

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE
POLI 3,4-ETILENDIOXITIOFENO DEPOSITADAS POR
ELECTROPOLIMERIZACIÓN**

SAMUEL VALBUENA BARON

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.**

2016

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE
POLI 3,4-ETILENDIOXITIOFENO DEPOSITADAS POR
ELECTROPOLIMERIZACIÓN**

SAMUEL VALBUENA BARON

**Proyecto integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

Director

Dr. Cesar Augusto Quiñonez segura

Docente Investigador

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUIMICA

BOGOTA D.C.

2016

Nota de Aceptación (Dirección de Investigaciones)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá, D.C, Septiembre 2016

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCIA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS GARCIA-PEÑA

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente al autor.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1. FUNDAMENTOS	23
1.1 ELECTROPOLIMERIZACIÓN	23
1.2 ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROPOLIMERIZACION	24
1.3 ACTIVIDAD REDOX DE PELÍCULAS POLIMERIZADAS	27
1.4 REACTIVOS	29
1.4.1 EDOT (3,4-Etilendioxitiofeno)	29
1.4.2 Ácido clorhídrico (HCl)	30
1.4.3 Perclorato de litio	30
1.4.4 Dodecilsulfato sódico	31
1.5 CELDAS ELECTROQUÍMICAS	31
1.5.1 Electrodo de trabajo	31
1.5.2 Electrodo de referencia	32
1.5.3 Contra electrodo	33
1.5.4 Electrolito de soporte.	34
1.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	34
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
2.1 MATERIALES Y MONTAJE	38
2.1.1 Reactor	38
2.1.2 Tapa	38
2.1.3 Iluminación	39
2.1.4 Porta electrodo	40
2.1.5 Electrodo de trabajo	40
2.1.6 Electrodo de referencia	42
2.1.7 Contraelectrodo	42
2.1.8 Monómero	43
2.1.9 Electrolito de soporte	43
2.1.10 Solvente	44
2.1.11 Solución electrolítica	45
2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES	46
2.2.1 Montaje de la celda electroquímica	49
3. RESULTADOS	51
3.1 DEPOSICIÓN DEL PEDOT	51
3.1.1 Películas de PEDOT variando ciclos de deposición	53
3.1.2 Películas de PEDOT Variando concentración	59
	59

3.1.3	Películas de PEDOT Variando Velocidades de barrido	61
3.2	DEGRADACION DE AZUL DE METILENO	65
3.3	ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DRX (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)	68
3.3.1	DRX película 003R	68
3.3.2	DRX película 006R	69
3.3.3	DRX película 008R	69
3.3.4	DRX película 010R	70
3.3.5	DRX película 011R	70
3.4	ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MÉTODO SEM (MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO)	71
3.4.1	Película 003R	72
3.4.2	Película 006R	72
3.4.3	Película 008R	73
3.4.4	Película 010R	73
4	CONCLUSIONES	75
5	RECOMENDACIONES	76
	BIBLIOGRAFÍA	77
	ANEXOS	80

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1 Propiedades de diferentes óxidos conductores según su espesor conductividad y trabajo de extracción	41
Tabla 2 Tabla de selección para la sal electrolítica	43
Tabla 3 Resultados obtenidos para el desarrollo de la solución electrolítica	46
Tabla 4 Parámetros de deposición según variaciones de potencial Ciclos y concentración	48

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Configuración de una celda electroquímica	32
Figura 2. Electrodo de referencia, plata cloruro de plata	33
Figura 3. (a) Configuración celda electroquímica para voltametría cíclica (b) Diagrama sistemático de un circuito simplificado de un sistema potenciostático de tres electrodos	35
Figura 4. Representación de la composición de la solución en cercanía a la superficie del electrodo	35
Figura 5. Parámetros claves de un voltágrama	36
Figura 6. (a) Representación de un circuito equivalente en una celda electroquímica. (b,c) Configuración de celda electroquímica donde las líneas punteadas indican el flujo de corriente acompañadas de gradientes de potencia	37

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Unidades monomericas depositadas	25
Ecuación 2. Carga de polimerizacion	25
Ecuación 3. Oxidacion del monomero en la superficie del electrodo de trabajo	26
Ecuación 4. Dimerizacion de radicales	26
Ecuación 5. Reduccion neta del electrodo de referencia Ag/AgCl	33
Ecuación 7. Determinacion del potencial medio	36
Ecuación 8. Determinacion del volumen final de EDOT para las soluciones	45
Ecuación 9. Determinacion del volumen final de HCl para las soluciones	45
Ecuación 10. Determinacion de masa a adicionar de LiClO ₄ y SDS para las soluciones	45

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. Reactor con capacidad de 50 mL En Vidrio Ámbar	38
Imagen 2. Tapa para reactor en nylon con configuración para electrodos y degradación	39
Imagen 3. LED de alta potencia de 1W y longitud de 395-405 nm	39
Imagen 4. Porta electrodo en acero inoxidable para las láminas de vidrio ITO	40
Imagen 5. Óxido de inidio dopado con estaño 1.1 mm de espesor y una resistencia de 8-a 12 ohm/q	41
Imagen 6. Electrodo de referencia E-DAQ plata /cloruro de plata Ag/AgCl	42
Imagen 7. Electrodo de referencia E-DAQ de platino Pt	42
Imagen 8. EDOT 98% AK Scientific, Inc	43
Imagen 9. Perclorato de litio 99.99%, GTI laboratorios supplies	44
Imagen 10. Solución electrolítica de HCl 0.01 M, SDS 0.05M, LiClO ₄ M	44
Imagen 11. Potenciostato CV50W conectado a la celda electroquímica	46
Imagen 12. Solución 0,01 M HCl, 0.05 M SDS, 0.1M LiClO ₄ , 0.01 M EDOT	47
Imagen 13. Solución 0,01 M HCl, 0.05 M SDS, 0.1M LiClO ₄ , 0.015 M EDOT	47
Imagen 14. Solución 0,01 M HCl, 0.05 M SDS, 0.1M LiClO ₄ , 0.02 M EDOT	48
Imagen 15. Montaje y conexión del foto reactor al potenciostato	49
Imagen 16. Interfaz del programa CV50W*CV para la selección del método electroquímico	50
Imagen 17. Interfaz del programa CV50W*CV para la introducción de los parámetros de la voltametría cíclica	50
Imagen 18. Difusión del monómero hacia la solución	51
Imagen 19. Película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV 5 ciclos/100 mVs ⁻¹	54
Imagen 20. Película depositada a 0.01 M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/100mVs-1	55
Imagen 21. Película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV 15 ciclos /100 mVs ⁻¹	56
Imagen 22. Película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV 20 ciclos /100 mVs ⁻¹	57
Imagen 23. Película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV 22.5 ciclos/100 mVs ⁻¹	58
Imagen 24. Película depositada a 0.015M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/100 mVs ⁻¹	59
Imagen 25. Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/100 mVs ⁻¹	60
Imagen 26. Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/200 mVs ⁻¹	61
Imagen 27. Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/400 mVs ⁻¹	62

Imagen 28. Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/50 mVs ⁻¹	63
Imagen 29. Película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV 10 ciclos/25 mVs ⁻¹	64
Imagen 30. Deposiciones fallidas por daño en el electrodo de referencia.	65
Imagen 31. montaje del fotoreactor para la degradación de azul de metileno.	66
Imagen 32. Espectrofotómetro de marca Merck Spectroquant Prove 600.	67
Imagen 33. Análisis morfológico SEM para película 003R	72
Imagen 34. Análisis morfológico SEM para película 006R	72
Imagen 35. Análisis morfológico SEM para película 008R	73
Imagen 36. Análisis morfológico SEM para película 010R	73

LISTA DE GRAFICAS

	pág.
Grafica 1. Primera Voltametría ciclica Init E (mV) -1100, High E (mV) 800 Low E (mV) -1100, V (mV/sec) 100, Number of Segments 10	52
Grafica 2. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV/5 ciclos/100 mVs ⁻¹	54
Grafica 3. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01M/-1100 m / 1200 mV/10 ciclos/100 mVs ⁻¹	55
Grafica 4. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01 M/-1100 mV/1200 mV /15 ciclos /100 mVs ⁻¹	56
Grafica 5. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV/20 ciclos/100 mVs ⁻¹	57
Grafica 6. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV/22.5 ciclos/100 mVs ⁻¹	58
Grafica 7. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.015M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/100 mVs ⁻¹	59
Grafica 8. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/100 mVs ⁻¹	60
Grafica 9. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/200 mVs ⁻¹	61
Grafica 10. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/400 mVs ⁻¹	62
Grafica 11. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/50 mVs ⁻¹	63
Grafica 12. Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/25 mVs ⁻¹	64
Grafica 13. Curva de calibración a 663 nm	65
Grafica 14. Degradación de azul de metileno utilizando las películas 003R, 006R, 008R, y 011R	67
Grafica 15. Análisis estructural DRX para película 003R	68
Grafica 16. Análisis estructural por DRX película 006R	69
Grafica 17. Análisis estructural por DRX película 008R	69
Grafica 18. Análisis estructural por DRX película 010R	70
Grafica 19. Análisis estructural por DRX película 011R	70

TABLA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Hoja de seguridad EDOT	81
Anexo B. Hoja de seguridad Perclorato de litio	85
Anexo C. Hoja de seguridad acido clorhídrico	89
Anexo D. Protocolo para el lavado de vidrios	93

GLOSARIO

BANDA DE CONDUCCIÓN: nivel de energía en el cual los electrones están libres o solo parcialmente ocupados, resultado del compartimiento de un gran número de átomos, lo cual hace que puedan desplazarse libremente o casi libremente formando una nube electrónica.

BANDA DE VALENCIA: nivel de energía en donde se encuentra la energía más alta en el que se realizan combinaciones químicas. Los electrones situados en ella están completamente ocupados y pueden transferirse de un átomo a otro formando iones. La banda de valencia tiene menor energía que la banda de conducción y generalmente está llena en semiconductores.

BRECHA DE ENERGIA PROHIBIDA (BAN GAP): es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

CARGA: cantidad de electrones: en fotocátalisis los electrones son portadores de cargas negativas y los huecos producidos por la vacancia de un electrón en el semiconductor, se consideran portadores de carga positiva. Indica cuanto ha reaccionado.

CATALIZADOR: sustancia química que acelera una reacción química, modificando su velocidad de reacción en contacto físico con los reactivos, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma.

CATION: ion cargado positivamente.

CELDA ELECTROQUÍMICA: dispositivo experimental que consta de dos o tres electrodos, cada uno de los cuales está en contacto con la disolución electrolítica para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.

CONTRA ELECTRODO: en una celda de tres electrodos, es el electrodo utilizado con el propósito de cerrar el circuito y hacer la conexión con el electrolito. De esta forma una corriente pueda ser aplicada al electrodo de trabajo. El contra electrodo debe ser seleccionado usualmente de un material inerte. También se conoce como electrodo auxiliar.

CORRIENTE: circulación de cargas o electrones a través de un circuito eléctrico cerrado, se mueven siempre del polo negativo al polo positivo de la fuente de suministro de fuerza electromotriz (FEM).

CORRIENTE FARADAICA: corriente correspondiente a la reducción u oxidación de una especie química, provocada por la reacción que está sucediendo en el electrodo.

CORRIENTE CAPACITIVA: corriente no farádica asociada a la carga y descarga de la doble capa electroquímica en la interfase electrodo-disolución. Se debe a que la celda se comporta como un condensador.

DIPOLO: sistema de 2 cargas de signo opuesto e igual magnitud cercana entre sí, separadas a cierta distancia.

DOBLE CAPA: interface entre un electrodo con carga positiva o negativa y la capa de disolución con carga positiva o negativa que se halla en contacto con ese electrodo.

EDOT: (3,4-etilendioxitiofeno) monómero utilizado para la síntesis de polímero conjugados y co-polímeros con altas propiedades ópticas y conductoras, también utilizado como reductante para la post síntesis de nano partículas de oro a partir de HAuCl_4 .

ELECTROLITO: cualquier sustancia que contiene iones libres y se comportan como medio conductor.

ELECTRODO DE TRABAJO: es el electrodo en el que está ocurriendo la reacción de interés en un sistema electroquímico. La mayoría de los electrodos de trabajo son metales inertes, como oro, plata o platino, carbón vítreo o carbón pirolítico, electrodos de gota de mercurio y electrodos de película.

ELECTRODO DE REFERENCIA: electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido. Es utilizado para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica.

ELECTROQUÍMICA: área de la química que estudia la conversión entre energía eléctrica y energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad.

ESPECIE ELECTROACTIVA: es una especie que da o acepta electrones de un electrodo.

FOTOCATÁLISIS: es el cambio en la velocidad de reacción, bajo la acción de una radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un fotocatalizador que absorbe luz y está involucrado en la transformación química de los reactivos.

FOTOCATALIZADOR: es un catalizador que bajo la absorción de la luz produce transformaciones químicas en las especies involucradas de la reacción. El estado excitado del fotocatalizador repetidamente interactúa con los reactivos formando intermediarios de reacción y regenerándose el mismo después de cada interacción. Lo importante de este proceso es que no extrae el contaminante, sino que lo destruye.

FOTODEGRADACIÓN: es un proceso mediante el cual se degradan componentes orgánicos sobre una superficie. en una solución al absorber una luz visible o ultravioleta.

IÓN: partícula química cargada eléctricamente puede ser átomo, molécula o fragmento de una molécula.

ITO: óxido de indio-Estaño es un óxido conductor transparente, metálico usado en dispositivos optoelectrónicos, tales como displays de panel plano y dispositivos fotovoltaicos, incluyendo compuestos orgánicos e inorgánicos y celdas solares sensibilizadas por colorantes.

LEY FARADAY: establece que la corriente inducida en un circuito es directamente proporcional a la rapidez con que cambia el flujo magnético que lo atraviesa.

PEDOT: es un polímero conductor, transparente y estado polimerizado del EDOT, el cual tiene ventajas ópticas en su estado conductivo, alta estabilidad, una moderada banda gap como también bajo potencial redox. Una de sus grandes desventajas es la baja solubilidad en agua por lo cual se utilizan solventes orgánicos para su síntesis

POTENCIAL: es la tendencia que tienen los compuestos iónicos sólidos a interactuar con los iones del mismo elemento cuando se sumergen en una solución que los contiene.

POTENCIOSTATO: dispositivo de control y medida que mantiene constante el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en una celda electroquímica, permitiendo variar la corriente.

RESISTENCIA: un electrón quiere pasar y la reacción no lo deja, se comporta ideal, es decir no depende de velocidad, frecuencia y temperatura.

VOLTAJE: magnitud física que, en un circuito eléctrico, impulsa a los electrones a lo largo de un conductor. Es decir, conduce la energía eléctrica con mayor o menor potencia.

VOLTAMETRÍA CÍCLICA: método sencillo y directo para medir el potencial de una reacción cuando es oxidada y reducida, esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso.

VOLTAGRAMAS: representación gráfica de la corriente frente al potencial del electrodo de trabajo como resultado de la voltametría cíclica, en donde se muestra información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico, potencial del pico anódico, intensidad del pico catódico e intensidad del pico anódico de la especie oxidada o reducida.

RESUMEN

El estudio de la actividad fotocatalítica de las películas de EDOT (3,4-etilendioxitiofeno) depositadas por electropolimerización se realizó empleando una solución electrolítica compuesta de una microemulsión ácido/acuosa de perclorato de litio (LiClO_4), ácido clorhídrico (HCl) y Dodecilsulfato sódico (SDS), en un sistema constituido por una celda electroquímica con tres electrodos: un electrodo de referencia (Ag/AgCl), un electrodo auxiliar (Pt) y un electrodo de trabajo (ITO), acopladas a la tapa de fotoreactor de vidrio color ámbar para la síntesis del polímero.

Para las pruebas de degradación de azul de metileno se realizó un arreglo con LEDs de luz visible de alta potencia (1W), con una longitud de onda de (395-405 nm). Donde el sistema proporciona información sobre los procesos de la electropolimerización como la degradación de azul de metileno llevados a cabo mediante voltametría cíclica y Fotocatálisis Heterogénea.

En este documento se proporciona información acerca de cómo se lleva a cabo la electropolimerización en un potenciostato de marca Bioanalytical Systems CV-50W dispositivo de control y medición, que mantiene constante el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en una celda electroquímica, obteniendo de esta forma los voltágramas cíclicos en donde se muestra la relación entre el potencial y la corriente en la deposición de EDOT en vidrio conductor ITO.

PALABRAS CLAVES: EDOT, PEDOT, Fotocatalítica, Potenciostato, ITO, Voltametría Cíclica.

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es un proceso empleado para la degradación de contaminantes, la cual ha demostrado una alta eficiencia ya que pertenece al grupo de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación, siendo actualmente una de las aplicaciones de interés que ha despertado entre la comunidad científica internacional, ya que no presenta selectividad y se emplea para la obtención de nuevos tipos de materiales y también en el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes; pero presenta una desventaja en el método de muestreo para la cuantificación de dichas especies, generando posibles variaciones en los resultados finales. Por lo cual el interés del proyecto es aplicar un método integrado que proporcione mayor exactitud y que facilite la cuantificación de las especies reducidas y/o oxidadas generadas en el proceso, donde se integre la fotocatalisis y los procesos electroquímicos, con el fin de detectar el crecimiento electropolimérico, tiempos de reducción y disminución de concentraciones.

En este proyecto se acopló una celda electroquímica a un fotoreactor escala laboratorio para llevar a cabo la electrodeposición del PEDOT. Que es un polímero de extensas aplicaciones como lo son súper capacitores, celdas solares, almacenadores energéticos, soportes catalíticos entre otros. Así mismo se emplea en el campo del electroanálisis como revestimiento de electrodos por sus propiedades anti incrustantes, activando procesos redox electrocatalíticos.

Para evaluar estos procesos se debe tener en cuenta fundamentos básicos de la fotocatalisis heterogénea y los relacionados en el campo de electroquímica, así como las características del monómero y las soluciones electrolíticas que se emplearán tanto en la electrodeposición como las soluciones utilizadas en la degradación, la elaboración de las películas en ITO, las cuales son el sustrato en donde se llevan a cabo las reacciones de electrodeposición del PEDOT será presentada en el capítulo número uno de este proyecto.

En el segundo capítulo se realiza una descripción de la construcción del acople de la celda electroquímica al fotoreactor, donde se tomaron en cuenta características óptimas como la elaboración de películas de PEDOT por electrodeposición, la fabricación del arreglo de LED's, la selección del electrodo de trabajo, selección del electrodo de referencia y las dimensiones del fotoreactor incluyendo el diseño de la tapa como elemento básico para el acople de la celda al fotoreactor., el capítulo número tres muestra el desarrollo experimental del proyecto, en donde se encuentran los parámetros para la electropolimerización del EDOT y la fotodegradación de azul de metileno.

El capítulo número tres muestra los análisis morfológicos y estructurales, así como los seguimientos por medio de voltágramas cíclicos, los cuales permiten la determinación del comportamiento en la electrodeposición de la concentración,

voltajes y tiempos de deposición del polímero como las respectivas graficas de degradación donde se muestra el comportamiento de las películas obtenidas frente a la degradación de un contaminante modelo como lo es en este caso el azul de metileno.

Este proyecto es desarrollado en conjunto con el grupo de Materiales Fotoactivos de la Universidad de América en pro de la generación de avances investigativos. Así mismo para el enriquecimiento de la línea de investigación sobre el desarrollo de materiales fotoactivos, siendo una herramienta útil para los estudiantes y sus futuras investigaciones en base a los resultados obtenidos.

El proceso de esta investigación será realizado en una escala laboratorio y utilizando solo los materiales mencionados anteriormente, es decir, los solventes, solución electrolítica electrodos, el monómero, y el contaminante a degradar con el fin de darle mayor profundidad a la presente investigación.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la actividad fotocatalítica de películas con poli 3,4-etilendioxitiofeno depositadas por electro polimerización.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar los parámetros del método electroquímico que permitan la obtención de películas con diferentes propiedades de adherencia, estructura y morfología.
- Determinar la composición de solución electrolítica que mejor se acople para el proceso de obtención de las películas.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente las diferentes películas depositadas por electropolimerización.
- Estudiar el efecto fotocatalítico de las películas de poli 3,4-etilendioxitiofeno depositadas por electro polimerización degradando azul de metileno.

1. FUNDAMENTOS

1.1 ELECTROPOLIMERIZACIÓN

Es un proceso en donde se aplica un flujo de corriente anódica a través de una disolución que contiene un disolvente, un electrolito y un monómero, esto es debido a que los polímeros plásticos no pueden conducir electricidad. Los estudios de polímeros conjugados tales como, el pirrol, tiofeno, anilina, furano, etc. que gracias al dopaje (tipo n o p) aumentan sus características conductivas dando lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo. Las películas poliméricas electrogeneradas se caracterizan por las altas conductividades electrónicas (hasta 105 S.cm^{-1}). Esta es una conductividad electrónica intrínseca a las cadenas poliméricas.¹

La electropolimerización (polimerización electro iniciada) es un proceso rápido en el cual luego de unos pocos segundos después del inicio de la polarización anódica, o del flujo de corriente anódico, el electrodo se recubre con una película oscura. Los requerimientos tecnológicos no son restrictivos, con algunos monómeros es posible trabajar en soluciones acuosas con temperaturas y presiones ambientales. La condición más restrictiva es el requerimiento de una atmósfera inerte de oxígeno y humedad, ya que algunas rutas se realizan en medios libres de agua, con el fin de evitar oxidaciones y/o descomposiciones de reactivos y productos, como también la contaminación de materiales como sustratos, entre otros².

Desde un punto de vista científico, el flujo de una corriente anódica a través de un sistema electroquímico formado por: un monómero, un disolvente y un electrolito puede iniciar las siguientes reacciones:

1. Formación de una capa de óxidos sobre el metal (a partir del agua empleada como disolvente, o del agua residual existente en el disolvente orgánico).
2. Oxidación del monómero sobre el metal.
3. Oxidación del disolvente.
4. Oxidación del electrolito.

Si el proceso desarrolla una polimerización con recubrimiento del electrodo, la naturaleza química del electrodo cambia después de unos segundos de polimerización desde un electrodo metálico a un electrodo polimérico. Las reacciones (1) a (4) ocurrirán a diferentes potenciales sobre el nuevo electrodo,

¹ COSNIER, Serge. y KARYAK, Arkady. Electropolymerization Concepts, Materials and Applications 1 ed Weinheim. Germany: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010. p.1-12

² SCHOLZ, Fritz. Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications 2 ed. Germany Springer-Verlag Berlin Heidelberg .p. 273-330

donde aparece una nueva interface metal-polímero, además de la del polímero en crecimiento-disolución. Se producirán nuevas reacciones:

5. Oxidación del polímero, y
6. Degradación del polímero. Junto con el proceso global de polimerización.

1.2 ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROPOLIMERIZACION

La polimerización electroquímica de algunos polímeros es un proceso aparentemente simple, donde es necesario imponer un potencial positivo suficiente llamado E_{polym} para un régimen potenciostático, o para desplazarse a un nivel lo suficientemente alto en el límite anódico (generalmente excediendo el E_{polym} por 100-200mV), o pasar una corriente anódica por la solución que contiene el monómero donde la película del correspondiente polímero empieza a crecer progresivamente en la superficie del electrodo. Para la mayoría de monómeros que representan moléculas conjugadas, su electro oxidación resulta en cadenas lineares poliméricas con enlaces químicos entre el monómero de las unidades vecinas de manera que la cadena también corresponde a una estructura conjugada.³

El valor del potencial de deposición E_{polym} (o el límite anódico de la variación del potencial para el régimen de la voltametría cíclica (CV)) varía ampliamente para diferentes polímeros, mayormente paralelo al potencial oxidativo del correspondiente monómero.

Para cada monómero, el potencial E_{polym} y la velocidad de deposición depende de la concentración de monómero, donde a mayor concentración, mayor será la velocidad de crecimiento de la película, además de ser altamente influenciado por el solvente y el electrolito de soporte (haciendo referencia a su ausencia de transformación redox) ya que sus componentes son atrapados por la película, afectando sus propiedades. La velocidad de la deposición también depende de la temperatura, pH, o si la solución está siendo agitada o sin agitación.

Otro factor a tener en cuenta es que el polímero debe ser depositado en cualquier electrodo de superficie estable a su oxidación arriba del E_{polym} , como por ejemplo Pt, vidrios revestidos como lo son el ITO o SnO_2 , Au (para monómeros con un relativamente bajo potencial de oxidación) donde técnicamente mucho más fácil la obtención de películas uniformes bien adheridas cuando el electrodo tiene una pequeña área superficial (bajo los 0,1 cm^2), pero para la obtención de películas con propiedades semejantes en un electrodo con área superficial igualo mayor a 1cm^2 es necesario manejar con mucho cuidado las pérdidas del potencial óhmico, preferiblemente haciendo que el potencial caiga dentro de toda la solución de manera idéntica a toda la superficie del electrodo, esto se logra gracias a la

³ COSNIER, Serge. y KARYAK, Arkady. Electropolymerization Concepts, Materials and Applications 1 ed Weinheim. Germany: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010. p. 27-28.

configuración geométrica adecuada de los electrodos. Pero en general, a velocidades lentas se dan como resultado películas mucho más uniformes.⁴

Esto comparado con las diferentes rutas de polimerización muestra la simplicidad de su desarrollo evitando el uso de agentes extra como estabilizadores, emulsificantes, catalizadores o un soluto de moléculas poli electrolíticas.

La cantidad del polímero depositado puede ser regulado por el paso de una corriente anódica Q_{polym} , o por la diferencia entre las cargas anódicas y catódicas para el régimen de la voltametría cíclica, donde si la relación Potencial/Corriente es relativamente baja, se puede observar una proporcionalidad entre el número de unidades monoméricas depositadas N_{mon} las cuales son caracterizadas por la carga redox de la película Q_{redox} , y la carga de la polimerización Q_{polym} , exceptuando el periodo inicial del proceso, para condiciones potencioestática se muestra en la **Ecuación 1**.

$$N_{mon} = Q_{polym}/(2 + \alpha_{polym})F$$

Ecuación 1

Donde el numero 2 está relacionado con dos electrones retirados por cada unidad monomérica para formar σ -enlaces con dos unidades vecinas dentro de la cadena, para obtener el estado oxidado/dopado correspondientes al E_{polym} . La carga Q_{polym} , es más pequeña que la carga total gastada durante la deposición Q_{tot} , como se muestra en la **Ecuación 2**.

$$Q_{polym} = f_{polym}Q_{tot}$$

Ecuación 2

el factor relacionado con la eficiencia de la polimerización $f_{polym} < 1$ describe todas las pérdidas eléctricas relacionadas a las reacciones laterales como generación de oligómeros en la solución, la deposición de oligómeros y polímero fuera de la superficie del electrodo o la formación de enlaces intermoleculares entre cadenas poliméricas.

La cantidad de material depositado en el curso de la voltametría cíclica puede ser determinado para la mayoría de los sistemas conjugados por la forma de las curvas anódicas y catódicas en el intervalo de potencial debajo del rango de oxidación del monómero.⁵ Esta cantidad puede ser estimada usando técnicas *in situ* en el curso de la polimerización por voltametría cíclica como lo son:

- ECMQ “ electrochemical quartz cristal microbalance (siguiendo la masa de deposición)”

⁴ COSNIER 2010,p. 29-30

⁵ VOROTYNTSEV,Mikhail A., et al. Memory effects in functionalized conducting polymer films: titanocene derivatized polypyrrole in contact with THF solutions. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. 7/30.vol. 552.p. 307–317

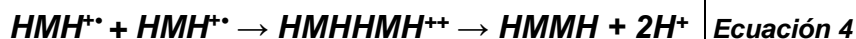
- UV-visible spectroscopy (espesor de la película y constantes ópticas)

En la voltametría cíclica la masa y el espesor de la película crecen proporcionalmente al número de ciclos, esto implica una constancia en el factor f_{polym} , a lo largo de la totalidad del proceso donde la única excepción es el periodo inicial del proceso (aproximadamente los primeros 10 segundos)⁶

El proceso de polimerización es iniciado por la oxidación del monómero en la superficie del electrodo. **Ecuación 3**



Donde los átomos de hidrógeno (H) en la posición de la futura formación de enlaces son explícitamente indicados. Algunas veces la futura reacción del radical catiónico con el monómero neutro es postulada, en algunos casos se muestran pasos subsecuentes que incluyen dimerización de radicales con la formación de un enlace σ entre dos sp^3 átomos de carbono, donde la futura pérdida de dos protones restaura la aromaticidad del dímero. **Ecuación 4**



Frecuentemente, es protón liberado es el que determina la velocidad del paso, ya que el potencial de oxidación disminuye con el incremento de la longitud de la cadena polimérica, el dímero es oxidado apenas se acerca a la superficie del electrodo. Esta futura conversión del catión radical del dímero sigue en discusión en base a que no se sabe si reacciona más con el radical catiónico del monómero o para un oligómero similar.⁷

La solubilidad de los oligómeros y sus derivados catiónicos disminuyen drásticamente con la longitud de la cadena, donde luego de la formación del depósito las reacciones entre los oligómeros cargados pueden llevar a la formación de enlaces químicos entre las cadenas vecinas, este proceso en la práctica resulta en la insolubilidad de la película, incluso en solventes con alto grado de solvatación para oligómeros.⁸

La morfología de las películas depositadas se basa en su espesor y las condiciones de reacción. Un crecimiento rápido lleva como resultado una forma de coliflor en la superficie externa. Una deposición lenta (especialmente los solventes orgánicos) puede generar películas con una superficie muy plana y con un espesor de un submicrómetro de distancia.

⁶ COSNIER 2010.p. 30-32

⁷ COSNIER 2010.p. 30-32

⁸ COSNIER 2010.p. 32-33

1.3 ACTIVIDAD REDOX DE PELÍCULAS POLIMERIZADAS

En el caso de la voltametría cíclica para numerosas moléculas conjugadas, el primer barrido en la dirección positiva lleva (para un electrodo en contacto con la solución del monómero) a una onda oxidada del monómero. La repetición de este ciclo varias veces no cambia significativamente la onda del monómero, mientras que la intensidad de las respuestas anódicas y catódicas crece progresivamente dentro de un rango de potencial, esta corriente adicional está relacionada con la variación de (redox/carga electrónica) de la película como función del potencial del electrodo, es decir, la oxidación de la matriz del polímero y su reducción en el barrido catódico.

Para la mayoría de sistemas conjugados el intervalo de esta respuesta redox del polímero inicia con un potencial más negativo que para la oxidación del monómero, pero este intervalo es extendido a un amplio rango de potencial incluyendo la oxidación del monómero (de manera que la última respuesta se superpone con la respuesta del polímero).⁹ En muchos casos el incremento de corriente comparada con el ciclo anterior permanece casi igual durante numerosos ciclos, lo cual con el intervalo de potencial por debajo del rango de oxidación del monómero, solo las intensidades de estas corrientes crecen progresivamente (siendo más o menos proporcional al número de ciclos) mientras que la forma de la respuesta de la voltametría cíclica se mantiene sin cambios¹⁰, esto implica la adición de una capa de polímero de propiedades idénticas en cada ciclo sin cambiar las propiedades redox de las capas adicionadas anteriormente, en la mayoría de los casos este comportamiento se rompe cuando se realiza un número elevado de ciclos, lo cual es para una película de elevado espesor, donde un escenario frecuente es el cambio de la onda de oxidación del polímero hacia potenciales más elevados lo cual puede ser generado por varias razones como el cambio de propiedades del polímero tras el curso de los ciclos, o más frecuentemente por la caída de potencial óhmico a través de la película. Puesto a que la carga para la oxidación del polímero tiene que ser suplida por el electrodo a todos los elementos redox de la película y la caída del potencial óhmico se incrementa al cuadrado del número de ciclos, gracias a ambos la corriente redox y la resistencia que genera la película (relacionada con su espesor) son proporcionales al número de ciclos¹¹.

Luego de terminar la deposición, se puede medir las respuestas de la voltametría cíclica en el electrodo que tiene la película recubierta (electrodo de trabajo) en contacto con la misma solución monomérica, pero con un menor límite anódico en el escaneo, para evitar oxidación adicional del monómero. Otro procedimiento útil es transferir la película recubierta (luego de ser lavada para retirar fracciones del

⁹ KAZARINOV, V. E., et al. Phenomenological description of dark redox reactions at electrodes covered with conducting polymer films. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY. 1989.vol. 271, no. 1, p. 193-21

¹⁰ COSNIER 2010.p. 36-40

¹¹ PAUNOVIC, Milan. y SCHLESINGER, Mordechai. Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2 ed .New Jersey: Wiley-Interscience, 2006. p 273-280

monómero) a una solución libre de monómero, preferiblemente con el mismo electrolito de soporte, donde para una película polimerizada con una respuesta redox estable, estas dos curvas generadas por voltametría cíclica deberían estar cerca a las curvas de respuesta del último ciclo de deposición, mientras que una marcada diferencia de las gráficas demostraría una inestabilidad de la respuesta redox.¹²

Dicha respuesta redox de la matriz polimérica es llamada frecuentemente (dopaje-p) ya que los portadores de carga están cargados positivamente. Esta corriente significativa (proporcional a la cantidad de material depositado) es observada en un cierto rango de potencial. Una característica de la respuesta redox de la matriz polimérica es la marcada diferencia para los barridos catódicos y anódicos (redox histéresis). El valor más bajo de este intervalo de electro actividad es llamado *oxidation onset*. Debajo del intervalo de electro actividad del dopaje-p, la intensidad de las respuestas de la voltametría cíclica se disminuye (comparada con el nivel de respuesta en el electrodo), una película en este intervalo es llamada *electro inactiva*. Para polímeros *oxidation onset* relativamente alta, el potencial de barrido para este rango inactivo en dirección negativa permite alcanzar otro estado electro activo (dopaje-n del polímero) donde la matriz polimérica se carga negativamente.¹³

Si el límite anódico del barrido potencial dentro del intervalo p-dopaje no es muy alto (cientos de mil voltios menos que para la deposición de la película), la respuesta redox de la película en el curso del experimento multicíclico es generalmente muy estable, la única excepción es la respuesta durante el primer barrido anódico, si el electrodo con la película se mantuvo a un potencial dentro de un intervalo inactivo, el efecto empieza a ser fortalecido por un periodo de espera o un mayor potencial negativo de espera. Entonces, la oxidación del polímero inicia a un potencial marcadamente más elevado, después la corriente muestra un pico elevado fuertemente invertido hacia la dirección positiva con respecto al máximo (mucho menor) en la respuesta estabilizada, el origen de este fenómeno es llamado (el primer ciclo o efecto de memoria). Incluso para polímeros con el rango de dopaje-n bien representado, la respuesta redox es mucho menos estable en este intervalo de potencial y su observación impone mayores requerimientos en la pureza del solvente y del electrolito.

Por otro lado la manifestación de la actividad redox en los rangos de dopaje-(p,n) (habilidad de la matriz polimérica de ser cargada positiva o negativamente) es inmediatamente relacionada con la conductividad, en particular, el polímero en su estado neutro con el rango de inactividad representa un semiconductor o incluso un aislante con una baja conductividad, por el contrario, se muestra un incremento en el *onset* de la oxidación y reducción del polímero. Este comportamiento en el rango

¹² INZELT, G. Simultaneous chronoamperometric and quartz crystal microbalance studies of redox transformations of polyaniline films. En: ELECTROCHIMICA ACTA. 7/28.vol. 45, no. 22-23, p. 3865-3876 p 251 – 257

¹³ COSNIER, Serge. y KARYAK, Arkady. Electropolymerization Concepts, Materials and Applications 1 ed Weinheim. Germany: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010. p.125

de dopaje-p es la condición clave para la deposición de la película del monómero por electro oxidación ya que la carga electrónica tiene que ser transportada a través de película entre el electrodo y la interface película/solución.

La compensación de las cargas eléctricas por las iónicas debe ser lograda no solo para la película sino para todos sus elementos. Que significa la necesidad del correspondiente ion no solo de cruzar la interface solución /película, sino que también propagarse en el medio, parcialmente a través de los poros de la película y parcialmente por difusión dentro de la morfología de los elementos, en este contexto la película representa una mezcla conductora (electrón-ion) donde las propiedades de transporte son esencialmente diferentes comparadas por ejemplo con las soluciones electrolíticas.

1.4 REACTIVOS

1.4.1 EDOT (3,4-Etilendioxitiofeno).

1.4.1.1 Propiedades. Puro y recién destilado el EDOT es practicante un líquido incoloro con un aroma poco placentero, que tiene un cambio de color a un amarillo pálido luego de un amplio almacenamiento, especialmente a la luz del día sin cambiar significativamente su pureza, el método de purificación preferido es la destilación al vacío, adicionalmente el punto de fusión de 10.5°C permite una re cristalización a bajas temperaturas en solventes como metanol o mezclas de etanol. Una propiedad importante es la capacidad del EDOT de ser protonado en la posición- α del tiofeno por ácidos fuertes; por razones electrónicas la facilidad de la dimerización y trimerización de la catálisis ácida del EDOT están muy relacionadas con los prerequisites para iniciar un estado oxidable y pasar a un estado de conductividad estable haciendo referencia a la estabilidad electrónica y ambiental, lo que significa estabilidad frente al aire, incluyendo oxígeno y humedad como también al agua y a algunos solventes como alcoholes alifáticos.¹⁴

1.4.1.2 Aplicaciones. Entre sus aplicaciones más relevantes se encuentra su uso para capacitores electrolíticos sólidos, diodos orgánicos de emisión de luz, lámparas electro luminiscentes, sustitución de ITO, PEDOT: PPS en celdas solares orgánicas y transistores orgánicos de campo-efecto¹⁵

Anexo A: Hoja seguridad PEDOT

¹⁴ ELSCHNER, Andreas. KIRCHMEYER, Stephan. y LOVENICH, Wilfred. PEDOT Principles and applications of intrinsically conductive 1 ed. United States of America: CRC Press, 2010. p. 47-63

¹⁵ ELSCHNER 2010.p. 167-243

1.4.2 Ácido clorhídrico (HCl).

1.4.2.1 Propiedades. Muy corrosivo y ácido. Se emplea comúnmente como reactivo químico y se trata de un ácido fuerte que se disocia completamente en disolución acuosa. Los ácidos monopróticos tienen una constante de disociación ácida, K_a , que indica el nivel de disociación en agua. Para ácidos fuertes como el HCl, el valor de K_a es alto. El ácido clorhídrico es el ácido monoprótico con menor tendencia a provocar reacciones redox que puedan interferir con otras reacciones.

1.4.2.2 Aplicaciones. Decapado de metales en industria metalúrgica, neutralizante, reductor e intermediario en síntesis orgánicas e inorgánicas en industria química, solvente de diferentes químicos y materias primas, reactivo para la elaboración de colorantes y tintas, agente blanqueador de grasas y aceites, reactivo para la elaboración de fertilizantes, acidificante y activador de pozos petroleros.

Anexo B: Hoja seguridad HCl.

1.4.3 Perclorato de litio

1.4.3.1 Propiedades. Es una sal blanca sin olor la cual tiene una alta solubilidad en agua (59.8 g/100 mL (25 °C)) la cual es producida por la reacción del perclorato de sodio con cloruro de litio, también puede ser obtenida por electrolisis del clorato de litio a 200 mA/cm² a temperaturas mayores a 20°C.¹⁶

1.4.3.2 Aplicaciones. En la química inorgánica es usado como fuente de oxígeno en algunos generadores de oxígeno, en la química orgánica es altamente soluble en solventes orgánicos, estas soluciones se emplean en las reacciones Diels-Alder, donde la base de Lewis ácida Li^+ se liga a los sitios básicos del dienofilo acelerando así la reacción. Usado como compuesto para la fabricación de explosivos y juegos pirotécnicos y motores de cohetes gracias a su alta reactividad.

Anexo C: Hoja seguridad Perclorato de litio.

¹⁶ XU, Kang. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries Electrochemistry Branch, U.S. Army Research Laboratory, Adelphi, Maryland November 3, 2003. p. 4303–4418

1.4.4 Dodecilsulfato sódico.

1.4.4.1 Propiedades. Es un detergente anicónico usado típicamente para solubilizar y desnaturalizar proteínas para electroforesis, usado también en la extracción de fenol a gran escala del ARN para promover la disociación de proteínas a partir de ácidos nucleicos cuando se extraen del material biológico, ayuda a la velocidad de crecimiento de polímeros en la electro polimerización y también reduce la concentración del monómero permitiendo así la electropolimerización, donde en su ausencia los productos solubles generados en la superficie de los electrodos no permiten que el monómero llegue al electrodo y produzca más radicales-catiónicos.

1.4.4.2 Aplicaciones. Usado en la industria de detergentes como tensoactivo para remover grasas y. como también es utilizado en las celdas de lisis, extracción de ADN, preparación de proteínas al interrumpir los enlaces no covalentes en las proteínas desnaturalizándolos

1.5 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En este trabajo la celda electrolítica es usada para realizar las electrodeposiciones de EDOT (3,4-etilendioxitiofeno).

1.5.1 Electrodo de trabajo. En electroquímica el electrodo de trabajo es un conductor electrónico con un conductor iónico que puede ser un semiconductor, metal o una mezcla electrónica y conductor iónico donde el conductor iónico, el cual generalmente es la solución electrolítica. En la superficie de los electrodos, los iones electroactivos disueltos cambian sus cargas intercambiando uno o varios electrones con el conductor, donde en esta reacción electroquímica ambos iones (los reducidos y los oxidados) permanecen en la solución mientras que el conductor es químicamente inerte y funciona como sumidero de electrones. En los electrodos usados para voltametría, generalmente se hace uso de sólidos o líquidos metálicos, de carbón y con menos frecuencia óxidos metálicos o polímeros, donde en estos el conductor metálico primario debe ser recubierto con una fina capa de un segundo conductor. El metal seleccionado no debe reaccionar con el solvente y el electrolito de soporte, lo cual es una característica de los metales nobles, fibras de carbón y el grafito.^{17 18}

El rango de potencial donde el electrodo es polarizado se conoce como ventana de trabajo del electrodo debido a que, en este rango, es en donde se realizan las medidas donde el electrodo es polarizado si las cargas de potencial no generan un flujo de corriente diferente al de la carga de la doble capa. lo cual significa que no

¹⁷ SCHOLZ, Fritz. Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications 2 ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p.273-286

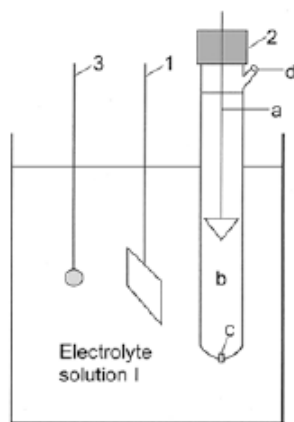
¹⁸ 20.ZOSKI, Cynthia. Handbook of Electrochemistry 1 ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2007.p.111-116

ocurre un proceso farádico, y gracias a esto la polimerización tiene razones cinéticas, ya que la reacción electroquímica en la superficie del electrodo causa gradientes de concentración perpendiculares a la superficie del electrodo, donde la corriente es proporcional a estos gradientes de concentración; esta relación es dependiente de la geometría del electrodo y las condiciones hidrodinámicas (si la solución es agitada o no) además de la técnica de voltametría empleada, en la cual la corriente toma un valor máximo o límite que depende de la cantidad de concentración del reactante llamada concentración de polimerización del electrodo de trabajo, donde los productos de la reacción en el electrodo de trabajo en muchos casos son insolubles o absorbidos parcialmente en la superficie del electrodo.¹⁹²⁰

1.5.2 Electrodo de referencia. En la mayoría de pruebas electroquímicas es necesario mantener un electrodo dentro de la celda a un valor de potencial constante, llamado electrodo de referencia el cual permite controlar el potencial del electrodo de trabajo²¹ **Figura 1** y debe cumplir con los siguientes requisitos:

- a) Deben ser química y electroquímicamente reversibles, su potencial es gobernado por la ley de nernst y no cambia con el tiempo
- b) El potencial debe permanecer casi constante cuando una pequeña corriente pasa a través del electrodo y regresar a su valor original después del flujo de corriente (electrodo no polarizable)
- c) El coeficiente térmico del potencial debe ser pequeño

Figura 1 Configuración de una celda electroquímica extraído de (FRITZ scholz *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* pág. 292)



¹⁹ ELSCHNER, Andreas. KIRCHMEYER, Stephan. y LOVENICH, Wilfred. PEDOT Principles and applications of intrinsically conductive 1 ed. United States of America: CRC Press, 2010. p.329-339

²⁰ ZOSKI, Cynthia. Handbook of Electrochemistry 1 ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2007.p.72-107

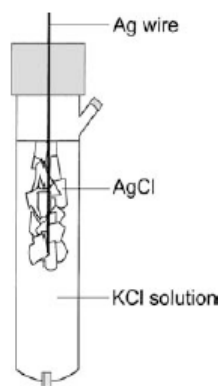
²¹ SCHOLZ, Fritz. Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications 2 ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 291-299

Donde:

- 1- Electrodo de trabajo
- 2- Electrodo de referencia que consta de:
 - a) Sistema de referencia
 - b) Solución electrolítica II
 - c) Diafragma
 - d) Compartimiento de relleno
- 3- Electrodo auxiliar

Representa un sistema de tres electrodos con un puente de sal entre el sistema de referencia y la solución. Uno de los electrodos más utilizados es el de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl). **Figura 2**

Figura 2 Electrodo de referencia, plata cloruro de plata extraído de (FRITZ scholz *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* pág. 298).



Donde su reacción neta está dada por la **Ecuación 5**.



1.5.3 Contra electrodo. Es un conductor que completa el circuito de la celda. El contraelectrodo en celdas de laboratorio es generalmente un metal inerte como el platino, que proporciona una superficie para una reacción redox que equilibra lo que ocurre en la superficie del electrodo de trabajo, y no necesita cuidado especial. El área superficial del electrodo auxiliar debe ser igual o más grande que la del electrodo de trabajo, para soportar la corriente generada en este último.²²

En algunos experimentos electroanalíticos como la voltametría cíclica, no es necesario aislar el electrodo auxiliar del electrodo de trabajo, debido a que el tiempo

²² SCHOLZ, Fritz. *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* 2 ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 333

del experimento es demasiado corto para que los productos de la reacción redox que ocurren en el electrodo auxiliar puedan difundirse al electrodo de trabajo y provoquen una interferencia significativa en la reacción de óxido-reducción que ocurre en este lugar.

1.5.4 Electrolito de soporte. Una celda electroquímica consiste en dos conductores electrónicos (electrodos) conectados por un circuito externo (conductor metálico) y separados por un conductor iónico llamado electrolito, donde los electrodos pueden ser conductores metálicos puros, mezclas electrónicas y conductores iónicos, el separador debe ser un aislante eléctrico para prevenir un corto circuito entre los electrodos.²³²⁴

Las bases de los conductores iónicos es la movilidad de iones, en electrolitos líquidos es la consecuencia de un movimiento tridimensional al azar de iones. La característica de este camino al azar es que la distancia media (x) recorrida por el ion es cero, pero la distancia al cuadrado (x^2) es proporcional al tiempo. Gracias a este movimiento la concentración de iones es uniforme a través del volumen del electrolito en ausencia de un campo eléctrico. Bajo la influencia de cierta fuerza como por ejemplo un campo eléctrico, los iones adquieren un comportamiento no al azar de velocidad en la dirección de esta fuerza, la velocidad desarrollada es llamada (movilidad absoluta del ion). La movilidad convencional o electroquímica es la velocidad de los iones en una unidad de campo eléctrico. La relación entre la movilidad absoluta y convencional está dada por la **Ecuación 6**.²⁵²⁶

$$U_{conv} = U_{abs} Z_i e_0 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde $Z_i e_0$ es la carga del ion, el electrolito contiene al menos dos iones de cargas opuestas, en los líquidos todos los iones se encuentran libres. Lo cual contribuye a la conductividad evitando que ocurra un par iónico.

1.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Este método es uno de los más complejos entre las técnicas electroquímicas, ya que ofrece información experimental tanto cinética como termodinámica de muchos sistemas químicos, donde la forma característica reversible de la corriente voltamétrica es gobernada por un transporte de masa y un proceso de difusión en la solución, donde la configuración experimental más común para la obtención de voltágramas consiste en una celda electroquímica que tiene tres electrodos conectados a un potencióstato, el cual permite un diferencial de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia que puede ser controlado con una interferencia mínima, donde en esta configuración la corriente fluye por el electrodo

²³ FRITZ, Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications. Germany: 2ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 309-330

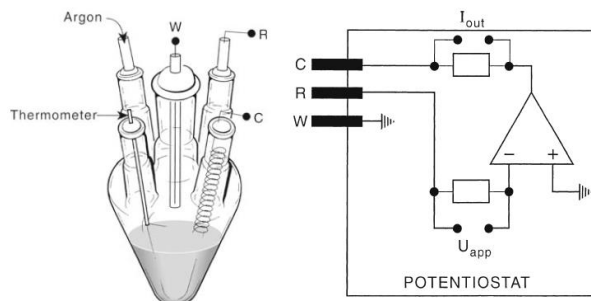
²⁴ ZOSKI, Cynthia. Handbook of Electrochemistry 1 ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2007. p 58-60

²⁵ ZOSKI 2007 p 63-71

²⁶ KISSINGER, Peter. y HEINEMAN, William. Cyclic voltammetry. J. Chem. Educ, 1983. p. 700

de referencia la cual puede ser minimizada evadiendo la polarización al mantener aplicado una distribución de potencia entre el electrodo de trabajo y referencia de manera estable. **Figura 3**²⁷

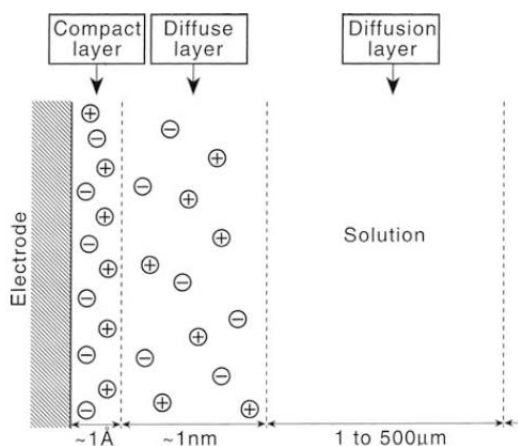
Figura 3 (a) Configuración celda electroquímica para voltametría cíclica. (b) Diagrama sistemático de un circuito simplificado de un sistema potenciostático de tres electrodos extraída de (FRITZ scholz *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* pág. 64).



Para algunos sistemas químicos se requieren ambientes secos y libres de oxígeno en solventes orgánicos como acetonitrilo o diclorometano, en el cual probablemente es necesario trabajar bajo unos requerimientos más estrictos a nivel de laboratorio, donde la celda debe ser secada con una pistola de aire o de calor inicialmente, el siguiente paso es la adición del electrolito de soporte donde esta fase líquida típicamente involucra el solvente que contiene el material a ser estudiado y una sal electrolítica de soporte para alcanzar la conductividad requerida y minimizar la caída de potencial, donde con suficiente electrolito de soporte, la doble capa eléctrica en el electrodo de trabajo ocupa una distancia hasta de 1 nm de la superficie del electrodo, la cual se extiende dependiendo de la concentración del electrolito.

Figura 4.

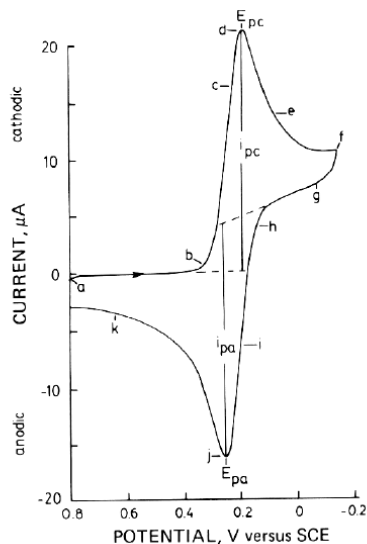
Figura 4 Representación de la composición de la solución en cercanía a la superficie del electrodo extraída de (FRITZ scholz. *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* pág. 66).



²⁷ SCHOLZ, Fritz. *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* 2 ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p.63-64

Las altas velocidades de escaneo implican que la capa difusa sea de igual tamaño que la capa de difusión, donde se ha estimado que este límite ocurre en velocidades de $1-2 \times 10^6 \text{ Vs}^{-1}$ por el contrario, a velocidades bajas, la convección natural es conocida por afectar la forma de los voltagramas cíclicos. El análisis para la determinación de los parámetros y extracción de características que se pueden obtener de un voltágrama se muestra en la **Figura 5**.²⁸

Figura 5 parámetros claves de un voltágrama extraído de (Kissinger, Heineman. Cyclic voltammetry pág. 1).



Se debe elegir como 0 la línea de corriente para el escaneo positivo con el fin de determinar del pico anódico de corriente. Para el barrido inverso la línea se dobla hacia atrás para servir como base en la determinación del pico catódico de corriente. Este procedimiento puede ser complicado y aproximativo para el análisis basado en los picos de corriente y la corriente en el cambio de potencial,²⁹ si la corriente en el blanco antes de que los picos anódicos inicien no se pueden despreciar, esta corriente debe ser extrapolada dentro del rango donde se produce este pico o ser resaltada en el voltágrama de muestra si es posible, además cuando la solución de muestra no contiene solamente la forma reducida sino también la forma oxidada, el pico de corriente debe ser evaluado con mucho más cuidado. Los picos de corriente $i_{p,a}$ y $i_{p,c}$ y los picos de potencial $E_{p,a}$ y $E_{p,c}$ para el proceso anódico y catódico respectivamente, son entonces determinados y el potencial medio E_{mid} , es calculado por medio de la **Ecuación 7**.

$$\frac{1}{2} (E_{p,c} + E_{pa})$$

Ecuación 7

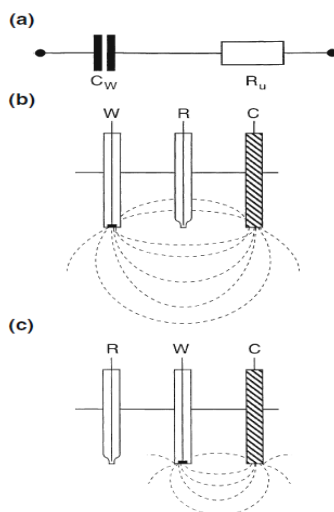
²⁸ SCHOLZ, Fritz. Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications 2 ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 66-70

²⁹ KISSINGER, Peter. y HEINEMAN, William. Cyclic voltammetry. J. Chem. Educ, 1983. p. 702

Para una respuesta totalmente reversible E_{mid} generalmente coincide con el potencial medio de la onda obtenido en base al pico del potencial medio, el punto de potencial medio E_{mid} está relacionado con la propiedad termodinámica definida como potencial formal.³⁰

La voltimetría cíclica puede ser afectada en sistema instrumentado por tres electrodos por la presencia de una resistencia descompensada en la fase de la solución, entre el electrodo de trabajo y referencia, ya que una celda electroquímica puede ser definida como un circuito equivalente cuyos componentes son usados para determinar el comportamiento de la celda, donde la separación entre los electrodos y la geometría de la celda tienen un impacto en la caída de potencial, como se muestra en la **Figura 6**, donde (b) genera una caída de potencial mucho mayor que la configuración (c)³¹

Figura 6 (a) Representación de un circuito equivalente en una celda electroquímica. (b,c) Configuración de celda electroquímica donde las líneas punteadas indican el flujo de corriente acompañadas de gradientes de potencia (FRITZ scholz. *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* pág. 73).



Donde el potencial cíclico de un electrodo, el cual al estar inmerso en la solución y cuantificando la corriente resultante, puede ser considerada como una señal de excitación y esta medición de la corriente da como resultado la obtención de los voltágramas, que son una representación de corriente versus potencial, el cual requiere un generador de onda para la producción de la señal de excitación, un potencióstato el cual aplica esta señal a la celda electroquímica y un convertidor de corriente a voltaje para medir la corriente resultante, donde finalmente estas señales son enviadas a un grabador XY para generar la gráfica del voltágrama.

³⁰ COSNIER, Serge. y KARYAK, Arkady. *Electropolymerization Concepts, Materials and Applications* 1 ed Weinheim. Germany: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010.p. 351-355

³¹ SCHOLZ, Fritz. *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications* 2ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 72-74

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y MONTAJE

En este capítulo se presenta la configuración del reactor donde se va a llevar a cabo la electropolimerización, así como la configuración de la celda para la foto degradación de azul de metileno, al igual que los métodos y condiciones de operación.

2.1.1 Reactor. Consta de un tubo ámbar o transparente de boro silicato con capacidad para 50 mL en el cual se acoplará tanto la celda electroquímica como el fotoreactor ya que se necesita un material que no absorba radiación entre 300 y 400nm *Imagen 1*, gracias a sus propiedades termo resistentes y a sus propiedades ópticas lo hacen un material adecuado para desarrollo de los experimentos.

Imagen 1 Reactor con capacidad de 50 mL En Vidrio Ámbar.



2.1.2 Tapa. Fabricada en plástico (nylon), *Imagen 2* con tres orificios en los cuales se ajustan los electrodos utilizados para la electropolimerización y dos orificios adicionales destinados para el flujo de gases dentro y fuera de la celda, la cual fue diseñada según los estándares presentados en Bioanalytical Systems Inc para una celda de voltametría cíclica.

Imagen 2 Tapa para reactor en nylon con configuración para electrodos y degradación.



2.1.3 Iluminación. Ya que las fuentes empleadas para los fotoreactores es un LED de espectro visible se usarán LED's de 1W y longitud de 395-405 nM **Imagen 3** los cuales serán alimentados por una batería de 9V y sellados por plástico termo ajustable para evitar el daño que pueda presentar por los reactivos donde estará sumergido.

Imagen 3 LED de alta potencia de 1W y longitud de 395-405 nm.



2.1.4 Porta electrodo. Varilla de acero inoxidable 304 con diámetro de 6.35 mm y 9.9 cm de largo *Imagen 4*, la cual se encarga de sostener el sustrato o electrodo de trabajo mediante un tornillo en uno de sus extremos.

Imagen 4 Porta electrodo en acero inoxidable para las láminas de vidrio ITO.



2.1.5 Electrodo de trabajo. Es la superficie en la cual se pretende depositar el polímero por medio de la electropolimerización, estos electrodos pueden variar en una gran gama de materiales como: plata, paladio, oro, cobre, grafito, SnO₂ e ITO³² (óxido de indio dopado con estaño)

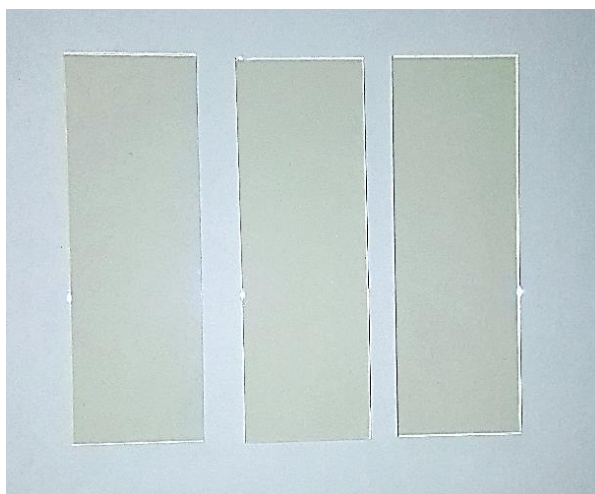
2.1.5.1.1 Grafeno. Son compuestos binarios de óxidos metálicos sin recibimiento intencional que han sido desarrollados para su uso como óxidos transparentes conductores de tipo n con una concentración de portadores de carga en el orden de 10²⁰cm⁻³ los cuales contienen óxidos metálicos y vacancias de oxígeno que sirven como donadores de electrones.

2.1.5.1.2 Óxido de Zinc Dopado con (Aluminio,Galio,Estaño) AZO, GZO o IZO. Semiconductores dopados con materiales binarios de tipo n con una transparencia del 90% y baja resistividad de 10⁻⁴ Ω*cm, donde son mayormente usados como almacenadores energéticos o ventanas protectoras de calor los cuales absorben la parte visible del espectro, pero reflejan la infrarroja.

³² ZOSKI, Cynthia. Handbook of Electrochemistry 1 ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2007. p. 147-149

2.1.5.1.3 Óxido de Indio Dopado con Estaño (ITO). Material semiconductor tipo n altamente dopado con un alto band gap de alrededor 4eV, gracias a esto es mayormente transparente en el espectro visible, opaco en el ultravioleta, también opaco en el rango cercano al infrarrojo donde alcanza su máximo coeficiente de extinción (k) similar al coeficiente de los metales, el cual será el material elegido para la deposición del polímero, ya que posee elevada transmisión óptica en el rango del espectro visible como elevada conductividad, conductividad térmica elevada e inercia química con un espesor de 1.1 μm y una resistencia de 8-a 12 Ω/\square . **Imagen 5.**³³

Imagen 5 Óxido de indio dopado con estaño 1.1 μm de espesor y una resistencia de 8-a 12 Ω/\square .



En la **Tabla 1** se muestran las propiedades de diferentes tipos de óxidos conductores gracias a esto y a revisiones bibliográficas se determinó que el ITO sería la mejor opción para realizar la electrodeposición.³⁴

Tabla 1 Propiedades de diferentes óxidos conductores según su espesor, conductividad y trabajo de extracción.

Oxido Transparente Conductor	Espesor (nm)	Conductividad(S/cm)	Work function (eV)
$\text{Ga}_{0,12}\text{In}_{1,88} \text{O}_3$	1020	700	5.2
$\text{Ga}_{0,08}\text{In}_{1,28} \text{Sn}_{0,64} \text{O}_3$	170	3280	5.4
$\text{Zn}_{0,5} \text{In}_{1,5} \text{O}_3$	250	1030	5.2
$\text{Zn}_{0,45}\text{In}_{0,88} \text{Sn}_{0,66} \text{O}_3$	360	2290	6.1
ITO	180	3500	4.7

Andreas Stadler. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. En: MATERIALS 2012, 5, 661-683; DOI:10.3390/ma5040661. 19 April

³³ ZOSKI, Cynthia. Handbook of Electrochemistry 1 ed. Amsterdam: Elsevier B.V, 2007. p147-149

³⁴ STADLER, Andreas. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. Materials 2012.p 661-683

Las láminas de vidrio ITO fueron divididas para realizar diferentes tipos de réplicas para cada experimento, luego de pasar por la fase de corte fueron lavadas por medio del procedimiento que se muestra en el **ANEXO D**.

2.1.6 Electrodo de referencia. Basados en “SHI, Yumeng, et al. Work function engineering of electrodes via electropolymerization of ethylenedioxythiophenes and its derivatives. En: ORGANIC ELECTRONICS. 10.vol. 9, no. 5, p. 859-863” y en que su función en las pruebas electroquímicas es el mantener dentro de la celda a un valor de potencial constante para así controlar el potencial del electrodo de trabajo se maneja un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), **Imagen 6**.

Imagen 6 Electrodo de referencia E-DAQ plata /cloruro de plata Ag/AgCl.



2.1.7 Contraelectrodo. Se manejará un electrodo de platino **Imagen 7**, ya que se requiere de un material inerte donde se proporcione una superficie para las reacciones redox.

Imagen 7 Electrodo de referencia E-DAQ de platino Pt.



2.1.8 Monómero. El monómero (EDOT) con 98% de pureza *Imagen 8* directamente obtenido en la empresa (AK Scientific, Inc. Ubicada en Union City, Estados Unidos), por lo cual no fue necesario realizar un pre tratamiento , y elegido gracias a su elevado estudio determinándolo como uno de los mejores polímero conductores de tercera generación y aplicaciones para las cuales se pueden implementar las deposiciones.

Imagen 8 EDOT 98% AK Scientific, Inc.



2.1.9 Electrolito de soporte. Según la bibliografía revisada se realizó la siguiente tabla de selección para la sal electrolítica.

Tabla 2 Tabla de selección para la sal electrolítica.

MONOMERO	ELECTROLITO	ACEPTADO	RECHAZADO	RAZON
EDOT	TBAClO ₄		X	Dificultad Para transporte Por sus grandes cationes se dificulta en la acomodación de la película llevando a su incompleta reducción.
EDOT	TBAPF ₆		X	Dificultad Adquisición Películas Más Porosas Gracias Al PF ₆ ⁻ y fibrilares
EDOT	LiClO ₄	X		Mayores eficiencias luego de polimerización gracias a cationes más pequeños lo cual conduce a mayor cristalinidad aumentando así la conductividad de las películas, costo
EDOT	TBACF ₃ SO ₃		X	descartado por su dificultad de adquisición
EDOT	[bmim][BF ₄]		X	descartado por su dificultad de adquisición

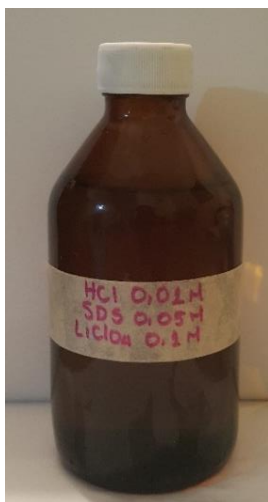
La sal electrolítica elegida para este experimento fue el perclorato de litio (LiClO_4) obtenido en la empresa GTI laboratorios supplies con una pureza del 99.995%, por su alta solubilidad en medios acuosos y la capacidad de aumentar la conductividad del polímero a electro depositar gracias a los cationes (Li^+) que mejoran la cristalinidad del polímero lo cual traduce mayor conductividad. **Imagen 9.**

Imagen 9 Perclorato de litio 99.99%, GTI laboratorios supplies.



2.1.10 Solvente. Como se muestra en “SHI,Yumeng, et al. Work function engineering of electrodes via electropolymerization of ethylenedioxythiophenes and its derivatives. En: ORGANIC ELECTRONICS. 10.vol. 9, no. 5, p. 859-863” la sal electrolítica (LiClO_4) el solvente será una microemulsión que contiene como solvente ácido acuosa de HCL 37% y como estabilizante Dodecilsulfato sódico (SDS) 98% **Imagen 10.**

Imagen 10 Solución electrolítica de HCl 0.01 M, SDS 0.05M, LiClO_4 M



2.1.11 Solución electrolítica. Esta solución se desarrolló en un volumen de 50 mL el cual hace referencia al volumen del reactor donde se llevará a cabo la reacción de electrodeposición, mediante la mezcla de EDOT a concentraciones de (10 mM, 15 mM y 20 mM) como el monómero a depositar; Perclorato de litio con una concentración de 0.1 M como sal electrolítica y como solvente ácido clorhídrico a concentración de 0.01 M con y Dodecilsulfato sódico 0.05 M respectivamente. Los cálculos para la determinación de los volúmenes finales de esta microemulsión se realizaron a partir de las siguientes relaciones para el EDOT **Ecuación 8** y HCL **Ecuación 9**.

Para el caso del monómero EDOT se utilizó esta relación para determinar el volumen necesario de monómero a adicionar en el reactor el cual tiene volumen de 50 mL.

$$V_0 = [EDOT] \left(\frac{\text{mol EDOT}}{L} \right) * V_f(L) * Pmm \left(\frac{g EDOT}{1 \text{ mol}} \right) * V_{disolucion} \left(\frac{1 \text{ g sol}}{0,98 \text{ g EDOT}} \right) * v \left(\frac{1 \text{ ml sol}}{1,331 \text{ g sol}} \right) \quad \text{Ecuación 8}$$

De manera similar se realizó este mismo procedimiento para el HCl.

$$V_0 = [HCl] \left(\frac{\text{mol HCl}}{L} \right) * V_f(L) * Pmm \left(\frac{g HCl}{1 \text{ mol}} \right) * V_{disolucion} \left(\frac{1 \text{ g sol}}{0,37 \text{ g HCl}} \right) * v \left(\frac{1 \text{ ml sol}}{1,2 \text{ g sol}} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde $[EDOT]$ y $[HCl]$ son las concentraciones molares finales de los reactivos en la solución electrolítica en $\frac{\text{mol}}{L}$, V_f es el volumen del reactor donde se va a dar la electro deposición en litros L , Pmm el peso molecular de cada sustancia en $\frac{g}{\text{mol}}$, $V_{disolucion}$ es la masa del soluto en gramos g dividida entre el porcentaje masa/volumen al cual se encuentra inicialmente compuesto, EDOT 98% y HCl 37% y v es el volumen específico o inverso de la densidad de cada sustancia en $\left(\frac{\text{ml sol}}{\text{g sol}} \right)$ Para así determinar el volumen inicial a adicionar en el reactor V_0 .

En el caso de los sólidos como lo es el perclorato de litio ($LiClO_4$) y el laurilsulfato sódico SDS se utilizó la **Ecuación 10** ya que son compuestos que se encuentran es estado sólido.

$$m = C_f * V_f * Pmm \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde m es la masa final en gramos a adicionar a la solución electrolítica, C_f es la concentración final a la que se necesita tanto el perclorato de litio ($LiClO_4$) 0,1M como el laurilsulfato sódico SDS 0.05M en la solución electrolítica, V_f es el volumen del reactor en L y Pmm el peso molecular de cada reactivo en $\frac{g}{\text{mol}}$.

Los resultados obtenidos para cada deposición se muestran en la **Tabla 3** donde estos resultados están relacionados con las 15 primeras deposiciones en las cuales se varía solo el voltaje.

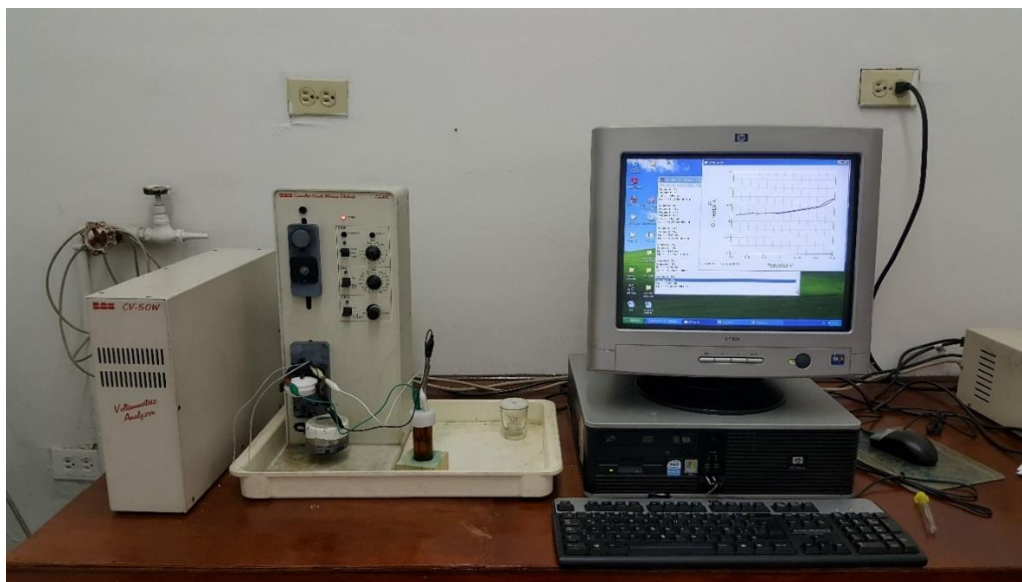
Tabla 3 Resultados obtenidos para el desarrollo de la solución electrolítica.

[EDOT] M	Vf (mL)	V0 (mL)
0,02	0,05	0,109
0,015	0,05	0,081
0,01	0,05	0,054
LCIO ₄	Vf (mL)	m (g)
0,1	0,05	0,531
SDS	Vf (mL)	m (g)
0,05	0,05	0,720
HCL	Vf (mL)	V0 (mL)
0,01	0,05	0,041

2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

La electrodeposición de las películas conductoras se realizó a condiciones ambiente de temperatura y presión en un potenciostato de marca Bioanalytical Systems CV-50W **imagen 11** el cual permitió controlar el potencial como los ciclos de los experimentos.

Imagen 11 potenciostato CV50W conectado a la celda electroquímica



Las microemulsiones acido-acuosas se realizaron a diferentes concentraciones, 10mM **Imagen 12**, 15mM **Imagen 12**, 20mM **Imagen 14** de monómero EDOT, 0,1M de perclorato de litio LiClO_4 obtenido de GTI Laboratories supplies 99.995% grado de investigación, 0,001M de HCl y 0,05M de dodecilsulfato sódico SDS como electrolito de soporte.

Imagen 12 Solución 0,01 M HCl, 0.05 M SDS, 0.1M LiClO_4 , 0.01 M EDOT.

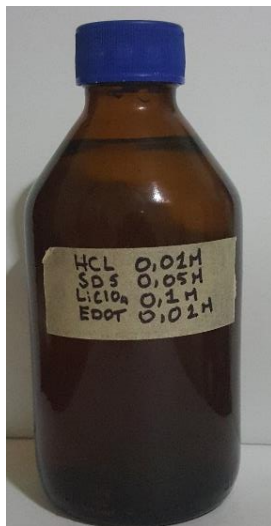


Imagen 13 Solución 0,01 M HCl, 0.05 M SDS, 0.1M LiClO_4 , 0.015 M EDOT.

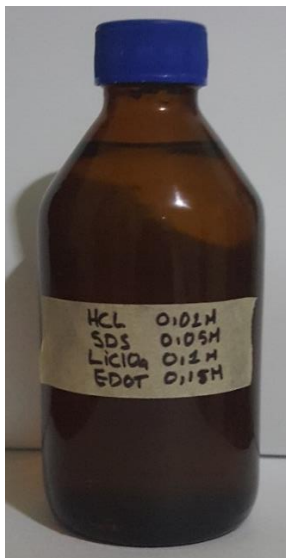
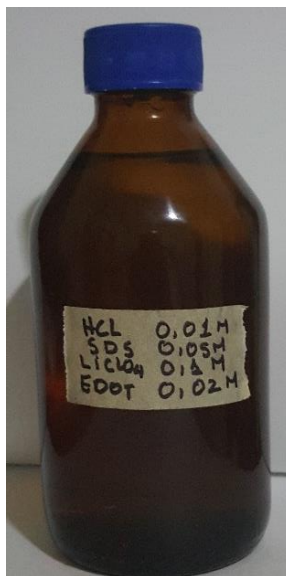


Imagen 14 Solución 0,01 M HCl, 0.05 M SDS, 0.1M LiClO₄, 0.02 M EDOT.



En cuanto al electrodo de trabajo vidrio ITO el cual fue adquirido en Rileysupplies, Canada, electrodo de referencia E-DAQ plata /cloruro de plata Ag/AgCl y contra electrodo E-DAQ de platino Pt.

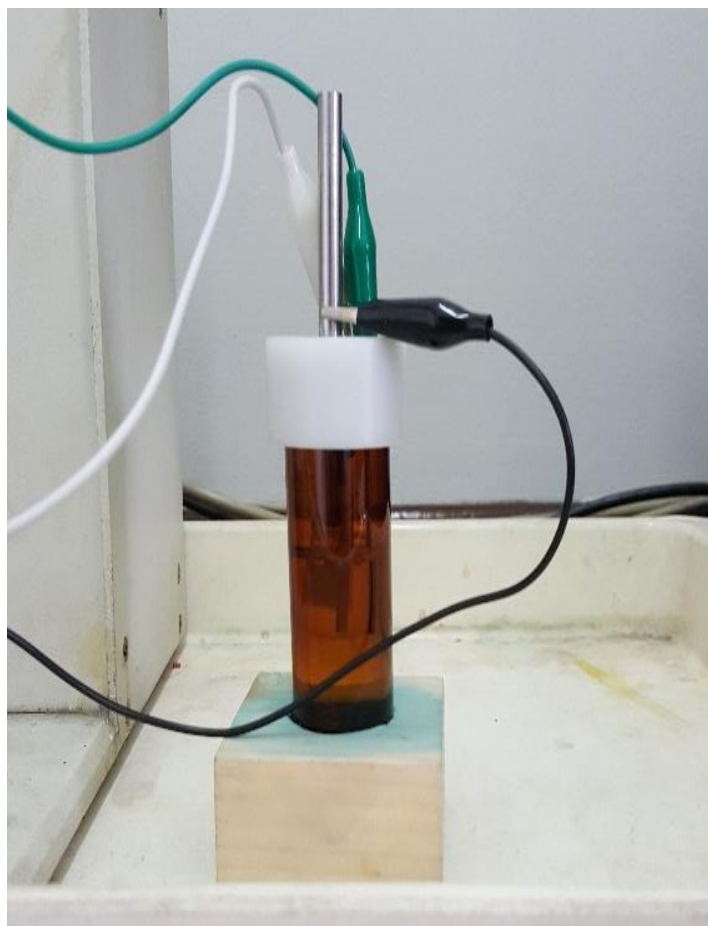
En cuanto a la electrodeposición se realizó a diferentes valores de potencial, ciclos y concentraciones que se pueden observar en la **Tabla 4**.

Tabla 4 Parámetros de deposición según variaciones de potencial, ciclos y concentración.

Concentración EDOT (M)	Potencial inicial (mV)	Potencial final (mV)	Segmentos	Velocidad de barrido (mVs ⁻¹)
0.01	-1100	400	10	100
0.01	-1100	800	10	100
0.01	-1100	1200	10	100
0.01	-1100	1200	20	100
0.01	-1100	1200	30	100
0.01	-1100	1200	40	100
0.01	-1100	1200	45	100
0.015	-1100	1200	20	100
0.02	-1100	1200	20	100
0.02	-1100	1200	20	200
0.02	-1100	1200	20	400
0.02	-1100	1200	20	50
0.02	-1100	1200	20	25

2.2.1 Montaje de la celda electroquímica. La celda electroquímica fue de fácil acople en el fotoreactor de vidrio gracias a los orificios que incluía la tapa, soportada en una base de madera y conectada al potenciostato gracias a unas pinzas conectadas a los electrodos de trabajo (pinza de color negra), referencia (pinza color verde) y contraelectrodo (pinza de color blanca) como se muestra en la **imagen 15**, teniendo en cuenta que luego de cada medición se remplazó por otro fotoreactor de las mismas características el pro de disminuir los tiempos muertos entre mediciones.

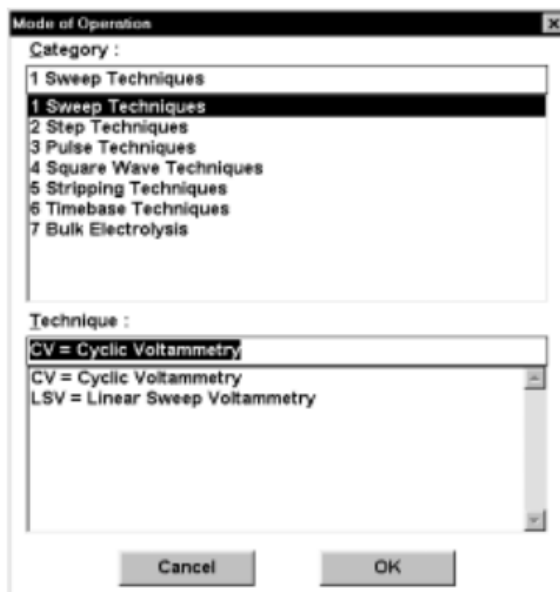
Imagen 15 Montaje y conexión del fotoreactor al potenciostato.



Antes de cada experimento se realizó una previa agitación de las soluciones con el fin de disolver el monómero que luego de un tiempo empezaba a decantarse, luego de esto se adiciono a cada fotoreactor 25 mL de la solución que contenía el monómero EDOT esto con el fin de evitar que la solución hiciera contacto con le porta electrodo y generara errores en la medición.

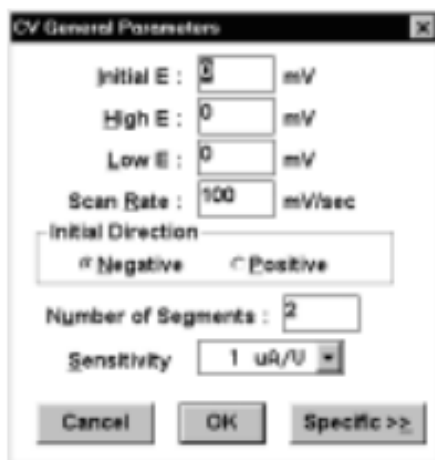
Los parámetros generales mencionados en la **Tabla 4** fueron introducidos en el software CV-50W* CV luego de la selección del método que para el caso de esta experimentación fue voltametría cíclica **imagen 16**.

Imagen 16 Interfaz del programa CV50W*CV para la selección del método electroquímico.



Después de seleccionar el método se despliega la interfaz para introducir los parámetros **Imagen 17** donde el potencial inicial se introduce en la casilla initial E y high E, el potencial final en el low E, la velocidad de barrido en scan rate y los ciclos en la casilla number of segments que corresponden a cada segmento es la mitad de un ciclo en el barrido.

Imagen 17 Interfaz del programa CV50W*CV para la introducción de los parámetros de la voltametría cíclica.



3. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos luego de la experimentación para la obtención de las películas de PEDOT como las pruebas de degradación a las cuales fueron sometidas.

3.1 DEPOSICIÓN DEL PEDOT

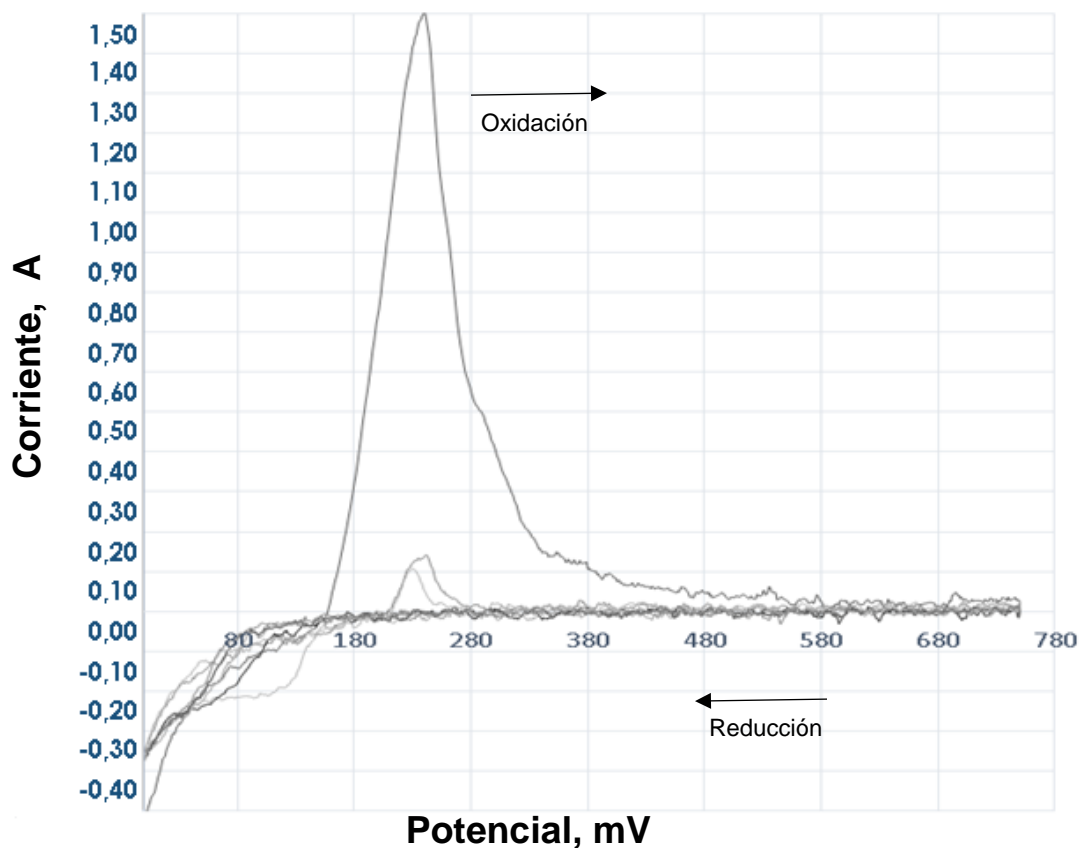
Luego de realizar las diferentes mediciones por voltametría cíclica se encontró que después del 5°to ciclo o 10 segmento, la adición de polímero al vidrio conductor ITO empieza a disminuir ya que se inicia un proceso de difusión del monómero hacia la solución y no hacia el vidrio donde este debe ser adherido como se puede apreciar en la *imagen 18*.

Imagen 18 Difusión del monómero hacia la solución.



En cuanto a los parámetros para la deposición del PEDOT, se determinó por un experimento que a valores de potencial final menores de 800 mV las películas de PEDOT no se adhieren como se muestra en la **Gráfica 1**. Debido al bajo potencial que se da al inicio de la reacción de oxidación. Este fenómeno muestra un elevado pico referente a la polimerización del PEDOT sobre el óxido de inidio dopado con estaño, mas no da inicio a la reacción de reducción la cual permite que el PEDOT se adhiera al sustrato. La deposición del PEDOT depende de los potenciales de deposición en el modelo potenciostático de electrosíntesis, donde la velocidad de electrodeposición, la respuesta cronoamperométrica de la electropolimerización, la conductividad del PEDOT y la capacitancia como lo es la corriente en las curvas de voltametría cíclica son todas dependientes del potencial aplicado, esto referente a la **Gráfica 1** muestra que el potencial de excesiva oxidación del PEDOT es cercano al potencial de polimerización del EDOT ratificando que a potenciales finales menores de 1200 mV está excesiva oxidación deja de ser insignificante y genera gráficos con forma de campana como el que se muestra a continuación.

Gráfica 1 Primera Voltametría cíclica Init E (mV) -1100, High E (mV) 800, Low E (mV) -1100, V (mV/sec) 100, Number of Segments 10.



A pesar de este fenómeno se lograron depositar 13 películas de PEDOT esto ya que el tiempo de cada deposición es una limitante presente llegando a alcanzar hasta 45 minutos para completar los ciclos a velocidades menores de 10 mVs^{-1} , las diferentes deposiciones variaron en cuanto a propiedades referentes a espesores, rugosidad, porosidad y adherencia a un valor de potencial final de 1200 mV mostrando el éxito del procedimiento realizado a valores de potencial mayores de 800 mV para su polimerización.

En todos los resultados se mostró un aumento de la corriente a potenciales mayores de 300 mV cuando se realizan variaciones en la concentración y velocidades de barrido, en los casos en que se varía los ciclos de deposición donde estos aumentos de corriente se dieron de la siguiente forma. A 5 ciclos en 600 mV, 10 ciclos a 300 mV, 15 ciclos a 220 mV, 20 ciclos a 150 mV y 22 ciclos a 140 mV. Este aumento en la corriente muestra como es el comportamiento de oxidación del EDOT en sistemas acuosos donde la reacción es restringida por el transporte de masa gracias a la baja solubilidad del EDOT en soluciones acuosas es gracias a esto que es necesario para este tipo de sistemas la adición de una sustancia estabilizante como el SDS.

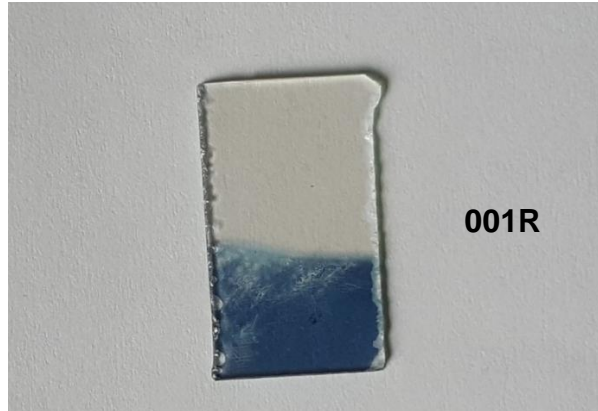
Adicionalmente se observó un crecimiento radial de las capas conforme el número de ciclos se incrementaba esto es debido a un aumento en el crecimiento del polímero de forma lineal gracias al aumento en la carga de polimerización generando así mayor conductividad, espesor, porosidad y rugosidad de las películas.

3.1.1 Películas de PEDOT variando ciclos de deposición. Estas cinco (5) deposiciones incluyendo los intentos para polimerizar a potenciales menores de 800mV se realizaron bajo el esquema de mantener la concentración, el potencial inicial como final constante con el fin de variar la cantidad de ciclos y estudiar los cambios que esto provoca en la polimerización del PEDOT.

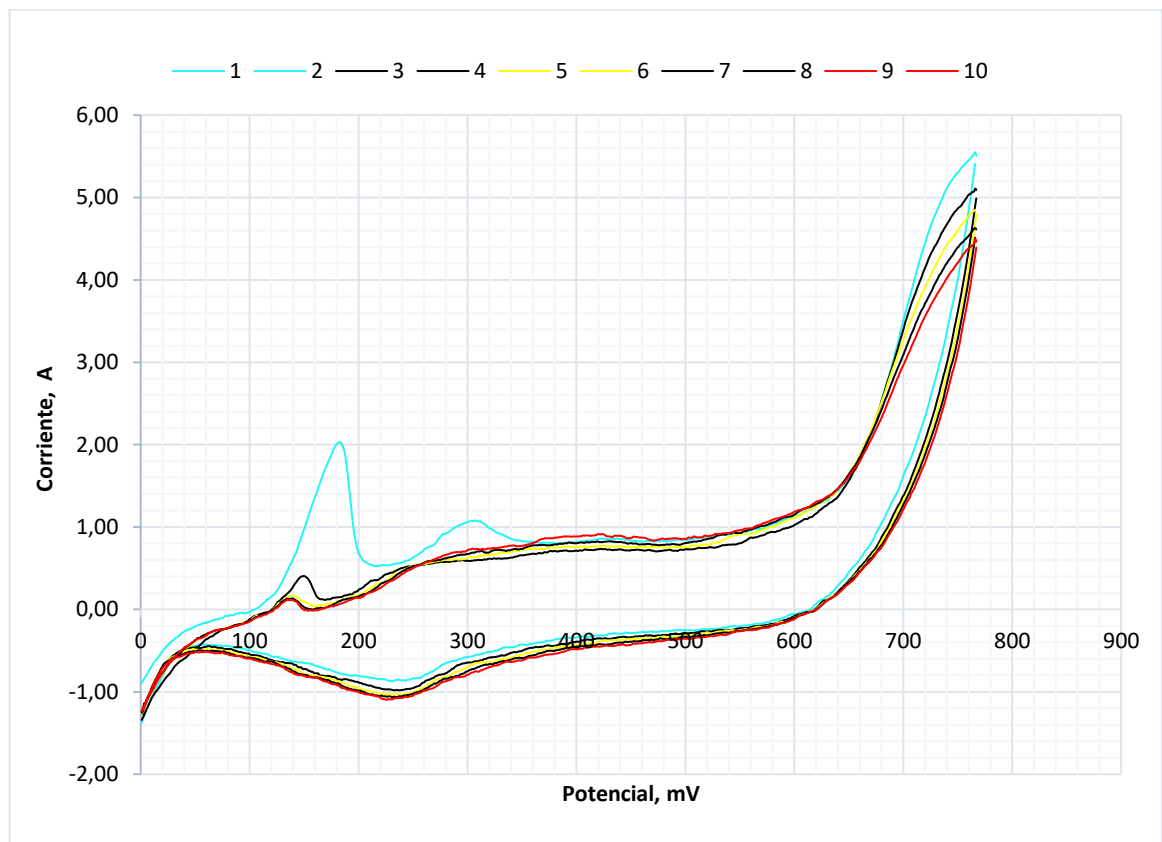
Los resultados de estas deposiciones determinaron que a mayor número de ciclos mayor es el espesor de la película de PEDOT, en el caso de la voltametría realizada para la película 005R se presentó que aparte de polimerizar en el sustrato presentando un mayor espesor como rugosidad que las demás películas también se depositó PEDOT en el electrodo de referencia con excepción de la película 004R la cual presentó problemas cuando se realizó las pruebas de adherencia que consistían en un jugado con agua desionizada luego de retirarla de la celda eso debido a que el portaelectrodo hizo contacto con la solución y una elevada posibilidad de un inadecuado lavado del sustrato lo cual no permitió la adherencia.

3.1.1.1 Película 001R depositada a $0.01M / -1100mV/1200mV/5ciclos/100mVs^{-1}$

Imagen 19 Película depositada a $0.01M/-1100 mV/1200 mV/5 ciclos/100 mVs^{-1}$



Grafica 2 Voltágrama cíclico para película depositada a $0.01M/-1100 mV/1200 mV/5 ciclos/100 mVs^{-1}$

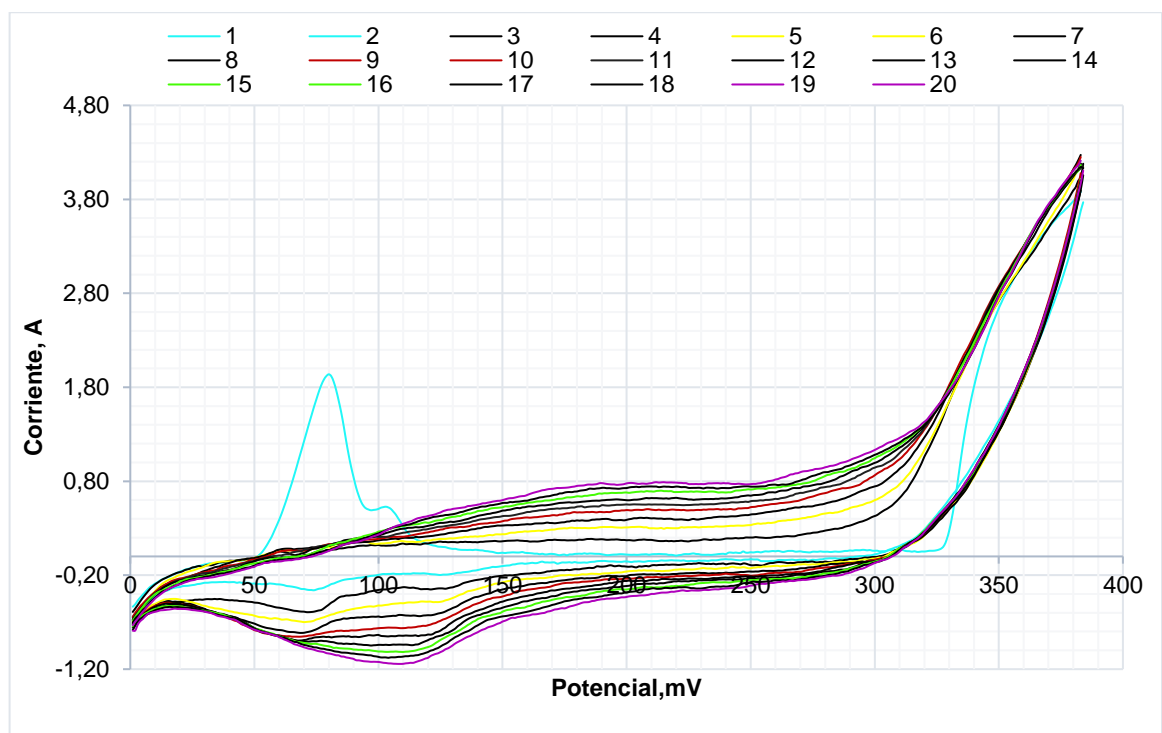


3.1.1.2 Película 002R depositada a $0.01M/-1100mV/1200mV/10$ ciclos/ $100mVs^{-1}$

Imagen 20 Película depositada a $0.01 M/-1100 mV/1200 mV/10$ ciclos/ $100 mVs^{-1}$



Grafica 3 Voltágrama cíclico para película depositada a $0.01M/-1100 m / 1200 mV/10$ ciclos/ $100 mVs^{-1}$

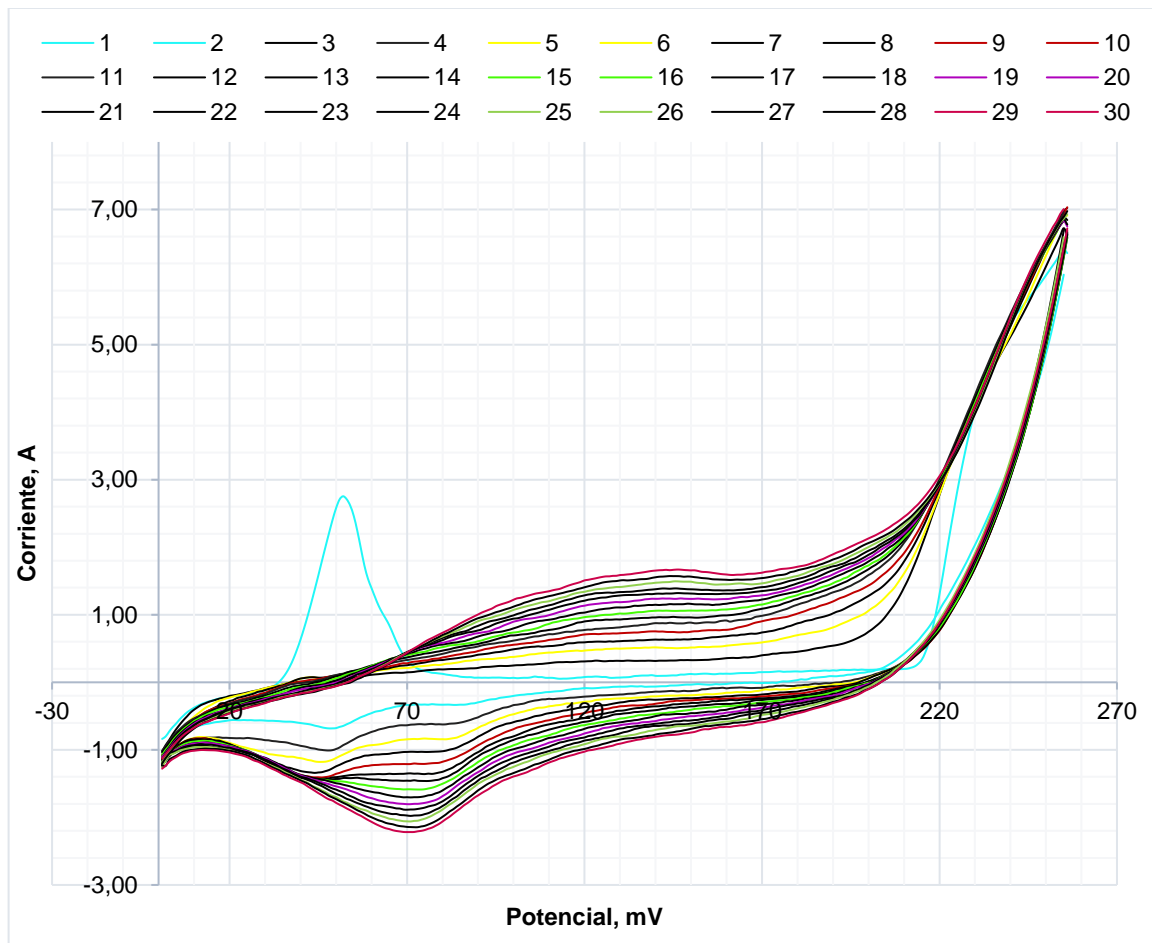


3.1.1.3 Película 003R depositada a 0.01M/-1100mV/1200mV/15ciclos/100 mVs⁻¹

Imagen 21 Película depositada a 0.01 M/-1100 mV/ 1200 mV/15 ciclos /100 mVs⁻¹



Grafica 4 Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01 M/-1100 mV/1200 mV /15 ciclos /100 mVs⁻¹

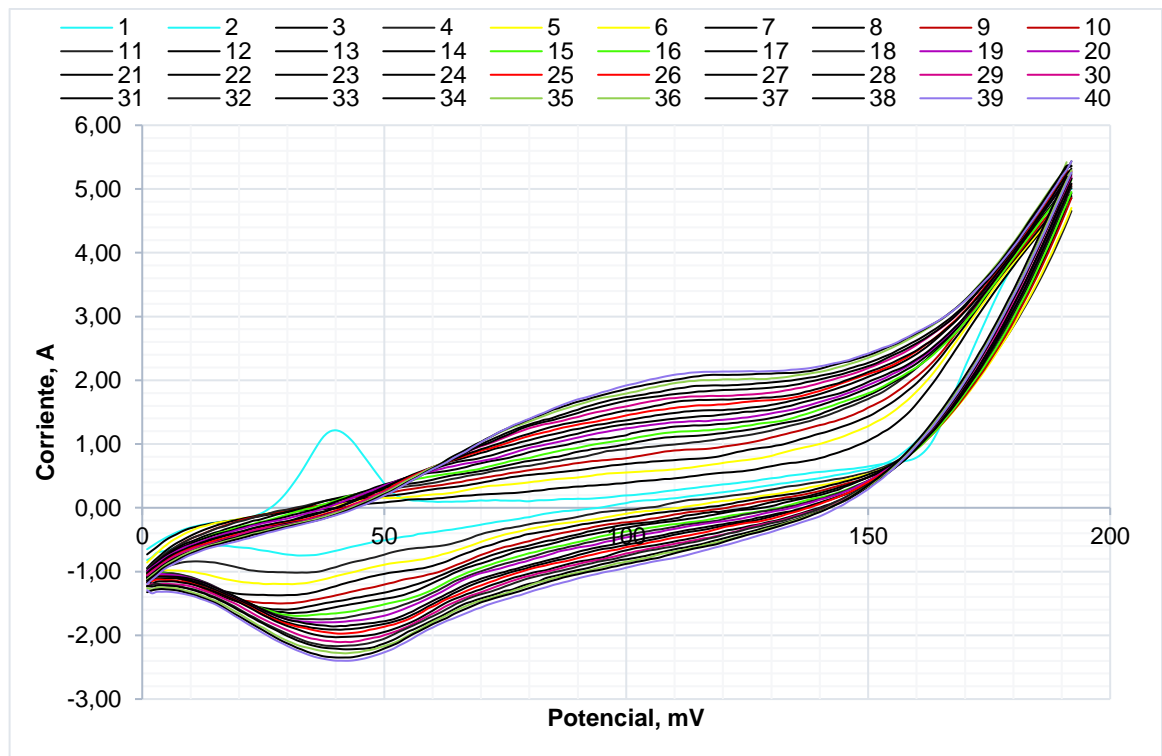


3.1.1.4 Película 004R depositada a $0.01M/-1100mV/1200mV/20$ ciclos/ $100mVs^{-1}$

Imagen 22 Película depositada a $0.01 M/-1100 mV/1200 mV/20$ ciclos / $100 mVs^{-1}$



Grafica 5 Voltágrama cíclico para película depositada a $0.01M/-1100 mV/1200 mV/20$ ciclos/ $100 mVs^{-1}$

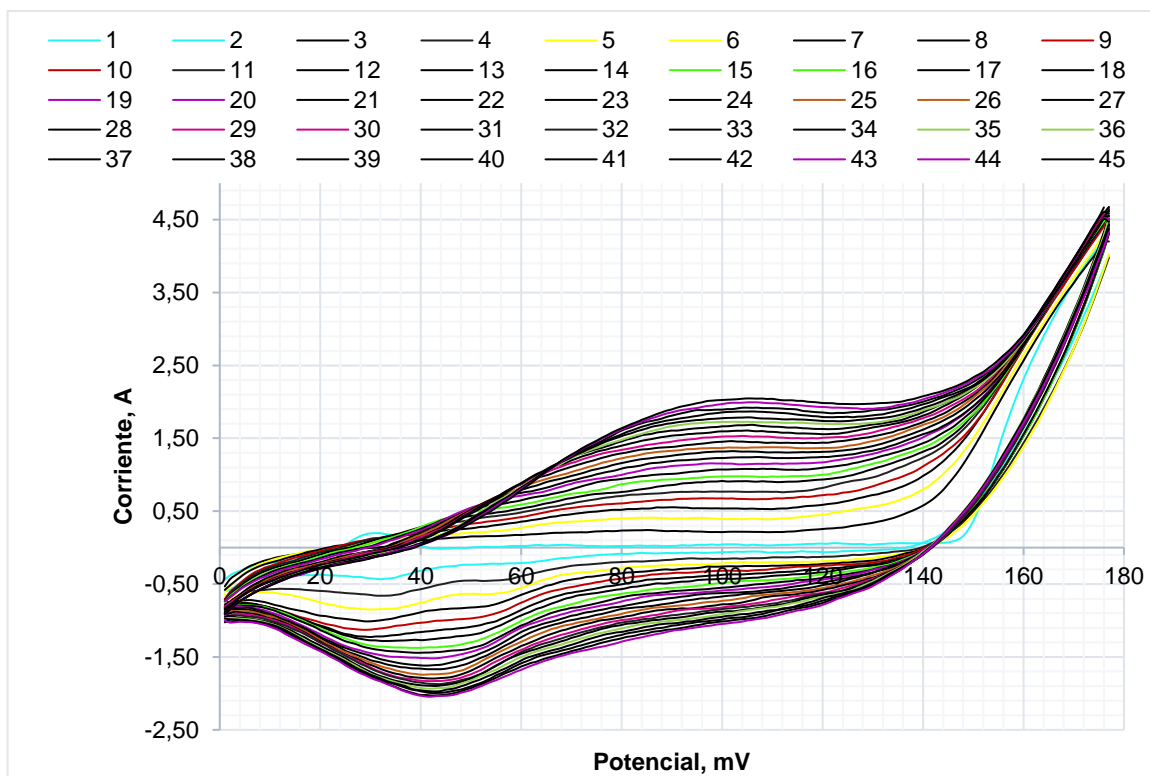


3.1.1.5 Película 005R depositada a 0.01M/-1100mV/1200mV/22ciclos/100 mVs⁻¹

Imagen 23 Película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV/22.5 ciclos/100 mVs⁻¹



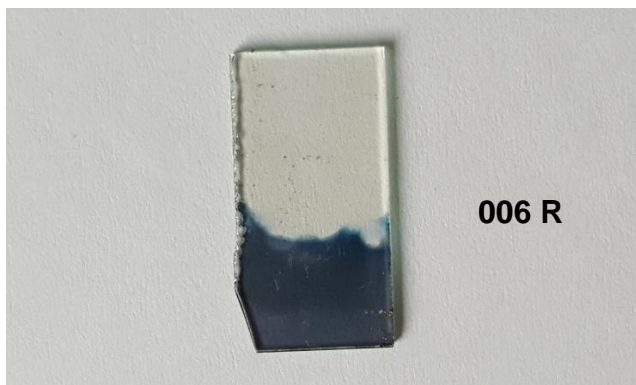
Grafica 6 Voltágrama cíclico para película depositada a 0.01M/-1100 mV/1200 mV/22.5 ciclos/100 mVs⁻¹



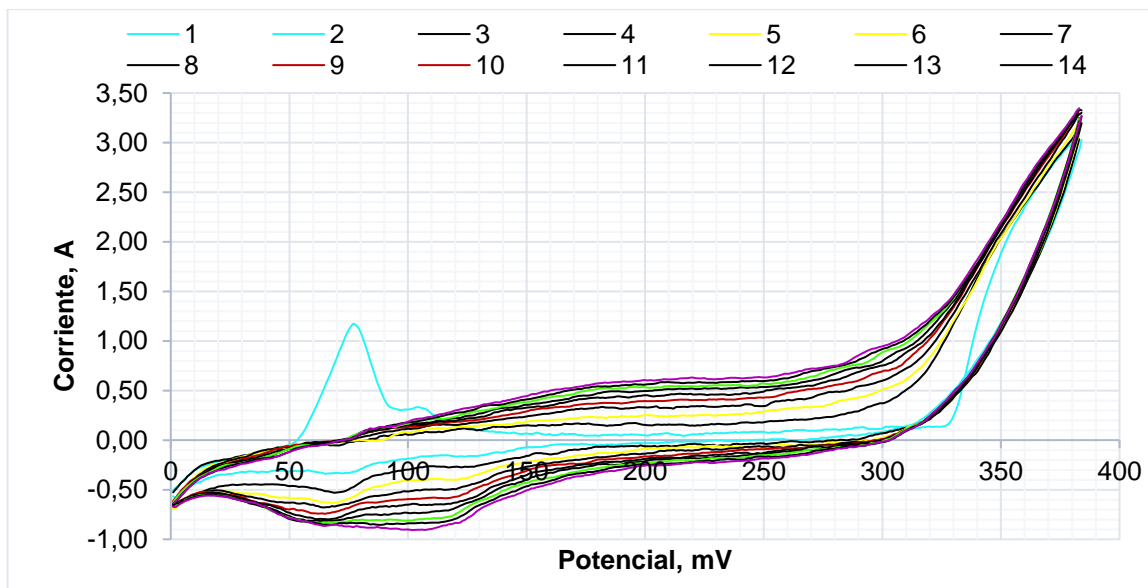
3.1.2 Películas de PEDOT Variando concentración. Estas películas presentaron al igual que las obtenidas al variar los ciclos de deposición un mayor espesor mayor porosidad y rugosidad esto debido a la mayor cantidad de monómero disponible para ser adherido a la superficie del vidrio conductor ITO y el incremento continuo de la corriente con cada barrido realizado esto como se mencionó anteriormente ya que en la deposición se van adheriendo capas de polímero nuevas sobre capas de polímero depositadas en un ciclo anterior.

3.1.2.1 Película 006R depositada a 0.015M/-1100mV/1200mV/10ciclos/100 mVs⁻¹

Imagen 24 Película depositada a 0.015M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/100 mVs⁻¹



Grafica 7 Voltágrama cíclico para película depositada a 0.015M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/100 mVs⁻¹

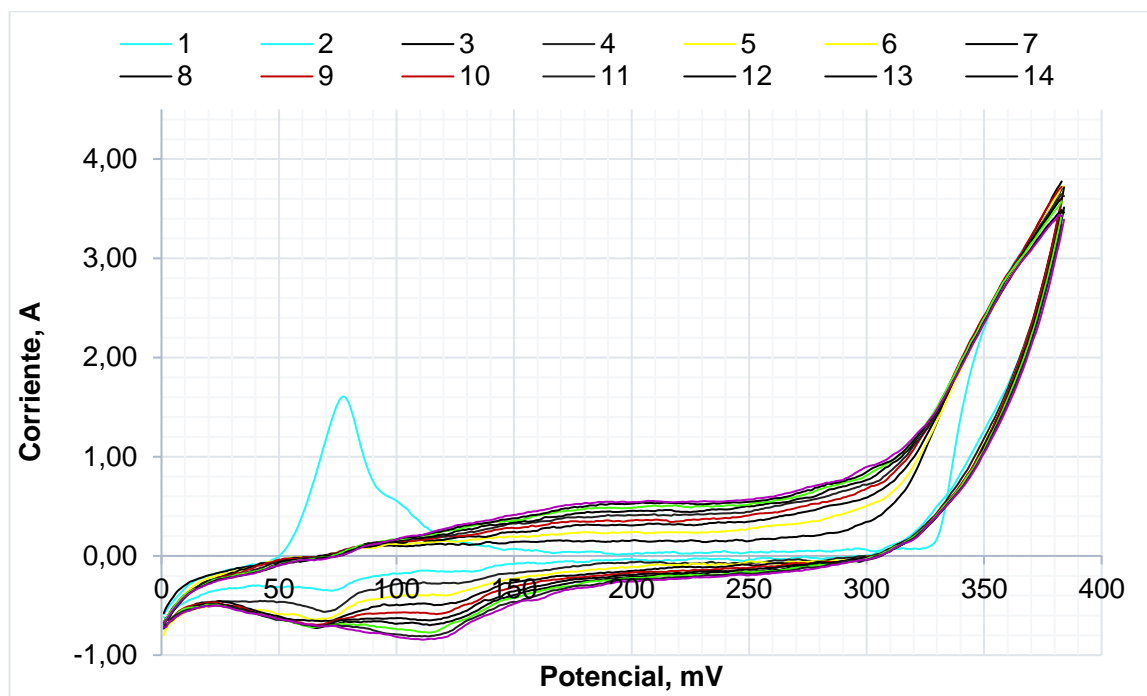


3.1.2.2 Película 007R depositada a $0.02M/-1100mV/1200mV/10ciclos/100mVs^{-1}$

Imagen 25 Película depositada a $0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/100 mVs^{-1}$



Grafica 8 Voltágrama cíclico para película depositada a $0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/100 mVs^{-1}$



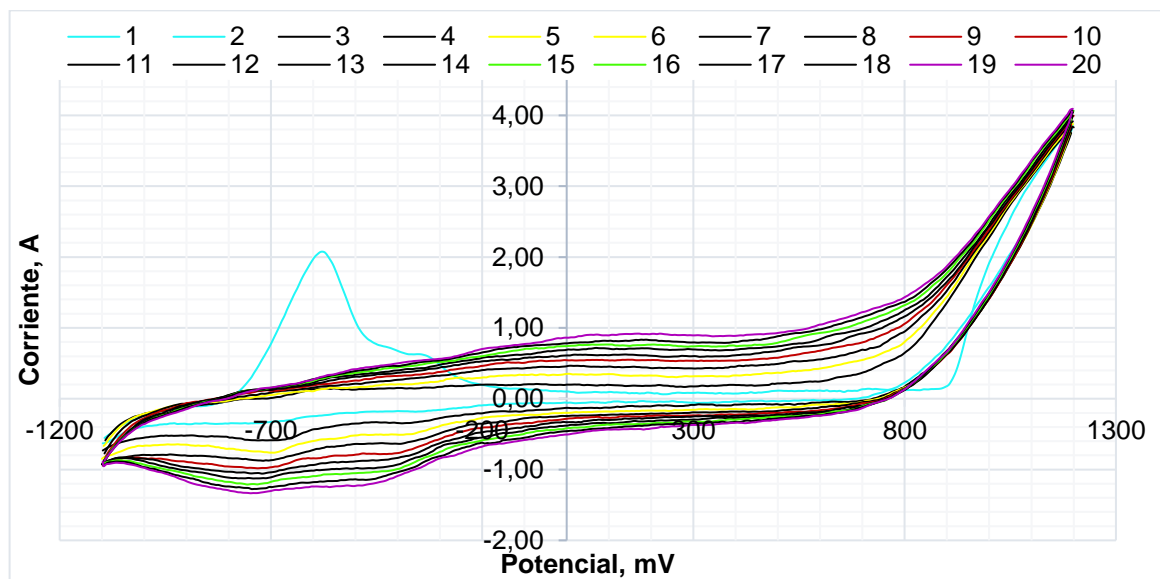
3.1.3 Películas de PEDOT Variando Velocidades de barrido. En esta parte de la experimentación se encontró la mayor variación en las propiedades de las películas depositadas gracias a que al generar disminución en las velocidades de barrido se obtenían películas con altas porosidades como mayor espesor y al aumentarla velocidad de barrido se obtenían porosidades bajas y espesores delgados como la película 009R, esto genero tiempo en los casos de velocidades bajas para que el monómero se depositara en mayor cantidad en el electrodo de trabajo como también para que polimerizara sobre la superficie del electrodo de referencia gracias a la diferencia entre sus áreas superficiales.

3.1.3.1 Película 008R depositada a 0.02M/-1100mV/1200mV/20 ciclos/200 mVs¹

Imagen 26 Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/200 mVs⁻¹



Grafica 9 Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/200 mVs⁻¹

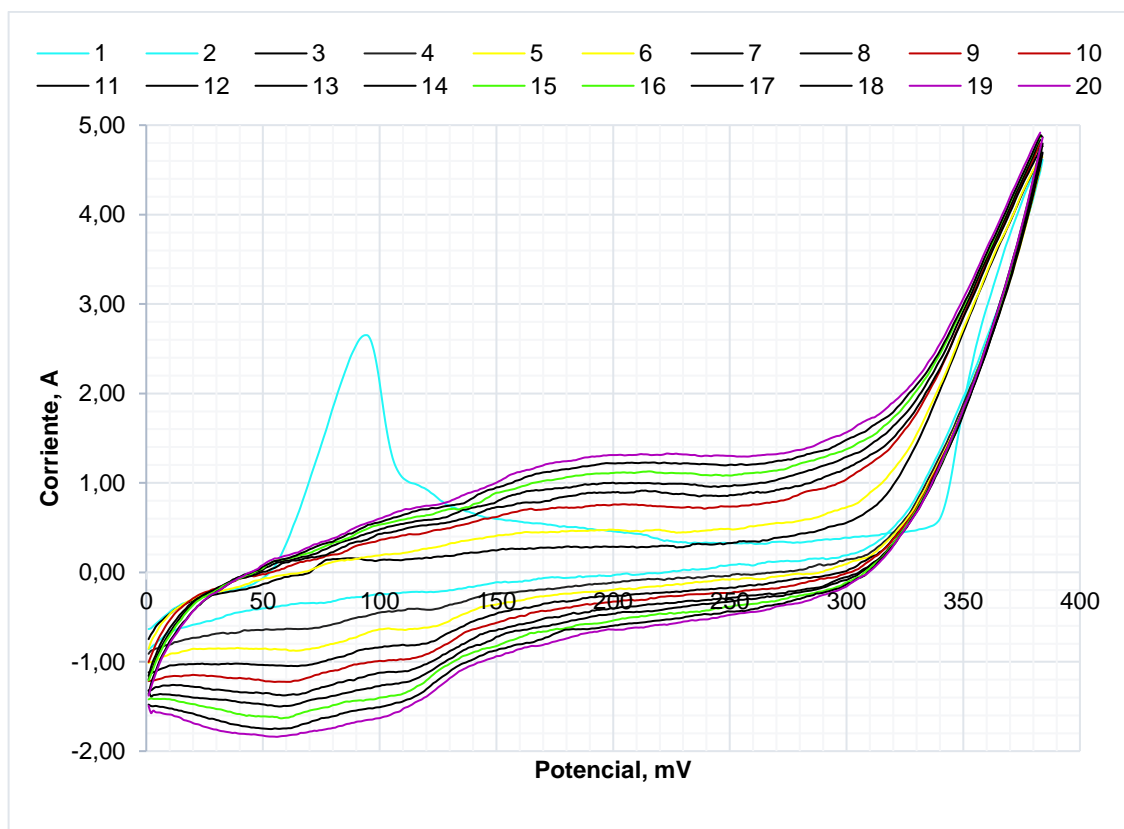


3.1.3.2 Película 009R depositada a 0.02M/-1100mV/1200mV/20ciclos/400 mVs⁻¹

Imagen 27 Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/400 mVs⁻¹

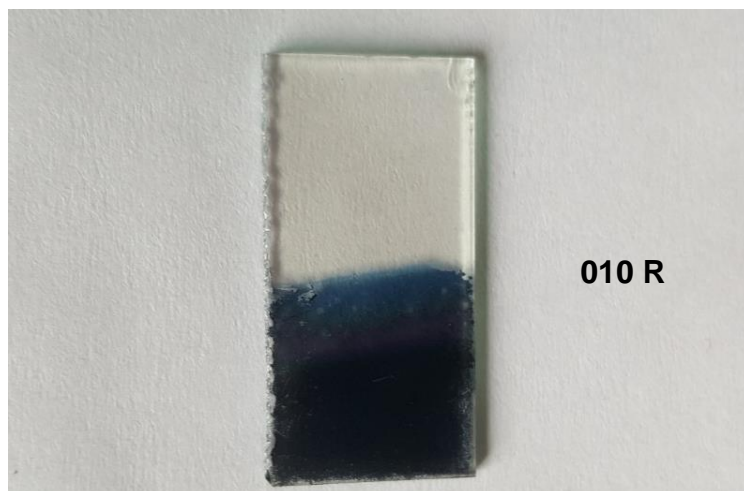


Grafica 10 Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/400 mVs⁻¹

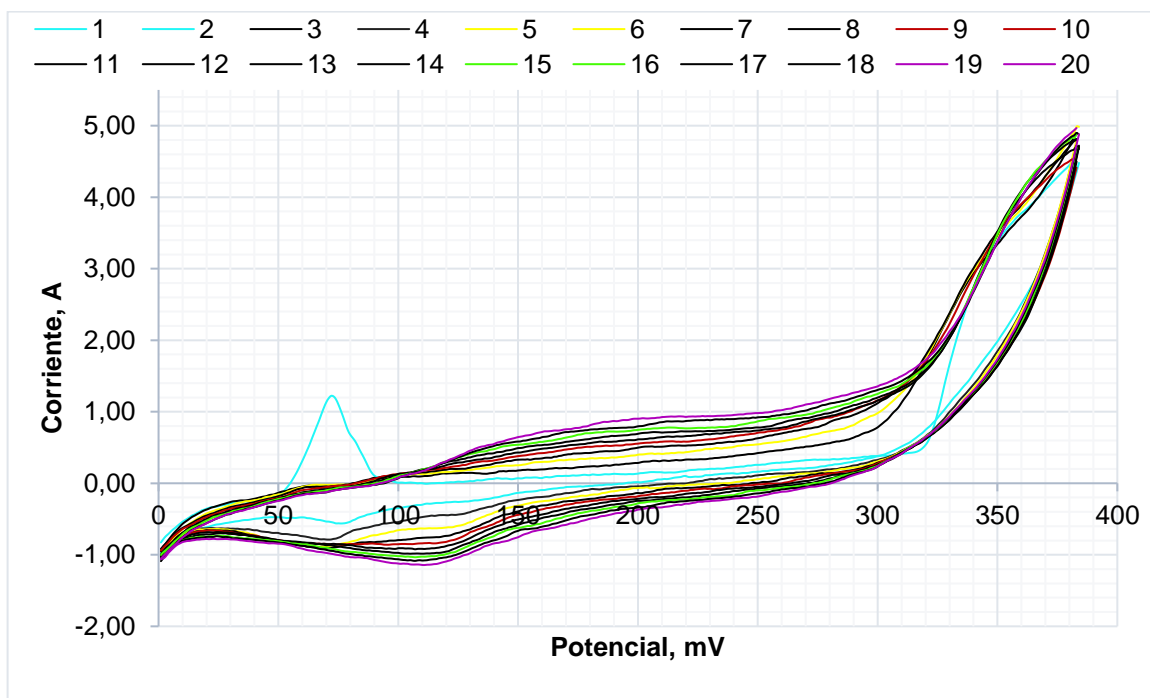


3.1.3.3 Película 010R depositada a 0.02 M /-1100mV/1200mV/20ciclos/50 mVs⁻¹

Imagen 28 Película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/50 mVs⁻¹



Grafica 11 Voltágrama cíclico para película depositada a 0.02 M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/50 mVs⁻¹

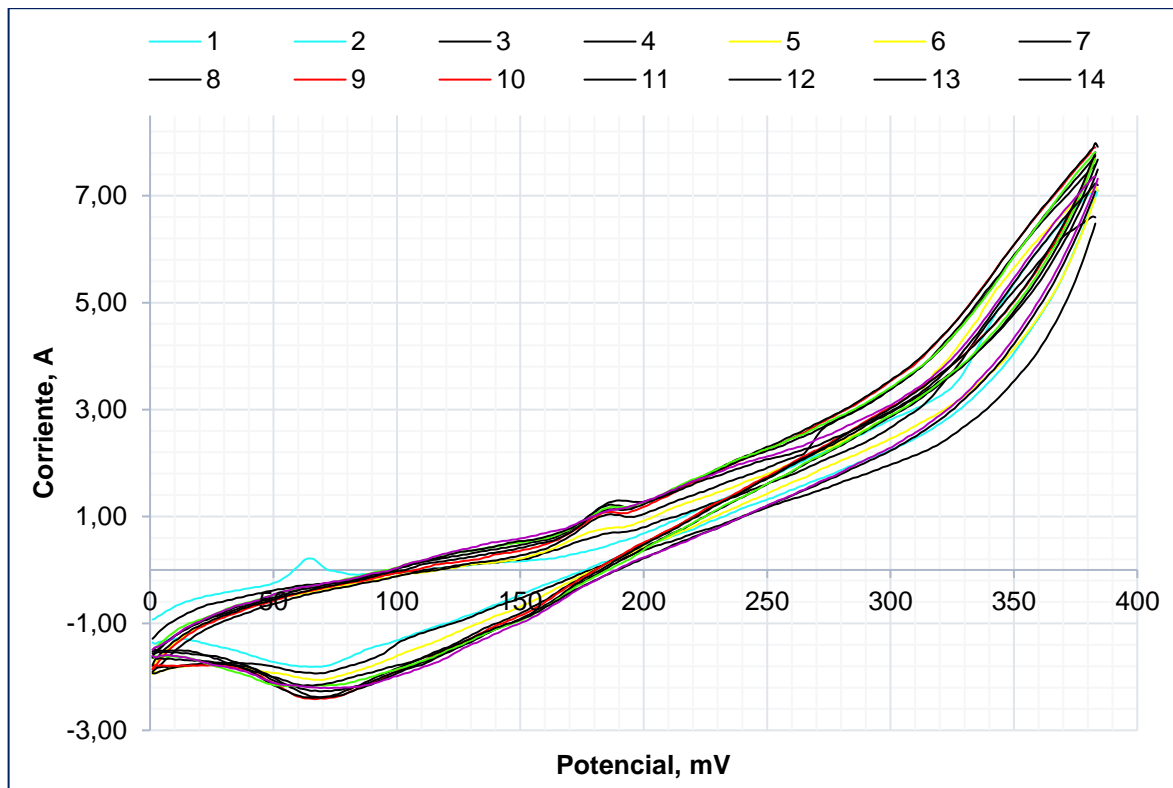


3.1.3.4 Película 011R depositada a 0.02M / -1100mV/1200mV/20ciclos/25 mVs⁻¹

Imagen 29 Película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/25 mVs⁻¹

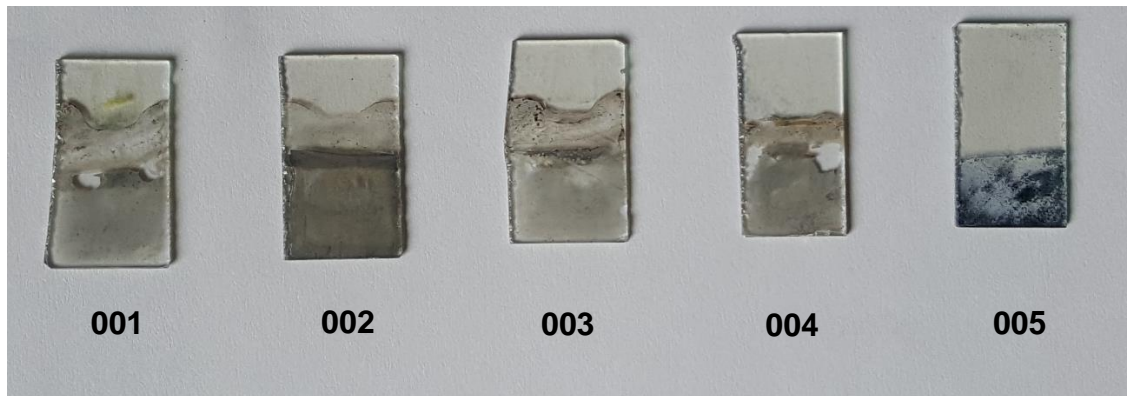


Grafica 12 Voltágama cíclico para película depositada a 0.02M/-1100 mV/1200 mV/10 ciclos/25 mVs⁻¹



En las primeras deposiciones realizadas los resultados no fueron los esperados gracias a que al momento de realizar las medidas en el potenciostato se presentaron fallas con el electrodo de referencia lo cual producía deposición total del polímero en el electrodo más no en la película la cual se recubrió por una capa desconocida por lo cual debió detenerse el experimento.

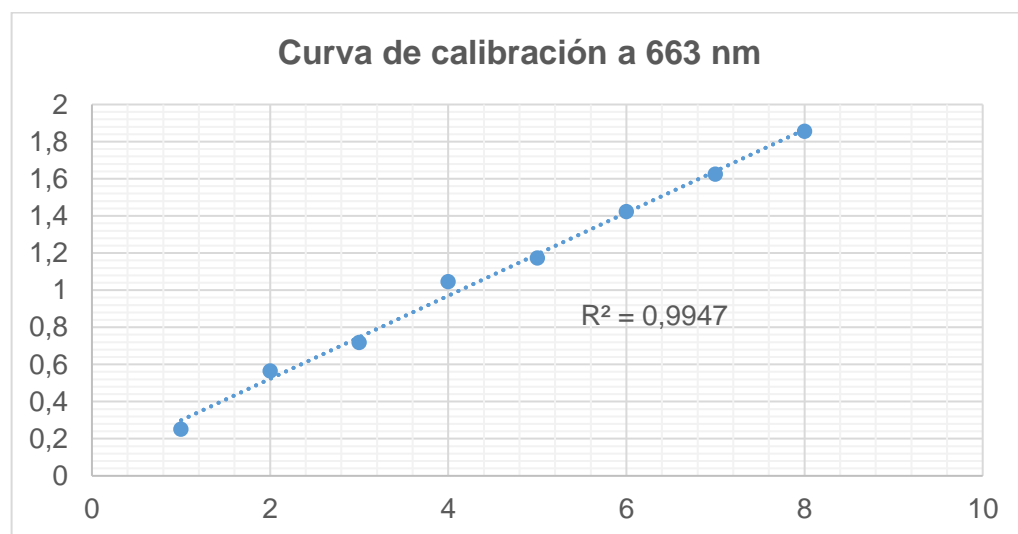
Imagen 30 Deposiciones fallidas por daño en el electrodo de referencia.



3.2 DEGRADACION DE AZUL DE METILENO

Para realizar el procedimiento de degradación primero se realizó una curva de calibración con una solución patrón de 500 ppm la cual fue diluida hasta obtener ocho (8) diferentes de 50 ml cada una con una concentración de 1 a 8 ppm para realizar la curva de calibración, las cual arroja un valor de R^2 de 0,994

Grafica 13 Curva de calibración a 663 nm.



Luego de esto se seleccionaron seis películas 003R, 005R, 006R, 008R, 010R y 011R las cuales muestran mayores diferencias en cuanto a sus propiedades para así realizar seis degradaciones y comparara su actividad fotocatalica.

Estas degradaciones se realizaron en los mismos reactores de 50 mL pero con un arreglo diferente el cual consistía en solo las películas de PDOT y el LED de alta potencia con luz visible, el cual funcionaba mediante el acople de un adaptador de corriente conectado a un enchufe de corriente alterna común **imagen 31** y en donde se adiciono la solución de azul de metileno con una concentración de 8 ppm, luego de 80 minutos realizando mediciones de su absorbancia se encontró el porcentaje de degradación que se logró con las películas de PEDOT, etas mediciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de marca Merck Spectroquant Prove 600 **imagen 32**, de la siguiente manera. Al minuto 1, minuto 3, minuto 5, de aquí en adelante cada cinco minutos hasta el minuto 40 donde se realizaron las lecturas cada 10 minutos hasta llegar a los 80 minutos.

Imagen 31 montaje del fotoreactor para la degradación de azul de metileno.

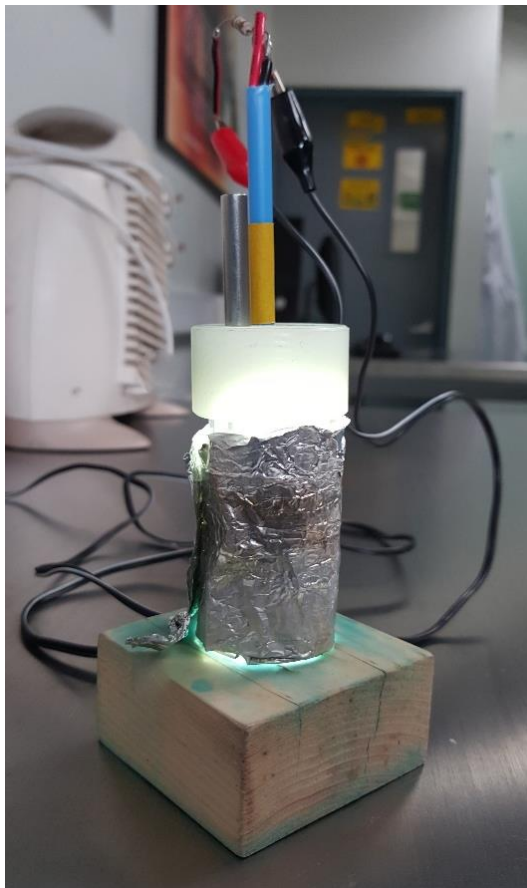
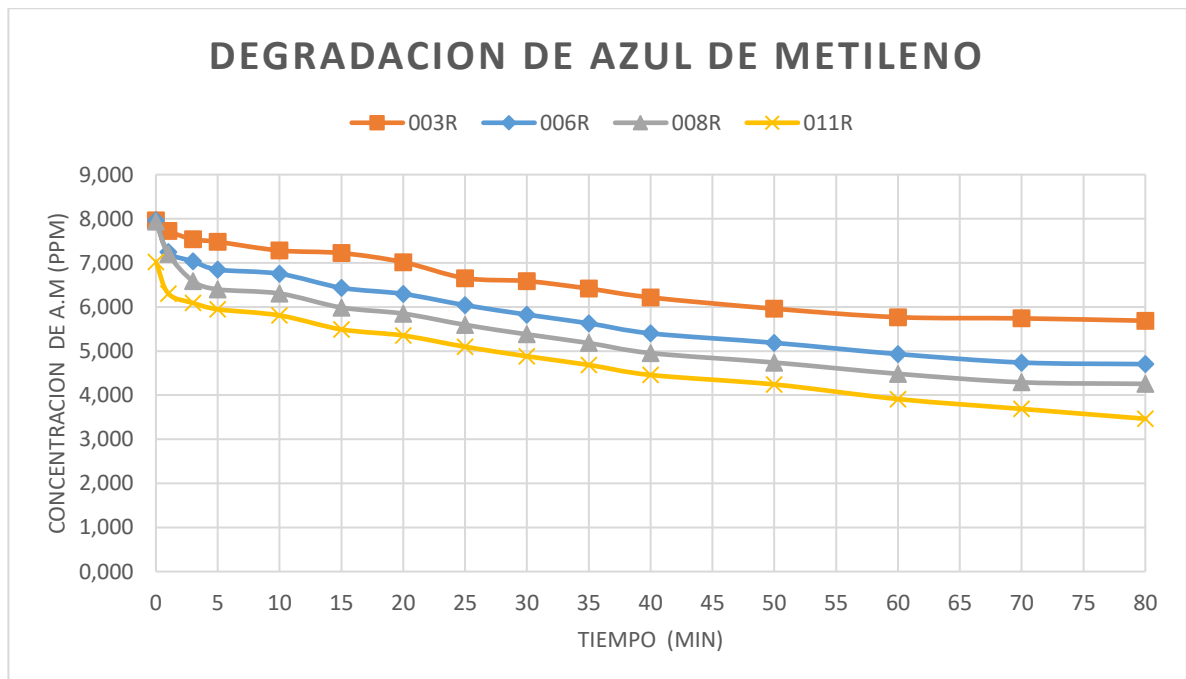


Imagen 32 Espectrofotómetro de marca Merck Spectroquant Prove 600.



Con los resultados obtenidos al medir la absorbancia versus el tiempo de degradación se logró construir una gráfica la cual muestra el porcentaje de degradación de cada película sometida a este procedimiento **Grafica 14**.

Grafica 14 Degradación de azul de metileno utilizando las películas 003R, 006R, 008R, y 011R.



Los resultados mostraron que las película 003R logro un porcentaje de degradación del 28,9%, la película 006R un porcentaje del 41,2%, la película 008R un porcentaje de 46,8% y finalmente la película 011R mostro un porcentaje de degradación del

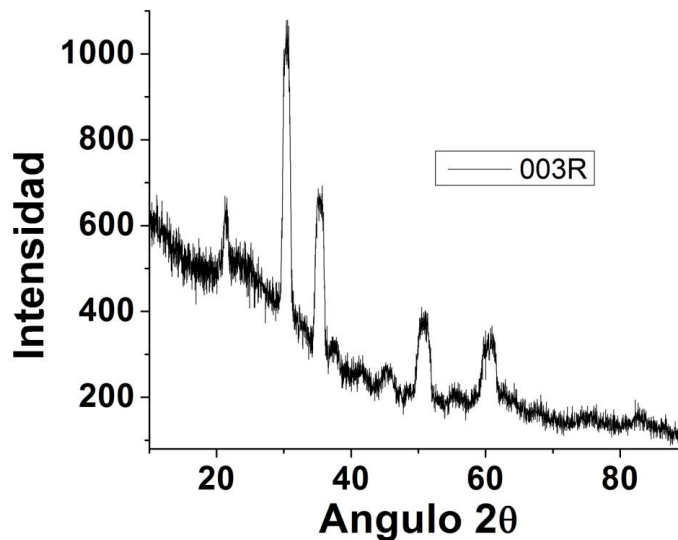
56,7% demostrando que las películas con mayor actividad foto catalítica fueron las obtenidas a menor velocidad de barrido lo que demuestra que el aumento en propiedades de rugosidad, porosidad y espesor se refieren generaran mayor impacto al momento de utilizar el PEDOT como compuesto para la degradación de azul de metileno como contaminante patrón.

3.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DRX (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)

Al polímero depositado con LiClO_4 como sal electrolítica se le realizo pruebas de DRX con el fin de ser caracterizarlo estructuralmente, eso se realizó para las películas 003R **Grafica 15**, 006R **Grafica 16**, 008R **Grafica 17**, 010R **Grafica 18** y 011R **Grafica 19**.

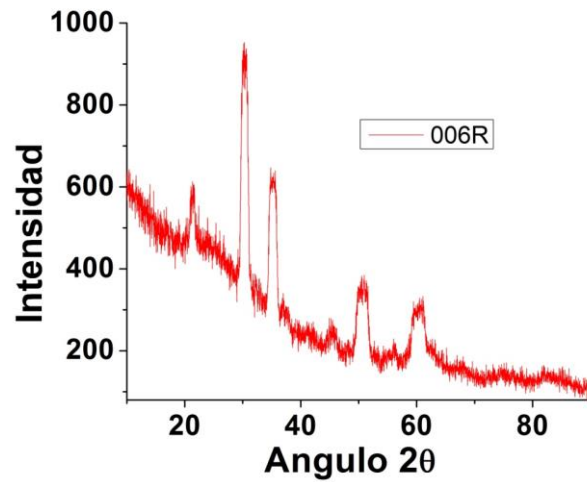
3.3.1 DRX película 003R.

Grafica 15 Análisis estructural DRX para película 003R



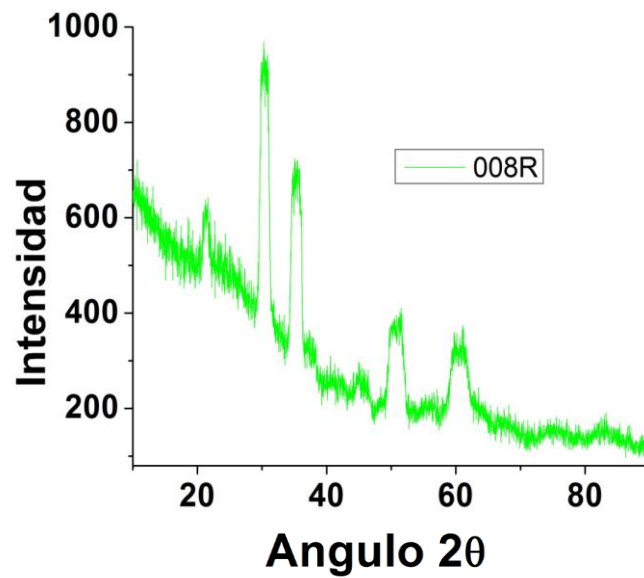
3.3.2DRX película 006R.

Grafica 16 Análisis estructural por DRX película 006R



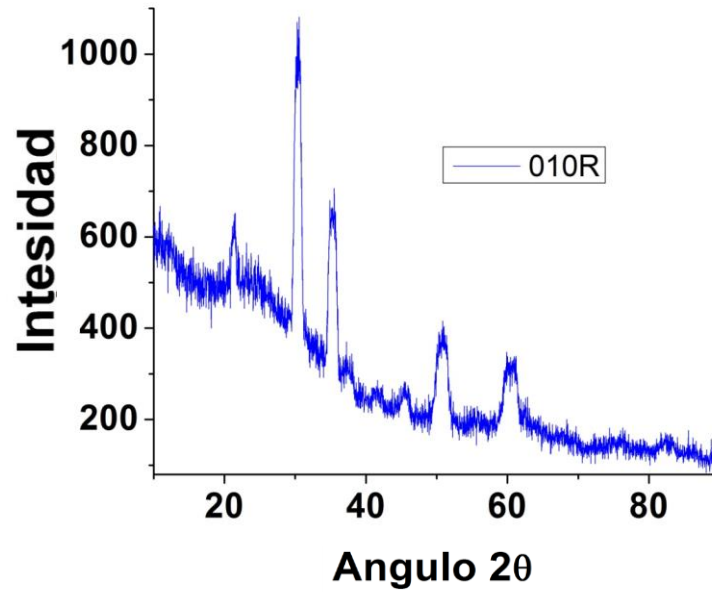
3.3.3DRX película 008R.

Grafica 17 Análisis estructural por DRX película 008R



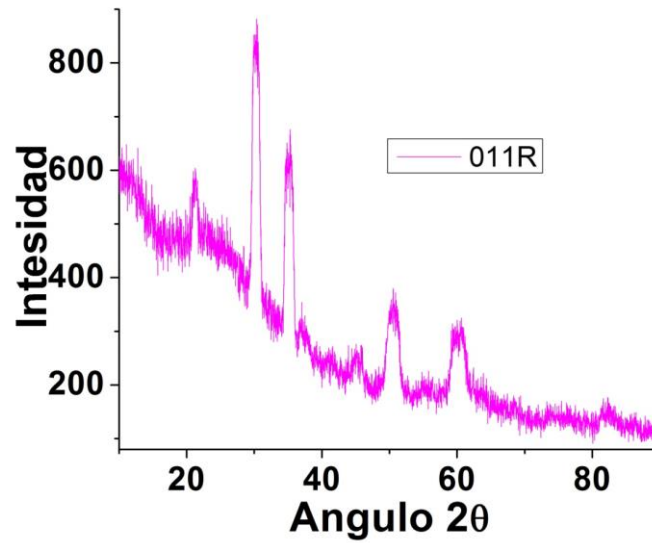
3.3.4 DRX película 010R.

Grafica 18 Análisis estructural por DRX película 010R



3.3.5 DRX película 011R.

Grafica 19 Análisis estructural por DRX película 011R



Los resultados muestran que las películas a excepción de la 011R tienen un arreglo estructural bastante similar, con un pico bastante pronunciado aún valor de ángulo bajo ($2\theta \approx 28^\circ$). Indicando una preferencia en el crecimiento dentro del electrolito a este ángulo, lo cual también muestra una alta cristalinidad, pero no correspondiente a una definición del proceso de reducción y oxidación observado durante la electropolimerización. Donde las películas depositadas presentan un mayor comportamiento irreversible durante el crecimiento del polímero que puede ser entendido al considerar que la reversibilidad de los procesos redox implican la existencia de estructuras flexibles en orden que permitan un fácil ingreso y salida de las cargas de compensación durante la polimerización lo que es naturalmente incompatible con una estructura rígida y bien definida donde por otra parte el catión Li^+ podría estar siendo introducido en la matriz polimérica llevando a la preferencia de crecimiento en estos bajos ángulos, este comportamiento se observa de forma paralela en seis (6) picos ubicados en los ángulos ($2\theta \approx 22^\circ, 35^\circ, 45^\circ, 49^\circ, 59^\circ$ y 82°) mostrando una alta organización en la estructura de las muestras.

Los ciclos de crecimiento del polímero están inversamente influenciados con la cristalinidad de las películas, ya que conforme disminuyen los ciclos aumenta la cristalinidad de la muestra. Esto mostrando la formación de cristalitos conforme se aumenta el espesor de la película.

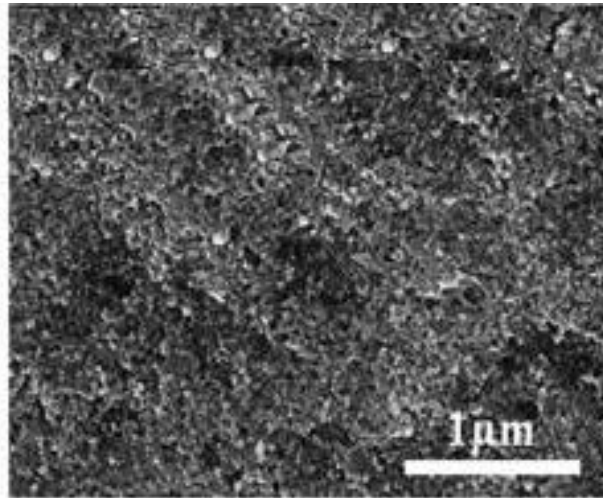
3.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MÉTODO SEM (MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO)

Luego de la electrodeposición las películas depositadas dentro del rango de potencial (-1,1 - 1,2 V) fueron sometidas a un lavado con agua desionizada el cual funciona también como prueba de adherencia de las películas, luego de esto las películas seleccionadas (003R, 006R, 008R, 010R) fueron caracterizadas morfológicamente por el método de microscopía electrónica de barrido (SEM).

En lo que concierne al comportamiento del proceso redox, entre mayor sea la porosidad de la película mayor área superficial tendrá, la cual podría promover el intercambio de iones entre la película y el electrolito durante el crecimiento del polímero en el sustrato, llevando a una mejor definición en los picos de reducción y oxidación observados en los voltágramas cíclicos.

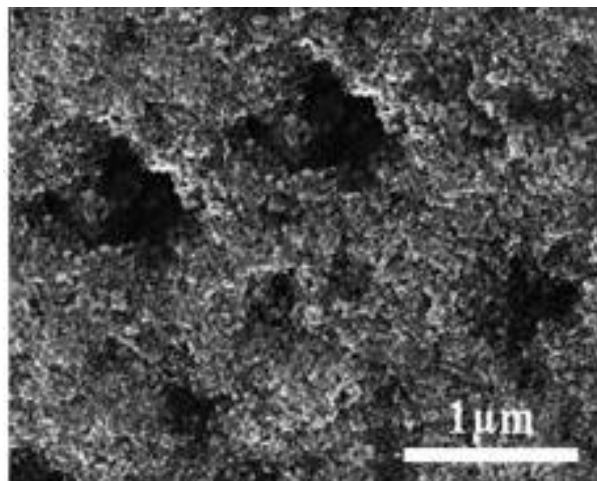
3.4.1 Película 003R. Esta película que fue depositada a las condiciones de concentración, número de ciclos, y velocidad de barrido respectivamente de (0,01M, 15 ciclos, 100mVs^{-1}) mostro un aspecto mayormente uniforme esto por la alta velocidad de barrido usada en el experimento, esta morfología es bastante útil para procesos fotovoltaicos como en las celdas solares en los cuales se necesitan películas con capas delgadas y lisas para una óptima transferencia electrónica. **Imagen 33**

Imagen 33 Análisis morfológico SEM para película 003R



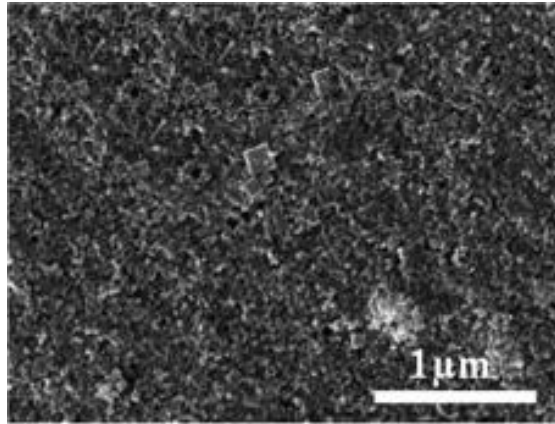
3.4.2 Película 006R. Esta película depositada a las condiciones de concentración, número de ciclos, y velocidad de barrido respectivamente de (0,015M, 10 ciclos, 100mVs^{-1}) mostro un aumento significativo en la rugosidad como porosidad de la película generando así un aumento en el área superficial esto gracias al aumento tanto en la concentración del monómero depositado. **Imagen 34**

Imagen 34 Análisis morfológico SEM para película 006R



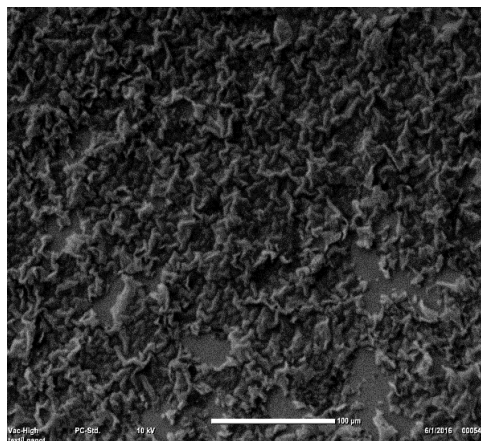
3.4.3 Película 008R. Esta película presento una estructura con menor rugosidad y porosidad que la película 006R esto directamente relacionado con el aumento a un valor del doble de la velocidad de barrido. La cual fue depositada a las condiciones de concentración, numero de ciclos, y velocidad de barrido respectivamente de (0,02M ,20 ciclos, 200mVs⁻¹). **Imagen 35**

Imagen 35 Análisis morfológico SEM para película 008R



3.4.4 Película 010R. La película depositada a condiciones de concentración, numero de ciclos, y velocidad de barrido respectivamente de (0,02M ,20 ciclos, 50mVs⁻¹) presento la mayor rugosidad y porosidad de las películas estudiadas debido a la baja velocidad de barrido a su vez con un elevado número de ciclos y mayor concentración además de poder ser explicado como que el campo eléctrico en la superficie del electrodo es menos uniforme cuando el voltaje aplicado es incrementado, donde estas películas son las más adecuada para el estudio de la actividad fotocatalítica debido a su elevada área superficial y porosidad permitiendo permitió una mayor transferencia de masa así como contacto con la solución a degradar. **Imagen 36**

Imagen 36 Análisis morfológico SEM para película 010R



Estas imágenes indican el posible mecanismo de crecimiento, ya que la superficie desnuda de ITO comprende una estructura irregular con granos policristalinos separados por grandes valles, es en la etapa inicial de la electrodeposición donde se presenta un proceso inmediato de nucleación de estos granos permitiendo el crecimiento del polímero sobre ellos y ya que el proceso de electropolimerización es la combinación de un crecimiento capa sobre capa instantáneo bidimensional o una nucleación tridimensional la cual es favorecida a bajas concentraciones de monómero lo cual fue el comportamiento obtenido en los diferentes experimentos.

4. CONCLUSIONES

- Se observó en los voltágrama un fuerte aumento en la corriente a potenciales mayores de 300 mV cuando se realizan variaciones en la concentración y velocidades de barrido, contrario en el caso en que se varía los ciclos de deposición donde estos fuertes aumentos de corriente tuvieron lugar de la siguiente forma. A 5 ciclos en 600 mV, 10 ciclos a 300mV, 15 ciclos a 220 mV, 20 ciclos a 150 mV y 22 ciclos a 140 mV. Este aumento en la corriente muestra el típico comportamiento de oxidación del EDOT en sistemas acuosos donde la reacción es restringida por el transporte de masa gracias a la baja solubilidad del EDOT en soluciones acuosas.
- Se observó una relación de aumento en el espesor, rugosidad y porosidad de las películas conforme se aumentaron los ciclos de deposición y disminución en velocidad de barrido, eso atribuido al incremento continuo de corriente en cada ciclo donde el polímero se expandía de forma radial, formando una nueva capa sobre la anterior y generando un aumento en la conductividad eléctrica de la película.
- Se encontró que a potenciales finales menores de 1000 mV se generaba una respuesta referente a la reacción de oxidación más no a la reacción de reducción del EDOT mostrando que a potenciales menores de 1000 mV el EDOT no polimeriza en el vidrio de óxido de indio dopado con estaño (ITO).
- Se determinó que las soluciones electrolíticas con composiciones de 0.01 M, 0.015 M y 0.02 M de EDOT respectivamente en 0.1 M de LiClO₄, 0.01 M de HCl y 0.05 M de SDS favorecieron al aumento en la cristalinidad de las películas polimerizadas de PEDOT al ser esta una micro emulsión ácido acuosa que contenía Li⁺ los cuales al participar en la electropolimerización podrían estar siendo insertados en la matriz polimérica como carga de compensación o en la formación de pares iónicos con el ClO₄⁻ permitiendo una situación favorable que promueve el crecimiento del PEDOT sobre el vidrio conductor ITO.
- Se obtuvo porcentajes de degradación de hasta el 56% de azul de metileno en 80 minutos, usando PEDOT electrodepositado en vidrio conductor ITO.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda estudiar el PEDOT como material foto activo para la degradación utilizando otros tipos de contaminantes.
- Elaborar películas de PEDOT por otras rutas de polimerización como lo es polimerización oxidativa y polarización *in situ* para así evaluar las ventajas y desventajas de los diferentes métodos de deposición.
- Realizar películas de PEDOT modificadas como lo son el PEDOT: PSS, PRODOT, MDOT y PEDOT-H entre otros que permitan un estudio más amplio sobre los endioxitiofenos y sus propiedades fotoactivas.
- Reproducir el modelo a escala piloto lo cual permitiría evaluar casos reales como campos de acción utilizando un método simultáneo e integrado de (fotocatálisis y electroquímica) para la obtención y usos del PEDOT.

BIBLIOGRAFÍA

ALEKSANDROVA, Mariya, et al. Highly flexible, conductive and transparent PEDOT:PSS/Au/PEDOT:PSS multilayer electrode for optoelectronic devices. En: MATERIALS LETTERS. 7/1.vol. 174, p. 204-208

ANDREAS, Stadler. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. En: MATERIALS 2012, 5, 661-683; DOI:10.3390/ma5040661. 19 April.

CHANG, Hui Chung, et al. Conductive PEDOT:PSS coated polylactide (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) electrospun membranes: Fabrication and characterization. En: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: C. 4/1.vol. 61, p. 396-410

CHU, Zhenyu, et al. In-situ fabrication of well-distributed gold nanocubes on thiol graphene as a third-generation biosensor for ultrasensitive glucose detection. En: ELECTROCHIMICA ACTA. 9/10.vol. 176, p. 162-171

FRITZ, Scholz. Electroanalytical Methods. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 359 p. ISBN 978-3-642-02914-1

HAN, Dongxue, et al. Morphology of electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate) films. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. 4/1.vol. 602, no. 1, p. 24-28

HARMAN, David G., et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):dextran sulfate (PEDOT:DS) – A highly processable conductive organic biopolymer. En: ACTA BIOMATERIALIA. 3/1.vol. 14, p. 33-42

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización, Bogotá: el Instituto, 2008, p. 1

_____. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá: El Instituto, 2008, p.1 2

_____. Referencias documentales para fuentes de informaciones electrónicas. NTC 4490. Bogotá: El Instituto, 1998, p.2

JAMAL, Ruxangul, et al. Synthesis of poly(3,4-propylenedioxythiophene)/MnO₂ composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue. En: PROGRESS IN NATURAL SCIENCE: MATERIALS INTERNATIONAL. 2.vol. 26, no. 1, p. 32-40

JAMAL, Ruxangul, et al. Synthesis of poly(3,4-propylenedioxythiophene)/MnO₂ composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue. En: PROGRESS IN NATURAL SCIENCE: MATERIALS INTERNATIONAL. 2.vol. 26, no. 1, p. 32-40

JØRGENSEN,Mikkel; NORRMAN,Kion y KREBS, Frederik C. Stability/degradation of polymer solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 7.vol. 92, no. 7, p. 686-714

KARADE,Swapnil S. y SANKAPAL,Babasaheb R. Room temperature PEDOT:PSS encapsulated MWCNTs thin film for electrochemical supercapacitor. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. 6/15.vol. 771, p. 80-86

KARCZEWSKI,Jakub y JASIŃSKI,Piotr. Influence of electropolymerization conditions on the morphological and electrical properties of PEDOT film. En: ELECTROCHIMICA ACTA. 9/10.vol. 176, p. 156-161

KAZARINOV,V. E., et al. Phenomenological description of dark redox reactions at electrodes covered with conducting polymer films. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY. 1989.vol. 271, no. 1, p. 193-211

KIM,Shinae; KIM,Hye Su y PARK,Yeong Don. Doped PEDOT:PSS electrodes, patterned through wettability control, and their effects on the electrical properties of polymer thin film transistors. En: ORGANIC ELECTRONICS. 3.vol. 30, p. 296-301

KREBS, Frederik C. Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 7.vol. 92, no. 7, p. 715-726

LANG,Udo; NAUJOKS,Nicola y DUAL,Jurg. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. En: SYNTHETIC METALS. 3.vol. 159, no. 5-6, p. 473-479

LI,Jianxiong y MA,Yaxiao. In-situ synthesis of transparent conductive PEDOT coating on PET foil by liquid phase depositional polymerization of EDOT. En: SYNTHETIC METALS. 7.vol. 217, p. 185-188

MAHAZAKA,H.; NOËL,V. y CHEVROT,C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. 8/30.vol. 472, no. 2, p. 103-111

PATRA,S.; BARAI,K. y MUNICHANDRAIAH,N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. En: SYNTHETIC METALS. 6.vol. 158, no. 10, p. 430-435

RANDRIA

RANDRIAMAHAZAKA,H.; NOËL,V. y CHEVROT,C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. 8/30.vol. 472, no. 2, p. 103-111

SARANYA,K.; RAMEEZ,Md y SUBRAMANIA,A. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview. En: EUROPEAN POLYMER JOURNAL. 5.vol. 66, p. 207-227

SARANYA,K.; RAMEEZ,Md y SUBRAMANIA,A. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview. En: EUROPEAN POLYMER JOURNAL. 5.vol. 66, p. 207-227

SERGE COSNIER,Arkady Karyakin. Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications. 1st ed. Alemania: Wiley-VCH, 2011. 296 p. ISBN 978-3527630592

SHI,Yumeng, et al. Work function engineering of electrodes via electropolymerization of ethylenedioxythiophenes and its derivatives. En: ORGANIC ELECTRONICS. 10.vol. 9, no. 5, p. 859-863

SOO KIM,Youn, et al. Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. 3.vol. 94, no. 3, p. 471-477

TAMBURRI,Emanuela, et al. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. En: SYNTHETIC METALS. 3.vol. 159, no. 5–6, p. 406-414

TAMBURRI,Emanuela, et al. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. En: SYNTHETIC METALS. 3.vol. 159, no. 5–6, p. 406-414

TAYLOR,I. Mitch, et al. Enhanced Dopamine Detection Sensitivity by PEDOT/Graphene Oxide Coating on in vivo Carbon Fiber Electrodes. En: BIOSENSORS AND BIOELECTRONICS.

TIMPANARO,S., et al. Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning–tunneling microscopy. En: CHEMICAL PHYSICS LETTERS. 8/21.vol. 394, no. 4–6, p. 339-343

VOROTYNTSEV,Mikhail A., et al. Memory effects in functionalized conducting polymer films: titanocene derivatized polypyrrole in contact with THF solutions. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. 7/30.vol. 552, p. 307-317

ANEXOS

ANEXO A
HOJA DE SEGURIDAD EDOT

AK Scientific, Inc.
Safety Data Sheet
3,4-Ethylenedioxythiophene

Page 1 of 4

1. Identification

Product name	3,4-Ethylenedioxythiophene
Catalog#	L437
IUPAC name	2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine
Product use/Restrictions on use	For laboratory research and manufacturing use.
Company	AK Scientific, Inc. 30023 Ahern Ave. Union City, CA 94587
Telephone	(510) 429-8835
Fax	(510) 429-8836
Website	www.aksci.com
Emergency contact number:	(510) 429-8835

2. Hazards Identification

GHS Classification
Acute toxicity, Oral (Category 4)
Acute toxicity, Dermal (Category 3)
Eye irritation (Category 2A)
Acute aquatic toxicity (Category 3)
Chronic aquatic toxicity (Category 3)

Pictogram



Signal word
Danger

Hazard statement(s)

H302
H311
H319
H412

Harmful if swallowed.
Toxic in contact with skin.
Causes serious eye irritation.
Harmful to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statement(s)

P264
P270
P273
P280

P301 + P312

P302 + P352
P305 + P351 + P338

P312
P322

P330
P337 + P313

P361
P363
P405
P501

Wash skin thoroughly after handling.
Do not eat, drink or smoke when using this product.
Avoid release to the environment.
Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.
IF SWALLOWED: Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell.
IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water.
IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell.
Specific measures (see supplemental first aid instructions on this label).
Rinse mouth.
If eye irritation persists: Get medical advice/attention.
Remove/Take off immediately all contaminated clothing.
Wash contaminated clothing before reuse.
Store locked up.
Dispose of contents/container to an approved waste disposal plant.

Hazards not otherwise classified (HNOC) or not covered by GHS

None

3. Composition/Information on Ingredients

Synonyms: No data available.
CAS#: [126213-50-1]
Purity: 98%
EC#: No data available.

4. First Aid Measures

General information: Immediately remove any clothing contaminated by the product. Move out of dangerous area. Consult a physician and show this safety data sheet.

Inhalation: Move person to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Obtain medical aid.

Skin contact: Immediately flush skin with running water for at least 15 minutes while removing contaminated clothing and shoes. Wash clothing before reuse. Obtain medical aid immediately.

Eye contact: Immediately flush open eyes with running water for at least 15 minutes. Obtain medical aid immediately.

Ingestion: Do NOT induce vomiting without medical advice. Rinse mouth with water. Never administer anything by mouth to an unconscious person. Obtain medical aid immediately.

Most important symptoms and effects, both acute and delayed: No further information available. Please see headings 2 and 11.

Indication of any immediate medical attention and special treatment needed: No further information available.

5. Fire Fighting Measure

Suitable extinguishing media: Use water spray, dry chemical, carbon dioxide, or chemical foam.

Specific hazards arising from the chemical: Carbon oxides, Sulfur oxides

Advice for firefighters: As in any fire, wear a MSHA/NIOSH-approved or equivalent, pressure-demand, self-contained breathing apparatus and full protective gear. During a fire, irritating and highly toxic gases may be generated by thermal decomposition or combustion

6. Accidental Release Measures

Personal precautions, protective equipment and emergency procedures: Wear protective equipment and keep unprotected personnel away. Ensure adequate ventilation. Remove all sources of ignition. Prevent further leak or spill if safe to do so. For personal protective equipment, please refer to heading 8.

Environmental precautions: Do not let product enter drains, other waterways, or soil.

Methods and materials for containment and cleaning up: Prevent further leak or spill if safe to do so. Vacuum, sweep up, or absorb with inert material and place into a suitable disposal container. Consult local regulations for disposal. Also, see heading 13.

7. Handling and Storage

Precautions for safe handling: Avoid contact with skin, eyes, and personal clothing. Wash hands thoroughly after handling. Avoid breathing fumes. Use only with adequate ventilation. Wear suitable protective clothing, gloves, and eye/face protection. Keep away from sources of ignition. Minimize dust generation and accumulation. Keep container tightly closed. Open and handle container with care. Do not eat, drink, or smoke while handling.

Conditions for safe storage, including any incompatibilities: Store in a tightly-closed container when not in use. Store in a cool, dry, well-ventilated area away from incompatible substances. Keep away from sources of ignition.

8. Exposure Controls/Personal Protection

Exposure limits

OSHA PEL: No data available.
NIOSH REL: No data available.
ACGIH TLV: No data available.

Appropriate engineering controls: Avoid contact with skin, eyes, and clothing. Wash hands before breaks and immediately after handling the product. Facilities storing or utilizing this material should be equipped with an eyewash fountain. Use adequate ventilation to keep airborne concentrations low.

Personal protection

Eyes: Wear chemical splash goggles.
Hand: Wear protective gloves.
Skin and body: Wear protective lab coat and boots.

Respiratory: Use NIOSH/MSHA or CEN approved respirator.

9. Physical and Chemical Properties

Physical State:	Colorless to yellow to brown liquid
Molecular Formula:	C6H6O2S
Molecular Weight:	142.18
Odor:	No data available.
pH:	No data available.
Boiling Point Range:	193°C
Freezing/Melting Point:	No data available.
Flash Point:	No data available.
Evaporation Rate:	No data available.
Flammability (solid, gas):	Please see section 2.
Explosive limits:	No data available.
Vapor Pressure:	No data available.
Vapor Density:	No data available.
Solubility:	No data available.
Relative Density:	1.331
Refractive Index:	1.5765
Volatility:	No data available.
Auto-ignition temperature:	No data available.
Decomposition Temperature:	No data available.
Partition Coefficient:	No data available.

10. Stability and Reactivity

Reactivity	No data available.
Chemical stability	Stable under recommended temperatures and pressures.
Possibility of hazardous reactions	No data available.
Conditions to avoid	Dust generation.
Incompatible materials	Strong oxidizing agents.
Hazardous decomposition products	Carbon oxides, Sulfur oxides

11. Toxicological Information

RTECS#	No data available.
Acute toxicity	No data available.
Routes of exposure	Inhalation, eye contact, skin contact, ingestion.
Symptoms related to the physical, chemical and toxicological characteristics	Skin contact may result in inflammation characterized by itching, scaling, reddening, blistering, pain or dryness. Eye contact may result in redness, pain or severe eye damage. Inhalation may cause irritation of the lungs and respiratory system. Overexposure may result in serious illness or death.
Carcinogenicity	
IARC	Not classified.
NTP	Not listed.
OSHA	Not listed.
Acute toxic effects	Inflammation of the eye is characterized by redness, watering, and itching. Skin inflammation is characterized by itching, scaling, reddening, or, occasionally, blistering.

12. Ecological Information

Ecotoxicity	No data available.
-------------	--------------------

Persistence and degradability	No data available.
Bioaccumulative potential	No data available.
Mobility in soil	No data available.
Other adverse effects	No data available.

13. Disposal Considerations

Disposal of waste: Chemical waste generators must determine whether a discarded chemical is classified as hazardous waste. US EPA guidelines for the classification determination are listed in 40 CFR 261.3. Additionally, waste generators must consult state and local hazardous waste regulations to ensure complete and accurate classification. Observe all federal, state and local regulations when disposing of the substance.

Disposal of packaging: Do not reuse containers. Dispose of as unused product.

14. Transport Information

DOT (U.S.)

UN number	2810
Proper shipping name	Toxic, liquids, organic, n.o.s. (3,4-Ethylenedioxythiophene)
Transport hazard class(es)	6.1
Packing group	III

IATA

UN number	2810
Proper shipping name	Toxic liquid, organic, n.o.s. (3,4-Ethylenedioxythiophene)
Transport hazard class(es)	6.1
Packing group	III

15. Regulatory Information

TSCA Chemical Inventory: This product is on the EPA Toxic Substance Control Act (TSCA) inventory. The product is supplied solely for use in research and development by or under the supervision of a technically qualified individual as defined in 40 CFR 720 et seq. The health risks have not been fully determined. Any information that is or becomes available will be supplied on an SDS sheet.

California Proposition 65: Not listed.

EC#: No data available.

NFPA rating:

Health:	2
Flammability:	1
Instability:	0

16. Additional Information

Revision Date: 4/27/2015

Printed Date: 10/2/2015

Disclaimer:

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no event shall AK Scientific be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if AK Scientific has been advised of the possibility of such damages.

ANEXO B
HOJA DE SEGURIDAD PERCLORATO DE LITIO

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD
ACIDO CLORHIDRICO LIQUIDO



Fecha Revisión: 19/12/2005

SECCIÓN 1: PRODUCTO QUÍMICO E IDENTIFICACIÓN DE LA EMPRESA

Nombre del Producto: ACIDO CLORHIDRICO LIQUIDO
Sinónimos: Acido muriático, Cloruro de hidrógeno (cuando es gaseoso), Acido hidrocórico, Espíritus de sal
Fórmula: HCl
Número Interno:
Número UN: 1789
Clase UN: 8
Compañía que desarrolló la Hoja de Seguridad: Esta hoja de datos de seguridad es el producto de la recopilación de información de diferentes bases de datos desarrolladas por entidades internacionales relacionadas con el tema. La alimentación de la información fue realizada por el Consejo Colombiano de Seguridad, Carrera 20 No. 39 - 62. Teléfono (571) 2886355. Fax: (571) 2884367. Bogotá, D.C. - Colombia.

Teléfonos de Emergencia:

SECCIÓN 2: COMPOSICIÓN E INFORMACIÓN SOBRE INGREDIENTES

COMPONENTES				
Componente	CAS	TWA	STEL	%
Acido Hidrocórico	7647-01-0	N.R. (ACGIH 2004)	Ceiling: 2 ppm (ACGIH 2004)	37
Agua	7732-18-5	N.R. (ACGIH 2004)	N.R. (ACGIH 2004)	63

Uso: Síntesis química, procesamiento de alimentos (jarabe de malz, glutamato de sodio), acidificación (activación) de pozos de petróleo, reducción de minerales, decapado y limpiado de metales, acidificante industrial, limpieza en general, p. ej. de membranas en plantas de desalinización, desnaturizante de alcohol.

SECCIÓN 3: IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS

VISIÓN GENERAL SOBRE LAS EMERGENCIAS:

Líquido incoloro o ligeramente amarillo. ¡Peligro!. Corrosivo e higroscópico. Puede ocasionar severa irritación al tracto respiratorio o digestivo, con posibles quemaduras. Puede ser nocivo si se ingiere. Produce efectos fatales de acuerdo con estudios con animales. Puede ser fatal si se ingiere o se inhala. Puede ser sensibilizador. Órganos blanco: sistema respiratorio, dientes, ojos, piel y sistema circulatorio.

EFFECTOS ADVERSOS POTENCIALES PARA LA SALUD:

Inhalación: Corrosivo. Exposición ligera: irritación nasal, quemaduras, tos y sofocación. Exposición prolongada: quemaduras, úlceras en la nariz y la garganta. Si la concentración es elevada causa ulceración de la nariz y la garganta, edema pulmonar, espasmos, shock; falla circulatoria, incluso la muerte. Los síntomas del edema pulmonar pueden ser retardados.

Ingestión: Corrosivo. Puede generar quemaduras en la boca, garganta, esófago y estómago; náuseas, dificultad al comer, vómito, diarrea; en casos graves, colapso y muerte. Puede ser fatal en concentraciones o dosis elevadas. En caso de broncoaspiración puede causar daños graves a los pulmones y la muerte.

Ojos:	Corrosivo. Produce irritación, dolor, enrojecimiento y lagrimeo excesivo. La solución concentrada o una sobreexposición a los vapores puede causar quemaduras de la córnea y pérdida de la visión.
Efectos oronóicos:	Asma ocupacional. Las exposiciones repetidas a bajas concentraciones pueden generar coloración café y daños en el esmalte de los dientes, y dermatitis. La frecuente inhalación puede ocasionar sangrado de la nariz. También han sido reportadas bronquitis crónica y gastritis.

SECCIÓN 4: PROCEDIMIENTOS DE PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación:	Trasladar al aire fresco. Si no respira administrar respiración artificial (evitar el método boca a boca). Si respira con dificultad suministrar oxígeno. Mantener la víctima abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.
Ingestión:	Lavar la boca con agua. Si está consciente, suministrar abundante agua. No inducir el vómito. Si éste se produce de manera natural, inclinar la persona hacia el frente para evitar la broncoaspiración. Suministrar más agua. Buscar atención médica.
Piel:	Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con abundante agua y jabón, mínimo durante 15 minutos. Si la irritación persiste repetir el lavado. Bucar atención médica.
Ojos:	Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica.
Nota para los médicos:	Después de proporcionar los primeros auxilios, es indispensable la comunicación directa con un médico especialista en toxicología, que brinde información para el manejo médico de la persona afectada, con base en su estado, los síntomas existentes y las características de la sustancia química con la cual se tuvo contacto.

SECCIÓN 5: MEDIDAS EN CASO DE INCENDIO

Punto de Inflamación (°C):	N.A.
Temperatura de autoignición (°C):	N.A.
Límites de Inflamabilidad (%V/V):	N.A.
Peligros de incendio y/o explosión:	No es inflamable, pero en contacto con metales libera hidrógeno el cual es inflamable.
Medios de extinción:	Usar el agente de extinción adecuado según el tipo de fuego del alrededor. En caso de grandes incendios use agua en forma de rocío, espuma resistente al alcohol.
Productos de la combustión:	Produce humos tóxicos más pesados que el aire. Al ser calentada la solución libera vapores tóxicos de cloruro de hidrógeno. A temperaturas superiores de 1500°C, libera cloro e hidrógeno.
Precauciones para evitar incendio y/o explosión:	Mantener lejos de fuentes de calor. Evitar que entre en contacto con sustancias incompatibles, como metales. Mantener buena ventilación a nivel del piso y no almacene en lugares altos.
Instrucciones para combatir el fuego:	Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Retirar los contenedores expuestos si no hay riesgo, en caso contrario, enfriarlos aplicando agua en forma de rocío en la parte externa, desde una distancia segura. Utilizar protección personal.

SECCIÓN 6: MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Ventile el área. No tocar el líquido, ni permita el contacto directo con el vapor. Eliminar toda fuente de calor. Evitar que la sustancia caiga en alcantarillas, zonas bajas y confinadas, para ello construya diques con arena, tierra u otro material inerte. Dispersar los vapores con agua en forma de rocío. Mezclar con soda o cal para neutralizar. Recoger y depositar en contenedores herméticos para su posterior disposición. Lavar la zona con abundante agua.

SECCIÓN 7: MANEJO Y ALMACENAMIENTO

Manejo:	Usar siempre protección personal así sea corta la exposición o la actividad que realice con el producto. Mantener estrictas normas de higiene, no fumar, ni comer en el sitio de trabajo. Usar las menores cantidades posibles. Conocer en donde está el equipo para la atención de emergencias. Leer las instrucciones de la etiqueta antes de usar el producto. Rotular los recipientes adecuadamente. Evitar la liberación de vapor en las áreas de trabajo. Para diluir o preparar soluciones, adicionar lentamente el ácido al agua para evitar salpicaduras y aumento rápido de la temperatura. Debe tenerse cuidado con el producto cuando se almacena por periodos prolongados.
Almacenamiento:	Lugares ventilados, frescos y secos. Lejos de fuentes de calor, ignición y de la acción directa de los rayos solares. Separar de materiales incompatibles tales como agentes oxidantes, reductores y bases fuertes. Rotular los recipientes adecuadamente y manténgalos herméticamente cerrados. Proveer el lugar de un sistema de desagüe apropiado y con piso resistente a la corrosión. El sistema de ventilación debe ser resistente a la corrosión. Madera y otros materiales orgánicos combustibles, no deben ser usados sobre los pisos y estructuras del almacenamiento. Los contenedores no deben ser metálicos. El área de almacenamiento debe corresponder a corrosivos.
SECCIÓN 8: CONTROLES DE EXPOSICIÓN Y PROTECCIÓN PERSONAL	
Controles de Ingeniería:	Ventilación local y general resistente a la corrosión, para asegurar que la concentración no exceda los límites de exposición ocupacional. Se debe garantizar el control de las condiciones del proceso. Suministre aire de reemplazo continuamente para suplir el aire removido. Debe disponerse de duchas y estaciones lavajojos.
EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL	
Protección de los ojos y rostro:	Gafas de seguridad resistente a químicos con protección lateral.
Protección de piel:	Guantes overol y botas. Los materiales resistentes son: neopreno, nitrilo/polivinil cloruro, polietileno clorado, viton/neopreno, caucho natural, nitrilo, viton, butil/neopreno, clorobutilo, policarbonato, neopreno/PVC, caucho estireno butadieno
Protección respiratoria:	Respirador con filtro para vapores ácidos.
Protección en caso de emergencia:	Equipo de respiración autónomo (SCBA) y ropa de protección total que incluya: guantes, gafas, ropa de PVC y botas de caucho.
SECCIÓN 9: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	
Apariencia, olor y estado físico:	El ácido clorhídrico es un líquido humeante incoloro o amarillo claro con olor penetrante e irritante.
Gravedad específica (Agua=1):	1.184
Punto de ebullición (°C):	50 a 760 mm Hg.
Punto de fusión (°C):	-66
Densidad relativa del vapor (Aire=1):	1.27
Presión de vapor (mm Hg):	158 a 20 °C.
Viscosidad (cp):	0.48 a -155 °C.
pH:	0.1 (1N); 2.01 (0.01N).
Solubilidad:	Soluble en agua, alcoholes, éter y benceno. Insoluble en hidrocarburos.
SECCIÓN 10: ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD	
Estabilidad química:	Estable bajo condiciones normales de manipulación y almacenamiento. Es sensible a la luz solar directa.
Condiciones a evitar:	Calor, luz solar directa y materiales incompatibles.
Incompatibilidad con otros materiales:	Agua, metales activos, álcalis, óxidos metálicos, hidróxidos, aminas, carbonatos, anhídrido acético, óleum, ácido sulfúrico, vinil acetato, aldehídos, epóxidos, agentes reductores y oxidantes, sustancias explosivas, cianuros, sulfuros, carburos, acetiluros, boruros.
Productos de descomposición peligrosos:	Emite vapores tóxicos de cloruro de hidrógeno cuando se calienta hasta la descomposición y reacciona con agua o vapor de agua para producir calor y vapores tóxicos y corrosivos. La descomposición térmica oxidativa produce vapores tóxicos de cloro y explosivo gas de hidrógeno.

ACIDO CLORHIDRICO (MUNDO)

<p>Pollmerización peligrosa: No ocurre polimerización.</p>
<p>SECCIÓN 11: INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA</p> <p>Los valores de toxicidad se han reportado para el producto concentrado DL50 (Intraperitoneal, ratón)=40,142 mg/Kg. DL50 (oral, conejo)=900 mg/Kg. LC50/1 H (Inhalación, ratones)=1108 ppm. LC50 (Inhalación, ratas) = 3124 ppm/1 H. La IARC (Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer) clasificó esta sustancia en el Grupo 3: no carcinogénico para humanos. Se está investigando por efectos mutágenicos, teratogénicos y reproductivos.</p>
<p>SECCIÓN 12: INFORMACIÓN ECOLÓGICA</p> <p>El principal efecto en el medio acuático es la alteración del pH, el cual dependiera de la concentración del ácido. Este ácido se caracteriza por disociarse totalmente; por lo tanto puede afectar significativamente las condiciones normales del medio acuático. Toxicidad peces: CL50/96 H (agua fresca, pez Mosquito) =282 ppm. Es mortal a concentraciones mayores de 25 mg/L. El producto en la superficie del suelo es biodegradable. Si se localiza dentro del suelo se puede filtrar a las fuentes de agua superficiales.</p>
<p>SECCIÓN 13: CONSIDERACIONES DE DISPOSICIÓN</p> <p>Debe tenerse presente la legislación ambiental local vigente relacionada con la disposición de residuos para su adecuada eliminación. Considerar el uso del ácido diluido para neutralizar residuos alcalinos. Adicionar cuidadosamente ceniza de soda o cal, los productos de la reacción se pueden conducir a un lugar seguro, donde no tenga contacto el ser humano, la disposición en tierra es aceptable.</p>
<p>SECCIÓN 14: INFORMACIÓN SOBRE TRANSPORTE</p> <p>Etiqueta negra y blanca de sustancia corrosiva. También se clasifica como sustancia peligrosa para el medio ambiente (Clase 9.2). No transporte con sustancias explosivas, gases venenosos, sustancias que puedan presentar combustión espontánea, comburentes, peróxidos, radiactivos ni sustancias con riesgo de incendio.</p>
<p>SECCIÓN 15: INFORMACIÓN REGLAMENTARIA</p> <p>1. Ley 769/2002. Código Nacional de Tránsito Terrestre. Artículo 32: La carga de un vehículo debe estar debidamente empacada, rotulada, embalada y cubierta conforme a la normatividad técnica nacional. 2. Decreto 1609 del 31 de Julio de 2002, Por el cual se reglamenta el manejo y transporte terrestre automotor de mercancías peligrosas por carretera. 3. Ministerio de Transporte. Resolución número 3800 del 11 de diciembre de 1998. Por el cual se adopta el diseño y se establecen los mecanismos de distribución del formato único del manifiesto de carga. 4. Los residuos de esta sustancia están considerados en: Ministerio de Salud. Resolución 2309 de 1986, por la cual se hace necesario dictar normas especiales complementarias para la cumplida ejecución de las leyes que regulan los residuos sólidos y concretamente lo referente a residuos especiales. 5. Ministerio de Justicia. Ley 30 de 1986. Por la cual se adopta el Estatuto Nacional de Estupefacientes y se dictan otras disposiciones. Ministerio de Justicia. Resolución 0009 del 18 de febrero de 1987. Consejo Nacional de Estupefacientes. Resolución No 0031 de junio 13 de 1991. Consejo Nacional de Estupefacientes. Resolución No 007 de 1992. Consejo Nacional de Estupefacientes. Resolución 0001 del 30 de enero de 1995 por el cual se adiciona la resolución 09 de 1987. Mediante las cuales se establecen regulaciones para aquellas sustancias que puedan utilizarse para el procesamiento de drogas que producen dependencia.</p>
<p>SECCIÓN 16: OTRAS INFORMACIONES</p> <p>La información relacionada con este producto puede no ser válida si éste es usado en combinación con otros materiales o en otros procesos. Es responsabilidad del usuario la interpretación y aplicación de esta información para su uso particular</p>
<p>Bibliografía</p>

ANEXO C

HOJA DE SEGURIDAD ÁCIDO CLORHÍDRICO

Certificate of Analysis	GTI Laboratories Supplies Division of Green Technologies Inc. WARFIGHTER.GOV Vendor 5611 Northdale St., Houston TX 77087
------------------------------------	--

Lithium(I) perchlorate, =>99.995%, for analysis, Research Grade

Lithium perchlorate; Lithium perchlorate anhydrous; Perchloric acid lithium salt; Perchlorate de lithium;

Proper shipping name: Perchlorates, inorganic, n.o.s. (Lithium perchlorate) 5.1, UN1481, II

Product Number 271633360410
CAS Number 7791-03-9
Molecular Weight 106.39

Lot Number 885729
Linear Formula LiClO₄
Foreign Trade Commodity Code 2829.90.6100

Assay (AgNO₃ titration) 101.8%
Chloride <0.003%
Exceeds ACS specifications
FTIR spectra conforms
Insoluble matter <0.005%
Lead <0.0005%
pH 5% solution at 25°C 6.7
Solubility 1M at 20°C in water
White granules powder

Boiling point 430°C at 760 mmHg
Density 2.42 g/cm³
Flash point 400°C
ICP analysis confirms Li component
Iron <0.0001%
Melting point 236°C (lit.)
Solubility 60 g/100mL at 20°C in water
Sulfate <0.001%

Quantity Control

Wayne Mosley
Wayne Mosley, chemist
09-28-2015

GREEN TECHNOLOGIES

SAFETY DATA SHEET

100022013

TRADE/REG AND CHEMICAL IDENTIFICATION

1.1 Product identifier

Product Name

Lithium(1) perchlorate

Product Number

7791-03-9

CAS No.

7791-03-9

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses: Laboratory chemicals. Synthesis of substances.

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company: GTI Laboratories, Suite 100

Address: 1111 Commerce Street

Houston, TX 77007

Telephone: +1 604 240 4719

1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone #: Chemtex (800) 424-0930

2. HAZARD IDENTIFICATION

2.1 Classification of the substance or mixture

GHS Classification in accordance with 29 CFR 1910 (OSHA HCS)

Oxidizing solids (Category 2): H272

Skin irritator (Category 2): H315

Eye irritator (Category 2): H319

Specific target organ toxicity - single exposure (Category 3): Respiratory system: H335

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16

2.2 GHS Label elements, including precautionary statements

Pictogram



Danger

Signal word

Hazard statements

H272

H315

H319

H335

Precautionary statements

P210

P220

P221

P231

P232

P240

P241

P242

P243

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.1 Substances

Formula: LiClO₄

Molecular weight: 106.39 g/mol

CAS-No: 7791-03-9

EC-No: 202-207-2

Hazardous components

Component: Lithium perchlorate

Concentration: Ox. Sol. 2; Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2A; STOT SE 3; H272; H315; H319; H335

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16

4. FIRST AID MEASURES

4.1 Description of first aid measures

General advice: Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.

If inhaled: If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact: Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

In case of eye contact: Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

If swallowed: Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed: The most important known symptoms and effects are described in the labeling (see section 2.2) and/or in section 11.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed: No data available.

5. FIREFIGHTING MEASURES

- 5.1 Extinguishing media**
Suitable extinguishing media
Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide
Special hazards arising from the substance or mixture
Hydrogen chloride gas, Lithium oxides
- 5.2 Advice for firefighters**
Wear self-contained breathing apparatus for firefighting if necessary
- 5.4 Further information**
Use water spray to cool unopened containers

6. ACCIDENT RELEASE MEASURES

- 6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**
Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing vapours, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Evacuate personnel to safe areas. Avoid breathing dust.
For personal protection see section 8
- 6.2 Environmental precautions**
Do not let product enter drains
- 6.3 Methods and materials for containment and cleaning up**
Sweep up and shovel. Contain spillage, and then collect with an electrically protected vacuum cleaner or by wet-brushing and place in container for disposal according to local regulations (see section 13). Keep in suitable, closed containers for disposal
- 6.4 Reference to other sections**
For disposal see section 13

7. HANDLING AND STORAGE

- 7.1 Precautions for safe handling**
Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols. Further processing of solid materials may result in the formation of combustible dusts. The potential for combustible dust formation should be taken into consideration before additional processing occurs.
Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Keep away from sources of ignition - No smoking. Keep away from heat and sources of ignition.
For precautions see section 2.2
- 7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities**
Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.
Hygroscopic.
Storage class (TRGS 510): Strongly oxidizing hazardous materials
- 7.3 Specific end use(s)**
Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

- 8.1 Control parameters**
Components with workplace control parameters
Contains no substances with occupational exposure limit values
- 8.2 Exposure controls**
Appropriate engineering controls
Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday

Personal protective equipment

Eye/face protection
Safety glasses with side-shields conforming to EN169 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN166 (EU)

Skin protection
Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

Full contact
Material: Nitrile rubber
Minimum layer thickness: 0.11 mm
Break through time: 480 min
Material tested: Dermatin®

Splash contact
Material: Nitrile rubber
Minimum layer thickness: 0.11 mm
Break through time: 480 min
Material tested: Dermatin®

Test method: EN374
If used in solution or mixed with other substances, and under conditions which differ from EN 374, contact the supplier of the CE approved gloves. This recommendation is advisory only and must be evaluated by an industrial hygienist and safety officer familiar with the specific situation of anticipated use by our customers. It should not be considered as offering an approval for any specific use scenario

Body Protection

Impervious clothing. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace

Respiratory protection

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face particulate respirator type N100 (US) or type P3 (EN 143) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU)

Control of environmental exposure

Do not let product enter drains

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

9.1 Information on basic physical and chemical properties

- a) Appearance
Form: granular
Colour: white
- b) Odour
No data available
- c) Odour Threshold
No data available
- d) pH
6.0 - 9.5 at 108.4 g/l at 25 °C (77 °F)
- e) Melting point/freezing point
Melting point/range: 236 °C (457 °F) - lit.
- f) Initial boiling point and boiling range
No data available
- g) Flash point
Not applicable
- h) Evaporation rate
No data available
- i) Flammability (solid, gas)
No data available
- j) Upper/lower flammability or

ARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by AIC

ACOH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by AIC/M

NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP

OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA

Reproductive toxicity
No data available

Specific target organ toxicity - single exposure
No data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure
No data available

Aspiration hazard
No data available

Additional information
RTECS Not available

Large doses of lithium can have caused dizziness and prostration, and can cause kidney damage if sodium intake is limited. Dehydration, weight loss, dermatological effects, and thyroid disturbances have been reported. Central nervous system effects that include slurred speech, blurred vision, sensory loss, ataxia, and convulsions may occur. Diarrhea, vomiting, and neuromuscular effects such as tremor, cramps, and hyperactive reflexes may occur as a result of repeated exposure to lithium ion. To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

- 12.1 Toxicity
No data available
- 12.2 Persistence and degradability
No data available
- 12.3 Bioaccumulative potential
No data available
- 12.4 Mobility in soil
No data available
- 12.5 Results of PBT and vPvB assessment
PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted
- 12.6 Other adverse effects
No data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

- 13.1 Waste treatment methods
Product
Burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber but exert extra care in lighting as this material is highly flammable. Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material.
Contaminated packaging
Dispose of as unused product

13.2 Other safety information
No data available

13.3 Environmental information
No data available

13.4 Conditions for storage
No data available

13.5 Incompatible materials
No data available

13.6 Hazardous decomposition products
No data available

13.7 Other safety information
No data available

13.8 Environmental information
No data available

13.9 Conditions for storage
No data available

13.10 Incompatible materials
No data available

13.11 Hazardous decomposition products
No data available

13.12 Other safety information
No data available

13.13 Environmental information
No data available

13.14 Conditions for storage
No data available

13.15 Incompatible materials
No data available

13.16 Hazardous decomposition products
No data available

13.17 Other safety information
No data available

13.18 Environmental information
No data available

13.19 Conditions for storage
No data available

13.20 Incompatible materials
No data available

13.21 Hazardous decomposition products
No data available

13.22 Other safety information
No data available

13.23 Environmental information
No data available

13.24 Conditions for storage
No data available

13.25 Incompatible materials
No data available

13.26 Hazardous decomposition products
No data available

13.27 Other safety information
No data available

13.28 Environmental information
No data available

13.29 Conditions for storage
No data available

13.30 Incompatible materials
No data available

13.31 Hazardous decomposition products
No data available

13.32 Other safety information
No data available

13.33 Environmental information
No data available

13.34 Conditions for storage
No data available

13.35 Incompatible materials
No data available

13.36 Hazardous decomposition products
No data available

13.37 Other safety information
No data available

13.38 Environmental information
No data available

13.39 Conditions for storage
No data available

13.40 Incompatible materials
No data available

13.41 Hazardous decomposition products
No data available

13.42 Other safety information
No data available

13.43 Environmental information
No data available

13.44 Conditions for storage
No data available

13.45 Incompatible materials
No data available

13.46 Hazardous decomposition products
No data available

13.47 Other safety information
No data available

13.48 Environmental information
No data available

13.49 Conditions for storage
No data available

13.50 Incompatible materials
No data available

13.51 Hazardous decomposition products
No data available

13.52 Other safety information
No data available

13.53 Environmental information
No data available

13.54 Conditions for storage
No data available

13.55 Incompatible materials
No data available

13.56 Hazardous decomposition products
No data available

13.57 Other safety information
No data available

13.58 Environmental information
No data available

13.59 Conditions for storage
No data available

13.60 Incompatible materials
No data available

13.61 Hazardous decomposition products
No data available

13.62 Other safety information
No data available

13.63 Environmental information
No data available

13.64 Conditions for storage
No data available

13.65 Incompatible materials
No data available

13.66 Hazardous decomposition products
No data available

13.67 Other safety information
No data available

13.68 Environmental information
No data available

13.69 Conditions for storage
No data available

13.70 Incompatible materials
No data available

13.71 Hazardous decomposition products
No data available

13.72 Other safety information
No data available

13.73 Environmental information
No data available

13.74 Conditions for storage
No data available

13.75 Incompatible materials
No data available

13.76 Hazardous decomposition products
No data available

13.77 Other safety information
No data available

13.78 Environmental information
No data available

13.79 Conditions for storage
No data available

13.80 Incompatible materials
No data available

13.81 Hazardous decomposition products
No data available

13.82 Other safety information
No data available

13.83 Environmental information
No data available

13.84 Conditions for storage
No data available

13.85 Incompatible materials
No data available

13.86 Hazardous decomposition products
No data available

13.87 Other safety information
No data available

13.88 Environmental information
No data available

13.89 Conditions for storage
No data available

13.90 Incompatible materials
No data available

13.91 Hazardous decomposition products
No data available

13.92 Other safety information
No data available

13.93 Environmental information
No data available

13.94 Conditions for storage
No data available

13.95 Incompatible materials
No data available

13.96 Hazardous decomposition products
No data available

13.97 Other safety information
No data available

13.98 Environmental information
No data available

13.99 Conditions for storage
No data available

14.00 Incompatible materials
No data available

ANEXO D
PROTOCOLO LAVADO DE VIDRIOS

