

## Modificación de electrodos con polímeros conductores para aplicaciones de almacenamiento de energía, de salud y de remediación ambiental

Modification of electrodes with conducting polymers for energy storage, health, and environmental remediation applications

Juan Salvador Frausto Gascón, Daviana Dinareli Martínez Martínez, Rodrigo Prieto Valdivia, Josué Armando Lara Gámez, José Adolfo Chavez Garcia, Oswaldo Emmanuel Hernández Gama, Cristina Corona Elizarrarás, Silvia Gutiérrez Granados<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas  
[gutigs@ugto.mx](mailto:gutigs@ugto.mx)<sup>1</sup>

### RESUMEN

En este trabajo se estudian polímeros conductores: a) el monómero anilina se utilizó para sintetizar la polianilina, b) el monómero 3,4-etilendioxitiofeno se electropolimerizó en PEDOT y c) en los derivados del politiofeno se emplearon dos monómeros, el bitiofeno y el (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmetil)hidrazina, los cuales se copolimerizaron para modificar algunos materiales de electrodo como platino, carbón vítreo y grafito en aplicaciones de remediación ambiental, de almacenamiento de energía y de salud. Por tanto, este trabajo está dividido en tres secciones diferentes, una sobre la remediación ambiental (polianilina en la reducción de nitratos), otra en almacenamiento de energía (derivados del politiofeno y estudio de su dopaje) y una más de salud (PEDOT con la enzima superóxido dismutasa adsorbida en su superficie y la detección del anión superóxido).

**Palabras clave:** Anilina, 3,4-etilendioxitiofeno, PEDOT, Bitiofeno, (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmetil)hidrazina

### INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores (CP) forman parte de una cadena de carbono conjugada en su estructura, compuesta por enlaces simples y dobles alternados (Figura 1). Estos enlaces  $\pi$ , altamente deslocalizados, polarizados y densos en electrones, son los responsables de su comportamiento eléctrico<sup>1</sup>. La conductividad de los polímeros conductores se logra mediante reacciones de oxidación o reducción en la estructura del polímero. Gracias a esto se pueden introducir especies aniónicas o catiónicas llamadas dopantes, que pueden favorecer la conductividad de estos materiales<sup>1</sup>.

Con el objetivo de mejorar el desempeño de un electrodo, los polímeros conductores pueden modificar la superficie de un electrodo, recubriéndolo con una película polimérica con propiedades que cambie sus características. Al modificar así un electrodo, se puede mejorar la selectividad en un proceso de interés, aumentar la resistencia mecánica del material, incrementar sus propiedades electrocatalíticas, etc.<sup>1</sup>

#### Polímeros conductores y sus propiedades

Estos materiales poseen características interesantes como su capacidad magnética, semiconductividad, facilidad de procesabilidad, y sus propiedades químicas, electroquímicas, ópticas y mecánicas controlables, con aplicaciones que se extienden al campo de la nanociencia y nanotecnología<sup>2</sup>. En la Figura 1 se muestran algunas estructuras de polímeros conductores.

<sup>1</sup> Hernández Gama, O. E. (2024). Estudio de la reducción electroquímica de especies nitrogenadas catalizadas por electrodos modificados con polianilina [Tesis de maestría]. Universidad de Guanajuato.

<sup>2</sup> Chandrasekhar, P. (2018). Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007-978-3-319-69378-1>

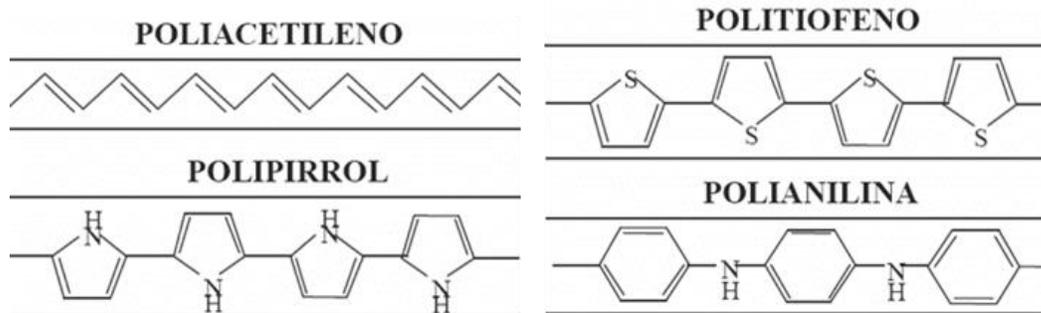


Figura 1. Estructura de los polímeros conductores más comunes<sup>1</sup>.

Para el recubrimiento de electrodos, existen diferentes técnicas de depósito de los polímeros conductores. Actualmente, la técnica más utilizada es la electropolimerización, que permite ensamblar fácilmente estructuras supramoleculares con capacidades multifuncionales, mediante procesos de electropolimerización simple por voltamperometría cíclica.

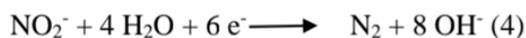
Los polímeros conductores han revolucionado diversas industrias gracias a sus propiedades únicas, como la conductividad eléctrica, flexibilidad mecánica y facilidad de procesamiento. Con los polímeros flexibles, se han fabricado pantallas plegables y sensores, manteniendo la conductividad incluso al doblarse. En celdas solares orgánicas, mejoran la absorción de luz, ofreciendo alternativas ligeras y flexibles al silicio. Su capacidad para cambiar de forma los hace ideales para músculos artificiales. Además, se utilizan en tintas conductoras, ropa inteligente o incluso como sensores ambientales, demostrando su versatilidad en diversas áreas.

Así, este trabajo está dividido en 3 secciones diferentes, una sobre la aplicación de remediación ambiental (polianilina en la reducción de nitratos), almacenamiento de energía (derivados del politiofeno y estudio de su dopaje) y de salud (PEDOT con la enzima SOD y la detección del anión superóxido).

### Electroreducción de Nitratos con un electrodo modificado con Polianilina: los iones nitratos

La contaminación por nitratos ha sido estudiada y tratada a través de gran cantidad de metodologías, como la desnitrificación biológica, biorreactores de membrana, intercambio iónico, ósmosis inversa, etc. Las técnicas electroquímicas son una de las existentes para remover este contaminante. Específicamente, la reducción electroquímica de nitratos (REN) es un proceso complejo que involucra la conversión de iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) en otras especies reducidas, principalmente nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) y, en algunos casos, amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Para llevar a cabo este proceso se emplean electrodos, mismos que pueden variar su composición drásticamente y el uso de catalizadores como la polianilina (PANI)<sup>1</sup>.

La electroreducción de  $\text{NO}_3^-$  produce el nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) adsorbido de la reacción (reacción 2), el cual puede ser el paso determinante del proceso, el cual involucra 2 electrones. La reducción subsecuente del  $\text{NO}_2^-$  lleva a la producción de  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2$ , con un intercambio de 6 electrones, como se observa en las reacciones (3) y (4) respectivamente<sup>3</sup>.



<sup>3</sup> Oriol, R., Nava, J., Brillas, E., Sirés, I. (2022). Diffusion-charge transfer characterization of a rotating cylinder electrode reactor used for the complete electrocatalytic removal of nitrate from water. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10 (6), 108839. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108839>

Figura 2. Reacciones de reducción electroquímica de nitratos.

El uso de catalizadores ha sido poco estudiado, ya que usualmente se prefiere el uso de aleaciones metálicas para favorecer ciertas cualidades de sus componentes. A pesar de esto, electrodos de Pt o Pd han sido empleados para el estudio de esta reacción, tanto de manera pura o depositados sobre distintos soportes como carbón activado o la alúmina y polianilina. De aquí el interés de buscar las propiedades electrocatalíticas de la PANI en la reducción de nitratos.

La PANI es producida a través de una polimerización oxidativa a través de procesos químicos y electroquímicos empleando el monómero, anilina. Este proceso es llevado a cabo en soluciones acuosas ácidas, con pH inferior a 4, esto con el fin de favorecer los productos poliméricos. Por ello la PANI se destaca por su alta estabilidad, capacidad de procesamiento, propiedades ópticas y de conducción ajustables <sup>4, 5</sup>.

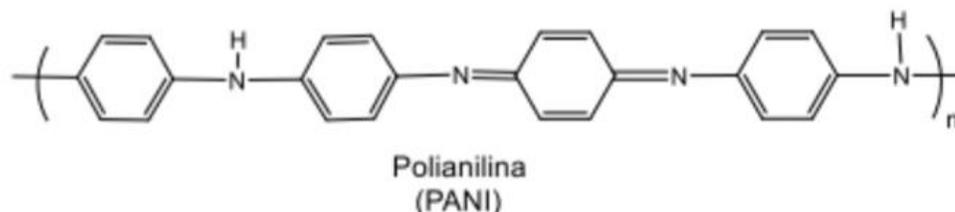


Figura 3. Estructura Química de la PANI<sup>6</sup>.

La conductividad de la polianilina (PANI) está influenciada por la concentración del dopante y se asemeja a la de un metal solo cuando el pH es inferior a 3.

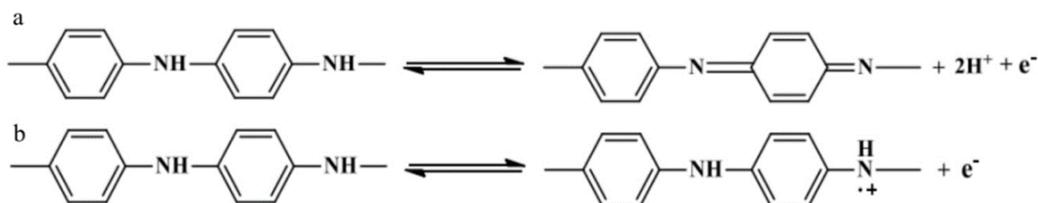


Figura 4. Mecanismo de electropolimerización de la anilina.

La polianilina se puede sintetizar por métodos electroquímicos y la técnica más ampliamente utilizada para la electropolimerización de la anilina es la técnica de la voltamperometría cíclica<sup>7</sup>.

## PEDOT

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) (Figura 5), es un polímero conductor utilizado como material de electrodo en aplicaciones biomédicas. Ejemplo de ello, son los biosensores<sup>8</sup>.

<sup>4</sup> K Namsheer, & Chandra Sekhar Rout. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. 11(10), 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/d0ra07800j>

<sup>5</sup> Ovando-Medina, Víctor & Miguel Angel, Corona & Martínez-Lopez, F.J. & Antonio Carmona, Iveth & Orozco-Hernández, Jaime. (2010). Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología. Tlatemoani.

<sup>6</sup> Chandrasekhar, P. (2018). Introducing Conducting Polymers (CPs). 159–174. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1_27)

<sup>7</sup> Bolaños, L., & Álvarez, L. X. (2018). Polímeros conductores: aplicaciones en celdas fotovoltaicas y dispositivos electrónicos. Ciencia Y Tecnología: Revista de La Universidad de Costa Rica, 34(1), 18–38. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dcart?info=link&codigo=6842080&orden=0>

<sup>8</sup> P.M. Olmos Moya, S. Gutiérrez Granados, F. Bedioui, S. Griveau, Electroanalysis, 32, 29, (2019)

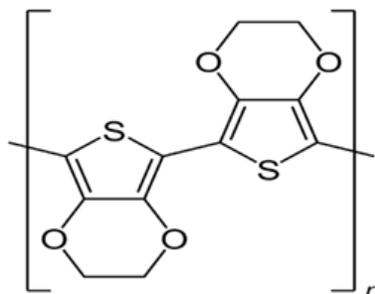


Figura 5. Estructura del poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

La fabricación de biosensores requiere una buena transferencia electrónica entre un electrodo, la enzima y el analito. Además, la incorporación del PEDOT permite un efecto sinérgico con el resto de los componentes utilizados. Este polímero brinda ventajas importantes como su alta conductividad eléctrica, su rango amplio de pH, alta estabilidad y su capacidad para la inmovilización de enzimas a través de enlaces covalentes o atracciones electrostáticas<sup>9, 10</sup>.

En principio, un sensor funciona tras reconocer un elemento sensorial biológico (una enzima), que detecta un analito específico y produce una señal bioquímica, transferida al transductor (polímero conductor), generando una señal digital electrónica proporcional a la cantidad de analito presente (figura 6)<sup>11</sup>.

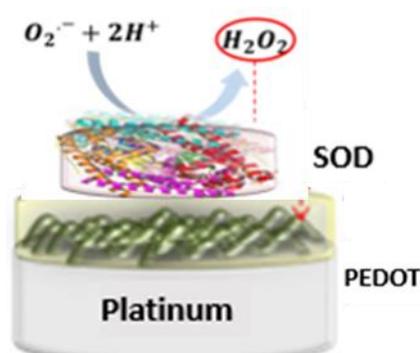


Figura 6. Esquema de un biosensor.

El CP funciona como mediador en la transferencia de electrones (por ejemplo, mediante el peróxido de hidrógeno) entre una enzima, como una reductasa, y el electrodo final. Una estrategia para mejorar las propiedades de un CP es la incorporación de una molécula bioactiva por adsorción física<sup>12</sup>. Este polímero puede inmovilizarse sobre electrodos de platino de diferentes tamaños, entre ellos los ultramicroelectrodos, ya sea para fungir como barrera de interferentes o como electrocatalizador<sup>13</sup>.

Los nanobiosensores electroquímicos tienen bajos límites de detección y son específicos para el reconocimiento biológico. Dado su tamaño pueden ser implantados en tejidos celulares y asegurar, una detección local, *in situ* e *in vivo*. El anión radical superóxido, está involucrado en diversos procesos patológicos que desarrollan enfermedades

<sup>9</sup> Du, X., & Wang, Z. (2003). Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta*, 1713-1717.

<sup>10</sup> Gu, Y., & Lai, M.-T. (2012). The potential application of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified platinum DNA biosensor in mutation analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 124-129.

<sup>11</sup> Gharahcheshmeh, M. (2024). Enhancing capacitance of carbon cloth electrodes via highly conformal pedot coating fabricated by the cvcd method utilizing sbcl5 oxidant. *Advanced Materials Interfaces*, 11(20). <https://doi.org/10.1002/admi.202400118>

<sup>12</sup> Jones, P., Moskalyuk, A., Barthold, C., Gutöhrlein, K., Heusel, G., Schröppel, B., & Giugliano, M. (2020). Low-impedance 3d pedot:ps ultramicroelectrodes. *Frontiers in Neuroscience*, 14. <https://doi.org/10.3389/fnins.2020.00405>

<sup>13</sup> Kafka, J., Skaarup, S., Geschke, O., & Larsen, N. (2013). Micro-drilling of polymer tubular ultramicroelectrode arrays for electrochemical sensors. *Sensors*, 13(5), 6319-6333. <https://doi.org/10.3390/s130506319>

neurodegenerativas y el cáncer. Por ello, surge el interés de preparar un UME modificado con PEDOT (Poli 3,4-etilendioxitiofeno) y la enzima superóxido dismutasa (SOD) para la detección del anión superóxido ( $O_2^-$ ).

## Supercapacitores: Derivados del Politiofeno

En el campo de la investigación sobre almacenamiento de energía, y más específicamente en el suministro de altas potencias, los supercapacitores electroquímicos han sido uno de los sistemas más estudiados durante muchos años<sup>14</sup>. Los polímeros conductores como supercapacitores deben tener la capacidad de doparse y desdoparse de forma rápida y tener un buen almacenamiento de energía. El politiofeno (PTF) puede estar dopado negativa o positivamente. En estudios reportados se han demostrado que el dopaje negativo de PTF aparecía en valores de potencial muy negativos, donde se producía la reducción del electrolito. Por lo tanto, se pueden utilizar sus derivados para lograr los electrodos con dopajes negativos<sup>15</sup>.

Los supercapacitores basados en polímeros conductores deben tener una densidad de energía inferior, lo que limita sus posibles aplicaciones. Además, la mayoría de los polímeros conductores presentan una estabilidad cíclica deficiente, debido a los cambios de volumen que ocurren durante los ciclos de carga y descarga. Por lo tanto, es crucial desarrollar polímero conductor que ofrezcan, tanto una alta densidad de energía, como estabilidad cíclica para avanzar en el campo de los supercapacitores<sup>16</sup>.

El dopado p consiste en la oxidación del polímero, extrayendo n electrones consecutivos de sus cadenas lo que crea cargas positivas en toda su longitud<sup>17</sup>. Para neutralizar éstas, los aniones del electrolito dopante y las moléculas del disolvente penetran desde la solución hacia las cadenas de polímero. Mientras que el dopado n en algunos polímeros conductores como PFT y polifluorenos presentan una afinidad electrónica suficientemente alta para producir transiciones del estado neutro al reducido. Esto les permite almacenar cargas negativas (por aportación de electrones) en las cadenas a altos potenciales catódicos. En el dopaje n se requiere la presencia de disolventes muy estables y también de un electrolito. También se producen cambios en la concentración de las especies cargadas que afectan a la conductividad. La conductividad eléctrica de un material es proporcional al producto de la concentración de los portadores de carga (electrones), de la carga del electrón y de su movilidad<sup>18</sup>.

La sustitución en la posición  $\beta$  del tiofeno permite diseñar monómeros con una brecha de energía adecuada y puede ser una opción para una aplicación de almacenamiento de energía<sup>14</sup>. En esta parte del trabajo se estudió el tipo de dopaje p y n de 2 monómeros: el bitiofeno (BT), el (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmetileno)hidrazina (PTM), cuyas estructuras se muestran en la figura 7. Se ha documentado que los polímeros de PTM y BT pueden experimentar dopaje positivo, aunque el dopaje negativo no ha sido completamente estudiado.

---

<sup>14</sup> Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D., Loveday, D.C. & Moxey, A.A. (1998). Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459 (1), 57-69. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00318-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00318-0)

<sup>15</sup> Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. & Fauvarque, J. F. (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 80 (1), 142-148. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00258-4)

<sup>16</sup> Zhang, Y. Y., Zhang, H., Ming, S., Peicheng, L., Yu, R., & Xu, T. (2024). Ultra-Stable High-Capacity Polythiophene Derivative for Wide-Potential-Window Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16 (17), 22571-22579. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02684>

<sup>17</sup> T. Fernández Otero. *Rev. Iberoamericana. Pol.*, 2003, 4, 65-96.

<sup>18</sup> Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Gueis, R.H., Gill, W.D., Kwak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F. & Street. G.B. (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 19, 854-85

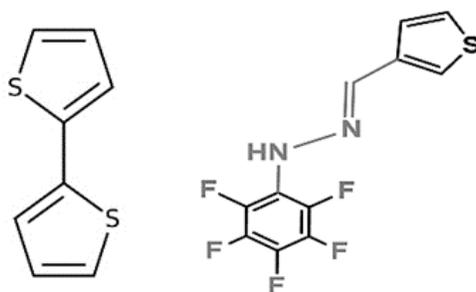


Figura 7. Estructuras del bitiofeno y (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmetileno)hidrazina

La copolimerización involucra la polimerización simultánea de dos tipos de monómeros para formar un copolímero. Este proceso se emplea para ajustar propiedades de los polímeros como la cristalinidad, la temperatura de transición vítrea, la humectabilidad y la conductividad<sup>19</sup>. Por ello, nos resulta interesante estudiar la copolimerización de BT y PTM, analizando el tipo de dopaje<sup>20</sup> y su potencial para el almacenamiento de energía.

Para un determinado monómero, los parámetros básicos a controlar en la electro-polimerización son: el tipo del electrodo soporte, el tipo de disolvente, el tipo y concentración del anión dopante, el potencial aplicado o la densidad de corriente aplicada y el sustrato (electrodo) sobre el que se deposita la película del polímero<sup>21</sup>.

Durante la electropolimerización, se aplica una corriente eléctrica con un potencial o intensidad específica a través de una solución que contiene el monómero, un dopante y un disolvente dentro de una celda electrolítica. La película de polímero conductor (PC) se forma simultáneamente al aplicar corriente anódica.

Por lo que este trabajo está dividido en 3 secciones diferentes, una sobre la remediación ambiental (polianilina en la reducción de nitratos), en almacenamiento de energía (derivados del politiofeno y estudio de su dopaje) y de salud (PEDOT con la enzima superóxido dismutasa adsorbida en su superficie y la detección del anión superóxido).

## OBJETIVO GENERAL

Electrosíntesis de un polímero conductor (polianilina y derivados del politiofeno) y estudiar sus propiedades para su posible aplicación en el almacenamiento de energía, en una electrosíntesis verde o como detector de una especie biológica.

### Objetivos Específicos

1. Electropolimerización de la anilina y su estudio como catalizador en la reducción de nitratos para ser aplicados en la producción de amoníaco
2. Estudio de la copolimerización del bitiofeno (BT) y (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmetileno)hidrazina (PTM), y el estudio de dopaje del polímero obtenido.
3. Estudio de un electrodo modificado a base de PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)) y SOD (enzima superoxidodismutasa) para la detección del anión superóxido.

<sup>19</sup> Dubé, M. A., Saldívar-Guerra, E., & Zapata-González, I. (2013). Copolymerization. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, 105-125. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch6>

<sup>20</sup> Quek, G., Roehrich, B., Su, Y., Sepunaru, I. & Bazan, G.C. (2022). Conjugated Polyelectrolytes: Underexplored Materials for Pseudocapacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, 34 (22), 1-13. <https://doi.org/10.1002/adma.202104206>

<sup>21</sup> R.B. Seymour y C.E. Carraher. "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté, S.A. Barcelona 1995. p.305.

## Metodología

### Polianilina

Los diferentes procesos de electropolimerización se llevaron a cabo en una celda electroquímica de 20 ml a 25 °C y pH 0, empleando un arreglo de tres electrodos:  $E_w$  grafito,  $C_E$  Pt,  $E_{ref}$  Ag/AgCl. (Figura 8). Las velocidades de barrido estudiadas fueron de 10, 50 mV/s. La técnica de electropolimerización empleada fue voltamperometría cíclica (VC). Para los procesos de electroreducción se emplearon soluciones de  $\text{NaNO}_3$  0.1 M y se realiza el análisis con el electrodo de trabajo limpio y modificado para observar las diferentes propiedades catalíticas de reducción de nitratos.

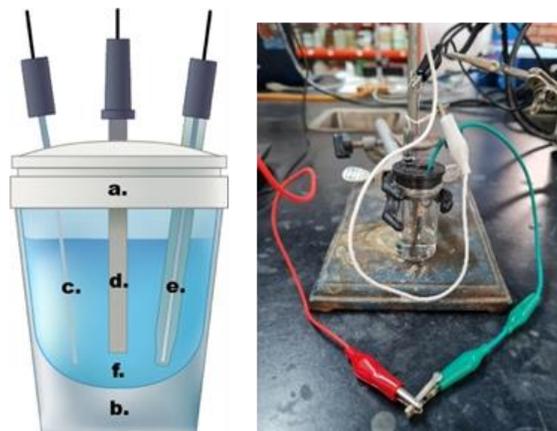


Figura 8. Esquema de la celda electroquímica utilizada a) soporte de electrodos, b) celda, c) contraelectrodo alambre de Pt, d) electrodo de trabajo (Grafito), e) electrodo de referencia Ag/AgCl y f) solución.

### PEDOT

Se utilizó una celda electroquímica con un sistema de 3 electrodos, un electrodo de trabajo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el contraelectrodo es un alambre de platino.

El UME de Pt (25 micrómetros de diámetro) fue modificado con PEDOT por electropolimerización por voltamperometría cíclica en solución acuosa de PBS 0.01 M. Se caracterizó con una solución de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  5mM en un buffer de fosfatos PBS 0.01M pH 7.4. Después por la técnica de dip-coating se inmovilizó la enzima SOD utilizando una solución de BSA al 2%, 0.1% SOD y 2.5% de Glutaraldehído. La curva de calibración se construyó por voltamperometría lineal, generando una corriente directamente proporcional a la concentración del  $\text{O}_2^-$ .

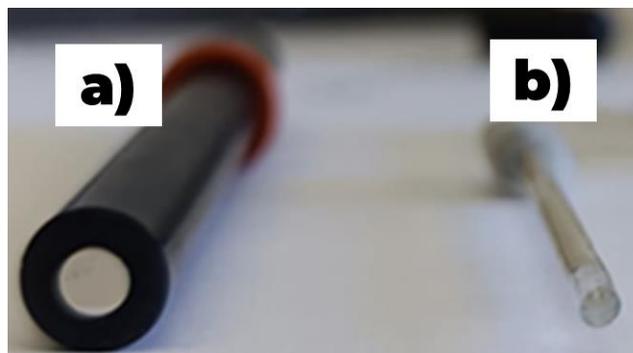


Figura 9. Comparación de un electrodo convencional con un UME. a) Electrodo convencional de 3 mm de diámetro y b) UME de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro

## Bitiofeno (BT) y (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmetil)hidrazina (PTM)

Las polimerizaciones y copolimerizaciones se llevaron a cabo en una celda de 20 ml, empleando tres electrodos: WE de carbón vítreo (CV), CE de Pt y una pseudoreferencia de Ag/Ag<sup>+</sup>, dos diferentes electrolitos: Acetonitrilo con Hexafluorofosfato de tetraetilamonio (ACN-TEAPF<sub>6</sub>) 0.1M y Acetonitrilo con tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ACN-TBABF<sub>4</sub> 0.1M, utilizando voltamperometría cíclica (VC) con una velocidad de barrido de 10mV/s para la polimerización y 50mV/s para la caracterización. Las polimerizaciones y copolimerizaciones se realizaron a diferentes relaciones molares. El electrodo modificado es caracterizado por VC.

## RESULTADOS

### Electropolimerización de PANI

La Figura 10a presenta la electropolimerización llevada a cabo sobre un electrodo de trabajo de grafito en una ventana de potencial de -0.5 V a 1.4 V, a 10 mV/s, en el cual se observan cuatro picos de oxidación mismos que, como fue mencionado anteriormente, son señales de los distintos estados de oxidación de la PANI. El 1er pico de oxidación se encuentra ubicado en 0.48 V (pico 1) correspondiente a la primera etapa de oxidación de la anilina: la leucoemeraldina. Posteriormente, esta especie se oxida dando lugar a los picos 2 y 3 observados entre 0.70 y 0.80 V, picos correspondientes a la emeraldina. Finalmente, el pico 4 es observado en 0.92 V generado por la especie totalmente oxidada de la anilina, la pernigranilina. Se observa un aumento en la corriente catódica y anódica del sistema conforme aumenta el número de los ciclos de potencial, esto confirma que la modificación del electrodo con PANI se lleva a cabo. Por otro lado, las señales de oxidación y reducción se mueven hacia valores de potencial más positivos y negativos respectivamente con cada ciclo, generando una irreversibilidad mayor de la reacción de polimerización. En la figura 10b se muestra el voltamperograma de caracterización (en ausencia de monómero) de la polianilina formada, donde se observan las señales correspondientes a la polianilina en sus diferentes estados de oxidación. Esto corrobora la formación de una película de polianilina sobre la superficie del electrodo.

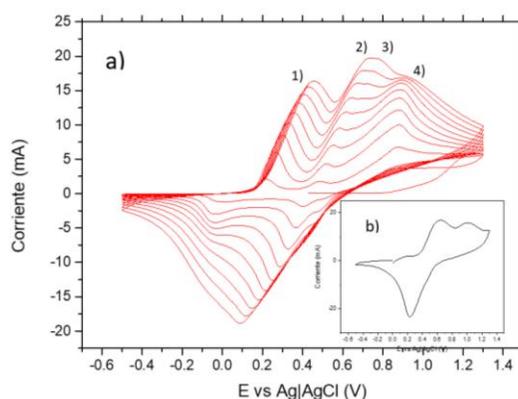


Figura 10. a) Voltamperograma cíclico de electrodeposición de anilina 0.1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M sobre Grafito, v: 10 mV/s y b) voltamperograma de caracterización del electrodo obtenido en anilina 0.1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M sobre Grafito.

### Efecto de la velocidad de barrido

La Figura 11 ilustra la polimerización de PANI sobre grafito a una velocidad de 50 mV/s, donde se pueden observar claramente los cuatro estados de oxidación de PANI. Al comparar los voltamperogramas de la Figura 12 y 13, se observa que al disminuir o aumentar la velocidad de barrido, las señales de oxidación se vuelven menos evidentes debido a que los procesos de transferencia de electrones o de difusión son más lentos o rápidos para ser detectados.

Además, los valores de corriente máxima indican que la mayor corriente entre los dos sistemas estudiados se genera a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Esto está dentro de lo esperado, ya que la teoría sugiere que, al aumentar la velocidad de barrido, las corrientes deben ser mayores. Sin embargo, en el mecanismo de electropolimerización

intervienen varias reacciones, cada una con una cinética de reacción diferente, por lo que a una velocidad de barrido de 50 mV/s las señales son más claras.

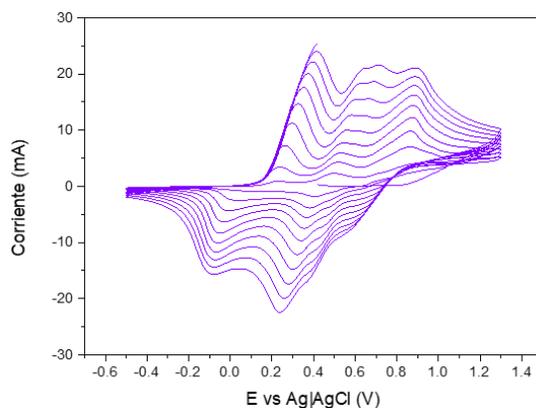


Figura 11. Voltamperograma cíclico de electrodeposición de anilina 0.1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M sobre Grafito, v: 50 mV/s.

### Reducción nitratos sobre un electrodo de grafito

En la Figura 12 se presentan las respuestas de reducción de nitratos a distintas concentraciones empleando un electrodo de grafito. Se observa claramente un aumento en el pico de corriente catódica en presencia de nitratos, incrementándose de 55 a 105 mA en ausencia y presencia de nitratos, respectivamente. Se observa un aumento de corriente a medida que aumenta la concentración de nitratos. Además, el potencial de reducción varía, siendo de -1.20 V en ausencia de nitratos y de -0.9 a -0.95 V según la concentración total de nitratos en la disolución.

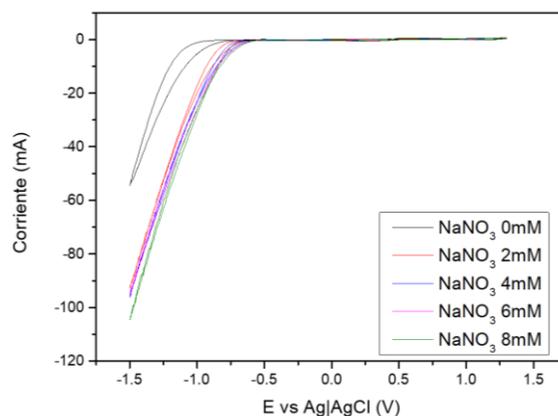


Figura 12. Voltamperograma cíclico de una solución de nitratos a diferentes concentraciones sobre grafito.

### Reducción nitratos sobre un electrodo modificado con polianilina

En la Figura 13 a) y b) se muestran los voltamperogramas de la reducción de nitratos en un electrodo modificado con PANI electropolimerizada a 10 y 50 mV/s respectivamente. La Figura 13 a) muestra la reacción de evolución de hidrógeno (REH), observada en línea negra, con un potencial de reducción de -1.30 V y un pico de corriente catódica de -70 mA. En presencia de nitratos, el potencial de reducción se desplaza a valores menos negativos, alrededor de -0.9 V, indicando que el proceso de reducción está asociado a la reducción de especies nitrogenadas. Además, se observa un comportamiento similar al de la REN electrocatalizada con grafito sin modificar, donde al aumentar la concentración de nitratos en solución, la corriente también aumenta, pasando de -72 a -93 mA. Al comparar los resultados de la REH del

grafito desnudo con los del grafito modificado con PANI, se puede observar una mejor respuesta en los valores de corriente catódica máxima del sistema.

Al modificar el electrodo de grafito con PANI electropolimerizada a 50 mV/s (Figura 13b), el comportamiento de la REH y la reducción de nitratos es similar a las respuestas obtenidas con el electrodo modificado con PANI a 10 mV/s.

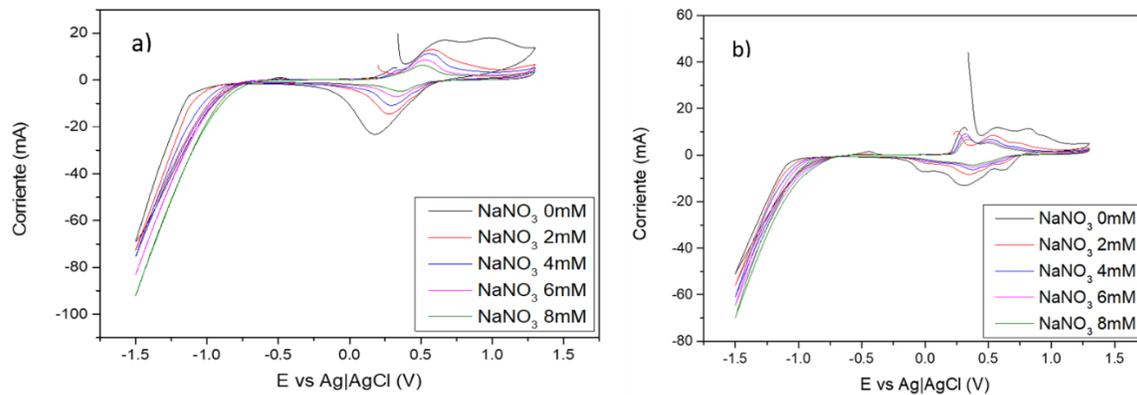


Figura 13. Reducción de nitratos sobre grafito modificado con PANI electropolimerizada a: a)10, b) 50 mV/s.

En la Figura 14 podemos observar la corriente faradaica del electrodo de grafito sin modificaciones (cuadros negros), esto en función de la concentración de nitratos de los valores máximos de corriente catódica registrados en el electrodo de grafito, al realizar la electroreducción de nitratos. Se puede observar claramente el cambio de la corriente catódica al añadir diferentes concentraciones de nitratos. Al comparar las curvas de calibración de los sistemas Grafito|PANI electropolimerizada a 10 y 50 mV/s (Círculo rojo y triángulo azul) puede observarse un comportamiento de aumento de corriente catódica a medida que aumenta la concentración de nitratos en solución, siendo el cambio más significativo la variación de la corriente catódica registrada, donde el electrodo de grafito modificado con PANI a 10 mV/s muestra mayor corriente catódica con respecto al grafito|PANI 50 mV/s. Al comparar los resultados obtenidos de corriente catódica es evidente el concluir que el electrodo de grafito presenta mejores propiedades catalíticas que los electrodos de grafito modificados con PANI.

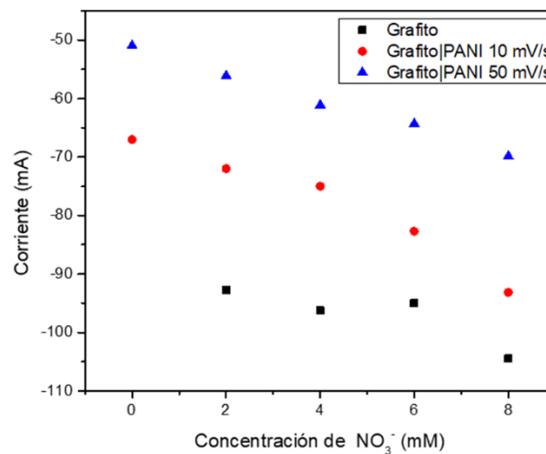


Figura 14. Corriente faradaica en función de la concentración de NO<sub>x</sub> de la REN de electrodos de grafito y grafito modificados con PANI electropolimerizada a 10 y 50 mV/s.

## Polimerización PEDOT: Electropolimerización del UME

La Figura 15 muestran los voltamperogramas cíclicos sucesivos obtenidos durante la electropolimerización del PEDOT en el UME-Pt. Es posible observar el incremento de la corriente anódica en cada ciclo, lo anterior debido al crecimiento de la película conductora de PEDOT, lo que confirma la formación de polímero.

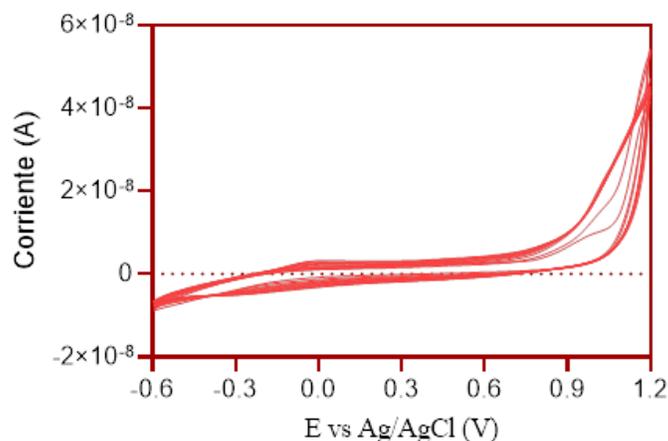


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos de electropolimerización sobre un UME de Pt en solución acuosa con EDOT 5 mM y NaSS 0,05 M. Velocidad de barrido 200 mV/s , 10 ciclos.

Se construyó una curva de calibración empleando una solución de  $\text{KO}_2$  en NaOH 0.03 M como fuente de superóxido (7.81, a 124.96  $\mu\text{M}$  de  $\text{O}_2^-$ ). La voltamperometría lineal obtenida en el sentido anódico (Figura 16a) y la respectiva curva de calibración se presenta en la Figura 16b

Se observa un aumento de la corriente conforme se incrementa la concentración de  $\text{KO}_2$ . Los resultados obtenidos indican que la SOD puede catalizar  $\text{O}_2^-$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  y permite detectar bajas concentraciones del anión superóxido.

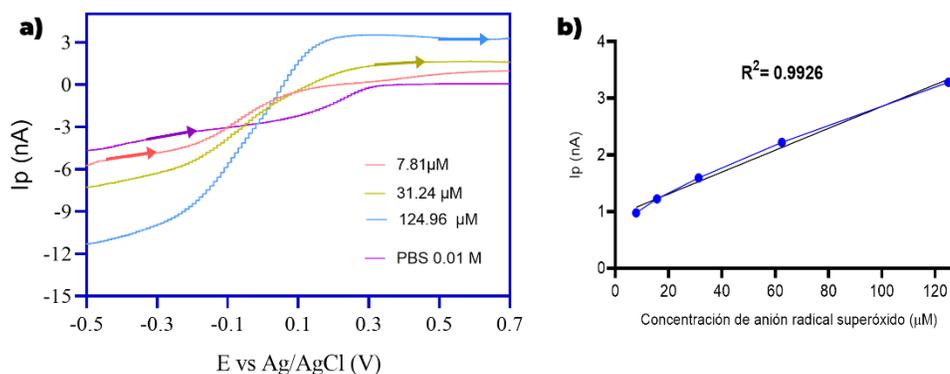


Figura 16. a) Voltamperograma de barrido lineal de oxidación de la detección de  $\text{KO}_2$  en PBS. b) Curva de calibración de la detección del anión radical superóxido.

### Polimerización y caracterización de BT a diferentes concentraciones y electrolitos

La Figura 17a muestra la electropolimerización del BT 0.03M en dos diferentes electrolitos: ACN-TEAPF6 0.1M y ACN-TBAPF4 0.1M a una velocidad de barrido de 10mV/s por 10 ciclos. Se observan señales a partir de 1.0V utilizando el electrolito de ACN-TEAPF6. Esta curva representa el comienzo de la oxidación del monómero y el incremento de la corriente corresponde a la formación de una película a base de BT alcanzando una corriente de 9mA, mientras que para el electrolito de ACN-TBAPF4 sus señales de oxidación del monómero comienzan a partir de 1.3V y la formación de la película a una corriente de 3mA.

Por otro lado, la Figura 17b muestra el voltamperograma cíclico del BT 0.006M bajo las mismas condiciones que la Figura 17a. La señal de oxidación del monómero aparece a 1.0 V, formando la película a una corriente de 1.5mA. Mientras que para el electrolito de ACN-TBABF4 aparece la señal de oxidación a 1.2V y la formación de la película se obtiene a una corriente de 0.5mA. Al comparar las gráficas a y b, podemos observar cómo la concentración de bitiofeno afecta la corriente generada durante los ciclos de voltamperometría cíclica.

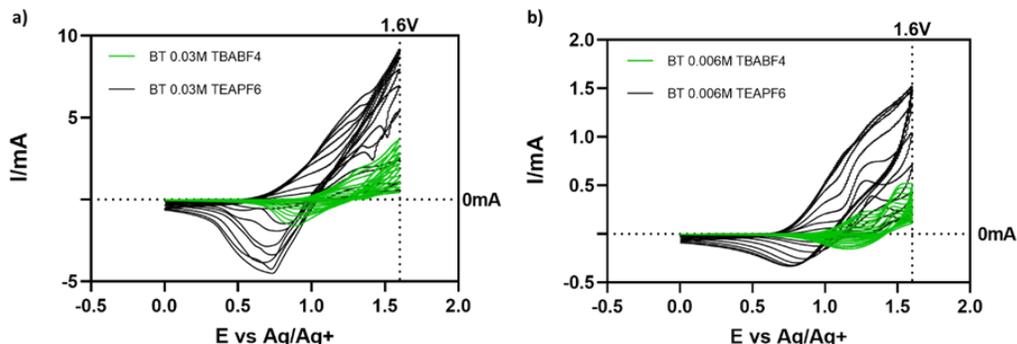


Figura 17. a) Polimerización del BT 0.03M con diferentes electrolitos. b) Polimerización del BT 0.006M con diferentes electrolitos.

En general, una mayor concentración resulta en corrientes de pico más altas debido a la mayor cantidad de especies electroactivas presente en la solución. El hecho de que el electrolito ACN-TEAPF6 comience su proceso de oxidación antes, indica que la oxidación del bitiofeno es más fácil o se requiere un menor potencial para iniciar el proceso debido a la naturaleza del sal, lo cual facilita la desolvación del bitiofeno y su acceso al electrodo. Las corrientes más altas alcanzadas con TEAPF6 indican que este electrolito favorece una mayor transferencia de electrones o una mejor conductividad. Resultando en una formación de película más eficiente o rápida en la superficie del electrodo.

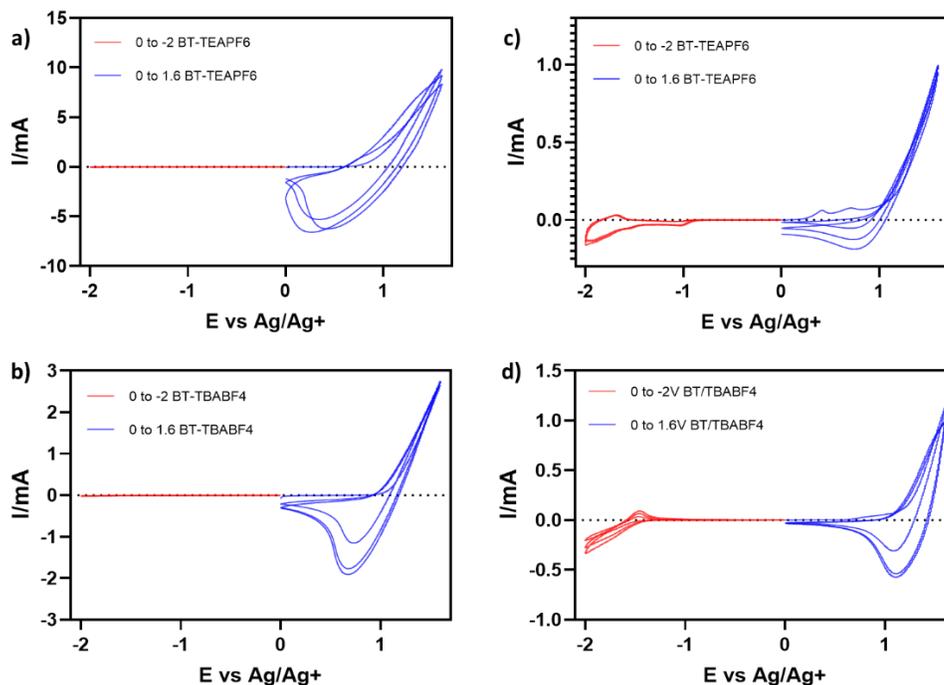


Figura 18. a) Caracterización del dopaje p y n de BT 0.03M con ACN-TEAPF6, b) Caracterización del dopaje p y n de BT 0.03M con ACN-TBABF4, c) Caracterización del dopaje p y n de BT 0.006M con ACN-TEAPF6 y d) Caracterización del dopaje p y n de BT 0.006M con ACN-TBABF4.

Los polímeros resultantes fueron caracterizados para evaluar el dopaje positivo (p) y negativo (n), utilizando diferentes electrolitos soporte: ACN-TEAPF6 y ACN-TBABF4, ambos a una concentración de 0.1 M. Las mediciones se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s, con un rango de potencial de 0 V a 1.6 V para el dopaje positivo, y de 0 V a -2.0 V para el dopaje negativo.

Los voltamperogramas obtenidos se presentan en la Figura 18. En los gráficos a) y b) de la Figura 18, se observa una clara caracterización del dopaje p, con curvas bien definidas debido a la mayor concentración de BT.

El dopaje p es más eficiente con el electrolito ACN-TBABF4. Sin embargo, no se pone en evidencia el dopaje n en los diferentes electrolitos. Por otro lado, en los gráficos c) y d), se puede observar el dopaje p en ambas curvas, mostrando una mejor definición con el electrolito TBABF4. Además, el dopaje n es visible en ambos gráficos, aunque en el gráfico c), utilizando TEAPF6, se obtiene un resultado más notable. A pesar de no estar completamente definido, este resultado es el más prometedor.

### Copolimerización y caracterización de BT+PTM a diferentes concentraciones y electrolitos

Para llevar a cabo esta electropolimerización, primero se realizaron varias soluciones monoméricas a diferentes relaciones molares tanto 1:1 y 1:5, donde la mayor proporción corresponde al PTM 0.03M en ACN. Las condiciones de polimerización fueron las mismas que en la polimerización del BT (Figura 19). Ambos voltamperogramas presentan un cambio en su forma con respecto al obtenido para el BT. La menor corriente observada en la copolimerización de BT+PTM comparada con el BT sugiere que las propiedades de PTM están afectando, ya que el polímero formado solo de bitiofeno puede tener una mayor facilidad para la formación de películas conductoras continuas y homogéneas debido a la uniformidad de su estructura. En la gráfica a) se observa una mejor polimerización en comparación con la b), esto debido a la concentración de la solución, ya que la copolimerización está en partes iguales BT y PTM. En la gráfica a) tiene una corriente mayor con el electrolito de TEAPF6, sin embargo, en la gráfica b) es indistinto el uso de la sal, ya que la corriente parece ser igual para ambos electrolitos en la formación de la película polimérica.

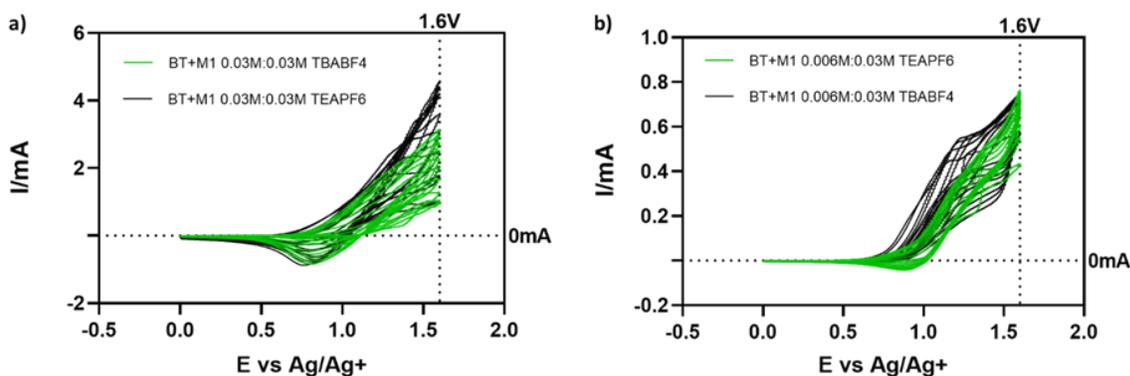


Figura 19. a) Copolimerización de BT+PTM 1:1 con diferentes electrolitos y b) Copolimerización de BT+PTM 1:5 con diferentes electrolitos.

Los copolímeros obtenidos fueron evaluados bajo las mismas condiciones que los polímeros de BT para la caracterización del dopaje p y n. Los voltamperogramas se presentan en la Figura 20.

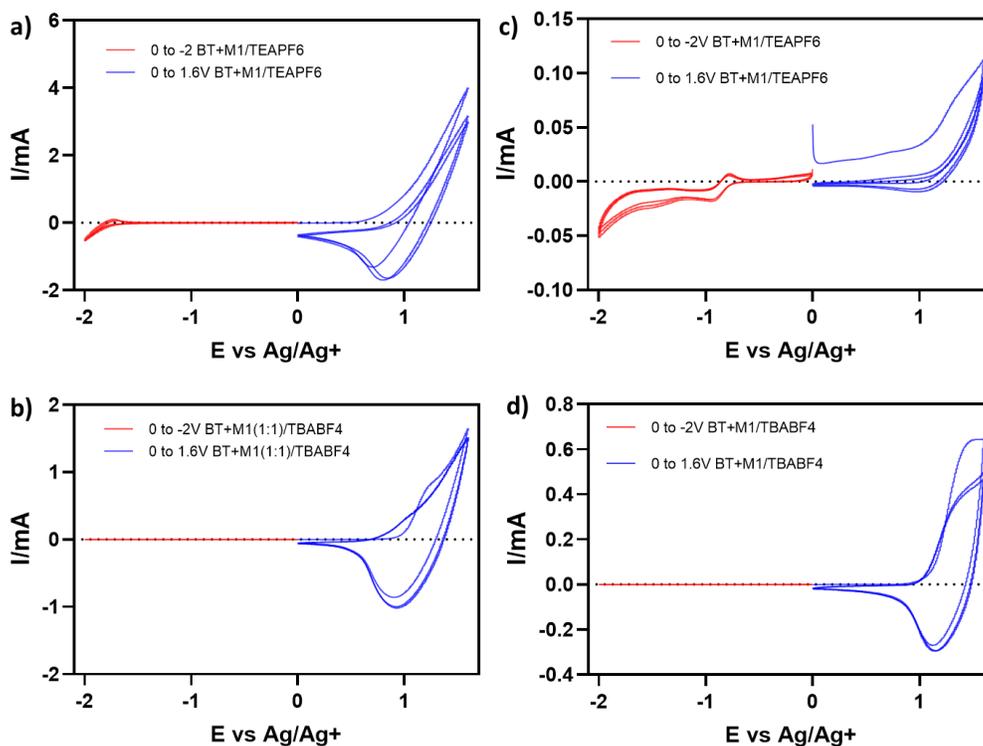


Figura 20. a) Caracterización del dopaje p y n de BT+PTM 1:1 con ACN-TEAPF6, b) Caracterización del dopaje p y n de BT+PTM 1:1 con ACN-TBABF4, c) Caracterización del dopaje p y n de BT+PTM 1:5 con ACN-TEAPF6 y d) Caracterización del dopaje p y n de BT+PTM 1:5 con ACN-TBABF4.

En los gráficos a), b) y d), se observa el dopaje p, con curvas claramente definidas, destacándose las gráficas b) y d), donde se empleó el electrolito ACN-TBABF4, que resultó más eficaz para el dopaje p.

Por otro lado, los gráficos a) y c) muestran la formación del dopaje n, lo que indica que el cambio al electrolito ACN-TEAPF6 favorece este tipo de dopaje, algo que no ocurre con TBABF4. Comparando los gráficos a) y c), destaca el copolímero con alta concentración de bitiofeno (Figura 21), especialmente en la relación de copolimerización 1:1, demostrando que en una relación 1:5, cuando es menor la concentración de bitiofeno no se observa un proceso de dopaje n. Por lo que esto indica la importancia de las condiciones experimentales para que la película polimérica presente un buen dopaje n.

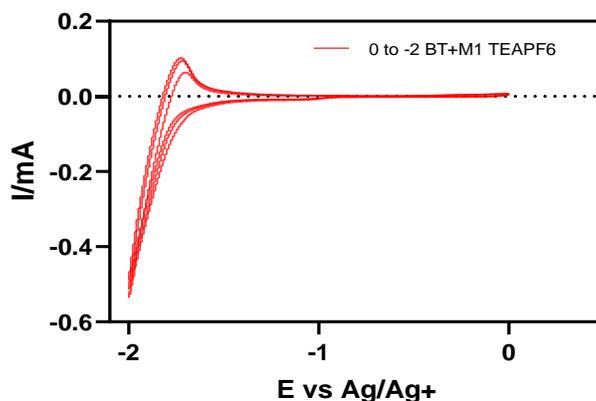


Figura 21. Amplificación de la caracterización del dopaje n de BT+M1 1:1 con ACN-TEAPF6

## Conclusiones

La superficie del electrodo de trabajo, que era de grafito, fue modificada con éxito mediante la aplicación de PANI. A pesar de esto, el electrodo de grafito sin modificar mostró un mejor rendimiento en la reducción de nitratos. La anilina fue electropolimerizada en un medio de ácido sulfúrico, y la película resultante de polianilina actuó como catalizador en la reacción de reducción de nitratos.

Además, se logró detectar el anión superóxido a bajas concentraciones mediante un ultramicroelectrodo modificado con PEDOT y SOD.

Finalmente, la copolimerización de bitiofeno (BT) con (E)-1-(perfluorofenil)-2-(tiofen-3-ilmtilen)hidrazina (PTM) produjo una película polimérica superior en comparación con el uso exclusivo de bitiofeno. Esto fue de especial interés en la investigación, ya que se buscaba demostrar que los monómeros utilizados permitían un proceso de dopaje negativo. Varias pruebas confirmaron que, tanto la concentración, como el electrolito empleado influyen en el proceso.

## Bibliografía/Referencias

- [1] Hernández Gama, O. E. (2024). Estudio de la reducción electroquímica de especies nitrogenadas catalizadas por electrodos modificados con polianilina [Tesis de maestría]. Universidad de Guanajuato.
- [2] Chandrasekhar, P. (2018). Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007-978-3-319-69378-1>
- [3] Oriol, R., Nava, J., Brillas, E., Sirés, I. (2022). Diffusion-charge transfer characterization of a rotating cylinder electrode reactor used for the complete electrocatalytic removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (6), 108839. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108839>
- [4] Namsheer, K. & Rout, C. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. 11(10), 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/d0ra07800j>
- [5] Ovando Medina, V., Corona, M. A., Martínez Lopez, F.J., Carmona, A. & Orozco Hernández, J. (2010). Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología. Tlatemoani.
- [6] Chandrasekhar, P. (2018). Introducing Conducting Polymers (CPs). 159–174. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1_27)
- [7] Bolaños, L., & Álvarez, L. X. (2018). Polímeros conductores: aplicaciones en celdas fotovoltaicas y dispositivos electrónicos. *Ciencia Y Tecnología: Revista de La Universidad de Costa Rica*, 34(1), 18–38. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dcart?info=link&codigo=6842080&orden=0>
- [8] P.M. Olmos Moya, S. Gutiérrez Granados, F. Bedioui, S. Griveau, *Electroanalysis*, 32, 29, (2019)
- [9] Du, X., & Wang, Z. (2003). Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta*, 1713-1717.
- [10] Gu, Y., & Lai, M.-T. (2012). The potential application of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified platinum DNA biosensor in mutation analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 124-129.
- [11] Gharahcheshmeh, M. (2024). Enhancing capacitance of carbon cloth electrodes via highly conformal pedot coating fabricated by the ocvd method utilizing sbcl5 oxidant. *Advanced Materials Interfaces*, 11(20). <https://doi.org/10.1002/admi.202400118>
- [12] Jones, P., Moskalyuk, A., Barthold, C., Gutöhrlein, K., Heusel, G., Schröppel, B., & Giugliano, M. (2020). Low-impedance 3d pedot:pss ultramicroelectrodes. *Frontiers in Neuroscience*, 14. <https://doi.org/10.3389/fnins.2020.00405>
- [13] Kafka, J., Skaarup, S., Geschke, O., & Larsen, N. (2013). Micro-drilling of polymer tubular ultramicroelectrode arrays for electrochemical sensors. *Sensors*, 13(5), 6319-6333. <https://doi.org/10.3390/s130506319>
- [14] Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D., Loveday, D.C. & Moxey, A.A. (1998). Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors Presented at the Electrochemical Society Symposium: Processes in Polymers and Polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459 (1), 57-69. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00318-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00318-0)
- [15] Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. & Fauvarque, J. F. (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 80 (1), 142-148. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00258-4)

- [16] R.B. Seymour y C.E. Carraher. "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté, S.A. Barcelona 1995. p.305.
- [17] Zhang, Y. Y., Zhang, H., Ming, S., Peicheng, L., Yu, R., & Xu, T. (2024). Ultra-Stable High-Capacity Polythiophene Derivative for Wide-Potential-Window Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16 (17), 22571-22579. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02684>
- [18] Fernández Otero, T. (2003). Polimeros Conductores: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (4), 1-32. ISSN 1988-4206.
- [19] Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Gueis, R.H., Gill, W.D., Kwak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F. & Street. G.B. (1979). 'Organic metals': polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 19, 854-855. <https://doi.org/10.1039/C39790000854>
- [20] Dubé, M. A., Saldívar-Guerra, E., & Zapata-González, I. (2013). Copolymerization. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 105–125. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch6>
- [21] Quek, G., Roehrich, B., Su, Y., Sepunaru, I. & Bazan, G.C. (2022). Conjugated Polyelectrolytes: Underexplored Materials for Pseudocapacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, 34 (22), 1-13. <https://doi.org/10.1002/adma.202104206>