



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**ELECTROSÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO PPy-PANi Y SU APLICACIÓN EN LA
ADSORCIÓN DE ARSÉNICO**

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

Ing. Jorge Alberto Méndez García

G09070789

Bajo la dirección de:

Director(a):

Dr. Ulises Páramo García

Co-Director(a):

Dr. Héctor Hernández Escoto

Ciudad Madero, Tamaulipas.

Diciembre 2021.



Cd. Madero, Tam. **26 de noviembre de 2021**

OFICIO No. : U.143/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. JORGE ALBERTO MENDEZ GARCÍA
No. DE CONTROL G09070789
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“ELECTROSÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO PPY-PANI Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIA:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
VOCAL:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SUPLENTE:	DR.	HÉCTOR HERNÁNDEZ ESCOTO
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTOR:	DR.	HÉCTOR HERNÁNDEZ ESCOTO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada con todo mi amor a mis padres Rosalba y Jorge, por el esfuerzo y la dedicación que han puesto en mi educación, por su apoyo, paciencia y amor incondicional, gracias por alentarme todos los días para seguir creciendo como persona y como profesional.

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por creer en mí y alentarme a seguir creciendo día a día.

A los Dres. Ulises, Nohra y Héctor, por su guía, paciencia y apoyo durante todo este proceso.

A mis mejores amigos:

Augusto, Elda y José Manuel, por su apoyo y sus consejos que me han ayudado personal y laboralmente, porque siempre han estado ahí cuando necesito desahogarme y me han ayudado a ver las cosas diferente. Gracias a ustedes es que me fue posible terminar este posgrado, los quiero mucho.

Por último, quiero agradecer al Instituto Tecnológico Nacional de México, por la oportunidad de cursar este posgrado y al CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta investigación.

Electrosíntesis de un copolímero PPy-PANi y su aplicación en la adsorción de arsénico

Ing. Jorge Alberto Méndez García

Resumen

Se han desarrollado diversas investigaciones en cuanto a la contaminación por arsénico, las cuales utilizan diferentes agentes químicos para llevar a cabo una reducción en la concentración de este metal. Un gran número de estas se basan en la reducción u oxidación del arsénico para hacerlo reaccionar con otros compuestos y así poder llevar a cabo la remoción o reducir su toxicidad.

En el capítulo 1 se expone una introducción al tema de la contaminación ambiental por arsénico, el planteamiento del problema, la justificación y los objetivos generales y específicos de esta investigación.

El capítulo 2 muestra los antecedentes, las características generales del arsénico, así como su toxicidad y el marco legal. También se describen los polímeros conductores, sus características, las diferentes técnicas que existen para la remoción de arsénico, así como los trabajos que se han realizado en el ámbito del uso de polímeros conductores en la remoción de arsénico.

En el capítulo 3 se expone la metodología con la cual se realizaron los experimentos para la obtención de capas de polipirrol, polianilina, y polipirrol-polianilina sobre sustratos de acero inoxidable 304, el diseño del experimento, la caracterización de los materiales obtenidos, el estudio de la cinética de adsorción y el desarrollo de un modelo matemático, así como de las isoterms de adsorción.

El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos de los experimentos realizados respecto a la síntesis de los materiales polipirrol, polianilina y polipirrol-polianilina, la caracterización química y morfológica de los mismos, el desarrollo de la cinética de adsorción, el modelo matemático y las isoterms.

Por último, en el capítulo 5 expresan las conclusiones de acuerdo a los resultados obtenidos, así como las recomendaciones para la continuación de este trabajo.

Electrosynthesis of a PPy-PANi copolymer and its application in arsenic adsorption

Ing. Jorge Alberto Méndez García

Abstract

Various investigations have been developed regarding arsenic contamination, which utilize different chemical agents to carry out a reduction in the concentration of this metal. A great number of these are based on the reduction or oxidation of arsenic in order to make it react with other compounds and thus, carry out the removal or reduce its toxicity.

Chapter 1 shows an introduction to the arsenic environmental contamination subject, definition of the problem, justification, and specific and general objectives of this investigation.

Chapter 2 contains the background, general characteristics and toxicity of arsenic and legal framework. This chapter also describes conductive polymers, their characteristics, the different techniques for arsenic removal, as well as previous works regarding the use of conductive polymers in arsenic removal.

Chapter 3 shows the methodology used to carry out the experiments to obtain polypyrrole, polyaniline and polypyrrole-polyaniline films on 304 stainless steel substrates, experimental design, the characterization of the obtained materials, adsorption kinetics, the development of a mathematical model and the adsorption isotherms.

Chapter 4 contains the results obtained from the experiments regarding the synthesis of the polypyrrole, polyaniline and polypyrrole-polyaniline films and their chemical and morphological characterization, development of adsorption kinetics, mathematical model and adsorption isotherms.

Finally, chapter 5 shows the conclusions according to the obtained results, as well as some recommendations in order to continue this work.

Índice General

Resumen	IV
Abstract.....	V
Índice Tablas.....	IX
Índice de Figuras	X
Nomenclatura.....	XVI
1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
1.3 Justificación del estudio.....	4
2 Antecedentes/Marco Teórico	5
2.1 Características del arsénico	6
2.2 Arsénico en el Agua	7
2.3 Toxicidad del arsénico	7
2.4 Marco legal del arsénico.....	8
2.5 Polímeros conductores.....	8
2.6 Propiedades de los polímeros conductores	10
2.7 Técnicas de remoción.....	10
2.8 Trabajos realizados con polímeros conductores	12
2.9 Electropolimerización.....	15
2.9.1 Mecanismo de electropolimerización.....	16

2.10	Voltamperometría cíclica	17
2.11	Determinación de arsénico.....	18
2.12	Técnicas de caracterización	19
2.12.1	Microscopía óptica.....	19
2.12.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	20
2.12.3	Voltamperometría de redisolución de onda cuadrada.....	20
2.13	Cinética de adsorción.....	20
2.14	Isoterma de adsorción	21
3	Metodología.....	23
3.1	Materiales y reactivos	23
3.2	Síntesis de los materiales	25
3.3	Diseño de experimento.....	25
3.4	Caracterización de materiales	27
3.5	Curva de calibración de As^{+3}	27
3.6	Determinación de As^{+3}	28
3.6.1	Selección de la mejor película de polímero	29
3.7	Estudio de la cinética de adsorción	29
3.8	Modelo matemático.....	29
3.9	Isotermas de adsorción	30
3.9.1	Isoterma de Langmuir	30
3.9.2	Isoterma de Freundlich.....	32
4	Análisis y Resultados.....	34

4.1	Síntesis de PPy	34
4.2	Síntesis de PANi	41
4.3	Síntesis de PPy-PANi	44
4.4	Microscopía óptica	58
4.4.1	Caracterización de PPy	58
4.4.2	Caracterización PANi	61
4.4.3	Caracterización PPy-PANi	64
4.5	Caracterización FTIR	67
4.5.1	Caracterización PPy	67
4.5.2	Caracterización PANi	68
4.5.3	Caracterización PPy-PANi	69
4.6	Determinación de As^{+3}	70
4.6.1	Curva de calibración	70
4.6.2	Aplicación de la técnica SWSV	71
4.6.3	Selección de la mejor película	74
4.7	Estudio de la cinética de adsorción	75
4.8	Modelo matemático	76
4.9	Isoterma de Langmuir	78
4.10	Isoterma de Freundlich	84
4.11	Efecto de la masa del adsorbente	85
5	Conclusiones y Recomendaciones	87
	Bibliografía	89

Índice Tablas

Tabla 2.1. Conductividad de polímeros representativos después de dopaje.....	9
Tabla 3.1. Parámetros de pruebas preliminares para síntesis de polipirrol	25
Tabla 3.2. Parámetros de pruebas preliminares para síntesis de polianilina	26
Tabla 3.3. Parámetros de pruebas preliminares para síntesis de PPy-PANi.....	26
Tabla 3.4. Parámetros de pruebas para síntesis de PPy-PANi.....	27
Tabla 4.1. Resultados de pruebas con sustratos de PPy. Corriente inicial: 4.45 mA	72
Tabla 4.2. Resultados de pruebas con sustratos de PANi. Corriente inicial: 4.45 mA.....	73
Tabla 4.3. Resultados de pruebas con sustratos de PPy-PANi. Corriente inicial: 4.45 mA	73
Tabla 4.4. Valores de τ y C_{∞}	78

Índice de Figuras

Figura 2.1. Estructura del poliestireno	9
Figura 2.2. Esquema de una celda electroquímica [21]	16
Figura 2.3. Esquema del mecanismo de electropolimerización de polipirrol [46].....	17
Figura 2.4. Voltamperograma ciclico.....	18
Figura 2.5. Señales de las técnicas SWSV, DPSV y LSSV a una concentración de As de 10 ppm. Potencial de -0.2 a 0.35 V vs Ag/AgCl.	19
Figura 3.1. A) Celda Electroquímica, B) Autolab 302N.....	24
Figura 3.2. Placa pulida de Al-304.....	24
Figura 3.3. Celda electroquímica para curva de calibración.	28
Figura 3.4. A) Sustrato con película de polímero. B) Sustrato en contacto con solución de As^{+3}	28
Figura 4.1. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -1 a 2 V contra Ag/AgCl. 20 ciclos. Velocidad de barrido: $0.05 V s^{-1}$	35
Figura 4.2. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.7 a 1.8 V contra Ag/AgCl. 10 ciclos.....	35
Figura 4.3. Efecto del número de ciclos en la síntesis de PPy. A) 10 ciclos, B) 20 ciclos, C) 30 ciclos. Ventana de potencial: -0.7 a 1.8 V.....	36
Figura 4.4. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a: 0.9 V(A) y 1 V (B) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: $0.05 V s^{-1}$	37
Figura 4.5. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.1 V(A) y 1.2 V (B) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: $0.05 V s^{-1}$	38
Figura 4.6. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.3 V(A) y 1.4 (B) V contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: $0.05 V s^{-1}$	39
Figura 4.7. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V(A), 1.6 V (B), y -0.4 a 1.7 V (C) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: $0.05 V s^{-1}$	40

Figura 4.8. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 0.9 V (A) y 1 V (B) contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	41
Figura 4.9. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.1 V (A) y -1.2 V (B) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	42
Figura 4.10. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.3 V (A) y 1.4 V (B) contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	43
Figura 4.11. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.5 V (A), 1.6 V (B) y 1.7 V (C) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	44
Figura 4.12. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	45
Figura 4.13. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V contra Ag/AgCl	45
Figura 4.14. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	46
Figura 4.15. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1 V contra Ag/AgCl	47
Figura 4.16. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.1 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	48
Figura 4.17. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.1 V contra Ag/AgCl	49
Figura 4.18. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.2 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	50
Figura 4.19. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.2 V contra Ag/AgCl	50
Figura 4.20. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	51

Figura 4.21. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V contra Ag/AgCl	52
Figura 4.22. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.4 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	53
Figura 4.23. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.4 V contra Ag/AgCl	53
Figura 4.24. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	54
Figura 4.25. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V contra Ag/AgCl	55
Figura 4.26. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	56
Figura 4.27. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V contra Ag/AgCl	56
Figura 4.28. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s ⁻¹	57
Figura 4.29. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V contra Ag/AgCl	58
Figura 4.30. Micrografías de películas de PPy depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 0.9 V, b) 1 V, c) 1.1 V y d) 1.2 V contra Ag/AgCl.....	59
Figura 4.31. Micrografías de películas de PPy depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 1.3 V, b) 1.4 V, c) 1.5 V y d) 1.6 V contra Ag/AgCl.....	60
Figura 4.32. Micrografía de película de PPy depositada sobre AI-304 sintetizada con potencial anódico de 1.7 V contra Ag/AgCl.	61
Figura 4.33. Micrografías de películas de PANi depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 0.9V, b) 1 V, c) 1.1 V, y d) 1.2 V contra Ag/AgCl.....	62

Figura 4.34. Micrografías de películas de PANi depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 1.3 V, b) 1.4 V, c) 1.5 V, y d) 1.6 V contra Ag/AgCl.....	63
Figura 4.35. Micrografía de película de PANi depositada sobre AI-304 sintetizada con potencial anódico de 1.7 V contra Ag/AgCl	64
Figura 4.36. Micrografías de películas de PPy-PANi depositadas sobre AI-304 con potencial de inversión anódico de: a) 0.9V, b) 1 V, c) 1.1 V, y d) 1.2 V contra Ag/AgCl.....	65
Figura 4.37. Micrografías de películas de PPy-PANi depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 1.3 V, b) 1.4 V, c) 1.5 V, y d) 1.6 V contra Ag/AgCl.....	66
Figura 4.38. Micrografía de película de PPy-PANi depositada sobre AI-304 sintetizada con potencial anódico de 1.7 V contra Ag/AgCl	67
Figura 4.39. Espectro FTIR de PPy.....	68
Figura 4.40. Espectro FTIR de PANi	68
Figura 4.41. Espectro FTIR de PPy-PANi	69
Figura 4.42. Curva de calibración As^{+3} con una ventana de potencial de -0.2 a 0.35 V vs Ag/AgCl	70
Figura 4.43. Regresión lineal.....	71
Figura 4.44. Comparación de porcentaje de adsorción	74
Figura 4.45. Reducción de la concentración de As^{+3} Tiempo de contacto: 120 minutos. Sustrato: PPy-PANi sintetizado con potencial anódico de 1.6 V.....	75
Figura 4.46. Cinetica de adsorción	76
Figura 4.47. Concentración experimental y estimada. $C_{\infty} = 2$, $\tau = 1$	77
Figura 4.48. Concentración experimental y estimada. $C_{\infty} = 2$, $\tau = 1.57$	78
Figura 4.49. Calculo del area bajo la curva.....	79
Figura 4.50. Isoterma de Langmuir	81
Figura 4.51. Isotermas de adsorcion de los sustratos con mejor porcentaje de adsorcion. A) 96.17 %, B) 95.95 % y C) 93.7 %	83

Figura 4.52. Isoterma de Langmuir para concentración estimada.....	83
Figura 4.53. Isoterma de Freundlich.....	84
Figura 4.54. Efecto de la masa del adsorbente sobre la capacidad de adsorción	85
Figura 4.55. Isoterma de Langmuir para C_{∞}	86
Figura 4.56. Isoterma de Freundlich para C_{∞}	86

Índice de Ecuaciones

Ecuación 2.1. Isoterma de Freundlich	21
Ecuación 2.2. Isoterma de Langmuir	21
Ecuación 2.3. Modelo de Temkin.....	22
Ecuación 3.1	29
Ecuación 3.2	29
Ecuación 3.3. Ley de Faraday de la electrolisis.....	30
Ecuación 3.4. Forma lineal de la isoterma de Langmuir	31
Ecuación 3.5	31
Ecuación 3.6. Forma lineal de la isoterma de Freundlich.....	32
Ecuación 3.1	76
Ecuación 3.2	76
Ecuación 3.4. Forma lineal de la isoterma de Langmuir	80
Ecuación 4.1. Factor de separación	82

Nomenclatura

As	Arsénico
PPy	Polipirrol
PANi	Polianilina
PTh	Politiofeno
As ⁺³	Arsenito
As ⁺⁵	Arseniato
AI-304	Acero Inoxidable 304
ppb	Partes por billón
UV-vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visible
SEM	Microscopia electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
Ag	Plata
AgCl	Cloruro de plata
SWSV	Voltametría de redisolución de onda cuadrada

1 Introducción

La contaminación ambiental por metales pesados es un grave problema a nivel mundial, ya que elementos como el plomo, cromo y arsénico se acumulan en grandes concentraciones en el agua y en los alimentos; de esta manera, llega a causar grandes afectaciones a los seres vivos que los consumen.

El arsénico (As) es un metal pesado distribuido ampliamente en la naturaleza, principalmente en forma de sulfuros. Este elemento puede encontrarse disuelto en aguas subterráneas, mayormente en áreas de actividad volcánica o minera; además de esto, las descargas de diferentes industrias, así como el uso de herbicidas y pesticidas ayudan a que existan altas concentraciones de arsénico en mantos acuíferos superficiales.

El As se encuentra en la naturaleza como arsenito (As^{+3}) y arseniato (As^{+5}), siendo el primero más tóxico que el segundo. Este elemento llega al agua al disolverse los compuestos que lo contienen y la concentración de las especies depende mucho del pH del medio en el que se encuentran disueltas.

La contaminación de agua potable por arsénico se ha convertido en un problema de gran importancia a nivel mundial, debido a que en algunos países el agua extraída de pozos es la principal fuente de agua potable y esta no es tratada previo a su consumo. El As es asociado con diversos efectos crónicos como problemas cutáneos y diversos tipos de cáncer, así como enfermedades de los vasos sanguíneos en piernas y pies.

Los métodos usados actualmente para remover arsénico son eficientes, sin embargo, muchos de estos requieren una inversión alta para su implementación o son muy costosos de mantener. Esta investigación está enfocada en el uso de polímeros conductores implementado a la técnica de adsorción, la cual ha sido reportada como una de las más eficientes, así como de menor costo.

1.1 Planteamiento del problema

La contaminación por metales pesados se ha convertido en un serio problema mundial, debido a que elementos como el cobre, cromo, plomo, arsénico y cadmio son muy tóxicos y se acumulan fácilmente en los alimentos y en el agua de consumo humano, provocando graves problemas de salud.

El arsénico (As) es un elemento natural de la corteza terrestre que se encuentra distribuido en el medio ambiente. Se puede encontrar en su forma orgánica cuando está combinado con carbono e hidrógeno y en su forma inorgánica al combinarse con oxígeno, cloro y azufre, siendo esta última la más tóxica [1].

El arsénico inorgánico está naturalmente presente en altos niveles en las aguas subterráneas de diversos países. Entre ellos, Argentina, Bangladesh, Chile, China, India, México y los Estados Unidos de América. En el 2017, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SERMARNAT) detectó en Tamaulipas 30 zonas con niveles altos de contaminación por elementos tóxicos como zinc, cobre, plomo, mercurio y arsénico. Siendo una de las zonas con mayor contaminación, en la zona Sur de Tamaulipas, en caso particular en Altamira, donde se detectaron concentraciones por encima de la norma en diferentes mantos acuíferos [2].

La contaminación por arsénico en aguas subterráneas se da fácilmente de manera natural al disolverse los minerales que lo contienen, llegando así a la formación de compuestos inorgánicos como el ácido arsénico (H_3AsO_4), arseniato de sodio (Na_3AsO_4) y tricloruro de arsénico ($AsCl_3$). Esto ocurre con más frecuencia en áreas con actividad volcánica o minera [3].

Otra fuente importante de contaminación son las descargas de efluentes provenientes de diferentes industrias en las cuales el arsénico está presente en sus procesos. Esta agua puede

llegar a ser usada para consumo humano, provocando graves problemas de salud en la población. Los efectos inmediatos de consumir agua contaminada por arsénico en grandes concentraciones incluyen vómito, dolores de estómago, diarrea y en casos extremos, la muerte. A largo plazo, el arsénico puede provocar cambios de pigmentación en la piel, lesiones cutáneas y cáncer de piel [4].

Los estados de oxidación más comunes en los que se encuentra el arsénico inorgánico son el arsenito (As^{+3}) y el arseniato (As^{+5}). El As^{+3} es 10 veces más tóxico que el As^{+5} debido a que el primero puede unirse fácilmente a al menos 200 proteínas e inhibir su actividad [5]. Bajo condiciones de pH ambientales (5.4 – 5.8) del agua subterránea, el As^{+3} es más móvil que el As^{+5} y por lo tanto muchos sistemas de tratamiento incluyen una etapa de oxidación para obtener As^{+5} . La oxidación por sí misma no remueve el arsénico de la solución, así que debe ser acoplada con un proceso de separación como coagulación/precipitación, adsorción o intercambio iónico [6].

La mayoría de estos procesos presentan numerosas limitaciones, que en ocasiones impiden su aplicación efectiva, algunas de estas son, por ejemplo: a) la generación de lodos como contaminante secundario de la precipitación, b) un potencial limitado en tratamiento biológico, c) grandes requerimientos de energía en filtración de membranas, o d) uso de equipos sofisticados y muy costosos. En los últimos años, la tecnología de adsorción ha sido señalada como un proceso relativamente superior debido a su diseño simple, facilidad de operación y a su costo-beneficio.

Por otra parte, los polímeros conductores se han establecido como materiales adecuados para su potencial aplicación en el tratamiento de aguas. Las ventajas de estos materiales son su gran área superficial, alta conductividad, la facilidad y el bajo costo de su síntesis. Por lo que, debido a estas características se puede considerar como una opción viable en los métodos de remoción de metales, y en caso particular del arsénico [7].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Adsorción de arsénico en efluentes sintéticos utilizando un sustrato poroso modificado con polipirrol (PPy) y polianilina (PANi).

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Estudiar las condiciones de electrosíntesis de PPy y PANi sobre sustratos de acero inoxidable (AI-304).
2. Electrosintetizar películas de PPy y PANi sobre un sustrato de AI-304.
3. Aplicar las condiciones de electrosíntesis de copolímeros PPy-PANi sobre sustratos de AI-304.
4. Caracterizar los sustratos modificados por métodos electroquímicos y morfológicos
5. Preparar y caracterizar muestras sintéticas que contengan especies de arsénico.
6. Utilizar el sustrato modificado con PPy, PANi y PPy-PANi para remover arsénico en solución acuosa.
7. Caracterizar la cinética de adsorción.

1.3 Justificación del estudio

La contaminación del agua por arsénico afecta de manera considerable la salud de los seres vivos, provocando enfermedades. Existen diferentes métodos para la remoción de arsénico; sin embargo, la mayoría tienen un elevado costo de equipo, materiales y operación o producen otros compuestos secundarios que muchas veces son tan tóxicos como el compuesto original. Por lo tanto, es necesario seguir en el desarrollo de tecnologías factibles tanto en aspectos técnicos, económicos y ecológicos.

En esta investigación se desarrollará una nueva metodología para la electrosíntesis de un copolímero conductor para la remoción de arsénico, así como presentar una estrategia de caracterización analítica del análisis de las especies de As^{+3} y As^{+5} .

2 Antecedentes/Marco Teórico

La contaminación ambiental es uno de los problemas más importantes que afectan a la sociedad, ya que los cambios en diferentes ecosistemas traen repercusiones a la salud de las personas y otros seres vivos. La contaminación del agua por metales pesados vía antrópica o natural afecta considerablemente la salud pública y la seguridad alimenticia, ya que estos llegan a estar presentes en vegetales, carnes y leche debido a la bio-acumulación y movilidad desde el ambiente hasta las fuentes de agua. El consumo de alimentos y agua contaminada por metales pesados produce afectaciones que comprenden desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos, dependiendo del tipo de metal y su concentración en el medio [8].

Los avances tecnológicos en el ámbito industrial han aumentado la capacidad del ser humano para explotar recursos naturales, esto trae como consecuencia una serie de anomalías en diferentes ciclos geológicos y químicos en los ecosistemas. Al introducir elementos tóxicos en el medio natural se puede superar la capacidad que tienen diferentes ecosistemas para su auto limpieza, lo que resulta en la acumulación de estos contaminantes a niveles perjudiciales. Uno de los tipos más importantes de contaminación se relaciona con las actividades industriales y agrícolas, que van desde operaciones mineras, fundición, descarga de aguas residuales, uso de fertilizantes y pesticidas, etc. Los metales pesados como el cromo, mercurio, arsénico, cobre o níquel, son descargados al ambiente pudiendo alcanzar concentraciones altamente tóxicas.

2.1 Características del arsénico

De los metales pesados, el arsénico es uno de los más tóxicos presentes en el medio ambiente. Según la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), el agua contaminada por arsénico presenta la mayor amenaza a la salud pública, esto debido a que el agua extraída de pozos es la principal fuente de agua potable en muchos países y no se somete a un tratamiento previo a su consumo [9].

El arsénico (As), es un elemento químico de número atómico 33 y se localiza en el grupo 15 de la tabla periódica. Es un metaloide cristalino con 3 formas alotrópicas que son amarillas, negras y grises. Sus estados de oxidación más comunes son -3, 0, +3 y +5. La arsina y metil arsina, especies con estado de oxidación de -3, son generalmente inestables en el aire. El As elemental (As^0) se forma por la reducción de óxidos de arsénico. El As^{+3} es un producto de operaciones de fundición y es la materia prima usada en la formación de la mayoría de arsenicales. El As se oxida catalíticamente o por bacterias para formar As^{+5} o ácido arsénico (H_3AsO_4). Los compuestos de arsénico compiten con sus análogos fosfóricos por los sitios activos. El As forma enlaces covalentes con la mayoría de metales y no metales, y forma compuestos orgánicos estables en sus estados trivalentes y pentavalentes [10].

Al ser uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, el arsénico es un constituyente de aproximadamente 245 especies minerales, es ampliamente usado en diversos campos como la electrónica, agricultura, preservación de la madera, metalurgia y medicina. Estas fuentes antropogénicas contribuyen a la liberación del arsénico al medio ambiente adicionalmente a su liberación de fuentes geológicas naturales. En muchos países, las aguas subterráneas son generalmente la principal fuente de agua para consumo humano; es aquí donde la concentración de elementos tóxicos como el arsénico debe ser de suma importancia ya que la forma más común de consumo de agua subterránea es por medio de pozos y no se lleva a cabo ningún proceso de filtración del líquido.

2.2 Arsénico en el Agua

En aguas superficiales, por lo general la especie que predomina es el As^{+5} sobre el As^{+3} , a diferencia de las aguas subterráneas, donde pueden encontrarse ambos estados de oxidación debido a que las concentraciones de As^{+3} y As^{+5} dependen de la entrada de As al sistema, las condiciones redox y la actividad biológica.

El valor de concentración promedio de As en ríos es, por lo general, inferior a $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque este puede cambiar dependiendo de diversos factores como son: actividad minera cercana, el clima, vertidos industriales o drenaje de zonas mineralizadas [11]. En el mar, la concentración promedio de As es aproximadamente $1.5\mu\text{g L}^{-1}$, sin embargo, hay lugares en donde la concentración es variable debido al aporte de las aguas continentales, variaciones de salinidad y gradientes redox.

En aguas subterráneas, se ha encontrado que las concentraciones de As varían entre 0.5 y $5,000 \mu\text{g L}^{-1}$; estas altas concentraciones de origen natural están relacionadas con los ambientes geológicos, formaciones volcánicas y zonas mineras [12].

2.3 Toxicidad del arsénico

Dado que el arsénico se encuentra naturalmente en el ambiente, el ser humano está expuesto a ciertas cantidades de arsénico al consumir alimentos, agua o respirar aire contaminado con el mismo. Por lo general, los métodos analíticos para determinar los niveles de arsénico presentes en el ambiente no especifican la forma de este. Por lo tanto, no siempre se sabe a qué forma de arsénico están expuestas las personas.

El arsénico inorgánico ha sido reconocido como una sustancia venenosa para el ser humano; el consumo en grandes dosis (sobre 60,000 ppb en agua) puede resultar en la muerte. Si se ingiere arsénico inorgánico en concentraciones de entre 300 a 30,000 ppb e agua, los síntomas que se experimentan son: irritación de estómago e intestinos, dolor de estómago, náusea, diarrea y vómito. Otro de los efectos que trae el consumir arsénico inorgánico es una reducción en la producción de glóbulos blancos y rojos, lo cual causa fatiga, ritmo cardíaco anormal y daño en los vasos sanguíneos.

Si se inhalan altos niveles de arsénico inorgánico, se desarrollan síntomas como dolor de garganta y pulmones irritados y se pueden desarrollar defectos en la piel como el oscurecimiento en algunas áreas o la aparición de manchas en las palmas y el torso. El nivel de exposición que causa estos efectos no se sabe con seguridad, pero se calcula que es probablemente arriba de $100\mu\text{g}$ de arsénico por metro cubico. Sin embargo, la exposición prolongada a niveles de concentración menores también puede causar estos efectos, así como problemas de circulación [1].

2.4 Marco legal del arsénico

En México, los límites máximos permisibles para el arsénico presente en agua están señalados en la NOM-127-SSA1, la cual establece un límite de 0.05 mg L^{-1} de concentración. A demás de esto, también menciona los tratamientos específicos que deben aplicarse para su potabilización si se excede el límite establecido. Para el caso del arsénico, los tratamientos que se pueden realizar son: coagulación, floculación, filtración, precipitación, una combinación de estos, intercambio iónico y osmosis inversa [13].

Por otra parte, la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite de exposición ocupacional para el arsénico suspendido en el aire de $10\mu\text{g}$ por metro cubico de aire en un periodo de 8 horas [14].

2.5 Polímeros conductores

Los polímeros son macromoléculas que consisten en una cadena de por lo menos 5 monómeros unidos entre sí. La unión de todas estas moléculas forma una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva o unidad monomérica. La longitud de la cadena del polímero se determina por el número de unidades que se repiten en la cadena. Los polímeros pueden ser naturales (Celulosa, ADN), o sintéticos (Nylon, polietileno) [15-17]. En la figura 2.1 se muestra un ejemplo de polímero.

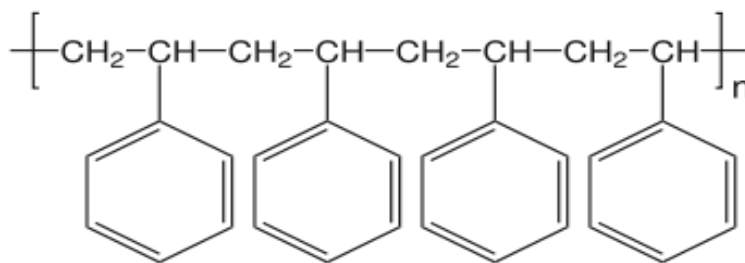


Figura 2.1. Estructura del poliestireno

Los polímeros conductores brindan ventajas como su diversidad química, baja densidad, flexibilidad, resistencia a la corrosión, y una morfología fácil de controlar; se consideran semiconductores o aislantes, sin embargo, estos se pueden dopar por métodos químicos y electroquímicos para poder ajustar su conductividad de aislante a metálica. Entre los polímeros conductores más representativos se encuentran la polianilina, el polipirrol y el politiofeno, los cuales, después de ser dopados, tienen una conductividad similar a la de un metal [18-20]. En la tabla 2.1 se muestra la conductividad máxima de estos polímeros y su estructura.

Tabla 2.1. Conductividad de polímeros representativos después de dopaje.

Polímero Conductor	Estructura	Conductividad S/cm
Poliacetileno		$10^4 - 10^5$
Polipirrol		400
Polianilina		400
Politiofeno		100

La conductividad de estos materiales se debe a la conjugación de dobles enlaces en la estructura de sus monómeros, esto quiere decir que interactúan a través de un sistema de electrones π (estructura electrónica deslocalizada).

2.6 Propiedades de los polímeros conductores

Las propiedades electroquímicas de los polímeros están basadas en su facilidad para ser oxidados de forma progresiva desde su estado neutro en un medio electrolítico. Estas propiedades incluyen la capacidad de almacenamiento de carga, propiedades electrocrómicas, electroquimiomecánicas y electrocatalíticas.

La capacidad de almacenamiento de carga está definida como la carga almacenada por unidad de masa en un polímero oxidado. Si se conoce la masa de una película polimérica, esta puede someterse a un barrido de potencial en un medio electrolítico entre dos límites definidos. El cociente entre la carga y la masa del polímero proporciona la capacidad de almacenamiento.

Las propiedades electrocrómicas se deben a los diferentes colores que presentan en sus estados de oxidación y reducción. Estos colores pueden observarse mediante el uso de un espectrofotómetro UV-vis. Un ejemplo de esto es el color del pirrol, que en su estado reducido presenta un color amarillo-pálido transparente.

Cuando una película de polímero se oxida o reduce, provoca un aumento o descenso del volumen debido a la apertura de la red polimérica durante la oxidación o reducción. Este cambio de volumen da lugar a un cambio en la longitud y el espesor. Al ser un movimiento reversible se obtiene la propiedad electroquimiomecánica; una corriente eléctrica provoca reacciones químicas que a su vez originan un movimiento mecánico [21].

2.7 Técnicas de remoción

La mayoría de las técnicas de remoción disponibles son más eficientes para el ion arseniato (As^{+5}) dado que el arsenito (As^{+3}) se encuentra predominantemente sin carga en un pH menor a 9.2, esto hace que el arsenito sea más difícil de separar mediante precipitación, adsorción o intercambio iónico. Debido a esto, las técnicas de remoción usan un proceso de dos pasos,

siendo el primero la oxidación del arseniato a arsenito seguida del proceso de remoción del mismo [6, 22].

Las técnicas más utilizadas actualmente para la remediación de fuentes contaminadas por arsénico son la oxidación, coagulación/floculación, adsorción, resinas de intercambio iónico y tecnologías de membrana. Las ventajas de la oxidación son su costo relativamente bajo, es un proceso simple y rápido, oxida otras impurezas y mata microbios. Su desventaja más importante es que solo puede remover una parte del arsénico presente. La técnica de coagulación ofrece una operación simple y un bajo costo de capital inicial, además que los reactivos necesarios para su proceso son muy comunes. Las desventajas de la coagulación son una baja capacidad de remoción del arsénico, produce lodos tóxicos y puede requerir un proceso de pre-oxidación.

El proceso con resinas de intercambio iónico es ampliamente conocido, tiene una gran capacidad de adsorción y es una técnica bien definida, con muchas posibilidades para desarrollo y mejora. Las desventajas de esta técnica son la producción de residuos sólidos tóxicos, requiere un pre-tratamiento para prevenir la obstrucción del filtro si el agua tiene un alto contenido de hierro o manganeso, la regeneración de la resina produce salmuera rica en arsénico y en general es un proceso moderadamente caro. Las tecnologías de membrana cuentan con una eficiencia de remoción alta y bien definida, no producen otros contaminantes tóxicos sólidos y son capaces de remover otros contaminantes presentes, por otro lado, son tecnologías que requieren un costo alto de capital y operación, así como de mantenimiento. Además de esto, producen aguas residuales tóxicas.

Por último, la técnica de adsorción ha sido reportada como la más utilizada ampliamente para la remoción de arsénico, debido a su alta eficiencia de remoción, fácil operación y manejo y no produce lodos tóxicos. Sin embargo, la adsorción del arsénico en esta técnica depende fuertemente de la concentración del arsénico y el pH del agua, además, el agua contaminada no solo contiene arsénico, siempre viene acompañado por otros iones como sulfatos y silicatos, los cuales compiten por los sitios de adsorción [6, 22–26].

En los últimos años, se ha estudiado la implementación de los polímeros conductores en procesos como la adsorción para la remoción de arsénico del agua. Los polímeros conductores tienen la ventaja de tener una alta resistencia mecánica y conductividad electrónica, además de una gran área de superficie activa lo que les permite tener respuestas electroquímicas mejoradas y también permite realizar modificaciones para usarlos en diferentes aplicaciones. Los polímeros más utilizados son la polianilina (PANi), polipirrol (PPy) y politiofeno (PTh). En sus estados neutros son considerados como aislantes, sin embargo, estos pueden ser convertidos en semiconductores o conductores a través de reacciones químicas o electroquímicas [7].

Los polímeros conductores y sus derivados usados como adsorbentes han recibido una gran atención para la remoción de As^{+3} , As^{+5} , Cr^{+6} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Hg^{+2} y Cu^{+2} de efluentes contaminados [27]; estos se han utilizado en diferentes tecnologías de separación como en las membranas [28, 29], acoplados a electrodos [30], biosorción [31] y adsorción [32, 38], obteniéndose buenos resultados tanto en la cantidad removida de arsénico como la disminución de la generación de subproductos tóxicos. Por esta razón y por los diferentes beneficios y características de los polímeros conductores usados en procesos de adsorción mencionados con anterioridad, es de gran importancia encontrar nuevas alternativas para implementar estas tecnologías en conjunto para ayudar a reducir la contaminación de aguas por metales pesados de una manera más eficiente y que traerá beneficios tanto al ser humano como al medio ambiente.

2.8 Trabajos realizados con polímeros conductores

Debido a que la contaminación por arsénico representa un grave problema de salud mundial, se han llevado a cabo un gran número de investigaciones que presentan diferentes alternativas para la remoción de este metal de soluciones acuosas. En muchos de estos estudios, se han utilizado los polímeros conductores como agentes que contribuyen a una mejora en la reducción de las concentraciones de arsénico en diferentes métodos de tratamiento de aguas.

Lashkenari y col., realizaron un estudio de la remoción de arsénico utilizando Polianilina (PAn), la cual posee una alta conductividad eléctrica, buena estabilidad ambiental y facilidad de preparación, en conjunto con cascara de arroz (rice husk), en forma de nanocompuesto. La polianilina se obtuvo mediante oxidación química y se unió a la cáscara de arroz, creando el nanocompuesto abreviado como PAn/RH. Se condujeron experimentos por lotes en muestras con una concentración de 100 mg L^{-1} para evaluar la influencia de varios parámetros como el pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto y temperatura. Los resultados obtenidos mostraron que las condiciones óptimas para una mejor adsorción se registraron en las muestras con un pH de 10, un tiempo de contacto de 30 minutos y porcentaje de remoción máximo de 85%; la eficiencia de adsorción incrementa hasta una dosis óptima de adsorbente de 10 g L^{-1} , después del cual no cambia significativamente [39].

Por otra parte, Mahmud y col., utilizaron Polipirrol (PPy) para adsorber iones de metales pesados, específicamente arsénico en soluciones acuosas, con resultados que mostraron eficiencia de hasta el 99.8% en concentraciones de 1000 ppb de arsénico. En este estudio, el polipirrol fue sintetizado por polimerización mediante oxidación química, y se observó variación en su eficiencia de adsorción en función a su apariencia física (en forma de capa, hojuelas, hojas delgadas e irregulares), la cual fue relacionada con la proporción de monómero - oxidante utilizada en la síntesis [40].

En otro estudio, Bhaumik y col., sintetizaron un compuesto de nanofibras de polianilina/ Fe^0 mediante deposición reductiva para remover arsénico (As^{+3} y As^{+5}) de soluciones acuosas con concentraciones de 1 mg L y de 1 a 100 mg L para generar los datos de la isoterma de adsorción. Este material mostró la capacidad para remover especies de arsénico hasta un 99%, así como una capacidad de adsorción máxima de 232.5 mg g^{-1} para el As^{+3} y 227.3 mg g^{-1} As^{+5} y en un pH de 7; de igual manera se comprobó que la eficiencia de la remoción depende del pH de la muestra [41].

Foudaziy col., diseñaron un polímero poroso sintetizado utilizando emulsiones de fase interna alta (PolyHIPE) como modelo para la estructura porosa, para la remoción de metales pesados, como el arsénico, presentes en el agua. Utilizaron monolitos de poli (ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico) en conjunto con nanopartículas de óxido férrico

hidratado (HFO) para lograr la remoción del arsénico. Estos monolitos mostraron una gran capacidad de adsorción gracias a su porosidad extensa y a su superficie cargada con el grupo de ácido sulfónico. Se obtuvo como resultado una remoción del 60% de arsénico de una muestra con una concentración de 4.5 ppm del mismo (concentración más alta a la presente normalmente en aguas naturales); concluyen que este porcentaje puede ser debido a la alta concentración de arsénico y que el PolyHIPE puede ser más eficiente en muestras con concentraciones de arsénico más pequeñas [42].

Zhang y col., investigaron la reducción electrocatalítica del arseniato As^{+3} en una solución de cloruro de sodio (NaCl) utilizando un copolímero de poli(anilina-co-o-aminofenol) (PANOA) depositada en un electrodo de carbón vítreo. La copolimerización electroquímica se llevó a cabo en una solución que contenía anilina, o-aminofenol y ácido clorhídrico (HCl) con un potencial constante y su morfología se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Los experimentos se llevaron a cabo en soluciones con pH entre 5.6 y 7 y reportaron que el electrodo de carbón vítreo se beneficia de una manera sustancial al ser combinado con la PANOA, ya que esta aumenta su corriente y ayuda a captar los iones de arsénicos que son inactivos electrónicamente a los pH de las muestras usadas. También reportaron que la PANOA puede ser usada para llevar a cabo la oxidación del As^{+3} a As^{+5} así como la remoción de este último, aunque no muestran un porcentaje de remoción como tal [43].

En el ámbito de los copolímeros, H. Javadian utilizó nanofibras de un copolímero polianilina/polipirrol (PANI/PPy) para remover iones de Cobalto [Co^{+2}] de soluciones acuosas. Este adsorbente se caracterizó por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja de transformada de fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Diversos experimentos por lotes fueron realizados bajo agitación magnética con soluciones de 50 mL que contenían diferentes concentraciones de Co^{+2} y dosis de adsorbente para encontrar las condiciones óptimas de adsorción. La concentración final de iones de Co^{+2} fue analizada con un espectrofotómetro de absorción atómica y de acuerdo a los resultados, las condiciones óptimas para un mayor porcentaje de adsorción en una solución de 50 mL con una concentración inicial de 100 mg L^{-1} se dieron en un pH de 7, una dosis de adsorbente de 0.11

g y un tiempo de contacto (agitación) de 11 minutos, lográndose una adsorción del 99.68%. A demás de esto, se realizaron experimentos de desorción para recuperar el Co^{+2} adsorbido por el copolímero; se compararon diferentes solventes y su eficiencia de desorción. Se observó que el porcentaje de desorción más alto ocurrió en un medio ácido [Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 0.1M] en un pH de 2, obteniéndose un porcentaje de desorción del 90%. Al final de estas pruebas, se hicieron 3 experimentos más para conocer la reusabilidad de las nanofibras de PANi/PPy en un ciclo de adsorción-desorción. Los resultados arrojaron una reducción en el porcentaje de adsorción de 98.93% para el primer experimento, 95.63% para el segundo y 90.85% para el tercero, lo cual indica una reducción total del 10% para la tercera etapa en comparación con la primera. Esto muestra que las nanofibras de PANi/PPy son un adsorbente altamente efectivo para la remoción de Co^{+2} de soluciones acuosas, lo cual marca una pauta a seguir para experimentar con la remoción de otros metales como el arsénico [44].

2.9 Electropolimerización

Los procesos electroquímicos son reacciones en las que la energía liberada por una reacción química es transformada en electricidad, o bien, se utiliza energía eléctrica para producir una reacción química no espontánea[45].

Estos procesos se llevan a cabo comúnmente en celdas electroquímicas. La celda electroquímica (figura 2.2) es un recipiente que contiene un electrolito, un monómero, un electrodo de trabajo (el cual se recubre de polímero en la reacción) un contraelectrodo o electrodo auxiliar y un electrodo de referencia, este último se utiliza para fijar el potencial del electrodo cuando se realizan polimerizaciones a potencial constante[21].

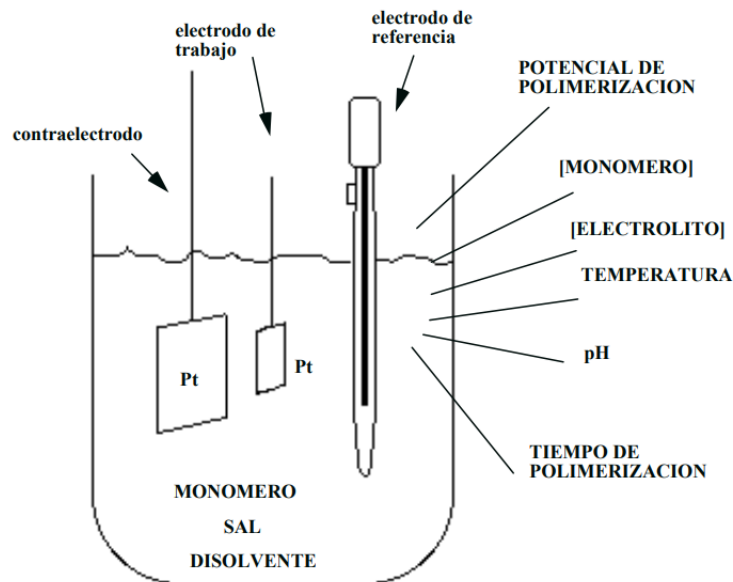


Figura 2.2. Esquema de una celda electroquímica [21]

2.9.1 Mecanismo de electropolimerización

El mecanismo de electropolimerización más aceptado (figura 2.3), es una reacción de propagación en cadena en las que el monómero se dimeriza en la posición α de las especies radical-catión que se generan luego de la oxidación que se presenta en el electrodo, produciendo el dímero σ doblemente cargado del cual ocurre una eliminación de protones y produce un dímero neutral. Debido a la mayor conjugación de esta especie de dímero, su potencial de reducción es menor que el del monómero y por lo tanto se oxida más fácilmente. Este proceso produce inmediatamente el radical catión, el cual pasa por una serie de pasos acoplados. De esta manera, se forma un oligómero de especie más alta en la interfaz del electrodo [46].

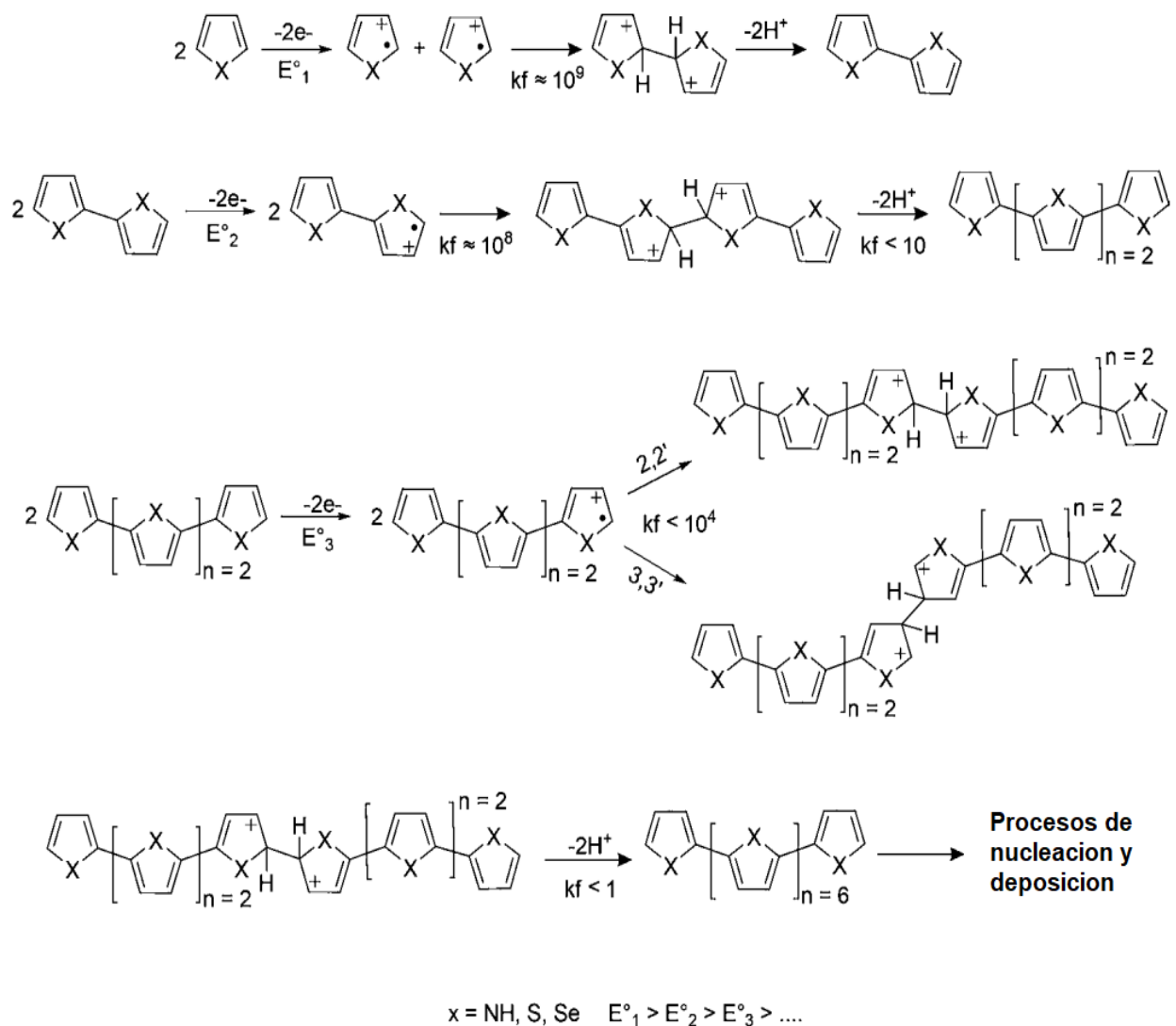


Figura 2.3. Esquema del mecanismo de electropolimerización de polipirrol [46]

2.10 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas más versátiles para realizar estudios electroanalíticos. Esta técnica es muy usada en los campos de la electroquímica, química inorgánica, química orgánica y bioquímica. La efectividad de la VC se debe a la capacidad de observar velozmente el comportamiento de las reacciones redox a un amplio rango de potencial[47].

En esta técnica, el potencial de un electrodo de trabajo estacionario se cambia linealmente con el tiempo, empezando en donde no ocurre ninguna reacción en el electrodo y moviéndose hacia donde ocurre la reducción u oxidación de un soluto. Una vez que se cruza la región de potencial en donde ocurren una o más reacciones, la dirección del barrido lineal se invierte y es posible detectar las reacciones de productos que se formaron durante el barrido inicial [48]. A la curva de corriente-potencial obtenida se le llama voltamperograma (figura 2.4), en este se pueden apreciar las regiones de potencial en donde ocurren las reacciones de reducción y oxidación [47 – 49].

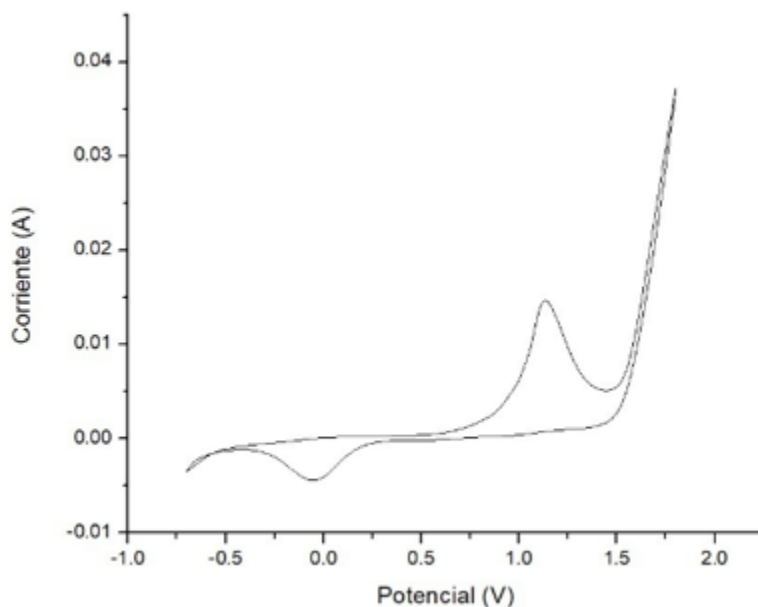


Figura 2.4. Voltamperograma cíclico

2.11 Determinación de arsénico.

Existen diversas técnicas electroquímicas para la determinación de arsénico en agua como son: voltametría de redisolución de barrido lineal (LSSV), voltametría de redisolución de onda cuadrada (SWSV), voltamperometría de redisolución de pulso diferencial (DPSV), voltamperometría de redisolución catódica (CSV), voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría, las cuales, además de ser técnicas sencillas, tienen una alta sensibilidad y un bajo límite de detección [50 – 53].

La técnica seleccionada para llevar a cabo la determinación de arsénico fue la SWSV, ya que en comparación con las técnicas de DPSV y LSSV la señal obtenida en corriente es mayor a las otras, como se muestra en la figura 2.5.

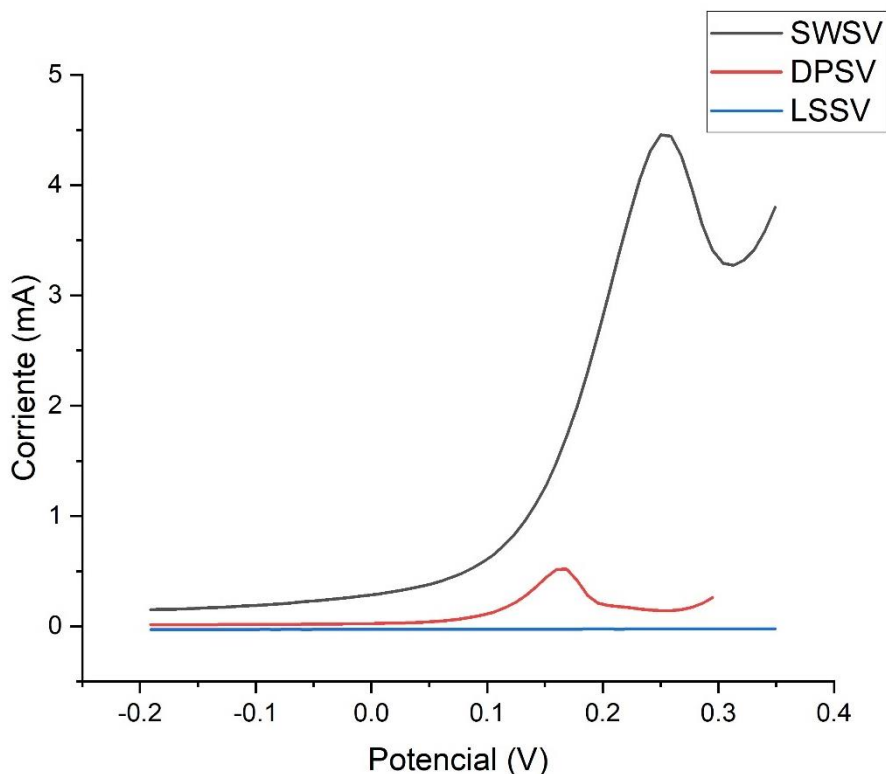


Figura 2.5. Señales de las técnicas SWSV, DPSV y LSSV a una concentración de As de 10 ppm. Potencial de -0.2 a 0.35 V vs Ag/AgCl.

2.12 Técnicas de caracterización

2.12.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica que permite ver una imagen ampliada de una muestra mediante el uso de un microscopio el cual utiliza una serie de lentes usualmente diseñados para producir una imagen que es más grande que el objeto estudiado. Estos lentes sirven para la examinación visual de características macroscópicas, por ejemplo, las fracturas en una superficie[54].

2.12.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) fue la primera técnica de estructura espectroscópica y es un método analítico para caracterizar la estructura de los enlaces en los átomos, basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia y mide las frecuencias de la radiación a las cuales la sustancia absorbe y conduce a la producción de vibraciones en las moléculas [55]. La espectroscopía infrarroja es la medida de la adsorción o transmisión de la radiación infrarroja de un material como una función de frecuencia o longitud de onda. El gráfico resultante de adsorción o transmisión contra longitud de onda es el espectro infrarrojo [56].

2.12.3 Voltamperometría de redisolución de onda cuadrada

La voltamperometría de redisolución de onda cuadrada o SWSV, es una técnica que consiste en una onda cuadrada en la base de un potencial aplicado a un electrodo de trabajo que va en aumento en forma escalonada. La corriente generada es medida en dos ocasiones durante el ciclo de la onda, una al término del pulso directo y otra al finalizar el pulso inverso. La diferencia entre estas mediciones se grafica contra el potencial escalonado, generando un voltamperograma cuyo pico es la suma de corrientes anódicas y catódicas generadas en el proceso redox del analito [57].

2.13 Cinética de adsorción

Los procesos de adsorción de una sustancia en una solución acuosa sobre la superficie de un sólido pueden dividirse en 3 etapas que son: la transferencia de masa externa de solutos, la difusión del soluto a través del líquido y la adsorción-desorción entre el soluto y los sitios activos del adsorbente [58]; este mecanismo de adsorción puede analizarse utilizando la regresión lineal.

La regresión lineal ha sido una de las herramientas más aplicadas para determinar los modelos de adsorción más adecuados, ya que puede determinar el sistema de adsorción, la distribución de los adsorbatos y contribuye al modelado de una isoterma de adsorción [59].

2.14 Isoterma de adsorción

Los isotermas de adsorción son expresiones matemáticas que describen la relación entre la concentración del soluto y la cantidad adsorbida por el adsorbente. Existen varios tipos de isotermas, entre las cuales los más utilizados son la isoterma de Freundlich, isoterma de Langmuir y el modelo de Temkin.

La isoterma de Freundlich es utilizado para describir procesos de adsorción que ocurren en superficies heterogéneas y describe la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías [60] [61]. Este isoterma se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ecuación 2.1. Isoterma de Freundlich

Donde:

q_e = concentración de equilibrio en fase solida

K_F = capacidad de adsorción

C_e concentración de equilibrio en fase liquida

n = intensidad de adsorción

La isoterma de Langmuir se utiliza para contrastar y cuantificar la capacidad de adsorbancia de un adsorbente. Este modelo es válido para la adsorción de una monocapa sobre una superficie homogénea y se asume que la adsorción se lleva a cabo en sitios específicos en el adsorbente [62]. La isoterma de Langmuir está representado por la ecuación 2.

$$q_e = \frac{q_{Max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ecuación 2.2. Isoterma de Langmuir

Donde:

q_{Max} = capacidad máxima de adsorción

K_L = constante de afinidad

La isoterma de Temkin se caracteriza por una distribución uniforme de energía de unión. Esta toma en cuenta las interacciones indirectas del adsorbente y el adsorbato y asume que el decremento de calor en la adsorción es lineal. En la ecuación 3 se presenta el modelo de Temkin.

$$q_e = B \ln (AC_e)$$

Ecuación 2.3. Modelo de Temkin

Donde:

B = constante de calor de adsorción

A = constante de unión en equilibrio

3 Metodología

En este capítulo se muestran las actividades que se realizaron para el desarrollo de esta investigación. En la primera etapa se llevaron a cabo varios experimentos para determinar los valores de potencial adecuados para lograr la polimerización del pirrol y la anilina sobre las placas de AI-304 mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Una vez obtenidas las condiciones ideales, se realizó la síntesis y caracterización de películas de polipirrol, polianilina y polipirrol-polianilina a diferentes potenciales. Los sustratos con películas de polímero fueron puestos en contacto con muestras que contenían 10 ppm de As^{+3} y se seleccionaron las placas con mejor porcentaje de adsorción para llevar a cabo el estudio de la cinética de adsorción.

3.1 Materiales y reactivos

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales polipirrol (PPy) y polianilina (PANi) se utilizaron reactivos de grado analítico. Como monómeros, se utilizaron pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, Aldrich), anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, anilina A.C.S., Fermont) y como electrolito soporte se usó ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Aldrich,).

La síntesis fue realizada en un sistema electroquímico de tres electrodos, una celda electroquímica (figura 3.1 A) y un potenciostato marca Autolab 302N (figura 3.1 B). Como electrodo de trabajo se utilizaron placas de AI-304 (figura 3.2 A), como electrodo de referencia Ag/AgCl y acero inoxidable perforado como electrodo auxiliar (figura 3.2 B).

Las placas utilizadas como electrodo de trabajo tienen área total de 9 cm^2 , a las cuales se les realizó un pulido mecánico con diferentes tipos de papel de lija de números de grano 260,

400, 600, 1200 y 1500. Al finalizar el pulido, las placas se lavaron con agua desionizada previo a su uso en la celda electroquímica. El pirrol fue preparado como solución en un matraz de 100 mL a una concentración 0.1 M, la anilina fue preparada en solución en un matraz de 250 mL a una concentración 0.1 M y el ácido fue preparado en solución 0.1 M en un matraz de 250 mL.

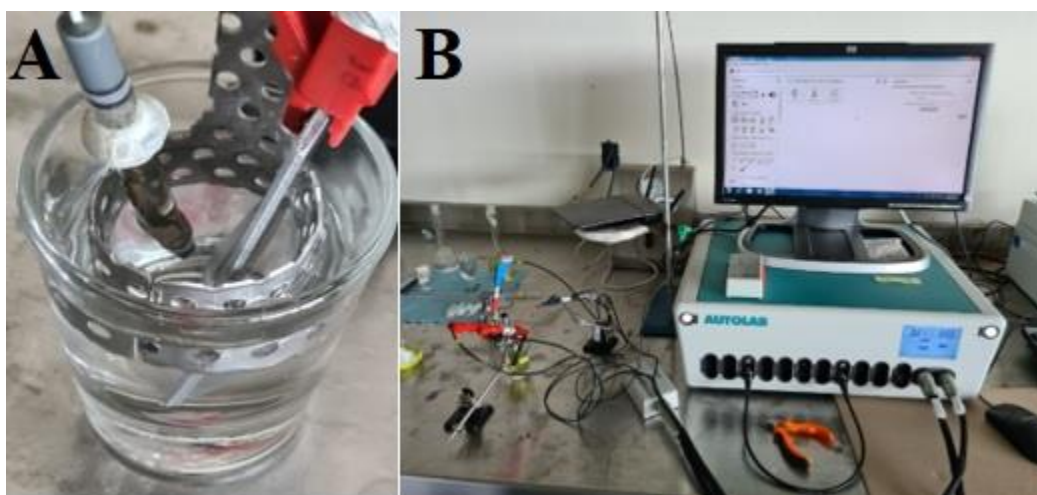


Figura 3.1. A) Celda Electroquímica, B) Autolab 302N



Figura 3.2. A) Placa pulida de Al-304, B) Electrodo Auxiliar

3.2 Síntesis de los materiales

La electrosíntesis de los polímeros se llevó a cabo la técnica de voltamperometría cíclica con el siguiente procedimiento:

En la celda electroquímica se agregaron 30 mL de una solución monómero/electrolito, seguido de la conexión de los electrodos al potenciostato para realizar la electropolimerización. Para la síntesis de PPy y PANi respectivamente, se utilizó una relación de volumen de la solución monómero/electrolito de 1:2. Para la electropolimerización de ambos monómeros presentes en la misma celda, se utilizó una relación de volumen 1:1:4 (pirrol – anilina – H₂SO₄).

El proceso de voltamperometría cíclica se realizó utilizando una velocidad de barrido de 0.05 V s⁻¹ ya que es una de las más usadas en la síntesis de estos polímeros [53, 54]. La ventana de potencial de reducción utilizada fue de -0.4 V contra Ag/AgCl y la ventana de oxidación fue variando de 0.9 V a 1.5 V contra Ag/AgCl, así como el número de ciclos, como se indica en el diseño de experimento.

3.3 Diseño de experimento

Se realizaron pruebas preliminares para poder determinar el rango óptimo de la ventana de potencial para lograr la síntesis de cada uno de los polímeros sobre la placa de Al-304 bajo condiciones de operación constantes (temperatura, concentración y velocidad de barrido). Los parámetros usados en las primeras pruebas se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 3.1. Parámetros de pruebas preliminares para síntesis de polipirrol

No. de Experimento	Potencial de Reducción V vs Ag/Cl	Potencial de Oxidación V vs Ag/Cl	No. de Ciclos
1	-1	2	1
2	-1	2	20
3	-0.7	1.8	10
4	-0.7	1.8	20
5	-0.7	1.8	30
6	-0.7	1.7	20
7	-0.7	1.6	20

Tabla 3.2. Parámetros de pruebas preliminares para síntesis de polianilina

No. de Experimento	Potencial de Reducción V vs Ag/Cl	Potencial de Oxidación V vs Ag/Cl	No. de Ciclos
1	-0.2	1.9	10
2	-0.2	1.5	10
3	-0.2	1.4	10
4	-0.2	1.2	10
5	-0.3	1.9	10
6	-0.3	1.9	20
7	-0.3	1.5	20
8	-0.3	1.6	50
9	-0.4	1.5	10
10	-0.7	1.8	20
11	-0.7	1.6	20

Tabla 3.3. Parámetros de pruebas preliminares para síntesis de PPy-PANi

No. de Experimento	Potencial de Reducción V vs Ag/Cl	Potencial de Oxidación V vs Ag/Cl	No. de Ciclos
1	-0.7	0.9	10
2	-0.7	1	10
3	-0.7	1.1	10
4	-0.7	1.2	10
5	-0.7	1.3	10
6	-0.7	1.4	10
7	-0.7	1.5	10
8	-0.7	1.6	10
9	-0.7	1.7	10

En los voltamperogramas obtenidos de estas pruebas, se observó que la ventana de potencial óptima para la síntesis de los polímeros es de -0.4 a 1.7 V vs Ag/AgCl, ya que existe sobre oxidación del material por encima de un potencial de oxidación de 1.7 V y esta sobre oxidación provoca la reducción del espesor de la película [65]. El potencial de reducción se fijó en -0.4 V debido a que al usar valores menores de potencial hay presencia de fenómenos de desorción, los cuales pueden afectar las propiedades estructurales del material.

Al concluir las primeras pruebas y habiendo logrado la síntesis de cada uno de los polímeros, se realizaron 27 experimentos, 9 para cada material (PPy, PANi y PPy-PANi) con un

potencial de reducción fijo a -0.4 V y variando el potencial de oxidación desde 0.9 V hasta el valor máximo antes mencionado de 1.7 V. Esto con la finalidad de encontrar el potencial de oxidación adecuado para la síntesis de ambos polímeros sin que se presente una alta sobre oxidación de estos. Los parámetros de estas pruebas se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros de pruebas para síntesis de PPy-PANi

No. de Experimento	Potencial de Reducción V vs Ag/Cl	Potencial de Oxidación V vs Ag/Cl	No. de Ciclos
1	-0.4	0.9	10
2	-0.4	1	10
3	-0.4	1.1	10
4	-0.4	1.2	10
5	-0.4	1.3	10
6	-0.4	1.4	10
7	-0.4	1.5	10
8	-0.4	1.6	10
9	-0.4	1.7	10

3.4 Caracterización de materiales

Al finalizar la síntesis de los materiales, se realizó la caracterización por microscopía óptica de las 27 placas obtenidas en los últimos 27 experimentos. Esta caracterización se llevó a cabo utilizando un microscopio digital 1000x para analizar la morfología películas formadas en la superficie de las placas de AI-304.

La caracterización química de los polímeros se llevó a cabo por Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) utilizando el módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) para corroborar la presencia de grupos funcionales asociados al polímero electrosintetizado. Se utilizó un equipo FTIR-ATR, Perkin Elmer, Spectrum one.

3.5 Curva de calibración de As^{+3}

La curva de calibración para el As^{+3} se realizó en una celda electroquímica (figura 3.4) utilizando HNO_3 como electrolito soporte, alambre de plata como electrodo de trabajo, alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de

referencia. El proceso se llevó a cabo en un equipo BASi-Epsilon, variando la concentración de As^{+3} de 1 a 10 ppm, haciendo un total de 10 mediciones.



Figura 3.3. Celda electroquímica para curva de calibración.

3.6 Determinación de As^{+3}

La determinación de arsénico se llevó a cabo colocando los sustratos con películas de polímero en contacto con la solución que contenía As^{+3} a 10 ppm (figura 3.5) por un periodo de 2 horas con agitación constante y se tomaron alícuotas en intervalos de 10 minutos. Una vez tomada la alícuota, se aplicó la técnica de SWSV para conocer la concentración de arsénico presente.

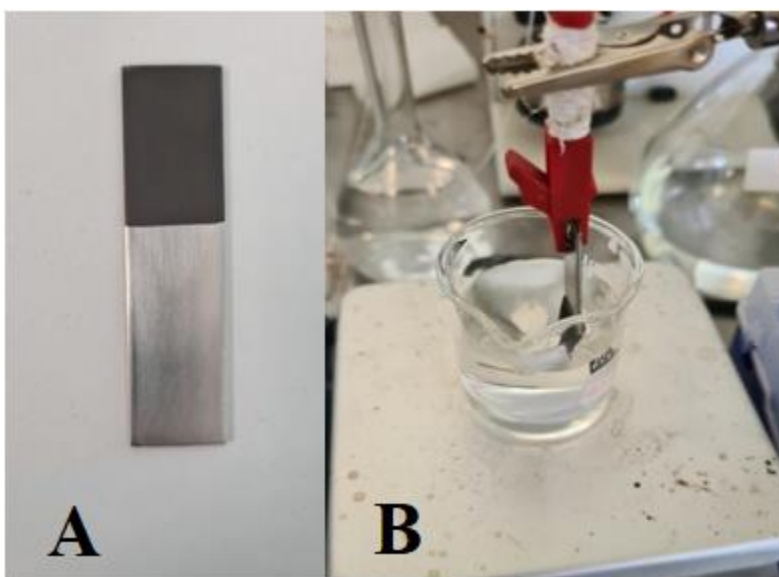


Figura 3.4. A) Sustrato con película de polímero.
B) Sustrato en contacto con solución de As^{+3}

3.6.1 Selección de la mejor película de polímero

Para seleccionar la mejor película, se realizó una comparación de la cantidad de arsénico adsorbida por cada una de estas y la ventana de potencial a la cual fue sintetizada. Se generó una gráfica y con la información obtenida se eligieron las 3 placas que presentaron el mayor porcentaje de remoción de As^{+3} y se realizó el estudio de la cinética de adsorción de estas.

3.7 Estudio de la cinética de adsorción

Utilizando la información obtenida de la curva de calibración se realizó la regresión lineal utilizando el software Excel, graficando los valores del pico máximo de señal de corriente contra la concentración para determinar la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación, el cual se estima que sea cercano a un valor de 1.

Una vez obtenido el coeficiente de determinación y la ecuación de la línea recta en la regresión lineal, se calcularon los valores de concentración y se graficaron contra el tiempo de contacto con el sustrato.

3.8 Modelo matemático

Observando la forma en la que el As^{+3} es adsorbido, se propone un modelo dinámico de primer orden con el fin de calcular la concentración de As^{+3} presente en una muestra en un instante de tiempo “t” y de esta manera validar los datos obtenidos experimentalmente. La ecuación de este modelo se describe a continuación:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} C + \frac{C_{\infty}}{\tau}$$

Ecuación 3.1

Resolviendo la derivada:

$$C = e^{-\frac{1}{\tau}t} C_0 + \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau}t}\right) C_{\infty}$$

Ecuación 3.2

En donde τ es la constante de tiempo que indica que tan rápida es la adsorción de As^{+3} y C_{∞} es el valor de concentración final que se obtiene si $t \rightarrow \infty$.

$$t \rightarrow \infty \quad e^{-\frac{1}{\tau}t} \Rightarrow 0$$

$$C \Rightarrow 0$$

Mediante el uso del software Excel y el complemento “Solver” se hicieron los cálculos para determinar y optimizar los valores de τ y C_{∞} que permitieron predecir los valores de concentración para determinado tiempo “t”. Una vez obtenidos estos valores se desarrollaron los isothermas de Langmuir y Freundlich y se compararon los resultados con los obtenidos experimentalmente.

3.9 Isothermas de adsorción

3.9.1 Isotherma de Langmuir

El desarrollo de la isoterma de Langmuir se llevó a cabo implementando los datos de concentración de la cinética de adsorción y la masa del adsorbente utilizado para conocer el comportamiento del sistema. Posteriormente se desarrolló la isoterma utilizando la concentración en equilibrio generada con el modelo matemático para observar si el comportamiento era diferente. Para calcular la masa del adsorbente fue necesaria la ecuación de la ley de Faraday de la electrolisis (ecuación 3.1), la cual relaciona la carga que pasa por un electrodo con el peso molecular de una especie y la masa depositada de la mismo sobre el electrodo.

$$m = \frac{Q M}{F}$$

Ecuación 3.3. Ley de Faraday de la electrolisis

Donde:

m = masa depositada sobre el electrodo (gr)

Q = carga eléctrica total sobre el electrodo (Coulomb)

M = masa molar de la sustancia (gr/mol)

F = constante de Faraday (Coulomb/mol)

En este caso, la constante de Faraday se multiplica por el número de electrones puestos en juego durante la reacción oxidación-reducción, que para el caso del material PPy-PANi es de 2 electrones.

Una vez obtenida la masa del material depositado sobre el electrodo, se usó la forma lineal de la isoterma de Langmuir, mostrada en la ecuación 3.4, para obtener la gráfica y el valor de la constante del mismo.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{kb}$$

Ecuación 3.4. Forma lineal de la isoterma de Langmuir

Donde:

q = cantidad adsorbida

C_e = concentración en el equilibrio

k = coeficiente de afinidad adsorbato/soluto

b = capacidad máxima de adsorción

La cantidad adsorbida (q) se calcula dividiendo la masa del contaminante (As^{+3}) que fue adsorbida, la cual se obtiene restando la concentración de equilibrio de la concentración inicial, entre la masa del adsorbente. De esta manera, se obtiene lo siguiente:

$$q = \frac{x}{m}$$

$$x = C_0 - C_e$$

Ecuación 3.5

Donde:

x = masa del adsorbato

m = masa del adsorbente

C_0 = concentración inicial

C_e = concentración de equilibrio

Habiendo obtenido los valores de (q), se grafican contra los valores de la concentración del equilibrio; utilizando el software Excel se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta, la cual permite calcular las constantes de la isoterma de Langmuir.

Relacionando la ecuación de la recta con la forma lineal de la isoterma de Langmuir (ecuación 3.4) se obtiene:

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{b} Ce + \frac{1}{kb}$$

$$y = m x + b$$

Donde:

$$y = \frac{Ce}{q} \quad m = \frac{1}{b} \quad b = \frac{1}{kb}$$

3.9.2 Isoterma de Freundlich

Para el desarrollo de la isoterma de Freundlich se utilizó la forma lineal del mismo, mostrada en la ecuación 3.6, y el valor de la masa depositada sobre el electrodo es el mismo calculado con la ecuación de Faraday.

$$\log q = \frac{1}{n} \text{Log } Ce + \text{Log } K_d$$

Ecuación 3.6. Forma lineal de la isoterma de Freundlich

Donde:

q = cantidad adsorbida

C_e = concentración en el equilibrio

K_d = coeficiente de distribución

n = factor de corrección

El cálculo de (q) se realizó de la misma manera que en el caso de la isoterma de Langmuir. Teniendo el cálculo del logaritmo de la concentración en el equilibrio (C_e) y la cantidad adsorbida (q) se graficaron los datos obtenidos y se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta, con la cual se pudieron calcular los valores de las constantes de la isoterma de Freundlich.

Relacionando la ecuación de la recta con la forma lineal de la isoterma de Freundlich se tiene:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_d$$

$$y = m x + b$$

$$y = \log q \quad m = \frac{1}{n} \quad b = \log K_d$$

Una vez obtenidos estos datos es posible calcular las constantes para la isoterma de Freundlich.

4 Análisis y Resultados

Los voltamperogramas resultantes de las primeras pruebas permitieron observar las regiones de potencial donde ocurría la reducción y oxidación de los monómeros, así como las zonas en donde se presentaba sobre oxidación y donde podrían ocurrir fenómenos de desorción. Para la obtención de estos voltamperogramas, se importaron los datos obtenidos del equipo Autolab, mediante el uso del software Nova 2.0, a una hoja de cálculo y graficados utilizando el software OriginPro 2021.

4.1 Síntesis de PPy

La primera prueba se llevó a cabo en una ventana de potencial de -1 a 2 V contra Ag/AgCl con un total de 20 ciclos, en la cual se observó la formación de burbujas en la superficie del electrodo de trabajo, las cuales indican la descomposición del medio por formación de hidrogeno o bien la evolución de oxígeno. La presencia de estas burbujas puede afectar las características del material, así como la cantidad depositada [66], [67].

En la figura 4.1 se muestra el crecimiento sobre el sustrato (nucleación) durante los primeros ciclos y el cambio del área bajo la curva. Se pueden observar dos picos máximos en la región de oxidación, uno por debajo de 1.0 V y otro en 1.25 V, aproximadamente, y en la región de reducción se muestra una leve señal entre 0 y 0.25 V.

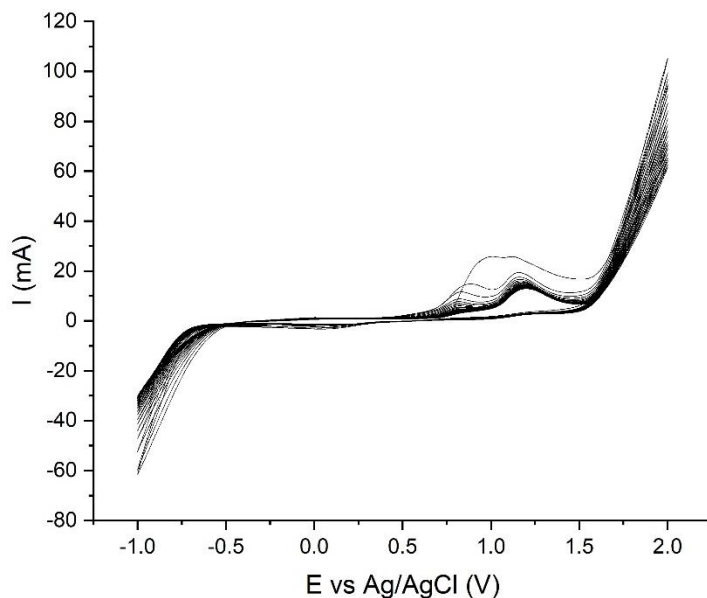


Figura 4.1. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -1 a 2 V contra Ag/AgCl. 20 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

Para la siguiente prueba, se redujo la ventana de potencial a los valores de -0.7 a 1.8 V contra Ag/AgCl con la finalidad de reducir la formación de burbujas. En esta prueba se observó un cambio de color en el medio, lo cual indica la sobre oxidación del polímero. A demás también hubo presencia de burbujas en la superficie del electrodo, aunque en menor tamaño y cantidad que en la prueba anterior.

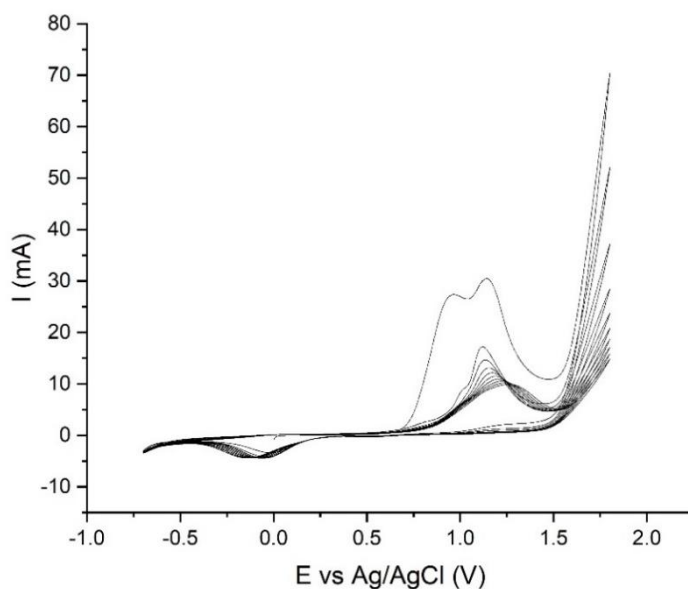


Figura 4.2. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.7 a 1.8 V contra Ag/AgCl. 10 ciclos.

Las siguientes 3 pruebas se realizaron con una ventana de potencial de -0.7 a 1.8 V contra Ag/AgCl a 10, 20 y 30 ciclos, como se muestra en la figura 4.3. El pico máximo de oxidación para 10 ciclos (A) es de 70 mA, mientras que para 20 y 30 ciclos (B y C respectivamente) está por debajo de los 50 mA. También puede observarse como el área bajo la curva va disminuyendo conforme aumenta el número de ciclos, siendo más evidente en C.

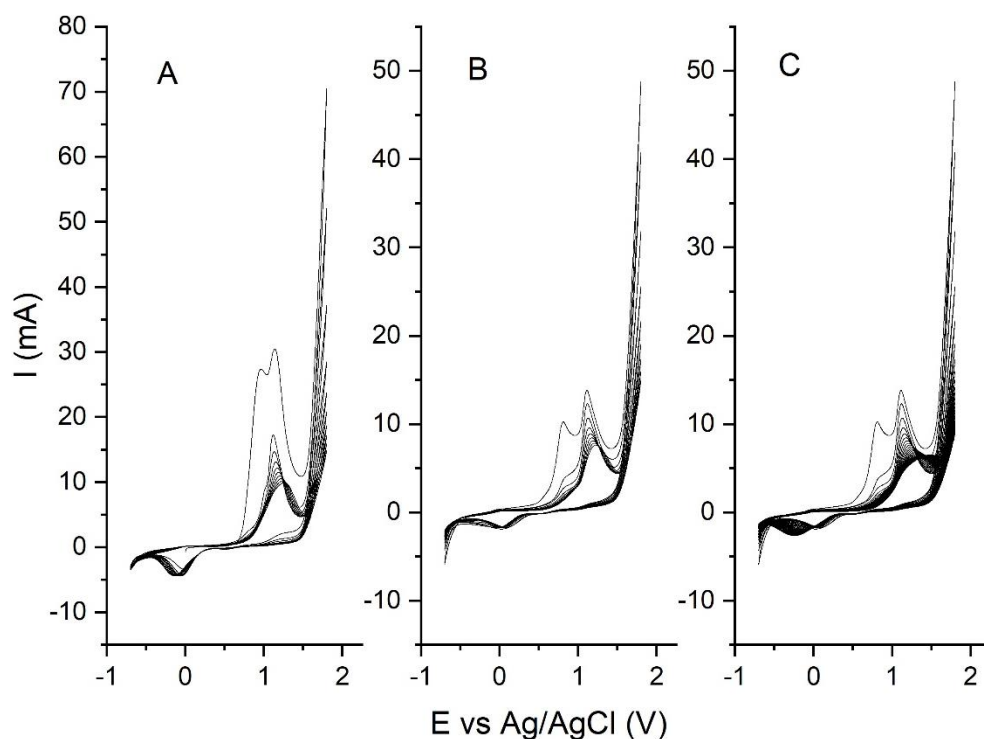


Figura 4.3. Efecto del número de ciclos en la síntesis de PPy. A) 10 ciclos, B) 20 ciclos, C) 30 ciclos. Ventana de potencial: -0.7 a 1.8 V.

Debido a que el cambio de área bajo la curva está relacionado a la cantidad de polímero depositado, se optó por realizar la síntesis de PPy sobre los sustratos de AI-304 utilizando 10 ciclos, ya que no hay una diferencia significativa en el cambio del área bajo la curva comparada con 20 ciclos, lo cual está relacionado con la cantidad de polímero que se deposita en el sustrato [47, 48, 57].

A demás de esto, se cambiaron los valores de potencial para los experimentos siguientes, dejando fijo el potencial de reducción en -0.4 V y variando el potencial de oxidación con un mínimo de 0.9 y un máximo de 1.7, esto con el fin de reducir la presencia de burbujas en el electrodo y la sobre oxidación del polímero.

La figura 4.4 muestra los voltamperogramas obtenidos con potenciales anódicos de 0.9 V (A) y 1 V (B). Las señales de los procesos redox para ambos se observan en 0.5 V para oxidación y -0.1 V para reducción. La señal de corriente máxima para ambos casos está por debajo de los 35 mA y disminuye conforme aumenta el número de ciclos. La disminución en la señal de corriente se asocia con el depósito de polímero sobre la superficie del sustrato [69], [70].

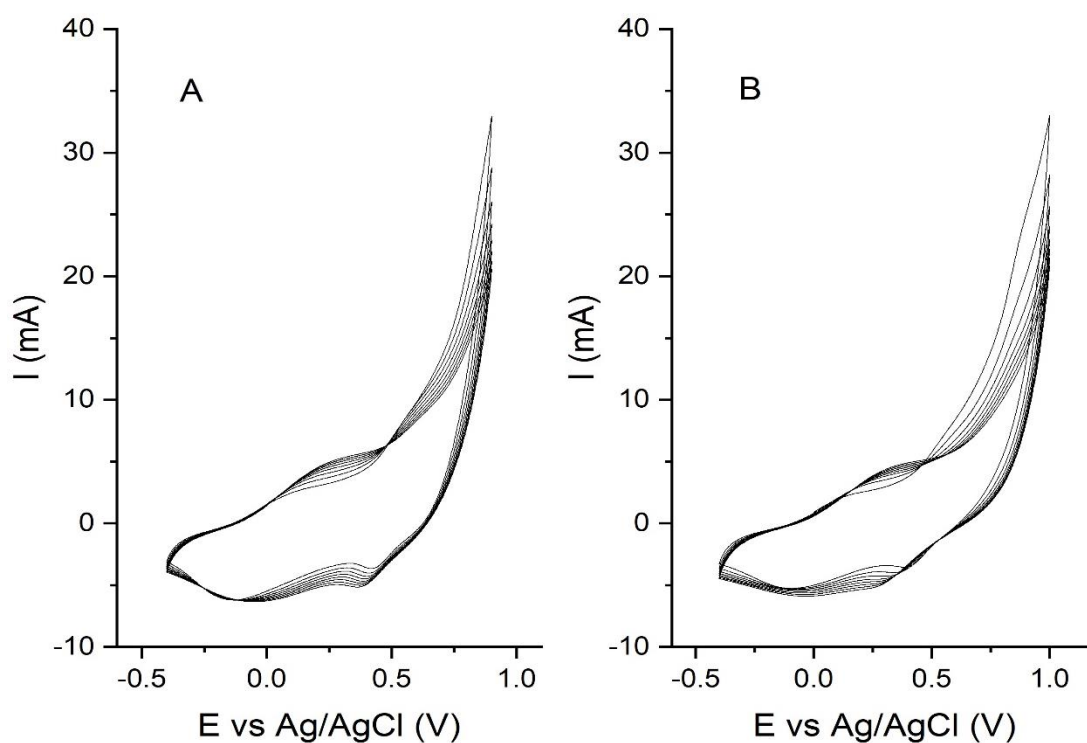


Figura 4.4. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a: 0.9 V(A) y 1 V (B) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

Los voltamperogramas obtenidos utilizando potenciales anódicos de 1.1 V (A) y 1.2 V (B) se observan en la figura 4.5. Las señales de los procesos de oxidación se encuentran en 0.6 V para ambos casos y se observa un cambio en las señales de reducción, que, a diferencia con los voltamperogramas anteriores, se encuentran en 0.1 V para A y 0.07 para B, con una ligera desviación hacia valores menores de potencial conforme aumentan los ciclos. Respecto a las señales de corriente, la señal máxima está por arriba de los 35 mA para ambos casos y disminuye al incrementar los ciclos.

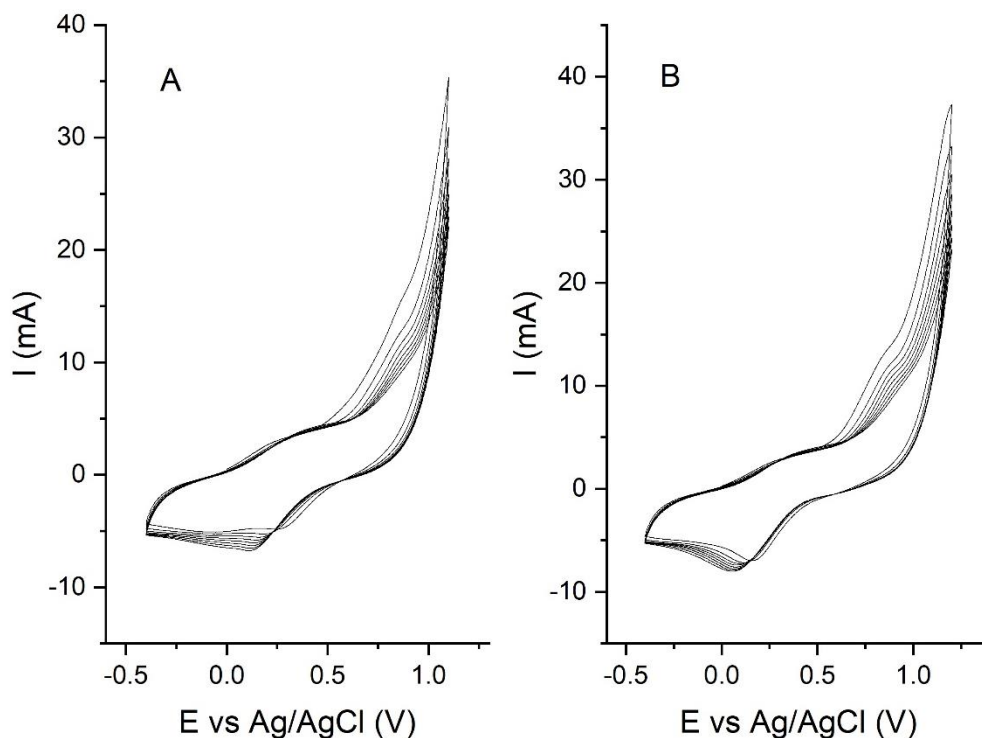


Figura 4.5. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.1 V(A) y 1.2 V (B) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

La figura 4.6 muestra los voltamperogramas potenciales anódicos de 1.3 V (A) y 1.4 (B). La señal de oxidación crece de manera constante a partir de 0.6 V y se pueden observar dos señales máximas, una en 0.9 V, la cual va de siendo menos notoria al incrementar los ciclos y otra en 1.2 V en ambos casos. La señal de reducción en A se encuentra en la región de 0 V, mientras que para B se presenta una ligera desviación en esta señal, la cual se muestra en 0.8 V para los primeros ciclos y en -0.1 V para los últimos.

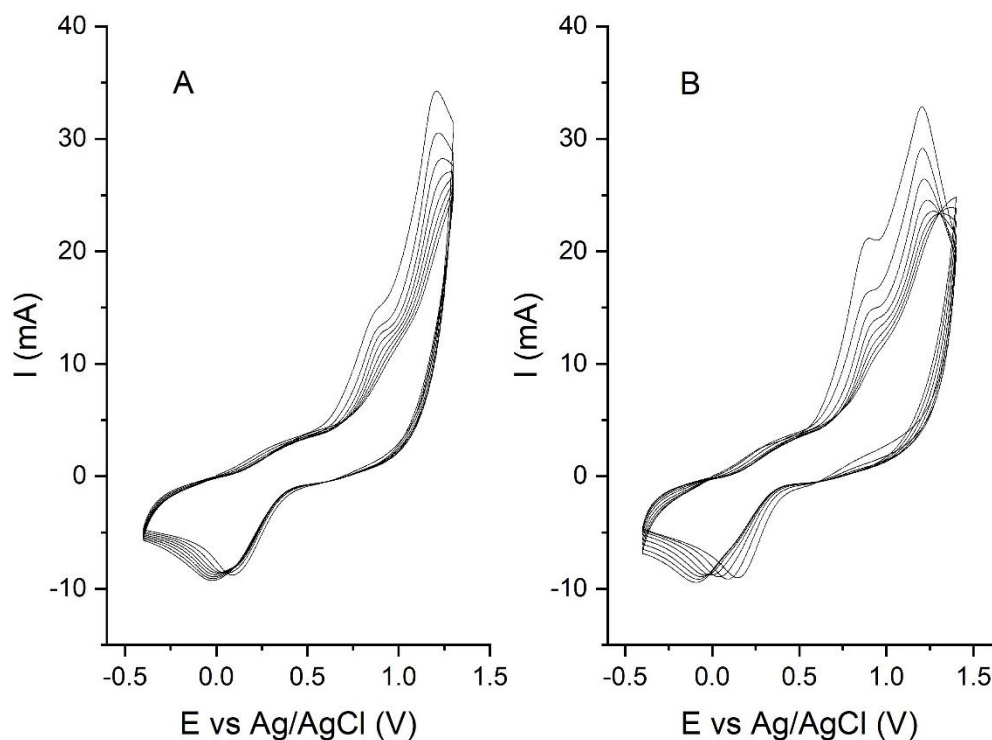


Figura 4.6. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.3 V(A) y 1.4 (B) V contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

Los voltamperogramas correspondientes a los potenciales anódicos de 1.5 V, 1.6 V y 1.7 V se encuentran en la figura 4.7 (A, B y C respectivamente). Aquí se puede observar la señal de oxidación máxima en 1.2 V con una señal de corriente de 27 mA para A y B, mientras que en C la señal de corriente máxima en oxidación es de 26 mA. La señal de reducción para A se encuentra en -0.1 V, en B se encuentra en -0.2 V y en C se encuentra en 0 V. En B se puede notar el comienzo de la sobre oxidación del monómero en un potencial de 1.5 V mientras que en C se vuelve más evidente, con una señal de corriente de sobre oxidación de 30 mA.

Cabe mencionar que, aunque esta señal de corriente es menor a la presentada en los voltamperogramas de las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, en estos no ocurría una sobre oxidación debido a los potenciales utilizados.

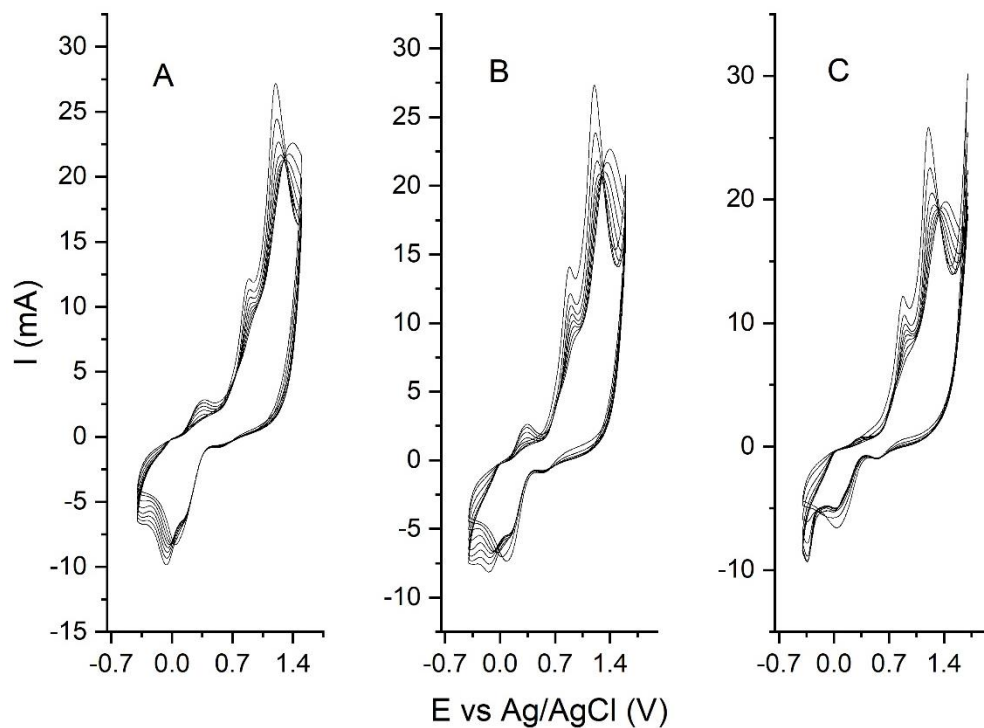


Figura 4.7. Síntesis de PPy en una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V(A), 1.6 V (B), y -0.4 a 1.7 V (C) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

En cada uno de estos experimentos se logró el depósito de una película de polipirrol sobre los sustratos de Al-304, observándose un ligero cambio de color en la película conforme el potencial de oxidación aumentaba; esto se asocia al nivel de oxidación del polímero [71].

4.2 Síntesis de PANi

Se realizaron pruebas para determinar la ventana de potencial óptima para lograr el depósito de polianilina en el sustrato de Al-304. Las pruebas preliminares permitieron delimitar un potencial catódico de -0.4 V, el cual quedó fijo para todos los experimentos siguientes y el potencial anódico fue variando de 0.9 hasta un máximo de 1.7 V, dado que ocurre una sobre oxidación del monómero muy evidente por arriba de este potencial. Los experimentos para la síntesis de PANi se realizaron a 10 ciclos.

Los dos primeros experimentos se realizaron con potenciales anódicos de 0.9 V (figura 4.8 A) y 1 V (figura 4.8 B). La señal de oxidación en ambos voltamperogramas se muestra en 0.5 V creciendo constantemente hasta llegar a un máximo de corriente de 2 mA para A y 5.7 mA para B. Se aprecia una ligera señal de reducción en el área de 0.1 V para ambos casos, sin embargo, no se aprecia a simple vista el depósito de una película de polímero en estos experimentos.

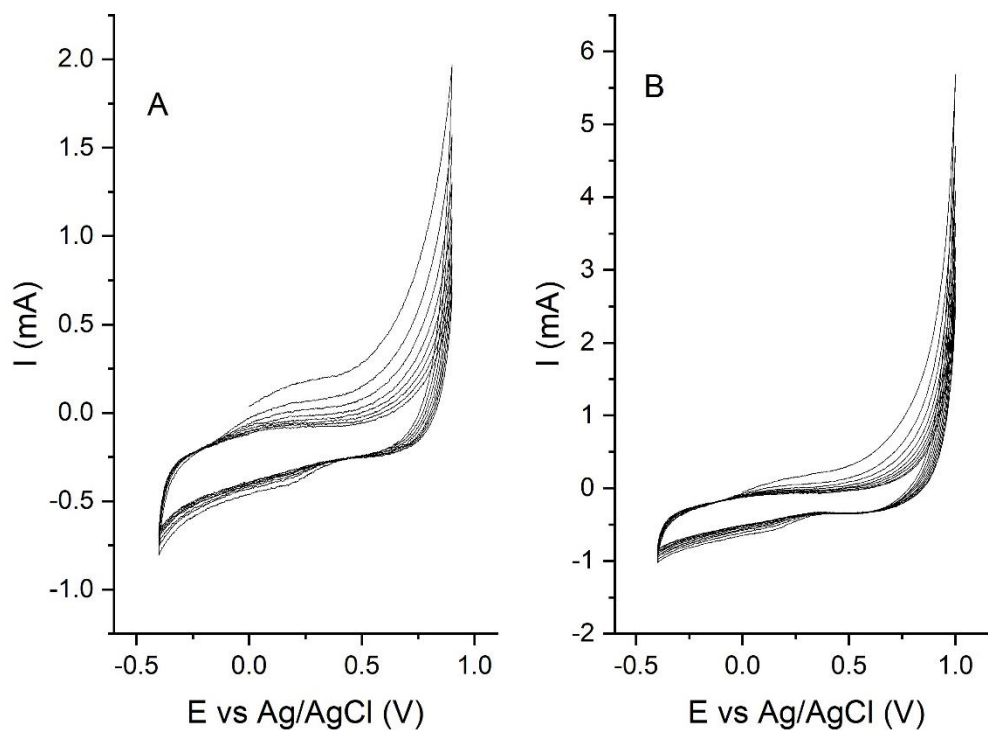


Figura 4.8. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 0.9 V (A) y 1 V (B) contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

En la figura 4.9 se observan los voltamperogramas de los experimentos realizados con potenciales anódicos de 1.1 (A) y 1.2 (B). En estos voltamperogramas se pueden observar las reacciones redox reversibles de la transición de emeraldina a pernigranilina, la cual se muestra como un par de picos entre 0.1 y 0.7 V, con una señal de corriente máxima de alrededor de 4 mA para A y 7 mA para B, mientras que el cambio de emeraldina a leucoemeraldina en la señal de reducción se encuentra entre 0 y 0.6 V. Estos cambios se asocian con el estado de oxidación del polímero [63, 67, 68].

En ambos casos y en todos los experimentos siguientes se logró el depósito del polímero sobre el sustrato de AI-304.

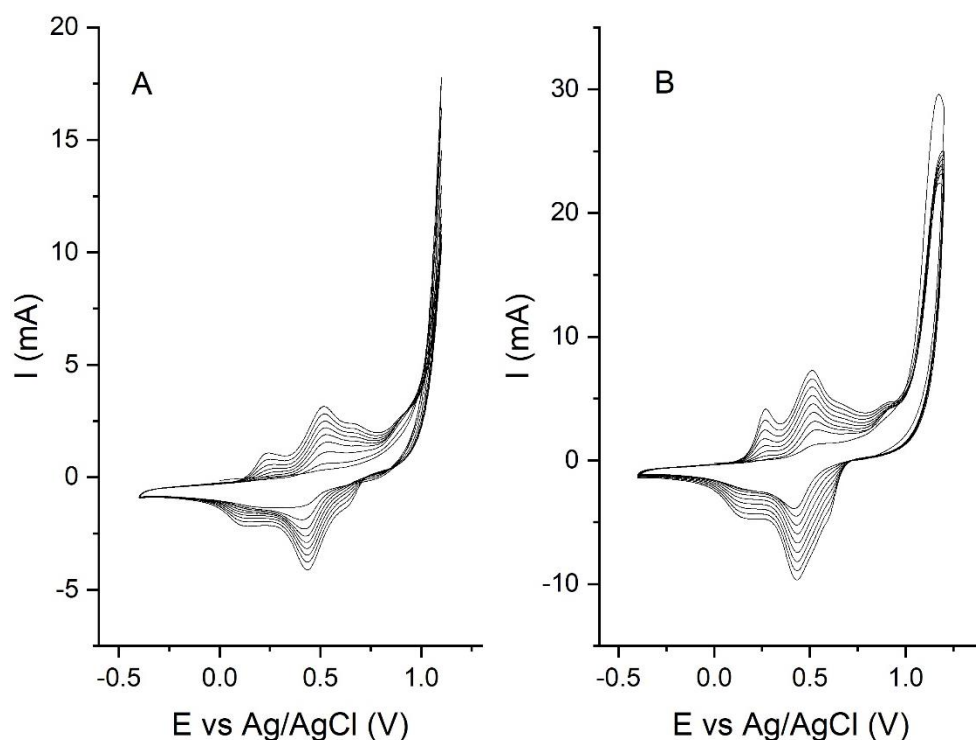


Figura 4.9. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.1 V (A) y -1.2 V (B) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

Los voltamperogramas mostrados en la figura 4.10 corresponden a los potenciales anódicos de 1.3 V (A) y 1.4 (B). En A, el cambio de emeraldina a pernigranilina sigue mostrándose como un par de picos entre 0.2 y 0.7 V, mientras que en B solo se refleja un pico, el cual se observa en 0.5 V con un máximo de corriente de 10 mA. La transición de emeraldina a leucoemeraldina se observa en la región de 0.4 V para A y 0.3 V para B. La señal que crece

constantemente a partir de 1 V corresponde a la continua oxidación del polímero, la cual alcanza un máximo al llegar a 1.2 V y una señal de corriente de 25 mA en ambos experimentos.

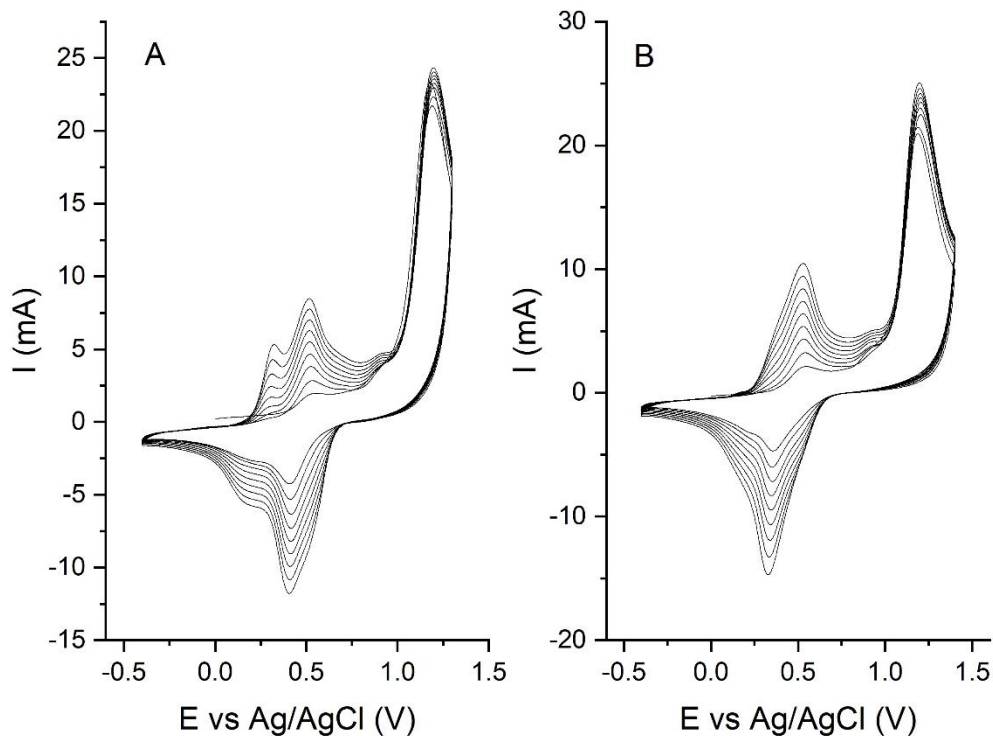


Figura 4.10. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.3 V (A) y 1.4 V (B) contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

La figura 4.11 muestra los voltamperogramas obtenidos con los potenciales anódicos de 1.5 V (A), 1.6 V (B) y 1.7 V (B). Al igual que con el voltamperograma de la figura 4.10 B, solo se observa un pico en la transición de emeraldina a pernigranilina el cual se encuentra entre 0.4 y 0.7 V para A y B, sin embargo, este pico es menos evidente para el voltamperograma mostrado en C, en el cual esta transición se refleja como un ligero hombro entre 0.5 y 0.7 V. La señal de transición de emeraldina a leucoemeraldina se puede observar en 0.2 V para los 3 experimentos, habiendo una diferencia en la señal de corriente muy marcada para cada caso.

La señal de oxidación del monómero vuelve a tener su máximo en la región de 1.2 V, punto en el cual la corriente empieza a descender hasta la región de 1.4 V, en donde nuevamente empieza a subir de manera constante debido a la sobre oxidación del monómero.

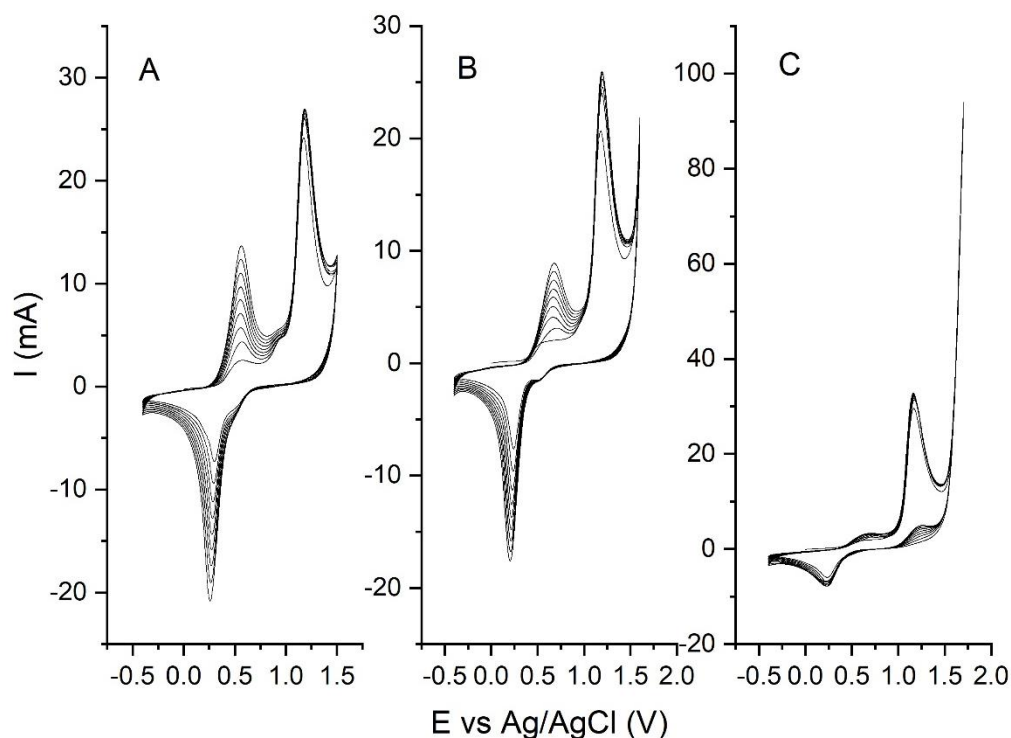


Figura 4.11. Síntesis de PANi en una ventana de potencial de -0.4 a: 1.5 V (A), 1.6 V (B) y 1.7 V (C) contra Ag/AgCl. 10 ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

4.3 Síntesis de PPy-PANi

La síntesis del material PPy-PANi se logró utilizando un potencial de reducción fijo a -0.4 V y al igual que con los experimentos anteriores, el potencial de oxidación fue variando desde 0.9 a 1.7 V y la velocidad de barrido se mantuvo constante a 0.05 V s^{-1} . El número de ciclos para todos los experimentos fue de 10.

El voltamperograma obtenido con un potencial anódico de 0.9 V se muestra en la figura 4.12, donde se puede observar cómo crece la señal de oxidación del monómero a partir de 0.5 V, llegando su máximo en 0.9 V con una corriente de 3 mA. Este voltamperograma es muy parecido al obtenido con PANi utilizando la misma ventana de potencial, como puede observarse en la figura 4.13, donde B y C corresponden a los voltamperogramas de PANi y PPy-PANi respectivamente. También puede notarse la diferencia en la señal correspondiente a la reducción del monómero, la cual es más notoria en PPy (A) que en PPy-PANi.

Al igual que como ocurrió con PANi en esta ventana de potencial, a simple vista no se aprecia un depósito de polímero sobre el sustrato.

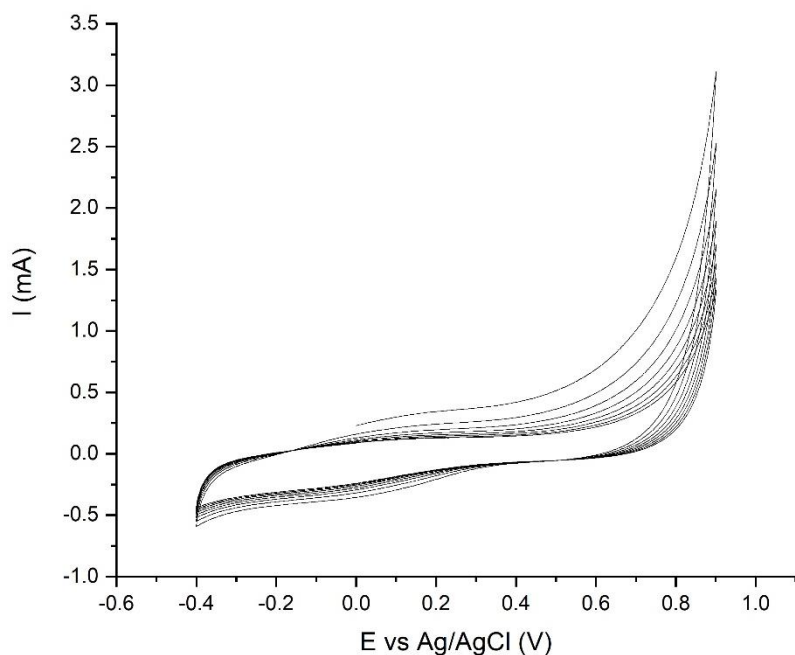


Figura 4.12. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

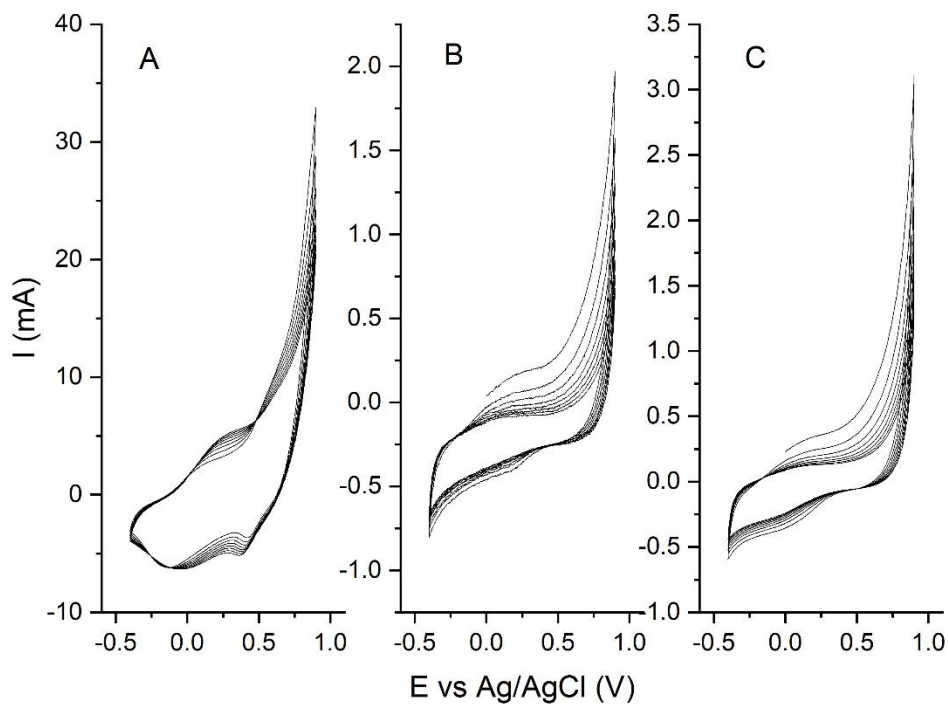


Figura 4.13. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V contra Ag/AgCl

En la figura 4.14 se presenta el voltamperograma obtenido con un potencial anódico de 1 V, en donde se puede observar como la señal de oxidación del monómero comienza a crecer en 0.7 V hasta su máximo en 1 V con una señal de corriente de cerca de 7 mA y la señal de reducción se encuentra en 0.1 V.

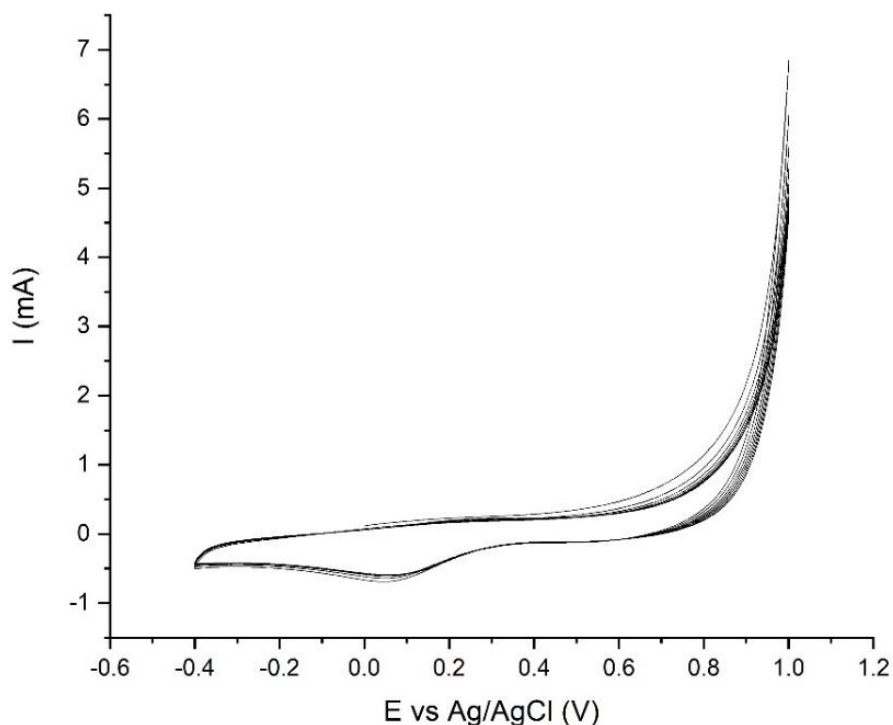


Figura 4.14. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

La comparación de las señales obtenidas de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) se muestra en la figura 4.15, donde se observa cómo la señal de oxidación en C es semejante a la de B, en cambio la señal de reducción se asemeja más a la de A. Los valores de corriente en B y C no difieren mucho en comparación con los valores obtenidos en A, y al igual que como ocurrió en B con esta ventana de potencial, no se aprecia un depósito de polímero sobre el sustrato a simple vista.

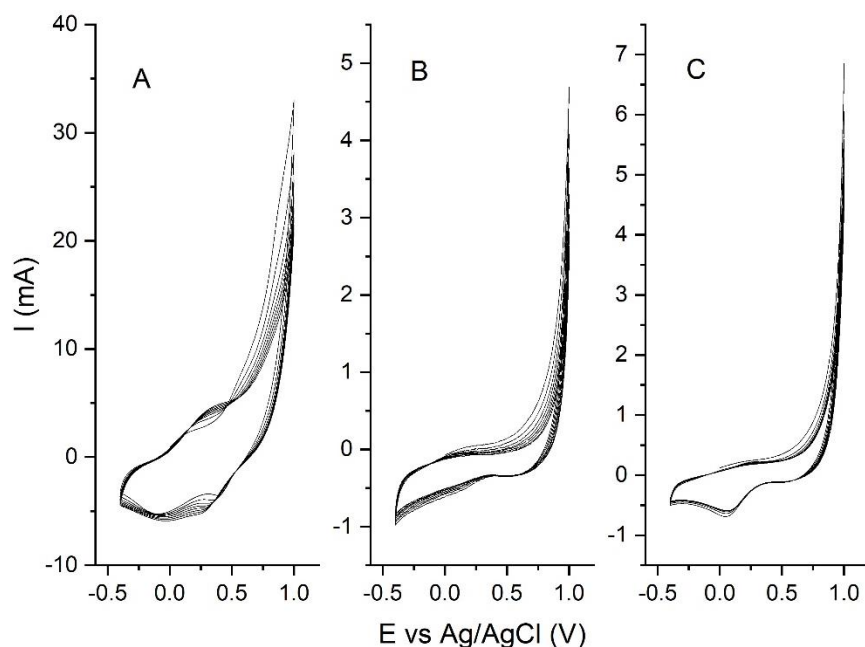


Figura 4.15. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1 V contra Ag/AgCl

El siguiente experimento fue con una ventana de potencial de -0.4 a 1.1 V contra Ag/AgCl y el voltamperograma obtenido se muestra en la figura 4.16. En este voltamperograma se puede apreciar como la señal de oxidación crece constantemente en 0.8 V, mientras que la señal de reducción se presenta en 0.2 V.

En este experimento se obtuvo el depósito de una película de polímero sobre el sustrato, en donde se notó un ligero cambio de color en los límites de la película. Esto puede deberse a que primero ocurre el recubrimiento de la capa de polipirrol y posteriormente el recubrimiento de la capa de polianilina, lo cual produce un material compuesto en lugar de un copolimero cuando se utiliza H_2SO_4 como electrolito soporte [74].

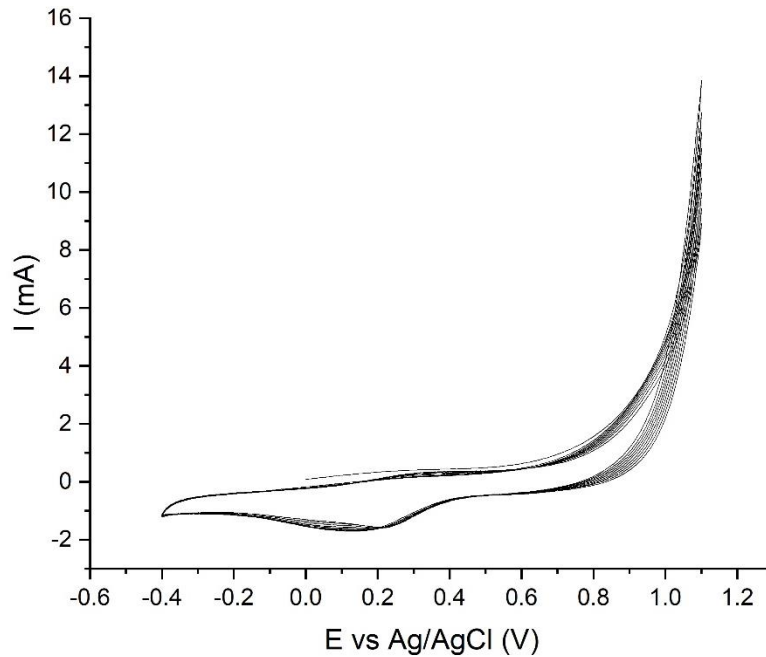


Figura 4.16. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.1 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

La figura 4.17 muestra la comparación del voltamperograma obtenido de PPy-PANi (C) con los obtenidos de PPy (A) y PANi (B). Una de las diferencias más notorias es la ausencia en C de los picos característicos de PANi en la misma ventana de potencial, los cuales se pueden observar en B. También se puede observar que las señales de los procesos redox son más parecidas a las del A, aunque, al igual que con los casos anteriores, los valores de las señales de corriente de C se asemejan más a las de B, habiendo una gran diferencia con los valores obtenidos en A.

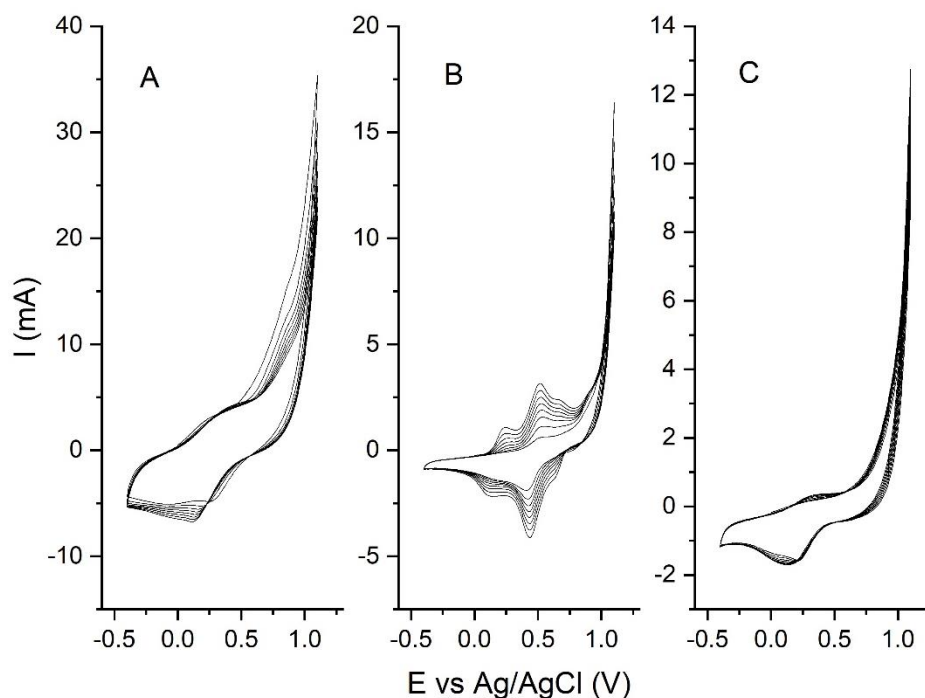


Figura 4.17. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.1 V contra Ag/AgCl

En la figura 4.18 se muestra el voltamperograma de PPy-PANi obtenido en una ventana de potencial de -0.4 a 1.2 V. En este voltamperograma, la señal de reducción comienza a crecer a partir de 0.8 V, llegando a un máximo en 1.2 V con una señal de corriente de 30 mA y la señal de reducción se presenta en 0.1 V. Estas señales son semejantes a las obtenidas en la síntesis de PPy utilizando la misma ventana de potencial.

La comparación de las señales se presenta en la figura 4.19, donde la diferencia más notoria sigue siendo la señal de oxidación en PANi (B) en comparación con PPy (A) y PPy-PANi (C). Las señales máximas de corriente van haciéndose más semejantes entre sí, habiendo solo alrededor de 5 mA de diferencia entre ellas.

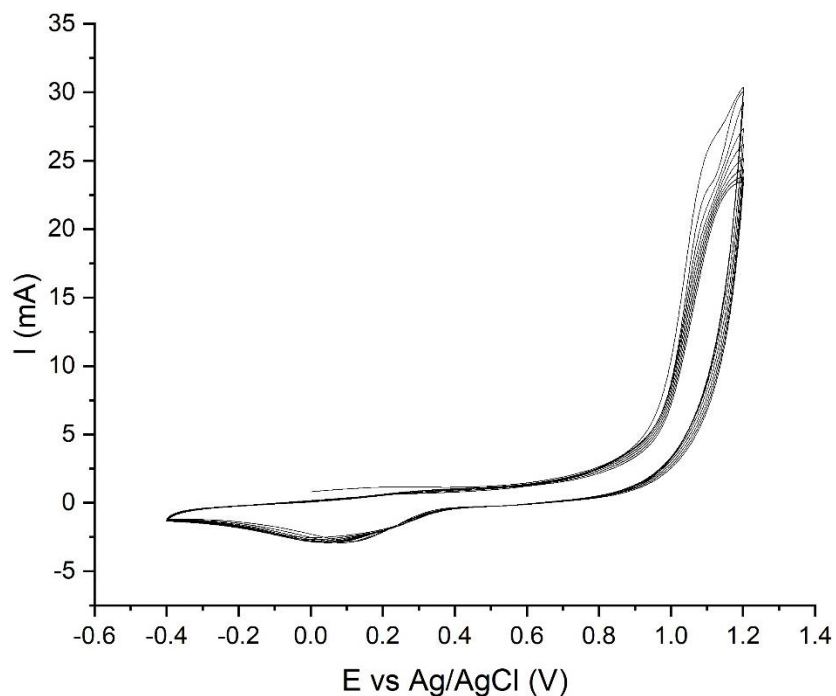


Figura 4.18. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.2 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

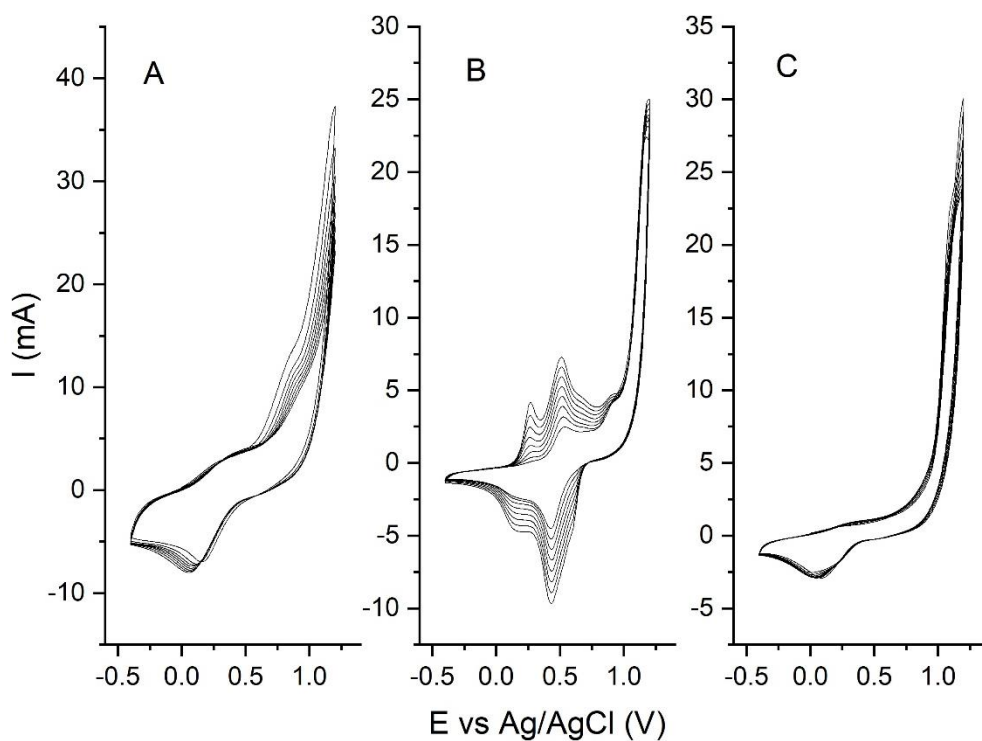


Figura 4.19. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.2 V contra Ag/AgCl

El voltamperograma de la síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V se encuentra en la figura 4.20. En este voltamperograma se pueden apreciar claramente las señales de los procesos redox, las cuales se presentan en 0.9 V con un crecimiento constante hasta su máximo en 1.2 V, donde la señal de corriente comienza a disminuir conforme el polímero recubre el sustrato; por su parte la señal de reducción se presenta en el área de 0.1 V al igual que en los casos anteriores.

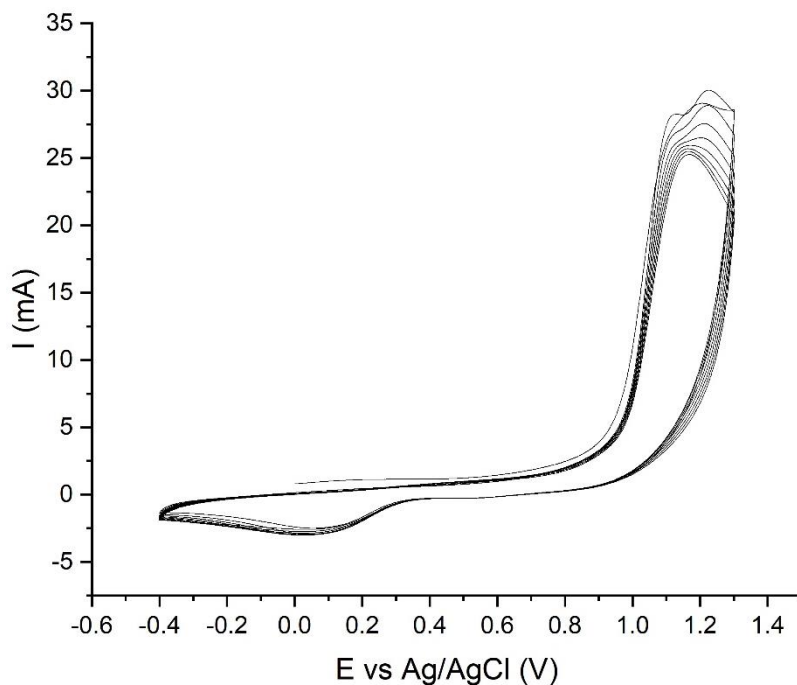


Figura 4.20. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s⁻¹

En la figura 4.21 se puede observar la comparación de las señales obtenidas en esta ventana de potencial para PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) donde nuevamente la diferencia mas notoria se da con el caso de B y la ausencia de los dos picos característicos que aparecen en 0.3 y 0.5 V, mientras que la señal de reducción sigue siendo similar a la de A.

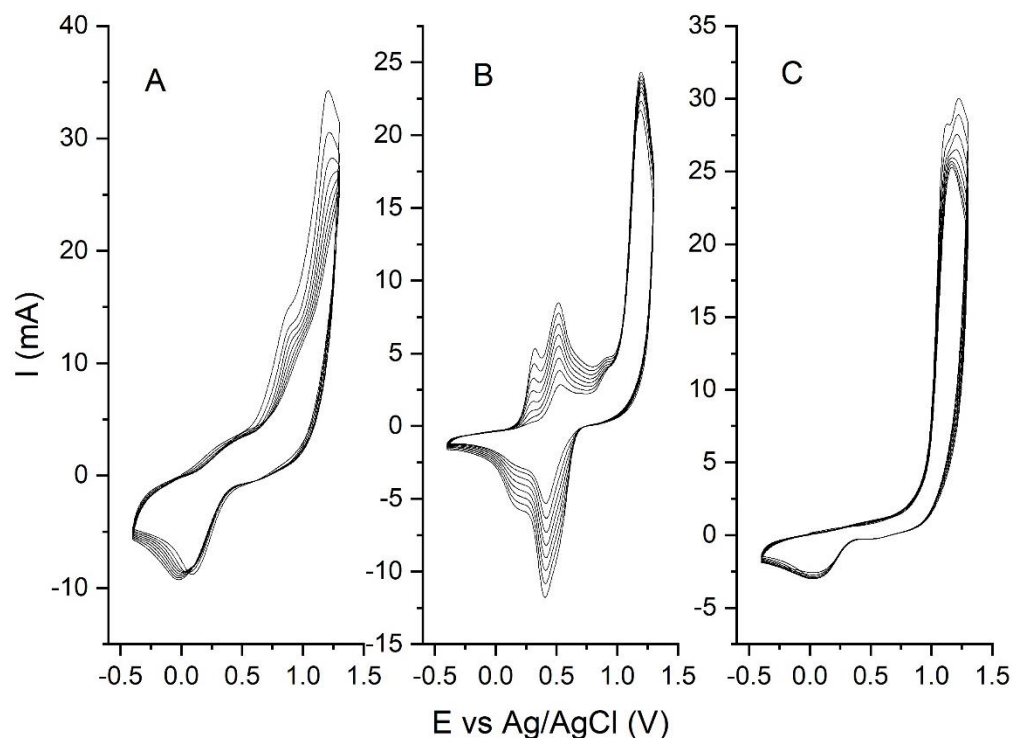


Figura 4.21. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V contra Ag/AgCl

El siguiente experimento fue realizado con una ventana de potencial de -0.4 a 1.4 V y el voltamperograma obtenido se muestra en la figura 4.22. Al igual que en el caso anterior, la señal de oxidación tiene su máximo en 1.2 V y la señal de reducción se muestra como un ligero hombro en 0.1 V. El aumento del área bajo la curva indica una mayor cantidad de polímero depositado sobre el sustrato.

En la figura 4.23 se encuentra la comparación de señales de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C), donde se aprecian claramente las diferencias entre los 3 voltamperogramas obtenidos. C carece de la señal característica de B, la cual se encuentra en 0.3 V y la señal de reducción que en casos anteriores era muy parecida a la de A, es más ligera en comparación con la anterior.

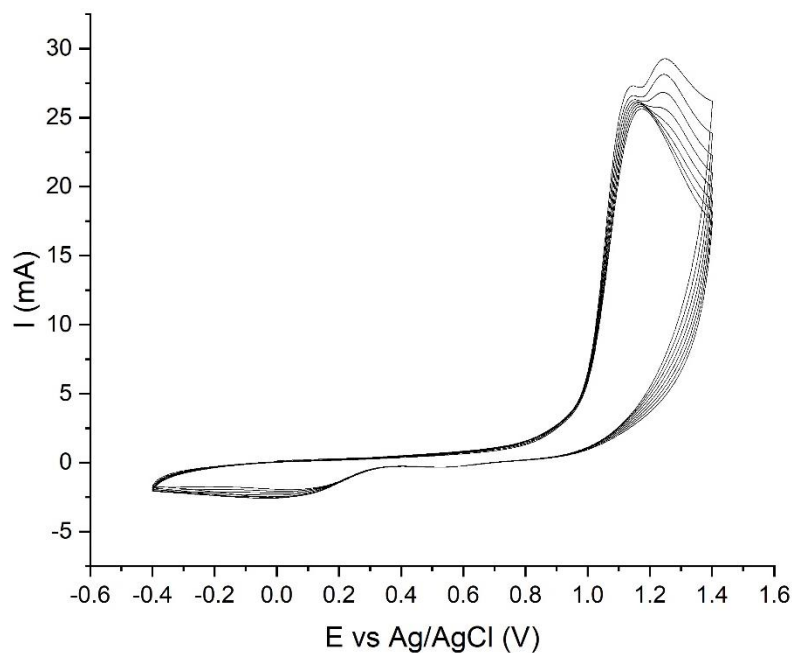


Figura 4.22. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.4 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

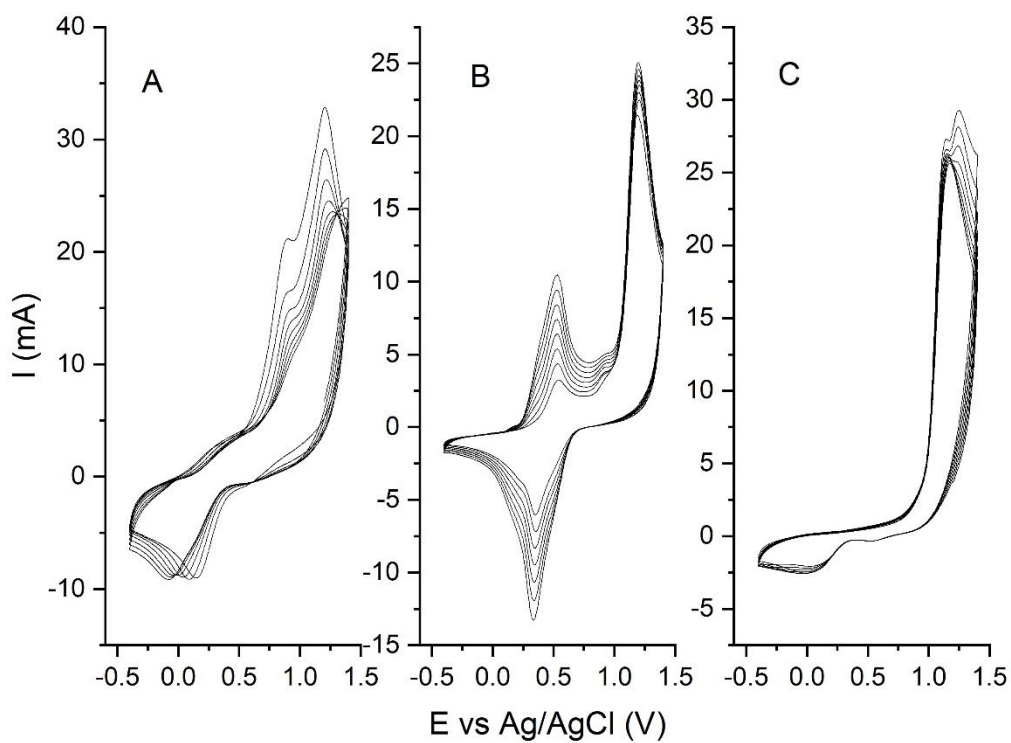


Figura 4.23. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.4 V contra Ag/AgCl

El voltamperograma mostrado en la figura 4.24 fue obtenido usando una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V contra Ag/AgCl. En este se aprecia la señal de oxidación que inicia en 0.8 V y crece hasta su máximo en 1.2 con una señal de corriente de 27 mA, la cual disminuye posteriormente hasta el área de 1.4 V y comienza a incrementar nuevamente. Esto, en conjunto con ligero cambio de color observado en el medio, indica una sobre oxidación del monómero. La señal de reducción al igual que en el caso anterior se muestra como un ligero hombro en 0.1 V.

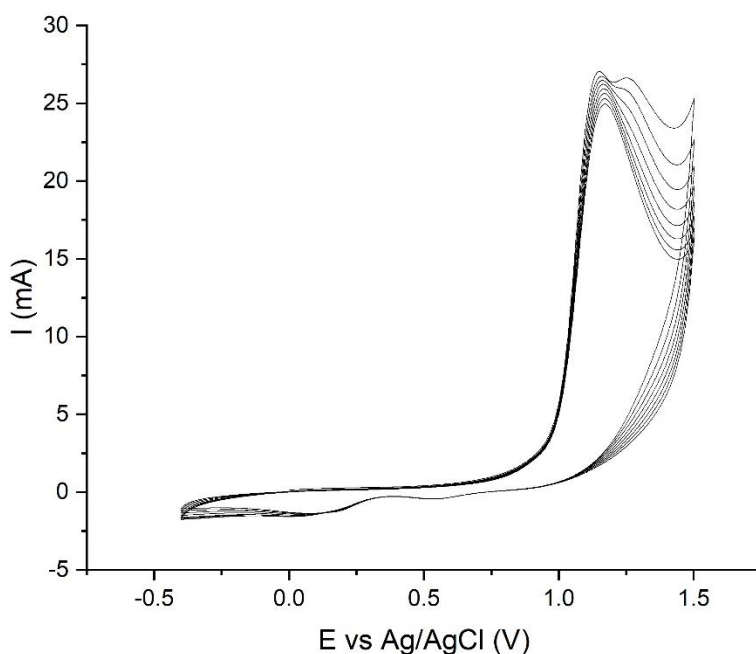


Figura 4.24. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

En la figura 4.25 se pueden observar las diferencias entre las señales obtenidas de PPy-PANi (C) en esta ventana de potencial con PPy (A) y PANi (B). En comparación con los otros voltamperogramas, la señal de reducción en C es menos intensa y la señal de oxidación se presenta como un solo pico, a diferencia de A y B; en cambio, los valores de corriente se encuentran alrededor de los 27 mA para los 3 casos.

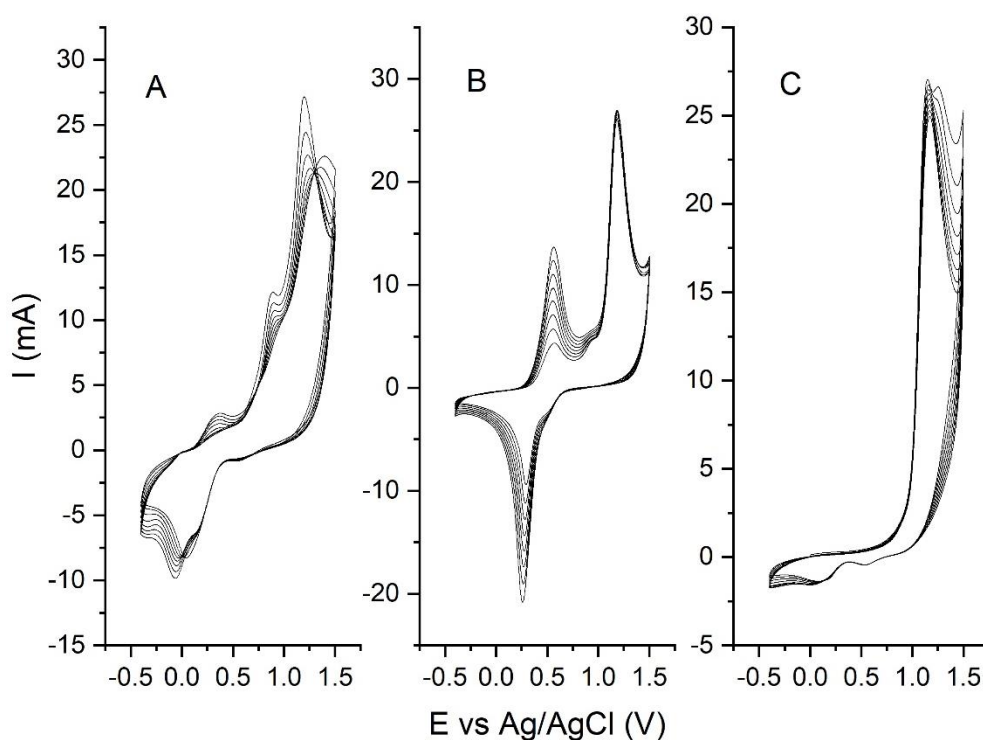


Figura 4.25. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.5 V contra Ag/AgCl

La figura 4.26 muestra el voltamperograma obtenido en una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V. Nuevamente la señal de oxidación comienza a crecer constantemente a partir de 0.8 V hasta su máximo en 1.2 V y una corriente de 30 mA, la cual va disminuyendo hasta un potencial de 1.4 V, en donde vuelve a crecer rápidamente hasta el límite de la ventana de potencial de 1.6 V, lo cual indica la sobre oxidación del monómero. La señal de reducción en se vuelve menos notoria que en los casos anteriores, aunque aún puede distinguirse un ligero hombro en 0.1 V.

La figura 4.27 muestra la comparación de las señales obtenidas en la misma ventana para los polímeros PPy (A) y PANi (B), en donde la mayor diferencia en comparación con estos es la presencia de un solo pico en la señal de oxidación, mientras que la señal de reducción sigue presentándose como un ligero hombro, a diferencia las señales mostradas en A y B.

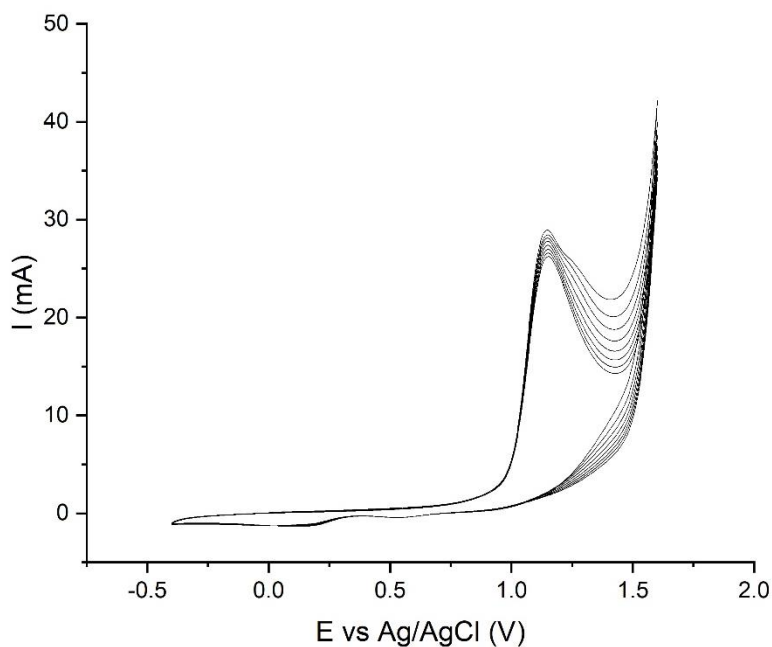


Figura 4.26. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

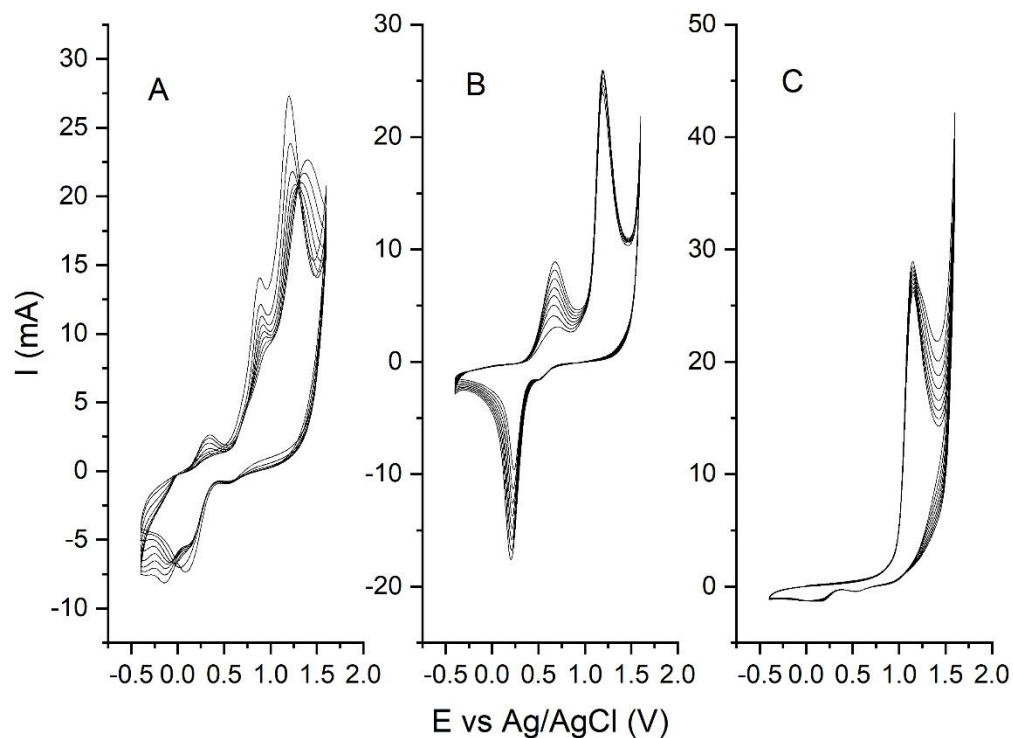


Figura 4.27. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V contra Ag/AgCl

El último experimento se realizó con una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V y el voltamperograma correspondiente se muestra en la figura 4.28. Aquí se observa cómo la señal generada por la sobre oxidación del monómero comienza a crecer a partir de 1.4 V hasta llegar al límite de la ventana de potencial. La señal de oxidación del monómero sigue presentándose en 0.8 V con su máximo en 1.2 V y una corriente de 30 mA mientras que la señal de reducción se presenta nuevamente como un ligero hombro en 0.1 V.

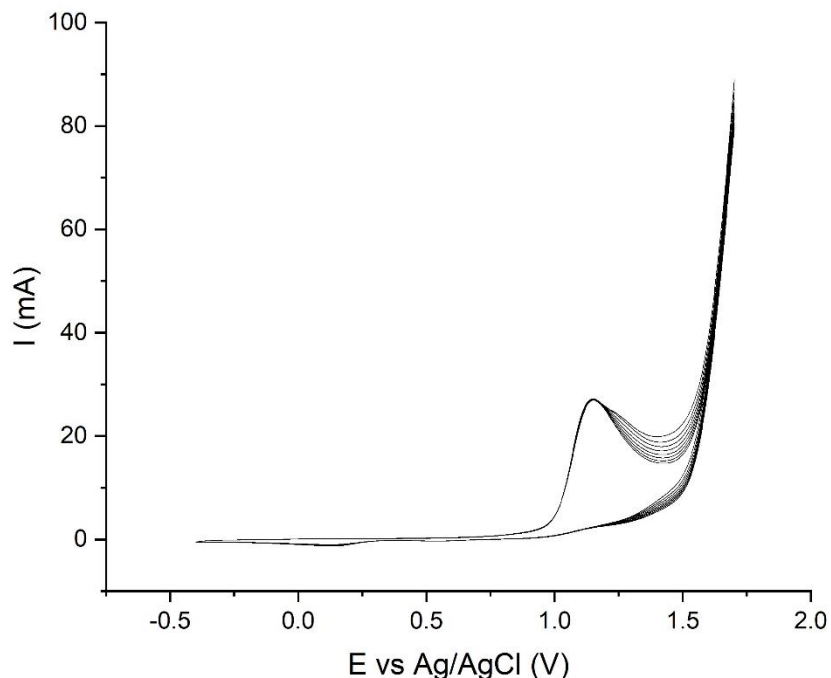


Figura 4.28. Síntesis de PPy-PANi en una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V contra Ag/AgCl. 10 Ciclos. Velocidad de barrido: 0.05 V s^{-1}

En la comparación de señales mostrada en la figura 4.29 se puede observar como las señales de oxidación y sobre oxidación de PPy-PANi (C) son similares a las de PANi (B), con excepción del pico registrado en 0.6 V en B, con valores de corriente en la señal de oxidación que rondan los 30 mA, mientras que en la señal de sobre oxidación se presentan valores de alrededor 90 mA, a diferencia de la señal de sobre oxidación de PPy (A), la cual tiene un máximo de corriente de 30 mA.

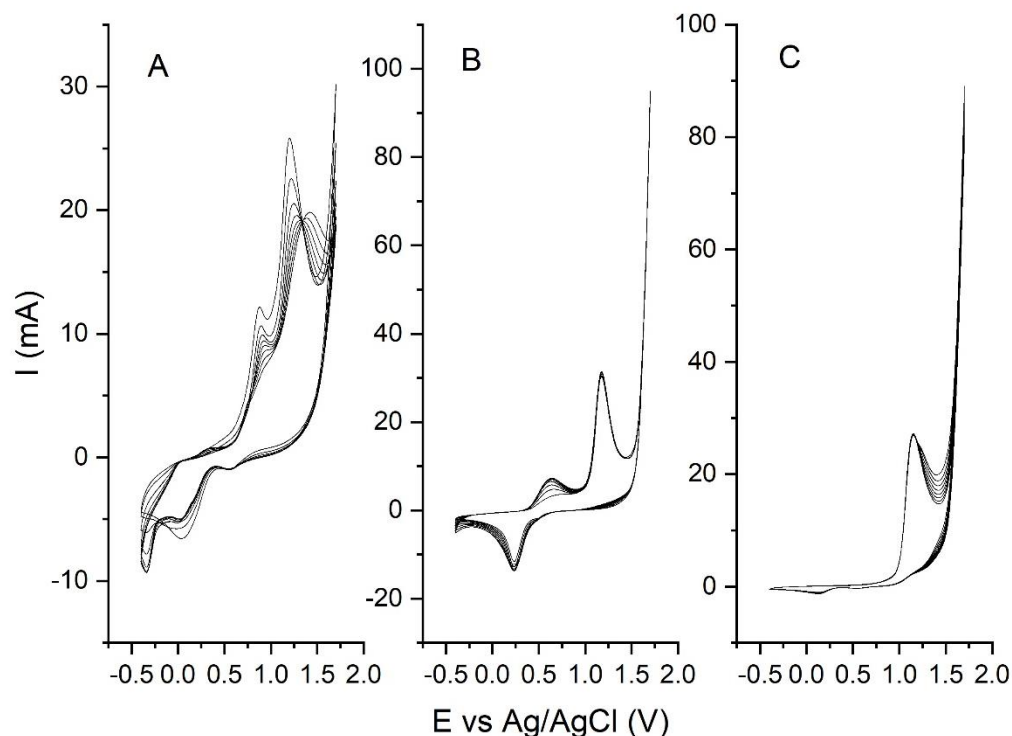


Figura 4.29. Comparación de las señales obtenidas en la síntesis de PPy (A), PANi (B) y PPy-PANi (C) a una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V contra Ag/AgCl

4.4 Microscopía óptica

La cantidad de material depositado sobre los sustratos de AI-304 está relacionada con el área bajo la curva observada en los voltamperogramas de las pruebas realizadas [75]. Los resultados de la caracterización por microscopia óptica se muestran en las siguientes figuras, incluyendo las ventanas de potencial a las cuales fueron obtenidos los depósitos. Las micrografías fueron tomadas con un microscopio digital USB 1000x.

4.4.1 Caracterización de PPy

Las micrografías de la figura 4.30 muestran las películas de PPy depositadas sobre AI-304. En estas destaca la formación de aglomerados que son característicos del PPy sintetizado electroquímicamente [63–65]. La formación de la película y su morfología son afectadas por varios parámetros como el potencial utilizado en la síntesis, el método de síntesis, pH de la solución, temperatura, naturaleza del solvente y el anión dopante [66–69].

Como puede observarse en las micrografías de la figura 4.30a y b correspondientes a las ventanas de potencial de -0.4 a 0.9 V y 1 V respectivamente, se presenta una formación de aglomerados en mayor cantidad y tamaño en comparación con los que se presentan en las micrografías c) y d), las cuales corresponden a las ventanas de potencial de -0.4 V a 1.1 V y 1.2 V respectivamente.

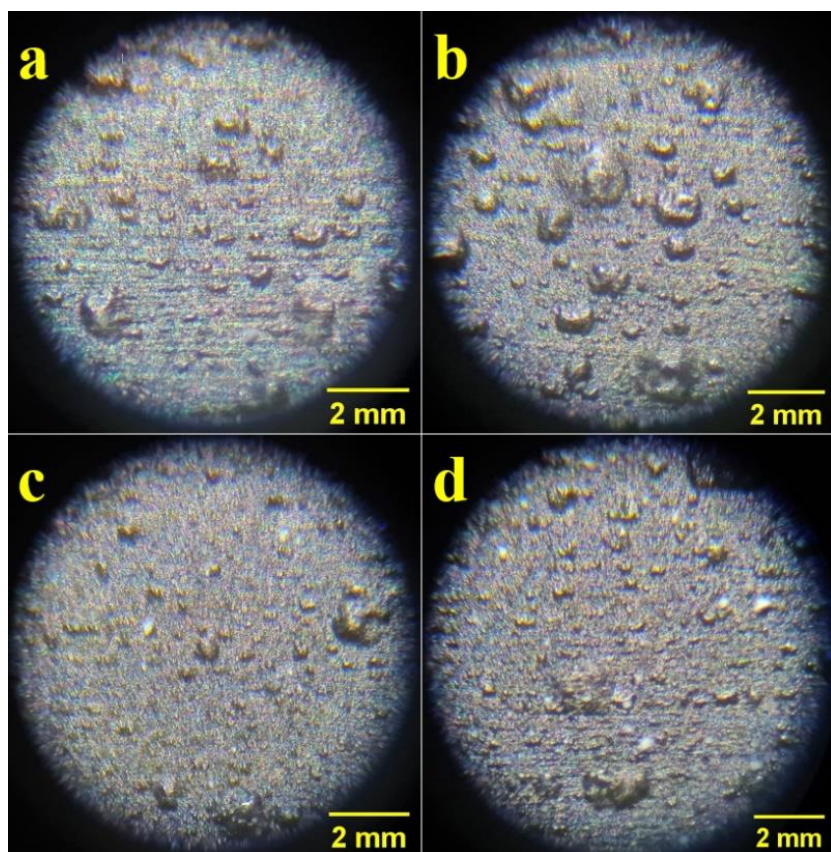


Figura 4.30. Micrografías de películas de PPy depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 0.9 V, b) 1 V, c) 1.1 V y d) 1.2 V contra Ag/AgCl.

Las micrografías que se muestran en la figura 4.31a, b, c y d corresponden a las ventanas de potencial de -0.4 a: 1.3 V, 1.4 V, 1.5 V y 1.6 V, respectivamente. En 4.31a puede observarse como los aglomerados que se presentaban con anterioridad han disminuido casi por completo, formando una superficie homogénea. Estos aglomerados vuelven a aparecer en 4.31b al igual que en c y d, aunque en menor cantidad y tamaño que en las ventanas de potencial previas. La presencia o ausencia de estos aglomerados conduce a la obtención de películas que pueden ser homogéneas o porosas dependiendo de las condiciones de la síntesis

y pueden ser utilizadas para el desarrollo de sensores o para atrapar partículas en sus poros [83], [84].

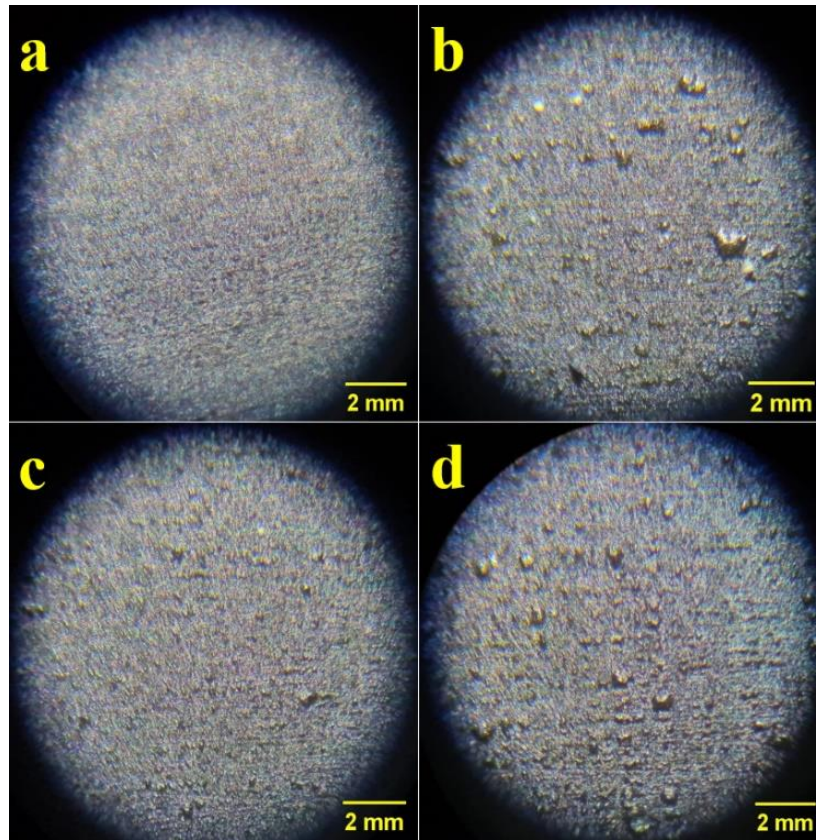


Figura 4.31. Micrografías de películas de PPy depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 1.3 V, b) 1.4 V, c) 1.5 V y d) 1.6 V contra Ag/AgCl.

La figura 4.32 muestra la micrografía de la película de PPy sintetizada a una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V. En esta se observan los aglomerados característicos del PPy que se presentan en mayor cantidad y tamaño en comparación con los mostradas en la figura 4.31. La película obtenida en esta ventana de potencial fue muy frágil y se desprendía de la superficie del sustrato con mayor facilidad que las generadas anteriormente, posiblemente debido a la sobre oxidación del monómero en la síntesis.

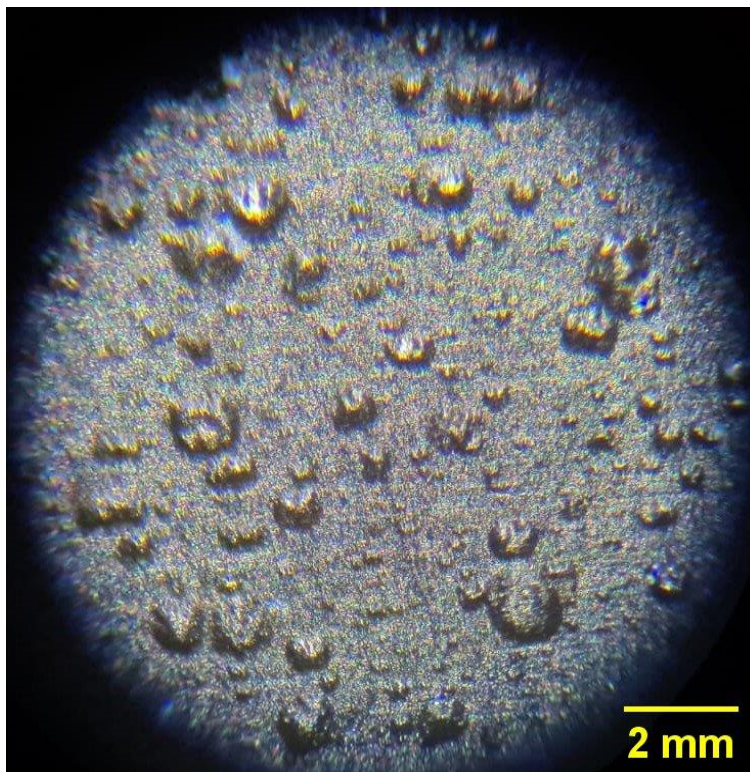


Figura 4.32. Micrografía de película de PPy depositada sobre AI-304 sintetizada con potencial anódico de 1.7 V contra Ag/AgCl.

4.4.2 Caracterización PANi

Las micrografías mostradas en la figura 4.33 corresponden a las películas de PANi obtenidas en potenciales anódicos de 0.9, 1, 1.1 y 1.2 V (a, b, c y d respectivamente). La cantidad de material depositado sobre los sustratos está relacionada al área bajo la curva observada en los voltamperogramas de cada prueba realizada y las diferencias en los depósitos se deben a los diferentes potenciales utilizados [85].

En la figura 4.33a y b no se observa un depósito sobre el sustrato de AI-304, las marcas que se presentan sobre este son producto del pulido mecánico que se les realizó a las placas previo a la síntesis de los polímeros. En 4.33c se puede observar un ligero cambio de color en comparación a las micrografías anteriores, confirmando el depósito de PANi, siendo más notable en 4.33d, donde se obtiene una película homogénea depositada sobre el sustrato. Al igual que en los casos anteriores, las líneas que se muestran son producto del pulido mecánico.

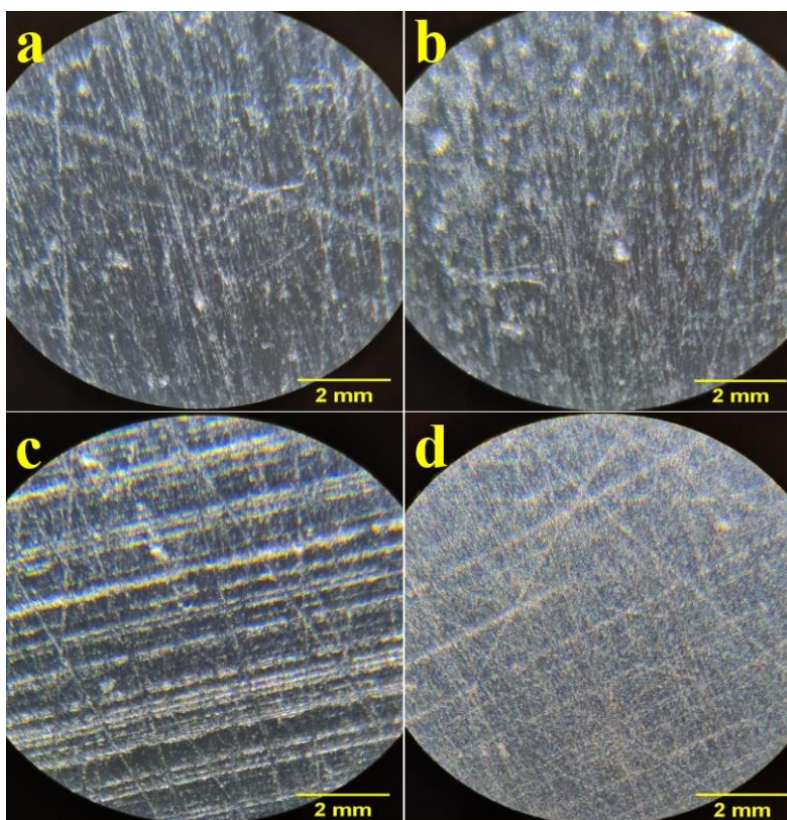


Figura 4.33. Micrografías de películas de PANi depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 0.9V, b) 1 V, c) 1.1 V, y d) 1.2 V contra Ag/AgCl.

Las micrografías de las películas generadas con potenciales anódicos de 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6 V se muestran en la figura 4.34a, b, c y d respectivamente. En estas se puede observar como la película de polímero cubre la superficie del sustrato se pueden apreciar ligeros gránulos sobre la superficie de las películas mostradas en 4.34b, c y d, los cuales son característicos de las películas de PANi [81, 82].

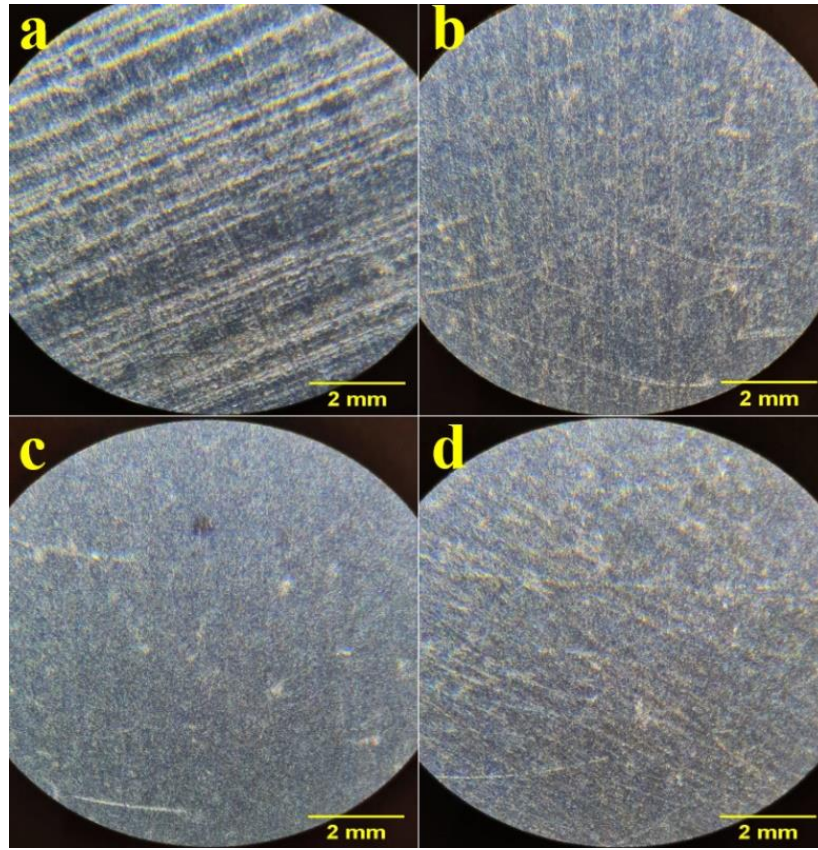


Figura 4.34. Micrografías de películas de PANi depositadas sobre AI-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 1.3 V, b) 1.4 V, c) 1.5 V, y d) 1.6 V contra Ag/AgCl.

La figura 4.35 muestra la micrografía de la película de PANi sintetizada con una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V, donde se observa el depósito de una película de PANi, así como los gránulos característicos de esta. El cambio de color que se aprecia en esta película y los ligeros cambios de tonalidad en las películas anteriores se debe al estado de oxidación del polímero, el cual presenta un color amarillo pálido para la leucoemeraldina, verde para emeraldina y violeta, como en la figura 4.35, para la pernigranilina, los cuales representan cambios en sus propiedades físicas y químicas [83 – 85].

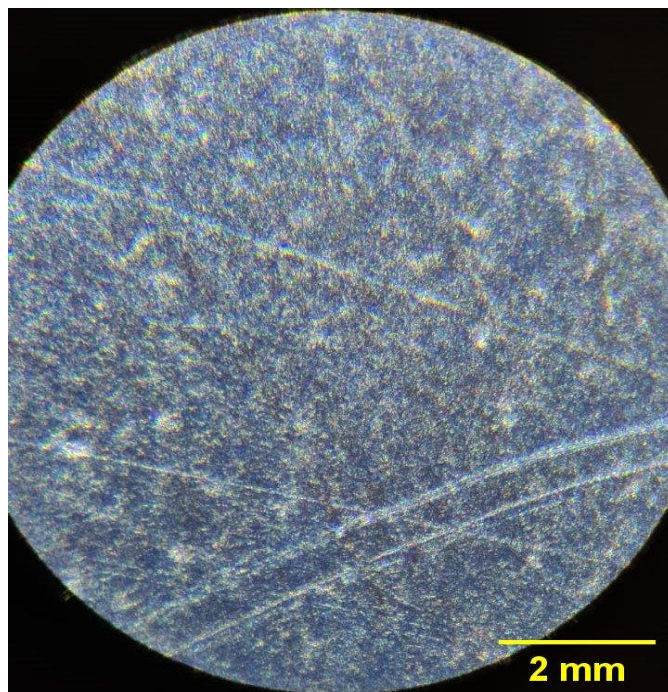


Figura 4.35. Micrografía de película de PANi depositada sobre Al-304 sintetizada con potencial anódico de 1.7 V contra Ag/AgCl

4.4.3 Caracterización PPy-PANi

En la figura 4.36a, b, c y d se muestran las micrografías de las películas de PPy-PANi sintetizadas en ventanas de potencial de -0.4 a: 0.9, 1, 1.1 y 1.2 V respectivamente. Al igual que ocurrió en la síntesis de PANi para las primeras dos ventanas de potencial, mostradas en 4.36a y b, no se aprecia un depósito de polímero sobre el sustrato y las marcas que se observan son producto del pulido mecánico y a la luz reflejada sobre este. En 4.36c y d se observa el depósito de una película de polímero con la presencia de ligeros gránulos con tendencia a distribuirse aleatoriamente y que pueden compartir características de ambos polímeros [69], [86 – 89].

El cambio de color observado entre c y d, como se mencionó con anterioridad, se debe a la presencia de PANi y su estado de oxidación.

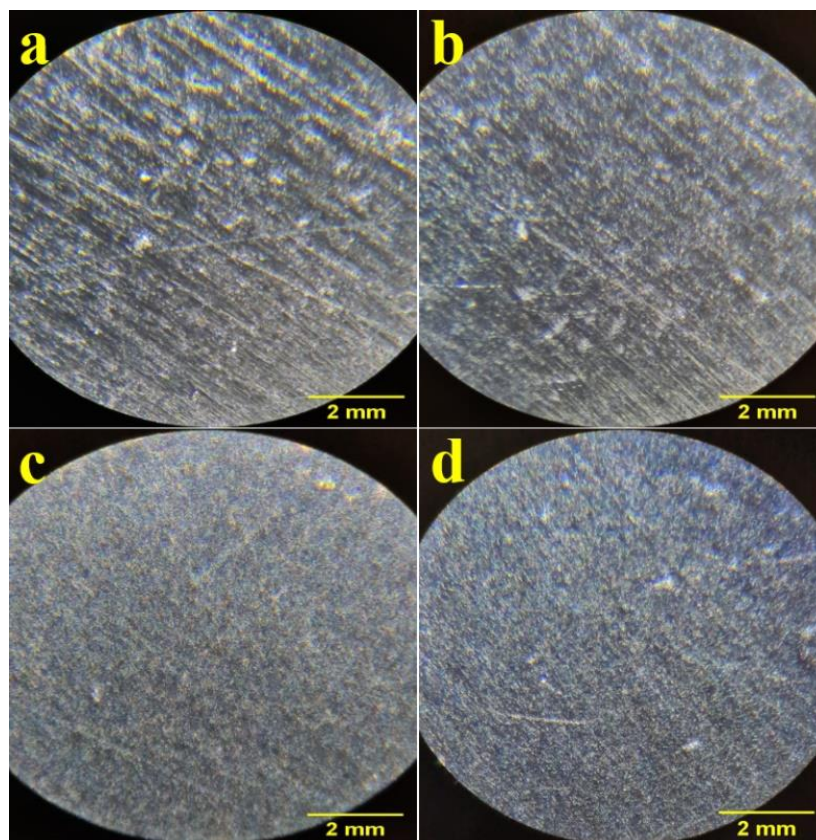


Figura 4.36. Micrografías de películas de PPy-PANi depositadas sobre AI-304 con potencial de inversión anódico de: a) 0.9V, b) 1 V, c) 1.1 V, y d) 1.2 V contra Ag/AgCl

En las micrografías de la figura 4.37a y b se observan nuevamente los gránulos en las películas de polímero depositadas sobre el sustrato y el cambio de color debido a la presencia de PANi. La presencia de estos gránulos disminuye casi en su totalidad en 4.37c y d, donde se observa una película homogénea en ambos casos, con los cambios de color característicos de PANi.

Nuevamente, las líneas que se observan en el sustrato corresponden al pulido mecánico realizado previo a la síntesis de los polímeros.

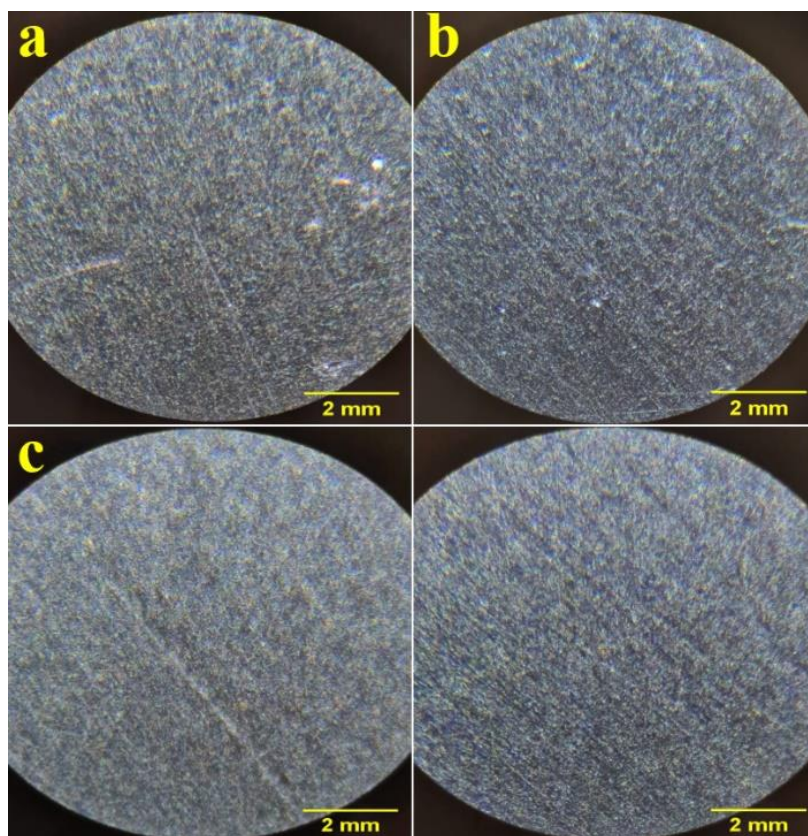


Figura 4.37. Micrografías de películas de PPy-PANi depositadas sobre Al-304 sintetizadas con potencial anódico de: a) 1.3 V, b) 1.4 V, c) 1.5 V, y d) 1.6 V contra Ag/AgCl

La micrografía presentada en la figura 4.38 corresponde a la película de PPy-PANi sintetizada en una ventana de potencial de -0.4 a 1.7 V. En esta micrografía se muestra el depósito de una película de PPy-PANi homogénea en donde destaca la ausencia de los gránulos que se presentaban en las películas anteriores. Las marcas relevantes que se pueden observar se atribuyen al pulido mecánico y a la luz reflejada sobre el sustrato.

Al igual que en los casos anteriores utilizando este potencial anódico, la película obtenida es más frágil que las generadas con potenciales menores.

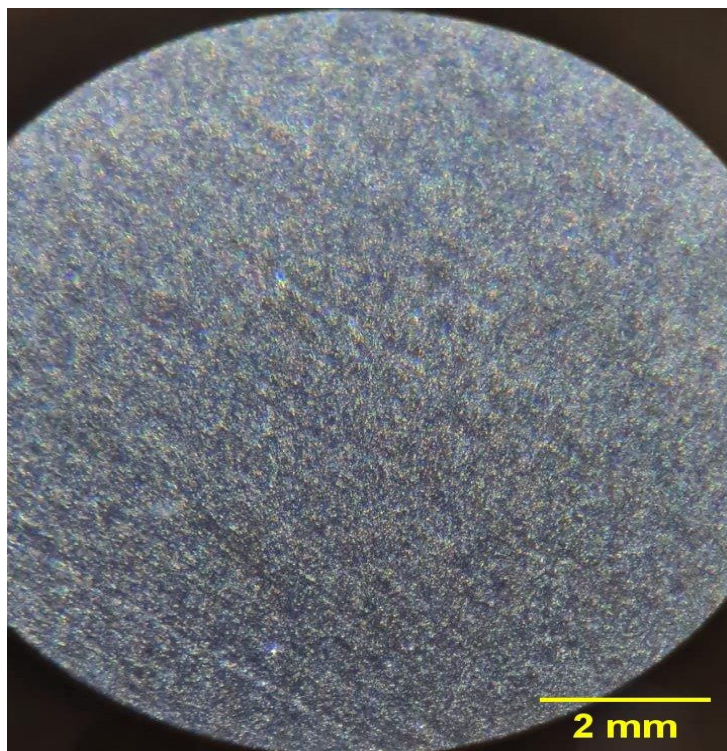


Figura 4.38. Micrografía de película de PPy-PANi depositada sobre AI-304 sintetizada con potencial anódico de 1.7 V contra Ag/AgCl

4.5 Caracterización FTIR

4.5.1 Caracterización PPy

La figura 4.39 muestra el espectro FTIR del PPy en el cual se observan las bandas características alrededor de los 1576 cm^{-1} el estiramiento C=C asociado a la estructura aromática, la cual es confirmada con la banda a los 1221 cm^{-1} perteneciente al enlace C=N característico del PPy, a su vez las vibraciones asociadas al enlace N-H se observan a los 1056 y se confirman a los 813 cm^{-1} , con ello se comprueba que el depósito formado sobre la placa es PPy y este presenta un determinado grado de oxidación mediante los grupos funcionales asociados [64, 65, 71].

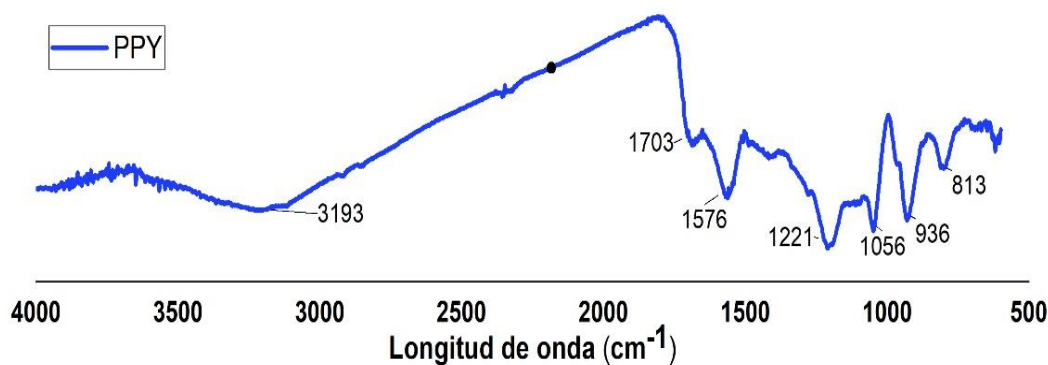


Figura 4.39. Espectro FTIR de PPY

4.5.2 Caracterización PANi

En la figura 4.40 se observan las bandas de vibración que pueden explicarse en base a las vibraciones de la anilina y el benceno. La banda amplia en 3300 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento N-H. Las bandas en 2927 y 2863 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asociadas con la parte N-H en el grupo $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4$. El pico en 1321 cm^{-1} se encuentra asociado al estiramiento C-N. La banda en 1243 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-N de la amina aromática. En PANi, aparece una banda fuerte característica en aproximadamente 1167 cm^{-1} , la cual se explica como una banda vibracional del nitrógeno en la quinona. Finalmente, la banda en 848 cm^{-1} corresponde a la flexión fuera del plano C-H para benceno di-sustituido en la posición para [95].

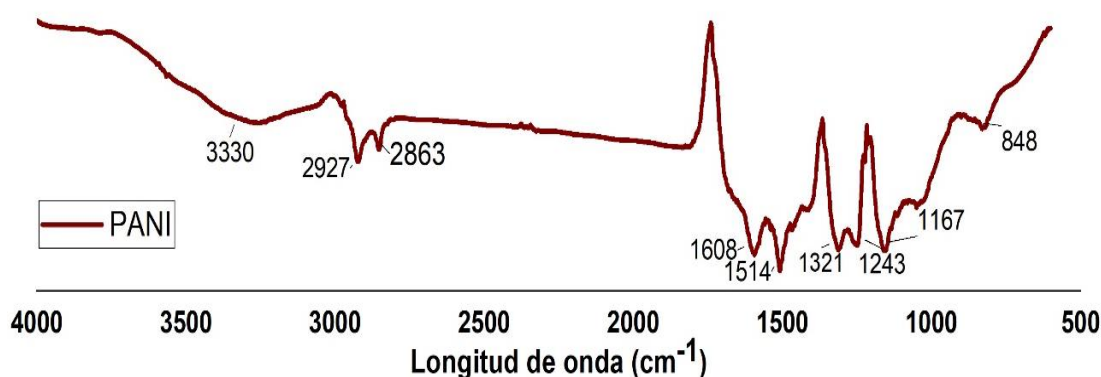


Figura 4.40. Espectro FTIR de PANi

4.5.3 Caracterización PPy-PANi

El espectro de PPy-PANi, correspondiente a la figura 4.41, presenta una diferencia en la intensidad y posición de los picos en el compuesto con respecto a los homopolímeros. En comparación con el PPy, el pico característico de C-H de la vibración de flexión se desplaza a 810 cm^{-1} en la región de mayor frecuencia en el material compuesto. El desplazamiento del pico es el resultado de los cambios del entorno químico y se debe a la existencia de PANi en el compuesto. Las bandas características de 1430 cm^{-1} y 1248 cm^{-1} corresponden a los picos del PANi con la vibración de estiramiento del C=C y de flexión del N-H, respectivamente. Cabe destacar que en el espectro de PPy y PANi, la banda traída a 3205 cm^{-1} de los grupos aminos correspondiente al modo de estiramiento N-H de PANi se superpuso a la de PPy. En comparación con el PPy y el PANi, la intensidad de los picos en el espectro del compuesto disminuye, lo que se debe a la interacción entre los enlaces de los anillos aromáticos de la PANi y el PPy. La banda de 1430 y 1056 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-N del anillo y al estiramiento C-C de PPy[65], [71–73].

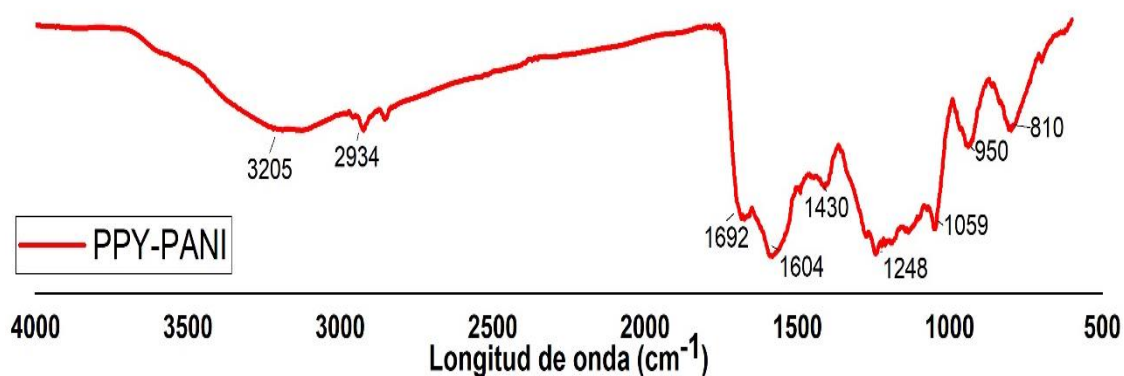


Figura 4.41. Espectro FTIR de PPy-PANi

4.6 Determinación de As^{+3}

4.6.1 Curva de calibración

La figura 4.42 muestra las gráficas obtenidas para cada una de las concentraciones de As^{+3} , las cuales se obtuvieron mediante la técnica de SWSV; se muestra un pico máximo correspondiente al As^{+3} en el intervalo de 0.2 a 0.3 V.

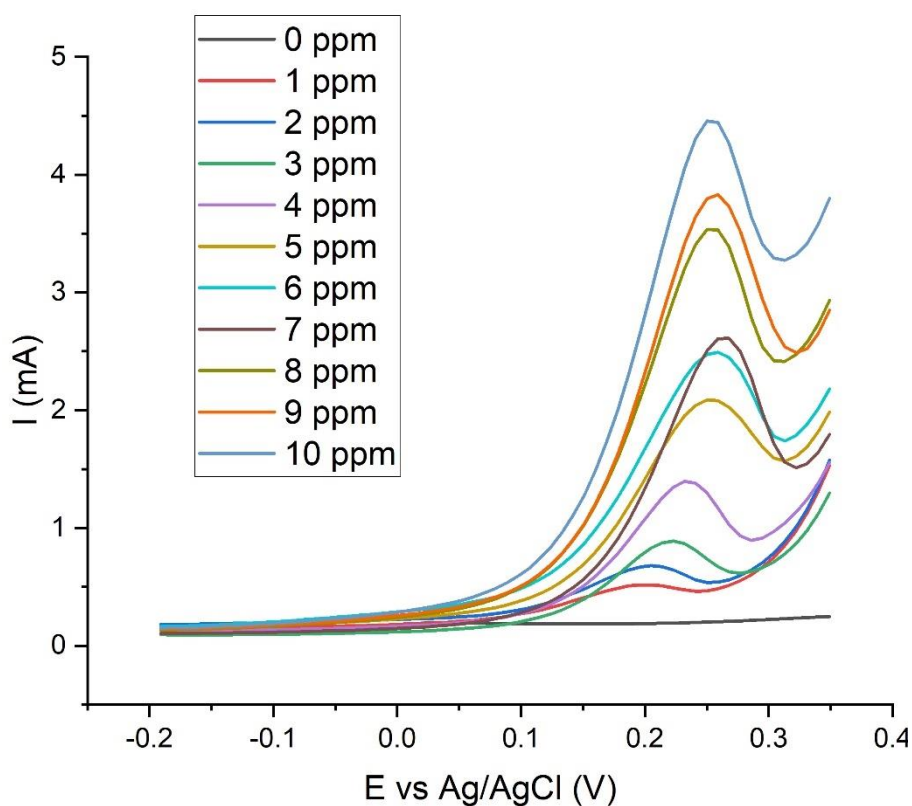


Figura 4.42. Curva de calibración As^{+3} con una ventana de potencial de -0.2 a 0.35 V vs Ag/AgCl

La concentración de As^{+3} contra la corriente máxima obtenida para cada experimento, se muestra en la figura 4.43; se obtuvo un coeficiente de regresión de 0.993 el cual indica un acercamiento a la linealidad. La ecuación obtenida permitió realizar el seguimiento de la adsorción de As^{+3} .

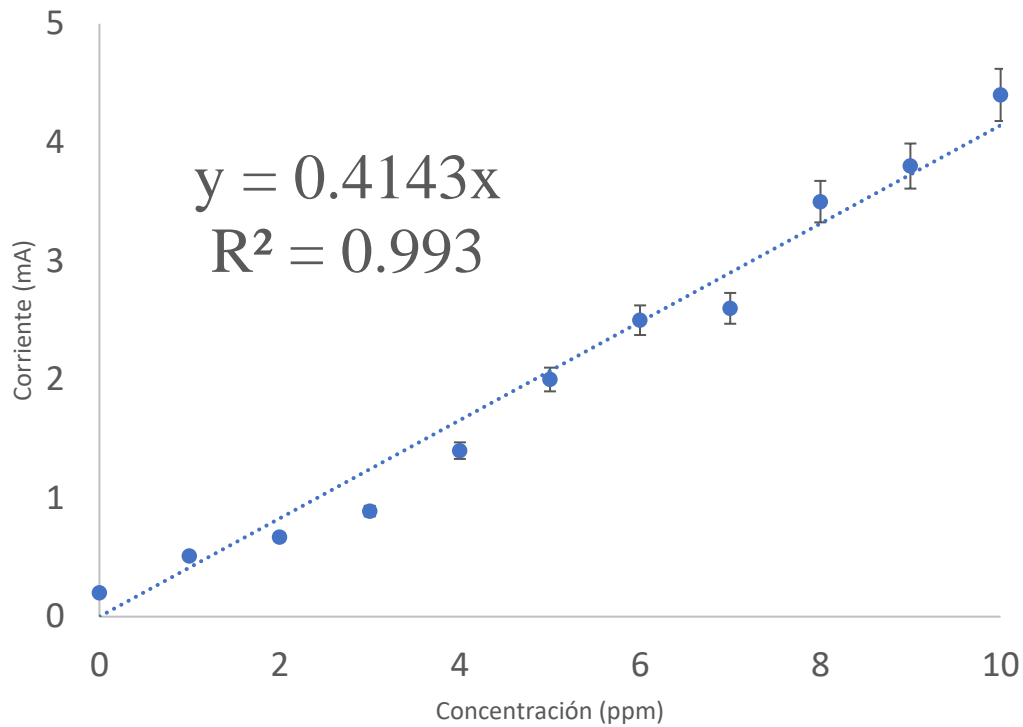


Figura 4.43. Regresión lineal

4.6.2 Aplicación de la técnica SWSV

4.6.2.1 PPy

Las pruebas de los sustratos con películas de PPy mostraron una reducción en la concentración de As^{+3} al terminar el periodo de contacto de 2 horas. La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos al finalizar el periodo de contacto de 2 horas con los sustratos de PPy a diferentes ventanas de potencial y a una concentración 10 ppm, en la que se pueden observar los cambios máximos en la señal de corriente para la concentración inicial y final de As^{+3} presente en la solución.

Tabla 4.1. Resultados de pruebas con sustratos de PPy. Corriente inicial: 4.45 mA

Ventana de potencial de -0.4 V a:	Señal de corriente final (mA)	Diferencia de corriente (mA)	Porcentaje de remoción (%)
0.9	1.07	3.38	75.95
1	1.18	3.27	73.48
1.1	0.74	3.71	83.37
1.2	0.4	4.05	91.01
1.3	1.76	2.69	60.44
1.4	0.5	3.95	88.76
1.5	4	0.45	10.11
1.6	0.38	4.07	91.46
1.7	0.43	4.02	90.33

De acuerdo a las señales obtenidas, se concluye que la concentración de As^{+3} disminuyó al concluir el periodo de 2 horas en contacto con los sustratos, registrándose la mayor cantidad de As removido en el sustrato sintetizado con una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V obteniéndose una remoción del 91.46% en comparación con las señales registradas al inicio y al final del contacto. Las diferencias en porcentaje de remoción con otros estudios donde se utilizó PPy [40], [97], radica principalmente en los materiales utilizados y las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos.

4.6.2.2 PANi

Los resultados de las pruebas realizadas con los sustratos de PANi se muestran en la tabla 4.2 donde se puede observar que el mayor porcentaje de adsorción se registró al utilizar la película sintetizada con un potencial anódico de 1.5 V, con un valor de 88.76%. A diferencia con el PPy, no se muestran los resultados de los potenciales anódicos de 0.9 y 1 V ya que en estos no se aprecia una película de polímero en la superficie de los sustratos.

En comparación con otras investigaciones realizadas, el porcentaje de remoción se encuentra en rango aceptable, ya que se han obtenido valores por encima del registrado en este estudio [41], [98], así como valores menores [39], [99].

Tabla 4.2. Resultados de pruebas con sustratos de PANi. Corriente inicial: 4.45 mA

Ventana de potencial de -0.4 V a:	Señal de corriente final (mA)	Diferencia de corriente (mA)	Porcentaje de remoción (%)
1.1	1.6	2.85	64.04
1.2	3.1	1.35	30.33
1.3	2.8	1.65	37.07
1.4	2.24	2.21	49.66
1.5	0.5	3.95	88.76
1.6	0.7	3.75	84.26
1.7	0.6	3.85	86.51

4.6.2.3 PPy-PANi

Los sustratos con películas de PPy-PANi fueron capaces de reducir la concentración de As^{+3} hasta en un 96% en relación a la señal registrada previo al contacto. A diferencia de los polímeros, el porcentaje de remoción del copolimero se mantuvo por arriba del 90% en todos los sustratos, demostrando que se obtiene un mejor desempeño para la remoción del As^{+3} . La tabla 4.3 contiene los resultados obtenidos con cada uno de los sustratos modificados con el copolimero.

Tabla 4.3. Resultados de pruebas con sustratos de PPy-PANi. Corriente inicial: 4.45 mA

Ventana de potencial de -0.4 V a:	Señal de corriente final (mA)	Diferencia de corriente (mA)	Porcentaje de remoción (%)
1.1	0.33	4.12	92.58
1.2	0.32	4.13	92.80
1.3	0.28	4.17	93.70
1.4	0.31	4.14	93.03
1.5	0.18	4.27	95.95
1.6	0.17	4.28	96.17
1.7	0.35	4.1	92.13

Al igual que en el caso con PANi, se omiten los resultados de los potenciales anódicos de 0.9 y 1 V al no apreciarse una película en la superficie de los sustratos.

4.6.3 Selección de la mejor película

Una vez obtenidos los porcentajes de adsorción de cada una de las placas con película de copolimero, se procedió a hacer la comparación entre cada una de estas para seleccionar las 3 mejores películas y realizar el estudio de la cinética de adsorción las mismas. En la figura 4.44 se encuentra la gráfica generada para la comparación de las placas, donde se observa el porcentaje de adsorción de cada una y el potencial de inversión a la que fueron sintetizadas.

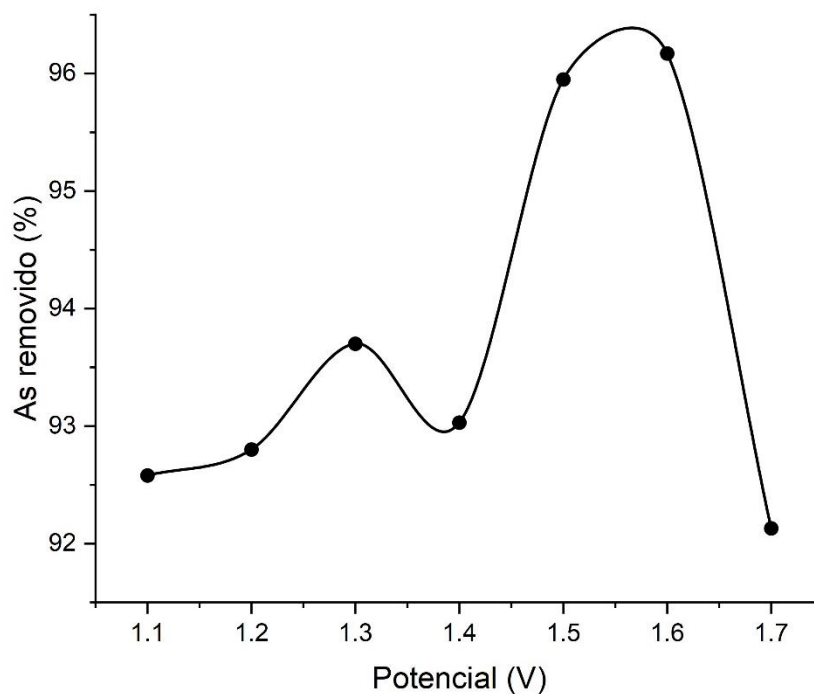


Figura 4.44. Comparación de porcentaje de adsorción

Como puede observarse, las placas sintetizadas con potenciales de inversión de 1.3, 1.5 y 1.6 V son las que registraron un mayor porcentaje de adsorción, destacándose las dos últimas con valores por encima de 95%. Respecto a las demás placas, puede notarse como la película sintetizada con un potencial de inversión de 1.7 V fue la que registro el menor porcentaje de adsorción comparada a todas las demás, posiblemente debido al grado de sobre oxidación de la misma.

4.7 Estudio de la cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó utilizando los datos que registraron el mayor porcentaje de adsorción de As^{+3} . La figura 4.45 muestra la gráfica de las señales de corriente obtenidas para la concentración de arsénico de las alícuotas tomadas cada 10 minutos por un lapso de 2 horas

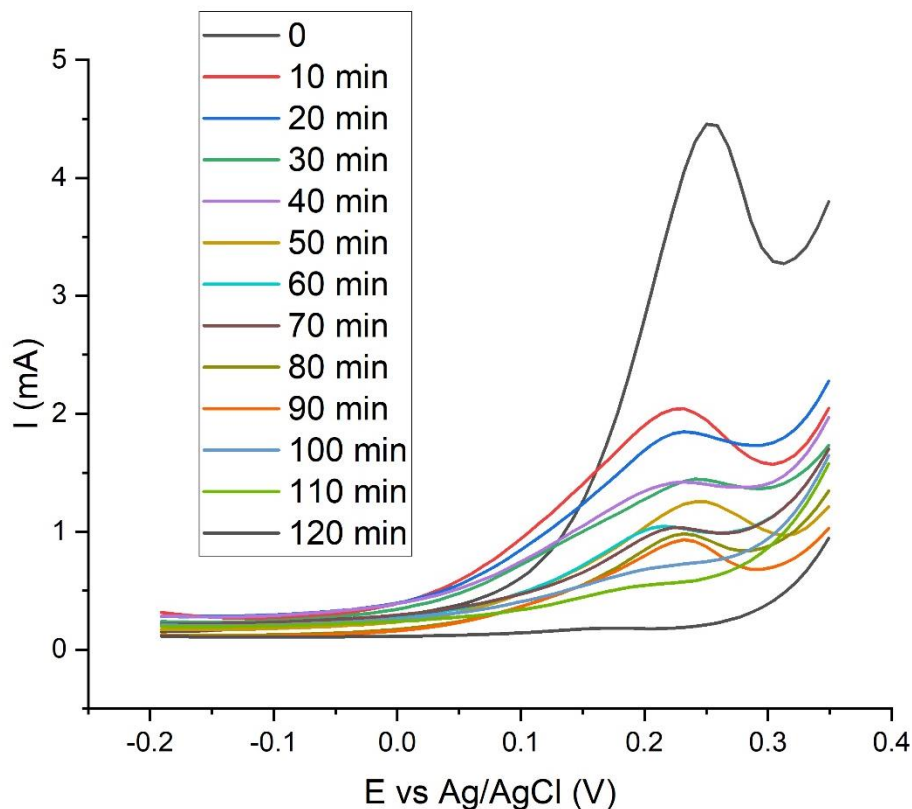


Figura 4.45. Reducción de la concentración de As^{+3} Tiempo de contacto: 120 minutos. Sustrato: PPy-PANi sintetizado con potencial anódico de 1.6 V

Con la información obtenida de esta gráfica fue posible realizar la cinética de adsorción para las 3 placas que presentaron el mayor porcentaje de adsorción de las muestras con una concentración de As^{+3} de 10 ppm. Los resultados se muestran en la figura 4.46.

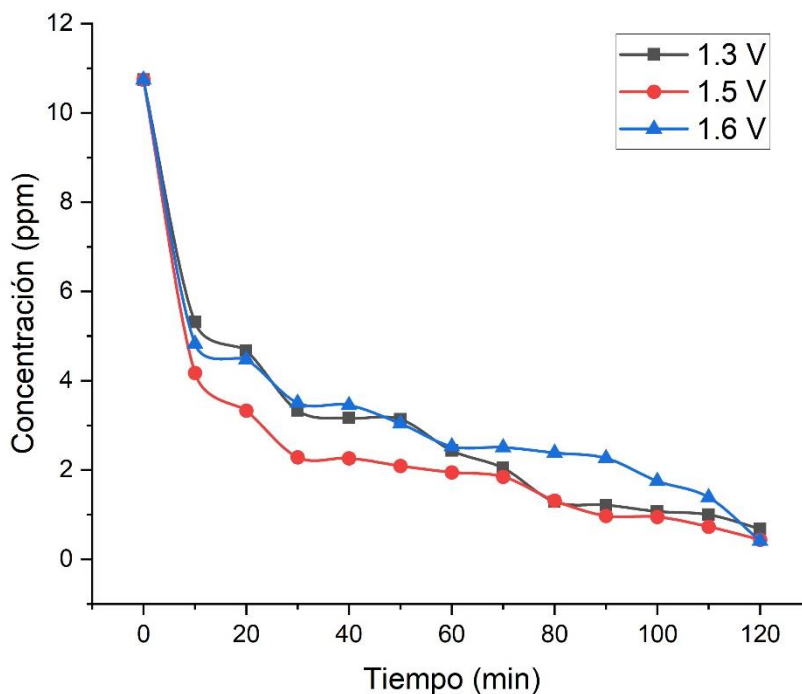


Figura 4.46. Cinética de adsorción

La naturaleza de la reacción de adsorción puede ser descrita relacionando la capacidad de adsorción a la concentración de equilibrio del soluto; a esta relación se le conoce como isoterma de adsorción. Para el caso de este sistema se consideraron los isotermas de Langmuir y Freundlich, los cuales son los más comúnmente utilizados para este tipo de condiciones [100].

4.8 Modelo matemático

De acuerdo a la información obtenida del estudio de cinética de adsorción, se propuso un modelo matemático de primer orden con el cual fue posible calcular la concentración de As^{+3} presente en una muestra en un tiempo determinado “t”. El modelo tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} C + \frac{C_{\infty}}{\tau}$$

Ecuación 4.1

Resolviendo la derivada:

$$C = e^{-\frac{1}{\tau}t} C_0 + \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau}t}\right) C_{\infty}$$

Ecuación 4.2

Límites de la ecuación:

$$t \rightarrow \infty \quad e^{-\frac{1}{\tau}t} \Rightarrow 0$$

$$C \Rightarrow 0$$

Esta ecuación, τ es la constante de tiempo que indica que tan rápida es la adsorción de As^{+3} , C_0 representa la concentración inicial y C_∞ es el valor de concentración final que se obtiene si $t \rightarrow \infty$. La ecuación se introdujo en el software Excel para obtener los valores de concentración estimados en un tiempo dado y compararlos con los obtenidos experimentalmente. El primer cálculo se hizo introduciendo un valor de C_∞ de 2 y un valor de τ de 1, con los cuales, al hacer la suma de mínimos cuadrados, se obtuvo un valor de error de 9.51. La grafica de estos datos se muestra en la figura 4.47

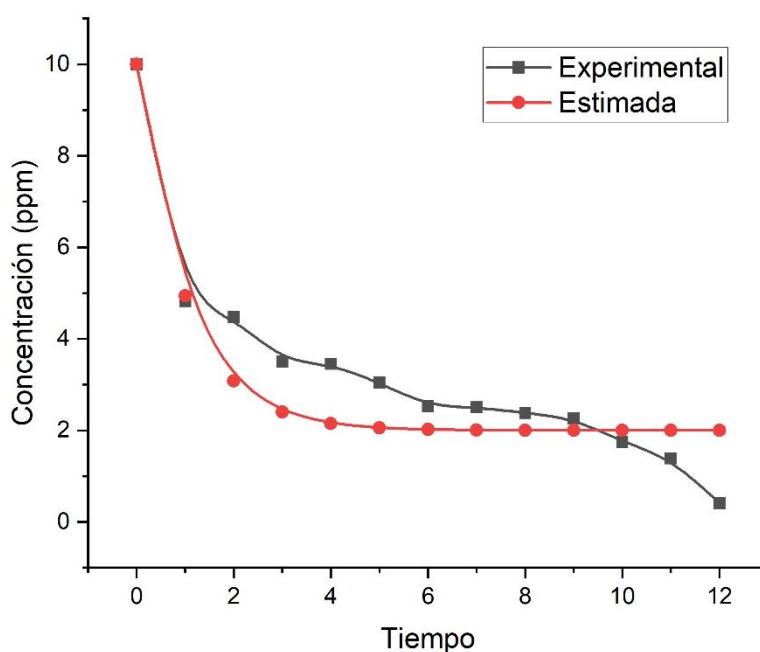


Figura 4.47. Concentración experimental y estimada.
 $C_\infty = 2, \tau = 1$

El valor del error se optimizo utilizando el complemento “Solver” de Excel, el cual minimiza este valor al cambiar los valores de las celdas de C_∞ y τ hasta llegar al óptimo para la ecuación dada. Una vez finalizada la optimización, los nuevos valores C_∞ y τ fueron 2.0028 y 1.5759 respectivamente y el valor de error se redujo a 6.7569. En la tabla 4.6 se encuentran los valores obtenidos de C_∞ y τ para las 3 mejores películas.

Tabla 4.4. Valores de τ y C_{∞}

Potencial (V)	τ	C_{∞}
1.3	2.13	1.29
1.5	1.17	1.34
1.6	1.57	2

De acuerdo a los valores obtenidos de τ , se concluye que el proceso más rápido de adsorción ocurre con la película sintetizada con un potencial de 1.5 V, con un valor de τ de 1.17 y el más lento con la película sintetizada con un potencial de 1.3 V con un valor de τ de 2.13. Mientras que la película que registro el mejor porcentaje de adsorción tiene un valor de τ de 1.57. Se graficó la cinética de adsorción para ambas concentraciones, la cual se muestra en la figura 4.49.

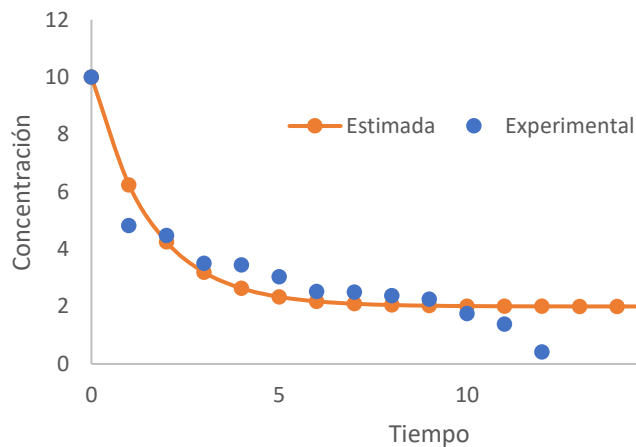


Figura 4.48. Concentración experimental y estimada. $C_{\infty} = 2$, $\tau = 1.57$

Como puede observarse, los datos de concentración generados con el modelo matemático llegan a un equilibrio más rápido que los obtenidos en la experimentación. Con estos, se pueden comparar los isothermas de cada uno para tener una relación de qué tan alejado del equilibrio se encuentra este sistema.

4.9 Isoterma de Langmuir

Utilizando la ecuación de la ley de Faraday de la electrolisis fue posible realizar el cálculo de la masa de polímero depositada sobre la placa de Al-304. Para esto, primero se calculó el área bajo la curva de los voltamperogramas obtenidos de la caracterización electroquímica

del electrodo tras haber sintetizado el material, la cual como ya se mencionó con anterioridad, está relacionada a la cantidad de polímero depositado.

Mediante el software Origin, se graficó la señal de corriente obtenida durante el último ciclo de la caracterización, contra el tiempo en el cual la carga estuvo pasando por el electrodo y se realizó una integración para obtener el valor del área bajo la curva. El resultado se muestra en la figura 4.49.

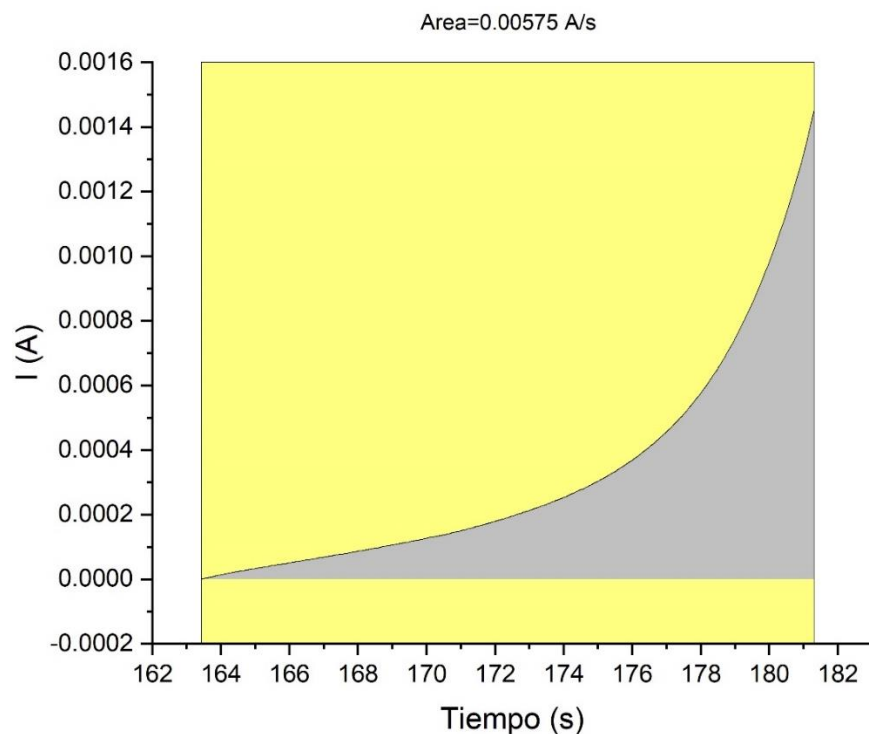


Figura 4.49. Calculo del area bajo la curva

Una vez obtenida el área, se calculó la masa del material depositado usando la ecuación de la ley de Faraday de la electrolisis.

$$m = \frac{Q M}{F}$$

Ecuación 3.3. Ley de Faraday de la electrolisis

Donde:

m = masa depositada sobre el electrodo (gr)

Q = carga eléctrica total sobre el electrodo (Coulomb)

M = masa molar de la sustancia (gr/mol)

$F = \text{constante de Faraday} = 96500 \text{ (Coulomb/mol)}$

Para este caso, la constante de Faraday se multiplica por el número de electrones que están en juego durante la reacción de oxidación-reducción, que en el caso del material PPy-PANi es de 2. Se sustituyeron las variables con los datos obtenidos de la caracterización de el sustrato con el que se obtuvo la mayor adsorción de As^{+3} , obteniendo:

$$m = 4.7 \times 10^{-6} \text{ gr}$$

Convirtiendo las unidades a miligramos, se obtiene una cantidad de 0.0047 mg de polímero depositado sobre el electrodo.

Una vez obtenido el valor de la masa del adsorbente, se utilizó la forma lineal de la isoterma de Langmuir (ecuación 3.2) para obtener la gráfica y las constantes del mismo que se adecuan para este sistema.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{kb}$$

Ecuación 4.3. Forma lineal de la isoterma de Langmuir

Donde:

$q = \text{cantidad adsorbida}$

$C_e = \text{concentración en el equilibrio}$

$k = \text{coeficiente de afinidad adsorbato/soluto}$

$b = \text{capacidad máxima de adsorción}$

Para el cálculo de la cantidad adsorbida (q), primero es necesario calcular la masa del contaminante adsorbido, la cual se obtiene mediante la resta de la concentración inicial menos la concentración de equilibrio, teniendo:

$$q = \frac{x}{m}$$

$$x = C_0 - C_e$$

Donde:

x = masa del adsorbato

m = masa del adsorbente

C_0 = concentración inicial

C_e = concentración de equilibrio

Para obtener la isoterma de Langmuir, se grafica la concentración de equilibrio (C_e) contra la relación concentración/cantidad adsorbida (C_e/q).

La figura 4.50 muestra la gráfica obtenida para la isoterma de Langmuir, en la cual se puede apreciar la ecuación de la recta y el factor de correlación (R^2) obtenido mediante regresión lineal. Este factor de correlación indica que los datos del sistema se ajustan adecuadamente a la isoterma de Langmuir y que la adsorción ocurre en un sistema de monocapa, de baja energía y de manera homogénea [101].

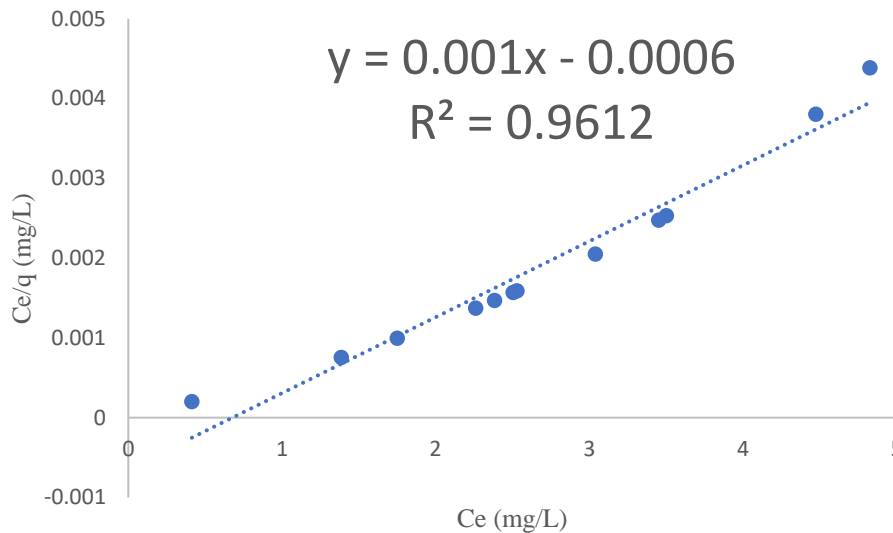


Figura 4.50. Isotherma de Langmuir

Para conocer la capacidad del material PPy-PANi para la adsorción de arsénico, se calculan las constantes de la isoterma de Langmuir relacionando su forma lineal (ecuación 3.4) con la ecuación de la recta y despejando cada constante.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{kb}$$

$$y = m x + b$$

Donde:

$$y = \frac{Ce}{q} \quad m = \frac{1}{b} \quad b = \frac{1}{kb}$$

Con esta relación, usando los valores obtenidos en la ecuación de la recta de la isoterma, se pueden obtener los valores de las constantes:

$$b = \frac{1}{0.001} = 1000 \frac{mg/L}{mg}$$

$$k = \frac{1}{(-0.0006)(1000)} = -1.66 \frac{mg}{L}$$

Con estos resultados vemos que la capacidad máxima de adsorción (b) es de 1000 mg/L de As^{+3} por cada mg de PPy-PANi, con un coeficiente de afinidad (k) de 1.66 mg/L (valor absoluto), el cual representa la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente para formar una monocapa que tiene la capacidad de adsorber 1.66 mg de As^{+3} por cada litro de solución. La naturaleza de la adsorción puede ser definida mediante un factor de separación, propuesto por Weber y Chakravorti como una constante representada por la siguiente ecuación:

$$R = \frac{1}{1 + kC_0}$$

Ecuación 4.4. Factor de separación

En donde k es la constante de Langmuir, la cual está relacionada a la capacidad de adsorción y C_0 es la concentración inicial del adsorbato. Este factor de separación indica si la adsorción es favorable si $0 < R < 1$, desfavorable si $R > 1$, irreversible si $R = 0$ o lineal si $R = 1$. Para el caso de este sistema, el valor del factor de separación es de 0.056, lo cual indica que la adsorción es favorable [101], [102].

La figura 4.51 muestra una comparación entre los isotermas de las 3 placas con el mejor porcentaje de adsorción y la figura 4.52 muestra la isoterma de Langmuir correspondiente a la concentración estimada con el modelo matemático.

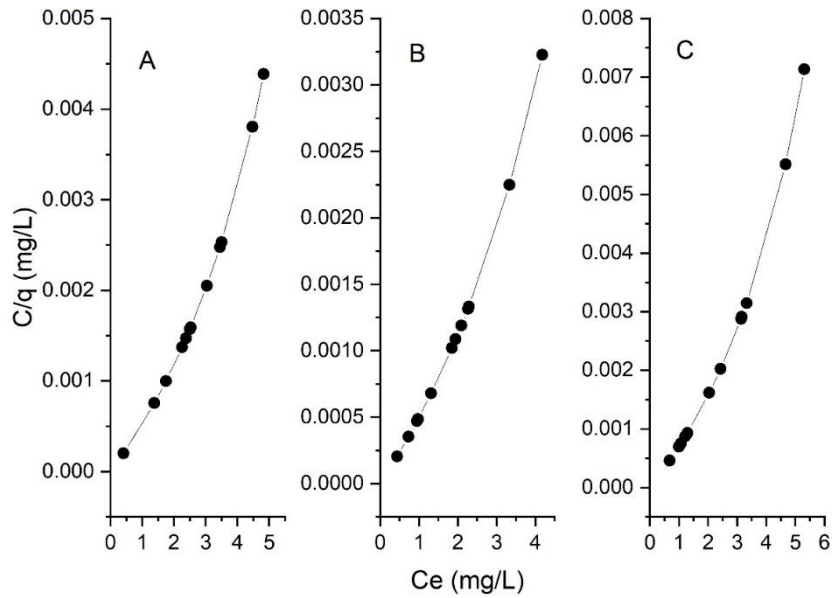


Figura 4.51. Isothermas de adsorción de los sustratos con mejor porcentaje de adsorción. A) 96.17 %, B) 95.95 % y C) 93.7 %

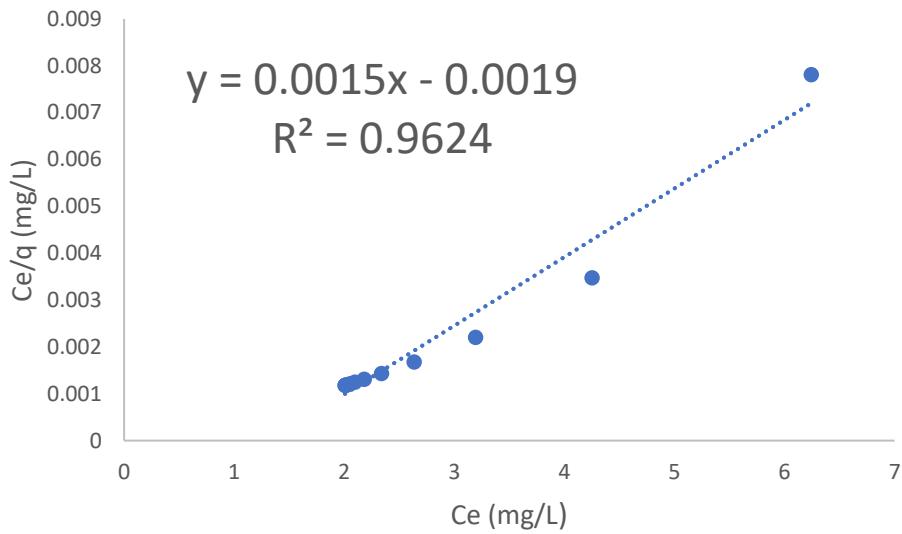


Figura 4.52. Isotherma de Langmuir para concentración estimada

El factor de correlación R^2 es de 0.9624 lo cual es muy parecido al obtenido con los datos experimentales de 0.9612.

4.10 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich se desarrolló con la ecuación lineal del mismo y utilizando el valor de masa depositada sobre el electrodo calculado con la ecuación de Faraday.

$$\log q = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_d$$

Ecuación 3.6. Forma lineal de la isoterma de Freundlich

Donde:

q = cantidad adsorbida

Ce = concentración en el equilibrio

K_d = coeficiente de distribución

n = factor de corrección

El cálculo de la cantidad adsorbida (q) se calculó de la misma manera que en la isoterma de Langmuir.

La isoterma de Freundlich se obtiene graficando el logaritmo de la cantidad adsorbida (q) contra el logaritmo de la concentración en el equilibrio (Ce). La figura 4.53 muestra la isoterma de Freundlich donde se observa un factor de correlación de 0.7804, el cual, comparado con el obtenido con la isoterma de Langmuir, indica que el sistema no se ajusta a este tipo de isoterma.

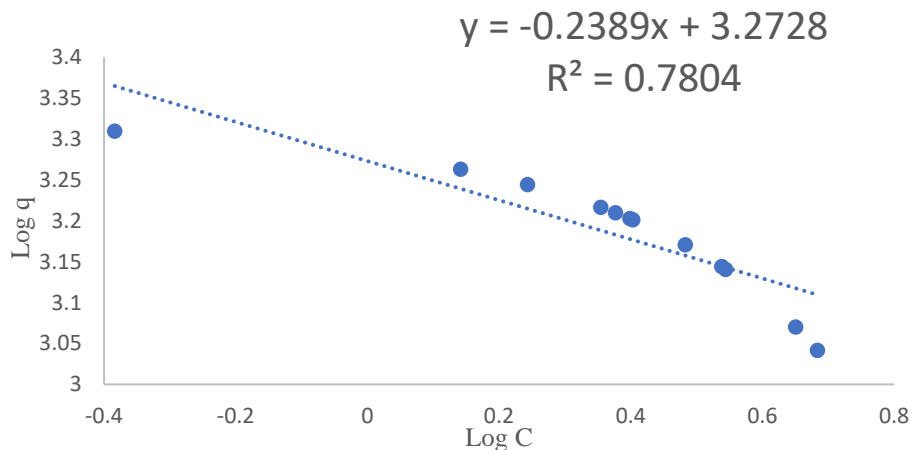


Figura 4.53. Isoterma de Freundlich

4.11 Efecto de la masa del adsorbente

Se realizó un estudio de todas las películas para determinar el efecto que tiene la masa del adsorbente sobre la capacidad de adsorción de As^{+3} . La figura 4.54 muestra el porcentaje de adsorción de arsénico respecto a la cantidad de masa del adsorbente.

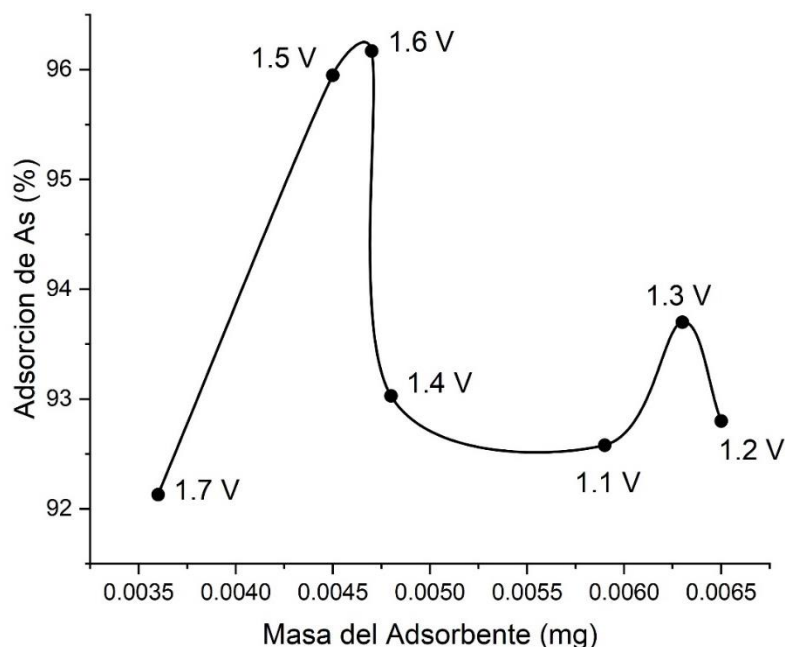


Figura 4.54. Efecto de la masa del adsorbente sobre la capacidad de adsorción

Ya que no se aprecia una tendencia del porcentaje de arsénico adsorbido respecto a la masa del adsorbente, se puede decir que el factor que más influencia tiene sobre la capacidad de adsorción de la película de polímero es la ventana de potencial en la que este es sintetizado.

Se realizó otra isoterma de adsorción tomando la cantidad de masa de cada una de las películas y el valor de C_{∞} obtenido de la ecuación de primer orden propuesta para el modelo matemático. La isoterma de Langmuir se presenta en la figura 4.54.

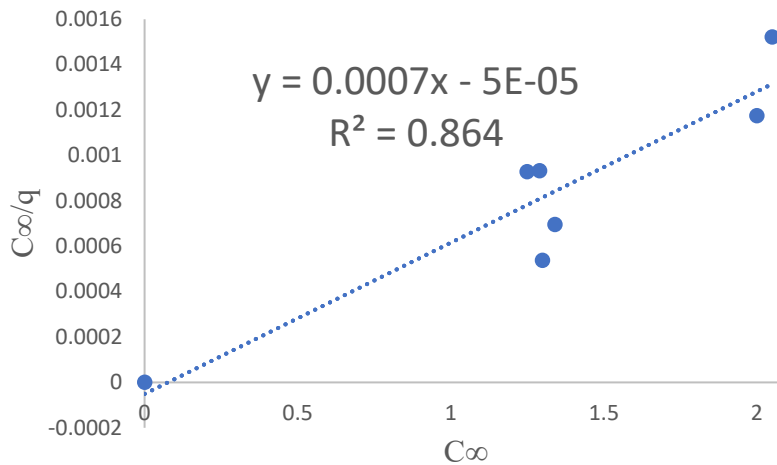


Figura 4.55. Isoterma de Langmuir para C_{∞}

De igual manera, con esta información se graficó la isoterma de Freundlich para comparar los valores de R^2 y determinar a cuál de estos dos se ajusta este sistema. Este isoterma se muestra en la figura 4.56.

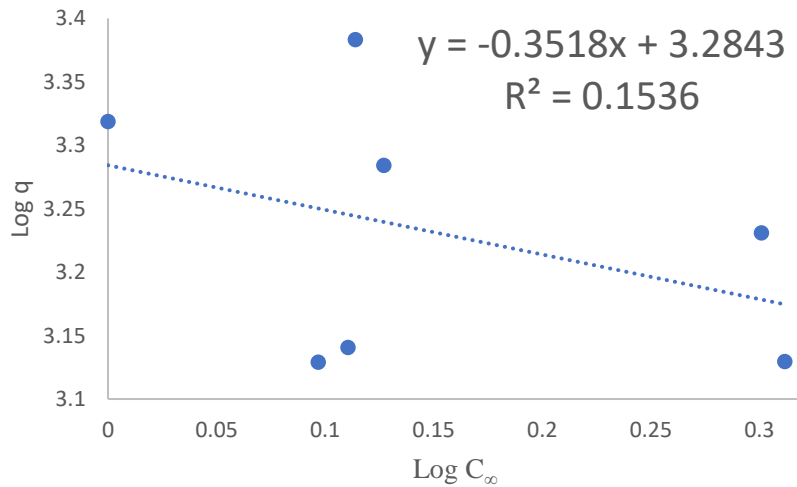


Figura 4.56. Isoterma de Freundlich para C_{∞}

En primera instancia puede observarse como hay una gran dispersión de los datos en este isoterma, dando como resultado una R^2 mucho menor a la obtenida con la isoterma de Langmuir, por esta razón el sistema se ajusta al isoterma de Langmuir y la adsorción ocurre en forma de mono capas en la superficie de la película.

5 Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo a los voltamperogramas generados con las pruebas realizadas a 10, 20 y 30 ciclos, no se observa un cambio significativo en el área bajo la curva después de 20 ciclos, en cambio, es más apreciable entre 10 y 20 ciclos. La vía electroquímica empleada en la síntesis de los polímeros, permitió la obtención de electrodepósitos homogéneos, donde la caracterización de las películas mostró que las diferencias obtenidas, al comparar los homopolímeros con el copolímero, se deben a la interacción de los monómeros al momento de la formación del mismo generando cinéticas de polimerización distintas.

Los resultados de la caracterización por FTIR permiten identificar que los depósitos en las placas de AI-304 corresponden a PPy, PANi y al copolímero PPy-PANi.

La información obtenida con la técnica SWSV indica que el copolímero tiene un mejor desempeño en la remoción de arsénico de las muestras estudiadas. El porcentaje de remoción comparando las señales de corriente obtenidas a tiempo 0 y después de 2 horas fue de 95%, 94.7% y 95.5% para PPy, PANi y PPy-PANi respectivamente. A diferencia del desempeño individual de cada polímero, donde se obtuvieron porcentajes menores al 90% para los sustratos sintetizados a diferentes ventanas de potencial, el copolímero PPy-PANi logro mantener un porcentaje de remoción por arriba del 90% para todos los sustratos, lo que indica una mayor capacidad de remoción al unir estos dos materiales. Como ya se mencionó con anterioridad, existen estudios en donde se reportan porcentajes de remoción de hasta 99% tanto para PPy como para PANi, sin embargo, en estos estudios los polímeros se utilizaron con otros materiales y/o con características diferentes.

Las gráficas de los isothermas de Langmuir y Freundlich indican que este sistema se ajusta más al primero de estos dos, basándose en los valores del factor de correlación R^2 siendo

mayor el factor para la isoterma de Langmuir y que, en primera instancia, se observa una dispersión de datos más notable en la isoterma de Freundlich. Respecto a la información obtenida con la isoterma de Langmuir, se concluye que la capacidad máxima de adsorción para el material PPy-PANi sintetizado con una ventana de potencial de -0.4 a 1.6 V es de 1000 mg/L de As^{+3} por cada mg de PPy-PANi y que el As^{+3} se deposita en un sistema de monocapa sencillo, de baja energía y de manera homogénea. Con el coeficiente de afinidad adsorbato/adsorbente, se concluye que esta monocapa tiene la capacidad de adsorber 1.66 mg de As^{+3} por cada litro de solución.

Debido a que se presentaron dificultades en la reproducibilidad de algunos experimentos con, no fue posible realizar el seguimiento del As^{+5} , por lo cual se recomienda continuar con este estudio utilizando diferentes técnicas electroquímicas y/o materiales que permitan la detección de As^{+5} en las muestras de manera correcta y precisa.

Bibliografía

- [1] H. Y. Cho, “TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC,” *Oxid. Med. Cell. Longev.*, no. August, 2013, doi: 10.1155/2013/286524.
- [2] E. M. (periodico), “Detectan 30 canales y ríos contaminados en Tamaulipas,” 2019. <https://elmanana.com.mx/detectan-30-canales-y-rios-contaminados-en-tamaulipas/> (accessed May 27, 2020).
- [3] M. S. Espino-Valdés, Y. Barrera-Prieto, and E. Herrera-Pedraza, “Presencia de arsénico en la sección norte del acuífero Meoqui-Delicias del estado de Chihuahua, México,” *TECNOCIENCIA Chihuahua Vol. III, No. 1*, vol. III, no. 1, pp. 8–18, 2009.
- [4] Organización Mundial de la Salud, “Arsénico,” 2018. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (accessed May 27, 2020).
- [5] L. M. Camacho, M. Gutiérrez, M. T. Alarcón-Herrera, M. de L. Villalba, and S. Deng, “Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA,” *Chemosphere*, vol. 83, no. 3, pp. 211–225, 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.067.
- [6] S. F. I. of A. S. and Technology, “Geogenic Contamination Handbook-Addressing Arsenic and Fluoride in Drinking Water,” p. 177, 2017.
- [7] X. Li *et al.*, “Conducting polymers in environmental analysis,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 39, pp. 163–179, 2012, doi: 10.1016/j.trac.2012.06.003.
- [8] Y. C. Reyes, I. Vergara, O. E. Torres, M. Díaz, and E. E. González, “Contaminación Por Metales Pesados: Implicaciones En Salud, Ambiente Y Seguridad Alimentaria,” *Ing. Investig. y Desarro.*, vol. 16, no. 2, 2016, doi: 10.19053/1900771x.v16.n2.2016.5447.
- [9] OMS, “Exposure to Arsenic: A Major Public Health Concern,” *Agriculture*, p. 5, 2010, doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.12.007.
- [10] D. C. Adriano, “Trace elements in the terrestrial environment.,” *Trace Elem. Terr. Environ.*, 1986, doi: 10.2134/jeq1987.00472425001600010030x.

- [11] J. Lillo, "Peligros Geoquímicos: Arsénico de Origen Natural en las Aguas," *Gemm*, p. 33, 2008, [Online]. Available: http://phys4.harvard.edu/~wilson/arsenic/pictures/arsenic_project_pict%0Ahttp://www.aulados.net/GEMM/Documentos/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf.
- [12] M. Bundschuh, Jochen ; Pérez C, Alejo ; Litter, "Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [13] N. oficial M. NOM-127-SSA1, "Salud Ambiental, Agua para uso y Consumo Humano-Limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación," 1994.
- [14] Occupational Safety and Health Administration, "Inspection and Compliance Procedures for the Permanent Occupation Exposure Standard for Inorganic Arsenic Compounds." <https://www.osha.gov/enforcement/directives/cpl-02-02-022> (accessed May 27, 2020).
- [15] G. Wnek, "Polymers," 2008.
- [16] F. López-Carrasquero, *FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS*. 2014.
- [17] Clariant S.A. División CP, "Química de Polimeros," pp. 1–148.
- [18] T. H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 4, 2017, doi: 10.3390/polym9040150.
- [19] Y. Li, "Conducting Polymers," in *Organic Optoelectronic Materials*, 2015, pp. 23–50.
- [20] S. C. Rasmussen, "The path to conductive polyacetylene," *Bull. Hist. Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 64–72, 2014, [Online]. Available: http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin_open_access/v39-1/v39-1_p64-72.pdf.
- [21] T. Otero, "Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas," *Rev. Iberoam. polímeros*, vol. 4, no. 4, pp. 1–50, 2003.

- [22] N. R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, and G. Du Laing, “Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 13, no. 1, pp. 1–24, 2015, doi: 10.3390/ijerph13010062.
- [23] K. S. Ng, Z. Ujang, and P. Le-Clech, “Arsenic removal technologies for drinking water treatment,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 43–53, 2004, doi: 10.1023/B:RESB.0000040054.28151.84.
- [24] M. F. Ahmed, “An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India,” *Civ. Eng.*, pp. 251–269, 2001.
- [25] D. Mohanty, “Conventional as well as Emerging Arsenic Removal Technologies—a Critical Review,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, no. 10, 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3549-4.
- [26] E. Eskandari *et al.*, “A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 231, p. 115901, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115901.
- [27] R. Das, K. P. Hugues, and A. Maity, *Surface-Modified Conducting Polymer-Based Nanostructured Materials for the Removal of Toxic Heavy Metals from Wastewater*. 2019.
- [28] A. Seidel, J. J. Waypa, and M. Elimelech, “Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 2, pp. 105–113, 2001, doi: 10.1089/10928750151132311.
- [29] M. D. L. Ballinas, E. Rodríguez De San Miguel, M. T. D. J. Rodríguez, O. Silva, M. Muñoz, and J. De Gyves, “Arsenic(V) Removal with Polymer Inclusion Membranes from Sulfuric Acid Media Using DBBP as Carrier,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 3, pp. 886–891, 2004, doi: 10.1021/es030422j.
- [30] M. A. Del Valle, G. M. Soto, L. Guerra, J. H. Vélez, and F. R. Díaz, “Arsenic extraction using polypyrrole modified electrodes,” *Polym. Bull.*, vol. 51, no. 4, pp. 301–305, 2004, doi: 10.1007/s00289-004-0226-8.

- [31] R. Westergren, "Arsenic removal using biosorption with Chitosan Evaluating the extraction and adsorption performance of Chitosan from shrimp shell waste A Minor Field Study MSc . Thesis Arsenic removal using biosorption with Chitosan Evaluating the extraction and sorptio," *Inorg. Chem.*, 2006.
- [32] K. K. Krishnani *et al.*, "Hexavalent chromium removal mechanism using conducting polymers," *J. Hazard. Mater.*, vol. 252–253, pp. 99–106, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.079.
- [33] E. N. Zare, A. Motahari, and M. Sillanpää, "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review," *Environ. Res.*, vol. 162, no. January, pp. 173–195, 2018, doi: 10.1016/j.envres.2017.12.025.
- [34] S. Hosseini, N. H. M. Ekramul Mahmud, R. Binti Yahya, F. Ibrahim, and I. Djordjevic, "Polypyrrole conducting polymer and its application in removal of copper ions from aqueous solution," *Mater. Lett.*, vol. 149, pp. 77–80, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.02.113.
- [35] M. S. Mansour, M. E. Ossman, and H. A. Farag, "Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust," *Desalination*, vol. 272, no. 1–3, pp. 301–305, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.01.037.
- [36] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, "Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.
- [37] M. Ghorbani and H. Eisazadeh, "Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.09.035.
- [38] P. Science, "Removal of Mercury From Water Using Polypyrrole," vol. 25, no. 4, pp. 393–397, 2007.
- [39] M. S. Lashkenari, B. Davodi, and H. Eisazadeh, "Removal of arsenic from aqueous solution using polyaniline/rice husk nanocomposite," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28,

no. 7, pp. 1532–1538, 2011, doi: 10.1007/s11814-011-0014-8.

- [40] R. B. Yahya, “Polypyrrole Conducting Polymer: A Novel Adsorbent for Arsenic Ions From Aqueous Solution,” *Int. J. Technol. Eng. Stud.*, vol. 1, no. 4, 2015, doi: 10.20469/ijtes.40004-4.
- [41] M. Bhaumik, C. Noubactep, V. K. Gupta, R. I. McCrindle, and A. Maity, “Polyaniline/Fe₀ composite nanofibers: An excellent adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 135–146, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.079.
- [42] R. Foudazi, R. Zowada, and A. Malakian, “October 2016 Arsenic Removal from Water by Porous Polymers WRI Technical Completion Report No . 374 New Mexico Water Resources Research Institute,” vol. 0001, no. 374, 2016.
- [43] Y. Zhang, Q. Li, L. Sun, and J. Zhai, “The electrocatalytic reduction and removal of arsenate by poly(aniline-co-o-aminophenol),” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 636, no. 1–2, pp. 47–52, 2009, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.09.009.
- [44] H. Javadian, “Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 6, pp. 4233–4241, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2014.01.026.
- [45] B. Scrosati, “Electrochemical properties of conducting polymers,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–77, 1988, doi: 10.1016/0079-6786(88)90007-6.
- [46] J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, and B. A. Frontana-Urbe, “Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 9, pp. 4731–4816, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00482.
- [47] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, “Cyclic voltammetry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 702–706, 1983, doi: 10.1021/ed060p702.
- [48] D. H. Evans, K. M. O’Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, “Cyclic voltammetry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 4, pp. 290–293, 1983, doi: 10.1021/ed060p290.

- [49] N. Aristov and A. Habekost, "Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes," *World J. Chem. Educ. Vol. 3, 2015, Pages 115-119*, vol. 3, no. 5, pp. 115–119, 2015, doi: 10.12691/wjce-3-5-2.
- [50] Z. Guo, M. Yang, and X. J. Huang, "Recent developments in electrochemical determination of arsenic," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 3, no. 1, pp. 130–136, 2017, doi: 10.1016/j.coelec.2017.08.002.
- [51] X. Dai and R. G. Compton, "Detection of As(III) via oxidation to As(v) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: Arsenic detection without interference from copper," *Analyst*, vol. 131, no. 4, pp. 516–521, 2006, doi: 10.1039/b513686e.
- [52] S. Saha and P. Sarkar, "Differential pulse anodic stripping voltammetry for detection of As (III) by Chitosan-Fe(OH)₃ modified glassy carbon electrode: A new approach towards speciation of arsenic," *Talanta*, vol. 158, no. Iii, pp. 235–245, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.05.053.
- [53] M. Ramaqele, C. Billing, E. M. Cukrowska, and H. L. Richards, "In Search of a Speciation Method for Arsenic in Mine-Influenced Waters: Is Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry the Answer?," *Mine Water Environ.*, vol. 38, no. 4, pp. 837–846, 2019, doi: 10.1007/s10230-019-00630-4.
- [54] R. Haynes, *Optical Microscopy of Materials*. 1984.
- [55] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.
- [56] D. Gaffney, Jeffrey S. Marley, Nancy. Jones, "Fourier Transform Infrared Spectra," *Fourier Transform Infrared Spectra*, 2012, doi: 10.1016/c2009-0-22072-1.
- [57] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, vol. 30. 2000.
- [58] J. B. Contreras Pérez, "Procesos de adsorción en soluciones acuosas," *Cienc. Soc.*, vol. 14, no. 2, pp. 92–101, 1989, doi: 10.22206/cys.1989.v14i2.pp92-101.

- [59] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms," *J. Chem.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/3039817.
- [60] Z. A. Naser and H. M. Abdul-hameed, "Removal of Cu (II) from industrial wastewaters through locally-produced adsorbent prepared from orange peel," no. Ii, 2021.
- [61] D. Figueroa, A. Moreno, and A. Angelina, "Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 14, no. 26, pp. 105–120, 2015, doi: 10.22395/rium.v14n26a7.
- [62] A. Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 362–371, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.034.
- [63] Z. Chen, W. Yang, X. Yin, Y. Chen, Y. Liu, and B. Xu, "Corrosion protection of 304 stainless steel from a smart conducting polypyrrole coating doped with pH-sensitive molybdate-loaded TiO₂ nanocontainers," *Prog. Org. Coatings*, vol. 146, no. January, p. 105750, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105750.
- [64] Z. Chen *et al.*, "Superior conducting polypyrrole anti-corrosion coating containing functionalized carbon powders for 304 stainless steel bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells," *Chem. Eng. J.*, vol. 393, no. March, p. 124675, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124675.
- [65] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, and G. Sabouraud, "The mechanisms of pyrrole electropolymerization," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 29, no. 5, pp. 283–293, 2000, doi: 10.1039/a807124a.
- [66] J. Unsworth, P. C. Innis, B. A. Lunn, Z. Jin, and G. P. Norton, "The influence of electrolyte pH on the surface morphology of polypyrrole," *Synth. Met.*, vol. 53, no. 1, pp. 59–69, 1992, doi: 10.1016/0379-6779(92)90008-7.
- [67] L. Qu and G. Shi, "Electrochemical synthesis of novel polypyrrole microstructures," *Chem. Commun.*, no. 2, pp. 206–207, 2003, doi: 10.1039/b209245j.
- [68] G. Bereket, E. Hür, and Y. Şahin, "Electrochemical synthesis and anti-corrosive

- properties of polyaniline, poly(2-anisidine), and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 54, no. 1, pp. 63–72, 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.002.
- [69] T. Tüken, “Polypyrrole films on stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 4713–4719, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.04.011.
- [70] M. B. González and S. B. Saidman, “Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 276–282, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.021.
- [71] X. Wang and E. Smela, “Color and volume change in PPy(DBS),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 1, pp. 359–368, 2009, doi: 10.1021/jp802937v.
- [72] T. C. Girija and M. V. Sangaranarayanan, “Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 2–4, pp. 244–250, 2006, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.12.006.
- [73] A. T. Özyilmaz, M. Erbil, and B. Yazici, “The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, 2006, doi: 10.1016/j.cap.2004.06.027.
- [74] B. Sari and M. Talu, “Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline,” *Synth. Met.*, vol. 94, no. 2, pp. 221–227, 1998, doi: 10.1016/s0379-6779(98)00010-1.
- [75] U. Páramo-García, J. G. Ibanez, and N. Batina, “Electrochemical modulation of the thickness of polypyrrole films by using different anionic dopants,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 5172–5188, 2011.
- [76] O. M. College, M. E. Road, and L. El, “Electropolymerized on Different Electrodes *,” *Structure*, vol. 29, pp. 1709–1717, 1988.
- [77] C. M. Li, C. Q. Sun, W. Chen, and L. Pan, “Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 474–477, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.065.
- [78] A. Sayah *et al.*, “Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 818, no.

April, pp. 26–34, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.04.016.

- [79] A. K. Patra, M. Chowdhry, and B. K. Prusty, “Effect of Synthesis Parameters on the Surface Morphology,” vol. 32, no. 3, pp. 271–285, 1997.
- [80] T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, and R. G. Compton, “AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature,” *Synth. Met.*, vol. 93, no. 1, pp. 59–64, 1998, doi: 10.1016/s0379-6779(98)80131-8.
- [81] M. R. Mahmoudian, Y. Alias, W. J. Basirum, and M. Ebadi, “Poly (N-methyl pyrrole) and its copolymer with o-toluidine electrodeposited on steel in mixture of DBSA and oxalic acid electrolytes,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 368–375, 2011, doi: 10.1016/j.cap.2010.08.006.
- [82] A. M. Kumar, B. Suresh, S. Das, I. B. Obot, A. Y. Adesina, and S. Ramakrishna, “Promising bio-composites of polypyrrole and chitosan: Surface protective and in vitro biocompatibility performance on 316L SS implants,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 173, pp. 121–130, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.05.083.
- [83] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, and V. B. Patil, “Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films,” *Soft Nanosci. Lett.*, vol. 01, no. 01, pp. 6–10, 2011, doi: 10.4236/snsl.2011.11002.
- [84] T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, and P. Fievet, “Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters,” *Synth. Met.*, vol. 161, no. 21–22, pp. 2498–2505, 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.10.003.
- [85] S. Golczak, A. Kanciurowska, M. Fahlman, K. Langer, and J. J. Langer, “Comparative XPS surface study of polyaniline thin films,” *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 39, pp. 2234–2239, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.08.004.
- [86] A. R. Hopkins, R. A. Lipeles, and S. J. Hwang, “Morphology characterization of polyaniline nano- and microstructures,” *Synth. Met.*, vol. 158, no. 14, pp. 594–601, 2008, doi: 10.1016/j.synthmet.2008.04.018.
- [87] H. Hajjaoui, A. Soufi, W. Boumya, M. Abdennouri, and N. Barka,

- “Polyaniline/Nanomaterial Composites for the Removal of Heavy Metals by Adsorption: A Review,” *J. Compos. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 233, 2021, doi: 10.3390/jcs5090233.
- [88] V. S. Jamadade, D. S. Dhawale, and C. D. Lokhande, “Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 9–10, pp. 955–960, 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.02.007.
- [89] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, “Polyanilines: A novel class of conducting polymers,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 88, pp. 317–332, 1989, doi: 10.1039/DC9898800317.
- [90] J. Stejskal, P. Kratochvíl, and A. D. Jenkins, “The formation of polyaniline and the nature of its structures,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 37, no. 2, pp. 367–369, 1996, doi: 10.1016/0032-3861(96)81113-X.
- [91] M. Bhaumik, A. Maity, V. V. Srinivasu, and M. S. Onyango, “Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers,” *Chem. Eng. J.*, vol. 181–182, pp. 323–333, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.088.
- [92] D. Du, X. Ye, J. Cai, J. Liu, and A. Zhang, “Acetylcholinesterase biosensor design based on carbon nanotube-encapsulated polypyrrole and polyaniline copolymer for amperometric detection of organophosphates,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 11, pp. 2503–2508, 2010, doi: 10.1016/j.bios.2010.04.018.
- [93] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, and M. Omastová, “Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation,” *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 6, pp. 2331–2341, 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.03.045.
- [94] A. S. Hammad, H. Noby, M. F. Elkady, and A. H. El-Shazly, “In-situ Polymerization of Polyaniline/Polypyrrole Copolymer using Different Techniques,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 290, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/290/1/012001.
- [95] N. Velhal, N. Patil, S. Jamdade, and V. Puri, “Studies on galvanostatically electropolymerised polypyrrole/polyaniline composite thin films on stainless steel,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 129–135, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.180.

- [96] N. Aarab, A. Hsini, A. Essecri, M. Laabd, R. Lakhmiri, and A. Albourine, "Removal of an emerging pharmaceutical pollutant (metronidazole) using PPY-PANi copolymer: Kinetics, equilibrium and DFT identification of adsorption mechanism," *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 11, no. May, p. 100416, 2020, doi: 10.1016/j.gsd.2020.100416.
- [97] C. Xi *et al.*, "The fabrication and arsenic removal performance of cellulose nanocrystal-containing absorbents based on the 'bridge joint' effect of iron ions," *Carbohydr. Polym.*, vol. 237, no. October 2019, p. 116129, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116129.
- [98] S. A. Hashemi, S. M. Mousavi, and S. Ramakrishna, "Effective removal of mercury, arsenic and lead from aqueous media using Polyaniline-Fe₃O₄- silver diethyldithiocarbamate nanostructures," *J. Clean. Prod.*, vol. 239, p. 118023, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118023.
- [99] M. K. Mohammadi Nodeh, M. A. Gabris, H. Rashidi Nodeh, and M. Esmaeili Bidhendi, "Efficient removal of arsenic(III) from aqueous media using magnetic polyaniline-doped strontium-titanium nanocomposite," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 17, pp. 16864–16874, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1870-0.
- [100] H. K. Chung, W. H. Kim, J. Park, J. Cho, T. Y. Jeong, and P. K. Park, "Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 241–246, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.
- [101] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, no. February, p. 122383, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [102] T. W. Weber and R. K. Chakravorti, "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers," *AIChE J.*, vol. 20, no. 2, pp. 228–238, 1974, doi: 10.1002/aic.690200204.