet$  y su estado completamente reducido  $PAA_{\text{red}}$  reoxidando enlaces del polímero. Por esta razón la corriente experimental durante el barrido catódico es más grande que la esperada debido a cambios en la concentración (absorbancia) de las especies. Estos procesos catalíticos solapados podrían explicar por qué la absorbancia del intermediario  $PAA^\bullet$  a 875 nm en la Figura 36 no regresa a los valores iniciales al final del barrido catódico ya que no todos los puentes intermoleculares se reducen completamente. Por el contrario,  $j_{\text{exp}}$  en el barrido anódico es más pequeña que la esperada ( $j_1 + j_2$ ) debido a cambios en la concentración (absorbancia) ya que una parte del proceso de oxidación tiene lugar químicamente y no electroquímicamente.

Por consiguiente, un cálculo interesante de estos voltamperogramas es  $j_{\text{exp}} - (j_1 + j_2)$  lo que puede estar interpretado como la corriente debida a los procesos catalíticos solapados. Esta corriente se muestra en la Figura 37 y presenta

una elevada carga a potenciales más catódicos y es prácticamente despreciable a potenciales más anódicos.



**Figura 37.** Voltamperogramas simulados de los procesos *redox* asociados a la película de *PAA* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 30.  $j_{\text{exp}}$  es la densidad de corriente experimental,  $j_1$  es la densidad de corriente simulada mediante la Ec. (25) y  $j_2$  es la densidad de corriente simulada con la Ec. (26)

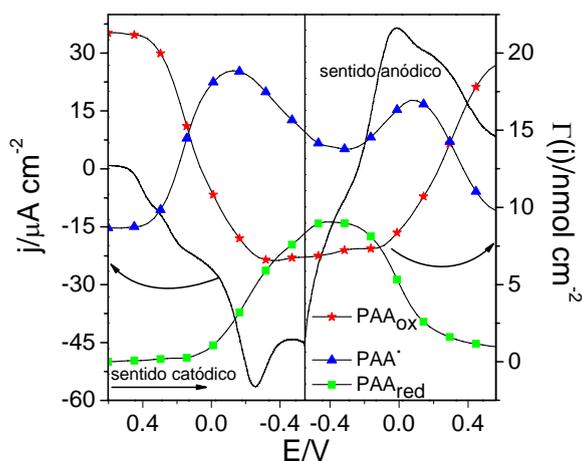
Por último, asumiendo el modelo cinético expuesto anteriormente con la aparición de un intermediario y considerando el significado físico de  $j_1$  y  $j_2$  se calcularon las concentraciones superficiales de todas las especies [187]. Considerando el sentido de reducción, la integración de  $j_1$  representa la cantidad de carga eléctrica debida a la reacción de formación de  $PAA^\bullet$  y mediante la ley de Faraday se puede calcular la cantidad de esta especie a un potencial concreto,  $M(PAA^\bullet |_{\text{formado}}^t)$ . De la misma forma, la integración de  $j_2$  está relacionada con la cantidad  $PAA^\bullet$  que ha sido transformada a su forma reducida,  $M(PAA^\bullet |_{\text{desaparecido}}^t)$ :

$$Q_1^t = \int_0^t I_1 dt = zFM(PAA^\bullet |_{\text{formado}}^t) \quad (27)$$

$$Q_2^i = \int_0^t I_2 dt = zFM \left( PAA^{\bullet} \Big|_{\text{desaparecido}}^t \right) \quad (28)$$

donde  $Q_i^t$  es la carga intercambiada por la transferencia electrónica  $i$  hasta el potencial estudiado y  $t$  es el tiempo en el cual el voltamperograma alcanza este potencial. A partir de la Ec. (27) y la Ec. (28) y por medio de un simple balance de masas, la concentración superficial de  $PAA^{\bullet}$  a un potencial concreto ( $\Gamma(PAA^{\bullet}|^t)$ ) puede calcularse fácilmente mediante la Ec. (29):

$$\Gamma(PAA^{\bullet}|^t) = \frac{M(PAA^{\bullet}|_{\text{formado}}^t) - M(PAA^{\bullet}|_{\text{desaparecido}}^t)}{A} = \frac{Q_1^t - (Q_2^t/3)}{FA} \quad (29)$$



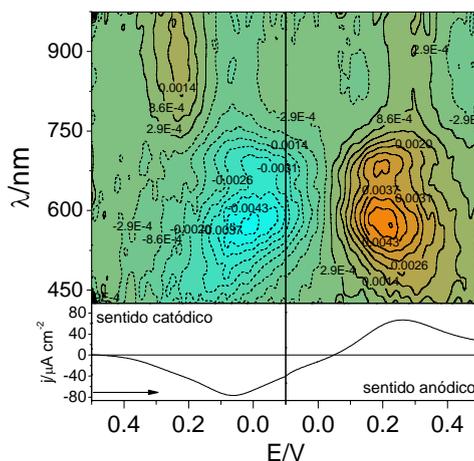
**Figura 38.** Concentración superficial de las diferentes especies que aparecen durante el proceso *redox* del *PAA* frente al potencial aplicado en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 30. El valor inicial de  $PAA_{ox}$  fue calculado de la carga catódica de la  $j_1$  en la Figura 37.

La Figura 38 muestra las variaciones de la cantidad de *PAA* oxidado, reducido e intermedio a cada potencial aplicado donde la concentración de  $PAA^{\bullet}$

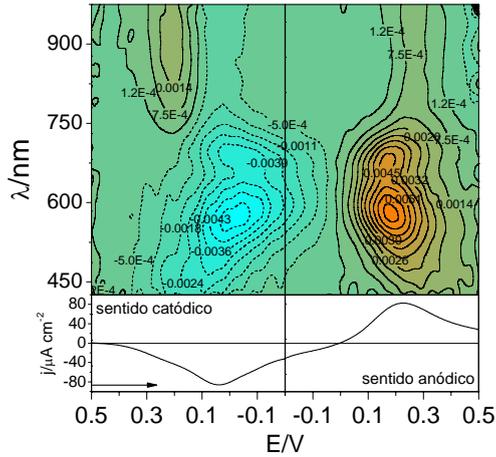
no alcanza cero cuando el polímero está completamente reducido en el barrido catódico debido a reacciones acopladas (alrededor de  $-0.52$  V).

### 3.3.5 Aproximación a las propiedades espectroelectroquímicas del PAA.

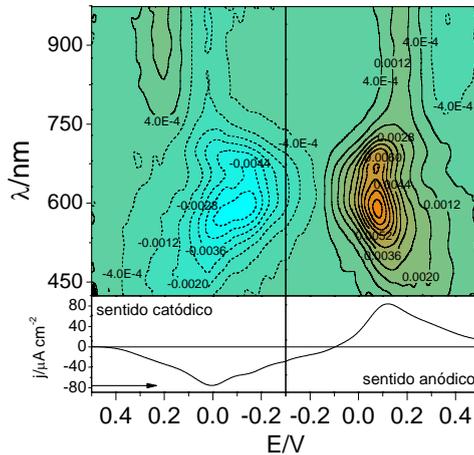
Este análisis espectroelectroquímico desarrollado se aplicó para profundizar en las propiedades electroquímicas y mecanismos de reacción de los dos centros activos identificados en el PAA. Como primera aproximación, se estudió el efecto de la concentración de protones en medio ácido a pH 3.1 (Figura 39), 3.6 (Figura 40), 4.6 (Figura 41) y 5.6 (Figura 42) en soluciones  $KNO_3$  0.1 M tamponadas con  $KAc/HAc$ .



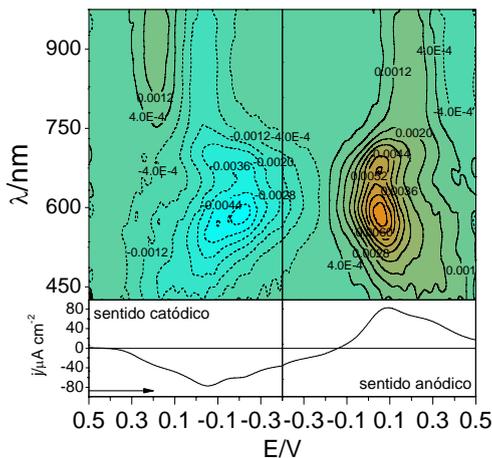
**Figura 39.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo PAA-ITO a pH=3.1,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.001$  M. Éste se estabilizó a 0.500 V durante 5 minutos a temperatura ambiente sin desairear la solución. Después, se realizó un ciclo voltamperométrico a  $4$  mV  $s^{-1}$  y se registraba un espectro de absorbancias cada 0.22 segundos entre 425 y 975 nm.



**Figura 40.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PAA-ITO* a  $\text{pH}=3.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1$  M,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1$  M,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.01$  M. El resto de condiciones experimentales como en la Figura 39.

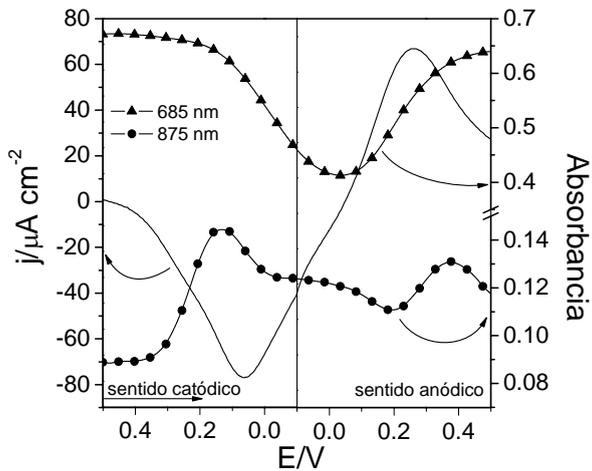


**Figura 41.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PAA-ITO* a  $\text{pH}=4.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1$  M,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1$  M,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.1$  M. El resto de condiciones experimentales como en la Figura 39.

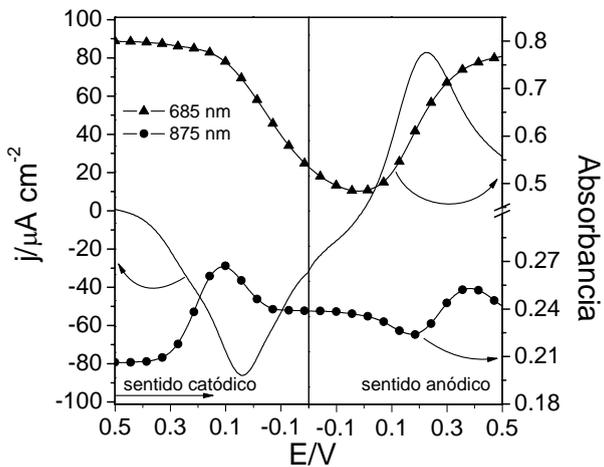


**Figura 42.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PAA-ITO* a pH=5.6,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.01$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M. El resto de condiciones experimentales como en la Figura 39.

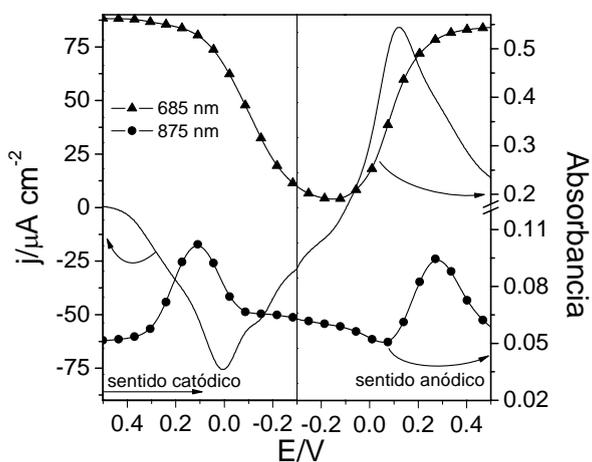
Si se observan los perfiles de absorbancia a 685 nm y 875 nm en todo el intervalo de pH estudiados (Figura 43, Figura 44, Figura 45 y Figura 46), también se distinguen más efectos producidos por la tamponación del medio que afecta principalmente al intermediario  $PAA^\bullet$ . Entre ellos, es importante destacar que durante el barrido catódico de la Figura 46, la cantidad de  $PAA^\bullet$  reducido entre 0.1 y -0.1 V (la absorbancia desciende 0.071 unidades a 875 nm) es mayor que la cantidad de intermediario formado entre 0.2 y -0.1 V (la absorbancia aumenta 0.063 unidades a 875 nm). Es posible que durante el proceso de estabilización de los electrodos, una proporción de enlaces intermonoméricos se haya reducido parcialmente aumentando la cantidad de especie  $PAA^\bullet$  acumulada en el polímero. Este hecho apunta a considerar una especie intermediaria con cierta estabilidad (polarón).



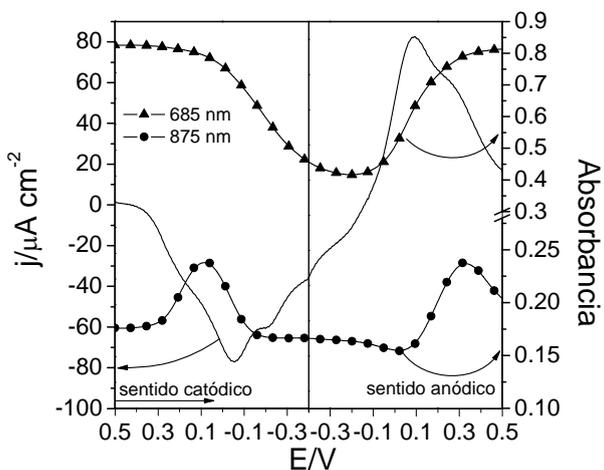
**Figura 43.** Perfiles de absorbancias del *PAA* a pH 3.1 durante el barrido voltamperométrico a 685 nm y a 875 nm en las mismas condiciones experimentales descritas en la Figura 39.



**Figura 44.** Perfiles de absorbancias del *PAA* a pH 3.6 durante el barrido voltamperométrico a 685 nm y a 875 nm en las mismas condiciones experimentales descritas en la Figura 40.

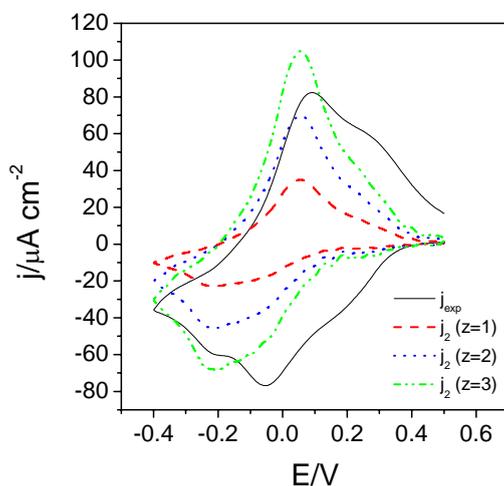


**Figura 45.** Perfiles de absorbancias del *PAA* a pH 4.6 durante el barrido voltamperométrico a 685 nm y a 875 nm en las mismas condiciones experimentales descritas en la Figura 41.



**Figura 46.** Perfiles de absorbancias del *PAA* a pH 5.6 durante el barrido voltamperométrico a 685 nm y a 875 nm en las mismas condiciones experimentales descritas en la Figura 42.

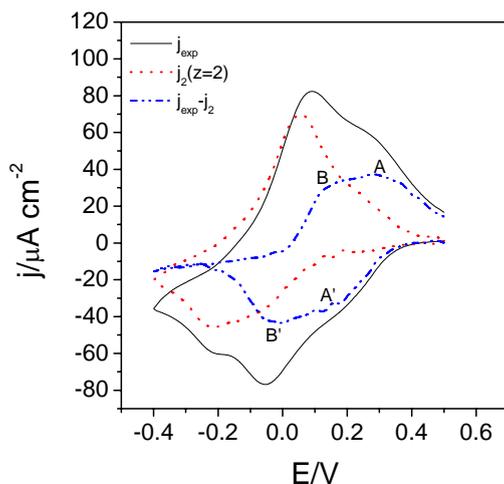
Otro efecto se muestra al inicio del pico anódico de la Figura 43, la Figura 44, la Figura 45 y la Figura 46, donde la absorbancia asociada a la cantidad de  $PAA^\bullet$  disminuye antes de volver a aumentar ( $A_{875}$ ). Este fenómeno puede estar asociado con reacciones que provocan la desaparición química de este intermediario en las que podrían intervenir las moléculas de acetato y/o acético ya que éste no se observa en un medio sin tamponar (Figura 35).



**Figura 47.** Voltamperogramas simulados de los procesos *redox* asociados al heterociclo del *PAA* en las mismas condiciones experimentales que en Figura 42.  $j_{exp}$  es la densidad de corriente experimental y  $j_2$  es la densidad de corriente simulada con la Ec. (26) con diferentes valores de  $z$ .

Para la simulación de las corrientes asociadas a la aparición de  $PAA^\bullet$  ( $j_1$ ) y a la reacción *redox* del heterociclo ( $j_2$ ) y estudiar el efecto del pH sobre las reacciones electroquímicas de estos centros, se han utilizado los valores de los coeficientes de extinción molar calculados anteriormente. Sin embargo, durante el proceso de simulación han surgido algunas diferencias que han hecho variar la forma establecida de pensamiento descrita en la sección anterior. A continuación se va a

describir el proceso seguido para la simulación voltamperométrica de las reacciones *redox* asociadas al *PAA* en un medio tamponado. Para ello, se utilizaron los resultados obtenidos a pH 5.7 porque es donde más separados se encuentran los procesos faradaicos.



**Figura 48.** Voltamperogramas simulados de los procesos *redox* del *PAA* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 42.  $j_{\text{exp}}$  es la densidad de corriente experimental y  $j_2$  es la densidad de corriente simulada con la Ec. (26) donde  $z=2$ .

En primer lugar se calculó la corriente asociada a los cambios de color del anillo fenotiacina a 685 nm ( $j_2$ ) utilizando 3 electrones en la Ec. (26) como en la sección anterior. La curva simulada en la Figura 47 resulta de mayor intensidad que la corriente experimental, por lo tanto, el uso de 3 electrones en esta reacción es excesivo para que tuvieran lugar los cambios de color del heterociclo. Entonces, se probó a simular la curva de corriente  $j_2$  con 1 y 2 electrones para este cambio de color (Figura 47). Debido a que la simulación realizada con dos electrones ( $z=2$ ) se ajusta mejor a la corriente experimental  $j_{\text{exp}}$  y teniendo en cuenta que el cambio de

color del heterociclo en el *PAA* tendría lugar usando el mismo número de electrones que en las reacciones *redox* de sus monómeros en disolución [188], se escogió este número de electrones como el más próximo a la realidad y por tanto, el tercer electrón es probable que estuviera asociado al centro electroactivo del enlace intermonomérico.

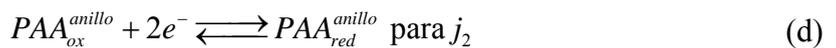
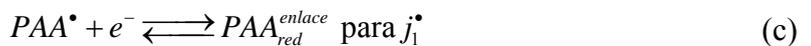
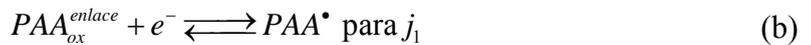
Una vez calculada  $j_2$ , el resto de corriente registrada en el voltamperograma debe incluir tanto las corrientes catalíticas como la reacción *redox* de aparición y desaparición de la especie  $PAA^{\bullet}$ . Como se puede observar en la Figura 48, la corriente catalítica se aprecia claramente a los potenciales más catódicos entre -0.2 y -0.4 V en el voltamperograma simulado  $j_{\text{exp}} - j_2$  donde también se pueden distinguir un par de sistemas de picos. Probablemente, el sistema de picos a potenciales más anódicos ( $A - A'$ ) este asociado a la aparición de este intermediario en el sentido de reducción y a su desaparición en el sentido de oxidación y viceversa para el otro sistema de picos ( $B - B'$ ).

Asumiendo que en  $j_{\text{exp}} - j_2$  también se encuentra incluida la corriente catalítica, se ha intentando separar las dos transferencias monoelectrónicas de la reacción *redox* del enlace intermonomérico de la siguiente manera:

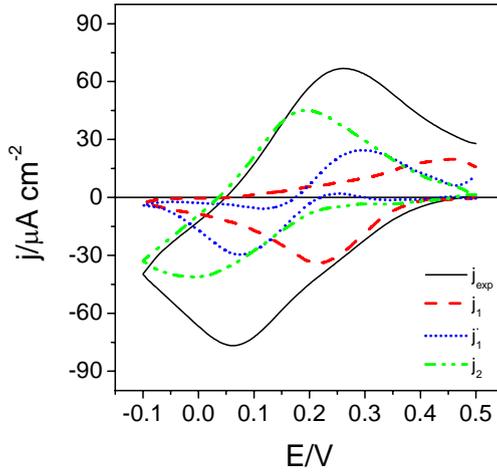
$$j_1(PAA_{ox}^{enlace} \rightleftharpoons PAA^{\bullet}) = z_1 F \frac{dn_{PAA_{ox}}}{dt} = \frac{(j_{\text{exp}} - j_2)}{2} - \left( \frac{F}{\epsilon_{875}} \frac{dA_{875}}{dt} \right) \quad (30)$$

$$j_1^{\bullet}(PAA^{\bullet} \rightleftharpoons PAA_{red}^{enlace}) = j_{\text{exp}} - (j_1 + j_2) \quad (31)$$

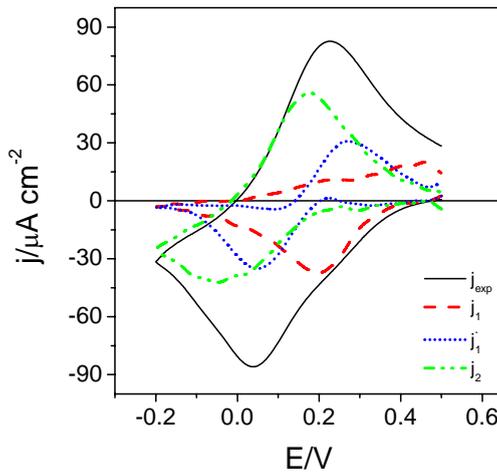
Así pues, en conjunto podemos separar las reacciones *redox* del *PAA* como:



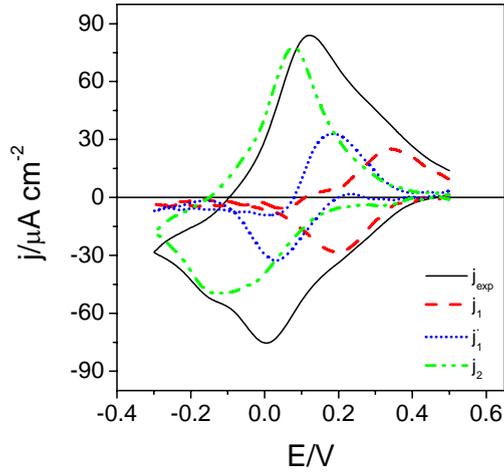
y simularlas como se muestra en las siguientes Figuras.



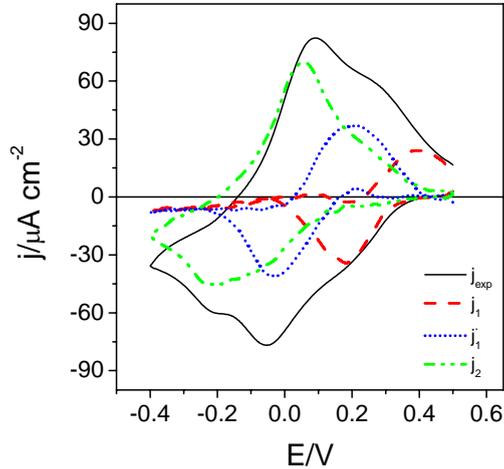
**Figura 49.** Simulación del voltamperograma a pH 3.1 de la Figura 39.  $j_{\text{exp}}$  es la corriente experimental,  $j_1$ , la corriente simulada de la Ec. (30),  $j_2$  la corriente simulada de la Ec. (26) con  $z = 2$  y  $j_1^*$  la corriente simulada de la Ec. (31).



**Figura 50.** Simulación del voltamperograma a pH 3.6 de la Figura 40 con la misma simbología que en la Figura 49.



**Figura 51.** Simulación del voltamperograma a pH 4.6 de la Figura 41 con la misma simbología que en la Figura 49.



**Figura 52.** Simulación del voltamperograma a pH 5.6 de la Figura 42 con la misma simbología que en la Figura 49.

A partir de estos voltamperogramas simulados se procede a evaluar el efecto de la concentración de protones sobre cada una de las transferencias electrónicas identificadas en el *PAA*. Comenzando con la reacción (b) en el sentido de reducción

(pico catódico de la corriente  $j_1$ ), el potencial de pico no sigue una tendencia clara con el pH ( $-11 \text{ mV pH}^{-1}$ ) por lo tanto es probable que la compensación de carga tenga lugar mediante el transporte de aniones entre el polímero y la disolución [189]. En cambio, para el sentido de oxidación (pico anódico de la corriente  $j_1$ ) se muestra un cambio de  $-35 \text{ mV pH}^{-1}$ , sin embargo, este proceso a pH 3.1 y 3.5 no está muy bien definido por lo que el resultado no es fiable. Si se considera un proceso reversible, es fácil pensar que durante esta reacción, tanto en el sentido de oxidación como reducción los protones no intervienen en ella.

Para la reacción (c), los potenciales del pico catódico de  $j_1^*$  cambia a potenciales más catódicos con una velocidad de  $-40 \text{ mV pH}^{-1}$  lo que hace pensar en una mayor participación de protones en el mecanismo. Por el contrario, en el pico anódico hay una buena correlación con el pH desde 3.1 hasta 4.6 ( $-75 \text{ mV pH}^{-1}$ ) pero después a 5.6, el potencial se vuelve más positivo. Aunque estos resultados no son concluyentes, la posible identificación de un valor de  $pK_a$  del intermediario reducido alrededor de ese pH abre nuevos caminos en el estudio de las características ácido/base de los sitios electroactivos en el PAA gracias al análisis espectroelectroquímico de simulación propuesto en este trabajo (indetectables mediante voltamperometría convencional).

Finalmente, el análisis de los potenciales de pico para la corriente simulada  $j_2$  (reacción (d)) muestra que el proceso del heterociclo si que está influido por la cantidad de protones en el medio, con una relación de  $-78 \text{ mV pH}^{-1}$  para el proceso de reducción y  $-61 \text{ mV pH}^{-1}$  para el de oxidación, lo que indicaría la participación de protones previos a una transferencia electrónica.

Cuando se comparan los voltamperogramas en el medio tamponado (Figura 49, Figura 50, Figura 51 y Figura 52) con el voltamperograma en un medio sin tamponar (Figura 35), se puede observar una mayor carga encerrada bajo los

voltamperogramas cuando el medio está tamponado que cuando no lo está. Estas diferencias pueden ser debidas a la naturaleza orgánica del tampón KAc/HAc que influye sobre las reacciones *redox* del PAA. Por esta razón, se utilizó un tampón inorgánico (tampón fosfato) a pH 3.1 para comprobar la ausencia de electroactividad del tampón acetato en estos experimentos.

Los resultados espectroelectroquímicos se resumen en la Tabla 3 para ambos tampones a pH 3.1 y para el mismo electrodo. Mientras que los cambios de absorbancia a 685 nm y 875 nm tienen lugar a potenciales similares, los valores de  $dA/dt$  en tampón fosfato son menores que en tampón acetato, especialmente a 875 nm. Durante la desaparición de  $PAA^{\bullet}$  en el barrido catódico del voltamperograma (reacción (b)), la velocidad de cambio  $(dA_{875}/dt)_{\min}$  es tres veces menor en tampón fosfato que en tampón acetato. Considerando que durante la reacción *redox* (b) están implicados los aniones, es probable que esta diferencia sea causada por el tamaño molecular de los aniones de los tampones utilizados. Así pues, se puede descartar que el tampón acetato sea electroquímicamente activo en estas condiciones experimentales.

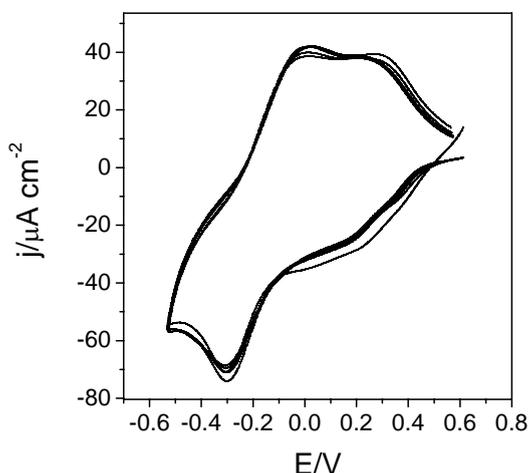
A continuación, se realizaron voltamperogramas cíclicos del PAA a diferentes capacidades tamponantes de las soluciones de acetato a pH 4.6 con la intención de estudiar el intercambio de protones entre el polímero y el tampón para el mismo electrodo. Comparando los resultados de la Tabla 3 entre las soluciones de tampón acetato 0.005 M y 0.2 M, se puede observar como los resultados son prácticamente idénticos a pesar que una solución es cuatro veces más concentrada que la otra, incluidos los voltamperogramas. Por lo tanto, los iones acetato tampoco influyen sobre en el intercambio de protones durante las reacciones *redox* del PAA.

**Tabla 3.** Valores máximos y mínimos de los cambios de absorbancia del *PAA* en diferentes soluciones a 685 y 875 nm. El electrodo *PAA-ITO* se estabilizó a 0.500 V durante 5 minutos a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno en la disolución. Posteriormente, se realizó un voltamperograma a 4 mV s<sup>-1</sup>. Al mismo tiempo, los espectros de absorbancia se registraron cada 0.22 segundos en condiciones de oscuridad. Todas las soluciones contenían *KNO*<sub>3</sub> 0.1 M. El tampón fosfato estaba formado por *H*<sub>3</sub>*PO*<sub>4</sub> 0.2 M a pH 3.1 ajustado con *KOH*.

Sentido de reducción				
Tampón/pH (concentración)	$\left. \frac{dA_{875}}{dt} \right _{\max} /s^{-1}$	<i>E</i> /V	$\left. \frac{dA_{685}}{dt} \right _{\min} /s^{-1}$	<i>E</i> /V
Ac <sup>-</sup> /3.1	1.7x10 <sup>-3</sup>	0.231	-3.4x10 <sup>-3</sup>	-0.041
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /3.1	6.3x10 <sup>-4</sup>	0.218	-2.6x10 <sup>-3</sup>	-0.028
Ac <sup>-</sup> /4.6 (0.05 M)	2.2x10 <sup>-4</sup>	0.133	-1.9x10 <sup>-3</sup>	-0.124
Ac <sup>-</sup> /4.6 (0.2 M)	2.5x10 <sup>-4</sup>	0.126	-2.1x10 <sup>-3</sup>	-0.133
Sentido de oxidación				
Tampón/pH (concentración)	$\left. \frac{dA_{685}}{dt} \right _{\max} /s^{-1}$	<i>E</i> /V	$\left. \frac{dA_{875}}{dt} \right _{\min} /s^{-1}$	<i>E</i> /V
Ac <sup>-</sup> /3.1	3.8x10 <sup>-3</sup>	0.187	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /3.1	2.6x10 <sup>-3</sup>	0.197	-1.3x10 <sup>-4</sup>	0.483
Ac <sup>-</sup> /4.6 (0.05 M)	2.1x10 <sup>-3</sup>	0.108	-	-
Ac <sup>-</sup> /4.6 (0.2 M)	2.3x10 <sup>-3</sup>	0.090	-	-

Es sabido que para la conducción iónica en un medio es necesario un disolvente que facilite la propagación de estos iones, en este caso el disolvente utilizado es agua. Teniendo en cuenta esto, se realizó un ensayo para analizar el efecto del grado de deshidratación sobre las características espectroelectroquímicas del *PAA*. Primero se mantuvo el electrodo modificado durante 24 horas en una estufa a 60 °C y luego se repitió a 120 °C. Con el primer ensayo se pretendía eliminar las moléculas de agua presentes en los canales del polímero y con el segundo eliminar las moléculas de agua que pudieran estar incluidas en la estructura polimérica. Después de cada tratamiento de deshidratación se realizó una serie de voltamperogramas (Figura 53 y Figura 54). En ellos, el tiempo de estabilización

previo se redujo hasta los 30 segundos para reducir lo máximo posible la rehidratación no electroquímica del polímero.

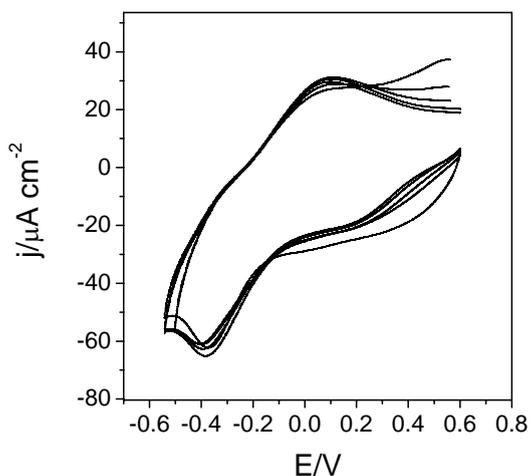


**Figura 53.** Voltamperograma cíclico del electrodo *PAA-ITO* deshidratado a 60 °C entre 0.600 V y -0.520 V a una velocidad de barrido de 4 mV s<sup>-1</sup> en una solución *KNO*<sub>3</sub> 0.1 M, sin desairear con *Ar* y a temperatura ambiente. Previamente a barrido voltamperométrico se estabilizó la celda espectroelectroquímica a 0.600 V durante 30 segundos.

En la Figura 53 se muestran los voltamperogramas sucesivos después de mantener los electrodos modificados en una estufa a 60 °C y en la Figura 54 a 120 °C. Como se puede observar, dependiendo del grado de deshidratación es necesario más tiempo para la estabilización voltamperométrica del polímero. Mientras que después de un pretratamiento a 60 °C es necesario un único ciclo voltamperométrico para alcanzar una estabilidad electroquímica, a 120 °C han sido necesarios tres ciclos.

Comparados con el voltamperograma de la Figura 35, se puede observar que hay más carga voltamperométrica después de la deshidratación a 60 °C (Figura 53), posiblemente debido a un incremento de la cantidad de polímero oxidado durante el pretratamiento en estufa. Por su parte, después del pretratamiento a 120 °C, el

voltamperograma pierde su perfil habitual, quizás debido a una desestructuración del polímero producido como consecuencia de la eliminación de las moléculas de agua estructurales.



**Figura 54.** Voltamperograma cíclico del electrodo *PAA-ITO* deshidratado a 120 °C entre 0.600 V y -0.520 V a una velocidad de barrido de 4 mV s<sup>-1</sup> en una solución *KNO*<sub>3</sub> 0.1 M, sin desairear con *Ar* y a temperatura ambiente. Previamente a barrido voltamperométrico se estabilizó la celda espectroelectroquímica a 0.600 V durante 30 segundos.

Si se comparan las curvas de nivel  $dA/dt - E - \lambda$  para el primer ciclo de la rehidratación del polímero para ambos pretratamientos (Figura 55 y Figura 56) con el mapa de superficies para el *PAA* sin deshidratar (Figura 35), la deshidratación del *PAA* no modifica la aparición de las especies identificadas anteriormente, sin embargo las reacciones *redox* asociadas a estas especies si que se encuentran desplazadas con respecto a los potenciales para un electrodo no pretratado térmicamente. Esto confirma la importancia de las moléculas de agua que intervienen durante los procesos *redox* de este polímero.



En la Tabla 4 se muestran la evolución de los valores máximos y mínimos de  $dA/dt$  a 685 nm y 875 nm durante los voltamperogramas registrados en la Figura 53 y en la Figura 54. Como se puede observar, es en el primer ciclo después de cada pretratamiento de deshidratación donde la cinética de reacción es más elevada. Posteriormente, a medida que la rehidratación se va completando los valores son más constantes. Lo más destacable es la diferencia entre los valores obtenidos en el polímero deshidratado a 60 °C y a 120 °C donde los centros activos de los enlaces intermonoméricos son los más afectados ya que se reduce la velocidad de reacción hasta 6 veces, mientras que los heterociclos únicamente se reducen a la mitad. Esto podría indicar que el agua estructural se encuentra principalmente en los huecos cercanos a los puentes amino.

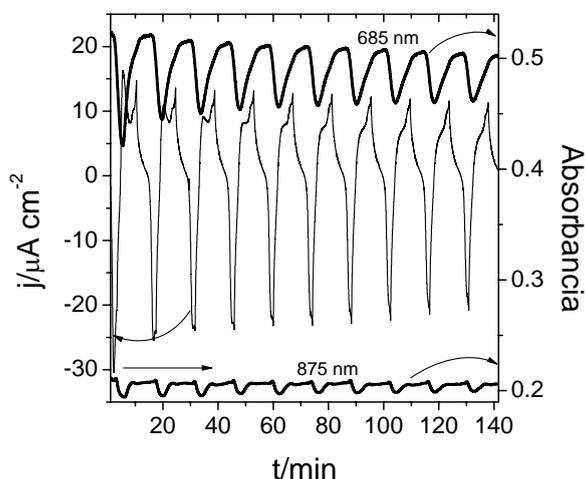
**Tabla 4.** Valores máximos y mínimos de los cambios de absorbancia del *PAA* durante el barrido voltamperométrico en las mismas condiciones descritas en la Figura 55 y la Figura 56 después del pretratamiento de deshidratación a 60 °C y a 120 °C.

ciclo	$\left. \frac{dA_{875}}{dt} \right _{\max} / \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		$\left. \frac{dA_{685}}{dt} \right _{\min} / \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		$\left. \frac{dA_{685}}{dt} \right _{\max} / \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		$\left. \frac{dA_{875}}{dt} \right _{\min} / \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	
	60 °C	120 °C						
1	1.8	0.3	-2.3 <sup>3</sup>	-1.4	2.0	1.0	-1.1	-
2	1.5	0.3	-2.0	-1.2	1.8	0.9	-0.8	-
3	1.6	0.2	-1.9	-1.1	1.8	1.0	-0.8	-
4	1.5	0.2	-1.9	-1.1	1.8	1.0	-0.8	-
5	1.5	0.2	-1.9	-1.1	1.8	0.9	-0.8	-

Por último se realizó un ensayo para comprobar la estabilidad del polímero electrogenerado. La Figura 57 muestra los ciclos voltamperométricos sucesivos del *PAA* cuando el potencial aplicado llega a 1.4 V. Como se puede apreciar por la intensidad y la absorbancia a 685 y 875 nm, todas las reacciones implicadas disminuyen a medida que pasan los ciclos. Como se ha mencionado anteriormente es posible que a 1.2 V el polímero también presente electroactividad y forme alguna especie intermediaria (no detectada en el intervalo de longitudes de onda analizado en este trabajo) y que junto con los monómeros radicales intervenga en el

crecimiento de las cadenas poliméricas. Sin embargo, en ausencia de éstos (Figura 57), es probable que durante este proceso el polímero forme un entrecruzamiento entre cadenas próximas, creando una red polimérica quizás estructuralmente más estable pero a la vez menos electroactiva. Esta inactividad puede ser debida a una reducción en la conducción eléctrica por el aumento de enlaces electroquímicamente inertes C-C y/o por una reducción en la conducción iónica ya que un aumento en el entrecruzamiento de las cadenas reduciría el tamaño del poro de la matriz polimérica.

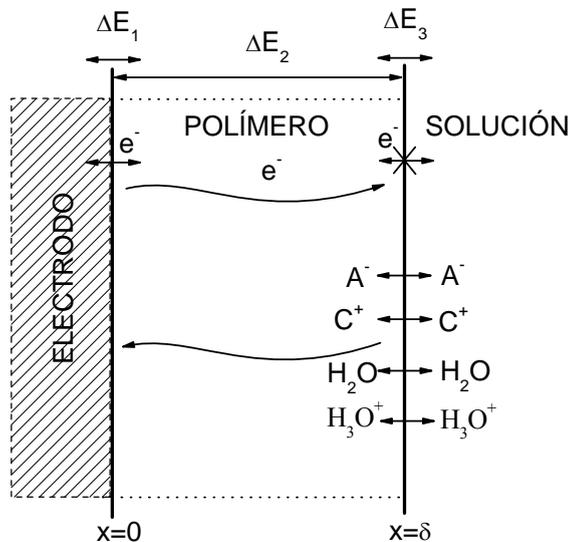
Otra opción que se tiene presente es la posible degradación de las cadenas poliméricas a 1.2 V. Pero en este caso está descartada ya que se formarían unidades monoméricas libres que durante su reducción y oxidación mantendrían el valor de la absorbancia a 685 nm prácticamente constante durante todo el ensayo.



**Figura 57.** Voltamperogramas cíclicos del electrodo *PAA-ITO* en solución tamponada con  $KAc/HAc$  y  $KNO_3$  0.1 M a pH 4.6. El electrodo modificado se estabilizó a 0.500 V durante 5 minutos a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno en la solución. Después de esto, se realizaron ciclos voltamperométricos a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  entre -0.300 y 1.400 V al mismo tiempo que se recogía los valores de absorbancia cada 0.22 segundos a 685 y 875 nm.

### 3.3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica y espectroelectroquímica del PAA.

Para el análisis de los resultados obtenidos mediante espectroscopia de impedancias electroquímica del PAA se asumió el modelo de impedancias en estado estacionario para un sistema electrodo | polímero conductor | solución como se representa en la Figura 58.



**Figura 58.** Esquema de la interfase electrodo | polímero | solución donde  $\delta$  es el espesor de la película de polímero,  $\Delta E_1$  y  $\Delta E_3$  representan la caída óhmica en las interfases electrodo | polímero y polímero | solución respectivamente.  $\Delta E_2$  hace referencia a la caída óhmica del polímero.  $A^-$  y  $C^+$  son los aniones y cationes que participan en el proceso de electroneutralidad durante las reacciones *redox* del polímero.

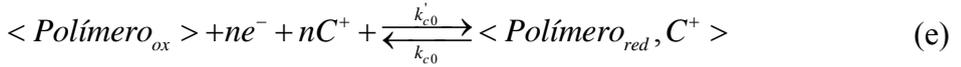
Desde que De Levie en 1967 introdujo el modelo de poro para la impedancia de este tipo de sistemas [190], multitud de estudios y posibles modelos han sido propuestos especialmente durante los últimos veinte años [191, 192, 193, 194, 195,

196]. Algunos de estos modelos se basan en líneas de transmisión de las que se pueden obtener coeficientes de difusión para especies iónicas y electrónicas o incluso estimaciones cinéticas para los sistemas *redox* reversibles. Sin embargo, las expresiones matemáticas obtenidas son muy similares y no es fácil discernir entre varias posibilidades mediante los datos de impedancia espectroscópica. Además, los modelos más ideales predicen un comportamiento puramente capacitivo para los polímeros conductores a bajas frecuencias donde en muchos casos los resultados experimentales difieren de las predicciones teóricas y existe una gran variedad de posibilidades que explican estas diferencias; como la existencia de una superficie no uniforme en la interfase polímero | solución [195], considerar o no la electroneutralidad en cada punto del polímero [197] o suponer la participación de más de una especie durante el balance de carga [196, 198, 199, 200], entre otras.

En este trabajo, se ha escogido un modelo general para la impedancia de polímeros electroquímicamente activos que considera únicamente dos caídas óhmicas relativamente importantes situadas en las dos interfases con respecto a la caída óhmica debida al polímero depositado ( $\Delta E_2$ ): la interfase electrodo | polímero ( $\Delta E_1$  en la Figura 58) donde tiene lugar la transferencia de carga de los electrones y la interfase polímero | solución ( $\Delta E_3$  en la Figura 58) en la que se considera el transporte de dos especies iónicas [197, 200, 201, 202, 203]:

$$Z_F \approx \frac{\Delta E_1}{\Delta I_F} + \frac{\Delta E_3}{\Delta I_F} = Z_1 + Z_3 = \frac{1}{FG_e} \left[ 1 + \frac{K_e \tau_e}{\delta} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_e})}{\sqrt{j\omega\tau_e}} \right] + \frac{1}{\frac{1}{FG_1} \left[ 1 + \frac{K_1 \tau_1}{\delta} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_1})}{\sqrt{j\omega\tau_1}} \right] + \frac{1}{FG_2} \left[ 1 + \frac{K_2 \tau_2}{\delta} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_2})}{\sqrt{j\omega\tau_2}} \right]} \quad (32)$$

En ésta Ecuación,  $\tau_i$  representa una constante de tiempo para cada una de las especies que entran o salen de la matriz polimérica y  $K_i$  está relacionada con las constantes cinéticas ( $k_{i0}$  y  $k'_{i0}$ ) de las reacciones electroquímicas:



donde,

$$K_i = k_{i0} \exp(b_i(E - E_i^{0'})) + k'_{i0} \exp(b'_i(E - E_i^{0'}))c_{i,sol} \quad (33)$$

donde  $c_{i,sol}$  es la concentración de las especies  $i$  fuera de la matriz polimérica y el potencial formal aparente ( $E_i^{0'}$ ) es  $E_i^0 - E_i$ .  $E_i$  puede considerarse un factor corrector del potencial formal definido como [197, 201]:

$$c_{i,sol} \frac{k_{i0}}{k'_{i0}} = \exp\left[-(b_i - b'_i)E_i\right] \quad (34)$$

$b_i$  y  $b'_i$  son constantes de signos opuestos relacionadas con el número de electrones implicados en el proceso faradaico [197, 201]:

$$b'_i = (1 - \beta_i) \frac{F}{RT} \quad (35)$$

$$b_i = \beta_i \frac{F}{RT} \quad (36)$$

Por su parte,  $G_i$  representa la inserción de iones o la transferencia de electrones en las interfases. Así pues,  $G_i < 0$  hace referencia a la entrada de especies, mientras que  $G_i > 0$  indica la salida.

$$G_i = b_i k_i (c_i - c_{i,min}) + b'_i k'_i (c_{i,max} - c_i) c_{i,sol} \quad (37)$$

donde  $c_{i,\min}$  y  $c_{i,\max}$  son las concentraciones máximas y mínimas de sitios disponibles para la inserción de especies en el polímero y  $c_i$  es la concentración de sitios ocupados en dicho polímero.

En el caso especial donde  $E = E_i^{0'}$  y  $c_{i,\min} = 0$ ,

$$G_{i,\max} = c_{i,\max} \frac{(b_i k_i^0 + b_i' k_i'^0 \cdot c_{i,\text{sol}})}{2} \quad (38)$$

Este máximo de la Ec. (37) es directamente proporcional a la concentración máxima de sitios disponibles para la inserción de iones dentro del polímero. Si además se considera una simetría del pico de  $G_i$  en condiciones de estado estacionario, se cumple que  $b_i k_i^0 \cdot c_{i,\max} = -b_i' k_i'^0 \cdot c_{i,\text{sol}} \cdot c_{i,\max} = G_{i,\max}$  y  $b_i = -b_i' = B_i / 2$ . Por lo tanto la Ec. (37) se simplifica en:

$$G_i = \frac{G_{i,\max}}{\cosh \left[ \frac{B_i (E - E_i^{0'})}{2} \right]} \quad (39)$$

Debido a que la Ec. (39) define un pico cuyo máximo se encuentra en  $E_i^{0'}$  se puede resolver como si se tratara de un pico voltamperométrico para un proceso *redox* reversible cuando una de las especies oxidadas y reducidas se encuentran adsorbidas sobre la superficie del electrodo [204]:

$$i = \frac{n^2 F^2 \nu A \Gamma_o^* (b_o / b_R) \exp \left[ (nF/RT)(E - E^{0'}) \right]}{RT \left\{ 1 + (b_o / b_R) \exp \left[ (nF/RT)(E - E^{0'}) \right] \right\}^2} \quad (40)$$

donde la intensidad de pico es:

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma_o^* \quad (41)$$

y cuya semianchura de pico ( $\omega_{1/2}$ ) se define como:

$$\omega_{1/2} = (E_{1/2}^{0'} - E_{-1/2}^{0'}) = 3.53 \frac{RT}{nF} \stackrel{(T=298K)}{=} \frac{0.0906}{n} (\text{V}) \quad (42)$$

Por lo tanto se puede conseguir una expresión analítica para su semianchura de pico ( $\omega_{1/2}^{G_i}$ ):

$$\begin{aligned}\omega_{1/2}^{G_i} &= (E_{i(1/2)}^{0'} - E_{i(-1/2)}^{0'}) = \frac{4\text{acosh}(2)^{(T=298K)} 0.1354}{B_i} = \frac{0.1354}{n_i} (V) \text{ or} \\ \omega_{1/4}^{G_i} &= (E_i^{0'} - E_{i(-1/2)}^{0'}) = \frac{2\text{acosh}(2)^{(T=298K)} 0.0677}{B_i} = \frac{0.0677}{n_i} (V)\end{aligned}\quad (43)$$

La concentración de especies insertadas y expulsadas para alcanzar la electroneutralidad durante las reacciones electroquímicas de un polímero depende del potencial aplicado y por tanto del estado de oxidación de éste. Esta concentración dependiente del potencial puede expresarse como:

$$c_i(E) = \frac{c_{i,\max} \exp\left[\frac{(b'_i - b_i)(E - E_i^{0'})}{B}\right] + c_{i,\min}}{1 + \exp\left[\frac{(b'_i - b_i)(E - E_i^{0'})}{B}\right]} = \frac{c_{i,\max} \exp\left[\frac{B(E - E_i^{0'})}{2}\right] + c_{i,\min}}{1 + \exp\left[\frac{B(E - E_i^{0'})}{2}\right]} \quad (44)$$

Derivando y suponiendo  $c_{i,\min} = 0$ , se puede conocer el valor de la concentración de sitios activos a un potencial dado:

$$\frac{dc_i(E)}{dE} = \frac{B}{4} \frac{c_{i,\max}}{\cosh^2\left[\frac{B(E - E_i^{0'})}{2}\right]} \quad (45)$$

Cuyas expresiones analíticas para la anchura de semipico  $\omega_{1/2}^{c_i}$ , Ec. (46), o la semianchura de semipico  $\omega_{1/4}$ , Ec. (46), y para el máximo de concentración de especies a un potencial concreto  $|dc_i(E)/dE|_{\max}$ , Ec. (47), son:

$$\begin{aligned}\omega_{1/2}^{c_i} &= (E_{i(1/2)}^{0'} - E_{i(-1/2)}^{0'}) = \frac{4\text{acosh}\sqrt{2}^{(T=298K)} 0.0906}{B_i} = \frac{0.0906}{n_i} (V) \text{ or} \\ \omega_{1/4}^{c_i} &= (E_i^{0'} - E_{i(-1/2)}^{0'}) = \frac{2\text{acosh}\sqrt{2}^{(T=298K)} 0.0453}{B_i} = \frac{0.0453}{n_i} (V)\end{aligned}\quad (46)$$

$$\left|\frac{dc_i(E)}{dE}\right|_{\max} \stackrel{(E=E_i^{0'})}{=} \frac{B_i c_{i,\max}}{4} \stackrel{(T=298K)}{=} 9.725 \cdot n_i \cdot c_{i,\max} (MV^{-1}) \quad (47)$$

Estas expresiones analíticas propuestas son realmente útiles ya que con ellas se pueden obtener valores directos para los parámetros de  $G_{\max}$ ,  $c_{\max}$ ,  $B$ ,  $E^0$  cuando se estudia un único proceso electroquímico de la especie  $i$ . Sin embargo, su utilización se vuelve aún más interesante cuando se solapan varios procesos electroquímicos ya que la determinación de valores iniciales para cada uno de estos parámetros es crucial para obtener buenos ajustes por mínimos cuadrados no lineal basados en los algoritmos de Levenberg-Marquardt (*NLSF*).

Ahora bien, la dificultad del modelo propuesto para este polímero electroactivo a la hora de aplicar la función de impedancias descrita en la Ec. (32) es la cantidad de parámetros independientes (nueve) que se necesitan estimar para ajustarlo a los resultados de impedancia faradaica experimentales. Con la intención de reducir el número de parámetros en este modelo se pueden considerar algunas simplificaciones con buenos resultados [201]:

- a) Si únicamente se considera el transporte de una especie iónica (catión o anión) resulta que:

$$Z_F \approx Z_1 + Z_3 = \frac{1}{FG_e} \left[ 1 + \frac{K_e \tau_e \coth(\sqrt{j\omega\tau_e})}{\delta \sqrt{j\omega\tau_e}} \right] + \frac{1}{FG_1} \left[ 1 + \frac{K_1 \tau_1 \coth(\sqrt{j\omega\tau_1})}{\delta \sqrt{j\omega\tau_1}} \right] = \quad (48)$$

$$= \left[ \frac{1}{FG_e} + \frac{1}{FG_1} \right] + \frac{K_e \tau_e \coth(\sqrt{j\omega\tau_e})}{F\delta G_e \sqrt{j\omega\tau_e}} + \frac{K_1 \tau_1 \coth(\sqrt{j\omega\tau_1})}{F\delta G_1 \sqrt{j\omega\tau_1}}$$

- b) Teniendo en cuenta que la caída óhmica en la interfase electrodo | polímero es prácticamente despreciable con respecto a la caída óhmica de la interfase polímero | solución, entonces:

$$\frac{1}{Z_F} \approx \frac{1}{Z_3} = \frac{1}{\frac{1}{FG_1} \left[ 1 + \frac{K_1 \tau_1 \coth(\sqrt{j\omega\tau_1})}{\delta \sqrt{j\omega\tau_1}} \right]} + \frac{1}{\frac{1}{FG_2} \left[ 1 + \frac{K_2 \tau_2 \coth(\sqrt{j\omega\tau_2})}{\delta \sqrt{j\omega\tau_2}} \right]} \quad (49)$$

- c) Si se considera un proceso muy rápido o que el espesor del polímero es muy delgado, la constante de tiempo de ese proceso será muy pequeña y se simplifica como:

$$Z_i = \frac{1}{FG_i} \left[ 1 + \frac{K_i \tau_i}{\delta} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_i})}{\sqrt{j\omega\tau_i}} \right] \approx \frac{1}{FG_i} \left[ 1 + \frac{K_i}{\delta j\omega} \right] = \frac{1}{FG_i} + \frac{K_i}{F\delta G_i j\omega} \quad (50)$$

- d) En cambio, si el proceso es muy lento, la constante de tiempo será muy grande y da como resultado:

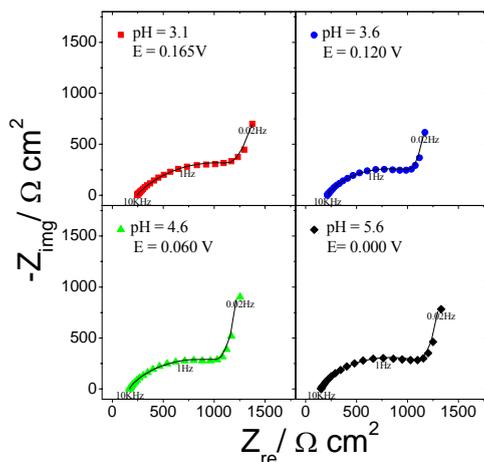
$$Z_i = \frac{1}{FG_i} \left[ 1 + \frac{K_i \tau_i}{\delta} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_i})}{\sqrt{j\omega\tau_i}} \right] \approx \frac{K_i}{F\delta G_i} \frac{\sqrt{\tau_i}}{\sqrt{j\omega}} \quad (51)$$

La elección de estas simplificaciones depende del sistema objeto del estudio.

Teniendo en cuenta estas consideraciones cinéticas, se realizaron espectros de impedancias a diferentes potenciales alrededor de los potenciales de reducción observados en los voltamperogramas de la sección 3.3.5 a esos pH. Con esto se pretende profundizar un poco más en el papel que juegan los protones durante las reacciones electroquímicas del *PAA* en un medio ácido.

Para el análisis de los resultados obtenidos se han aplicado al modelo general de la Ec. (32) dos de las simplificaciones anteriormente comentadas. De acuerdo con los resultados realizados mediante electrogravimetría-ac para polímeros similares [80], se propone un modelo donde tiene lugar el transporte de dos especies iónicas durante los procesos electroquímicos del *PAA*. Por lo que se ha aplicado la simplificación descrita en la Ec. (49) que además considera la caída óhmica en la interfase electrodo | polímero despreciable. También se ha asumido que el proceso de transporte de una de ellas se considera lo suficientemente rápido como para aplicar la simplificación de la Ec. (50) y que se trata una especie aniónica. Por lo tanto, los resultados experimentales de *EIS* se ajustaron (Figura 59) a un circuito equivalente modificado de Randles cuya impedancia faradaica se define como:

$$\frac{1}{Z_F} \approx \frac{1}{Z_3} = \frac{1}{\frac{1}{FG_{A^-}} + \frac{K_{A^-}}{F\delta G_{A^-} j\omega}} + \frac{1}{\frac{K_{H^+} \tau_{H^+}}{F\delta G_{H^+}} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_{H^+}})}{\sqrt{j\omega\tau_{H^+}}}} \quad (52)$$



**Figura 59.** Diagramas en el plano complejo de impedancias para un electrodo modificado de *PAA-ITO* en las diferentes soluciones de estudio a temperatura ambiente y sin desairear con *Ar*. Las medidas de impedancia se realizaron en el intervalo de frecuencias entre 0.02 y  $10^4$  Hz, con una amplitud de señal de 10 mV *rms*. La línea sólida indica el ajuste obtenido a partir de la Ec. (52).

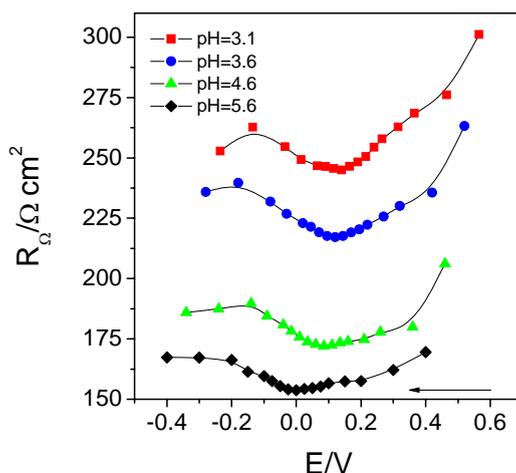
En vista de los buenos resultados obtenidos en voltamperometría junto con la espectroscopia óptica para la identificación de las diferentes especies que se forman durante el proceso *redox* del *PAA* y los trabajos realizados por Taconni *et al.* [205, 206], se obtuvieron espectros de absorbancias en el intervalo *Vis-NIR* junto con el ensayo experimental de *EIS*.

La Figura 60 muestra los valores calculados para la resistencia no compensada ( $R_{\Omega}$ ) del circuito modificado de Randles cuyos valores son mayores que los obtenidos para un electrodo desnudo de *ITO* en una celda convencional (30

$\Omega \text{ cm}^2$ ) [207]. Este resultado se debe principalmente al montaje experimental representado en la Figura 2 (sección 2.3).

Como puede observarse en la Figura 60, parece que las propiedades conductoras del *PAA* mejoran a medida que el pH de la disolución es más básico. Sin embargo, los resultados de impedancias realizados a electrodos de *ITO* sin polímero depositado en una celda convencional muestran un comportamiento similar, por lo tanto, se deben principalmente a las propiedades conductoras de cada solución electrolítica.

En cambio, la  $R_{\Omega}$  observada para un pH dado depende del potencial aplicado al electrodo modificado, y esto ocurre en todas las soluciones. Claramente, se pueden distinguir tres zonas donde las propiedades conductoras del *PAA* son diferentes independientemente del pH de la solución. En los potenciales más extremos se observa una forma “aislante” de este polímero ya que se encuentra completamente oxidado o reducido. Por otra parte, cuando el polímero es más electroactivo y, por lo tanto, más conductor, se alcanza un valor mínimo de  $R_{\Omega}$ .



**Figura 60.** Resistencia no compensada ( $R_{\Omega}$ ) calculada a diferentes estados de oxidación de la película de *PAA* adsorbida sobre *ITO* a diferentes valores de

pH.

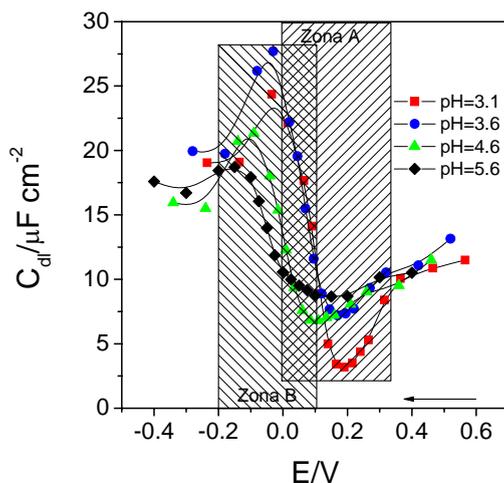
El potencial donde se alcanza este valor mínimo se desplaza hacia potenciales más catódicos a razón de -54 mV por unidad de pH y además coincide con los potenciales formales calculados en los voltamperogramas. Estos resultados confirman la influencia tan importante que presenta la concentración de protones sobre la electroactividad de este tipo de polímeros.

La capacidad de doble capa ( $C_{dl}$ ) calculada presenta una interesante dependencia con el potencial aplicado donde se pueden diferenciar dos importantes zonas con distinto comportamiento para todas las soluciones tamponadas (Figura 61). Al inicio del ensayo, los valores de la  $C_{dl}$  se encuentran alrededor de  $12 \mu\text{F cm}^{-2}$  entre 0.600 V y 0.400 V aparentemente cuando no hay reacciones faradaicas sobre el electrodo independientemente del pH de la solución. Siguiendo el valor de la  $C_{dl}$  a medida que se aplican potenciales más catódicos, se puede apreciar como éstos decrecen cuando se producen importantes cambios de absorbancia a 875 nm (Zona A en Figura 61) asociados a las reacciones *redox* del enlace intermonomérico, reacciones (b) y (c). En estas reacciones tiene lugar la rotura de los dobles enlaces de los puentes intermonoméricos lo que confiere un incremento en los grados de libertad de rotación que tienen las cadenas poliméricas y la posibilidad de una reestructuración molecular. Dado que un incremento en el espesor del polímero depositado haría que la  $C_{dl}$  existente entre las dos interfases disminuyera mientras que un mayor empaquetamiento del polímero haría que aumentase, los resultados de la  $C_{dl}$  mostrados en la Zona A de la Figura 61 podrían ser interpretados como consecuencia un incremento en el espesor del polímero durante estas reacciones.

A medida que la cantidad de polímero reducido aumenta (a potenciales cada vez más negativos), la  $C_{dl}$  aumenta y se ha interpretado como una inactivación paulatina del polímero. Principalmente, esta inactivación tiene lugar cuando se producen los cambios más significativos de absorbancia a 685 nm, o dicho de otro

modo, cuando tiene lugar la reacción *redox* asociada a los anillos aromáticos de la fenotiacina (Zona B en Figura 61). En esta zona, únicamente se pierde la configuración plana del anillo fenotiacínico lo que no afectaría tanto al espesor del polímero y por tanto a los valores de la  $C_{dl}$ .

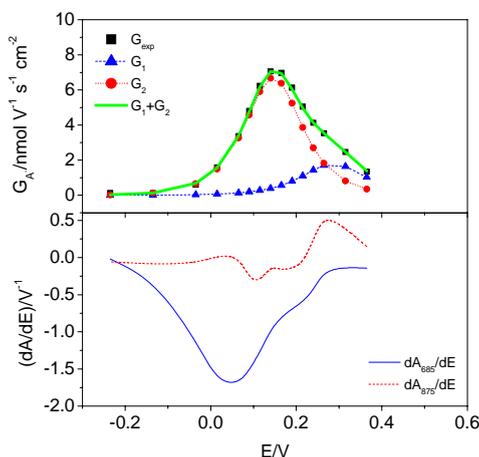
Estos resultados demuestran que las mejores propiedades conductoras de este tipo de polímeros están proporcionadas por las reacciones *redox* de los enlaces entre heterociclos posiblemente debidos a cambios estructurales. Por último, a potenciales más catódicos, la  $C_{dl}$  desciende otra vez posiblemente debido a las reacciones catalíticas mencionadas anteriormente.



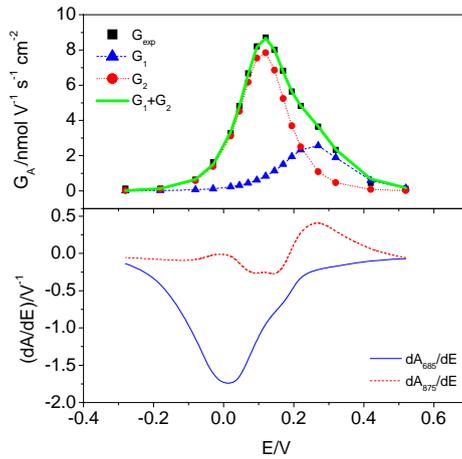
**Figura 61.** La capacidad de doble capa ( $C_{dl}$ ) calculada a diferentes estados de oxidación del *PAA* y a diferentes pH. La zona A indica el intervalo de potenciales donde se alcanzan los máximos de variación de  $dA_{875nm}/dE$  y la zona B, para las máximas variaciones de  $dA_{685nm}/dE$  que tienen lugar en todas las soluciones experimentales.

El ajuste de los datos experimentales de *EIS* para el modelo propuesto en la Ec. (52) permite estimar 4 parámetros independientes de singular relevancia ya que ofrecen información cinética sobre la participación de los aniones y los protones:

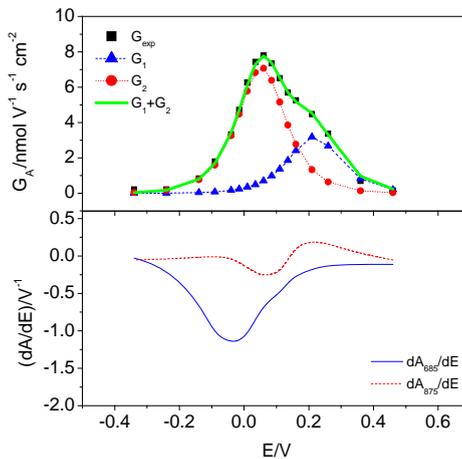
$G_{A^-}$ ,  $\delta G_{A^-}/K_{A^-}$ ,  $\delta G_{H^+}/K_{H^+}$  y  $\tau_{H^+}$ . Entre ellos,  $G_{A^-}$  y  $\delta G_{H^+}/K_{H^+}$  presentan un mayor interés [208]. El primer parámetro, Ec. (39), representa la velocidad de inserción/expulsión de los aniones (especie rápida) en la película de polímero. El segundo parámetro, está asociado a la inserción/expulsión de los protones (especie lenta) y corresponde a la derivada de la ley de inserción con respecto al potencial  $\delta(dC_{H^+}(E)/dE)$ , Ec. (45) [151]. En este último parámetro se incluye el espesor del polímero y como se ha visto, es posible que se altere dependiendo del potencial. Para evitar resultados erróneos,  $\delta(dC_{H^+}(E)/dE)$  puede expresarse como la derivada de la ley de inserción superficial dependiente del potencial  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  donde  $\Gamma_{H^+}$  representa la concentración superficial de los protones insertados.



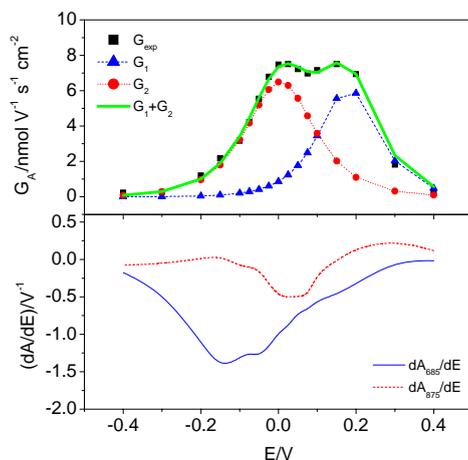
**Figura 62.** Variación de  $G_{A^-}$  del PAA a temperatura ambiente y pH=3.1,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.001$  M sin desairear con  $Ar$ . Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 5.



**Figura 63.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PAA* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=3.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.01 \text{ M}$  sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 5.



**Figura 64.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PAA* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=4.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.1 \text{ M}$  sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 5.



**Figura 65.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PAA* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=5.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.01 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.1 \text{ M}$  sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 5.

La Figura 62, la Figura 63, la Figura 64 y la Figura 65 muestran la dependencia de  $G_{A^-}$  con respecto al potencial entre  $\text{pH} 3.1$  y  $5.6$ . La forma de estas curvas puede interpretarse como el solapamiento de dos picos. Gracias a los resultados espectroscópicos mostrados en las mismas figuras, se puede relacionar la participación de los aniones en los dos sitios electroactivos del polímero.

En la participación aniónica más anódica ( $G_1$ ), la velocidad máxima del transporte de aniones coincide a los potenciales donde el cambio de absorbancia ( $dA/dE$ ) es máxima a  $875 \text{ nm}$ , por consiguiente, es probable que las cargas creadas durante la formación del intermediario  $\text{PAA}^\bullet$  estén compensadas con la entrada de aniones en la matriz polimérica. Por el contrario, la máxima velocidad de inserción de aniones para la segunda participación ( $G_2$ ) está cercana a los potenciales donde  $dA/dE$  es mínima a  $875 \text{ nm}$  lo que dificulta asociar correctamente esta segunda

participación de aniones con el proceso de desaparición del  $PAA^{\bullet}$  únicamente por una identificación espectroscópica.

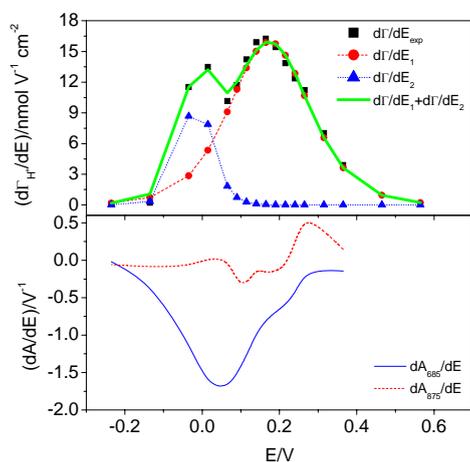
En cualquier caso, se pueden estimar valores del potencial formal aparente  $E_{A^-}^{0'}$ , del máximo de velocidad de transporte  $G_{A^-}^{\max}$  y la constante  $B_{A^-}$  para ambas contribuciones con la ayuda de los resultados experimentales y las Ec. (39) y (43) (Tabla 5). En ambos casos, los potenciales de pico  $E_{A^-,1}^{0'}$  y  $E_{A^-,2}^{0'}$  se desplazan -43 y -55 mV  $\text{pH}^{-1}$  debido a la participación de iones acetato del tampón [76, 77] y los coeficientes  $B_{A^-}$  para ambos picos simulados a cada pH, son muy similares, (sobre 30  $\text{V}^{-1}$ ) lo que indica la participación de un único electrón en cada uno de estos procesos.

**Tabla 5.** Parámetros obtenidos a partir del ajuste multiparamétrico  $NLSF$  de  $G_{A^-, \text{exp}}$  a pH 3.1 (Figura 62), a pH 3.6 (Figura 63), a pH 4.6 (Figura 64) y a pH 5.6 (Figura 65) usados posteriormente para simular las curvas  $G_1$  y  $G_2$  de estas Figuras.

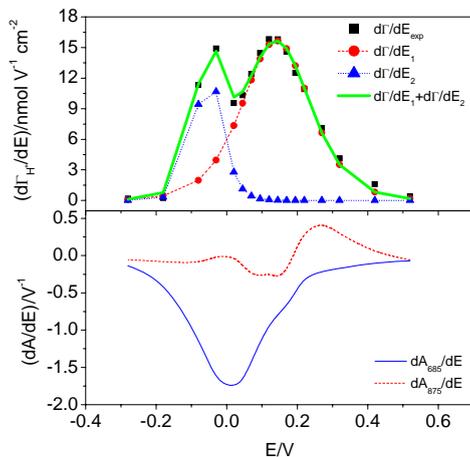
pH	$G_{A^-,1}^{\max}$ nmol $\text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$E_{A^-,1}^{0'}$ V	$B_{A^-,1}$ $\text{V}^{-1}$	$G_{A^-,2}^{\max}$ nmol $\text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$E_{A^-,2}^{0'}$ V	$B_{A^-,2}$ $\text{V}^{-1}$
3.1	1.8	0.287	30	6.7	0.146	33
3.6	2.6	0.256	26	7.9	0.113	34
4.6	3.2	0.216	28	7.1	0.054	30
5.6	6.1	0.180	29	6.5	0.005	25

A pesar de estas similitudes, la contribución del anión durante la formación de  $PAA^{\bullet}$  ( $G_{A^-,1}^{\max}$ ) se incrementa a medida que aumenta el pH de la solución (Tabla 5), en cambio  $G_{A^-,2}^{\max}$  no muestra esta dependencia. Este resultado señala que  $G_{A^-,2}^{\max}$  no está asociada a la electroquímica de los puentes amino como podía suponerse con los resultados de  $dA/dE$ , comentados anteriormente. De acuerdo con esto, es posible pensar en la idea que relaciona este segundo transporte de aniones con el balance de cargas durante las reacciones electroquímicas del anillo de fenotiacina.

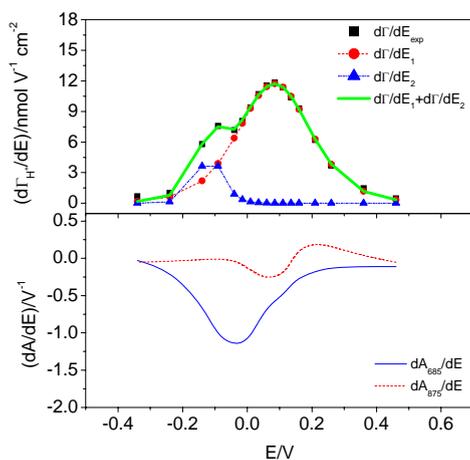
De la misma manera, la dependencia de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  con respecto al potencial de estabilización se muestra en la Figura 66 para el pH 3.1, en la Figura 67 para el pH 3.6, en la Figura 68 para el pH 4.6 y en la Figura 69 para el pH 5.6. Los resultados obtenidos también muestran el solapamiento de dos picos correspondientes a dos contribuciones diferentes. En este caso, la identificación es más directa ya que el máximo transporte de protones  $d\Gamma/dE_2$  coincide con el plegamiento electroquímico del anillo fenotiácínico (mínimo  $dA/dE$  a 685 nm), y la mayor desaparición de  $PAA^*$  (mínimo  $dA/dE$  a 875 nm) coincide con el máximo intercambio de protones  $d\Gamma/dE_1$ .



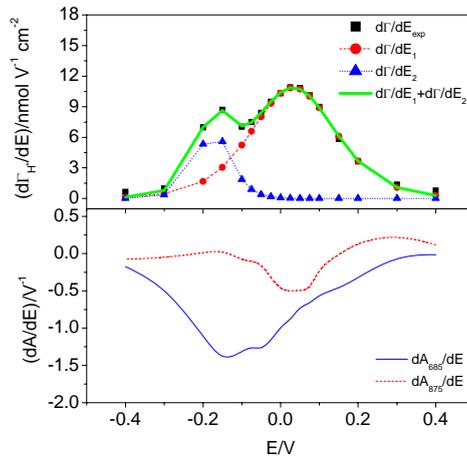
**Figura 66.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PAA* a temperatura ambiente y a pH=3.1,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.001$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 6.



**Figura 67.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PAA* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=3.6$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.01$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 6.



**Figura 68.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PAA* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=4.6$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 6.



**Figura 69.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PAA* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=5.6$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.01$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 6.

Para el transporte de protones, también se pueden obtener valores cuantitativos del potencial formal aparente  $E_{H^+}^{0'}$ , de la concentración superficial total de los sitios electroactivos  $\Gamma_{H^+}^{\max}$  y de la constante  $B_{H^+}$  para las dos contribuciones de protones identificadas. Una vez más, el cuidado en la elección de los valores iniciales de estos parámetros estimados de los resultados experimentales y de las Ec. (46) y (47) pueden ayudar a encontrar el mejor ajuste multiparamétrico. La Tabla 6 muestra que el potencial formal aparente  $E_{H^+,1}^{0'}$  asociado a la desaparición de  $PAA^{\bullet}$  se desplaza hacia potenciales más catódicos a  $-56$  mV  $\text{pH}^{-1}$  y que el potencial formal para la segunda contribución  $E_{H^+,2}^{0'}$ , se desplaza a  $-64$  mV  $\text{pH}^{-1}$ . Esto indica un proceso electroquímico controlado principalmente por el transporte de protones lo que muestra una evidencia más sobre las hipótesis asumidas para el proceso lento.

También hay que destacar que la cantidad de protones necesarios para compensar la carga durante la desaparición de  $PAA^{\bullet}$  ( $\Gamma_{H^+,1}^{\max}$ ) es menor a medida que el pH de la solución exterior aumenta. En cambio, la cantidad obtenida para la segunda participación ( $\Gamma_{H^+,2}^{\max}$ ) no muestra ninguna dependencia con el pH externo. Este comportamiento similar al mostrado por la velocidad de inserción de aniones ( $G_{A^-}^{\max}$ ) podría indicar una clara relación entre las primeras contribuciones iónicas ( $G_{A^-,1}^{\max}$  y  $\Gamma_{H^+,1}^{\max}$ ) indicativas de las reacciones electroquímicas de los nuevos enlaces amino y entre las segundas contribuciones iónicas ( $G_{A^-,2}^{\max}$  y  $\Gamma_{H^+,2}^{\max}$ ) asociadas con las reacciones electroquímicas de los anillos de fenotiacina.

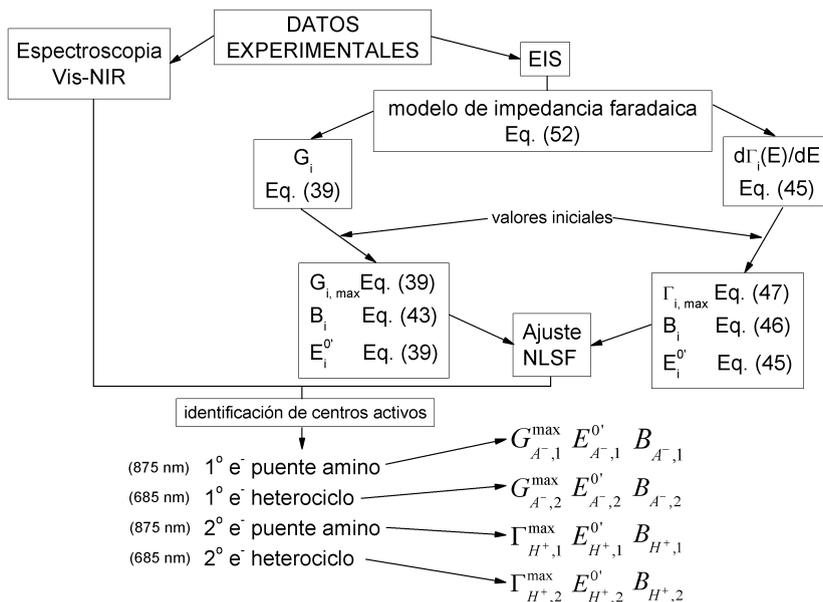
**Tabla 6.** Parámetros obtenidos mediante un ajuste multiparamétrico  $NLSF$  de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE_{\text{exp}}$  mostrado en la Figura 66, la Figura 67, la Figura 68 y la Figura 69 usados para simular las curvas  $d\Gamma/dE_1$  y  $d\Gamma/dE_2$  de estas Figuras.

pH	$E_{H^+,1}^{0'}$ V	$B_{H^+,1}$ $V^{-1}$	$\Gamma_{H^+,1}^{\max}$ $nmol\ cm^{-2}$	$E_{H^+,2}^{0'}$ V	$B_{H^+,2}$ $V^{-1}$	$\Gamma_{H^+,2}^{\max}$ $nmol\ cm^{-2}$	$\Gamma_{H^+,1+2}$ $nmol\ cm^{-2}$
3.1	0.174	14	4.4	-0.013	40	1.1	5.5
3.6	0.140	15	4.1	-0.051	40	1.3	5.4
4.6	0.084	13	3.5	-0.115	40	0.5	4.0
5.6	0.033	14	3.2	-0.173	34	0.8	4.0

Finalmente, el coeficiente  $B_{H^+,2}$  obtenido por el ajuste ( $\sim 40\ V^{-1}$ ), atribuido a la reacción *redox* del heterociclo indica la participación de un electrón durante la inserción de protones. Sin embargo, las interpretaciones tanto del coeficiente  $B_{H^+,1}$  ( $\sim 14\ V^{-1}$ ) para la desaparición del intermediario del puente como de por qué  $\Gamma_{H^+,1}^{\max}$  es tres veces mayor que  $\Gamma_{H^+,2}^{\max}$  son mucho más especulativas ya que varias hipótesis podrían ser añadidas además de la propuesta en secciones anteriores relacionada con las reacciones catalíticas:

- a) Mecanismos cinéticos complejos de un tipo de enlace intermonomérico.
- b) Varios tipos de enlaces con diferentes mecanismos cinéticos ya que la estructura de este enlace no está bien definida, como se ha mencionado anteriormente.
- c) Interacciones entre sitios oxidados y reducidos distribuidos aleatoriamente durante esta reacción asumiendo una isoterma tipo Frumkin [209, 210, 211].

Debido a estas incertidumbres, son necesarios más ensayos para llegar a una explicación plausible de estos resultados así como aumentar el conocimiento sobre la estructura molecular del enlace que forma este intermediario. A pesar de estas dificultades, la incorporación *in situ* de la espectroscopia *Vis/NIR* a la espectroscopia de impedancia electroquímica ha facilitado en gran medida el análisis de los resultados obtenidos. La Figura 70 muestra el diagrama de flujo seguido en este trabajo donde se destacan los tres puntos más importantes. El primero de ellos es la elección de un modelo de impedancia faradaica apropiado para el sistema de estudio. En este caso, se suponen dos procesos de transporte iónico, uno de ellos lento y otro más rápido. A partir de este modelo, se obtienen dos funciones significativas que describen estos transportes ( $G_{A^-}$  y  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$ ). El análisis de estas funciones dirige los pasos hacia el segundo punto importante ya que la obtención de valores iniciales para los parámetros que constituyen dichas funciones es crítica para obtener unos ajustes correctos mediante *NLSF*. El último punto importante es la identificación de los procesos electroquímicos distinguidos mediante *EIS* con la técnica espectroscópica correspondiente seleccionando unas longitudes de onda adecuadas (685 y 875 nm). En este trabajo, este punto es esencial debido al solapamiento de dos contribuciones iónicas sin el cual hubiera sido imposible interpretar correctamente los datos.



**Figura 70.** Diagrama de flujo utilizado para el análisis de *EIS* con espectroscopia *Vis - NIR* del polímero de *PAA*.

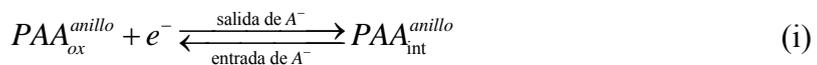
Los resultados obtenidos siguiendo este esquema coinciden con las ideas obtenidas mediante voltamperometría (sección 3.3.5.) donde se confirma la presencia de dos centros electroactivos dentro de la estructura macromolecular del *PAA* y de cuatro transferencias mono electrónicas en su reacción electroquímica completa. Además, estos resultados permiten conocer la secuencia de intercambio iónico en la interfase polímero | solución.

Reordenando esta secuencia en sentido de reducción es posible entender mejor los resultados. Así pues, la compensación de carga durante la formación del intermediario  $PAA^{\bullet}$  por reducción de los puentes amino está llevada a cabo por un intercambio de aniones entre el medio y el polímero y su desaparición está acompañada por el intercambio de protones. A medida que el pH de la solución exterior aumenta, la participación de aniones aumenta durante la primera transferencia electrónica (mostrado por el incremento de  $G_{A^{-},1}^{\max}$ ) mientras que la

disminución de  $\Gamma_{H^+,1}^{\max}$  demuestra un comportamiento contrario para la transferencia de protones durante la segunda transferencia electrónica. Este hecho puede deberse al estado de protonación de los dobles enlaces intermonoméricos si el  $pK_a$  de estos sitios electroactivos se encuentra cercano al pH de las soluciones experimentales (comentado en la sección 3.3.5). Además, teniendo en cuenta que la cantidad de polímero electroactivo no varía significativamente con el pH de la solución exterior, el balance de carga completo de estas reacciones debe tener lugar parcialmente por la participación de otros contraiones de carga opuesta al analizado con el correspondiente parámetro. Esta idea se apoya en el aumento de  $G_{A^-,1}^{\max}$  incluso después del  $pK_a$  del ácido acético (4.7) donde la concentración de iones acetato es máxima.

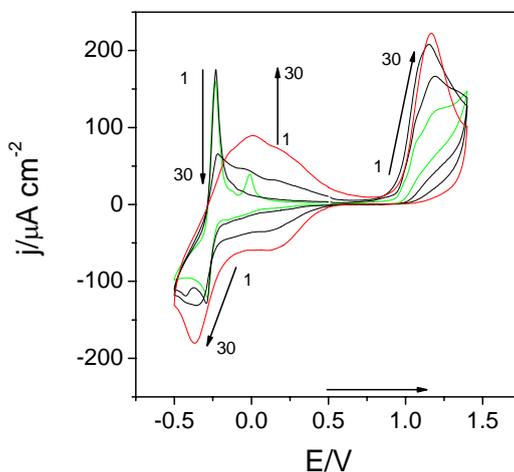
Por su parte, el comportamiento electroquímico del heterociclo puede explicarse fácilmente por analogía con la electroactividad del monómero precursor. Así pues, la falta de dependencia de los parámetros  $G_{A^-,2}^{\max}$  y  $\Gamma_{H^+,2}^{\max}$  con respecto al pH de la solución se debe a la completa protonación de este centro ya que el  $pK_a$  del monómero está cercano a 7 [212]. A diferencia de los resultados obtenidos mediante voltamperometría, en este caso la reacción *redox* del anillo aromático de fenotiacina puede separarse en dos etapas monoelectrónicas mediante los resultados de *EIS* como se supone para el monómero precursor de AA [58, 94, 95, 213]. Por consiguiente, se genera una especie similar a la semifenotiacina del monómero durante la primera transferencia electrónica ( $PAA_{\text{int}}^{\text{anillo}}$ ). Este intermediario mantiene el color inicial del heterociclo completamente oxidado acompañado con la salida de aniones para compensar la carga generada. En la segunda transferencia monoelectrónica, el intermediario  $PAA_{\text{int}}^{\text{anillo}}$  se reduce completamente a una especie similar a la leucofenotiacina ( $PAA_{\text{red}}^{\text{anillo}}$ ), una especie que ha perdido el color debido a

un cambio estructural (plegamiento) del heterociclo. Al mismo tiempo se produce la entrada de protones desde la solución hacia el interior del polímero. Con todo esto, el mecanismo propuesto quedaría de la siguiente manera y además es consistente con la bibliografía publicada y los resultados expuestos en la sección 3.3.5.

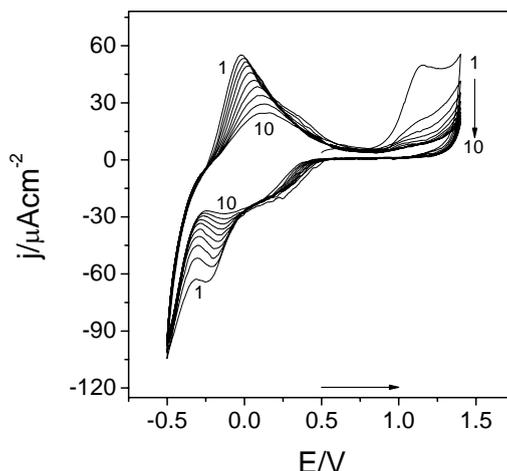


### 3.3.7 Aproximación espectroelectroquímica comparativa con *PMB*.

Con la intención de contrastar los resultados espectroelectroquímicos obtenidos con el *PAA* utilizando los modelos analíticos desarrollados, se procedió a la polimerización de otra fenotiacina, el poli-(Azul de Metileno) o *PMB*. Como se ha observado anteriormente, el grado de polimerización alcanzado por este colorante en las mismas condiciones experimentales que para el *PAA* es inferior, debido a que posee grupos amino terciarios en su estructura molecular y por lo tanto, es muy probable que *a priori* forme un enlace intermolecular estructuralmente diferente durante la polimerización electroquímica.



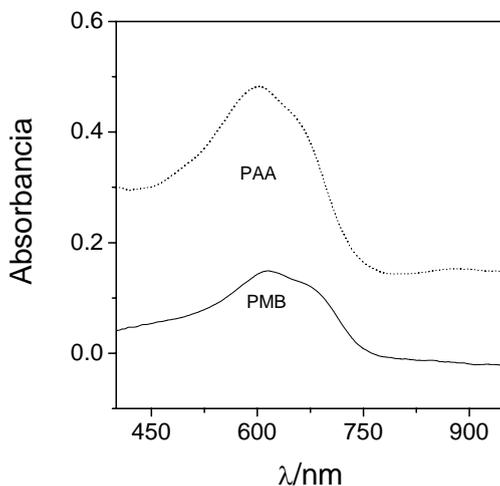
**Figura 71.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización de *MB* sobre un electrodo de *ITO* a una concentración de  $10^{-3}$  M en una solución de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, a pH 5 sin desairear con Argón a 25 °C. Se realizaron 3 series de 10 ciclos a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  agitando la solución entre cada serie.  $E_i = 0.500 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}} = 1.400 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}} = -0.500 \text{ V}$ . Ciclos = 1, 5, 15 y 30.



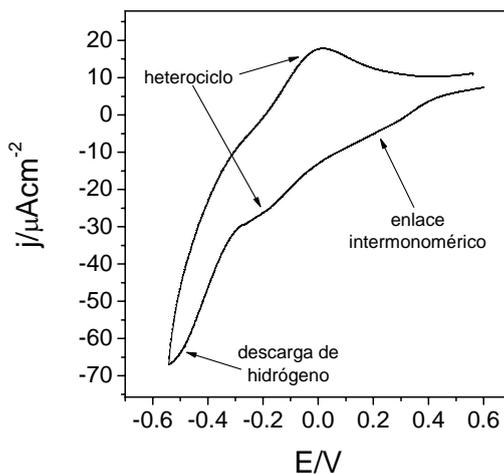
**Figura 72.** Voltamperometría cíclica de *PMB* sobre electrodo de *ITO* en las mismas condiciones que en la Figura 71 pero sin la presencia de monómeros en la solución electrolítica.

En la Figura 71 se representa la electrogeneración del *PMB* en un medio con iones nitrato. El cambio del electrolito junto con la ampliación de la ventana de potenciales (en el sentido anódico) implica un incremento de la carga encerrada en los voltamperogramas en comparación con la electrogeneración del *PMB* en un medio con *KCl* (Figura 17). En general, la polimerización del *PMB* es similar que para el *PAA*. En el ciclo número 30 se observan las dos zonas características de estos polímeros: la reacción *redox* del enlace intermonomérico (alrededor de 0.25 V) y las reacciones del heterociclo junto con las del monómero de *MB* (a -0.25 V). Sin embargo, se vuelven a presentar diferencias significativas con respecto a la polimerización del *AA* en las mismas condiciones experimentales. Característicamente, en los primeros ciclos de la polimerización del *PMB*, aparece un agudo pico de desorción del monómero a 0.22 V en el sentido anódico del barrido voltamperométrico cuya intensidad disminuye a medida que se incrementa el grado

de recubrimiento sobre el electrodo de *ITO*. Este pico no aparece en monómeros con grupos amino primario.



**Figura 73.** Espectros de absorción del *PMB* (línea continua) y del *PAA* (línea punteada) entre 400 nm y 950 nm.



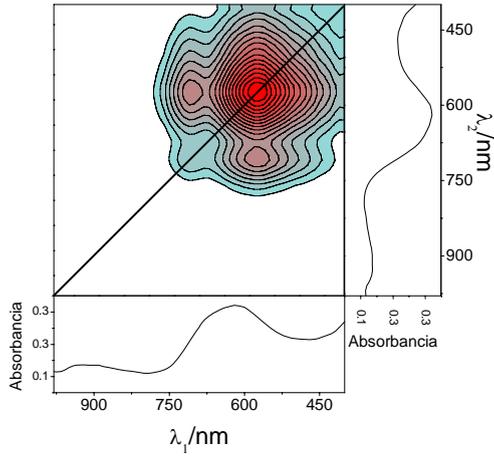
**Figura 74.** Voltamperograma cíclico del electrodo *PMB-ITO* entre 0.600 V y -0.520 V a una velocidad de barrido de  $4 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución  $\text{KNO}_3$  0.1 M, sin desairear con Argón y a temperatura ambiente. Previamente al barrido voltamperométrico se estabilizó la celda espectroelectroquímica a 0.600 V durante 5 minutos.

Durante el proceso de limpieza (Figura 72) también se produce una pérdida de carga con el número de ciclos como consecuencia del entrecruzamiento o de la degradación del polímero. El polímero resultante de *PMB* posee un pico ancho de absorción entre 500 y 750 nm asociado al heterociclo de fenotiacina (Figura 73).

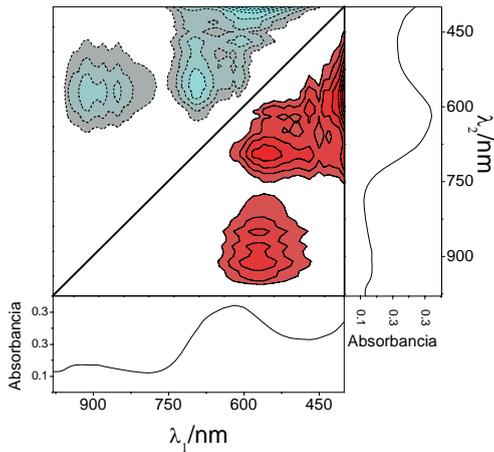
El voltamperograma del electrodo modificado *PMB-ITO* ensamblado en una celda electroquímica se muestra en la Figura 74 donde aparece una evidente descarga de hidrógeno solapada con las propiedades electroquímicas del polímero. Previamente a la descarga, se puede distinguir un hombro a 0.2 V de la reducción del enlace intermonomérico y otro hombro a -0.1 V de la reducción del heterociclo. En el barrido anódico sólo se distingue un único pico probablemente asociado a la oxidación del heterociclo.

Los espectros de correlación bidimensional sincrónicos en ambos sentidos (Figura 75 y Figura 77) muestran los cambios característicos del anillo fenotiacínico que tienen en común el *PAA* y el *PMB* alrededor de 575 nm y 700 nm. Sin embargo, no muestra cambios entre 800 nm y 900 nm indicando que los enlaces intermonoméricos son estructuralmente diferentes. Esto confirma que son los grupos amino los que intervienen en la formación de estos enlaces.

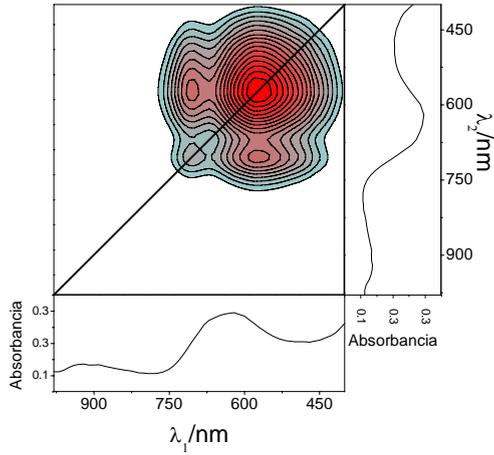
En cambio, los resultados electroquímicos obtenidos de los espectros de correlación bidimensional asincrónicos del *PMB* muestran algo *a priori* inesperado (Figura 76 y Figura 78). En los mapas de superficie se reflejan cambios de absorbancia a longitudes de onda superiores a 800 nm y alrededor de 475 nm. Los cambios en la franja de longitudes de onda superiores a 800 nm indicaría la presencia de enlaces intermonoméricos como en el *PAA*. La aparición de esta señal hace pensar en un proceso de desmetilación en algún momento del proceso de polimerización, lo que apoyaría la idea de la heterogeneidad de enlaces que se pueden formar en la polimerización de estas sustancias y la dificultad de su estudio.



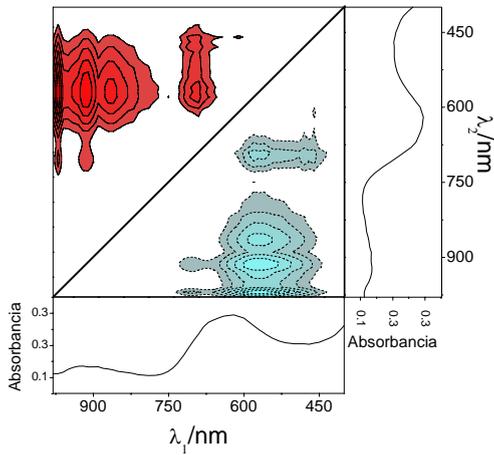
**Figura 75.** Espectro de correlación *Vis-NIR* bidimensional sincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PMB-ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido catódico del voltamperograma. A los lados del mapa bidimensional se muestra el espectro unidimensional utilizado de referencia. Las zonas rojas y las curvas de nivel de líneas continuas indican intensidad positiva del espectro y las zonas azules y las curvas de nivel de líneas discontinuas, intensidad negativa del espectro.



**Figura 76.** Espectro de correlación *Vis-NIR* bidimensional asincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PMB-ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido catódico del voltamperograma con la misma simbología que en la Figura 75.

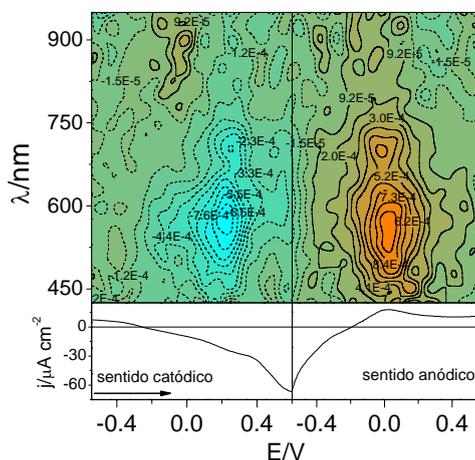


**Figura 77.** Espectro de correlación *Vis - NIR* bidimensional sincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PMB - ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido anódico del voltamperograma con la misma simbología que en la Figura 75.



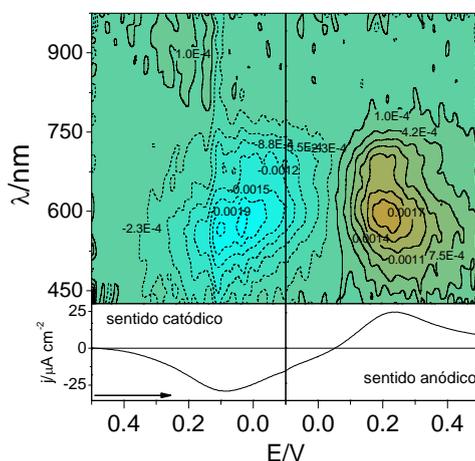
**Figura 78.** Espectro de correlación *Vis - NIR* bidimensional asincrónico en la región 400-980 nm construido a partir de cambios espectrales de la absorbancia del electrodo *PMB - ITO* dependiente del potencial aplicado en el barrido anódico del voltamperograma con la misma simbología que en la Figura 75.

Los resultados de la variación de  $da/dt$  durante la voltamperometría del electrodo modificado *PMB-ITO* (Figura 79) muestran también una señal muy débil entre 800 y 900 nm asociada a las reacciones faradaicas del enlace intermonomérico del *PMB*. A pesar de esto, la señal no es lo suficientemente nítida como para ser utilizada en la simulación de los procesos electroquímicos del electrodo *PMB-ITO* y se ha desestimado. A partir de estos resultados es fácil pensar en la presencia de diferentes enlaces también en el *PAA*, pero en vista de los buenos ajustes obtenidos en las simulaciones voltamperométricas a partir de la absorbancia registrada a 875 nm, la mayoría de enlaces debían ser del tipo poli-(Anilina).

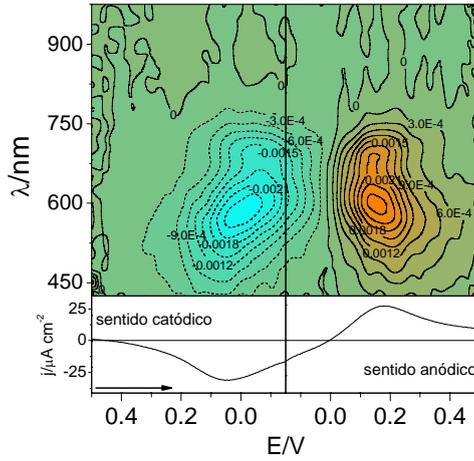


**Figura 79.** Mapa de superficie tridimensional de  $da/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PMB-ITO*. El electrodo modificado se estabilizó a 0.600 V durante 5 minutos. Posteriormente, se realizó el voltamperograma entre 0.600 V y -0.520 V con una velocidad de barrido de  $4 \text{ mV s}^{-1}$ , todo a temperatura ambiente, en una solución acuosa de  $KNO_3$  0.1 M sin desairear con Argón. Al mismo tiempo, se registró el espectro de absorbancias cada 7 segundos y se analizó la absorbancia entre 425 y 950 nm.

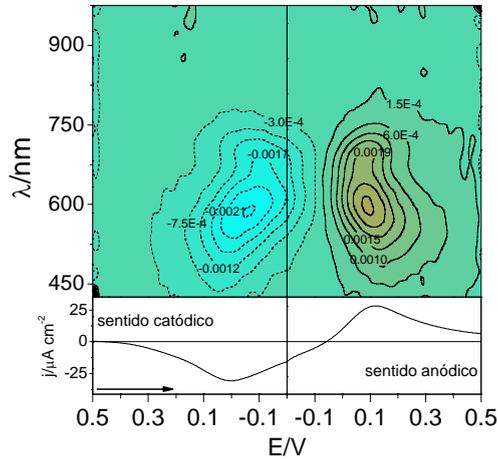
Al igual que con el *PAA*, se procedió a la caracterización electroquímica del *PMB* en medio ácido a pH 3.0 (Figura 80), 3.6 (Figura 81), 4.6 (Figura 82) y 5.7 (Figura 83). Esta vez, no aparece una señal espectroscópica alrededor de 900 nm, pero si que se aprecia la variación de absorbancias característica del heterociclo del *PMB* a 685 nm. Como se puede apreciar, los máximos de variación de  $dA/dt$  a esta longitud de onda se desplazan hacia potenciales cada vez más negativos al aumentar el pH: el proceso de reducción del heterociclo caracterizada por el mínimo de  $dA/dt$  a 685 nm se desplaza -48 mV por unidad de pH, mientras que su oxidación identificada por el máximo de  $dA/dt$  a la misma longitud de onda se desplaza -65 mV  $\text{pH}^{-1}$ , igual que el heterociclo del *PAA*.



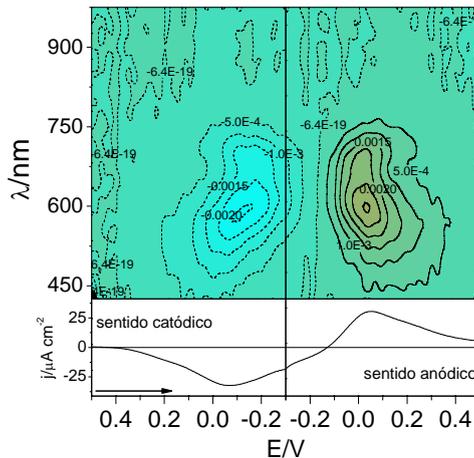
**Figura 80.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PMB-ITO* a pH=3.0,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.001$  M. Éste se estabilizó a 0.500 V durante 5 minutos a temperatura ambiente sin desairear. El voltamperograma se realizó a  $4 \text{ mV s}^{-1}$  registrando un espectro de absorbancias cada 0.22 segundos entre 425 y 975 nm.



**Figura 81.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PMB-ITO* a  $\text{pH}=3.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.01 \text{ M}$ . El resto de condiciones experimentales como en la Figura 80.

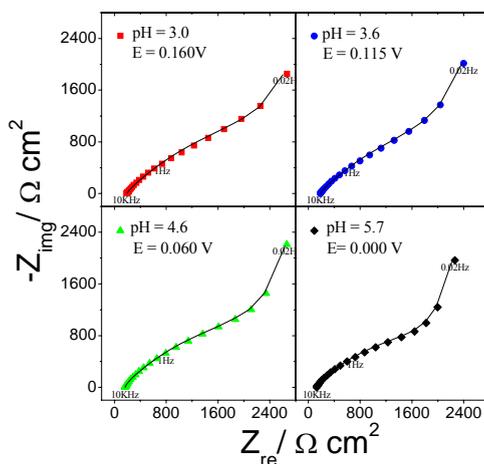


**Figura 82.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PMB-ITO* a  $\text{pH}=4.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.1 \text{ M}$ . El resto de condiciones experimentales como en la Figura 80.



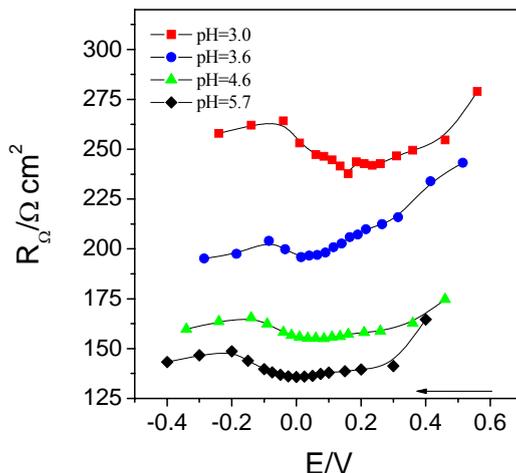
**Figura 83.** Mapa tridimensional  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo *PMB-ITO* a  $\text{pH}=5.7$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.01 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.1 \text{ M}$ . El resto de condiciones experimentales como en la Figura 80.

También se caracterizaron los electrodos de *PMB-ITO* mediante espectroscopia de impedancia electroquímica junto con espectroscopia óptica en las mismas soluciones electrolíticas tamponadas con acético/acetato. Para el análisis de estos resultados se utilizó el mismo modelo descrito en la sección 3.3.6 (Figura 58) y las mismas simplificaciones de la Ec. (52). En la Figura 84 están representados una muestra de los ajustes realizados para un potencial dado a cada pH.



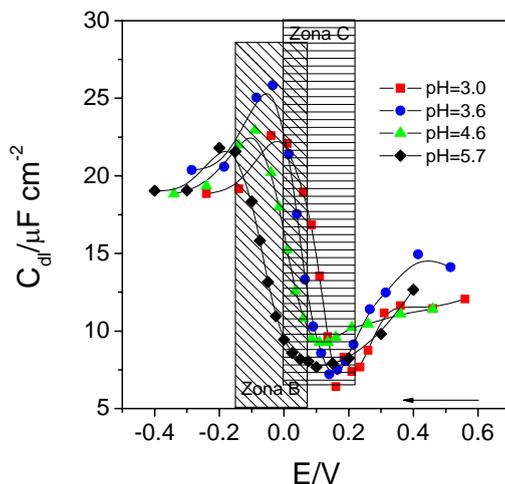
**Figura 84.** Diagramas en el plano complejo de impedancias para un electrodo modificado de *PMB-ITO* en las diferentes soluciones de estudio a temperatura ambiente y sin desairear con *Ar*. Las medidas de impedancia se realizaron en el intervalo de frecuencias entre 0.02 y  $10^4$  Hz, con una amplitud de señal de 10 mV *rms*. La línea sólida indica el ajuste obtenido a partir de la Ec. (52).

La Figura 85 muestra que los valores calculados para  $R_{\Omega}$  siguen siendo mayores que los obtenidos para un electrodo desnudo de *ITO* pero ligeramente inferiores que los obtenidos para los electrodos de *PAA* en la misma solución debido a la menor cantidad de *PMB* depositado. A parte de esta diferencia, los electrodos modificados de *PMB* muestran el mismo comportamiento para  $R_{\Omega}$  que los comentados para el *PAA* donde hay una zona de mayor electroactividad y otras dos donde el polímero está completamente oxidado o reducido y, por tanto, inactivo.



**Figura 85.** Resistencia no compensada ( $R_{\Omega}$ ) calculada a diferentes estados de oxidación de la película de *PMB* adsorbida sobre *ITO* a diferentes valores de pH.

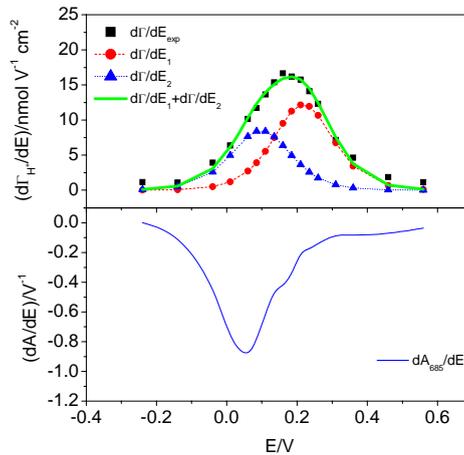
La  $C_{dl}$  calculada para el *PMB* también presenta varias zonas claramente definidas dependientes del potencial en todas las soluciones tamponadas (Figura 86). A potenciales donde no hay reacciones *redox* (entre 0.6 V y 0.4 V), hay una  $C_{dl}$  prácticamente constante de  $11 \mu\text{F cm}^{-2}$ . A medida que se aplican potenciales más catódicos, la capacidad disminuye igual que lo hace en un electrodo con *PAA* pero en menor medida (Zona C de la Figura 86). A pesar de poseer mayoritariamente enlaces intermonoméricos estructuralmente diferentes, estos resultados indican un comportamiento similar al descrito anteriormente para el *PAA*: un aumento de la electroactividad y, posiblemente, una acomodación estructural. A medida que aumenta la cantidad de polímero reducido por la aplicación de potenciales cada vez más negativos, la  $C_{dl}$  aumenta por inactivación del polímero (Zona B de la Figura 86) e incluso se vuelve a dar una zona de electrocatálisis alrededor de -0.3 V donde la  $C_{dl}$  vuelve a disminuir.



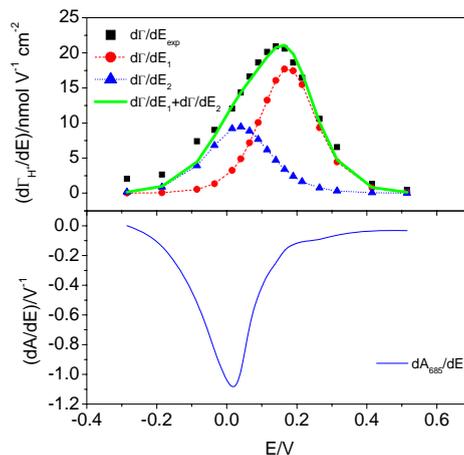
**Figura 86.** La capacidad de doble capa ( $C_{dl}$ ) calculada a diferentes estados de oxidación del *PMB* y a diferentes soluciones de pH. La zona B indica el intervalo de potenciales donde se alcanzan los máximos de variación de  $dA_{685nm}/dE$  que tienen lugar en todas las soluciones experimentales asociados a al comportamiento electroquímico del heterociclo. La zona B indica el intervalo de potenciales donde se supone que se dan las reacciones *redox* del enlace intermonomérico por analogía con el *PAA*

Como se ha podido observar hasta el momento, las propiedades eléctricas del *PMB* no difieren mucho de las observadas en el *PAA* a pesar de presentar enlaces diferentes entre monómeros. Sin embargo, en el análisis de los procesos lentos (movimiento de protones) y rápidos (movimiento de aniones), es quizás donde se esperan encontrar más diferencias entre estos dos tipos de polímeros.

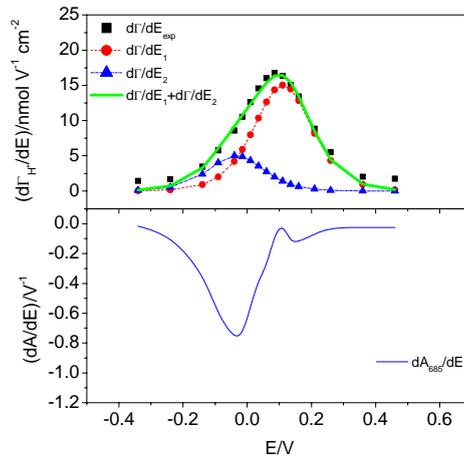
Para el proceso lento, la evolución de la concentración de protones insertados superficialmente con el potencial ( $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$ ) a pH 3.0 (Figura 87), 3.6 (Figura 88), 4.6 (Figura 89) y 5.7 (Figura 90) muestran dos zonas importantes. Una vez más, como ocurría con el *PAA*, la máxima desaparición de color del heterociclo coincide principalmente con el transporte de protones que se da a potenciales más catódicos.



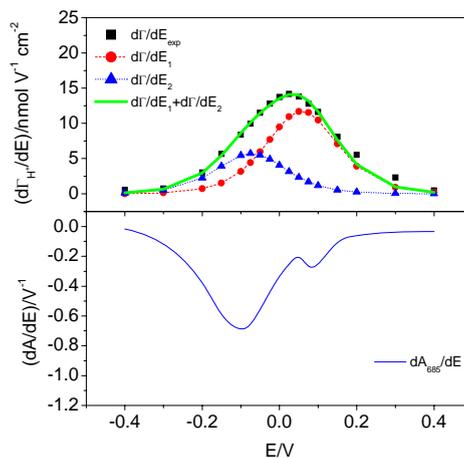
**Figura 87.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PMB* a temperatura ambiente y a  $pH=3.0$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.001$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 7.



**Figura 88.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PMB* a temperatura ambiente y  $pH=3.6$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.01$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 7.



**Figura 89.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PMB* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=4.6$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 7.



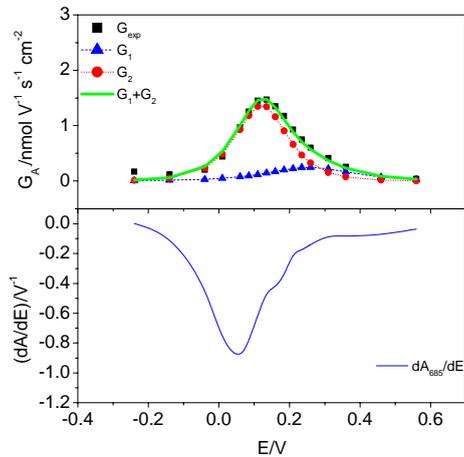
**Figura 90.** Variación de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE$  del *PMB* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=5.7$ ,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.01$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas están recogidos en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Parámetros obtenidos mediante un ajuste multiparamétrico  $NLSF$  de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE_{exp}$  mostrado en la Figura 87, la Figura 88, la Figura 89 y la Figura 90 usados para simular las curvas  $d\Gamma/dE_1$  y  $d\Gamma/dE_2$  de estas Figuras.

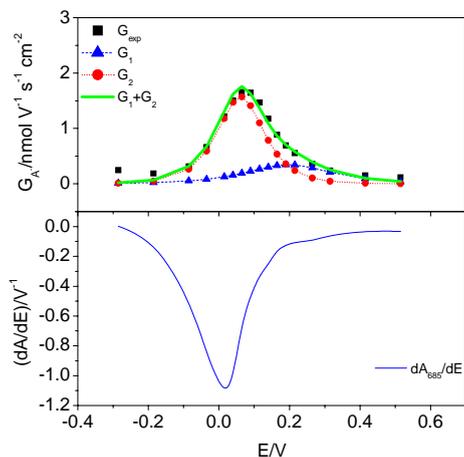
pH	$E_{H^+,1}^{0'}$ V	$B_{H^+,1}$ $V^{-1}$	$\Gamma_{H^+,1}^{max}$ $nmol\ cm^{-2}$	$E_{H^+,2}^{0'}$ V	$B_{H^+,2}$ $V^{-1}$	$\Gamma_{H^+,2}^{max}$ $nmol\ cm^{-2}$	$\Gamma_{H^+,1+2}$ $nmol\ cm^{-2}$
3.0	0.218	17	2.7	0.097	17	1.9	4.6
3.6	0.174	19	3.8	0.034	17	2.2	6.0
4.6	0.111	16	3.6	-0.035	17	1.2	4.8
5.7	0.058	16	2.9	-0.073	16	1.4	4.3

En la Tabla 7 se muestran los valores de  $E_{H^+}^{0'}$ ,  $\Gamma_{H^+}^{max}$  y  $B_{H^+}$  utilizados en los ajustes de  $d\Gamma_{H^+}(E)/dE_{exp}$  para el *PMB*. Como se puede ver, el máximo cambio de sitios de inserción de protones se desplaza hacia potenciales más catódicos a medida que aumenta el pH a razón de 60 mV por unidad de pH. Por su parte, los valores de  $B_{H^+}$  calculados para ambos procesos ( $\sim 20\ V^{-1}$ ) no indican la transferencia de un único electrón para cada transporte. Este fenómeno dificulta aún más la interpretación de los resultados obtenidos como ocurría con el *PAA*, por lo que son necesario muchos más estudios para obtener una idea más clara de lo que ocurre. En cuanto a la concentración de sitios activos ( $\Gamma_{H^+,1}^{max}$  y  $\Gamma_{H^+,2}^{max}$ ), ambos polímeros si que presentan resultados similares ya que durante las reacciones *redox* de los enlaces intermonoméricos se produce un mayor transporte de protones que durante las reacciones *redox* del heterociclo.

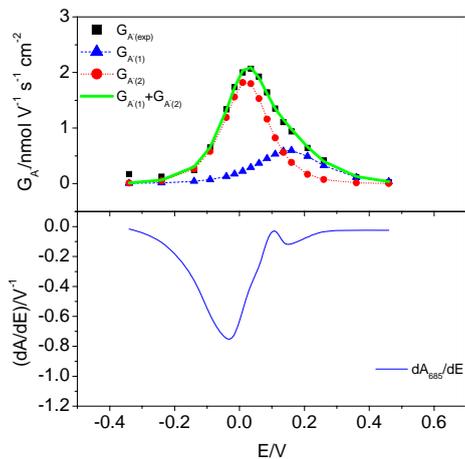
En cuanto a la velocidad de inserción superficial de los aniones ( $G_{A^-}^{max}$ ) calculada a cada potencial para el *PMB* y representados en la Figura 91 para pH = 3.0, en la Figura 92 para pH = 3.6, en la Figura 93 para pH = 4.6, en la Figura 94 para pH = 5.7, se puede considerar una vez más que hay dos zonas de potenciales donde se produce un importante transporte de aniones durante las reacciones *redox* del *PMB* que no coinciden con el máximo cambio de absorbancia a 685 nm.



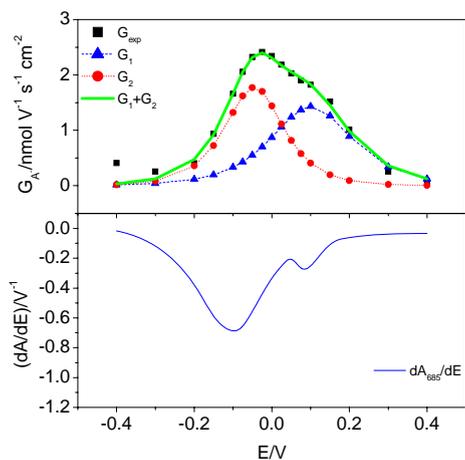
**Figura 91.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PMB* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=3.0$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.001 \text{ M}$  sin desairear con. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 8.



**Figura 92.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PMB* a temperatura ambiente y  $\text{pH}=3.6$ ,  $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]=0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOK}]=0.01 \text{ M}$  sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 8.



**Figura 93.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PMB* a temperatura ambiente y pH=4.6,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.1$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 8.



**Figura 94.** Variación de  $G_{A^-}$  del *PMB* a temperatura ambiente y pH=5.7,  $[KNO_3]=0.1$  M,  $[CH_3COOH]=0.01$  M,  $[CH_3COOK]=0.1$  M sin desairear con *Ar*. Los parámetros usados para las curvas simuladas se recogen en la Tabla 8.

Para ambos procesos de transporte de aniones, sus potenciales formales  $E_{A^-}^{0'}$  también se desplazan alrededor de 58 mV por unidad de pH hacia potenciales más catódicos a medida que aumenta el pH (Tabla 8), atribuyendo este desplazamiento al uso de iones acetato presentes en el medio para la electroneutralización del polímero. El coeficiente  $B_{A^-,2}$  del *PMB* si que indica la participación de un único electrón durante la reacción redox del heterociclo. Mientras tanto, los resultados de este coeficiente para la reacción de los enlaces intermonoméricos ( $B_{A^-,1}$ ) vuelve a dar un resultado desconcertante.

La diferencia más significativa entre ambos polímeros se encuentra en los valores de  $G_{A^-}^{\max}$  donde la inserción de aniones es mucho menor en el *PMB*. A pesar de esto, siguen teniendo el mismo comportamiento donde la inserción de protones durante las reacciones de los enlaces intermonoméricos aumenta a medida que aumenta el pH de la solución, mientras que durante las reacciones del heterociclo se mantiene prácticamente constante.

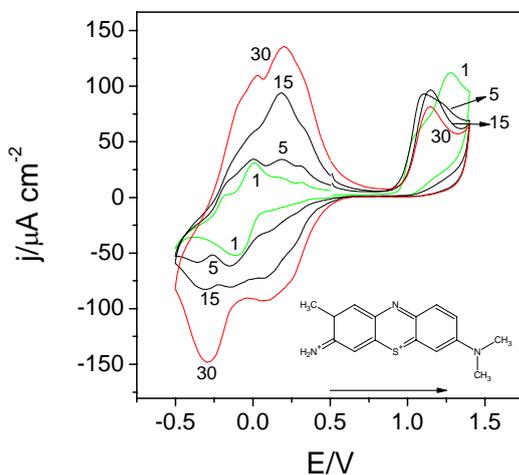
Independientemente de las pequeñas diferencias encontradas en los resultados de los ensayos para ambos polímeros, la idea de proponer un mecanismo similar al descrito en la sección 3.3.6 no resulta tan incoherente teniendo en cuenta su parecido estructural.

**Tabla 8.** Parámetros obtenidos a partir del ajuste multiparamétrico *NLSF* del  $G_{A^-,exp}$  a pH =3.0 (Figura 91), a pH = 3.6 (Figura 92), a pH = 4.6 (Figura 93) y a pH = 5.7 (Figura 94) usados posteriormente para simular las curvas  $G_1$  y  $G_2$  de estas Figuras.

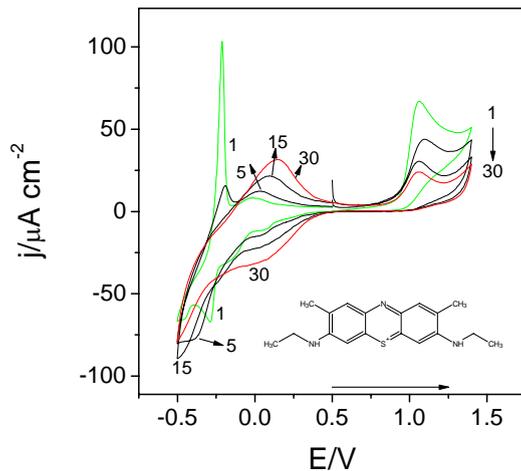
pH	$G_{A^-,1}^{\max}$ nmol V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	$E_{A^-,1}^{0'}$ V	$B_{A^-,1}$ V <sup>-1</sup>	$G_{A^-,2}^{\max}$ nmol V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	$E_{A^-,2}^{0'}$ V	$B_{A^-,2}$ V <sup>-1</sup>
3.0	0.2	0.261	19	1.4	0.126	30
3.6	0.3	0.202	18	1.6	0.067	34
4.6	0.6	0.153	23	1.8	0.033	33
5.7	1.4	0.101	21	1.8	-0.046	30

### 3.3.8 Estudio electroquímico de otras poli-(fenotiacinas).

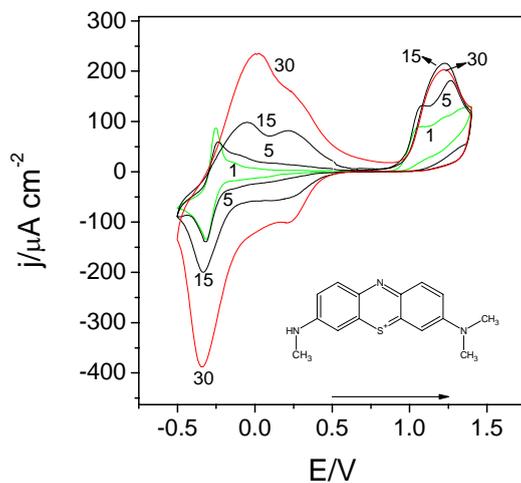
En vista de los resultados obtenidos para el *PAA* y *PMB*, se polimerizaron en un medio con iones nitrato otras fenotiacinas con diferente grado de metilación en sus grupos amino y se analizaron sus propiedades electroquímicas durante un barrido voltamperométrico en un medio tamponado a pH 4.7. Se escogió el Azul de Toluidina (*TB* con un grupo amino primario y otro terciario, Figura 95), el *NMB* (con dos grupos amino secundarios, Figura 96), el *AB* (con un grupo amino secundario y otro terciario, Figura 97) y el *MG* (con dos grupos amino terciarios, Figura 98).



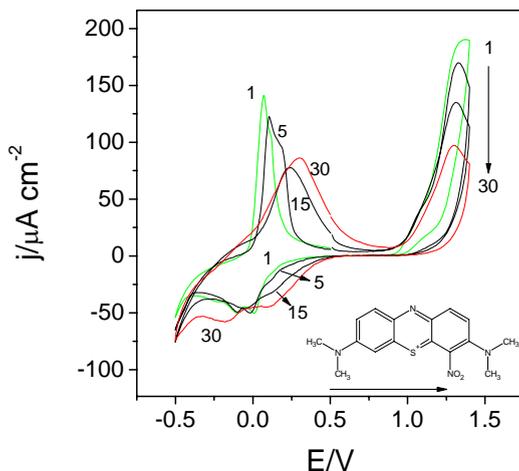
**Figura 95.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización del Azul de Toluidina (*TB*, 7-(dimethylamino)-3-imino-2-methyl-2,3-dihydrophenothiazin-5-ium) en las mismas condiciones que en la Figura 27.



**Figura 96.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización de *NMB* en las mismas condiciones que en la Figura 27.

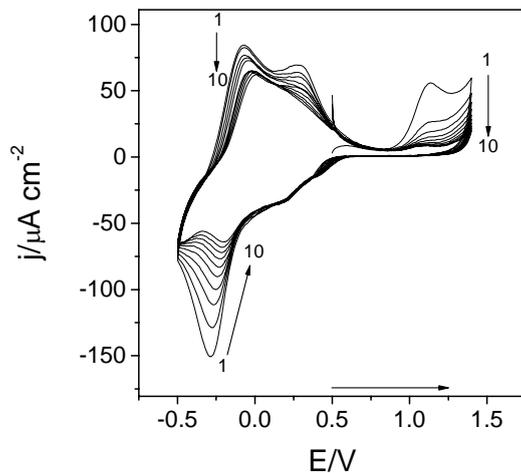


**Figura 97.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización de *AB* en las mismas condiciones que en la Figura 27.

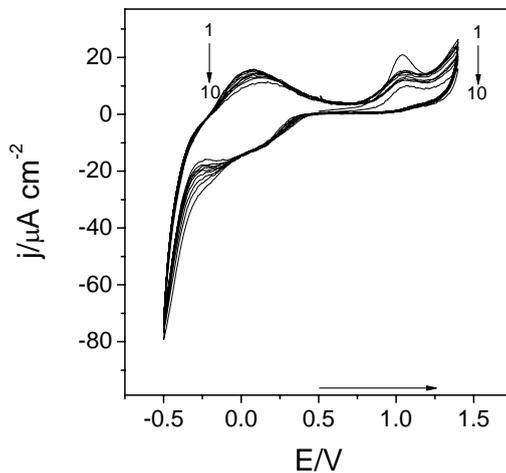


**Figura 98.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización de *MG* en las mismas condiciones que en la Figura 27.

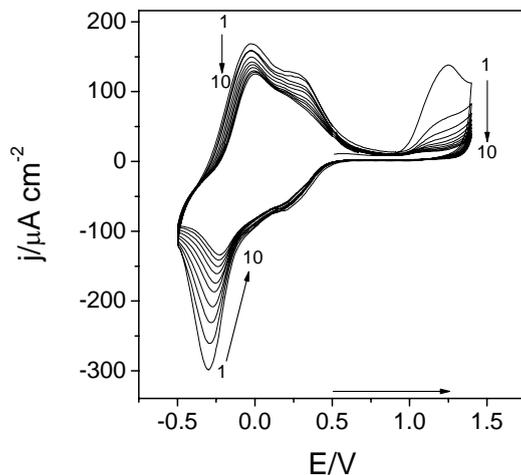
Como se puede observar, la polimerización del *TB* (Figura 95) presenta un perfil de polimerización similar al descrito para el *AA*, al igual que ocurre con el *AB* (Figura 97) aunque posea un grupo amino secundario. En estos voltamperogramas se pueden distinguir las tres zonas características, el proceso de polimerización a potenciales superiores a 1 V y las zonas de actividad del enlace y del heterociclo a potenciales más catódicos. Sin embargo en los otros monómeros, o bien por impedimento estérico, como ocurre con el *NMB* (Figura 96) o por que sus grupos amino están totalmente metilados, como ocurre con el *MG* (Figura 98), estas zonas no están tan claramente diferenciadas. Posteriormente, se ciclaron 10 veces en un medio con iones nitrato pero sin la presencia de ningún monómero de colorante y como era de esperar, a medida que pasan los ciclos la actividad electroquímica registrada disminuye en el poli-(Azul de Toluidina) (*PTB*, Figura 99), el *PNMB* (Figura 100), el *PAB* (Figura 101) y el *PMG* (Figura 102).



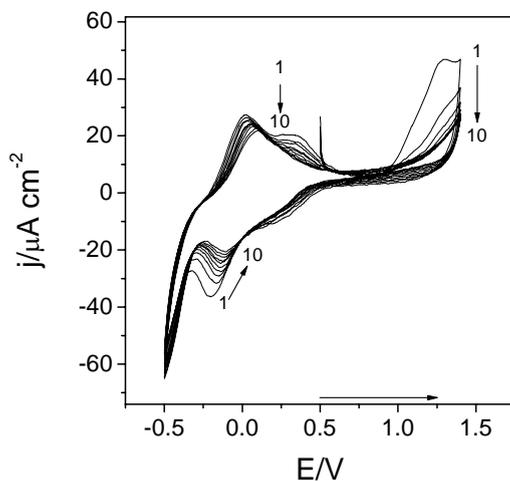
**Figura 99.** Voltamperometría cíclica de *PTB* sobre electrodo de *ITO* en las mismas condiciones que en la Figura 27 pero sin la presencia de monómeros de *TB* en la solución electrolítica.



**Figura 100.** Voltamperometría cíclica de *PNMB* sobre electrodo de *ITO* en las mismas condiciones que en la Figura 27 pero sin la presencia de monómeros de *NMB* en la solución electrolítica.



**Figura 101.** Voltamperometría cíclica de *PAB* sobre electrodo de *ITO* en las mismas condiciones que en la Figura 27 pero sin la presencia de monómeros de *AB* en la solución electrolítica.

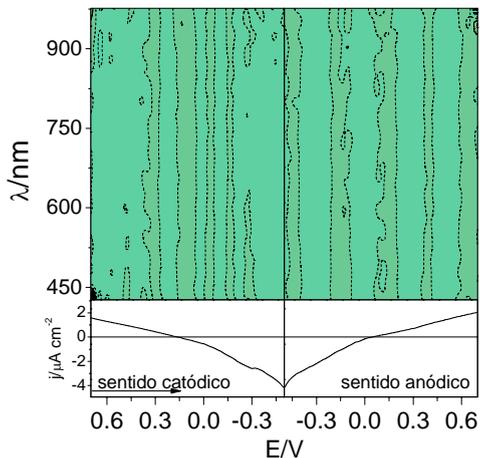


**Figura 102.** Voltamperometría cíclica de *PMG* sobre electrodo de *ITO* en las mismas condiciones que en la Figura 27 pero sin la presencia de monómeros de *MG* en la solución electrolítica.

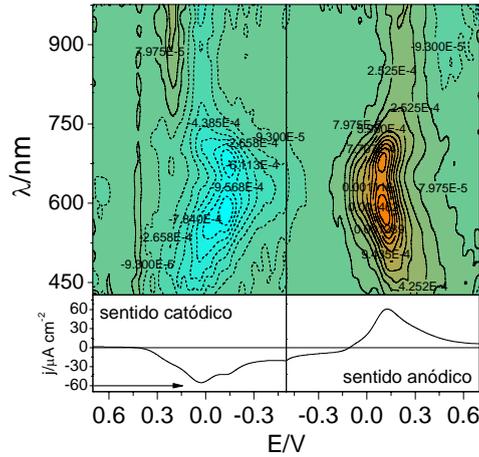
Una vez generados se estudiaron sus propiedades electrocrómicas durante un voltamperograma para un electrodo de *ITO* (Figura 103), con *PTB* (Figura 104),

con *PNMB* (Figura 105), con *PAB* (Figura 106) y con *PMG* (Figura 107). En primer lugar se comprobó que el electrodo de *ITO* no presenta ninguna actividad electroquímica en estas condiciones experimentales que pudieran solaparse con las respuestas mostradas por estas poli-(fenotiacinas). Por otra parte, es común en todos estos polímeros cambios de absorbancia entre 450 nm y 700 nm asociados al heterociclo. Las diferencias se encuentran en la absorbancia a longitudes de onda superiores donde los enlaces intermonoméricos pueden ser detectados.

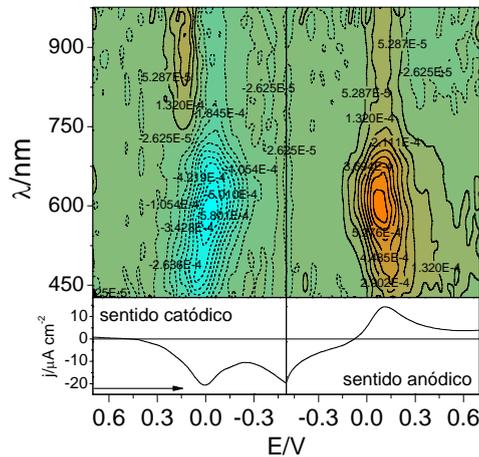
Así pues, el polímero cuyo monómero precursor posee grupos amino terciario no registra cambios de absorbancia a longitudes de onda superiores a 750 nm, como en el caso del *PMG* (Figura 107), mientras que si muestra una señal el *PTB* (Figura 104). Sin embargo, parece ser que se forma un enlace similar al *PAA* en los polímeros de *PAB* y *PNMB* por lo que hace pensar que se produce una desmetilación o desetilación durante la polimerización o en algún proceso posterior.



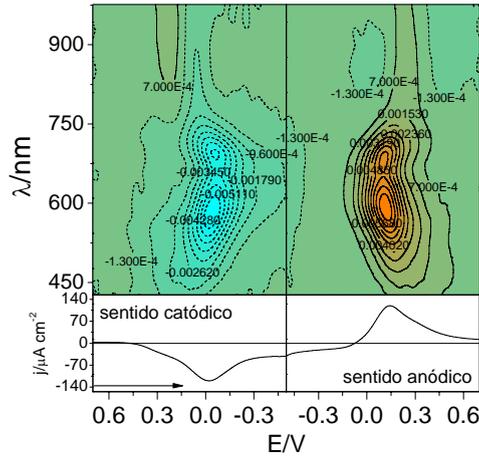
**Figura 103.** Mapa de superficie tridimensional de  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo de *ITO* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 35.



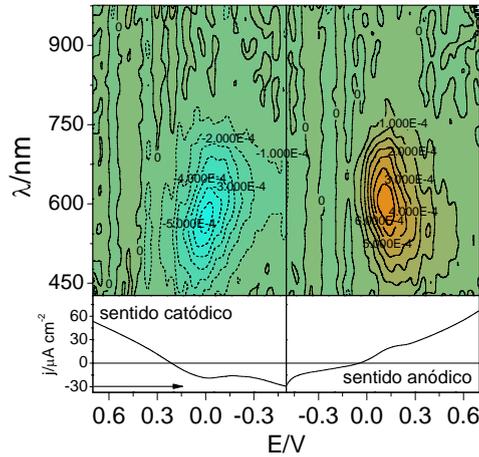
**Figura 104.** Mapa de superficie tridimensional de  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo de *PTB-ITO* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 35.



**Figura 105.** Mapa de superficie tridimensional de  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo de *PNMB-ITO* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 35.



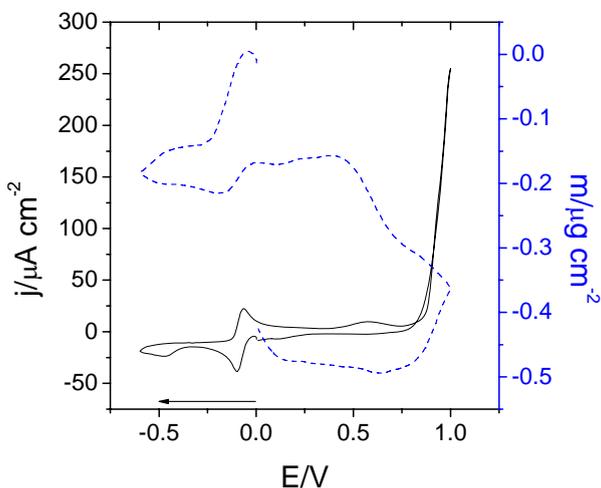
**Figura 106.** Mapa de superficie tridimensional de  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo de *PAB-ITO* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 35.



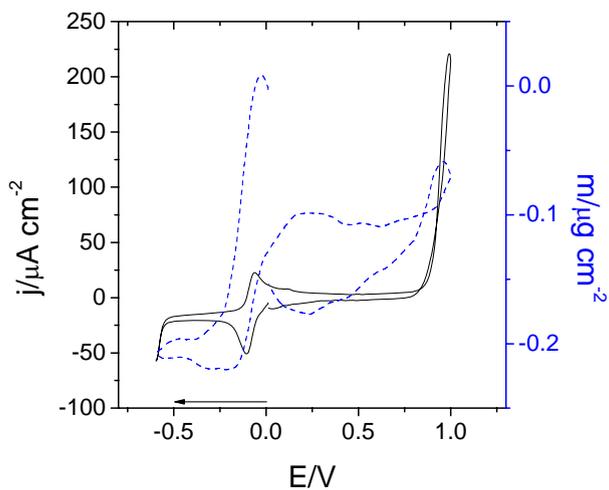
**Figura 107.** Mapa de superficie tridimensional de  $dA/dt - E - \lambda$  para el electrodo de *PMG-ITO* en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 35.

### 3.4 Estudio mediante EQCM del PAA.

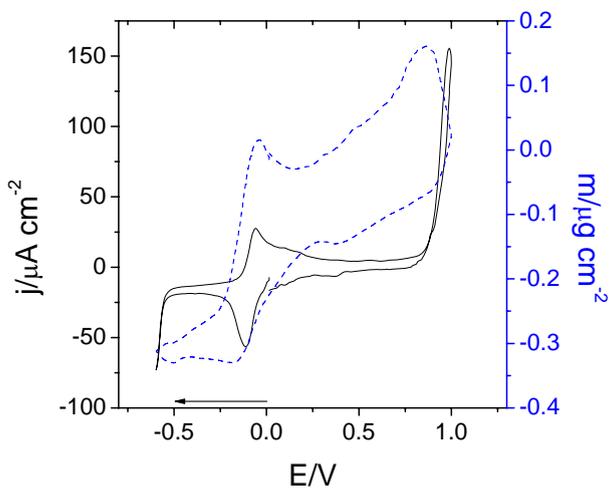
Todos los fenómenos electroquímicos estudiados de este tipo de polímeros conlleva una variación de masa sobre el electrodo de trabajo, tanto durante la electrogeneración (deposito de material sobre el electrodo) como durante los procesos electroquímicos del polímero resultante (transporte de especies entre la matriz polimérica y la solución). Para monitorizar estos fenómenos durante los experimentos de voltamperometría se utilizó la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (*EQCM*) con el *AA*.



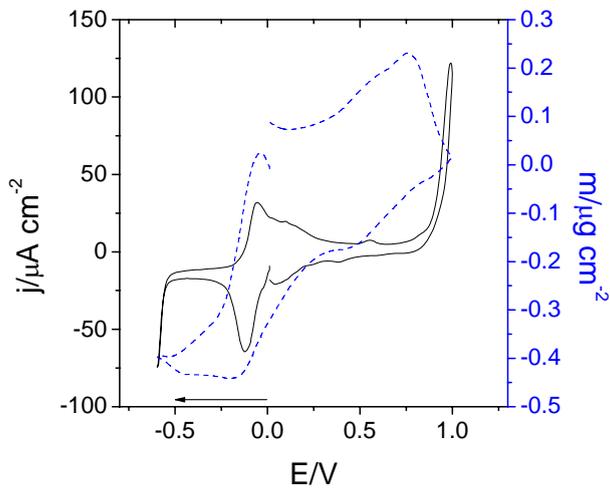
**Figura 108.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* a  $5 \times 10^{-4}$  M con  $KNO_3$  0.5 M, a pH 4.7 tamponado con  $CH_3COOK/CH_3COOH$  0.5 M burbujando *Ar* durante 5 minutos a 25 °C. Ciclo 1 a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_1=0.000 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}}=1.000 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}}=-0.600 \text{ V}$ . La línea continua representa los valores de intensidad y la línea discontinua los valores de masa calculados a cada potencial.



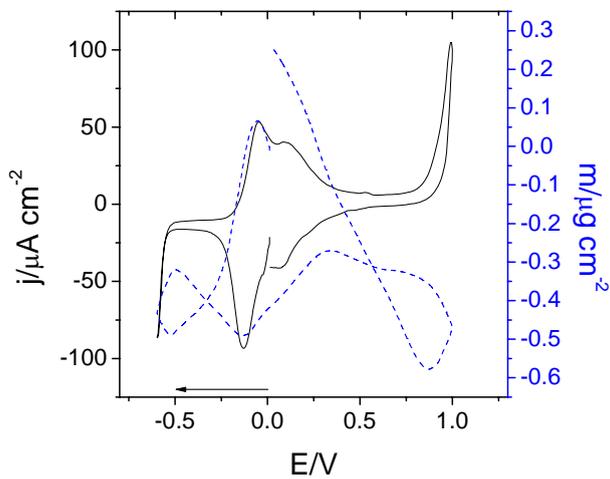
**Figura 109.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 108 (ciclo 5).



**Figura 110.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 108 (ciclo 10).



**Figura 111.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 108 (ciclo 15).



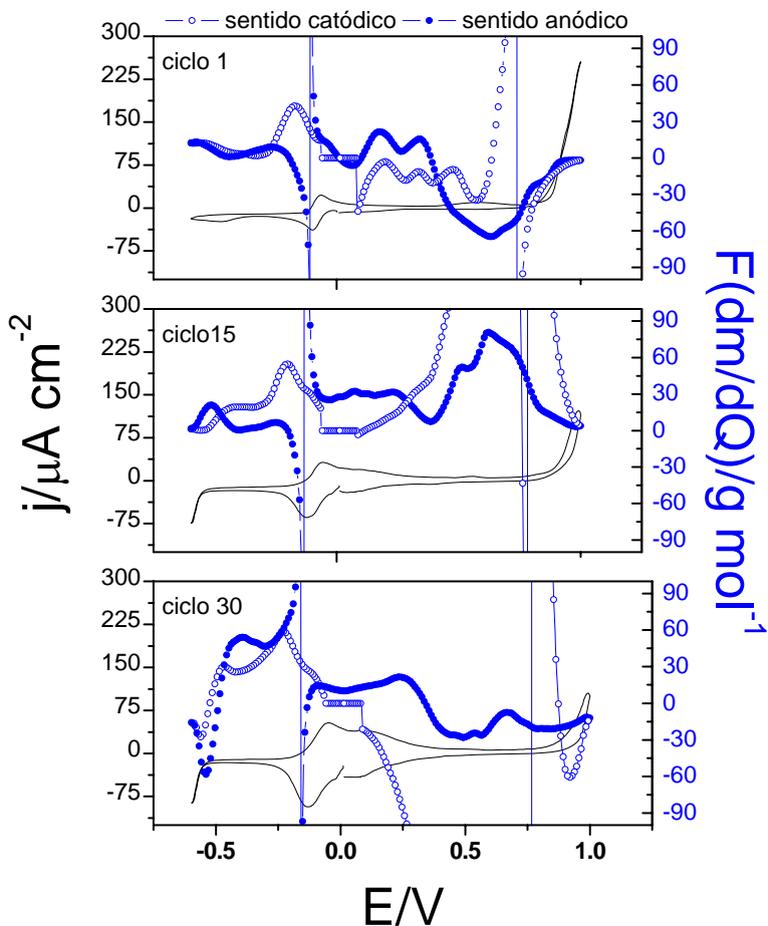
**Figura 112.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 108 (ciclo 30).

En primer lugar, se examinó la electrogeneración del *PAA* en un medio con  $KNO_3$  de pH 4.7 tamponado con tampón  $CH_3COOK/CH_3COOH$  en ausencia de oxígeno en la solución. Los voltamperogramas y las variaciones de masa registradas durante el proceso de electrogeneración se muestran en la Figura 108 (ciclo 1), la Figura 109 (ciclo 5), la Figura 110 (ciclo 10), la Figura 111 (ciclo 15) y la Figura 112 (ciclo 30).

Como se puede observar en el primer ciclo (Figura 108), durante la reducción del monómero ( $E_{pc} = -0.11$  V) se confirma la desorción de las moléculas de colorante cuando se reducen (154, 155). En estas condiciones experimentales sin oxígeno en la solución se han desorbido  $142 \text{ ng cm}^{-2}$  de monómero de *AA*. Si se supone el modelo propuesto por Kobayashi *et al.* donde los monómero de Azul de Metileno se organizan sobre el electrodo de forma perpendicular al plano de éste [214] y que la moléculas de *AA* ocuparían aproximadamente un área de  $5 \times 5 \text{ \AA}$  sobre el electrodo en esta posición, se ha estimado la desorción de aproximadamente una monocapa de *AA*.

En este pico de reducción, el valor alcanzado de la función  $F(dm/dQ)$  es  $40 \text{ g mol}^{-1}$  (Figura 113). Según la Ec. (14), este valor se obtiene cuando el 72% de la carga en el pico de reducción se debe a los monómeros en disolución ( $F(dm/dQ) = 0 \text{ g mol}^{-1}$ ) y el 28% restante a los monómeros desorbidos ( $F(dm/dQ) = 145.9 \text{ g mol}^{-1}$ ), suponiendo que no existe ninguna otra reacción solapada y la transferencia de 2 electrones para cada reacción.

Posteriormente, durante la oxidación de los monómeros no se produce la recuperación total de la masa anteriormente pérdida, por lo que es posible suponer que el proceso de adsorción de moléculas tiene lugar por difusión, como se puede observar desde 0 V hasta 0.5 V donde la masa aumenta ligeramente (Figura 108).



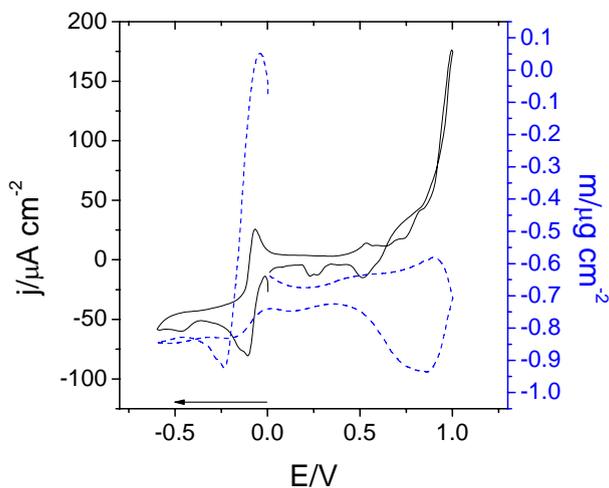
**Figura 113.** Voltamperogramas cíclicos de la polimerización de  $AA$  sobre un electrodo de  $Au$  en las mismas condiciones que la Figura 108 junto con las variaciones de la función  $F(dm/dQ)$  para los ciclos 1, 15 y 30.

Ya en la zona de electrogeneración, entre 0.5 V y 1 V (Figura 108) en ambos sentidos del barrido voltamperométrico, donde se espera el aumento de masa por depósito del polímero, se produce un inesperado descenso en la masa por oxidación

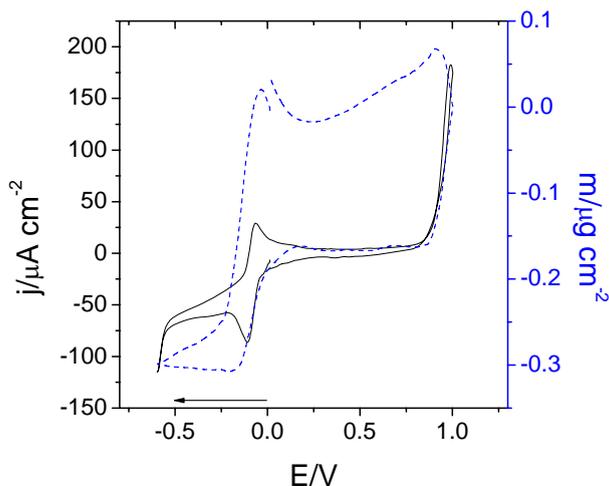
del oro del electrodo de cuarzo. A 0.580 V, el valor de  $F(dm/dQ)$  calculado ronda 60-65 g mol<sup>-1</sup> que correspondería a la reacción de oxidación desde *Au* metálico a iones *Au*<sup>3+</sup> (Figura 113). A potenciales más anódicos, la función  $F(dm/dQ)$  tiende a 0 g mol<sup>-1</sup> debido a la descarga de oxígeno sobre el electrodo considerado como el segundo proceso que facilitaría la pérdida de masa del electrodo ya que el oxígeno también favorece la disolución del oro metálico. Estos resultados muestran la dificultad que tiene depositar *PAA* sobre electrodos de *Au*.

En el ciclo 5 (Figura 109) se mantiene el aumento y pérdida de masa alrededor de los picos voltamperométricos (-0.1 V). A potenciales más positivos (entre 0 V y 0.25 V) aparece un aumento de intensidad debido al polímero depositado durante los ciclos anteriores como demuestra el aumento de masa a potenciales cercanos a 1 V. A pesar de este proceso de depósito, en líneas generales, el electrodo sigue perdiendo masa hasta el ciclo octavo. A partir de este ciclo, el polímero supuestamente recubre la superficie electródica evitando la disolución del *Au* y a medida que pasan los ciclos la masa depositada sobre el electrodo aumenta (Figura 110 y Figura 111).

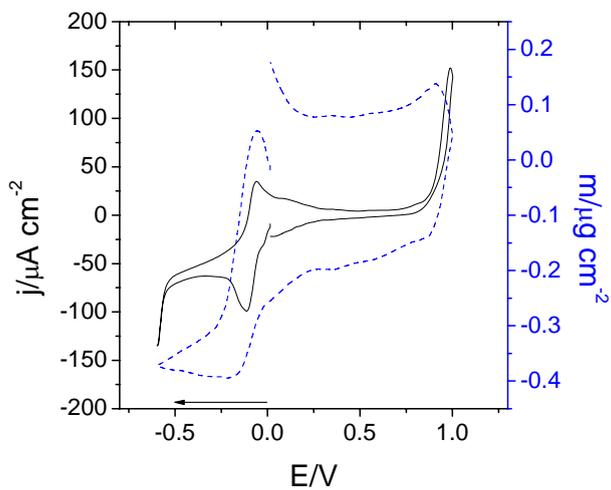
En los últimos cinco ciclos, el comportamiento observado en la Figura 112 (ciclo 30) se ha ido acentuando. La intensidad registrada entre -0.25 V y 0.35 V ha aumentado por la cantidad de polímero que se ha depositado en los ciclos anteriores y mantiene el mismo comportamiento en la pérdida y ganancia de masa. No obstante, se producen unas pérdidas de masa en los extremos de la ventana de potenciales que no aparecía en los ciclos anteriores posiblemente debido a reacciones catalíticas favorecidas por la presencia de polímero sobre el electrodo. Al finalizar los treinta ciclos se ha alcanzado 1.96 μg cm<sup>-2</sup> de masa sobre el electrodo.



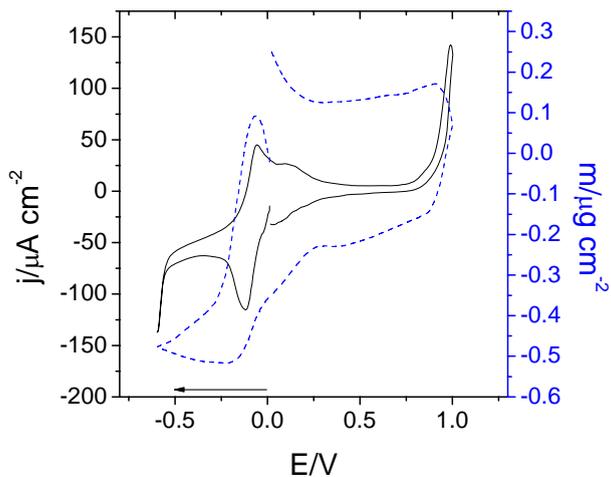
**Figura 114.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* a  $5 \times 10^{-4}$  M con  $KNO_3$  0.5 M, a pH 4.7 tamponada con  $CH_3COOK/CH_3COOH$  0.5 M sin burbujear *Ar* a 25 °C. Ciclo 1 a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_1=0.000 \text{ V}$ ,  $E_{\text{max}}=1.000 \text{ V}$ ,  $E_{\text{min}}=-0.600 \text{ V}$ . La línea continua representa los valores de intensidad y la línea discontinua los valores de masa calculados a cada potencial.



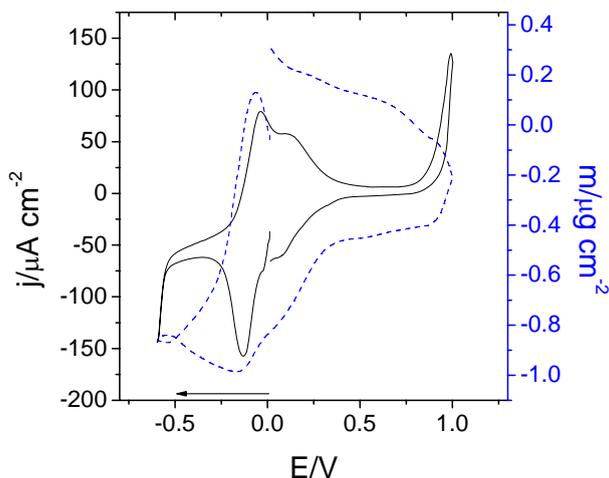
**Figura 115.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 114 (ciclo 5).



**Figura 116.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 114 (ciclo 10).



**Figura 117.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 114 (ciclo 15).



**Figura 118.** Voltamperograma cíclico de la polimerización de *AA* sobre un electrodo de *Au* en las mismas condiciones que la Figura 114 (ciclo 30).

En la Figura 114 (ciclo 1), la Figura 115 (ciclo 5), la Figura 116 (ciclo 10), la Figura 117 (ciclo 15) y la Figura 118 (ciclo 30) se muestran los resultados obtenidos para el proceso de polimerización del *AA* en presencia de oxígeno y exceptuando algunas diferencias, este proceso es muy similar al mostrado en ausencia de oxígeno:

- a) En el primer ciclo (Figura 114) la pérdida de masa debida a la desorción de monómero es varias veces superior. En este caso se pierden  $924 \text{ ng cm}^{-2}$  de monómero. Esto puede ser debido a que durante la estabilización no se ha burbujeado *Ar* y por tanto no se ha agitado la solución, así pues durante el tiempo de estabilización se ha permitido la adhesión de una mayor cantidad de moléculas.
- b) En todos los ciclos y a potenciales más catódicos que los picos voltamperométricos registrados (entre  $-0.5 \text{ V}$  y  $-0.25 \text{ V}$ ), se aprecia una mayor intensidad registrada que en los voltamperogramas de electrogeneración sin oxígeno a los mismos potenciales. Este fenómeno podría atribuirse a la reducción del oxígeno disuelto

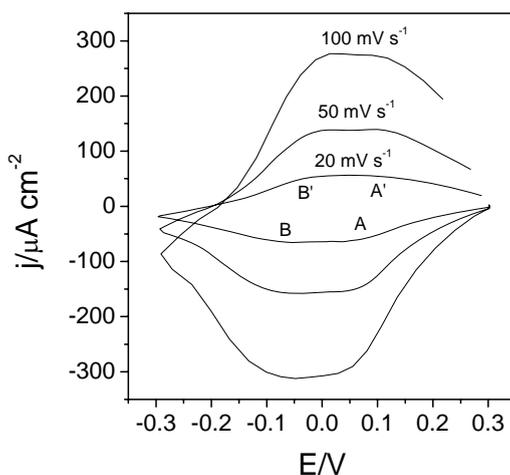
catalizado por el polímero como ocurre en otros polímeros [215]. Esta reacción complementaria tiene como resultado que los valores calculados de la función  $F(dm/dQ)$  sean menores que los obtenidos en ausencia de oxígeno a estos potenciales ya que es una reacción que involucra carga pero no cambios de masa. Esto vuelve a confirmar la presencia de reacciones secundarias mencionadas en secciones anteriores.

- c) A diferencia del otro procedimiento, en presencia de oxígeno no se pierde masa en ningún ciclo. Es probable que la presencia de oxígeno favorezca la electropolimerización y depósito del polímero sobre el electrodo previniendo incluso la disolución del *Au* metálico.
- d) En los últimos ciclos (Figura 118), las reacciones catalíticas no provocan pérdidas de masa como ocurría en ausencia de oxígeno (Figura 112). Al final de la polimerización se ha depositado  $6.08 \mu\text{g cm}^{-2}$  de material sobre el electrodo, aproximadamente 3 veces más que en el procedimiento anterior.

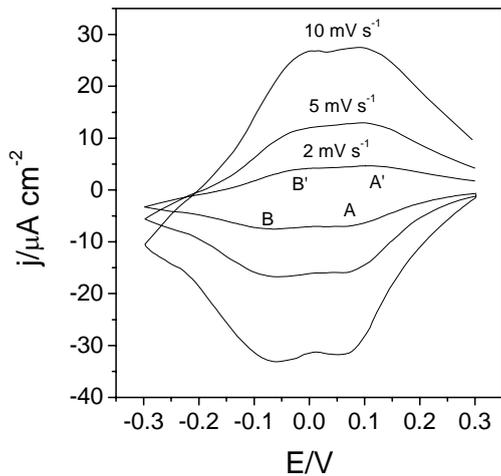
Posteriormente, los dos electrodos modificados fueron sometidos a voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido en ausencia de oxígeno para que no interfiera en la señal electroquímica del *PAA*. En la Figura 119 y Figura 120 se muestran las curvas de intensidad para el electrodo con *PAA* electrogenerado en ausencia de oxígeno. La única diferencia observada con los voltamperogramas del polímero generado con oxígeno (Figura 121 y Figura 122) es la carga encerrada en las curvas debido a la diferente cantidad de material depositado sobre el electrodo.

Atendiendo al modelo propuesto en la sección 3.3.6, el sistema de picos a potenciales más anódicos (alrededor de 0.05 V) corresponde a las reacciones *redox* del enlace intermonomérico, mientras que los picos a potenciales más catódicos

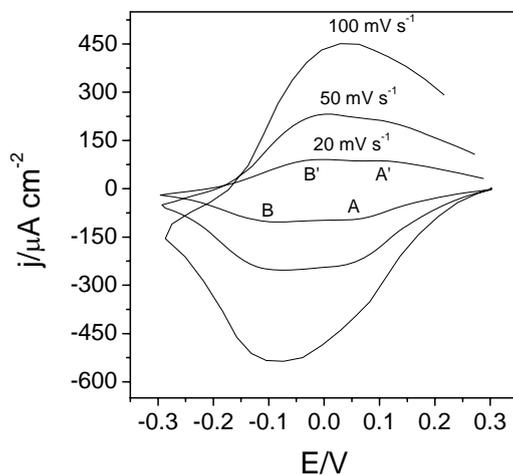
(alrededor de  $-0.05$  V) corresponden a las transferencias electrónicas de los heterociclos. Además, debido a la similitud entre ambos sistemas de picos se puede suponer que en el primer sistema se transfieren 2 electrones y en el segundo los otros dos propuestos para este modelo *redox*. El incremento de las intensidades de pico con respecto a la velocidad de barrido demuestra un control cinético sobre ambos procesos *redox* y ambos tipos de electrodos (Tabla 9).



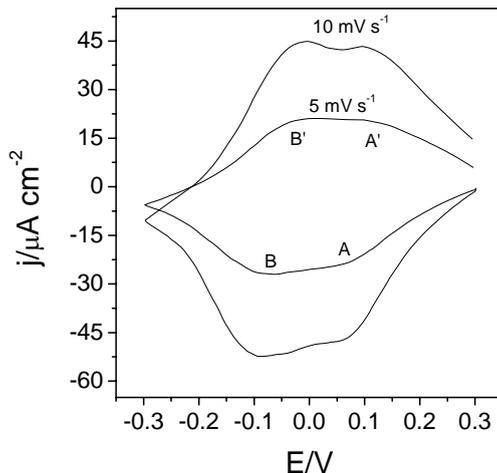
**Figura 119.** Voltamperogramas a distintas velocidades de barrido del *PAA* generado en ausencia de oxígeno en una solución de  $\text{KNO}_3$  0.5 M, a pH 4.7 tamponada con  $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5 M burbujando *Ar* durante los 5 minutos previos al voltamperograma a  $25$  °C, entre 0.300 V y -0.300 V.



**Figura 120.** Voltamperogramas a distintas velocidades de barrido del *PAA* generado en ausencia de oxígeno en las mismas condiciones que en la Figura 119.



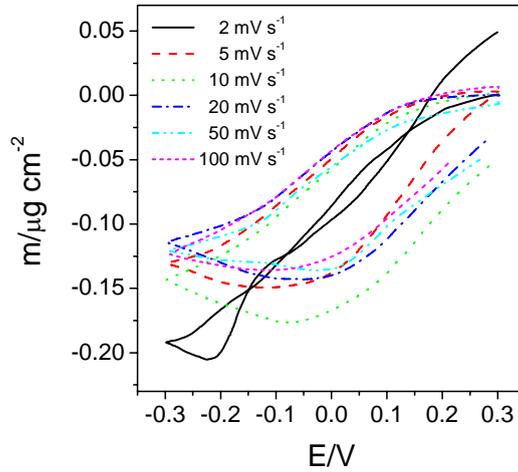
**Figura 121.** Voltamperogramas a distintas velocidades de barrido del *PAA* generado con oxígeno en las mismas condiciones que en la Figura 119.



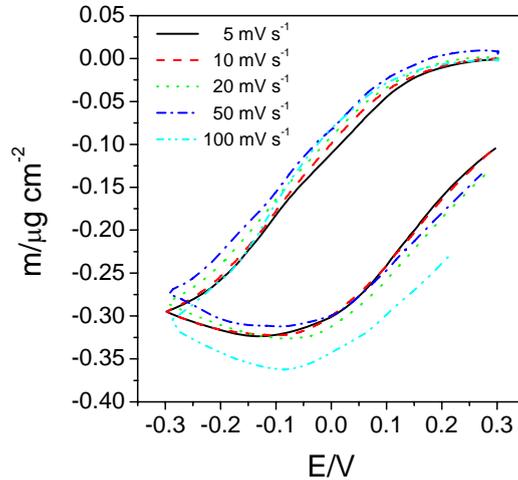
**Figura 122.** Voltamperogramas a distintas velocidades de barrido del *PAA* generado con oxígeno en las mismas condiciones que en la Figura 119.

En la Figura 123 y la Figura 124 se muestran los cambios de masa en los dos tipos de electrodos a diferentes velocidades de barrido. Como era de esperar, en los electrodos modificados en presencia de oxígeno (Figura 124), la transferencia de materia entre el polímero y la solución es mayor por haberse depositado mayor cantidad de polímero sobre el electrodo.

Independientemente de la cantidad de materia electrodepositada, durante la reducción del *PAA* se pierde masa, incluso durante el barrido anódico, hasta el potencial donde la corriente registrada es positiva. A partir de ese potencial, comienza el aumento de masa. Este comportamiento indica la salida principalmente de aniones desde el polímero a la solución durante el barrido catódico y la entrada de aniones en el polímero durante el barrido anódico para alcanzar la electroneutralidad del sistema ya que es el ion de mayor tamaño y por lo tanto, el que más contribuye a los cambios de masa en el electrodo, confirmando el modelo de reacción propuesto anteriormente.



**Figura 123.** Masogramas registrados durante la voltamperometría mostrada en la Figura 119 y la Figura 120 para el electrodo modificado con *PAA* generado en ausencia de oxígeno en la solución en las mismas condiciones experimentales.



**Figura 124.** Masogramas registrados durante la voltamperometría mostrada en la Figura 121 y la Figura 122 para el electrodo modificado con *PAA* generado sin desairear en las mismas condiciones experimentales.

Esta entrada y salida de especies en todos los procesos *redox* del polímero también está controlado cinéticamente, como muestra la variación de la masa con el tiempo ( $dm/dt$ ) a medida que aumenta la velocidad de barrido voltamperométrico (Tabla 9). Así pues, en el caso de existir transporte de especies no cargadas ( $H_2O$ ), éstas irían acompañadas de especies cargadas [76, 77].

El cálculo de la función  $F(dm/dQ)$  en los potenciales de pico de todos los procesos *redox* y para todas las velocidades indica que la especie que aporta mayor peso molecular a los cambios de masa son los aniones ( $F(dm/dQ) > 0$ ). Estos valores rondan los  $10 \text{ g mol}^{-1}$  a velocidades altas mientras que a velocidades más bajas tiende a aumentar donde el valor máximo alcanzado es  $25 \text{ g mol}^{-1}$  (Tabla 9).

Para analizar estos cambios se ha escogido el pico A' de todos los voltamperogramas mostrados (Figura 119, Figura 120, Figura 121 y Figura 122) como el que menor influencia tiene de reacciones acopladas de reducción atendiendo a los voltamperogramas simulados en la Figura 37 y teniendo en cuenta los esquemas de reacción propuestos para los procesos *redox* del enlace intermonomérico en la sección 3.3.6.

A bajas velocidades de barrido, se ha supuesto la salida de un protón hidratado ( $H_3O^+$ ) y la entrada de un anión (iones acetato) durante el intercambio de dos electrones, uno para cada proceso. Así pues, suponiendo que ambas reacciones se dan en la misma proporción, el valor teórico de la función  $F(dm/dQ)$  sería:

$$F \frac{dm}{dQ} ([PAA, CH_3COO^-] + H_3O^+ \xrightarrow{-2e^-} [PAA, H_3O^+] + CH_3COO^-) =$$

$$\alpha F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{H_3O^+} + \beta F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{CH_3COO^-} = 0.5(-19) + 0.5(59) = 20 \text{ g mol}^{-1} \quad (53)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a la fracción de carga que depende de cada proceso.

**Tabla 9.** Datos voltamperométricos y masométricos obtenidos de la Figura 119, Figura 120, Figura 121, Figura 122, Figura 123 y Figura 124. Los datos que no se encuentran entre paréntesis son del electrodo modificado en ausencia de oxígeno mientras que los datos que se encuentran entre paréntesis corresponden al electrodo modificado en presencia de oxígeno.

<b>PICO A</b>				
$v / \text{mV s}^{-1}$	$E_p / \text{V}$	$j_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	$(dm/dt) / \text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$F(dm/dQ) / \text{g mol}^{-1}$
100	0.029	-300	-8.02	10
50	0.041 (0.041)	-150(-230)	-3.82 (-8.19)	9 (13)
20	0.036 (0.043)	-60 (-100)	-1.58 (-3.10)	9 (12)
10	0.054 (0.056)	-30 (-50)	-0.95 (-1.54)	11 (12)
5	0.059 (0.048)	-20 (-20)	-0.41 (-0.86)	10 (13)
2	0.064	-7	-0.21	11
<b>PICO B</b>				
$v / \text{mV s}^{-1}$	$E_p / \text{V}$	$j_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	$(dm/dt) / \text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$F(dm/dQ) / \text{g mol}^{-1}$
100	-0.048	-310	-9.48	11
50	-0.063 (-0.076)	-160(-250)	-3.82 (-10.30)	11 (15)
20	-0.047 (-0.080)	-60 (-100)	-1.89 (-3.94)	11 (14)
10	-0.057 (-0.081)	-30 (-50)	-0.95 (-2.14)	11 (13)
5	-0.056 (-0.066)	-20 (-30)	-0.47 (-0.95)	10 (13)
2	-0.063	-7	-0.24	12
<b>PICO B'</b>				
$v / \text{mV s}^{-1}$	$E_p / \text{V}$	$j_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	$(dm/dt) / \text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$F(dm/dQ) / \text{g mol}^{-1}$
100	0.014	280	5.83	8
50	0.010 (0.001)	140(230)	1.96 (3.90)	5 (6)
20	0.019 (0.005)	60 (90)	1.02 (2.11)	7 (9)
10	0.004 (-0.006)	30 (40)	0.53 (1.11)	9 (9)
5	-0.013 (0.008)	10 (20)	0.27 (0.49)	8 (9)
2	0.002	4	0.18	17
<b>PICO A'</b>				
$v / \text{mV s}^{-1}$	$E_p / \text{V}$	$j_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	$(dm/dt) / \text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$F(dm/dQ) / \text{g mol}^{-1}$
100	0.118	270	11.00	15
50	0.100 (0.104)	140(210)	5.56 (8.85)	15 (16)
20	0.102 (0.095)	50 (90)	2.23 (3.60)	15 (15)
10	0.090 (0.094)	30 (40)	1.04 (1.88)	14 (16)
5	0.094 (0.099)	10 (20)	0.74 (1.04)	21 (19)
2	0.105	5	0.30	24

A velocidades más altas, el transporte de la especie más lenta debería desaparecer debido al mayor cambio de potencial de barrido aplicado. Este fenómeno haría que el valor de la función  $F(dm/dQ)$  aumentase haciendo más

patente el transporte de aniones entre el medio y el PAA. En cambio, el valor experimental de la función disminuye al aumentar la velocidad.

Mediante electrogravimetría-ac del PNR [80], además de identificar a los aniones como el ion rápido (frecuencias altas) y a los protones como el ion lento (frecuencias bajas) implicados en estos procesos, se observó que otros cationes pueden participar durante las reacciones *redox* de este polímero compensando cargas a frecuencias ligeramente más altas que las observadas para los protones. Estos cationes, al no estar relacionados con el carácter ácido-base de este tipo de polímeros no estarían fuertemente retenidos en la estructura polimérica por lo que les conferiría una mayor movilidad en la interfase polímero | solución.

Teniendo en cuenta este desarrollo y manteniendo el modelo de intercambio catión-anión podría darse el caso de un transporte de  $K^+$  presentes en la solución para esta reacción de oxidación de los enlaces intermonoméricos (pico A') por lo que el valor teórico de la función  $F(dm/dQ)$  quedaría:

$$F \frac{dm}{dQ} ([PAA, CH_3COO^-] + K^+ \xrightarrow{2e^-} [PAA, K^+] + CH_3COO^-) =$$

$$\alpha F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{K^+} + \beta F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{CH_3COO^-} = 0.5(-39) + 0.5(59) = 10 \text{ g mol}^{-1} \quad (54)$$

Otro motivo por el cual la función  $F(dm/dQ)$  podría disminuir su valor al aumentar la velocidad de barrido sería por el aumento de la capacidad de doble capa que incrementaría la carga del voltamperograma pero no afectaría a la masa.

En vista de todos los resultados hasta ahora expuestos, son necesarios más ensayos que permitan profundizar en el conocimiento de todas las reacciones *redox* asociadas a este tipo de polímeros con la intención de mejorar sus prestaciones y aumentar las utilidades que se pueden aprovechar de sus propiedades físico-químicas utilizando los modelos tanto de análisis como de reacción propuestos en este trabajo.

## 4 CONCLUSIONES.

Entre las conclusiones alcanzadas en los apartados precedentes, se pueden destacar las siguientes:

1. El registro de los espectros de absorbancia en el intervalo de longitudes de onda desde la zona del visible hasta la zona del infrarrojo cercano ha permitido seguir los procesos de aparición y desaparición de especies no descritas hasta este momento durante los ensayos voltamperométricos de estos polímeros. Gracias a estos datos se ha podido simular la carga involucrada en los distintos procesos, pudiendo incluso discriminar las corrientes residuales procedentes de otros procesos faradaicos solapados
2. La precisión de las simplificaciones del modelo general de impedancia asumido en este trabajo ha permitido considerar principalmente dos procesos de transporte de especies durante las reacciones *redox* de los dos sitios electroactivos identificados mediante espectroscopia óptica favoreciendo la interpretación de los resultados obtenidos.
3. Los datos de microbalanza electroquímica de cuarzo, junto con la función  $F(dm/dQ)$ , han apoyado los postulados propuestos a partir de los ensayos espectroelectroquímicos de voltamperometría y del modelo de impedancias considerado.
4. Mediante el uso de estas técnicas experimentales y de análisis se ha profundizado en el conocimiento de estas sustancias, al menos para el PAA. Así pues: El proceso de polimerización de este tipo de sustancias está afectado por multitud de factores: el medio electrolítico, la concentración y la estructura de los monómeros precursores, la presencia de oxígeno, el aumento de la ventana de potenciales. Igualmente, las propiedades electroquímicas y ópticas del polímero

resultante está afectada por la tamponación del medio, la extracción de las moléculas de agua (tanto las incluidas en la estructura macromolecular como las presentes en los canales iónicos del polímero), el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y el tipo de enlaces intermonoméricos formados durante la polimerización.

5. El polímero electrogenerado posee dos sitios electroactivos separados estructuralmente. El nuevo enlace intermonomérico formado durante la electropolimerización y el heterociclo del anillo fenotiacínico.
6. En los procesos *redox* de este nuevo enlace tiene lugar la transferencia de dos electrones consecutivos junto con el transporte de un anión (ion rápido) y un protón hidratado (ion lento) en medio ácido durante el cual se forma una especie intermedia lo suficientemente estable como para ser detectada a 875 nm. Parece ser que este mismo mecanismo se repite para el heterociclo y en el mismo orden. Además, podrían intervenir otros cationes en el proceso en determinadas condiciones si bien el protón es termodinámicamente preferido.
7. Durante estos procesos, es probable que tenga lugar un transporte de especies no cargadas, en este caso moléculas de  $H_2O$ , que se produce junto con el transporte de las especies cargadas.

## 5 BIBLIOGRAFÍA.

- 
- 1 Índice MERCK (20ª edición).
  - 2 A. Tortensson, L. Gordon, J. Electroanal. Chem. 130 (1981) 199.
  - 3 H.X. Ju, L. Dong, H.Y. Chen, Talanta 43 (1996) 1177.
  - 4 Q. Chi, S. Dong, Electroanal. 7 (1995) 147.
  - 5 M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, Biosens. Bioelectron. 17 (2002) 345.
  - 6 A. Chaubey, B.D. Malhotra, Biosens. Bioelectron. 17 (2002) 441.
  - 7 N.S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, R.G. Compton, Anal. Biochem. 303 (2002) 1.
  - 8 S. Zhang, G. Wright, Y. Yang, Biosens. Bioelectron. 15 (2000) 273.
  - 9 C. Mousty, Appl. Clay Sci. 27 (2004) 159.
  - 10 Y. Sun, B. Ye, W. Zhang, X. Zhou, Anal. Chim. Acta 363 (1998) 75.
  - 11 Y.X. Sun, B.X. Ye, Y. Wang, X.R. Tang, X.Y. Zhou, Microchem. J. 58 (1998) 182.
  - 12 T. Selvaraju, R. Ramaraj, Electrochem. Commun. 5 (2003) 667.
  - 13 Y. Chen, J. Yuan, X. Wang, C. Tian, Anal. Sci. 20 (2004) 1725.
  - 14 W.R. Tang, C. Fang, B.Y. Yao, W.M. Zhang, Microchem. J. 62 (1999) 377.
  - 15 Y. Wang, S. Hu, Biosens. Bioelectron. 22 (2006) 10.
  - 16 C.M.A. Brett, G. Inzelt, V. Kertesz, Anal. Chim. Acta 385 (1999) 119.
  - 17 S. Dong, Q. Chu, Electroanal. 5 (1993) 135.
  - 18 A. Malinauskas, J. Kuzmarskyte, R. Meskys, A. Ramanavicius, Sens. Actuator B 100 (2004) 387.
  - 19 D. Zhou, J. Sun, H. Chen, H. Fang, Electrochim. Acta 43 (1998) 1803.
  - 20 L. Mao, K. Yamamoto, Talanta 51 (2000) 187.

- 
- 21 A. Silber, N.S. Hampp, W. Schuhmann, *Biosens. Bioelectron.* 11 (1996) 215.
- 22 D. Zhang, K. Zhang, Y.L. Yao, X.H. Xia, H.Y. Chen, *Langmuir* 20 (2004) 7303.
- 23 S. Cosnier, K.L. Lous, *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 243.
- 24 M.E. Ghica, C.M.A. Brett, *Electroanal.* 18 (2006) 748.
- 25 M. Yang, Y. Yang, Y. Yang, G. Shen, R. Yu, *Anal. Biochem.* 334 (2004) 127.
- 26 C. Cai, K. Xue, *Talanta* 47 (1998) 1107.
- 27 C. Cai, K. Xue, *Anal. Chim. Acta* 343 (1997) 69.
- 28 C. Cai, K. Xue, *J. Electroanal. Chem.* 427 (1997) 147.
- 29 C. Cai, K. Xue, *Microchem. J.* 64 (2000) 131.
- 30 A. Curulli, I. Carelli, O. Trischitta, G. Palleschi, *Talanta* 44 (1997) 1659.
- 31 T. Ohsaka, K. Tanaka, K. Tokuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 3 (1993) 222.
- 32 K. Tanaka, K. Tokuda, T. Ohsaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 23 (1993) 1770.
- 33 Q. Gao, X. Cui, F. Yang, Y. Ma, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.* 19 (2003) 277.
- 34 Q. Gao, W. Wang, Y. Ma, X. Yang, *Talanta* 62 (2004) 477.
- 35 A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, W. Schuhmann, H.L. Schmidt, *Electroanal.* 11 (1999) 553.
- 36 A.A. Karyakin, O.A. Bobrova, E.E. Karyakina, *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 179.
- 37 Y. Chen, J. Yuan, C. Tian, X. Wang, *Anal. Sci.* 20 (2004) 507.
- 38 T. Komura, G.Y. Niu, T. Yamaguchi, M. Asano, A. Matsuda, *Electroanal.* 16 (2004) 1791.
- 39 Y. Sha, Q. Gao, B. Qi, X. Yang, *Microchim. Acta* 148 (2004) 335.
- 40 K. Tanaka, S. Ikeda, N. Oyama, K. Tokuda, T. Ohsaka, *Anal. Sci.* 9 (1993) 783.
- 41 A.A. Karyakin, E.E. Karyakin, W. Shuhmann, H.L. Schmidt, S.D. Varfolomeyev, *Electroanal.* 6 (1994) 821.
- 42 Q. Chi., S. Dong, *Electroanal.* 7 (1995) 147.

- 
- 43 D. Zhou, H. Fang, H. Chen, H. Ju, Y. Wang, *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 41.
- 44 J. Zeng, W. Wei, L. Wu, X. Liu, K. Liu, Y. Li, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 152.
- 45 I. Vostiar, J. Tkac, E. Sturdik, P. Gemeiner, *Bioelectrochem.* 56 (2002) 113.
- 46 R. Yang, C. Ruan, W. Dai, J. Deng, J. Kong, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1585.
- 47 Y. Xiao, H. Ju, H. Chen, *Anal. Chim. Acta* 391 (1999) 299.
- 48 R. Yang, C. Ruan, J. Deng, *J. Applied Electrochem.* 28 (1998) 1269.
- 49 D. Shan, C. Mousty, S. Cosnier, S. Mu, *J. Electroanal. Chem.* 537 (2002) 103.
- 50 V. Ganesan, R. Ramaraj, *J. Applied Electrochem.* 30 (2000) 757.
- 51 H. Ju, C. Shen, *Electroanal.* 13 (2001) 789.
- 52 G. Broncová, T.V. Shishkanova, P. Matejka, R. Volf, V. Král, *Anal. Chim. Acta* 511 (2004) 197.
- 53 S. Chen, K. Lin, *J. Electroanal. Chem.* 511 (2001) 101.
- 54 E. Dempsey, D. Diamond, A. Collier, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2004) 367.
- 55 Y.V. Ulyanova, A.E. Blackwell, S.D. Minteer, *Analyst.* 131 (2006) 257.
- 56 X. Li, M. Zhong, C. Sun, Y. Lou, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3913.
- 57 W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, R.G. Egdell, A.F. Orchard, *Nature* 282 (1979) 793.
- 58 W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 654.
- 59 W.R. Bowen, *Acta Chim. Scandinav. A* 34 (1980) 437.
- 60 W.J. Albery, W.R. Bowen, F.S. Fisher, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, R.G. Egdell, A.F. Orchard, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 37.
- 61 J.M. Bauldreay, M.D. Archer, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1515.
- 62 T.I. Quickenden, I.R. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 81.
- 63 C.M. Moore, S.D. Minteer, R.S. Martin, *Lab on a Chip* 5 (2005) 218.
- 64 N.L. Akers, C.M. Moore, S.D. Minteer, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2521.

- 
- 65 A.A. Karyakin, Y.N. Ivanova, E.E. Karyakin, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 677.
- 66 L. Tan, Q. Xie, S. Yao, *Electroanal.* 16 (2004) 1592.
- 67 D. Shan, S. Mu, B. Mao, Y. Li, *Chinese J. Polym. Sci.* 19 (2001) 483.
- 68 J.M. Bauldrey, M.D. Archer, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1515.
- 69 A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.L. Schmidt, *Electroanal.* 11 (1999) 149.
- 70 C. Chen, S. Mu, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1218.
- 71 D. Shan, S. Mu, B. Mao, *Electroanal.* 13 (2001) 493.
- 72 A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, E.E. Karyakina, S.D. Varfolomeyev, A.K. Yatsimirsky, *Bioelectrochem. Bioenergetics* 32 (1993) 35.
- 73 S. Bruckenstein, C.P. Wilde, M. Shay, A.R. Hillman, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 787.
- 74 S. Bruckenstein, C.P. Wilde, A.R. Hillman, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6458.
- 75 S. Bruckenstein, A.R. Hillman, M.J. Swann, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1323.
- 76 A.R. Hillman, D.C. Loveday, M.J. Swann, S. Bruckenstein, C.P. Wilde, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2047.
- 77 S. Bruckenstein, C.P. Wilde, A.R. Hillman, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6853.
- 78 V. Kertész, J. Bácskai, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2877.
- 79 G. Inzelt, E. Csahók, *Electroanal.* 11 (1999) 744.
- 80 D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 613.
- 81 D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4039.
- 82 C. Arbizzani, M.G. Cerroni, M. Mastragostino, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56 (1999) 205.

- 
- 83 A. Talaie, J.Y. Lee, Y.K. Lee, J. Jang, J.A. Romagnoli, T. Taguchi, E. Maeder, *Thin Solid Films* 363 (2000) 163.
- 84 H.J. Byker, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2015.
- 85 P.R. Somani, S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 117.
- 86 C. Marcel, J.M. Tarascon, *Solid State Ion.* 143 (2001) 89.
- 87 E.S. Lee, D.L. DiBartolomeo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 71 (2002) 465.
- 88 N. Kobayashi, H. Chinone, A. Miyazaki, *Electrochim. Acta* 48( 2003) 2323.
- 89 H. Hu, L. Hechavarría, J. Campos, *Solid State Ion.* 161 (2003) 165.
- 90 M.E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 82 (2004) 105.
- 91 S. Neves, R.F. Santos, W.A. Gazotti, C. Polo-Fonseca, *Thin Solid Films* 460 (2004) 300.
- 92 D. Mecerreyes, R. Marcilla, E. Ochoteco, H. Grande, J.A. Pomposo, R. Vergaz, J.M. Sánchez-Pena, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3555.
- 93 R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1527.
- 94 S.H.A Nicolai, P.R.P. Rodrigues, S.M.L. Agostinho, J.C. Rubim, *J. Electroanal. Chem.* 527 (2002) 103.
- 95 M. Hepel, W. Janusz, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3785.
- 96 T. Komura, G.Y. Niu, T. Yamaguchi, M. Asano, A. Matsuda, *Electroanal.* 16 (2004) 1791.
- 97 D.D. Schlereth, H.L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 117.
- 98 E.I. Sáez, R.M. Corn, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1619.
- 99 D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, *J. Electroanal. Chem.* 395 (1995) 221.
- 100 G. Broncová, T.V. Shishkanova, P. Matějka, R. Volf, V. Král, *Anal. Chim. Acta* 511 (2004) 197.
- 101 V. Kertész, G.J. Berkel, *Electroanal.* 13 (2001) 1425.
- 102 J. Liu, S. Mu, *Synthetic Met.* 107 (1999) 159.

- 
- 103 D. Shan, S. Mu, *Chinese J. Polym. Sci.* 19 (2001) 359.
- 104 T. Lindfors, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* 531 (2002) 43.
- 105 D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 47.
- 106 J.R. Macdonald, *Solid State Ionics* 58 (1992) 97.
- 107 F. Vicente, J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, *Procesos Electródicos del NAFIÓN y del Azul de Prusia sobre electrodo transparente de óxido de indio-estaño: un modelo de electrodo multicapa.* Moliner-40, Burjassot, España, 2000.
- 108 J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, D. Benito, F. Vicente. *Electrochim. Acta* 43 (1998) 235.
- 109 G. Sauerbrey. *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- 110 C. Lu, A. W. Czandera. "Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Methods and Phenomena", Ed. Elsevier, New York (1984).
- 111 M. R. Deakin, D. A. Buttry. *Anal. Chem.* 61 (1989) 1147A.
- 112 M. D. Ward, D.A. Buttry. *Science* 249 (1990) 1000.
- 113 R. Schumacher. *Angev. Chem. Int. De. Engl.* 29 (1990) 329.
- 114 D. A. Buttry. "Application of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry, in *Electroanalytical Chemistry*", A.J. Bard, Ed. Marcel Dekker. Vol. 17, pp. 1-85 New York (1991).
- 115 D. A. Buttry. "The Quartz Crystal Microbalance as an In situ Tool for Electrochemistry, in *Electrochemical Interfaces. Modern Techniques for In-Situ Interface Characterization*", H.D. Abruña, Ed. VCH, pp. 531-566 New York (1991).
- 116 S. Bruckenstein, S. Swathirajan. *Electrochim. Acta* 30, (1985) 851.
- 117 M. Hepel, S. Bruckenstein. *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1499.
- 118 M. Hepel, K. Kanige, S. Bruckenstein. *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 409.

- 
- 119 O.R. Melroy, K.K. Kanazawa, J.G. Gordon II, D.A. Buttry. *Langmuir* 2 (1986) 697.
- 120 R. Schumacher, G. Borges, K.K. Kanazawa. *Surf. Sci.* 163 (1985) L621.
- 121 M. Benje, M. Eiermann, U. Pittermann, K.G. Weil. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 90 (1986)
- 122 M.D. Ward. *Synth. Met.* 27 (1988) B211.
- 123 M.D. Ward. *J. Electroanal. Chem.* 273 (1989) 79.
- 124 M.R. Deakin, O.R. Melroy. *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 349.
- 125 K. Saubier, J.W. Schulza, A. Thyssen. *Dechema. Monogr.* 121 (1990) 191.
- 126 H.J. Schmidt, K.G. Weil. *Dechema Monogr.* 124 (1991) 249.
- 127 P. Bernard, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, J. Leonardi, P. Blanchart. *Electrochim. Acta* 36 (1991) 743.
- 128 R. Schumacher, J.J. Pesek, O.R. Melroy. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4338.
- 129 R. Schumacher, A. Muller, W. Stoeckel. *J. Electroanal. Chem.* 219 (1987) 311.
- 130 R. Schumacher, J.G. Gordon, O.R. Melroy. *J. Electroanal. Chem.* 216 (1987) 127.
- 131 S. Bourkane, C. Gabrielli, M. Keddam. *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1081.
- 132 C. Chandler, J.B. Ju, R. Atanasoski, W.H. Smyrl. *Corrosion* 47 (1991) 179.
- 133 H.K. Park, K. Podolske, Z. Munshi, W.H. Smyrl, B.B. Owens. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 627.
- 134 G.S. Ostrom, D. A. Buttry. *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 411.
- 135 T.S.I. Cordoba, C. Gabrielli, L.G.A. Hugot, R. Torresi. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1548.
- 136 S. Bruckenstein, M. Shay. *J. Electroanal. Chem.* 188 (1985) 131.
- 137 N. Oyama, N. Yamamoto. O. Hatozaki, T. Ohsaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L818.

- 
- 138 M. W. Carr, A.R. Hillman, S.D. Luberkin, M.J. Swann. *J. Electroanal. Chem.* 267 (1989) 313.
- 139 L.A. Larew, J.S. Gordon, Y.L. Hsiao, D.C. Jhonson, D.A. Buttry. *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3071.
- 140 R. Borjas, D.A. Buttry, *J. Electroanal. Chem.* 280 (1990) 73.
- 141 A.J. Kelly, T. Ohsaka, N. Oyama, R.J. Forster, J.G. Vos. *J. Electroanal. Chem.* 287 (1990) 185.
- 142 J. Rishpon, A. Redondo, D. Derouin, S. Gottesfeld. *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 73.
- 143 W. Kutner, K. Doblhofer. *J. Electroanal. Chem.* 326 (1992) 139.
- 144 W. Kutner. *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1109.
- 145 F. Vicente, J. Navarro, J.J. García, D. Benito, H. Perrot, D. Giménez: “Aplicabilidad de la microbalanza de cuarzo: ensayos con el poli(rojo neutro)”, Ed. Moliner 40, Burjassot (2001).
- 146 T. Nomura, T. Nagamune, K. Izutsu, T. S. West. *Bunseki Kagaku* 30 (1981) 494.
- 147 A.R. Hillman, D.C. Loveday, M.J. Swann, S Bruckenstein, C. P. Wilde. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 87 (1991) 2047.
- 148 R. Lucklum, P. Hauptmann. *Faraday Discuss.* 107 (1997) 123.
- 149 “International critical tables of numerical data. Physics, Chemistry and Technology”, Ed. The National Research council of the United states of America, Vol. IV (1910) 20.
- 150 C. Gabrielli, M. Keddou, N. Nadi, H. Perrot. *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 101.
- 151 C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddou, H. Perrot, F. Vicente. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3182.

- 
- 152 C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3192.
- 153 D. Giménez, J.J. García-Jareño, F. Vicente. “Materiales y Procesos electródicos (I)”. Ed. INSDE, Burjassot, 2002, Capítulo 3.
- 154 G. Inzelt, E. Csahók, *Electroanal.* 11 (1999) 744.
- 155 G. Inzelt, Z. Puskás, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1969.
- 156 D. Zhou, H. Fang, H. Chen, H. Ju, Y. Wang, *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 41.
- 157 R.P. Akkermans, S.L. Roberts, F. Marken, B.A. Coles, S.J. Wilkins, J.A. Cooper, K.E. Woodhouse, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9987.
- 158 M. Hepel, W. Janusz, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3785.
- 159 H. Kobayachi, M. Takahashi, M. Kotani, *Chem. Phys. Lett.* 349 (2001) 376.
- 160 J.M. Bauldrey, M.D. Archer, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1515.
- 161 A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H. Schmidt, *Electroanal.* 11 (1999) 149.
- 162 D.D. Schlereth, W. Schuhmann, H.L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* 381 (1995) 63.
- 163 H. Nishikiori, S. Nagaya, N. Tanaka, A. Katsuki, T. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 915.
- 164 A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, E.E. Karyakin, S.D. Varfolomeyev, A.K. Yatsimirsky, *Synthetic Met.* 60 (1993) 289.
- 165 C. Chen, S. Mu, *J. Applied Polymer Sci.* 88 (2003) 1218.
- 166 I. Noda *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 1329.
- 167 S. Sasic, A. Muszynski, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6380.
- 168 S. Sasic, A. Muszynski, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6388.
- 169 Y. Ozaki, S. Sasic, T. Tanaka, I. Noda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 1.
- 170 G. Schulze, A. Jirasek, M.W. Blades, R.F.B. Turner, *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 1561.
- 171 I. Noda, *Vib. Spectrosc.* 36 (2004) 143.

- 
- 172 S.Y. Hong, Y.M. Jung, S.B. Kim, S.M. Park, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3844.
- 173 I. Noda, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 994.
- 174 C.Y. Chung, T.C. Wen, A. Gopalan, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 423.
- 175 D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, *J. Electroanal. Chem.* 395 (1995) 221.
- 176 G. Broncová, T.V. Shishkanova, P. Matějka, R. Volf, V. Král, *Anal. Chim. Acta* 511 (2004) 197.
- 177 V. Kertész, G.J. Berkel, *Electroanal.* 13 (2001) 1425.
- 178 G. Inzelt, E. Csahók, V. Kertész, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3955.
- 179 W.A. Gazotti Jr, M.J.D.M. Jannini, S.I. Córdoba de Torresi, M.A. De Paoli, J. *Electroanal. Chem.* 440 (1997) 193.
- 180 P.R. Somani, S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 117.
- 181 S.I. Córdoba de Torresi, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1101.
- 182 A.L. Schemid, L.M. Lira, S.I. Córdoba de Torresi, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2005.
- 183 A.F. Nogueira, S.H. Toma, M. Vidotti, A.L.B. Formiga, S.I. Córdoba de Torresi, H.E. Toma, *New J. Chem.* 29 (2005) 320.
- 184 J. Agrisuelas, D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 549.
- 185 F. Vicente, J.J. García-Jareño, D. Benito, J. Agrisuelas, J. New. Mat. *Electrochem.* 6 (2003) 267.
- 186 Z. Puskás, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1481.
- 187 D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 903.
- 188 M. Ohtani, S. Kawabata, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.* 422 (1997) 45.
- 189 D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddad, H. Perrot, F. Vicente, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 613.
- 190 R De Levie, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 6 (1967) 329.

- 
- 191 I.D. Raistrick, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1579.
- 192 S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 337 (1992) 127.
- 193 W.J. Albery, A.R. Mount, *J. Chem. Soc Faraday Trans.* 89 (1993) 327.
- 194 X. Ren, P.G. Pickup, *J. Phys Chem.* 97 (1993) 3841.
- 195 G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4159.
- 196 J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám, H. Perrot, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11321.
- 197 C. Gabrielli, J. García-Jareño, H. Perrot, *ACH-Models in Chemistry* 137 (2000) 269.
- 198 T. Amemiya, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9187.
- 199 J.J. García-Jareño, J.J. Navarro, A.F. Roig, H. Scholl, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1113.
- 200 C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3182.
- 201 J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám, H. Perrot, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11321.
- 202 C. Gabrielli, M. Keddám, N. Nadi, H. Perrot, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 101.
- 203 C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente. 17ème Forum sur les Impédances Electrochimiques (2005) 281.
- 204 A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, second ed., Wiley, New York, 2003.
- 205 N.R. Tacconi, K. Rajeshwar, R.O. Lezna, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 42.
- 206 N.R. Tacconi, K. Rajeshwar, R.O. Lezna, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3046.
- 207 J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1473.

- 
- 208 J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, H. Perrot, F. Vicente, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14230.
- 209 A.N. Frumkin, B.B. Damaskin, Mod. Asp. Electrochem. 3 (1964) 149.
- 210 P. Delahay, Double Layer and Electrode Kinetics. Interscience, New York. (1965).
- 211 E. Laviron, J. Electroanal. Chem. 100 (1979) 263.
- 212 J. Faure, R. Bonnay, J. Jousot-Dubein, Photochem. Photobiol. 6 (1967) 331.
- 213 W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, R.G. Egdell, A.F. Orchard, Nature 282 (1979) 793.
- 214 H. Kobayashi, M. Takahashi, M. Kotani, Chem. Phys. Lett. 349 (2001) 376.
- 215 K. Itaya, N. Shoji, I. Uchida. J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 3423.

---

## Lista de Símbolos

$Vis / NIR$	visible/infrarrojo cercano
$ITO$	óxido de indio y estaño
$EQCM$	microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica
$EIS$	espectroscopia de impedancia electroquímica
$NLSF$	ajuste por mínimos cuadrados no-lineal
$A^-$	anión
$C^+$	cación
$R_\Omega$	resistencia no compensada
$C_{dl}$	capacidad de doble capa
$E$	potencial
$A$	absorbancia
$ox$	especie oxidada
$red$	especie reducida
$\Delta E_1$	caída óhmica en la interfase electrodo   polímero
$\Delta E_2$	caída óhmica de la película de polímero
$\Delta E_3$	caída óhmica en la interfase polímero   solución
$\tau_i$	constante de tiempo para la especie $i$
$K_i$	ec. de constantes cinéticas $k_{i0} \exp(b_i(E - E_i^0)) + k'_{i0} \exp(b'_i(E - E_i^0))c_{i,sol}$
$k_i$	constante cinética del proceso de reducción
$k'_i$	constante cinética del proceso de oxidación
$c_{i,sol}$	concentración de especie $i$ en solución
$E_p$	potencial de pico
$ E_{pp} $	distancia entre picos
$E_i^{0'}$	potencial formal aparente
$E_i$	factor de rectificación de $E_i^0$ o potencial de inicio
$E_{max}$	potencial máximo aplicado
$E_{min}$	potencial mínimo aplicado
$b_i$	constante relacionada con el proceso de reducción
$b'_i$	constante relacionada con el proceso de oxidación
$B$	sumatorio de $ b_i $ y $ b'_i $
$G_i$	ley de inserción/expulsión de especie $i$
$c_{i,min}$	concentración mínima de sitios de especie insertada

---

$c_{i,\max}$	concentración máxima de sitios de especie insertada
$c_i$	concentración de sitios ocupados por la especie insertada
$\omega_{1/2}$	anchura de semipico
$\omega_{1/4}$	semianchura de semipico
$Z_F$	impedancia faradaica
$Z_1$	impedancia en la interfase electrodo   polímero
$Z_3$	impedancia en la interfase polímero   solución
$F$	faraday (96484.56 C mol <sup>-1</sup> )
$\delta$	espesor
$\omega$	frecuencia angular
$j$	$\sqrt{-1}$ o densidad de corriente
$\Gamma$	concentración superficial
$\sigma/\sqrt{n}$	error estándar
$R^2$	coeficiente de determinación múltiple
$\tilde{A}(\lambda, E)$	espectro de absorbancias dinámico
$A(\lambda, E)$	espectro de absorbancias registrado
$\bar{A}(\lambda)$	espectro de absorbancias de referencia
$\Phi(\lambda_1, \lambda_2)$	espectro de correlación bidimensional sincrónico
$\Psi(\lambda_1, \lambda_2)$	espectro de correlación bidimensional asincrónico
$M_{jk}$	matriz de transformación discreta Hilbert-Noda
$\varepsilon_\lambda$	coeficiente de extinción molar
$z$	número de electrones
$\lambda$	longitud de onda