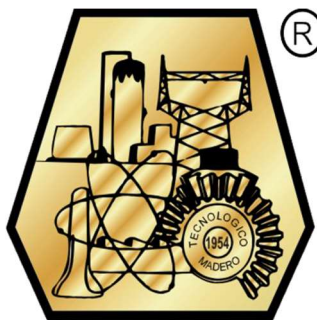


**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ELECTROACTIVAS PARA LA DETECCIÓN *IN SITU* DE  
CUERPOS DE AGUA CONTAMINADOS POR ARSÉNICO**

Que para obtener el grado de:

**Maestra en Ciencias de la Ingeniería**

Presenta:

**Ing. Martha Estela Lerma García**

**G15070825**

**CVU 1131354**

Director de tesis:

**Dr. Luis Fortino Cisneros Sinencio**

**CVU 102695**

Co-director de tesis:

**Dr. Ulises Páramo García**

**CVU 37227**

Ciudad Madero, Tamaulipas

Noviembre 2023.

Ciudad Madero, Tamaulipas, **09/junio/2023**

**Oficio No.:** U.079/2023  
**Asunto:** Autorización de impresión de tesis

**C. MARTHA ESTELA LERMA GARCÍA**  
**No. DE CONTROL G15070825**  
**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:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ELECTROACTIVAS PARA LA DETECCIÓN IN SITU DE CUERPOS DE AGUA CONTAMINADOS POR ARSÉNICO”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
SECRETARIO:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SUPLENTE:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
CO-DIRECTOR:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA

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**



ccp. Archivo  
MACG 'NRV'



## **DEDICATORIA**

Este logro lo dedico a dos versiones de mi: a la Martha del pasado que alguna vez creyó que no podría superar los desafíos que se avecinaban, y a la Martha del futuro que aún no ha descubierto todo lo que es capaz de lograr.

A ti Martha del pasado, te admiro por tu increíble resiliencia. A ti, que enfrentaste dudas constantes y te atreviste a seguir adelante. Tú, que aprendiste a no rendirte a través de las noches de esfuerzo y los días de interminable trabajo, has forjado un camino que ha llegado hasta este punto, y ahora, mirando hacia atrás, puedes apreciar cuán lejos has llegado.

A ti Martha del futuro, usa esta página de inspiración. Te desafío a seguir soñando en grande, a abrazar cada oportunidad y a superar cualquier obstáculo que encuentres en tu camino. Que esta página te recuerde que, tienes la fortaleza interior para enfrentar desafíos y la capacidad de crecer más allá de lo que puedas imaginar. Recuerda que las malas rachas tienen fecha de expiración.

A todos mis seres queridos que creyeron en mí, incluso cuando yo dudaba y me brindaron apoyo cuando parecía imposible, les dedico este logro con gratitud y amor, recordándoles que, con valentía y persistencia, los sueños se hacen realidad.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido de manera significativa a la realización de este trabajo de tesis.

En primer lugar, deseo agradecer a mis compañeros de estudios quienes compartieron conmigo el viaje académico y brindaron apoyo constante. Sus valiosas contribuciones y discusiones enriquecieron mi experiencia y fueron esenciales para el desarrollo de esta investigación.

Mis directores de tesis, Dr. Luis Fortino Cisneros Sinencio y Dr. Ulises Páramo García, merecen un reconocimiento especial por su guía experta, paciencia y compromiso. Su asesoría y liderazgo fueron fundamentales en cada etapa de este proyecto, ayudándome a superar desafíos y alcanzar resultados significativos. Sin dejar a un lado a los miembros del comité de tesis, ya que sus valiosos comentarios y sugerencias en las revisiones de la tesis fueron cruciales para mejorar la calidad de este trabajo.

No puedo dejar de expresar mi gratitud al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por proporcionar el entorno académico y los recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación. La infraestructura y el apoyo institucional fueron esenciales para mi formación como investigadora.

Asimismo, agradezco a la Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca otorgada, que me permitió dedicar tiempo completo a mi investigación y avanzar en mis estudios de posgrado. Esta beca ha sido un respaldo invaluable en mi camino académico.

Finalmente, quiero reconocer el apoyo inquebrantable de mi familia y amigos, quienes me alentaron y brindaron apoyo emocional en cada etapa de este proceso. Cada uno de ustedes ha sido parte fundamental en la realización de este logro. Les estoy profundamente agradecida.

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ELECTROACTIVAS PARA LA DETECCIÓN *IN SITU* DE CUERPOS DE AGUA CONTAMINADOS POR ARSÉNICO

Ing. Martha Estela Lerma García

## Resumen

Las herramientas y técnicas disponibles para la detección de metales pesados son poco accesibles. Como alternativa, en este estudio se propone el uso de películas de polímeros conductores electrodepositados sobre un sustrato compatible con la fabricación de placas de circuitos impresos (PCB). El polímero seleccionado para este estudio fue la polianilina (PANi), la cual se sintetizó sobre un sustrato de FR/4 recubierto con cobre. Para sintetizar la PANi, se utilizaron dos técnicas electroquímicas: Voltamperometría Cíclica (VA) y Cronoamperometría (CA). Dada la complejidad de la competencia de oxidación entre el monómero y el sustrato, fue necesario establecer de manera cuidadosa las condiciones y parámetros de electrosíntesis. Con las condiciones adecuadas para sintetizar el polímero, preservando la integridad del sustrato, el barrido de potencial asociado a la técnica de VA resultó en la síntesis de una película no homogénea donde se identificaron los tres estados de oxidación de la PANi. Con un potencial fijo de 1.1 Volts, utilizando la técnica de CA, fue posible sintetizar una película homogénea y estable de PANi en su forma de pernigranilina base; esta forma de la PANi ofrece propiedades eléctricas que permiten construir una película con características electroactivas. La película sintetizada mostró propiedades mecánicas que le permitieron resistir un alto número de ciclos electroquímicos, preservando su integridad y estructura después de 100 ciclos de carga-descarga. También, mostró una alta afinidad a los líquidos, con un ángulo de contacto de  $72^\circ$ , lo cual es indispensable para la medición en medios acuosos. Al obtener la curva de calibración, se validó la afinidad de la película con el arsénico, siendo capaz de capturar iones  $As^{+3}$  que modificaron la conductividad del transductor en proporción a la concentración de la muestra. Si bien la respuesta del transductor no es completamente lineal, esta desviación puede ser fácilmente corregida utilizando circuitos electrónicos.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROACTIVE FILMS FOR *IN SITU* DETECTION OF WATER BODIES CONTAMINATED WITH ARSENIC.**

Ing. Martha Estela Lerma García

## **Abstract**

The tools and techniques available for heavy metal detection are not easily accessible. As an alternative, this study proposes the use of conductive polymer films electro-deposited on a substrate compatible with the manufacture of printed circuit boards (PCBs). The polymer selected for this study was polyaniline (PANi), which was synthesized on an FR/4 substrate coated with copper. To synthesize PANi, two electrochemical techniques were used: cyclic voltammetry and chronoamperometry. Given the complexity of the oxidation competition between the monomer and the substrate, it was necessary to carefully establish the electrosynthesis conditions and parameters. With the appropriate conditions for synthesizing the polymer while preserving the integrity of the substrate, the potential sweep associated with the cyclic voltammetry technique resulted in the synthesis of a non-homogeneous film where the three oxidation states of PANi were identified. With a fixed potential of 1.1 volts, using chronoamperometry technique, it was possible to synthesize a homogeneous and stable film of PANi in its base pernigraniline form; this form of PANi offers electrical properties that allow the construction of a film with electroactive characteristics. The synthesized film showed mechanical properties that allowed it to withstand a high number of electrochemical cycles, preserving its integrity and structure after 100 charge-discharge cycles. It also showed a high affinity for liquids, with a contact angle of 72°, which is essential for measurement in aqueous media. By obtaining the calibration curve, the affinity of the film with arsenic was validated, being able to capture  $As^{+3}$  ions that modified the conductivity of the transducer in proportion to the sample concentration. Although the transducer's response is not completely linear, this deviation can be easily corrected using electronic circuits.

# Índice

<b>Resumen.....</b>	<b>VI</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de tablas.....</b>	<b>X</b>
<b>Índice de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Nomenclatura.....</b>	<b>XII</b>
<b>1    <b>Introducción</b> .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1    Planteamiento del problema .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2    Objetivos .....</b>	<b>16</b>
1.2.1    Objetivo general .....	16
1.2.2    Objetivos específicos.....	16
<b>1.3    Justificación del estudio.....</b>	<b>16</b>
<b>2    <b>Antecedentes</b>.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1    Estado del arte.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2    Marco teórico.....</b>	<b>21</b>
2.2.1    Metales pesados.....	22
2.2.2    El arsénico como contaminante.....	23
2.2.3    Química del arsénico .....	23
2.2.4    Arsénico en agua .....	24
2.2.5    Detección de Arsénico.....	26
2.2.6    Transductores .....	26
2.2.7    Placas de Circuitos Impresos.....	27
2.2.8    Polímeros conductores .....	28
2.2.9    La polianilina.....	29
2.2.10    Síntesis de polímeros conductores .....	30
2.2.11    Componentes para una síntesis electroquímica.....	31
2.2.12    Corrosión y pasivación.....	32
2.2.13    Técnicas electroquímicas .....	34
2.2.14    Técnicas de caracterización .....	36
<b>3    <b>Metodología</b>.....</b>	<b>40</b>

<b>3.1</b>	<b>Selección del polímero .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2</b>	<b>Selección del sustrato .....</b>	<b>41</b>
<b>3.3</b>	<b>Selección del electrolito.....</b>	<b>42</b>
<b>3.4</b>	<b>Procesamiento de materiales y reactivos.....</b>	<b>43</b>
<b>3.5</b>	<b>Síntesis de los materiales .....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Diseño de experimento.....</b>	<b>46</b>
<b>3.6</b>	<b>Caracterización de los materiales.....</b>	<b>47</b>
<b>3.7</b>	<b>Curva de calibración de As<sup>+3</sup>.....</b>	<b>47</b>
<b>4</b>	<b><i>Análisis y Resultados</i>.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntesis por Voltamperometría Cíclica .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Análisis superficial: caso voltamperometría cíclica .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntesis por Cronoamperometría.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Diseño de experimento.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Análisis superficial: caso cronoamperometría.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Efecto del potencial de hidrógeno .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterización de las películas electroactivas.....</b>	<b>62</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....</b>	<b>62</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Microscopía óptica .....</b>	<b>62</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Carga y descarga .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Ángulo de contacto.....</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>Curva de calibración de As<sup>+3</sup>.....</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b><i>Conclusiones</i>.....</b>	<b>68</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>70</b>



## Índice Tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Fuentes de contaminación por metales pesados. ....	22
<b>Tabla 2.2.</b> Especies de arsénico relevantes por su toxicidad. ....	24
<b>Tabla 2.3.</b> Tabla de cumplimiento gradual. ....	25
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros para la caracterización de la señal de cobre. ....	46
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros utilizados para electrosíntesis de PANi. ....	47
<b>Tabla 3.3.</b> Pruebas para la caracterización de las películas de PANi en sustrato de cobre. ....	47
<b>Tabla 4.1.</b> Análisis de película PANi sintetizada con técnica de VC. ....	53
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros para electrosíntesis de PANi con técnica de cronoamperometría. ....	55
<b>Tabla 4.3.</b> Comparación de películas sintetizadas a distintos potenciales. ....	57
<b>Tabla 4.4.</b> Microscopía óptica y fotografía de sustratos sintetizados a distintos pH. ....	61
<b>Tabla 4.5.</b> Película de PANi previa y posterior a la caracterización de carga y descarga. ....	64
<b>Tabla 4.6.</b> Resultados de caracterización de permeabilidad. ....	65

## Índice de Figuras

<i>Figura 2.1. Distribución de distintas especies de arsénico.</i>	25
<i>Figura 2.2. Medidor de tensión de polímero impreso de hoffmann+krippner.</i>	28
<i>Figura 2.3. Esqueleto conjugado de polímero conductor intrínseco.</i>	29
<i>Figura 2.4. Estructuras octaméricas de PANi en estados redox intrínsecos.</i>	30
<i>Figura 2.5. Celda electroquímica convencional de 3 electrodos.</i>	31
<i>Figura 2.6. Diagrama de Pourbaix para Aluminio.</i>	33
<i>Figura 2.7. Voltamperograma cíclico.</i>	34
<i>Figura 2.8. Registro de síntesis por cronoamperometría.</i>	36
<i>Figura 2.9. Ejemplo del espectro obtenido por la técnica de FTIR.</i>	38
<i>Figura 2.10. Ángulo de contacto de gota de agua.</i>	38
<i>Figura 2.11. Caracterización de 100 ciclos de carga y descarga electroquímica.</i>	39
<i>Figura 3.1. a) Potenciostato, b) Electrodo de referencia, c) Electrodo auxiliar.</i>	43
<i>Figura 3.2. Placa de FR-4 recubierta de cobre.</i>	44
<i>Figura 3.3. Limpiador ultrasónico modelo 8891 de la marca Cole-Parmer.</i>	45
<i>Figura 3.4. Celda electroquímica con los tres electrodos conectados al potenciostato.</i>	45
<i>Figura 4.1. Prueba en blanco de oxalato de sodio y sustrato de cobre.</i>	50
<i>Figura 4.2. Voltamperograma del décimo ciclo de las 4 pruebas experimentales.</i>	50
<i>Figura 4.3. Voltamperograma de la electrosíntesis VC-D.</i>	51
<i>Figura 4.4. Equipo para síntesis con técnica de cronoamperometría.</i>	54
<i>Figura 4.5. Celda electroquímica para síntesis con técnica de Cronoamperometría.</i>	55
<i>Figura 4.6. Cronoamperograma obtenido de la síntesis de PANi a 4 potenciales distintos.</i>	56
<i>Figura 4.7. Cronoamperograma de reproducción de electrosíntesis a 1.1 V vs Ag/AgCl.</i>	59
<i>Figura 4.8. Comparación de cronoamperogramas obtenido a distintos pH.</i>	60
<i>Figura 4.9. Espectro FTIR.</i>	62
<i>Figura 4.10. Microscopía óptica de película de PANi.</i>	63
<i>Figura 4.11. Tensiómetro óptico: equipo para la caracterización de ángulo de contacto.</i>	64
<i>Figura 4.12. Curva de calibración del transductor propuesto para la detección de <math>As^{+3}</math>.</i>	66
<i>Figura 4.13. Regresión lineal.</i>	67

## Nomenclatura

PANi	Polianilina
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
UV-vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visible
As	Arsénico
PPy	Polipirrol
PTh	Politiofeno
As <sup>+3</sup>	Arsenito
As <sup>+5</sup>	Arseniato
AI	Acero Inoxidable
MEB	Microscopia electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
Ag	Plata
AgCl	Cloruro de plata
µg/L	Microgramo/litro
mg/L	Miligramo/litro
HG-AAS	Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruro
nM	Nanomol
pH	Potencial de Hidrógeno
PCB	Placa de Circuito Impreso
VA	Voltamperometría Cíclica
CA	Cronoamperometría
pH	Potencial de hidrógeno

---

## 1 Introducción

La relación entre el ser humano y los recursos naturales que obtiene de su entorno es esencial para su supervivencia. Del entorno, el ser humano obtiene alimentos, materias primas para la fabricación de herramientas, refugio, vestimenta y otros elementos necesarios para su vida. Esta dependencia es mutua y el ser humano ha reconocido su responsabilidad en la preservación del medio ambiente: tanto el hombre necesita del entorno como el entorno requiere que el hombre adopte prácticas de aprovechamiento sostenible. Esta filosofía ha adquirido una mayor relevancia a medida que la industria avanza. Frente a procesos industriales cada vez más agresivos con su entorno, las personas son más conscientes del impacto de sus acciones en el planeta. En una sociedad cada vez más preocupada por la preservación de los recursos naturales, los esfuerzos se intensifican en aras de encontrar formas de mitigar su huella tecnológica en el medio ambiente.

Entre las diferentes acciones de sostenibilidad que adopta la sociedad moderna, son especialmente importantes aquellas orientadas a los recursos naturales no renovables. Al encontrarse en nuestro planeta de manera finita, con un uso desmedido e irresponsable, es muy probable que dichos recursos se agoten con efectos negativos en nuestra forma de vida [1]. Entre los recursos no renovables destaca el agua. Este vital líquido es de suma importancia para la subsistencia de los seres vivos y del hombre. Además, el agua es un recurso indispensable para muchos sectores económicos de la sociedad humana como la agricultura, la manufactura, la ganadería etc. En sus procesos, es común que dichas industrias dispongan sus desechos de forma que afectan las fuentes del agua que les da vida. El aumento en la presencia de una sustancia que no es propia del medio afecta negativamente su naturaleza, generando un fenómeno que se conoce como contaminación [2].

Existen avances importantes en el estudio de los procesos de contaminación [3-4]. En primera instancia, es importante tomar en cuenta que el contaminar es inherente a todos los seres vivos. Mediante sus acciones diarias, los seres vivos irremediablemente afectan de manera constante la estabilidad de su propio ecosistema. También, la contaminación puede originarse en procesos en

donde no intervienen seres vivos. Uno de estos procesos de contaminación de aguas es el que ocurre por la erosión de metales presentes en rocas y sedimentos. Así, es posible encontrar elementos tóxicos presentes en cuerpos de agua aun sin ser aledaños a industrias o asentamientos humanos. Esto se debe principalmente a que los cauces de agua recogen diferentes minerales en su recorrido por la geografía terrestre; algunos de estos elementos son metales nocivos para el consumo humano, tales como: plomo, zinc, cobre, arsénico, mercurio, cadmio, níquel y aluminio. La concentración de estos elementos en las fuentes de agua es muy variable: pueden estar presentes en cantidades tan pequeñas que no presentan un riesgo para el entorno, o llegar a concentraciones que resultan mortales para los seres vivos. Por todo lo anterior, es muy importante detectar y cuantificar la presencia de dichos contaminantes.

Metales pesados, como el arsénico, pueden causar afecciones en el cuerpo humano; estas afecciones pueden ir desde leves, como las afecciones cutáneas o intoxicación, hasta enfermedades graves como las enfermedades pulmonares, cardiovasculares y diferentes tipos de cáncer [3]. Para evitar y tratar adecuadamente estos padecimientos, es necesario identificar su origen, ya que de éste depende el tipo de tratamiento y el tiempo de atención que se le dará a los pacientes. Por lo anterior, la detección de contaminantes y su concentración es tan importante como el tratamiento mismo del padecimiento. Lamentablemente, en comunidades donde la información sobre estos riesgos es escasa, y recursos como es el agua son limitados, el índice de mortalidad aumenta por falta de detección y tratamiento de afluentes contaminados. Dichas comunidades se enfrentan a una decisión compleja, consumir el agua contaminada resulta tan grave como prescindir de ella.

La sociedad actual ha avanzado significativamente en la reducción de residuos que lanza al medio ambiente, por ejemplo: mediante el uso de vehículos eléctricos; el uso de sistemas de control de gases en las industrias; mejoras en los combustibles; manejo de desechos sólidos; uso de energías renovables; entre otros [4]–[6], sin embargo, aún falta mucho por hacer [7], [8]. Si bien dejar de contaminar no se encuentra entre sus posibilidades, el hombre es capaz de implementar acciones como la remediación. Se entiende como remediación a las acciones que tienen como principal objetivo el reducir, aislar o eliminar la toxicidad, movilidad o concentración de un contaminante presente en el medio, ya sea mediante técnicas químicas, físicas o biológicas [9]. Para aplicar dichas técnicas, primero se requiere determinar el tipo de contaminante, sus características y su concentración mediante el uso de sensores [10]. Si bien en el mercado existe una gran variedad de detectores, las necesidades de la industria están lejos de quedar satisfechas.

En México, la detección y cuantificación de metales pesados en agua se basa en la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001. Esta norma establece la espectrofotometría de absorción atómica como el método apropiado para detectar metales pesados. Por desgracia, este método conlleva un proceso complejo y difícil de implementar: las muestras de agua deben ser pretratadas químicamente y procesadas en laboratorio con equipos complejos y de grandes dimensiones [11]. Lo anterior presenta grandes retos para realizar pruebas en comunidades alejadas, por lo que es necesario encontrar métodos de medición en campo que sean precisos y económicos. El uso de electrodos para la detección de arsénico utilizando técnicas electroquímicas es una técnica ampliamente aceptada, pero cuya sensibilidad es altamente dependiente del material con que se fabrica y de las condiciones de laboratorio [12]. Otra alternativa muy popular es la construcción de transductores utilizando películas de polímeros conductores, los cuales se caracterizan por la formación de una cadena carbonatada muy larga que presenta una conjugación muy extendida [13]. Este tipo de sensores ha dado excelentes resultados para la detección de metales pesados [14]–[16], permitiendo fabricar sensores muy pequeños, por lo que es posible integrarlos en dispositivos microelectrónicos [17].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció, a través de la NOM-127-SSA1-1994, que la concentración límite permisible en agua para el consumo humano sea de 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ). La detección de niveles tan bajos de concentración presenta retos para los sistemas de medición, requiriendo de técnicas que ofrezcan una mayor sensibilidad y especificidad. Tomando en cuenta que las películas de polímeros conductores han ganado notoriedad en la construcción de herramientas para la detección y remoción de contaminantes, así como en la manufactura de semiconductores [18], [19], se propone el uso de películas poliméricas para la construcción de transductores útiles como sensores de metales pesados. Las propuestas, resultado de este trabajo de tesis, se validarán mediante la caracterización teórica-experimental de las películas sintetizadas para conocer su comportamiento y propiedades.

### **1.1 Planteamiento del problema**

El arsénico en medios acuosos tiene un impacto negativo en la salud de los seres vivos, provocando padecimientos graves cuando la exposición al contaminante es constante; aunque existen métodos confiables y suficientes para detectar la presencia de este metal pesado, dichos métodos requieren de condiciones de laboratorio y de procedimientos complejos que no pueden llevarse a cabo en campo, afectando especialmente a las comunidades apartadas donde este problema es más grave. Es así que,

la falta de dispositivos accesibles para la detección y cuantificación en campo de contaminación de afluentes por arsénico impide el acceso al agua y saneamiento a comunidades vulnerables alejadas de los grandes centros urbanos.

### **1.2 Objetivos**

#### **1.2.1 Objetivo general**

Desarrollar un transductor reutilizable capaz de detectar bajas concentraciones de arsénico en un medio acuoso utilizando películas de polímeros conductores, con alta resistencia mecánica, sintetizadas por métodos sostenibles sobre un sustrato compatible con procesos de fabricación de circuitos electrónicos.

#### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Seleccionar el polímero y el sustrato compatible con procesos de fabricación de circuitos electrónicos.
- Proponer el proceso de síntesis de las películas poliméricas sobre el sustrato seleccionado.
- Diseñar un transductor con películas poliméricas con alta resistencia mecánica capaz de detectar arsénico disuelto en medios acuosos.
- Caracterizar el transductor propuesto mediante la detección de trazas de arsénico a distintas concentraciones.

### **1.3 Justificación del estudio**

El arsénico es un metal pesado que impacta la salud de los seres vivos, situación que se agrava cuando el contaminante se encuentra presente en algo tan vital como el agua, por lo que monitorear la presencia y concentración de arsénico en medios acuosos es indispensable para tomar medidas preventivas y/o de remediación que eviten padecimientos e intoxicaciones por su consumo. Tomando en cuenta que la población más vulnerable en su derecho humano de acceso al agua y saneamiento se encuentra en comunidades alejadas de laboratorios certificados, es de vital importancia contar con instrumentos prácticos, accesibles y de bajo costo que permitan la detección *in situ* de niveles insalubres de este contaminante en los afluentes sin importar su ubicación.

---

---

## 2 Antecedentes

Algunos metales pesados son necesarios para el desarrollo humano, pero en concentraciones altas, estos mismos elementos resultan altamente tóxicos y representan un peligro para la salud. Ante la importancia de este problema, se han utilizado métodos altamente confiables para detectar y cuantificar la presencia de estos elementos, tales como: la espectrometría UV-Vis; espectrometría de absorción atómica, espectroscopia de emisión con plasma inductivo, entre otros. Aunque dichos métodos son altamente confiables, no es posible implementarlos en campo debido a que requieren condiciones de laboratorio y tienen tiempos de medición muy largos. Este alto costo de operación los hace inaccesibles para la mayor parte de la población.

En aras de garantizar el acceso a agua potable sin riesgos para la ciudadanía, se han desarrollado métodos rápidos y efectivos para la detección de contaminantes. En este contexto, las técnicas electroquímicas basadas en voltamperometría han surgido como una alternativa para la detección de metales pesados en agua a nivel de laboratorio, aprovechando las virtudes de los polímeros para la construcción de transductores confiables. En dichas aplicaciones, los polímeros eléctricamente conductores, como el polipirrol, la polianilina y sus derivados, han demostrado propiedades atractivas. Su estabilidad ambiental y química, así como su capacidad de cambiar de un estado aislante a un estado conductor [20], han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones tan diversas como electrodos de baterías livianas, dispositivos de blindaje electromagnético y recubrimientos anticorrosión [21]–[23]. Estas mismas características serán útiles en la construcción de un transductor que permita cuantificar, de manera confiable y sencilla, la presencia de arsénico en fuentes de agua.

### 2.1 Estado del arte

El uso de polímeros para la detección de sustancias es una solución ampliamente estudiada en el sector salud. Ejemplo de lo anterior, es el sistema portátil de análisis de gases que se presenta en [24],



donde se utiliza una matriz de sensores de polímero conductor (polipirrol). Este sistema fue capaz de analizar el aliento para detectar pacientes diabéticos. Mediante películas delgadas de polipirrol de diferentes espesores, sintetizadas mediante polimerización química, fue posible detectar de manera confiable la acetona presente en el aliento de los pacientes diabéticos. El uso de circuitos electrónicos posibilitó la medición de las variaciones en las propiedades eléctricas de las películas de polímero debido a la presencia de acetona, logrando un sistema de análisis de gases portátil capaz de discernir entre pacientes diabéticos y personas sanas. A lo largo de los ensayos experimentales, este sistema de análisis de gases no invasivo e indoloro, demostró ser una herramienta de diagnóstico confiable para detectar casos de diabetes mellitus.

Por su parte, en [25], se presenta un sensor de glucosa simple, sensible y económico utilizando un polímero conductor como superficie de inmovilización de la enzima glucosa oxidasa (GOX). En este trabajo, mediante métodos electroquímicos, se depositó una película de polianilina sobre un electrodo de grafito; al aplicarse una corriente eléctrica a dicha película inmersa en la muestra, se logró inmovilizar en ella a la enzima GOX para su posterior análisis. El sensor reportado mostró una respuesta amperométrica sensible a la glucosa en un rango de concentración de 0.01 M a 0.1 M, a un pH de 6.0 y un potencial de -0.4 V. Los resultados mostraron que el sensor arrojó una respuesta estable después de 4 minutos con resultados confiables y reproducibles, resultando en una alternativa simple, sensible y económica.

En [26] se propone utilizar un nanocompuesto de polianilina/cáscara de arroz (PAn/RH) para la adsorción de iones de arsénico en soluciones acuosas. Al ser un residuo agrícola abundante que contiene fibra florística, proteínas y grupos funcionales, la cáscara de arroz como aditivo permite un compuesto que facilita los procesos de adsorción de forma accesible y económica. El PAn/RH permitió un porcentaje de eliminación de arsénico de entre 125 y 1,000 mg, a una concentración inicial de 100 mg/L de iones de arsénico. En el estudio, se observó que la eficiencia de eliminación de arsénico aumenta gradualmente hasta un nivel de saturación conocido que representa el límite superior en la eficiencia de adsorción del compuesto. Esta propuesta de solución demostró un alto potencial para la eliminación de iones de arsénico en soluciones acuosas, estableciéndose una relación entre la eficiencia de adsorción y parámetros como: el pH, la dosis del adsorbente, el tiempo de contacto y los parámetros termodinámicos. Si bien este estudio presenta avances importantes para el tratamiento de agua contaminada con arsénico, previo a la acción de remediar, es indispensable detectar y cuantificar.

Por su parte, en [27], se realizó un estudio sobre la síntesis y las propiedades de recubrimientos de polianilina en superficies de cobre como alternativa para la protección contra la corrosión ante un medio de ácido, como puede ser la exposición del cobre al ácido clorhídrico (HCl). En este trabajo se propuso un procedimiento ambientalmente amigable como alternativa a los métodos convencionales que utilizan inhibidores como protectores que, aunque demuestran ser muy efectivos, son altamente tóxicos para el medio ambiente. Los recubrimientos sintetizados con métodos galvanostáticos fueron caracterizados mediante técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectrometría de absorción UV-vis y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron una tasa de corrosión del cobre 27 veces menor que la del cobre sin recubrimiento, disminuyendo su potencial de corrosión y mostrando una eficiencia media de aproximadamente el 96% en medios ácidos. Aunque el uso de polímeros como películas protectoras frente a la corrosión no es del interés de este trabajo de tesis, nos permite conocer la viabilidad de depositar polímeros sobre metales como el cobre, comunes en la fabricación de circuitos electrónicos.

La selección del sustrato sobre el que se depositará el polímero es una parte esencial de este proyecto de investigación. En [28], se propone el uso de películas de polímeros depositadas sobre sustratos de oro para la construcción de sensores que permitan la detección de arsénico. Debido a que el oro no es tóxico e interactúa con el arsénico durante el proceso de deposición, el resultado es un sistema para la medición *in situ* con un mínimo impacto ambiental. El polímero seleccionado fue PEDOT flexible, mismo que es depositado sobre electrodos de oro para construir un sensor portátil capaz de medir concentraciones de arsénico en medios acuosos por medio de análisis electroquímicos. Los resultados experimentales mostraron una sensibilidad capaz de detectar variaciones de corriente a partir de 66  $\mu\text{g/L}$ , con un rango de medición lineal de cuantificación de 166 a 1000  $\mu\text{g/L}$ .

En [29] también se propone el empleo de sustratos de oro sobre el que se depositan películas de carbono incrustadas con nanopartículas de oro mediante un proceso de pulverización para la detección  $\text{As}^{3+}$  en agua, logrando una sensibilidad de hasta 0.55 ppb. Las nanopartículas de oro parcialmente incrustadas presentaron una alta resistencia mecánica; al no desprenderse de la superficie de la película de carbono, aportan al material una alta conductividad y estabilidad. La reproducibilidad y estabilidad del electrodo resultó ser superior a las de electrodos similares previamente reportados. A pesar de las ventajas de esta solución, controlar el tamaño de las partículas de Au depositadas por electrodeposición es difícil, especialmente para tamaños inferiores a 10 nm, resultando en una solución que presenta enormes retos en su proceso de fabricación.

En [30] se presenta una alternativa altamente sensible basada en conjuntos de nanoelectrodos de oro (GNEEs) para la detección electroquímica simultánea de As (III), Hg (II) y Cu (II). La detección selectiva y sensible de estos analitos se regula mediante la selección de la morfología superficial de las partículas nanoestructuradas. Por ejemplo, los resultados mostraron una respuesta lineal para As (III) y Hg (II) de hasta 15 ppb. El límite de detección (relación señal-ruido) para As (III) y Hg (II) es de 0.02 ppb. Además, detectó de manera simultánea As (III), Cu (II) y Hg (II) a niveles de subpartes por billón sin interferencias, lo cual es un resultado prometedor. A pesar de los resultados tan favorables, el electrodo en su totalidad es de oro; al no ser una solución reutilizable, resulta una alternativa poco accesible debido a su costo.

En [31] se propone la utilización de electrodos modificados con grafeno y nanopartículas de oro (AuNPs) en presencia de una monocapa orgánica de 4,4-bifenil-ditiol (Mo) para la detección de arsénico en agua a nivel de laboratorio. Los resultados mostraron que el electrodo de oro sin modificaciones tenía un potencial de deposición de -0,65 V, con una respuesta lineal entre la concentración de arsénico y la intensidad de corriente en un rango de 0 a 12 ppm. El electrodo modificado únicamente con AuNPs mostró una mayor señal electroquímica, incluso superior al electrodo de oro sin variaciones, debido a la alta afinidad química del oro por el arsénico y al aumento del área superficial del electrodo. Lo anterior demostró que el electrodo de Au-AuNPs es útil para la detección de arsénico en agua. Sin embargo, este estudio no logró establecer un límite de detección toda vez que carece de una curva de calibración que aporte información, por ejemplo, del impacto del grafeno, que es un material de baja afinidad en la detección de arsénico.

Aunque los métodos anteriormente propuestos resultan accesibles al permitir mediciones con un rango aceptable de sensibilidad, el costo de sus respectivos sistemas de medición resulta inaccesible para la población más vulnerable. Los materiales utilizados y sus procesos de fabricación complejos hacen que el costo de estos sistemas, aunque menos costosos que los sistemas convencionales, sean prohibitivos para la mayor parte de la población.

Al igual que en los casos anteriores, en [32] se buscó detectar arsénico (III) por medios electroquímicos. En este caso se propuso el uso de electrodos serigrafiados basados en carbono modificado con nanopartículas de platino (PtNPs/SPCEs). Dicha propuesta demostró un gran potencial como alternativa económica y eficiente, logrando un límite de detección de hasta 5.68 mg/L. El electrodo propuesto es de un solo uso, por lo que, al ser desechable, presenta una alternativa que

requiere de la fabricación de tantos electrodos como mediciones se planea realizar. Además, esta alternativa sólo funciona en medios ácidos, por lo que no es posible hacer mediciones en medios con pH neutro o alcalino, característica de la gran mayoría de las fuentes de agua dulce del planeta.

Con el mismo objetivo, en [33] se desarrolló un método de detección basado en voltamperometría cíclica (CV) para detectar  $\text{As}^{3+}$  en muestras de campo y de laboratorio. La propuesta consiste en utilizar un lápiz de grafito como electrodo de trabajo, el cual fue recubierto con nanohilos de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) que fueron sintetizados mediante un método de precipitación química, que a su vez son recubiertos con una película de Nafion. El sensor resultante fue capaz de detectar hasta 10 ppb (rango lineal: 50-500 ppb) con una alta sensibilidad de  $28.13 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ppb}^{-1}$ . Este método se validó mediante la cuantificación directa de arsénico en muestras ambientales e industriales reales recolectadas de diferentes ubicaciones. Se concluyó que el lápiz de grafito modificado con nanohilos de  $\text{SnO}_2$  y recubierto con Nafion puede ser utilizado como un electrodo de trabajo económico y eficiente en experimentos electroquímicos para la detección de arsénico. Sin embargo, no es un dispositivo reutilizable ni se sintetiza por medios amigables con el medio ambiente.

La falta de un método confiable y accesible que permita medir bajas concentraciones de  $\text{As}^{3+}$  en muestras en campo de afluentes de agua dulce, que sea reutilizable y construido por métodos amigables con el medio ambiente, plantea una necesidad aún no satisfecha. A continuación, se abordarán los principales conceptos teóricos sobre esta problemática. Esta revisión será la base que permita plantear una propuesta de solución.

### **2.2 Marco teórico**

La contaminación ambiental, específicamente la contaminación hídrica, se ha convertido en una problemática severa. No se puede concebir la vida sin la presencia de fuentes seguras de agua; además de la necesidad fisiológica, el agua es vital para el desarrollo de toda actividad económica humana y para el desarrollo de los procesos industriales que sustentan nuestro estilo de vida. A los procesos de contaminación antropogénico, es necesario sumar los procesos geológicos que, a través de la lluvia y la erosión causada por el caudal de los ríos y arroyos, liberan los elementos pesados atrapados en rocas o sedimentos. Todos estos contaminantes, tienen como destino final los cuerpos de agua que alimentan a plantas, animales y a los seres humanos [34].

### 2.2.1 Metales pesados

Los metales pesados son elementos de la tabla periódica que muestran una alta densidad, masa y peso atómico. Por sus características, incluso en concentraciones bajas, son considerados tóxicos. Algunos de estos elementos son: aluminio (Al), bario (Ba), berilio (Be), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plata (Ag), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (Va), oro (Au) y zinc (Zn). Si bien algunos de estos elementos son indispensables para una buena salud, la concentración excesiva de metales en el cuerpo humano puede resultar en problemas severos de salud [35]–[37].

Al ser elementos de la naturaleza, los metales pesados se encuentran en el medio ambiente. Debido a procesos naturales o antropogénicos, estos elementos se encuentran en constante movimiento afectando la cadena trófica que incluye: suelos, cuerpos de agua, plantas, forrajes y semillas, hasta llegar al cuerpo humano. Lo anterior es un problema grave tomando en cuenta que este tipo de metales no se degrada, sino que se disuelven adquiriendo mayor movilidad para finalmente causar daños en diferentes órganos del cuerpo humano. Para conocer la disponibilidad de estos metales pesados, en la Tabla 2.1 se muestran diferentes fuentes de contaminación.

*Tabla 2.1. Fuentes de contaminación por metales pesados.*

<b>Origen de contaminación</b>	<b>Metal pesado involucrado</b>
Suelo	Cadmio, bromo, flúor, cobre
Insecticidas, desinfectantes y medicamentos	Arsénico, cobre, plomo y mercurio
Suelo arenoso y envases de vidrio	Silicio
Residuos de equipos de procesamiento	Cobre, hierro, níquel, estaño, plomo, zinc
Industria del almacenamiento	Hierro, níquel, estaño, plomo, cadmio, estroncio
Oxidación de envases	Hierro y cobre
Procesamiento industrial	Cobre, cadmio, arsénico
Suplementos alimenticios en dietas de animales	Cobre, cadmio, hierro, zinc, arsénico

Fuente. Adaptado de Arnold, 1980.

### 2.2.2 El arsénico como contaminante

El arsénico es un elemento que se encuentra distribuido sobre toda la corteza de la tierra con concentraciones típicas de 1.5 a 2.0 mg/L [38]. Este metal pesado se puede encontrar en sedimentos y rocas, ya sea de forma individual o combinado con otro metal formando minerales como: el realgar, oropimente o la arsenopirita. El arsénico es un elemento indispensable en el desarrollo de diferentes industrias, donde son aprovechados para la elaboración de alimento para ganado, pesticidas, tratamientos de madera e incluso en medicamentos [39]. Dependiendo de su morfología y estado de oxidación, la movilidad y toxicidad de las diferentes especies de arsénico varía notablemente [40]. Por lo anterior, además de detectar y cuantificar la presencia de arsénico ante la sospecha de contaminación, es necesario identificar la especiación para determinar su impacto como contaminante; la exposición prolongada a algunas especies de arsénico, incluso a concentraciones bajas, afecta la salud humana.

La intoxicación por este metal pesado afecta principalmente la piel, seguido del hígado y pulmones. En mujeres embarazadas, la presencia de arsénico puede causar afectaciones severas en el desarrollo del bebé. La principal fuente de consumo de este metal ocurre por la vía oral, ya sea a través de líquidos contaminados o por alimentos; por ejemplo: verduras regadas con agua contaminada, carne de ganado que ingirió agua contaminada, o incluso a través de mariscos provenientes de cuerpos de agua contaminados. Además de la vía oral, la exposición al arsénico puede ocurrir por la inhalación de compuestos volátiles [41], por ejemplo, provenientes de actividades volcánicas o por desechos industriales suspendidos en el aire.

### 2.2.3 Química del arsénico

El arsénico pertenece al grupo de los semimetales debido a que presenta características químicas y físicas tanto de metales como de no metales. Si los compuestos de arsénico tienen enlaces arsénico-carbono en su estructura, se tratará de compuestos orgánicos, de lo contrario, serán inorgánicos [42]. El arsénico inorgánico proviene principalmente de los minerales y se considera el más tóxico al encontrarse en estado natural no alterado. En su forma inorgánica, el arsénico tiene cuatro estados de oxidación: +3, +5, 0 y -3. Los dos primeros son los estados de oxidación más comunes: el arsénico trivalente  $\text{As}^{3+}$  (arsenitos) y el pentavalente  $\text{As}^{5+}$  (arsenatos). Ambas especies son móviles en el medio, destacando los arsenitos por su alta biotoxicidad. Por su parte, el arsénico orgánico se forma

cuando un organismo vivo es capaz de asimilarlo a través de su metabolismo; por ejemplo, se encuentra en las hojas, raíces, frutos y/o semillas de una planta que fue regada con agua contaminada con arsénico; o en órganos, pelajes y garras de animales que consumen aguas contaminadas con arsénico. En la Tabla 2.2 se muestran las especies de arsénico más nocivas indicando su estado de oxidación.

*Tabla 2.2. Especies de arsénico relevantes por su toxicidad [43].*

<b>Fórmula</b>	<b>Nombre</b>	<b>Tipo de compuesto</b>	<b>Estado de oxidación</b>
As (OH) <sub>3</sub>	Ácido arsenioso (arsenito)	Inorgánico	+3
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	Ácido arsénico (arsenato)	Inorgánico	+5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de arsénico	Inorgánico	+3
CH <sub>3</sub> -As(O)(OH) <sub>2</sub>	Ácido monometilarsónico (MMAs <sup>5+</sup> )	Orgánico	+5
CH <sub>3</sub> -As (OH) <sub>2</sub>	Ácido monometilarsonoso (MMAs <sup>3+</sup> )	Orgánico	+3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -As(O)(OH)	Ácido dimetilarsínico (DMAs <sup>5+</sup> )	Orgánico	+5
AS(OH) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	Ácido dimetilarsonoso (DMAs <sup>3+</sup> )	Orgánico	+3

El estado de oxidación del arsénico puede cambiar fácilmente debido a las reacciones químicas o biológicas propias del medio ambiente. Características químicas como la solubilidad o movilidad, dependerán de las condiciones del entorno, tales como el pH, la actividad biológica, entre otras. Esta condición hace del arsénico un material muy peligroso, cualquier cambio en su entorno puede causar un aumento en su toxicidad relativa al verse modificadas sus características tales como: sus niveles de valencia, solubilidad, estado físico, pureza, sus tasas de adsorción y de eliminación, así como de su estructura orgánica o inorgánica.

#### 2.2.4 Arsénico en agua

El agua es la principal vía de transporte del arsénico. Los afluentes transportan de manera natural los arsenatos y arsenitos solubles que se encuentran en rocas y minerales, ya sea por erosión o procesos geoquímicos naturales. De esta forma, la acción geológica se vuelve una de las principales fuentes de contaminación de arsénico al llevar este metal pesado de la corteza terrestre a las diferentes fuentes de agua, ya sean subterráneas o superficiales. En aguas superficiales, la exposición al oxígeno favorece la formación de arsénico pentavalente. En aguas anegadas como en lagunas, lagos o pantanos, las condiciones de reducción favorecen la formación de arsénico trivalente [44]. Aunque las condiciones anteriormente descritas son las más comunes, la especiación del arsénico en aguas anegadas es un proceso complejo difícil de predecir ya que depende de muchos otros factores [45]. Ejemplo de lo anterior es el caso ocurrido en Chile en 1992 [46], donde el incremento en los niveles

de evaporación debido a incrementos atípicos de temperatura resultó en un aumento alarmante en la concentración de niveles de arsénico. Resultado de este proceso de evaporación, también aumentó la concentración de sales disueltas, resultando en un aumento en el pH y la salinidad del agua que alteraron la morfología del arsénico en especies más tóxicas. En la Figura 2.1 se muestran dos gráficas que describen los cambios en la concentración del arsénico debido a cambios en el pH, tanto para arsenatos como para el caso de los arsenitos.

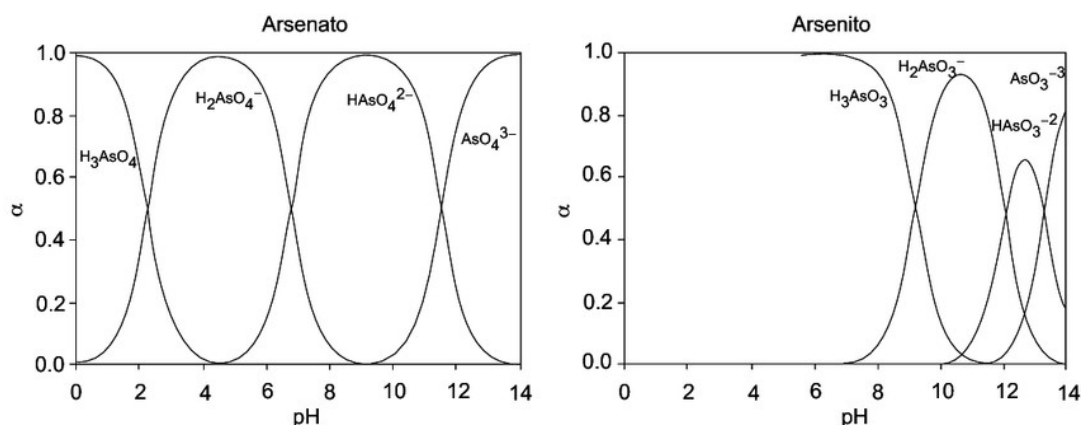


Figura 2.1. Distribución de distintas especies de arsénico [47].

Para aplicar métodos de remediación en cuerpos de agua contaminados, es necesario determinar qué concentraciones representan un nivel aceptable de acumulación. En la Tabla 2.3 se muestran los valores establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 actualizada hasta el año 2005. Dichos valores se ajustan anualmente en base al cumplimiento gradual de concentración total en el agua, incluyendo los suspendidos y los disueltos. De acuerdo con esta norma, el límite máximo permisible de arsénico se estableció en 0.025 mg/L. Medir concentraciones tan bajas del analito en campo representa un reto enorme. Al ruido debido a la falta de condiciones de laboratorio habría que sumar los errores humanos en la toma y manipulación de la muestra. Compensar las fuentes de error en un equipo portátil es una tarea difícil que requiere de la aplicación de técnicas complejas de diferentes áreas del conocimiento.

Tabla 2.3. Tabla de cumplimiento gradual [48].

Límites permisibles de As en mg/L	Año
0.045	2001
0.040	2002
0.035	2003
0.030	2004
0.025	2005



### 2.2.5 Detección de Arsénico

La detección y cuantificación de los niveles de arsénico en cuerpos de agua es de interés público, por lo que se han desarrollado diferentes técnicas para determinar la cantidad y especiación de este metal pesado. La espectrometría de absorción atómica (AAS) es un método sencillo, rápido, preciso y sensible. Además del arsénico, esta técnica permite detectar más de 60 elementos de interés [49]. Otra técnica muy utilizada consiste en la detección de hidruros (HG), cuya presencia es proporcional a la concentración de arsénico [50]. Esta técnica es de 10 a 100 veces más sensible que la anterior, sin embargo, es incapaz de detectar compuestos de arsénico que no formen arsinas volátiles. Por su parte, los métodos electrotermostáticos (ETAAS) permiten detectar elementos metálicos con sensibilidades y límites de detección superiores a los de la técnica de flama convencional. La desventaja de los métodos electrotermostáticos es que requieren un mayor tiempo de procesamiento. Por su parte, la espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) ofrece una mayor sensibilidad, selectividad y linealidad, pero requiere trabajar elemento por elemento resultando en una tarea lenta y complicada [51]. Al contrario, la espectrometría de masas (ICP-MS) posibilita el análisis de varios elementos de manera simultánea de una forma precisa con alta sensibilidad y exactitud. Esta técnica proporciona datos cualitativos, semicuantitativos y cuantitativos, por lo que es posible medir la concentración del arsénico con distintas métricas [52].

Las diferentes metodologías anteriormente descritas permiten, con mucho éxito, determinar los niveles de contaminación por metales pesados en muestras de diferente tipo. Sin embargo, a pesar de los avances en la detección de metales pesados, que permiten resultados muy precisos, existen diferentes limitaciones que los hacen inaccesibles al grueso de la población. En todos los casos, los tiempos de procesamiento muy largos y requieren de equipos complejos y muy costosos, además de condiciones de laboratorio. Para realizar un análisis por estos métodos, las muestras de agua deben ser tomadas en condiciones y con materiales especializados, para luego ser transportados en condiciones de baja temperatura hasta el laboratorio. De no cumplirse dichas condiciones, las muestras de agua pueden fácilmente degradarse y arrojar falsos resultados.

### 2.2.6 Transductores

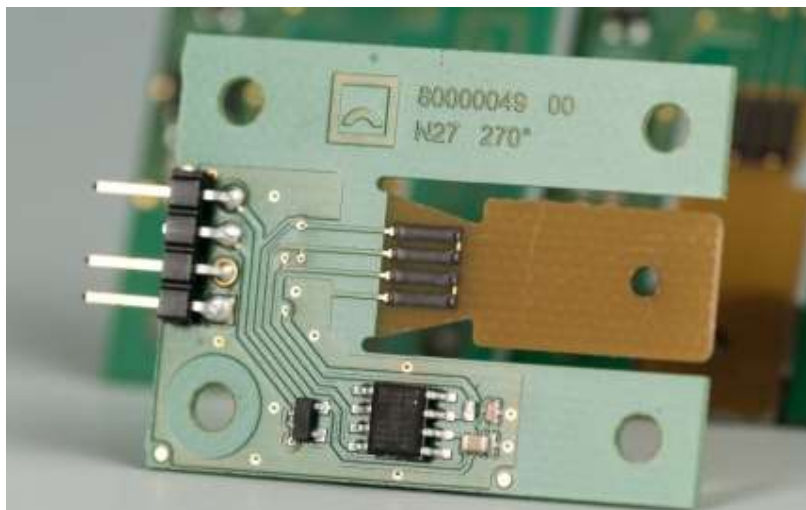
Los transductores son dispositivos que detectan o miden cambios en su entorno, convirtiendo esa información en una señal útil para conocer la variable de interés. Estos dispositivos pueden medir

variables como temperatura, presión, luz, sonido y humedad. Los avances en la tecnología permiten la construcción de transductores de alta precisión, eficiencia y fiabilidad. Estas características son útiles en la detección y cuantificación de metales pesados en medios acuosos, proveyendo información en tiempo real sobre una especie de interés a partir de una muestra. Para detectar las variables de interés, el transductor debe ser fabricado con elementos que permitan una interacción conocida con el analito, siendo el analito el componente de interés en el análisis [53].

Entre los diferentes tipos de transductores, son de especial interés para este trabajo de tesis los transductores electroquímicos. Este tipo de dispositivos funciona fijando el analito en un electrodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Posteriormente, se cuantifica la cantidad del analito inmovilizado, que será proporcional a la intensidad de corriente que viaja a través del electrodo al aplicarse un potencial conocido. Las características del transductor, como son el grosor y conductividad de la película electroactiva, son controladas mediante el proceso de síntesis de la película [54]. Tanto la síntesis de la película electroactiva como el proceso de medición son llevados a cabo a temperatura ambiente sin la necesidad de procesos nocivos para el planeta. Como sustrato de dichos transductores, se puede utilizar una gran variedad de materiales. Para facilitar la integración de un transductor en circuitos electrónicos, es necesario elegir un sustrato compatible con procesos de fabricación de placas de circuitos impresos.

### 2.2.7 Placas de Circuitos Impresos

Un PCB (Printed Circuit Board), o placa de circuito impreso, es una placa de sustrato no conductor, como fibra de vidrio o resina epoxi, que sostiene en su superficie trazos de líneas conductoras para la interconexión de componentes electrónicos. Por lo general, el conductor utilizado en la fabricación de circuitos impresos es cobre o aluminio [55]. Como soporte de las metalizaciones, se utiliza un núcleo que proporciona fuerza y estabilidad dimensional. Los materiales más utilizados para este núcleo son la fibra de vidrio y la resina epoxi. Si bien la fibra de vidrio proporciona mejores características mecánicas y dieléctricas, requiere de un proceso de fabricación más costoso que se reserva para aplicaciones especiales como la electrónica de alta frecuencia. Para aplicaciones de baja frecuencia, se prefiere el uso de un material compuesto de tela de fibra de vidrio tejida con un aglutinante de resina epoxi que es resistente al fuego. Dicho material es conocido como FR-4.



*Figura 2.2. Medidor de tensión de polímero impreso de hoffmann+krippner [48].*

Ejemplo de esta tecnología es el medidor de tensión de polímero impreso mostrado en la Figura 2.2, fabricado por la empresa Hoffmann+Krippner. En la imagen se puede observar el sustrato aislante sobre el cual se encuentran grabadas líneas metálicas que conectan los diferentes circuitos electrónicos que conforman el medidor. Incluso, se puede distinguir una región color café claro sobre la cual se depositó el polímero que funciona como transductor. El resultado, es un diseño compacto y eficiente que integra múltiples circuitos en una sola placa. Al tener un transductor construido con procesos compatibles con tecnologías PCB, se evitó el uso de interconexiones complejas que pudieran degradarse o introducir errores en la medición.

### 2.2.8 Polímeros conductores

Un polímero es una macromolécula conformada por pequeñas unidades químicas simples que se repiten de manera periódica. Dicha unidad química se llama monómero [56]. Estos monómeros pueden unirse de manera lineal formando una cadena de eslabones, o en forma de cadenas ramificadas o retículos tridimensionales. Las características del polímero resultante dependerán de las características individuales del monómero, así como de la manera en que se interconectan entre sí. De esta forma, tendremos polímeros con propiedades tan variadas como: elásticos o no elásticos, cristalinos o amorfos, conductores o aislantes. Para construir un transductor que permita la medición de un analito por medios electroquímicos es necesario utilizar materiales conductores; si en su lugar se utilizaran materiales aislantes, no sería posible generar las corrientes eléctricas que den lugar a los procesos químicos de interés. Entre los polímeros conductores más utilizados se encuentran la

polianilina, el polipirrol y el poliacetileno. Dichos polímeros han sido ampliamente utilizados como transductores en diferentes campos de la ciencia gracias a su estabilidad, tanto eléctrica como química y mecánica [57].

La conductividad en los polímeros conductores se debe a la presencia de un esqueleto conjugado conformado por enlaces alternados dobles y sencillos, como se muestra en la Figura 2.3. Esta morfología permite la deslocalización electrónica, es decir, las órbitas de los electrones no se limitan al átomo de origen, ni a las órbitas de los átomos contiguos, sino que la órbita se extiende a toda la molécula. Este fenómeno permite a los electrones desplazarse libremente por todo el monómero como si se tratase de un conductor. Sin embargo, a pesar de la movilidad de los electrones a través de toda la molécula del monómero, la falta de orbitales electrónicos pi ( $\pi$ ) en los enlaces sencillos no permite la conducción eléctrica entre un monómero y otro. Para permitir la conducción a través de toda la cadena de polímero, es necesario insertar dopantes que sirvan como puentes entre un monómero y otro. El proceso mediante el cual se insertan electrones como dopantes, se llama reducción, mientras que si se insertan huecos (es decir, se extraen electrones), se llama oxidación [54]. De esta forma, mediante procesos de oxidación o reducción, es posible dopar un polímero con el analito de interés. La presencia y concentración de dicho analito podrá determinarse midiendo la facilidad con la que el polímero conduce la electricidad.

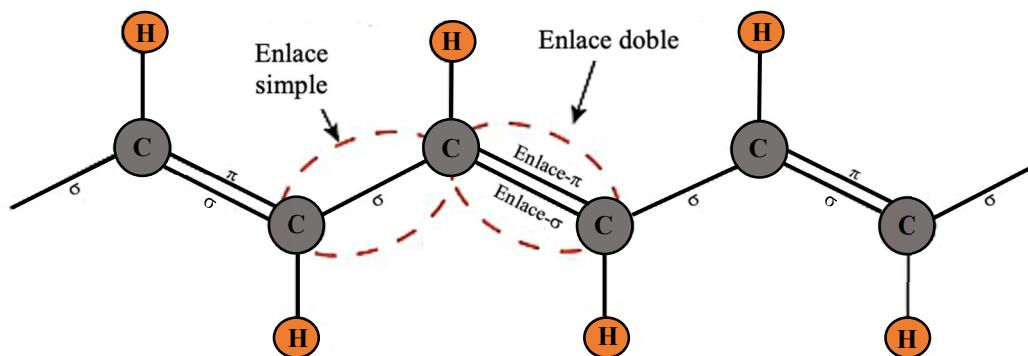


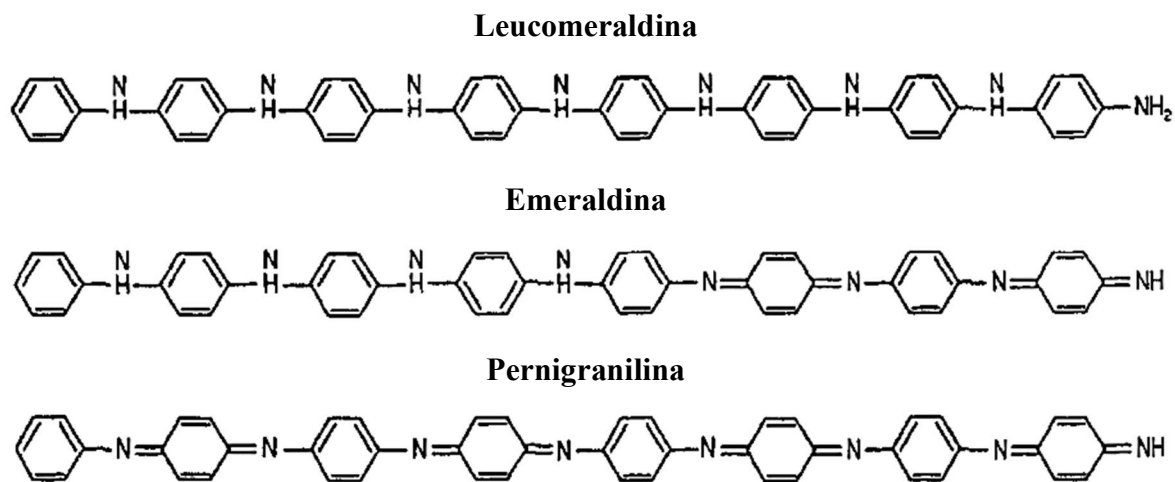
Figura 2.3. Esqueleto conjugado de polímero conductor intrínseco [58].

### 2.2.9 La polianilina

La polianilina (PANi) fue el primer polímero conductor sintético conocido. Aunque la estructura de 8 núcleos básicos de la PANi es conocida desde el año 1909, su uso se restringió a la industria textil como colorante. Fue hasta 1985 que este polímero se sintetizó como una alternativa al poliacetileno,

el cual era altamente inestable en presencia del oxígeno. Su estabilidad térmica y ambiental, así como la facilidad con que se sintetiza, lograron que la PANi se convirtiera en uno de los polímeros conductores más estudiados hasta ahora [59].

La estructura de la polianilina se caracteriza por uniones repetidas de cadenas de átomos de nitrógeno y anillos bencénicos alternados [60]. Los monómeros de polianilina se asocian formando octámeros [61] con características particuladas que dependen del grado de oxidación al que fueron sometidos en el proceso de síntesis. Cuando se encuentra completamente oxidada, la PANi toma la forma de la pernigranilina o pernigranilina base. En estado totalmente reducido, la PANi adquiere la forma de leucoemeraldina o leucoemeraldina base. Por último, en el estado intermedio de oxidación, la PANi toma la forma de emeraldina base. La estructura octamérica de la PANi en sus diferentes estados de oxidación se muestra en la Figura 2.4.



*Figura 2.4. Estructuras octaméricas de PANi en estados redox intrínsecos [62].*

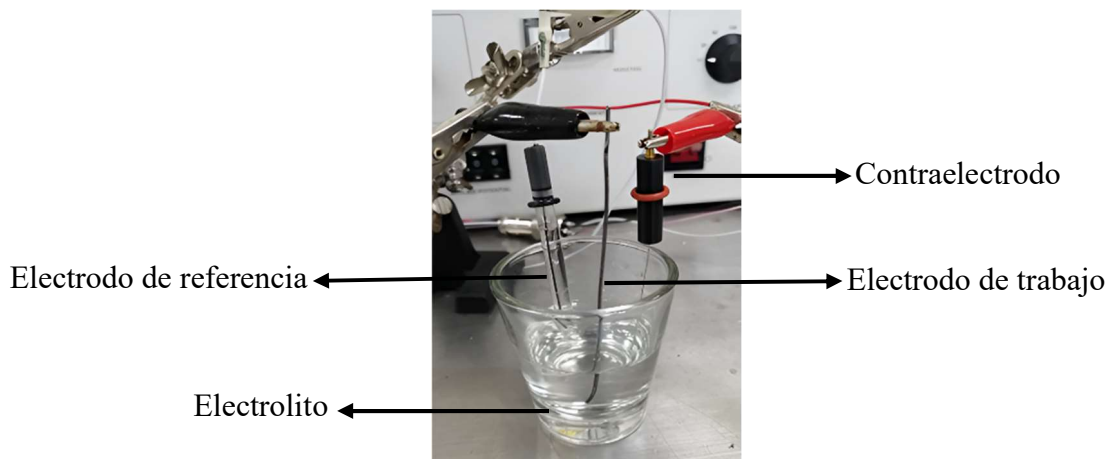
### 2.2.10 Síntesis de polímeros conductores

El proceso de síntesis de un polímero consiste en la oxidación de moléculas de monómero para formar las largas cadenas que conforman el polímero. Para sintetizar un polímero existen diferentes técnicas como son la oxidación de plasma, pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones por condensación o la polimerización fotoiniciada. Entre estos métodos, los más utilizados son la síntesis por oxidación química y por oxidación electroquímica [63]. La síntesis por oxidación química consiste en diluir el monómero para después añadir un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero. Si bien este es un proceso sencillo, genera subproductos y

desechos químicos altamente contaminantes que deben ser dispuestos de manera responsable. Al término del proceso, es necesario eliminar de la mezcla de la reacción los subproductos no deseados para separar el producto sintetizado. Una alternativa que no utiliza procesos contaminantes, además de ser un proceso rápido y controlado, es la síntesis por oxidación electroquímica. Este proceso ocurre en el ánodo de una celda electroquímica que contiene un electrolito que permite el paso de corriente desde el cátodo. El paso de la corriente induce la oxidación anódica del monómero de una forma limpia y ordenada resultando en un mejor control del proceso [64]. Este proceso puede repetirse cuantas veces sea necesario, controlando la cantidad, tamaño y la estructura del polímero sintetizado. El registro de las variaciones de corriente y/o potencial aplicado a la celda electroquímica durante la formación del polímero permitirá conocer las características del producto de la síntesis.

### 2.2.11 Componentes para una síntesis electroquímica

El proceso anteriormente descrito tiene lugar en una celda electroquímica como la mostrada en la Figura 2.5. Esta celda consiste en tres electrodos: el electrodo de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo, sumergidos en un electrolito en un contenedor inerte (generalmente vidrio). El electrodo de trabajo (ánodo) será el sustrato de la película sintetizada, mientras que el contraelectrodo (cátodo) es la terminal por la que se induce la corriente que propiciará el proceso de electrosíntesis. Por último, el electrodo de referencia es la terminal por la que se monitoreará el potencial de la celda.



*Figura 2.5. Celda electroquímica convencional de 3 electrodos.*

En la celda electroquímica, el electrolito tiene la doble función de contener el monómero que será sintetizado, así como permitir el paso de corriente entre los electrodos. Para lograr esta doble función,

el electrolito debe ser una disolución iónica (salina) que se comporte como un conductor eléctrico al que se adiciona el monómero de interés [65]. Así, el electrolito será el puente entre los electrodos de trabajo y el contraelectrodo: la corriente inducida por el contraelectrodo arrastrará las moléculas de monómero hacia el electrodo de trabajo donde se sintetizarán en la película polimérica. El potencial medido en el electrodo de referencia a lo largo del proceso de síntesis será el medio de control que determinante en las propiedades finales de la película sintetizada.

Entre las disoluciones iónicas más utilizadas como electrolitos están los ionóferos o electrolitos verdaderos. En estado puro, estas sustancias están formadas por iones unidos por fuerzas electrostáticas sin la necesidad de interacciones para conservar su forma ionizada. Una alternativa a este tipo de electrolito son los ionógenos o electrolitos potenciales. Estas sustancias no están ionizadas en su estado puro, por lo que necesitan de la interacción con un ionófero para derivar en un medio iónico adecuado. En cualquiera de los dos casos, el electrolito resulta ser una solución altamente corrosiva, por lo que es necesario seleccionar electrodos construidos con materiales que, además de ser conductores, sean resistentes a la corrosión.

### **2.2.12 Corrosión y pasivación**

La corrosión es una reacción química que ocurre en materiales metálicos al contacto con el medio, afectando sus propiedades [66]. Esta reacción química resulta en la formación de una capa de material con propiedades distintas a las propias del metal; en el peor de los casos, este crecimiento puede erosionarlo por completo. Si bien para los electrodos de referencia y contraelectrodo se eligen materiales que no reaccionen con el electrolito que sirve de medio, la elección del electrodo de trabajo obedece a las necesidades del proceso de síntesis. De esta forma, como electrodo de trabajo se puede elegir un material que reaccione fácilmente con el electrolito; si este fuera el caso, la capa de corrosión pudiera ser tal que no permita el flujo de corriente, inhibiendo el proceso electroquímico, o bien, que sea tal que impida la adherencia del polímero sintetizado.

Para los casos en que la corrosión pudiera inhibir la formación de la película de polímero sobre el electrodo de trabajo, el sustrato se protege con un tratamiento llamado pasivación. La pasivación es un proceso mediante el cual se sacrifica una capa del metal de interés para llevar a cabo una corrosión controlada; el producto de esta corrosión será una delgada película de material relativamente inerte con respecto al medio, mejor conocido como capa de pasivación. Las propiedades de la capa de

pasivación deben permitir la adherencia del polímero y la conducción de una corriente eléctrica suficiente para que ocurra el proceso de electrosíntesis.

Una forma ampliamente utilizada de predecir la manera en que un sustrato metálico reaccionará en un medio, es a través de los diagramas de Pourbaix. Dichos diagramas, también conocidos como diagramas potencial-pH, describen los equilibrios químicos de un material metálico frente a las variaciones de potencial eléctrico y de potencial de hidrógeno (pH) en el medio acuoso que los contiene. De esta forma, es posible identificar, en medios con condiciones termodinámicas estándar (normalmente agua a 25 °C), las condiciones que resultan en los diferentes estados estables del metal, sus diferentes productos de corrosión específicos, así como sus iones asociados.

En la Figura 2.6 se muestra el diagrama de Pourbaix simplificado del aluminio. En el diagrama se identifican 4 estados estables: aluminio puro (Al), hidróxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y dos tipos de iones de aluminio ( $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{AlO}_2^-$ ). Cada una de estas regiones está delimitada por líneas que representan los valores límites de potencial y pH en que dicho estado estable es posible. Por su parte, las líneas continuas indican un equilibrio entre una especie sólida y otra especie, ya sea sólida o soluble, mientras que las líneas discontinuas indican un equilibrio entre dos especies solubles [24].

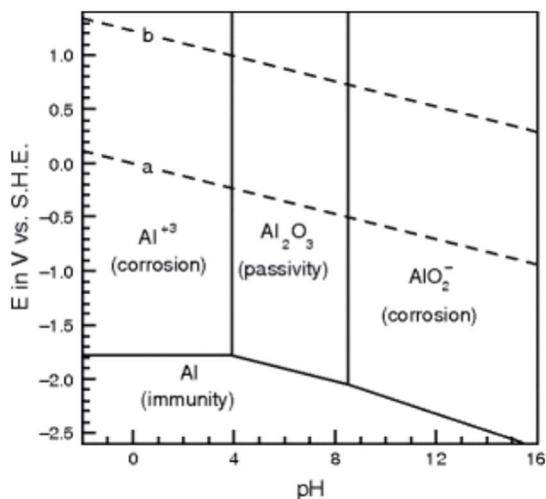


Figura 2.6. Diagrama de Pourbaix para Aluminio [67].



### 2.2.13 Técnicas electroquímicas

Para llevar a cabo el proceso de electrosíntesis, es necesario aplicar corrientes y voltajes a la celda electroquímica. Este proceso se puede llevar a cabo por diferentes técnicas, entre las que destacan la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. La voltamperometría cíclica o voltamperometría de barrido triangular consiste en inducir un potencial eléctrico en el electrodo de trabajo, que es donde ocurrirá el proceso de síntesis. Este potencial cambiará de forma lineal con respecto al tiempo, desde un potencial tal que no ocurran reacciones en el electrodo, incrementándose hasta un potencial tal que ocurra una gran cantidad de reacciones de oxidación o reducción. Una vez alcanzado el voltaje máximo, la dirección del barrido se invierte para cuantificar las reacciones que se formaron en el barrido inicial [68]. Este proceso se repite tantas veces sea necesario para lograr la síntesis de una película con las características requeridas. Las relaciones de corriente y potencial de la celda electroquímica a lo largo de la síntesis se registran en una gráfica, esta gráfica se conoce como voltamperograma. El comportamiento de dicha relación estará dictado por las reacciones de oxidación y reducción que ocurran a lo largo del proceso de síntesis.

En la Figura 2.7 se muestra un ejemplo del gráfico que describe las variaciones de potencial en la celda electroquímica con respecto al tiempo, así como un voltamperograma típico de esta técnica. Para interpretar un voltamperograma, es necesario observar los picos anódico y catódico; la diferencia de potencial entre ellos, sus corrientes máximas y su área bajo la curva, son esenciales para comprender la cinética y la reversibilidad de la reacción. Con el análisis anterior, será posible cuantificar las sustancias electroactivas que ocurrieron en el electrodo de trabajo en función del potencial aplicado.

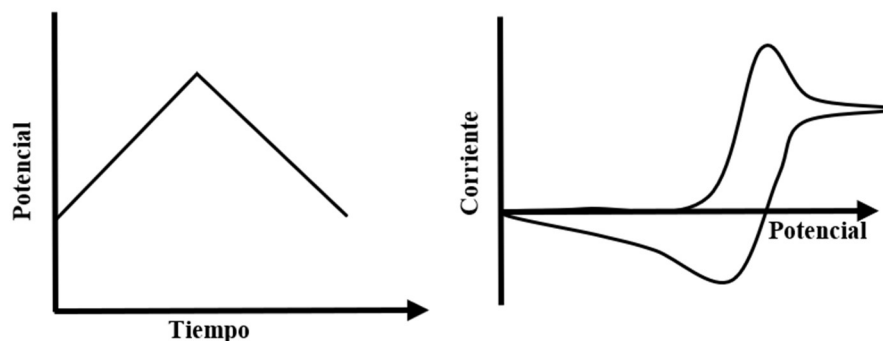


Figura 2.7. Potencial aplicado con la técnica de Voltamperometría Cíclica y su correspondiente Voltamperograma.

Como se desprende del párrafo anterior, para llevar a cabo el proceso de síntesis por la técnica de voltamperometría cíclica, es necesario establecer una serie de condiciones. La primera de estas condiciones es la ventana de potencial, que serán los potenciales inicial y final que se aplicarán a la celda electroquímica. Por su parte, el número de ciclos será el número de veces que el proceso de incremento y decremento de potencial se repite a lo largo de la síntesis, mientras que la velocidad de barrido será la rapidez con la que el potencial cambiará a lo largo del proceso. Estas condiciones determinarán las características que tendrá la película sintetizada; por ejemplo, un proceso de síntesis con un mayor número de ciclos producirá una película con un mayor espesor que aquella sintetizada con un menor número de ciclos.

Por su parte, la técnica de cronoamperometría consiste en aplicar un potencial fijo al electrodo de trabajo por un tiempo suficiente para sintetizar en éste una película de polímero. Dicho potencial inducirá un campo eléctrico en la celda electroquímica, provocando una corriente que arrastrará las moléculas de monómero suspendidas en el electrolito hacia el electrodo de trabajo para formar la película de polímero. Entre mayor sea el tiempo de síntesis, mayor será el grosor de la película, mientras que su homogeneidad dependerá de la velocidad de la síntesis. Al igual que en el caso de voltamperometría cíclica, el proceso de síntesis puede deducirse de la relación entre la corriente y el potencial en la celda. Ya que el potencial de la celda es fijo, dicha relación se analiza a través de los cambios de corriente con respecto al tiempo. Esta relación se registra en una gráfica que se conoce como cronoamperograma.

La Figura 2.8 muestra un ejemplo de la forma en que el potencial es aplicado al electrodo de trabajo a lo largo de la síntesis por cronoamperometría, así como el cronoamperograma que registra los cambios de corriente medida desde el electrodo de referencia. Para interpretar un cronoamperograma, primero es necesario observar que la corriente sea constante a lo largo del estado estacionario, lo que indicaría una reacción controlada. Si ocurrieran cambios en la corriente durante el estado estacionario, sería indicativo de alteraciones en la cinética de la reacción o en la difusión de reactivos hacia el electrodo. Una vez concluido el estado estacionario, deberá ocurrir un incremento repentino en la corriente indicando que el proceso de síntesis alcanzó su punto máximo. Conforme la película se forma, el proceso de síntesis se ralentizará, provocando un decremento gradual de corriente en el cronoamperograma. El punto en el que la corriente alcanza un valor igual a cero es el punto que indica que el proceso de síntesis ha llegado a su fin, ya sea por agotamiento del monómero como por cualquier cambio en la celda que impida el proceso de síntesis [69].

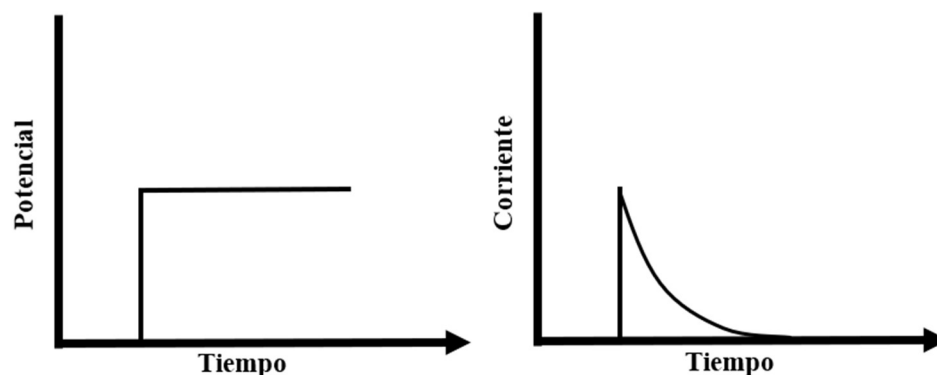


Figura 2.8. Potencial aplicado con la técnica de Cronoamperometría y su correspondiente Cronoamperograma.

Las condiciones que se deben establecer para llevar a cabo una síntesis por cronoamperometría son: el potencial de la celda y el tiempo de síntesis. A diferencia de la técnica anterior, en donde el grosor de la película sintetizada depende del número de ciclos de voltamperometría, en la técnica de cronoamperometría las características de la película dependerán de la relación entre el tiempo y el potencial que es aplicado a la celda electroquímica.

#### 2.2.14 Técnicas de caracterización

Una vez finalizado el proceso de síntesis, es necesario conocer las características de la película depositada. Para conocer la morfología, espesor, características eléctricas u ópticas del polímero sintetizado, existen diferentes pruebas. A continuación, se realizará una breve descripción de algunos de los métodos de prueba más utilizados.

##### Relaciones corriente - potencial

Una forma sencilla de monitorear el proceso de síntesis en una celda electroquímica es a través de sus relaciones de corriente y potencial. Tomando en cuenta que el electrolito es una solución acuosa rica en iones, éste puede ser considerado como un conductor eléctrico; los iones del electrolito serán los encargados de transportar cargas de un electrodo a otro dentro de la celda electroquímica. Como en todo material capaz de conducir corriente eléctrica, la relación de corriente y potencial en la celda electroquímica obedece a la ley de Ohm, que establece que la corriente ( $I$ ) es directamente proporcional al voltaje ( $V$ ) e inversamente proporcional a la resistencia ( $R$ ), es decir,  $I = V/R$ . Tomando en cuenta que la resistencia eléctrica entre los electrodos de la celda estará determinada por el volumen y composición de solución [70], tendremos que dicha resistencia cambiará conforme los

monómeros disueltos en el electrolito sean transportados al electrodo de trabajo para formar la película polimérica. La resistencia de la celda, y por ende el proceso de síntesis, puede ser determinado midiendo la corriente que circula entre los electrodos de trabajo y de referencia, así como el potencial entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo [71].

### Microscopía óptica

La caracterización por microscopía óptica es una técnica no destructiva utilizada para obtener imágenes y analizar muestras a nivel microscópico utilizando la interacción de la luz con el material analizado. El microscopio óptico utiliza una fuente de luz, generalmente luz visible, que se enfoca en la muestra a través de una serie de lentes. La luz se refleja, se refracta o se absorbe por las estructuras de la muestra, y luego se recoge y se amplía para formar una imagen en el ocular o en un detector de una cámara. Los datos recabados por este medio se analizan por medio de la observación de las características y detalles visualizados de la muestra, tales como: forma, tamaño, textura, distribución de estructuras, etc. Dependiendo de la técnica y equipo utilizado, se pueden obtener: imágenes en 2D o 3D, contraste de fase, contraste de interferencia, fluorescencia, entre otros.

### Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz infrarroja sobre la muestra. Como las moléculas que conforman la muestra tienen la particularidad de rotar o de vibrar a frecuencias propias de su especie, reflejarán o absorberán parte de la luz incidente. A partir de la luz que es reflejada o absorbida, se podrá deducir la composición de la muestra, identificando los grupos y especies de sus moléculas. Es importante contemplar que esta técnica sólo proporciona información superficial, por lo que no permitirá conocer las propiedades de todo el volumen de la muestra. Además, si la superficie de la muestra es rugosa, podría ocurrir que parte del haz de luz sea reflejado a algún punto alejado del detector, induciendo falsos eventos de absorción. En la Figura 2.9 se observa un espectro de radiación infrarroja transmitida en función de número de onda. En este espectro FTIR, las bandas de reflexión o absorción son representadas por un conjunto de picos en la gráfica; cada pico correspondiente a un grupo funcional. La intensidad y ubicación (posición en el eje horizontal) de los picos en el espectro proporcionan información sobre la frecuencia de vibración de los enlaces químicos en la muestra. Dicha información puede ser comparada con la existente en bases de datos para identificar la composición y estructura de la muestra.

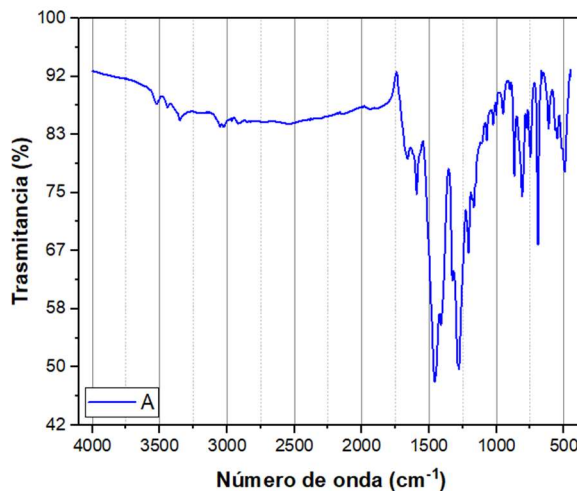


Figura 2.9. Ejemplo del espectro obtenido por la técnica de FTIR.

### Permeabilidad

Para determinar cómo los líquidos interactúan con una superficie sólida, es posible medir el ángulo de contacto del líquido con dicha superficie. Para llevar a cabo esta prueba, se aplica una gota de líquido sobre la superficie a analizar. Mediante técnicas de microscopía, se obtiene una imagen lateral de la gota que permita medir el ángulo formado en el punto de contacto entre el líquido y la superficie. Si el líquido tiende a mojar y extenderse sobre la superficie sólida, el ángulo de contacto será menor a 90 grados, indicando una superficie hidrofílica. Si el líquido tiende a formar gotas y no se adhiere a la superficie, el ángulo de contacto será mayor a 90 grados, lo que corresponde a una superficie hidrófoba. En la Figura 2.10 se muestra una imagen de ejemplo en el que se mide el ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie hidrofílica.

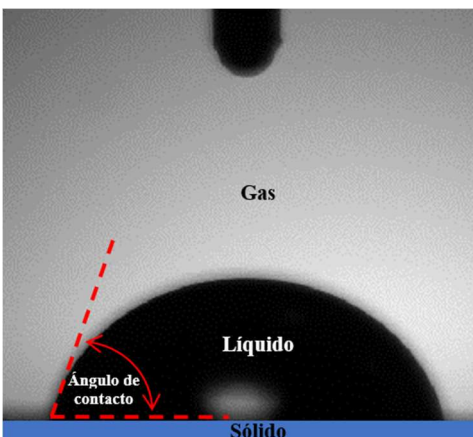


Figura 2.10. Ángulo de contacto de gota de agua.

### Electroquímica carga y descarga

Esta prueba permite caracterizar aspectos relacionados con la vida útil de una película de polímero frente a procesos electroquímicos. Si una película de polímero es sometida a flujos de corriente eléctrica, podría ocurrir un proceso electroquímico que separe las cadenas poliméricas hasta desintegrarla. Para evaluar la resistencia del polímero a este proceso, una muestra de la película es sometida a procesos repetitivos de carga y descarga dentro de una ventana de potencial conocida, todo lo anterior utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Durante este proceso, se registra en un voltamperograma el potencial eléctrico y la corriente, para de ello deducir parámetros como la capacidad de carga y descarga, la eficiencia, la estabilidad y otros indicadores de rendimiento.

Como su nombre lo indica, cada ciclo consta de dos etapas: la carga y la descarga. Durante la etapa de carga, la corriente aumenta a medida que el potencial se incrementa debido a la oxidación de una especie en la muestra, representada por el pico anódico. En la etapa de descarga, la corriente aumenta a medida que el potencial disminuye debido a la reducción del producto oxidado, representada por el pico catódico. La forma y posición de estos picos refleja la calidad y la estabilidad de la película de polímero. Un voltamperograma como el mostrado en la Figura 2.11 muestra picos nítidos y bien definidos, indicando una película de alta calidad producto de una reacción electroquímica eficiente que mantendrá su integridad después de un gran número de ciclos de carga - descarga. Al contrario, si el voltamperograma mostrara picos amplios o desplazados, sería indicio de una película de baja calidad propensa a la degradación con el uso normal.

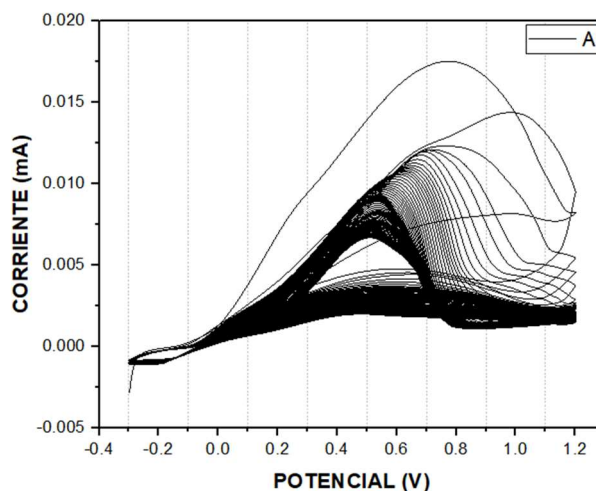


Figura 2.11. Caracterización de 100 ciclos de carga y descarga electroquímica.

---

## 3 Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental propuesta para el cumplimiento de los objetivos de esta tesis. La recolección y análisis de datos derivados de dicha estrategia experimental proporcionarán un marco sólido y riguroso que dé solución al problema planteado. Como punto de partida, se eligen los materiales que serán utilizados en este trabajo de investigación tomando en cuenta las propuestas y análisis realizados en trabajos similares reportados en la literatura. Posteriormente, se presenta una descripción detallada de una metodología para la síntesis de películas de polímeros, discutiendo sus ventajas y limitaciones asociadas. Una vez determinada la metodología de síntesis, se explorarán los diferentes métodos y técnicas utilizados para la recopilación de datos primarios y secundarios, describiendo las estrategias empleadas, el diseño de los instrumentos de recolección de datos y los procedimientos utilizados. Por último, se determinarán las condiciones y parámetros óptimos para cada una de las pruebas, para después realizar pruebas de reproducción, las cuales son indispensables para validar los resultados.

### 3.1 Selección del polímero

Como se describió en el capítulo anterior, los polímeros son sustancias de estructura molecular repetitiva que exhiben una amplia gama de propiedades físicas y químicas. En aras de lograr un método de medición sencillo, accesible y amigable con el medio ambiente, el transductor propuesto debe ser capaz de funcionar mediante técnicas electroquímicas. Para ser compatible con dicha técnica, es necesario que la película polimérica sea capaz de conducir una corriente eléctrica, por lo que la conductividad eléctrica intrínseca se convierte en un parámetro determinante en la selección del polímero. De acuerdo con [77], de entre los polímeros conductores, la polianilina destaca al mostrar una conductividad más alta que polímeros como el polipirrol y el poliacetileno. La elección de la PANi como elemento electroactivo permitirá una transducción más eficiente de las interacciones químicas con los metales pesados.

Otra característica importante que debe ser evaluada es la afinidad y selectividad hacia el analito. En este aspecto, la polianilina posee una estructura química altamente conjugada, lo que se traduce en una fuerte afinidad por los iones de metales pesados. De esta forma, una película electroactiva sintetizada con anilina capturará una mayor cantidad de iones de arsénico, mientras que rechazará iones de otras especies metálicas. Así, será posible construir un transductor más sensible al mismo tiempo que se reduce el ruido causado por la interferencia de otros iones presentes en la muestra. Por su parte, polímeros como el polipirrol y el poliacetileno tienen una menor afinidad con los iones de arsénico, por lo que un transductor construido con estos materiales tendría una baja selectividad y sensibilidad [72].

Por último, el polímero seleccionado debe ser fácil de sintetizar, sin la necesidad de procesos complejos. En este aspecto, la PANi también resulta la mejor opción gracias a su versatilidad. Este polímero puede ser sintetizado utilizando una gran variedad de técnicas, tanto químicas como electroquímicas, razón por la que se ha convertido en una opción ampliamente utilizada en construcción de sensores de metales pesados [73] [74]. Otro material que ha mostrado ser versátil en su aplicación para la detección de metales pesados es el polipirrol. Este polímero también ha sido ampliamente estudiado, demostrando eficacia y confiabilidad para la construcción de sensores bajo una amplia gama de técnicas con un alto rendimiento y aplicabilidad [75], [76]. Al ser un polímero estable en un amplio rango de valores de pH, además de ser muy fácil de sintetizar sin la necesidad de aditivos ni solventes contaminantes, se propone el uso de la PANi para la construcción del transductor propuesto en este trabajo de tesis.

### **3.2 Selección del sustrato**

Para cumplir con el objetivo de este estudio, la síntesis de las películas poliméricas deberá realizarse sobre sustratos compatibles con procesos de fabricación de circuitos electrónicos. De esta forma, la película electroactiva podrá depositarse directamente en el circuito electrónico, eliminando la posibilidad de errores a través de las estructuras de interconexión. Un material muy popular en la construcción de circuitos impresos para dispositivos electrónicos es el cobre montado sobre un compuesto de fibra de vidrio y resina epóxica bajo la norma FR4 (Flame Retardant 4). El FR-4 es un material compuesto que no reacciona con ninguno de los materiales utilizados en los experimentos propuestos, por lo que se puede considerar como inerte para los efectos de este trabajo de tesis. Por



su parte, el cobre tiene características eléctricas, mecánicas y térmicas que facilitarán su uso como electrodo de trabajo, permitiendo una distribución de corriente homogénea que resultará en una película de polímero igualmente homogénea. Las propiedades mecánicas y eléctricas de las placas de cobre/FR-4 ofrecen un buen soporte mecánico para el transductor, así como resistencia a la corrosión por los iones metálicos comunes en las fuentes de agua dulce.

### 3.3 Selección del electrolito

El electrolito desempeña un papel crucial en la síntesis de polímeros, siendo fundamental para la formación y el crecimiento de las cadenas poliméricas. Dependiendo de sus características, el electrolito afecta la velocidad de reacción, la morfología y las propiedades finales de la película de polímero sintetizada. Por ejemplo, el pH del electrolito podría degradar las cadenas de monómeros que tiene en suspensión; esta situación resultará en que la película sintetizada se resulte contaminada con cadenas alteradas que mostrarán propiedades distintas a las esperadas. Además, en el proceso de síntesis electroquímica, el electrolito hace la función de medio para el transporte de iones y de carga que den lugar a la reacción química. Este fenómeno es esencial para que las moléculas monoméricas se polimericen de manera eficiente, formando estructuras de polímero sólidas y coherentes; si la conductividad del electrolito cambia de manera abrupta, también lo hará la dinámica de la reacción, dando lugar a irregularidades en la morfología de la película sintetizada.

Un electrolito ampliamente utilizado en la literatura para la síntesis de PANi, es la solución de oxalato de sodio en agua desionizada con una concentración de 0.2 molar [77]. Con un pH de 8.0, el oxalato de sodio es altamente compatible con la PANi, manteniendo inalteradas las propiedades del monómero. Además, el oxalato de sodio y la anilina en agua desionizada forman una solución homogénea que facilita la movilidad del monómero dentro de la celda electroquímica. Por su parte, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix, el pH ligeramente alcalino del electrolito también conservará las propiedades del sustrato de cobre. Evitando procesos de corrosión en el sustrato, se mejorará la adherencia del polímero y, por consecuencia, las propiedades mecánicas de la película electroactiva. Una película mecánicamente estable, permitirá que la película sensitiva pueda ser reutilizada para múltiples mediciones, resultando en un transductor reutilizable que no genere desechos ni introduzca errores por el mal manejo de tiras reactivas desechables. Para evaluar el efecto del potencial de hidrógeno del electrolito en la síntesis del polímero, se agregarán aditivos para cambiar su pH, y se analizarán las características eléctricas y morfológicas de las películas resultantes.

### 3.4 Procesamiento de materiales y reactivos

Con el objetivo de reducir la posibilidad de interferencia debido a variaciones en los materiales, los procesos de síntesis en este trabajo de tesis se llevarán a cabo utilizando reactivos de grado analítico. Para lograr una concentración del electrolito de 0.2 M, se calcula la cantidad necesaria de sustancia (moles) usando la fórmula de la concentración:  $C = (\text{moles de soluto}) / (\text{volumen de solución en litros})$ . Dado que se utilizará un matraz de 250 ml,  $0.2 \text{ M} \times 0.25 \text{ L} = 0.05 \text{ moles}$ . Si utiliza oxalato de sodio con un peso molecular de 134 g/mol y una pureza del 99.5% ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Fagalab), la masa de oxalato de sodio requerida será:  $\text{Masa (g)} = 0.2 \text{ mol} \times 134 \text{ g/mol} = 6.7 \text{ g}$ . Dicha cantidad de oxalato de sodio se agregarán al matraz, junto con agua destilada hasta alcanzar el volumen de 250 ml. El matraz con la sal del electrolito se agitará utilizando un limpiador ultrasónico para asegurar una solución homogénea. Una vez establecidos los reactivos que se utilizarán, y su preparación, es necesario definir los equipos y herramientas necesarios. Como se mencionó anteriormente, las películas de PANi se sintetizarán por medio de procesos redox en una celda electroquímica; esto implica que la anilina será oxidada y reducida en varias ocasiones. Una alternativa muy popular para llevar a cabo procesos redox, es la voltamperometría cíclica utilizando equipos llamados potenciostatos. En el Laboratorio de Síntesis II de este Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, se cuenta con un equipo BASi Epsilon-EC como el que se muestra en la Figura 3.1 a). Por su disponibilidad, este es el equipo seleccionado para realizar las pruebas y experimentos de este trabajo de tesis. Este potenciostato proveerá las corrientes y monitoreará el potencial en la celda electroquímica durante el proceso de síntesis.

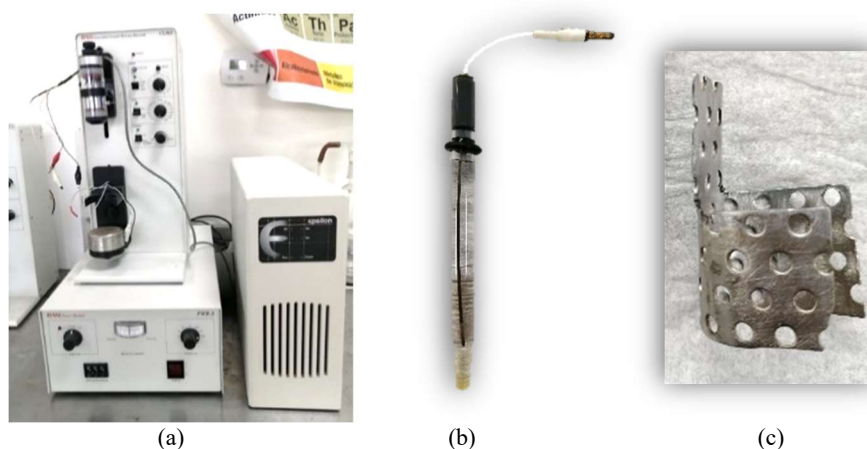
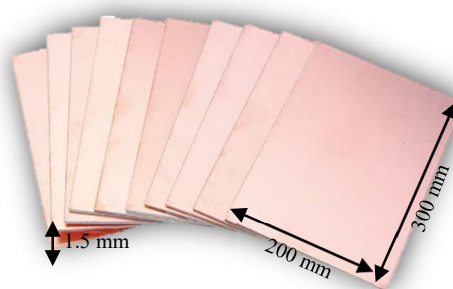


Figura 3.1. a) Potenciostato, b) Electrodo de referencia, c) Electrodo auxiliar.

Por su parte, los tres electrodos de la celda electroquímica deberán ser seleccionados de acuerdo con su funcionalidad. El electrodo de trabajo será el sustrato sobre el cual se sintetizará la película de polímero; el electrodo de referencia será el encargado de monitorear el potencial dentro de la celda a lo largo de la prueba; por último, el electrodo auxiliar será la conexión por la cual fluirá la corriente que transportará los monómeros disueltos en el electrolito hacia el electrodo de trabajo. Como se dijo anteriormente, el electrodo de trabajo será el sustrato de cobre/FR4 sobre el cual se sintetizará la película de polímero. Por su estabilidad y baja toxicidad, en comparación con otros electrodos, se elige un electrodo de Ag/AgCl de la marca Sigma-Aldrich (modelo BASMF2056), como el que se muestra en la Figura 3.1 b), como electrodo de referencia. Por último, se deberá elegir un electrodo auxiliar con características que lo hagan resistente al desgaste y a la oxidación; un proceso de oxidación en este electrodo alteraría el flujo de corriente, y por consecuencia, el proceso de síntesis. Para evitar dichas interferencias, se propone el uso de una placa de acero inoxidable como la que se muestra en la Figura 3.1 c).



*Figura 3.2. Placa de FR-4 recubierta de cobre.*

Generalmente las placas de cobre/FR4 comerciales tienen grandes dimensiones que les permiten alojar circuitos electrónicos complejos. Las placas que se utilizarán en este trabajo de tesis tienen dimensiones de 200 x 300 milímetros, tal como muestra en la Figura 13. Para optimizar el uso de reactivos en las diferentes pruebas experimentales, las placas serán cortadas en secciones de 10 x 20 milímetros; estas dimensiones serán suficientes para obtener muestras representativas que sean manipulables en los diferentes procesos de caracterización. Después de ser cortadas, las placas serán lavadas con una solución de agua desionizada y desengrasante en una relación de 1:1, utilizando un limpiador ultrasónico de ondas sonoras de alta frecuencia. Para eliminar los residuos de desengrasante, las placas se enjuagarán con agua desionizada utilizando el mismo limpiador. El limpiador utilizado será el modelo 8891 de la marca Cole-Parmer mostrado en la Figura 3.3.

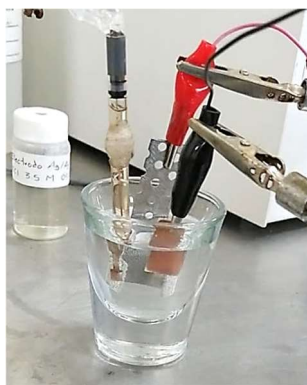


*Figura 3.3. Limpiador ultrasónico modelo 8891 de la marca Cole-Parmer.*

Para concluir el pretratamiento de las placas de cobre antes de su uso en una celda electroquímica, será necesario eliminar la humedad y evitar que se contaminen nuevamente. Para lo anterior, las placas se dejarán secar en ambiente aislado utilizando un capelo protector.

### 3.5 Síntesis de películas electroactivas

Para llevar a cabo la síntesis de las películas de prueba, se utilizará una celda electroquímica con los electrodos anteriormente descritos a temperatura ambiente y en contacto con el aire, tal como se muestra en la Figura 3.4. La celda contendrá un volumen de 20 mililitros, compuesto por 98.5% de electrolito y 1.5% de anilina con una pureza del 99%, ( $C_6H_5NH_2$  A.C.S., Fermont). Por su parte, los tres electrodos estarán conectados al potenciostato que inducirá los cambios de potencial acordes a la técnica de voltamperometría cíclica. La ventana de potencial utilizada deberá ser lo suficientemente amplia como para identificar adecuadamente el punto en el que comienza la formación del polímero, cuidando la integridad del sustrato.



*Figura 3.4. Celda electroquímica con los tres electrodos conectados al potenciostato.*

### 3.5.1 Diseño de experimento

Previo al diseño de los experimentos, es necesario establecer una línea base identificando e interpretando las señales propias de los electrodos de la celda electroquímica en contacto con el electrolito. Para lo anterior, es necesario realizar una primera prueba llamada “prueba en blanco”. Esta prueba se realiza en ausencia del monómero, con la única intención de identificar, interpretar y atribuir las señales correspondientes a las interacciones de los electrodos con el electrolito. Como condiciones iniciales para la prueba en blanco, se proponen los parámetros mostrados en la Tabla 3.1.

*Tabla 3.1. Parámetros para la caracterización de la señal de cobre.*

<b>Experimento</b>	<b>Potencial de reducción (mV contra Ag/AgCl)</b>	<b>Potencial de oxidación (mV contra Ag/AgCl)</b>	<b>No. de ciclos</b>	<b>Velocidad de barrido</b>
Blanco	-200	1200	10	50 mV/s

Posterior a esta prueba, se realizará una síntesis del polímero y se compararán las señales obtenidas con los de la prueba en blanco. Los resultados de esta comparación permitirán realizar los ajustes necesarios para encontrar las ventanas de potencial adecuadas para realizar el proceso de síntesis por voltamperometría. En este proceso, se deberán considerar las propiedades de los componentes de la celda electroquímica para evitar, por ejemplo, competencias entre los procesos de oxidación del cobre del sustrato y la oxidación del monómero [65]. Si el electrodo de trabajo se oxida, se modificará su conductividad, resultando en variaciones de corriente y potencial que afectarán la dinámica de depósito de la película polimérica. Estos cambios resultarán en variaciones en la morfología de la película, pero también pueden resultar en la degradación del monómero.

Para encontrar las condiciones eléctricas óptimas para la síntesis de la PANi, se experimentará con diferentes ventanas de potencial. De los resultados obtenidos, se observará con qué condiciones se logró una mejor adherencia de la anilina. Esta condición se alcanzará sólo cuando la anilina se adhiera al sustrato desde el primer ciclo, pasivando la placa y actuando como una barrera que evite la oxidación del sustrato. Al inhibir la oxidación, la película de pasivación ayudará a lograr una síntesis homogénea eliminando procesos de degradación del monómero o del sustrato. Para determinar la ventana de potencial óptima, se realizarán 4 corridas de prueba con diferentes ventanas de potencial seleccionadas de acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el cobre. Los parámetros eléctricos para esta serie experimental se detallan en la Tabla 3.2. En todos los casos, la ventana de potencial iniciará en 300 mV (potencial de reducción), mientras que para cada experimento se utilizará un potencial

máximo (potencial de oxidación) de 900 mV, 1000mV, 1100 mV y 1200 mV respectivamente. Para todas las pruebas se llevarán a cabo 20 ciclos de síntesis con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

*Tabla 3.2. Parámetros utilizados para electrosíntesis de PANi.*

<b>Experimento</b>	<b>Potencial de reducción (mV contra Ag/AgCl)</b>	<b>Potencial de oxidación (mV contra Ag/AgCl)</b>	<b>No. De ciclos</b>	<b>Velocidad de barrido</b>
VC-A	300 mV	900 mV	20	20m V/s
VC-B	300 mV	1000 mV	20	20m V/s
VC-C	300 mV	1100 mV	20	20m V/s
VC-D	300 mV	1200 mV	20	20m V/s

### 3.6 Caracterización de los materiales

Para conocer las propiedades de las películas sintetizadas en cada una de las pruebas anteriores, se realizará una serie de caracterizaciones mediante técnicas electroquímicas, químicas y morfológicas. De la misma manera, el desempeño de la película como recubrimiento será conocido mediante pruebas que confirmen la presencia del polímero y sus grupos funcionales. Otros aspectos importantes por evaluar son el acomodo del polímero y la fobicidad al agua. La Tabla 3.3 muestra la información de las diferentes pruebas que serán realizadas para caracterizar las películas sintetizadas, indicando los equipos que serán utilizados.

*Tabla 3.3. Pruebas para la caracterización de las películas de PANi en sustrato de cobre.*

<b>Caracterización</b>	<b>Técnica</b>	<b>Equipo</b>	<b>Institución</b>
Electroquímica	Carga y descarga	AUTOLAB	ITCM
Química	FTIR	FTIR-ATR, Perkin Elmer, Spectrum one	ITCM
Morfológica	Microscopia óptica	Microscopio O.	ITCM
Permeabilidad	Área de contacto	Tensiómetro	ITCM

### 3.7 Curva de calibración de $As^{+3}$

Una vez sintetizada la película sensitiva, es necesario conocer la relación de transducción de los fenómenos detectados. La curva de calibración es una gráfica que muestra las relaciones entre la cantidad de iones atrapados por la película polimérica y las correspondientes variaciones en sus

propiedades eléctricas. Estas relaciones permitirán evaluar la linealidad del transductor; un transductor deberá mostrar cambio en la señal de salida sea proporcional al cambio que lo provoca.

Para obtener la curva de calibración para el  $As^{+3}$ , las películas sintetizadas se someterán a procesos de captura de iones utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en la misma celda electroquímica de 3 electrodos. Para este proceso, el electrodo de trabajo será la placa de cobre cubierta PANi y el electrolito será la solución de oxalato de sodio al que se agregará una concentración patrón de  $As^{+3}$  en lugar de la anilina. La concentración de  $As^{+3}$  en la solución patrón se incrementará en pasos de 10 ppm desde 0 ppm hasta 50 ppm. Los resultados obtenidos serán analizados e interpretados para determinar las características del transductor como son la linealidad, sensibilidad, rango, entre otros. Si bien el transductor propuesto debe medir trazas de  $As^{+3}$ , no se cuenta con equipo de laboratorio que permita producir soluciones patrón con una menor concentración.

---

## 4 Análisis y Resultados

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados más relevantes obtenidos a lo largo de la etapa experimental de este trabajo de tesis. Los experimentos realizados se llevaron a cabo siguiendo la metodología propuesta, sin embargo, en algunos casos particulares, dicha metodología sufrió cambios: derivado del análisis de los resultados, se encontraron nuevas condiciones que, al ser tomadas en cuenta, resultaron en cambios en el desarrollo experimental. También, se realizan comparaciones y se establecen relaciones entre los resultados y los objetivos de la investigación. Dicha información proporcionará una visión clara y precisa que permita obtener conclusiones significativas, permitiendo una mejor comprensión de los resultados estableciendo su relevancia en el contexto actual. A través de un enfoque riguroso y una interpretación cuidadosa de los datos, se espera contribuir al conocimiento en el campo proporcionando una base sólida para futuras investigaciones y desarrollos.

### 4.1 Síntesis por Voltamperometría Cíclica

La primera prueba realizada con el sustrato de cobre/FR4 fue una prueba en blanco. En la Figura 4.1 se muestra la gráfica que describe las relaciones de corriente-potencial del electrodo de trabajo en una solución libre de monómeros. De esta relación, es posible observar un gran cambio en la conductividad cuando el potencial alcanza 0.1 V. Una vez alcanzado este valor, se observa una región lineal hasta alcanzar un potencial de 1.2 V, con corrientes que van desde los 5 mA a los 7 mA. Este comportamiento es indicativo de que el sustrato dejó de reaccionar con el electrolito, lo que probablemente ocurre debido a una sobreoxidación de la superficie de cobre. Es importante notar que el comportamiento en la gráfica cambia después de 5 ciclos, lo que sugiere que el sustrato no mantiene su integridad después de este punto. Del análisis anterior se infiere que el sustrato seleccionado es altamente susceptible a la oxidación, por lo que será necesario implementar técnicas que permitan mantener su integridad a lo largo de todo el proceso de síntesis.



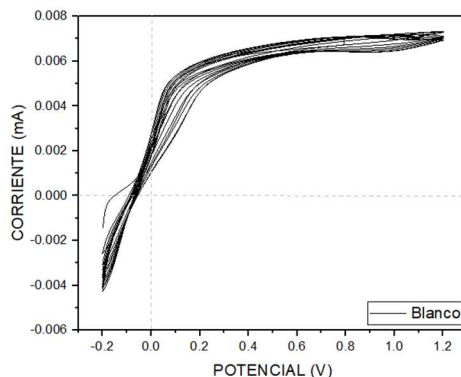


Figura 4.1. Prueba en blanco de oxalato de sodio y sustrato de cobre.

Una vez establecida la línea base para el desarrollo experimental, se procede a realizar las corridas de síntesis descritas en la Tabla 3.2. La Figura 4.2 muestra los voltamperogramas correspondientes al décimo ciclo para todos los casos. En las cuatro señales, se observa una región anódica inicial que indica un proceso de oxidación de anilina y la formación de radicales catiónicos. Estos radicales son precursores esenciales para la polimerización y formación de la película PANi. A medida que el potencial aumenta, también la corriente aumenta, indicando la formación de una mayor cantidad de especies electroactivas en la solución. Cuando el potencial se acerca a sus niveles más altos, se observa un cambio en la dirección de la corriente que indica el comienzo de la región catódica. En esta región, los radicales catiónicos previamente generados se reducen, construyendo la estructura polimérica sobre el sustrato de cobre.

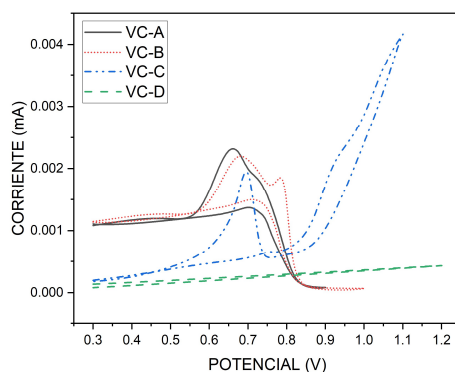


Figura 4.2. Voltamperograma del décimo ciclo de las 4 pruebas experimentales.

Del voltamperograma correspondiente a VC-A, la inversión de corriente ocurre entre los 650 mV y los 900 mV, estableciendo la región catódica. Esta ventana de potencial resulta demasiado estrecha,

con lo que el proceso redox ocurre antes del potencial de oxidación de otras especies PANi. Debido a esto, la PANi solo puede sintetizarse como leucoemeraldina. La misma situación ocurre en el caso de VC-B; en este caso la región catódica tiene lugar entre 675 mV y 1000 mV. Este potencial de oxidación debería ser suficiente para oxidar la PANi en forma de pernigranilina, sin embargo, el tiempo que la celda permanece en ese potencial no es suficiente para que pernigranilina se fije en el sustrato. Como resultado, aunque la pernigranilina comience a sintetizarse, su tasa de crecimiento será mínima en comparación con leucoemeraldina.

Para el caso de VC-C, las señales muestran una región anódica inicial relacionada con la oxidación del monómero. Cuando el potencial aumenta por encima de 1000 mV, la señal revela una formación significativa de especies oxidativas de anilina, como la emeraldina y la pernigranilina. Estas condiciones de potencial persisten el tiempo suficiente para permitir la síntesis de estas especies electroactivas en el sustrato.

Por último, en VC-D no se encontraron señales características para PANi. El rendimiento de la celda con esta ventana de potencial hace que la anilina se sintetice por completo mucho antes del décimo ciclo. Para validar esta suposición, en la Figura 4.3 se muestra el voltamperograma para los 20 ciclos completos de VC-D, donde se puede observar que el proceso de síntesis ocurre solo en los primeros 5 ciclos de la prueba. De acuerdo con el comportamiento del primer ciclo, existe un pico catódico alrededor de los 725 mV, lo que corresponde a la oxidación de la anilina. Después de este pico, una disminución en la corriente indica una reducción de los radicales previamente generados. A 0,8 V, la corriente vuelve a aumentar hasta que el potencial alcanza los 1200 mV, lo que indica la continuación de eventos oxidativos que resultan en la formación de especies electroactivas.

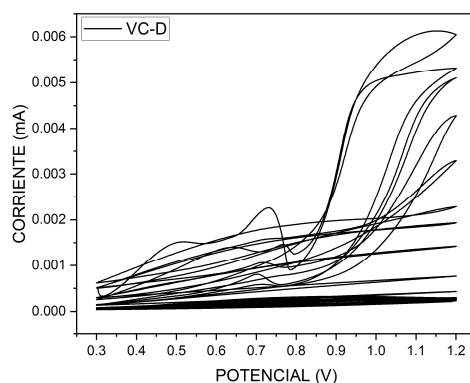


Figura 4.3. Voltamperograma de la electrosíntesis VC-D.









### 4.1.1 Análisis superficial: caso voltamperometría cíclica

Para comparar las características de las películas de polímero obtenidas en las 4 pruebas experimentales, los recubrimientos fueron inspeccionados visualmente: a simple vista y bajo un microscopio óptico a 4X. La Tabla 4.1 muestra los resultados para los cuatro casos sintetizados por voltamperometría cíclica. Para el caso de VC-A, se pueden observar grandes porciones del sustrato sin recubrir. Esta falta de cobertura se debe a que el potencial redox no es suficiente para oxidar el monómero en una película homogénea que cubra todo el sustrato. Cuando el potencial de oxidación aumenta a 1000 mV, como es el caso VC-B, la cobertura mejora, pero no lo suficiente para sintetizar una película homogénea; incluso cuando todo el sustrato está cubierto, la película es lo suficientemente delgada como para exponer el sustrato a través del recubrimiento sintetizado. Según las imágenes de microscopía, las películas sintetizadas con los parámetros VC-A y VC-B, se sintetizan en la forma de leucoemeraldina.

Cuando el potencial de oxidación aumenta a 1100 mV, como es el caso VC-C, mejora la cobertura del sustrato. Sin embargo, se aprecia que la película de PANi se sintetiza en sus tres estados de oxidación. A partir de las imágenes de microscopía, se pueden identificar: porciones blancas correspondientes a leucoemeraldina; pocas porciones verdes correspondientes a emeraldina y grandes áreas negras correspondientes a pernigranilina. Esta falta de homogeneidad conlleva a variaciones en las características de la película; cada estado de oxidación tiene características morfológicas, estructurales, eléctricas y ópticas distintas, por lo que la película resultante tendrá características indeterminadas. Por ejemplo, a simple vista se puede observar que algunas porciones reflejan mejor la luz que otras, de la misma manera que las propiedades ópticas, las propiedades eléctricas y mecánicas de la película serán diferentes en cada región.

La homogeneidad y cobertura de la película parecen mejorar cuando el potencial de oxidación aumenta hasta los 1200 mV. A simple vista, la cobertura de la película sintetizada bajo las condiciones de VC-D parece ser suficiente para cubrir todo el sustrato. Además, la película parece homogénea, identificándose el color negro de pernigranilina. Sin embargo, cuando se inspecciona detenidamente bajo el microscopio, nuevamente se identificaron los tres estados de oxidación de la PANi. En este caso, como las diferentes especies de la PANi se sintetizaron en porciones con áreas mucho más reducidas, no pudieron ser identificadas a simple vista.

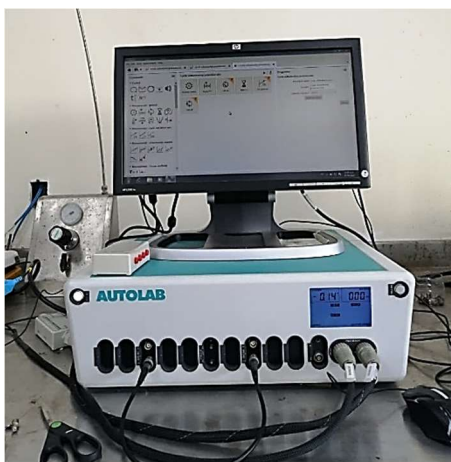
Tabla 4.1. Análisis de película PANi sintetizada con técnica de VC.

Experimento	Inspección visual	Microscopía óptica (4X)
VC-A		
VC-B		
VC-C		
VC-D		

El análisis de los voltamperogramas, así como en análisis óptico de las películas sintetizadas, indican la presencia de factores que resultan en la síntesis de la PANi en especies distintas. Los cambios de potencial inherentes a la técnica de voltamperometría cíclica podrían estar dando lugar a la formación de productos secundarios, o bien, a procesos de reversibilidad de las reacciones electroquímicas. Para evitar dichos procesos, una alternativa es cambiar la temperatura de síntesis o el pH del electrolito en la búsqueda de las condiciones ideales para la formación de una capa homogénea de PANi. Cualquiera de estas soluciones implica un aumento en los costos de síntesis y la utilización de procesos o sustancias poco amigables con el medio ambiente. En su lugar, se propone realizar el proceso manteniendo un potencial fijo en la celda electroquímica que permita la síntesis de una película homogénea de PANi. Una técnica que opera con un potencial fijo en la celda electroquímica es la de cronoamperometría.

### 4.2 Síntesis por Cronoamperometría

Con la intención de mantener un potencial fijo en la celda electroquímica, que asegure la síntesis de una sola especie de PANi, se evaluará la técnica de cronoamperometría. El equipo utilizado para implementar esta técnica será el Autolab modelo 302 que se muestra en la Figura 4.4. En cuanto a los materiales y reactivos, se utilizaron los descritos para la síntesis por voltamperometría cíclica. Al tratarse de una técnica electroquímica diferente, será necesario volver a calcular el potencial óptimo para la síntesis. Como punto de partida se toma el diagrama Pourbaix para el cobre y se replantea el diseño experimental para sintetizar una serie de muestras que serán analizadas de manera visual mediante la técnica de microscopía óptica.



*Figura 4.4. Equipo para síntesis con técnica de cronoamperometría.*

### 4.2.1 Diseño de experimento

A diferencia de la técnica de voltamperometría cíclica, la técnica de cronoamperometría tiene la característica de mantener un potencial fijo por un periodo de tiempo determinado. De esta forma, se lleva a cabo un solo ciclo de síntesis, pero éste es sostenido por el tiempo necesario para sintetizar una película con el espesor deseado.



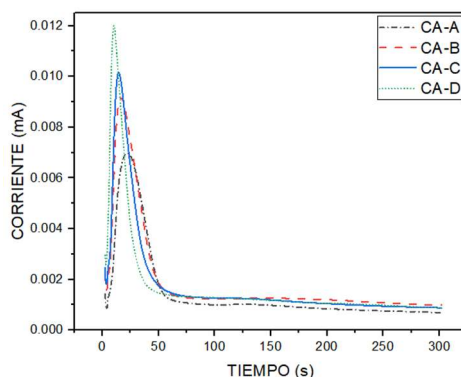
*Figura 4.5. Celda electroquímica para síntesis con técnica de Cronoamperometría.*

Las condiciones de síntesis serán las mismas que para el caso de voltamperometría cíclica: la celda electroquímica contendrá un volumen de 20 mililitros compuesto por 98.5% de la solución de oxalato de sodio a 0.2 M y 1.5% de anilina; los tres electrodos de la celda serán los descritos anteriormente; el proceso se llevará a cabo a temperatura ambiente y en contacto con el aire. Los potenciales utilizados en la síntesis por cronoamperometría serán 900 mV, 1000 mV, 1100 mV y 1200 mV respectivamente, dichos potenciales se aplicarán por un tiempo de 300 segundos, tal como se describe en la Tabla 4.2. Las relaciones potencial-corriente de la celda se registrarán en un cronoamperograma con un intervalo de muestra de 0.5 segundos. Para eliminar errores en el cronoamperograma debido a cambios en la distancia entre electrodos, o a cambios en el área de contacto de los electrodos con el electrolito, se utilizó una base con pinzas de sujeción como se muestra en la Figura 4.5. De esta forma, se aseguran las mismas condiciones de síntesis en todos los casos de prueba.

*Tabla 4.2. Parámetros para electrosíntesis de PANi con técnica de cronoamperometría.*

Experimento	Potencial fijo vs Ag/AgCl	Tiempo	Intervalo de muestra
CA-A	900 mV	300 s	0.5 s
CA-B	1000 mV	300 s	0.5 s
CA-C	1100 mV	300 s	0.5 s
CA-D	1200 mV	300 s	0.5 s

Para evaluar el desempeño de la técnica de cronoamperometría, se analizan los cronoamperogramas de la Figura 4.6, que corresponden a cada una de las síntesis de prueba. Estos cronoamperogramas describen de manera directa la dinámica de la reacción, identificando la velocidad de reacción y la manera en que ocurre la formación de polímeros a lo largo del proceso. De esta forma, será posible tener una imagen descriptiva de las características del polímero conforme se fue sintetizando.


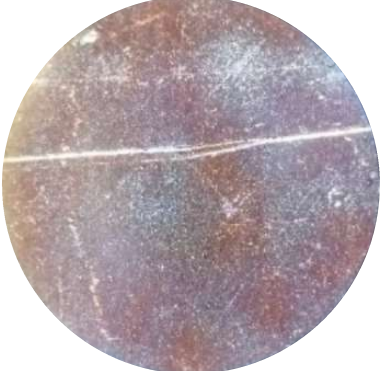

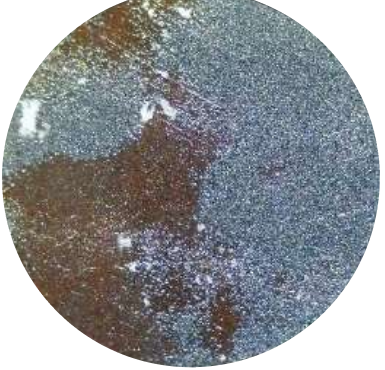



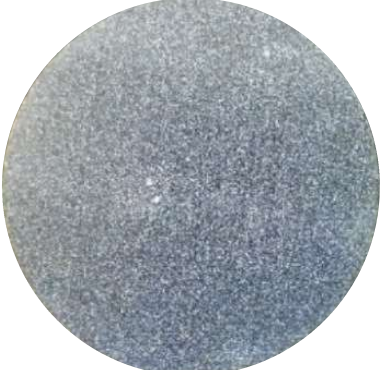


*Figura 4.6. Cronoamperograma obtenido de la síntesis de PANi a 4 potenciales distintos.*

En todos los casos se aprecia un aumento en la corriente que indica la existencia de un proceso de oxidación de anilina y, por ende, la formación de radicales catiónicos. Estos radicales serán los precursores esenciales para sintetizar una película de polímero sobre el sustrato. A medida que pasa el tiempo, se alcanza un punto de inflexión a partir del cual la corriente comienza a disminuir; esta disminución de corriente indica el agotamiento de radicales conforme se aglomeran sobre el sustrato, formando la película de polímero. Cuando no existen más radicales libres con que sintetizar la película polimérica, la corriente alcanza su punto mínimo. A partir de este punto, la corriente en la celda es función del potencial aplicado y de la resistividad del electrolito y de los electrodos, uno de ellos, el de trabajo, recubierto con la película sintetizada. Como el potencial es fijo y no existen más reacciones químicas en la celda, la corriente alcanza la región plana al final del cronoamperograma, indicando el final del proceso de síntesis.

De acuerdo con los resultados, el valor de corriente más alto se alcanza con un potencial de 1200 mV. Siendo que la corriente en la celda es directamente proporcional a la cantidad de radicales disponibles para la síntesis, podemos inferir que las condiciones óptimas de síntesis son las del caso de CA-D. Como se esperaba, la eficiencia y la velocidad de síntesis disminuyen a medida que el potencial disminuye.

Tabla 4.3. Comparación de películas sintetizadas a distintos potenciales.

Experimento	Inspección visual	Microscopía óptica (4X)
CA-A		
CA-B		
CA-C		
CA-D		



#### 4.2.2 Análisis superficial: caso cronoamperometría

Una vez sintetizadas, las películas de prueba se analizan a simple vista y bajo el microscopio óptico con un objetivo 4X. Los resultados correspondientes se muestran en la Tabla 4.3. Para el caso de la síntesis CA-A, la cobertura parece ser suficiente para cubrir todo el sustrato, pero la película resultante es tan delgada que el sustrato sigue siendo visible. Al igual que en el caso de CV-A, el potencial de oxidación no resulta suficiente para oxidar adecuadamente el monómero en una película suficientemente gruesa. A medida que el potencial de oxidación aumenta a 1000 mV, el grosor de la película aumenta. A simple vista, las condiciones de CA-B parecen suficientes para sintetizar un recubrimiento de pernigranilina homogéneo y grueso. En una inspección más cercana con el microscopio se confirma la presencia de una película de pernigranilina, sin embargo, se pueden identificar secciones donde se sintetizó pernigranilina como sal, la forma protonada de pernigranilina [78], y secciones donde se sintetizó como base, su forma de escalera [79]. Estas formas de pernigranilina difieren en sus propiedades ópticas y morfológicas; en la inspección visual del recubrimiento CA-B se pueden identificar regiones que reflejan mejor la luz que otras que son más ásperas y no la reflejan.

Los dos últimos casos muestran un recubrimiento donde se aprecia una película homogénea y gruesa de pernigranilina en su forma base. Tener solo una especie de PANi asegura que la película tenga propiedades conocidas útiles para los propósitos del usuario. En una inspección más cuidadosa de los resultados, para el caso CA-D, se encontraron pequeñas formaciones de cristales provocadas por el sobrepotencial aplicado. Por todo lo anterior es que, para este trabajo de tesis, las propiedades obtenidas con la síntesis bajo las condiciones de CA-C resultan las mejores, produciendo una película homogénea que cubre en su totalidad el sustrato.

Para validar los resultados anteriores, se realizó una segunda ronda de síntesis con las condiciones de CA-C para verificar la reproducibilidad del experimento. Es especialmente importante evaluar la reproducibilidad del proceso debido a que la mayoría de las pruebas de caracterización son destructivas. Un proceso de síntesis que produzca muestras con propiedades diferentes inducirá errores en la caracterización arrojando resultados inconsistentes y poco confiables. En el cronoamperograma de la Figura 4.7 se muestra que la corriente máxima y la dinámica de la síntesis son consistentes con los resultados mostrados en la Figura 4.6, confirmando la reproducibilidad de la técnica.

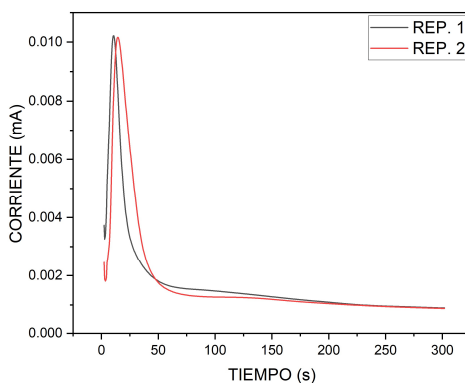


Figura 4.7. Cronoamperograma de reproducción de electrosíntesis a 1.1 V vs Ag/AgCl.

De acuerdo con las pruebas realizadas, es posible concluir que la técnica de cronoamperometría es la más apropiada al permitir la formación de películas homogéneas de PANi sobre un sustrato de cobre. Esto es posible gracias a que los potenciales en la celda electroquímica se fijan en un valor que mantiene la integridad de la PANi sin permitir la corrosión del sustrato, con lo que el polímero se deposita de manera homogénea.

#### 4.2.3 Efecto del potencial de hidrógeno

A partir de los resultados anteriores, se encontró que el potencial de hidrógeno (pH) del electrolito juega un papel determinante en el proceso de síntesis de la PANi. Para determinar la manera en que el pH influye en la formación de diferentes especies del polímero, se propone repetir el experimento CA-C alterando el electrolito para alcanzar condiciones ácidas, neutras y alcalinas. Para el caso del electrolito ácido, el volumen de 20 ml de electrolito estuvo conformado por 88.5% de la solución de oxalato de sodio, 1.5% de anilina y 10% de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para lograr un pH de 5. Para el caso del electrolito neutro, el volumen de 20 ml de electrolito consistió en 98.5% de la solución de oxalato de sodio y 1.5% de anilina. Por último, el volumen de 20 ml del electrolito alcalino estuvo compuesto por 83.5% de la solución de oxalato de sodio, 1.5% de anilina y 15% de hidróxido de sodio (NaOH) para obtener un pH de 13.

Los cronoamperogramas correspondientes a cada una de las síntesis de prueba se muestran en la Figura 4.8. Para el caso de la síntesis en un medio ácido, el incremento inicial de corriente indica una rápida formación de especies electroactivas, alcanzando un pico máximo en pocos segundos. Este crecimiento acelerado resultará en un depósito desordenado, produciendo una película no homogénea.

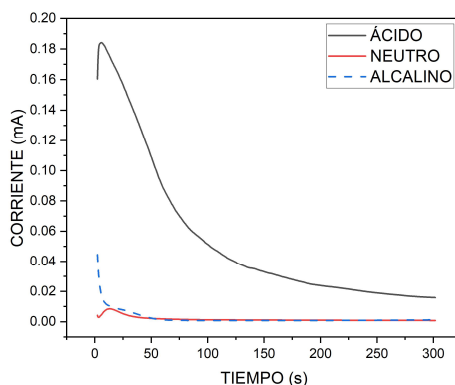


Figura 4.8. Comparación de cronamperogramas obtenido a distintos pH.



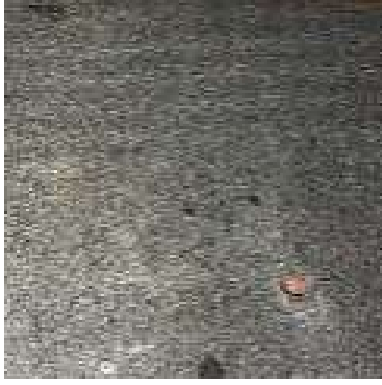



Por otro lado, la respuesta de la síntesis en un medio neutro muestra que, al aplicar el potencial a la celda, la corriente disminuye rápidamente, indicando que en la superficie del sustrato está ocurriendo una reorganización de las especies presentes en el medio. El pico de esta corriente se alcanza cerca de los 20 segundos para finalmente estabilizarse en un valor constante pasados los 100 segundos. Una corriente máxima mucho menor, con un tiempo de síntesis largo, sugieren que la película se ha sintetizado de manera lenta y ordenada hasta alcanzar un espesor que limita la transferencia de carga.

Por último, con un electrolito alcalino ocurre una disminución rápida y abrupta de la corriente catódica, lo que indica un tiempo de síntesis muy corto provocando una película desordenada. Terminado este rápido período de síntesis, la corriente se estabiliza en un valor cercano a 0, sugiriendo que la velocidad de formación de nuevas cadenas de polímero iguala la velocidad de descomposición o disolución del polímero existente, provocando que la transferencia de carga se detenga.

Las películas sintetizadas bajo las condiciones anteriores fueron caracterizaron por medios ópticos. La Tabla 4.4 presenta las imágenes de la inspección visual y la inspección bajo un microscopio óptico a 4X de cada una de las muestras. En el caso de la síntesis con pH ácido, la película muestra una tonalidad verde brillante que corresponde a la PANi en su estado de oxidación emeraldina en forma de sal. Si bien esta forma de la PANi es altamente conductora, la película sintetizada carece de homogeneidad, mostrando una morfología desordenada. Para el caso de la síntesis con pH neutro, se observa una película compacta y distribuida uniformemente de color azul oscuro, que corresponde al estado de oxidación conocido como pernigranilina en su forma base. Por último, cuando la síntesis ocurre en un medio alcalino, también se observa una película uniforme con el color oscuro característico de la pernigranilina. Sin embargo, es posible identificar regiones en la película que son

tan delgadas que se logra ver la superficie del sustrato. Si bien bajo estas condiciones se logra una película constituida por una sola especie de la PANi, el grosor de la película no es homogéneo ni permite la formación de una película suficientemente gruesa para ofrecer la resistencia mecánica que requiere un dispositivo reutilizable. Si bien la pernigranilina no es la especie más conductora, la síntesis bajo las condiciones de CA-C con un electrolito neutro producen una película gruesa y uniforme, que son las características más convenientes para la construcción del transductor.

*Tabla 4.4. Microscopía óptica y fotografía de sustratos sintetizados a distintos pH.*

pH	Inspección visual	Microscopía óptica (4X)
5		
7		
13		

### 4.3 Caracterización de las películas electroactivas

#### 4.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Con el objetivo de confirmar la presencia de PANi en la película sintetizada, se recurrió a la caracterización por FTIR. El espectro obtenido, mostrado en la Figura 4.9, muestra una señal intensa en  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal corresponde a enlaces C=C relacionados con los anillos bencénicos característicos de la estructura de la PANi. También se encuentran señales características de la anilina: la señal en  $1316\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a enlaces C-N mientras que la señal en  $1155\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a enlaces C-N-C. Por su parte, se encontraron señales de intensidad media en  $520\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con deformaciones de enlaces C-C en los anillos bencénicos, así como en  $776\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a vibraciones de enlaces C-H en la estructura del polímero. Por último, se identifican señales de baja intensidad, cerca de los  $820\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con deformaciones de enlaces C-H, al igual que la señal en  $1025\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de deformaciones de enlaces C-N de la PANi. Por último, las señales en el rango de  $1560\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con enlaces dobles C=C en los anillos bencénicos, mientras que la señal en  $2165\text{ cm}^{-1}$  sugiere la presencia de un enlace triple C≡N, posiblemente relacionado con el oxalato de sodio.

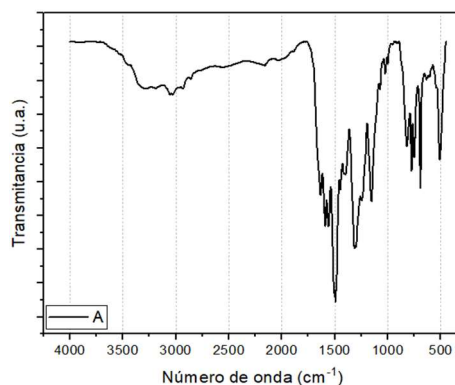


Figura 4.9. Espectro FTIR.

#### 4.3.2 Microscopía óptica

Para evaluar la homogeneidad de la película electroactiva sintetizada mediante el procedimiento propuesto en este trabajo de tesis, se repite el análisis de microscopía óptica con un objetivo 4X para cada una de las películas de prueba sintetizadas. Esta prueba permitirá obtener información detallada sobre la estructura y morfología de las muestras a nivel microscópico. Analizando su homogeneidad, con base en rugosidades, porosidad, etc., será posible determinar la calidad de la película detectando

defectos en el recubrimiento. La Figura 4.10 muestra una de las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica. En la imagen se puede apreciar que la formación del polímero fue uniforme en toda la superficie del sustrato. Un color y rugosidad homogénea son indicativos de una película gruesa de polianilina en la forma de pernigranilina en su forma base, sin la presencia de contaminantes como cristales producto de la corrosión del cobre, cadenas de anilina degradadas o polianilina sintetizada en estados de oxidación diferentes a la pernigranilina base. El alto grado de homogeneidad, sin variaciones significativas en su morfología, serán de gran utilidad para transducir de forma lineal la cantidad del analito atrapado por la película.





*Figura 4.10. Microscopía óptica de película de PANi.*

### 4.3.3 Carga y descarga

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo de tesis es que el transductor propuesto sea reutilizable. Lo anterior implica que la película estará sujeta a múltiples ciclos de carga y descarga que podrían erosionarla. Para evaluar la durabilidad de la película sensitiva, será necesario evaluar la superficie después de varios ciclos electroquímicos, emulando la operación normal del transductor durante el proceso de medición del analito. Para este análisis, las películas de prueba se someten a 100 ciclos de carga y descarga. En la columna izquierda de la Tabla 4.5 se muestra la película sintetizada previo a la aplicación de los 100 ciclos de prueba; como se mencionó anteriormente, la película es homogénea. En la columna derecha de la misma Tabla 4.5 se muestra la misma película después de los 100 ciclos de la prueba. Aunque se puede apreciar la aparición de cristalizaciones provocadas por la adherencia de sales, es notorio que la película de polímero sigue bien adherida sin presentar daños en su integridad.

Tabla 4.5. Película de PANi previa y posterior a la caracterización de carga y descarga.

1.1 V	
Antes de carga y descarga	Después de carga y descarga
	

Si bien la cristalización residual que se forma sobre la película sensitiva no es suficiente para causar errores en la medición, ésta puede eliminarse fácilmente mediante la limpieza del transductor entre mediciones. Dicho procedimiento no pudo ser realizado entre cada ciclo de carga y descarga debido que se trata de un proceso automatizado en el que el transductor no es retirado de la celda a lo largo de la prueba. Es necesario cuidar que el procedimiento de limpieza se lleve a cabo sin utilizar químicos o procesos mecánicos que dañen la película sensitiva.

#### 4.3.4 Ángulo de contacto

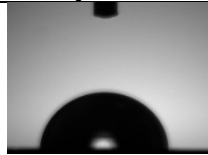
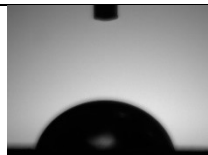
El análisis del ángulo de contacto, también conocido como mojabilidad, estudia la afinidad que tiene un material o una membrana con un medio líquido. El objetivo de esta tesis es obtener un transductor para la medición en medios acuosos, por lo que la afinidad a los líquidos es primordial. El equipo utilizado para realizar la prueba de ángulo de contacto es el tensiómetro óptico de Biolin Scientific modelo Theta Lite y se muestran en la Figura 4.11.



Figura 4.11. Tensiómetro óptico: equipo para la caracterización de ángulo de contacto.

Los resultados del análisis de la película sensible se presentan en la Tabla 4.6. En la primera fila se muestra el ángulo de contacto de una gota de agua sobre un blanco, es decir, el sustrato sin polímero. Esta prueba se realiza con el objetivo de garantizar que los resultados sean confiables y que cualquier cambio o efecto observado esté relacionado con las variables que se pretenden estudiar, evitando interpretaciones erróneas. La segunda fila muestra los resultados de la prueba realizada a la superficie del transductor. El ángulo medido fue de  $72^\circ$ , lo que indica una baja tensión superficial correspondiente a superficies de tipo hidrofílico. Una superficie hidrofílica permitirá que el agua se extienda por toda la superficie sensitiva, adhiriéndose fácilmente al material. Un buen contacto con el medio líquido maximizará la captura de iones de interés, mejorando la sensibilidad del transductor.

*Tabla 4.6. Resultados de caracterización de permeabilidad.*

Muestra	Tiempo de inmersión (seg)	Ángulo de contacto ( $\pm 1^\circ$ )	Tipo de permeabilidad	Gota sobre la superficie
Blanco	10	$86^\circ$	$<90^\circ$	
1.1 V	10	$72^\circ$	$<90^\circ$	

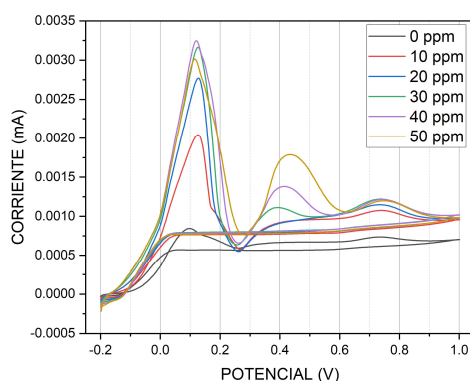
#### 4.4 Curva de calibración de $As^{+3}$

Una película homogénea integrada por una única especie de polímero con alta afinidad al arsénico, que además es resistente a la erosión electroquímica y con una alta afinidad a los medios acuosos, indica el cumplimiento de los objetivos de esta tesis. Para validar dicha afirmación, será necesario realizar pruebas que permitan establecer la capacidad del transductor para efectivamente capturar iones de arsénico presentes en una muestra acuosa y transducir su concentración en una señal útil. Con el doble propósito de validar la afinidad de la película sensitiva con el arsénico, y además establecer la relación entre la conductividad de la película sensible con la concentración de iones de arsénico presentes en la muestra, se realizarán pruebas para obtener las curvas de calibración del transductor.



Las curvas de calibración son una herramienta que indica a qué concentración del analito corresponde la señal eléctrica de salida del sistema. Dichas curvas se generan midiendo, con un mismo transductor, diferentes muestras patrón con concentraciones conocidas de iones de arsénico. Los resultados son registrados para generar un mapa preciso y cuantitativo que describa la respuesta eléctrica del transductor en presencia del analito. Midiendo la corriente de salida del transductor cuando se aplica un potencial fijo, será posible cuantificar la concentración del analito en la muestra.

Utilizando la misma celda electroquímica utilizada para la síntesis de la película sensitiva, con el transductor como electrodo de trabajo, se sustituyó el electrolito con las diferentes muestras patrón. Las muestras patrón consistieron en un volumen de 20 ml de la solución de oxalato de sodio a 0.2 M con una concentración de 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm y 50 ppm de  $As^{+3}$ . Utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, se aplicó un barrido de potencial a la celda para atrapar los iones disueltos en la muestra. Una vez capturado el analito, se retira el transductor de la celda para medir su relación de corriente-voltaje y así obtener las gráficas que se muestran en la Figura 4.12. Una vez registrada la curva, el transductor se regresa a la celda para aplicar un potencial inverso que libere los iones previamente atrapados. La celda y el transductor se limpian para repetir la prueba con la siguiente muestra patrón.

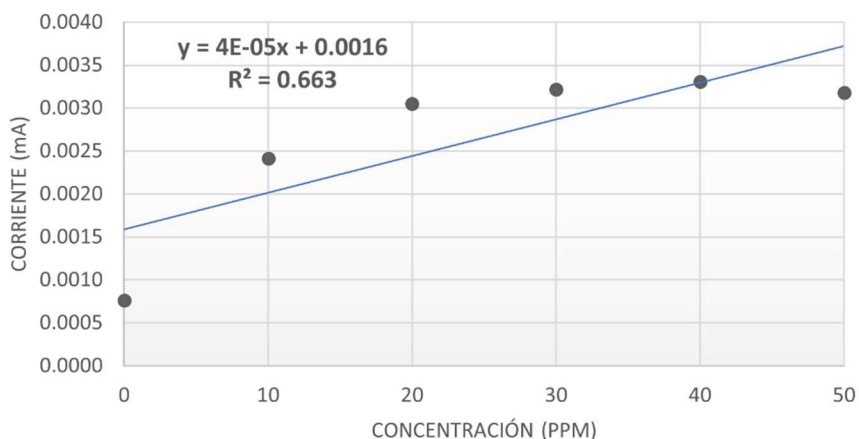


*Figura 4.12. Curva de calibración del transductor propuesto para la detección de  $As^{+3}$ .*

En las curvas de calibración se pueden identificar tres picos de corriente, el mayor cerca de 100 mV con una corriente de hasta 3.5  $\mu A$ ; el segundo ocurre cerca de los 400 mV con una corriente de hasta 1.8  $\mu A$ ; y, por último, una señal muy pequeña de hasta 1.2  $\mu A$  cerca de los 800 mV. De acuerdo con la información descrita en [28]–[30], la señal que corresponde al  $As^{+3}$  se encuentra alrededor de los 100 mV, por lo que esta es la señal de interés. Para confirmar la validez del análisis previo, éste se repitió con diez diferentes transductores de prueba. En la gráfica 4.13 se muestran los valores promedio de corriente de los diferentes transductores de prueba para cada una de las concentraciones

patrón. De la gráfica puede observarse que la linealidad del transductor es baja, y muestra un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.663, lo que representaría un 63.3% de éxito en la detección del contaminante.

En cuanto a la linealidad, existen diferentes métodos mediante los cuales un circuito electrónico puede compensar esta no idealidad, como son tablas de equivalencia, circuitos de compensación, entre otros. Por su parte, el alto coeficiente de determinación puede deberse a las condiciones de laboratorio, toda vez que las soluciones patrón fueron obtenidas por dilución de cantidades trazas de arsénico disuelto en agua, mientras que el sistema de sujeción de electrodos es poco confiable, pudiendo inducir ruido a las mediciones. En cuanto hace a la afinidad con el arsénico, la película sensitiva fue capaz de capturar iones de  $As^{+3}$ , con lo que se valida su capacidad para detectar y cuantificar la concentración de arsénico en medios acuosos.



*Figura 4.13. Regresión lineal.*

De acuerdo con las pruebas realizadas, la metodología propuesta permite una síntesis homogénea de películas de polianilina sobre un sustrato de cobre/FR4. Es importante mencionar que, como se esperaba, el FR-4 utilizado para la fabricación de PCB no reacciona con las sustancias o los procesos utilizados, por lo que efectivamente se puede tomar como material inerte para los efectos de este estudio. La película obtenida muestra una alta afinidad con el agua y con  $As^{+3}$ , lo que es indispensable para llevar a cabo la detección y cuantificación de arsénico disuelto en fuentes de agua. Debido a que, tanto el sustrato como la PANi, no se degradan durante el proceso de síntesis, es posible incrementar el tiempo de síntesis para aumentar el grosor de la película. Una película más gruesa mejoraría tanto la sensibilidad del transductor, como su resistencia a la degradación por su uso.

---

## 5 Conclusiones

El objetivo de esta tesis fue presentar una alternativa que permita detectar bajas concentraciones de iones de arsénico en un medio acuoso, *in situ*, y de forma accesible para cualquier usuario. Para lograr lo anterior, se analizaron diferentes materiales para la construcción de películas electroactivas afines al ion de interés. Si bien en la literatura se han propuesto alternativas altamente sensibles a dicho analito, requieren de materiales y procesos de fabricación complejos. Como alternativa de solución, en este trabajo se propone la síntesis de películas de polianilina como elemento sensible para la detección de iones de arsénico. El polímero seleccionado muestra una alta afinidad con el arsénico, además de ser fácil de sintetizar. Como sustrato para la película electroactiva, se eligió cobre sobre FR4. Este material es el más utilizado para la construcción de circuitos electrónicos; un sustrato con estas características permitirá depositar la película sensible directamente en el instrumento electrónico, eliminando errores por interconexión.

Para sintetizar la película de polianilina sobre el sustrato de cobre/FR4, se analizaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. La primera de las técnicas involucra un barrido de potenciales que resulta en la síntesis de una película poco homogénea en la que se integran las diferentes formas de oxidación del polímero. Esta característica hace que los resultados tengan características indeterminadas. Por su parte, la técnica de cronoamperometría utiliza un solo potencial fijo. Con un potencial de 1.1 Volts, con un electrolito ligeramente alcalino con un pH de 8 y temperatura ambiente, se logró la síntesis ordenada de una sola especie de polianilina manteniendo la integridad del sustrato. De esta forma, se obtuvo un transductor con una película electroactiva de pernigranilina base, homogénea y de alta calidad.

El transductor propuesto mostró la capacidad de capturar iones de  $\text{As}^{+3}$ , modificando su conductividad en la misma proporción que los iones detectados. Para evaluar la calidad de la película, las estructuras de prueba fueron analizadas bajo un microscopio óptico con un objetivo de 4X, así como por la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de fourier. Las imágenes de

microscopía confirmaron la existencia de una película gruesa y homogénea de pernigranilina base que mantuvo su integridad aún después de 100 ciclos de carga y descarga. La resistencia a lo largo de la prueba demuestra la alta calidad de la película, con propiedades mecánicas que le permitirán realizar un gran número de mediciones sin degradarse. Por su parte, las pruebas por FTIR indicaron que la película sensible está conformada principalmente por polianilina, con cantidades menores de anilina y cantidades trazas de cadenas de monómero degradadas durante el proceso de síntesis. En cuanto a la afinidad con medios acuosos, las pruebas de ángulo de contacto demostraron que la película sensible del transductor tiene propiedades hidrofílicas. Esta característica permitirá un buen contacto con la muestra, maximizando la captura del analito. Si bien las curvas de calibración del transductor indican una baja linealidad, esta característica puede ser fácilmente compensada mediante el circuito electrónico asociado al transductor. En cuanto a las pruebas de repetibilidad, se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.663. Sin embargo, este factor pudo deberse a las condiciones de laboratorio y no a desviaciones en las características del transductor.

Los resultados obtenidos de la caracterización del transductor propuesto indican que es una alternativa útil para la detección de arsénico en muestras acuosas en campo. Al ser sintetizado y operado por medios electroquímicos, a temperatura ambiente y sin la necesidad de materiales o procesos complejos, la solución propuesta es accesible. Si además tomamos en cuenta que se trata de un elemento de medición reutilizable, el transductor propuesto es una alternativa viable para la detección en campo de cuerpos de agua contaminados por arsénico, de bajo costo y fácil operación, al alcance de toda la población.

## Bibliografía

- [1] J. K. Cochran, H. J. Bokuniewicz, y P. L. Yager, *Encyclopedia of ocean sciences*, Academic Press. 2019.
- [2] J. V. Colina, “Tipos de contaminación, sus fuentes y efectos en el estuario de Santoña”, *Monte Buciero*, vol. 5, pp. 211–224, 2000.
- [3] H. M. Bolt, “Current developments in toxicological research on arsenic”, *EXCLI J*, vol. 12, pp. 64–74, 2013, [En línea]. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4827077/>
- [4] F. O. Higuera Cobos, J. F. Londoño Arroyave, y L. C. Florez García, “Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros”, vol. 76, pp. 107–119, 2009.
- [5] E. Giraldo, “Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios: avances recientes”, *Revista de ingeniería*, pp. 44–55, 2001.
- [6] I. Martillo Alchundia, J. Alvarado Zabala, y C. Yance Carvajal, “Alternativas ambientales para el tratamiento de los desechos tecnológicos”, 2018.
- [7] G. Osorio Gómez y R. Viganó, “Proposal of bimodal solution for urban vehicular contamination problem”, *Ingeniería e Investigación*, vol. 27, núm. 3, pp. 143–148, 2007.
- [8] P. Herrera y M. Oscar, “¿Cuál es el costo de la contaminación ambiental minera sobre los recursos hídricos en el Perú?”, *Consortio de Investigación Económica y Social-CIES-Pontificia Universidad Católica del Perú*, 2011.
- [9] J. Candia, “Manual de tecnologías de remediación de sitios contaminados”, *J. Chem. Inf. Model*, vol. 53, núm. 9, pp. 35–36, 2019.
- [10] D. Thomas Kingston y W. Trevor Illtyd, *Historia de la tecnología. I: Desde la antigüedad hasta 1750*, vol. 1. Siglo XXI de España Editores, 1995.
- [11] C. Vallarino Chávez, “Detección de metales pesados en el agua”, INAOE, Puebla, 2011.
- [12] T. Tsung-Hsuan, C. Shen-Ming, L. Kuo-Chiang, y C. Tse-Wei, “Using PEDOT film modified electrode to monitor iodide and its enhancement of arsenite sensing”, *Int J Electrochem Sci*, vol. 6, núm. 6, pp. 2043–2057, 2011, [En línea]. Disponible en: [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)
- [13] E. J. Hideki Shirakawa, A. G. Louis, C. K. Macdiarmid, y A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x”, *J Chem Soc Chem Commun*, vol. 16, pp. 578–580, 1977.

- [14] M. I. Litter, M. A. Armienta, y S. S. Farías, “Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos”, 2009.
- [15] D. Melamed, “Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements”, *Anal Chim Acta*, vol. 532, núm. 1, pp. 1–13, mar. 2005, doi: 10.1016/j.aca.2004.10.047.
- [16] M. Wong, V. Mori, y M. Esparza, “Procedimiento normalizado de operación para la determinación de arsénico por el método dietilditiocarbamato de plata”, *Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, División de Salud y Ambiente, Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud*, 2000.
- [17] S. A. Kumar y S.-M. Chen, “Electroanalysis of NADH using conducting and redox active polymer/carbon nanotubes modified electrodes-a review”, *Sensors*, vol. 8, núm. 2, pp. 739–766, 2008.
- [18] C. Dalmolin, S. C. Canobre, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, y N. Bocchi, “Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 578, núm. 1, pp. 9–15, abr. 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.12.011>.
- [19] F. C. Walsh, L. F. Arenas, C. P. De León, G. W. Reade, I. Whyte, y B. G. Mellor, “The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure, properties and applications”, *Electrochim Acta*, vol. 215, pp. 566–591, oct. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.103.
- [20] M. Omastova y M. Mičušík, “Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation”, *Chemical Papers*, vol. 66, núm. 5, pp. 392–414, 2012.
- [21] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, y M. A. Vorotyntsev, “Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects”, *Electrochim Acta*, vol. 45, núm. 15–16, pp. 2403–2421, 2000, [En línea]. Disponible en: [www.elsevier.nl/locate/electacta](http://www.elsevier.nl/locate/electacta)
- [22] R. Hasanov y S. Bilgiç, “Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution”, *Prog Org Coat*, vol. 64, núm. 4, pp. 435–445, mar. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.004.
- [23] A. A. Ansari, M. A. M. Khan, M. N. Khan, S. A. Alrokayan, M. Alhoshan, y M. S. Alsalihi, “Optical and electrical properties of electrochemically deposited polyaniline/CeO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite film”, *Journal of Semiconductors*, vol. 32, núm. 4, p. 043001, abr. 2011, doi: 10.1088/1674-4926/32/4/043001.

- [24] J. B. Yu, H. G. Byun, M. S. So, y J. S. Huh, “Analysis of diabetic patient’s breath with conducting polymer sensor array”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 108, núm. 1–2, pp. 305–308, jul. 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.040>.
- [25] S. Neupane *et al.*, “Preparation of an amperometric glucose biosensor on polyaniline-coated graphite”, *J Sens*, vol. 2021, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1155/2021/8832748.
- [26] M. S. Lashkenari, B. Davodi, y H. Eisazadeh, “Removal of arsenic from aqueous solution using polyaniline/rice husk nanocomposite”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, núm. 7, pp. 1532–1538, jul. 2011, doi: 10.1007/s11814-011-0014-8.
- [27] M. Shabani-Nooshabadi, M. Mollahoseiny, y Y. Jafari, “Electropolymerized coatings of polyaniline on copper by using the galvanostatic method and their corrosion protection performance in HCl medium”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 46, núm. 7, pp. 472–479, 2014, doi: 10.1002/sia.5539.
- [28] H. P. Brenes, D. R. Chaves, y R. S. Pérez, “Electrodos metálicos recubiertos de PEDOT para detectar Arsénico. Caso de medios acuosos”, *Posgrado y Sociedad*, vol. 16, núm. 2, pp. 57–69, 2018.
- [29] D. Kato, T. Kamata, D. Kato, H. Yanagisawa, y O. Niwa, “Au nanoparticle-embedded carbon films for electrochemical As<sup>3+</sup> detection with high sensitivity and stability”, *Anal Chem*, vol. 88, núm. 5, pp. 2944–2951, mar. 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.6b00136.
- [30] B. Kumar Jena y C. Retna Raj, “Gold nanoelectrode ensembles for the simultaneous electrochemical detection of ultratrace arsenic, mercury, and copper”, *Anal Chem*, vol. 80, núm. 13, pp. 4836–4844, jul. 2008, doi: 10.1021/ac071064w.
- [31] C. E. Cárdenas Fonseca y R. T. Utreras Logacho, “Estudio de electrodos modificados con grafeno y nanopartículas de oro para la detección de arsénico en agua”, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2018. Consultado: el 21 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/19467>
- [32] S. Sanlloriente-Méndez, O. Domínguez-Renedo, y M. J. Arcos-Martínez, “Determination of arsenic (III) using platinum nanoparticle-modified screen-printed carbon-based electrodes”, *Electroanalysis*, vol. 21, núm. 3–5, pp. 635–639, feb. 2009, doi: 10.1002/elan.200804389.
- [33] G. Bhanjana, N. Mehta, G. R. Chaudhary, N. Dilbaghi, K. H. Kim, y S. Kumar, “Novel electrochemical sensing of arsenic ions using a simple graphite pencil electrode modified with tin oxide nanoneedles”, *J Mol Liq*, vol. 264, pp. 198–204, ago. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.024.

- [34] M. Waisberg, P. Joseph, B. Hale, y D. Beyersmann, “Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis”, *Toxicology*, vol. 192, núm. 2–3, pp. 95–117, nov. 2003, doi: 10.1016/S0300-483X(03)00305-6.
- [35] A. Shimada Miyasaka, *Nutrición animal*, Trillas. 2009.
- [36] J. M. Concon, *Food toxicology. Part A: Principles and concepts; Part B: Contaminants and additives*, Marcel Dekker Inc., núm. 4. New York: Marcel Dekker Inc., 1988.
- [37] B. Wisner y J. Adams, *Environmental health in emergencies and disasters: a practical guide*, vol. 58, núm. 1. World health organization, 2002.
- [38] F. T. Jones, “A broad view of arsenic”, *Poult Sci*, vol. 86, núm. 1, pp. 2–14, 2007, doi: <https://doi.org/10.1093/ps/86.1.2>.
- [39] J. S. Pereira, L. S. Pereira, L. Schmidt, C. M. Moreira, J. S. Barin, y E. M. Flores, “Metals determination in milk powder samples for adult and infant nutrition after focused-microwave induced combustion”, *Microchemical Journal*, vol. 109, pp. 29–35, jul. 2013, doi: 10.1016/j.microc.2012.05.010.
- [40] L. Dante Martínez y J. Antonio Gasquez, “Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías”, Argentina, 2005. [En línea]. Disponible en: [https://www.produccion-animal.com.ar/agua\\_bebida/177-Determinacion\\_arsenico.pdf](https://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/177-Determinacion_arsenico.pdf)
- [41] A. Gómez-Caminero *et al.*, *Arsenic and arsenic compounds*, Chemical Safety. Geneva: World Health Organization, 2001.
- [42] P. Tchounwou, “Development of public health advisories for arsenic in drinking water”, *Rev Environ Health*, vol. 14, núm. 4, pp. 211–230, 1999.
- [43] D. E. Carter, H. V. Aposhian, y A. J. Gandolfi, “The metabolism of inorganic arsenic oxides, gallium arsenide, and arsine: a toxicochemical review”, *Toxicol Appl Pharmacol*, vol. 193, núm. 3, pp. 309–334, dic. 2003, doi: 10.1016/j.taap.2003.07.009.
- [44] T. Viraraghavan, K. S. Subramanian, y J. A. Aruldoss, “Arsenic in drinking water—problems and solutions”, *Water Science and Technology*, vol. 40, núm. 2, pp. 69–76, 1999, doi: 10.1016/S0273-1223(99)00432-1.
- [45] P. L. Smedley y D. G. Kinniburgh, “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied geochemistry*, vol. 17, núm. 5, pp. 517–568, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- [46] V. L. Cáceres, D. E. Gruttner, y N. R. Contreras, “Water recycling in arid regions: Chilean case”, *Ambio*, vol. 21, núm. 2, pp. 138–144, 1992.



- [47] J. Lillo, “Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas”. Grupo de Estudios de Minería y Medio Ambiente, 2003. [En línea]. Disponible en: [https://www.aulados.net/GEMM/Documentos/Peligros\\_geoquimicos\\_As/Peligros\\_As\\_2.pdf](https://www.aulados.net/GEMM/Documentos/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf)
- [48] M. Zaw y M. T. Emett, “Arsenic removal from water using advanced oxidation processes”, *Toxicol Lett*, vol. 133, pp. 113–118, 2002, [En línea]. Disponible en: [www.elsevier.com/locate/toxlet](http://www.elsevier.com/locate/toxlet)
- [49] C. P. P. Ibarra, “Caracterización y cuantificación de las especies de arsénico presentes en acuíferos que abastecen de agua potable a la Ciudad de Chihuahua”, 2016. Consultado: el 8 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/588>
- [50] C. K. Jain y I. Ali, “Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques”, *Water Res*, vol. 34, núm. 17, pp. 4304–4312, 2000, [En línea]. Disponible en: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)
- [51] D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta. Cengage Learning, 2008.
- [52] R. Pongratz, “Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil”, *Science of the Total Environment*, vol. 224, núm. 1–3, pp. 133–141, 1998.
- [53] F. G. Banica, *Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons. 2012.
- [54] O. Castrillejo García, “Desarrollo y aplicación de sensores poliméricos con nanopartículas de oro para la detección de antioxidantes en la industria de la alimentación”, 2015. Consultado: el 8 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/14064>
- [55] S. Silvestre Bergés, J. Salazar Soler, y J. Marzo, *Proceso de diseño y fabricación de una placa de circuito impreso (PCB)*. 2020. Consultado: el 11 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/2117/190969>
- [56] F. W. Billmeyer, *Ciencia de los polímeros*, Reverté. 2020.
- [57] V. Shaktawat, K. Sharma, y N. S. Saxena, “Structural and electrical characterization of protonic acid doped polypyrrole”, *Journal of Ovonic Research*, vol. 6, núm. 6, pp. 239–245, 2010.
- [58] L. Thanh-Hai, K. Yukyung, y Y. Hyeonseok, “Electrical and electrochemical properties of conducting polymers”, *Polymers (Basel)*, vol. 9, núm. 4, p. 150, 2017, doi: <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.

- [59] J. Arias Pardilla, “Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis”, Universidad de Alicante, 2007.
- [60] C. J. Pérez Martínez, “Bioactivación de Polianilina para Aplicaciones Biomédicas”, Centro de investigación en materiales avanzados, S. C., Chihuahua, 2015. Consultado: el 11 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/763>
- [61] A. Baeza, “Polímeros conductores inteligentes”, UNAM, 2012. Consultado: el 11 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/profile/Alejandro-Baeza-5/publication/228734151\\_POLIMEROS\\_CONDUCTORES\\_INTELIGENTES/links/551ab46f0cf2fdce84369b26/POLIMEROS-CONDUCTORES-INTELIGENTES.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Alejandro-Baeza-5/publication/228734151_POLIMEROS_CONDUCTORES_INTELIGENTES/links/551ab46f0cf2fdce84369b26/POLIMEROS-CONDUCTORES-INTELIGENTES.pdf)
- [62] E. T. Kang, K. G. Neoh, y K. L. Tan, “Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states”, *Prog Polym Sci*, vol. 23, núm. 2, pp. 277–324, 1998.
- [63] T. Otero Fernández, “Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas”, *Revista Iberoamericana de polímeros*, vol. 4, núm. 4, Cartagena, pp. 1–32, diciembre de 2003.
- [64] G. A. Planes, J. L. Rodríguez, M. C. Miras, G. García, E. Pastor, y C. A. Barbero, “Spectroscopic evidence for intermediate species formed during aniline polymerization and polyaniline degradation”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, núm. 35, pp. 10584–10593, 2010, doi: 10.1039/c002920c.
- [65] A. Baeza y A. García, “Principios de electroquímica analítica”, *Colección de documentos de apoyo: UNAM*. 2011.
- [66] P. Molera Solá, *Metales resistentes a la corrosión*, vol. 35. Marcombo S.A, 1990.
- [67] N. Adroer, J. Lladó, J. Bodas, J. Ruiz, N. Ramos, y H. Pereira, “Inhibición de la corrosión en circuitos cerrados de refrigeración en presencia de aluminio”, *Industria Química*, vol. 76, pp. 42–48, 2020.
- [68] P. T. Kissinger y W. R. Heineman, “Cyclic Voltammetry”, *J Chem Educ*, vol. 60, núm. 9, p. 702, 1983, doi: <https://doi.org/10.1021/ed060p702>.
- [69] L. Maldonado Larios, “Electrodeposición de polianilina en sustratos semiconductores y su aplicación en procesos de remediación de colorantes”, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, 2018. Consultado: el 11 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/54>

- [70] M. Á. Bulla Rivas, C. G. Chacón Ramírez, L. A. Dueñas, y P. Rengrifo, “Medida de la conductividad eléctrica en disoluciones acuosas como función de la temperatura usando Arduino”, 2018.
- [71] A. Corzo Lucioni, “Síntesis y caracterización de películas de WO<sub>3</sub>/BI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre sustratos de acero y vidrio conductor (FTO) para aplicaciones fotoelectrocatalíticas en la degradación oxidativa de anaranjado de metilo”, Universidad Nacional de San Agustín Arequipa, Arequipa, 2019.
- [72] S. S. M. Hassan *et al.*, “CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Polyaniline (PANI) Nanocomposite for the Hazard Mercuric Ion Removal: Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties Study”, *Molecules*, vol. 25, núm. 12, p. 2721, ene. 2020, doi: 10.3390/molecules25122721.
- [73] A. N. Doyo, R. Kumar, y M. A. Barakat, “Facile Synthesis of the Polyaniline@Waste Cellulosic Nanocomposite for the Efficient Decontamination of Copper (II) and Phenol from Wastewater”, *Nanomaterials*, vol. 13, núm. 6, p. 1014, mar. 2023, doi: 10.3390/nano13061014.
- [74] J. J. Alcaraz-Espinoza, A. E. Chávez-Guajardo, J. C. Medina-Llamas, C. A. S. Andrade, y C. P. De Melo, “Hierarchical composite polyaniline-(Electrospun Polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, núm. 13, pp. 7231–7240, abr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00326.
- [75] H. Yakişik y U. Özveren, “Synthesis of polyaniline/biochar composite material and modeling with nonlinear model for removal of copper (II) heavy metal ions”, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, vol. 8, núm. 1, pp. 289–302, 2021, doi: 10.18596/jotcsa.635073.
- [76] Y. Kong, J. Wei, Z. Wang, T. Sun, C. Yao, y Z. Chen, “Heavy metals removal from solution by polyaniline/palygorskite composite”, *J Appl Polym Sci*, vol. 122, núm. 3, pp. 2054–2059, nov. 2011, doi: 10.1002/app.34195.
- [77] A. T. Özyilmaz, T. Tüken, B. Yazici, y M. Erbil, “The electrochemical synthesis and corrosion performance of polyaniline on copper.”, *Prog Org Coat*, vol. 52, núm. 2, pp. 92–97, feb. 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.09.003.
- [78] X. Ji *et al.*, “Extraordinary electrochemical stability and extended polaron delocalization of ladder-type polyaniline-analogous polymers”, *Chem Sci*, vol. 11, núm. 47, pp. 12737–12745, dic. 2020, doi: 10.1039/d0sc03348k.

- [79] A. G. Macdiarmid, S. K. Manohar, J. G. Masters, Y. Sun, H. Weiss, y A. J. Epstein, “Polyaniline: synthesis and properties of pernigraniline base”, *Synth Met*, vol. 41, núm. 1–2, pp. 621–626, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91145-Z](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91145-Z).