

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CHIHUAHUA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

***“SENSOR ELECTROCRÓMICO BASADO EN
POLIANILINA PARA DETECTAR COMPUESTOS
EN SOLUCIONES NUTRITIVAS”***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

***MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA***

PRESENTA:

DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ

DIRECTOR DE LA TESIS:

DR. LUIS FRANCISCO CORRAL MARTÍNEZ

CODIRECTOR DE LA TESIS:

DR. ISMAEL ARTURO GARDUÑO WILCHES



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



CHIHUAHUA, CHIH., AGOSTO 2020



Chihuahua, Chih. 18 de agosto de 2020

**C. DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ
PRESENTE**

Por este conducto le comunico que a propuesta del Jurado de Examen, la División de Estudios de Posgrado e Investigación ha concedido autorización para la impresión de su tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Electrónica, cuyo título es:

"Sensor electrocrómico basado en polianilina para detectar compuestos en soluciones nutritivas"

La tesis presenta el siguiente contenido de capítulos:

- I Introducción
- II Antecedentes
- III Procedimiento
- IV Procesamiento y análisis de resultados
- V Conclusiones

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"La técnica por el Engrandecimiento de México"

**MTRO. ROGELIO ENRIQUE BARAY ARANA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**





Chihuahua, Chih. 18 de agosto de 2020

MTRO. ROGELIO ENRIQUE BARAY ARANA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por medio de la presente notificamos a usted que en cumplimiento de los requerimientos para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Electrónica, el documento de tesis del **C. DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ**, ha sido aprobado y aceptado para su impresión. El título de la tesis es:

"Sensor electrocrómico basado en polianilina para detectar compuestos en soluciones nutritivas"

Por lo que proponemos, le sea concedida la autorización de impresión correspondiente.

Agradeciendo la atención a la presente, quedamos de usted:

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
"La Técnica por el Engrandecimiento de México"*



DR. LUIS FRANCISCO CORRAL MARTÍNEZ
DIRECTOR DE TESIS

MTRO. ISMAEL ARTURO GARDUÑO WILCHES
MIEMBRO DEL JURADO DE EXAMEN

DR. GERARDO TRUJILLO SCHIAFFINO
MIEMBRO DEL JURADO DE EXAMEN

DRA. DIDIA PATRICIA SALAS PEIMBERT
MIEMBRO DEL JURADO DE EXAMEN





CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Chihuahua el día 18 de agosto de 2020, el que suscribe C. DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Electrónica, con número de control G17061499, adscrito a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Chihuahua, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Luis Francisco Corral Martínez y cede los derechos del trabajo titulado "Sensor electrocrómico basado en polianilina para detectar compuestos en soluciones nutritivas", al Tecnológico Nacional de México y/o Instituto Tecnológico de Chihuahua para su difusión, divulgación, transmisión, reproducción, así como su digitalización con fines académicos y de investigación.

Daniel Morales

C. DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ





DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

En la ciudad de Chihuahua el día 18 de agosto de 2020, el que suscribe C. DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Electrónica, con número de control G17061499, adscrito a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Chihuahua, manifiesta que es autor intelectual de la tesis titulada "Sensor electrocrómico basado en polianilina para detectar compuestos en soluciones nutritivas" bajo la dirección del Dr. Luis Francisco Corral Martínez; que el contenido es original y que las fuentes de información consultadas para su fundamentación están debidamente citadas y referenciadas.

Daniel Morales

C. DANIEL EDUARDO MORALES FERNÁNDEZ



Chihuahua, Chih. A 25 de agosto del 2020

Dra. María Elena Álvarez-Buylla

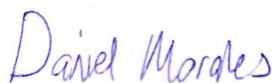
Directora de CONACYT

Presente. –

Le saludo cordialmente por este medio y deseo informarle que he concluido la Maestría en Ciencias en Ingeniería Electrónica en la División de Estudios de Posgrado e Investigación en el Instituto Tecnológico de Chihuahua, obteniendo el grado de Maestro en Ciencias. Agradezco al CONACYT y a usted como su representante por el apoyo otorgado durante este proceso, lo cual me permitió dedicarme de tiempo completo para lograr este objetivo.

Reitero mi agradecimiento y sin más por el momento queda de usted un servidor.

Atentamente

A handwritten signature in blue ink that reads "Daniel Morales".

Daniel Eduardo Morales Fernández
Exbecario de CONACYT No. 845947

c.c.p. M.C. Rogelio Enrique Baray Arana
Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación

RESUMEN

SENSOR ELECTROCRÓMICO BASADO EN POLIANILINA PARA DETECTAR COMPUESTOS EN SOLUCIONES NUTRITIVAS

Ing. Daniel Eduardo Morales Fernández
Maestría en Ciencias en Ingeniería Electrónica
División de Estudios de Posgrado e Investigación
Instituto Tecnológico de Chihuahua
Chihuahua, Chih., 2020

Director de Tesis: Dr. Luis Francisco Corral Martínez
Co-director de la tesis: Dr. Ismael Arturo Garduño Wilches

Este trabajo plantea la implementación de un sensor basado en polianilina que presenta electrocromismo. Este polímero conductor se ha usado en distintas aplicaciones, destacando la detección de metales como cobre y arsénico, contaminantes comunes del agua. Otras aplicaciones usan la polianilina como sensor de pH e incluso como detector de gas amoníaco. Con lo anterior mencionado el presente trabajo explota la capacidad de la polianilina para detectar diversos elementos químicos y variables eléctricas y ópticas, brindando un enfoque en medición de los compuestos que se presentan en la solución nutritiva de un sistema de hidroponía de raíz flotante.

La solución nutritiva está constituida por nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrato de amonio, fosfato monopotásico y sulfato de magnesio. La polianilina se utilizó en su estado de oxidación esmeraldina, se adquirió en dos presentaciones distintas enfocándose en sus dos características principales: los cambios cromáticos y conductivos. Para analizar los cambios de coloración se obtuvieron 12 muestras de polianilina esmeraldina depositada en portaobjetos, para los cambios eléctricos se obtuvieron 3 muestras en forma de pastilla con terminales de cobre. La polianilina depositada en portaobjetos fue sometida a todos los compuestos disueltos en dos solventes distintos adquiriendo los espectros de reflectancia. Estos datos obtenidos se procesaron y como resultado se obtuvieron líneas de tendencia que describen el desplazamiento del espectro de reflectancia de una longitud de onda distinta a la inicial, un cambio de coloración, esto para el nitrato de calcio y nitrato de amonio.

Las pastillas de polianilina se utilizaron en mediciones de conductividad al exponerse al aire

y agua con sal. Existe una diferencia en las mediciones y se necesitaría una constante de calibración para un funcionamiento lo más similar posible.

Se concluye que el buen funcionamiento de la polianilina como sensor con el nitrato de calcio y el de amonio presentando un comportamiento repetible. Los cambios de coloración solo son perceptibles por instrumentos de alta sensibilidad como los espectrómetros. La configuración del sensor para conductividad era estable en el aire, sin embargo, perdió su estabilidad mecánica al ser expuesto a la solución. Siendo un área de oportunidad para someter el sensor a gases y observar su comportamiento.

ABSTRACT

The present document states the employment of a sensor based on polyaniline which shows electrochromism. This conducting polymer has been used in different applications from which the detection of common water pollutants like copper and arsenic stand out. Other uses of polyaniline include the use as a pH sensor, even as a detector of ammonia gas. This project exploits the ability of the polyaniline to detect various chemical elements and electrical and optical variables, focusing on the measurement of compounds from which a nutritious solution of a root floating hydroponic system are part of.

The nutritious solution was composed by calcium nitrate, potassium nitrate, ammonium nitrate, monopotassium phosphorous and magnesium sulfate. Polyaniline was used on the oxidative state of emeraldine that was acquired in two different structures, focusing on the two main characteristics: the chromatic and conductive changes. To analyze the color changes, 12 samples of emeraldine polyaniline was deposited into microscope slides. For the electric changes 3 pill-like samples of polyaniline with copper wire were obtained. The polyaniline in the slides was in contact with all the dissolved compounds of the nutritious solution in two different solvents then acquiring their reflectance spectrum. The data obtained was processed, the result obtained were trend lines describing the movement of the spectrum from its original wavelength as a color change that only applies to calcium nitrate and ammonium nitrate.

There were some conductivity measurements to the pill like polyaniline while being exposed to air and salty water. The existence of a difference in the measurement values can be solved through a calibration constant, leading to an even performance.

It is concluded that the polyaniline showed a good performance as a sensor of calcium and ammonium nitrate. The color changes were only noticeable by the usage of a high sensitivity device as that of spectrometers. The structure of the conductivity sensor was stable while on air, which is a great area of opportunity to expose the sensor to gases and observe its behavior.

CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	10
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	11
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	14
2.1. Polímeros	14
2.1.1. Polímeros conductores	15
2.1.2. Polianilina	15
2.2. Espectroscopia	16
2.3. Espectroscopia de reflectancia	18
2.3.1. Reflexión interna y externa	19
2.3.2. Espectroscopia de reflexión interna	20
2.3.3. Espectroscopia de reflexión externa	21
2.3.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) de reflexión difusa	22
2.4. Hidroponía	23
2.4.1. Técnicas de diagnóstico de déficit nutricional	24
2.5. Soluciones nutritivas y su composición	26
2.5.1. Conductividad eléctrica de la solución nutritiva	27
2.6. Ecotoxicología	28
2.7. Trabajos Previos	29
2.7.1. Sensores basados en polímeros conductores	29
CAPÍTULO III PROCEDIMIENTO	33
3.1. Selección del tipo de polianilina	33
3.2. Selección de la solución nutritiva a utilizar	34

3.3. Selección de los elementos a detectar	38
3.4. Elaboración del sistema hidropónico	38
3.5. Configuración de los sensores de polianilina	40
3.6. Arreglo experimental.....	41
3.7. Adquisición de datos y preprocesamiento	42
3.7.1. Mediciones de cromaticidad	42
3.7.2. Mediciones de conductividad	44
CAPÍTULO IV PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	46
4.1. Cromaticidad	46
4.2. Conductividad.....	52
CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....	54
REFERENCIAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

Figura 2.1. Ejemplo de un esquemático de un espectrómetro [20].	18
---	----

CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO

Figura 3.1. Muestras enumeradas de polianilina depositada en sustratos de vidrio.....	34
Figura 3.2. Polianilina en forma de pastilla con terminales de cobre soldadas con plata	34
Figura 3.1. Diagrama de sistema de hidroponía de raíz flotante.....	39
Figura 3.2. a) Sistema de hidroponía, b) plantas trasplantadas al sistema de hidroponía en la cama flotante.	40
Figura 3.3. Portaobjetos con a) polianilina depositada y b) sin polianilina depositada.	41
Figura 3.4. Sensor de polianilina en forma de pastilla con terminales de cobre.....	41
Figura 3.5. a) Arreglo experimental, b) fibra óptica y sujetador de muestras y c) sujetador de muestras con un portaobjetos.....	42
Figura 3.6. Interfaz de usuario del software del Oceanview mostrando un espectro.....	43
Figura 3.7. Interfaz de usuario de parámetros de adquisición del software Ocean Optics.	44
Figura 3.8. Multímetro digital Keysight agilent 3458A.	45

CAPÍTULO IV. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Figura 4.1. Interfaz de usuario para ajuste de datos de reflectancia en Matlab.	47
Figura 4.2. Interfaz de gráficas del ajuste del espectro de reflectancia y su residuo en Matlab.	48
Figura 4.4. Gráfica de comportamiento del centro del espectro de reflectancia de la muestra PANI 2 conforme aumenta la concentración de nitrato de calcio.	50
Figura 4.5. Gráfica de comportamiento del ancho del espectro de reflectancia de la muestra PANI 1, 7 y 11 conforme aumenta la concentración de nitrato de amonio.....	51
Figura 4.6. Gráfica de comportamiento del ancho del espectro de reflectancia de la muestra PANI 2, 6 y 12 conforme aumenta la concentración de nitrato de calcio.	51

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

Tabla 2.1. Desempeño de detección de gas amoníaco para polímeros conductores. 32

Tabla 2.2. Desempeño sensorial de la PANI sintetizada con otros materiales de carbono. 32

CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO

Tabla 3.1. Los compuestos químicos que conforman la solución nutritiva con su representación en gramos, masa molecular y su molaridad..... 36

Tabla 3.2. Se muestran los gramos por litro necesarios para tener una solución de cinco concentraciones distintas que van desde la mitad hasta el doble. 36

Tabla 3.3. Valores de conductividad obtenidos de mediciones a compuestos nutritivos disueltos en agua destilada..... 37

Tabla 3.4. Valores de conductividad obtenidos de mediciones a compuestos nutritivos disueltos en agua del grifo. 37

CAPÍTULO IV. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 4.1. Valores de conductividad obtenidos de las mediciones de la PANI en configuración de pastilla expuestas a agua con sal. 53

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los compuestos distinguidos por su alta masa molar y sus unidades repetidas son los polímeros. Estos son usados en un gran número de ramas industriales ya que cuentan con una gran variedad de propiedades como elasticidad, estabilidad térmica, aislamiento eléctrico y propiedades conductivas. Debido a estas últimas dos propiedades se catalogaron a ciertos polímeros con el nombre de polímeros conductores los cuales tienen distintos tipos de movimientos de cargas y estructuras. Por ejemplo, los polímeros del tipo redox tienen un movimiento de electrones causado por reacciones de donador-aceptador [1]. Este tipo de polímeros pierden electrones con un dopaje oxidativo o los ganan con un dopaje reductivo siendo ésta la razón por la que se obtiene una mejor conductividad.

Los polímeros conductores se han vuelto esenciales en el diseño de sensores, los cuales presentan cualidades como: sensibilidad a un amplio rango de elementos, sensibilidad ajustable con variables de fácil control y respuesta específica a algún elemento. Los sensores comúnmente usados utilizan nanomateriales que consisten en polipirroles (PPy), poly (3,4-etilenodioxifeno) (PEDOT) y polianilina (PANI). Siendo esta última producto de un proceso de polimerización oxidativa además de que cuenta con características ópticas y conductivas [1][2].

Las características ópticas de los sensores se han utilizado para la determinación de la acidez o alcalinidad de una solución, por ejemplo, existe un sensor basado en un polipirrol que tiene una dependencia de pH entre 6 y 12 al momento de observarse su espectro al ser expuesto a distintas soluciones. Otro ejemplo es la polianilina que es capaz de medir pH en un rango de 2 a 12 [3][4].

La PANI es un polímero formado por la polimerización en cadena de monómeros de anilina. Es de fácil síntesis y alta estabilidad en condición de ambiente bajo el agua. Además de estas características la polianilina cambia de color al momento en que se modifican sus propiedades eléctricas por medio del proceso de dopaje. El cambio es completamente reversible e incluso puede ser sintetizado en cuatro distintos estados de oxidación: Leucoesmeraldina (color

amarillo), esmeraldina (verde), base esmeraldina (azul), pernigranilina (violeta). De estas cuatro, la esmeraldina es el estado de oxidación que presenta mayor estabilidad y conductividad al entrar en contacto con agua o aire. Estas propiedades han demostrado la capacidad de la PANI para ser utilizada como base para sensores ópticos y electrocrómicos principalmente [3][5][6].

Los sistemas de hidroponía son un área de oportunidad para el sensor basado en PANI. Esta técnica de cultivo consiste en plantas con soluciones nutritivas acuosas basadas en minerales en lugar de usar suelo agrícola. Las raíces de las plantas entran en contacto con la solución que se encarga de nutrirlas [12]. De esta manera se eliminan las limitaciones que se tienen al hacer uso del suelo, incluyendo un amplio control sobre factores como humedad, oxigenación y nutrición.

Las soluciones acuosas que se utilizan en el sistema de hidroponía pueden contener en mayor o menor medida los nutrientes necesarios para el desarrollo del cultivo, aunque es posible la existencia de agentes no deseados que inhiban su desarrollo o metales pesados que contaminen estas soluciones y por ende las plantas. El hecho que las plantas contengan contaminantes presenta la posibilidad en los efectos no sean efectivos para las plantas, sino para los humanos o los animales. Existen casos sobre plaguicidas organoclorados que son absorbidos por plantas de consumo humano y animal, que han resultado en cáncer al ser ingeridos [13].

La detección oportuna de agentes nutricionales en las plantas es la motivación primordial que ha llevado al desarrollo de diferentes técnicas de análisis como el diagnóstico visual, pruebas de tejido, pruebas bioquímicas y pruebas de suelo.

El diagnóstico visual es un método utilizado comúnmente para detectar las deficiencias nutricionales. En este método se hace uso de la observación de los síntomas presentados en la planta como lo es una coloración amarillenta producto de una inhibición de la absorción de nitrógeno [12]. En la prueba de tejido se lleva a cabo la extracción de savia por medio de un molido y filtrado para después evaluarse con dispositivos de mano capaces de detectar el nutriente deficiente. Incluso se hace uso de mediciones remotas de reflectancia en el pabellón de la hoja debido a una relación con las concentraciones de clorofila [12]. Se hace también un análisis de la actividad enzimática ya que es un indicador de suficiencia o deficiencia de un

nutriente en las plantas. Adicionalmente a las pruebas mencionadas también destaca una que se realiza al suelo donde se encuentra el cultivo. Es considerada como un análisis rápido para evaluar los elementos químicos extraíbles del suelo. Incluyen mediciones de salinidad, pH y presencia de elementos contaminantes [12].

Una gran mayoría de las pruebas realizadas a plantas y animales implica la recolección de muestras de tejido o la medición de la concentración del contaminante. Para muchos contaminantes, existe un alto consumo de tiempo y dinero para procesar y analizar las muestras. Los laboratorios cobran cientos de pesos por muestra. En universidades que tienen la infraestructura para las pruebas tienen costos de mantenimiento, reactivos y pago de personal; además de la demanda existente por usar los instrumentos, lo que deriva en aún más consumo de tiempo [13].

Los métodos existentes para la evaluación nutritiva de plantas constan de procesos invasivos que requieren adquirir una muestra del sujeto a evaluar: hoja, tallo, raíz; para después ser analizada. También hay métodos químicos y visuales que llegan a ser costosos o no lo suficientemente exactos para obtener un criterio firme de qué posible nutriente le falta a la planta como, por ejemplo, para detectar arsénico se hace uso de un espectrómetro de absorción atómica que implica un alto precio.

Se presenta como solución a la situación anteriormente descrita la implementación de un sensor in situ capaz de detectar agentes nutritivos haciendo uso de un material de bajo costo como lo es la polianilina. La polianilina presenta características de alta conductividad además de un cambio reversible en coloración al ser expuesta a diferentes compuestos. Esta característica de cambio de color simplificará la interpretación del estado y lecturas del sensor además de una reducción en costos.

La estructura del manuscrito está conformada por cinco capítulos incluyendo el presente. En el segundo capítulo se presentan los antecedentes del trabajo. El tercer capítulo describe el procedimiento y metodología. Se continúa con el procesamiento y análisis de resultados en el cuarto capítulo para finalizar con el quinto capítulo que contiene las conclusiones.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

El uso de la polianilina como material sensor conlleva el conocer los conceptos que nos ayudan a comprender su funcionamiento. Desde su tipo hasta los fenómenos físicos y químicos que lo caracterizan como un material electrocrómico. Este capítulo contiene estos conceptos además de los trabajos anteriores que hacen uso de la PANI y funcionan como antecedente del presente trabajo.

2.1. Polímeros

Existen compuestos moleculares distinguidos por su alta masa molar, dentro de los rangos de miles y millones de gramos y hecho por unidades repetidas de monómeros. Compuestos también llamados polímeros y cuentan con propiedades distintas a las de las moléculas pequeñas comunes [14].

Las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa (polisacáridos) y el hule (poliisopreno) son polímeros naturales. También están los polímeros sintéticos como el nailon, el dacrón o el plexiglás. Cabe mencionar que los polímeros sintéticos mayormente son compuestos orgánicos y son utilizados en un gran número de ramas industriales además de que su impacto en la sociedad ha mostrado un efecto positivo.

La ciencia de los materiales de plásticos tiene un crecimiento elevado como resultado de los polímeros con propiedades como: alta estabilidad térmica, elasticidad, plasticidad, fuerza mecánica, impermeabilidad con gases, baja densidad, aislamiento eléctrico y propiedades conductivas [2]. Estas últimas propiedades han sido estudiadas ampliamente obteniendo como resultado un subdominio dedicado al estudio de los polímeros conductores.

2.1.1. Polímeros conductores

Los polímeros conductores se clasifican por su tipo de movimiento de cargas. Se tiene a los polímeros redox o de reducción y oxidación, y a los polímeros con sistemas conjugados π - π o σ - π .

Los polímeros conjugados son macromoléculas basados en carbono que presentan electrones π de valencia deslocalizados [15]. Pero en el caso de los polímeros de reducción y oxidación, el movimiento de los electrones es por medio de reacciones de donador-aceptador. Además, los grupos que presenten el potencial de redox deben estar seguidos para que pueda llevarse a cabo el salto de electrones. Esto es obtenido por medio de un proceso de dopaje que consiste en una adición o sustracción de electrones a un sistema conjugado de un polímero. Existe el dopaje reductivo (ganar electrones) y el oxidativo (perder electrones) [16].

Los polímeros conductores son caracterizados por medio de una multitud de técnicas que incluyen técnicas espectroscópicas como espectroscopia de UV-visible, de Raman y de fotoelectrón. La caracterización de los polímeros ha permitido su implementación como sensores, incluso existen dispositivos optoelectrónicos basados en el fenómeno de electrocromismo [1].

Los polímeros conductores se han aplicado en diferentes tipos de sensores debido a su versatilidad y características excepcionales. Estos sensores basados en polímeros conductores presentan cualidades diferentes dependiendo de sus métodos de fabricación. Las cualidades presentadas son: síntesis por procesos químicos o electroquímicos, sensibilidad a una gran variedad de elementos y afinidad controlable a elementos específicos [6].

2.1.2. Polianilina

Se define como un polímero formado por la polimerización en cadena de los monómeros llamados anilina. Se distingue por su fácil síntesis y alta estabilidad en condiciones ambientales, pero cabe destacar que estas cualidades se presentan al estar sumergida en agua, ya que tiene

una estabilidad baja al aire. Pero en trabajos recientes se ha logrado disminuir la inestabilidad aumentando el tiempo de síntesis [2].

La polianilina puede cambiar su color al modificar sus propiedades eléctricas con la adición de impurezas, proceso conocido como dopaje. Este proceso de cambio de coloración es completamente reversible e incluso puede ser sintetizado en cuatro distintos colores dependiendo de su estado de oxidación [15]. De los cuatro colores se tienen: el amarillo que corresponde a la base de leucoesmeraldina, el verde que corresponde a la sal esmeraldina, la azul que es la base esmeraldina y la violeta que es la pernigranilina base. De todas las enlistadas existe una presentación de la polianilina que presenta la mayor estabilidad además de su conductividad al entrar en contacto con el agua o el aire, la sal esmeraldina [15]. En secciones siguientes se detallan más las aplicaciones de la PANI como sensor.

2.2. Espectroscopia

El espectro óptico es el resultado de la interacción entre el material y la luz, normalmente se refiere a la interacción luz-materia. El punto principal de la medición espectral y el análisis es, extraer las relaciones entre el poder óptico y la longitud de onda antes y después de la interacción luz-materia. El arreglo experimental de la medición espectral consiste en una fuente de luz, su incidencia en la muestra y el registro de la luz antes y después de la interacción [17].

La cuantificación básica de nuestra percepción visual es el brillo contra la oscuridad, el poder óptico. La luz es caracterizada por su longitud de onda como las ondas de radio, microondas, luz infrarroja, luz visible, luz ultravioleta, rayos x y rayos gamma.

Normalmente se necesita un dispositivo denotado generalmente como un espectrómetro óptico para descomponer el rayo de luz en luces monocromáticas. Un espectrómetro es cualquier dispositivo que mide un espectro [17]. En un espectrómetro óptico la emisión, absorción o fluorescencia de un material es medida. Los espectrómetros vienen en muchas formas diferentes y su función se basa en cualquier fenómeno físico que varíe con la longitud de onda o frecuencia [18]. El ojo humano, un espectrómetro natural, tiene tres tipos de conos que responden a los

rayos rojo, verde y azul. Todo el rango de respuesta es el de la longitud de onda de 400 a 700 nanómetros lo que se define como espectro visible. Si la longitud es ligeramente menor a 400 nm es espectro ultravioleta cercano y si es mayor de 700 nm es definido como infrarrojo cercano.

La espectroscopia mide el comportamiento de un material en presencia de radiación electromagnética. Basado en el espectro electromagnético, existen distintas técnicas de espectroscopia. Por ejemplo, la radiación de radio frecuencia actúa como la base de la espectroscopia de resonancia magnética, radiación infrarroja para la espectroscopia infrarroja, la radiación gamma para la espectroscopia Mossbauer o la radiación ultravioleta para la espectroscopia UV-visible [19].

Un espectro puede ser de emisión o absorción. En este último, el rayo se monitorea antes y después de pasar a través de una muestra. La absorción sucede cuando la energía de los fotones concuerda con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos o vibracionales de la materia la cual es encontrada cuando se presenta un cambio de longitud de onda de la luz [20].

Un esquemático de un espectrómetro de absorción se muestra en la figura 2.1. Idealmente la fuente de luz es continua sobre la región de interés y no muestra variaciones de intensidad. Los filamentos calientes funcionan como buenas fuentes de iluminación continua. Por ejemplo, un filamento de tungsteno al momento de calentarse emite radiación en el espectro visible, en el ultravioleta y en el infrarrojo cercano. Un monocromador construido alrededor de una rejilla de difracción funciona como un selector de longitud de onda. La intensidad de la luz que es transmitida a través del monocromador es medida para adquirir un espectro de intensidad de la luz en función de la longitud de onda. La intensidad se puede medir con un tubo fotomultiplicador (PMT), un fotodiodo o algún otro dispositivo detector de luz [20].

En un espectrómetro de emisión, la muestra debe excitarse en los estados cuánticos para que pueda emitir. Se logra comúnmente por descarga eléctrica, aunque es posible excitar la banda óptica. El monocromador es usado para seleccionar una longitud de onda de emisión específica de la muestra y la intensidad de esta longitud de onda es medida con la incidencia de la luz en

un detector. Se obtiene el espectro de emisión con la señal adquirida como función de la longitud de onda.

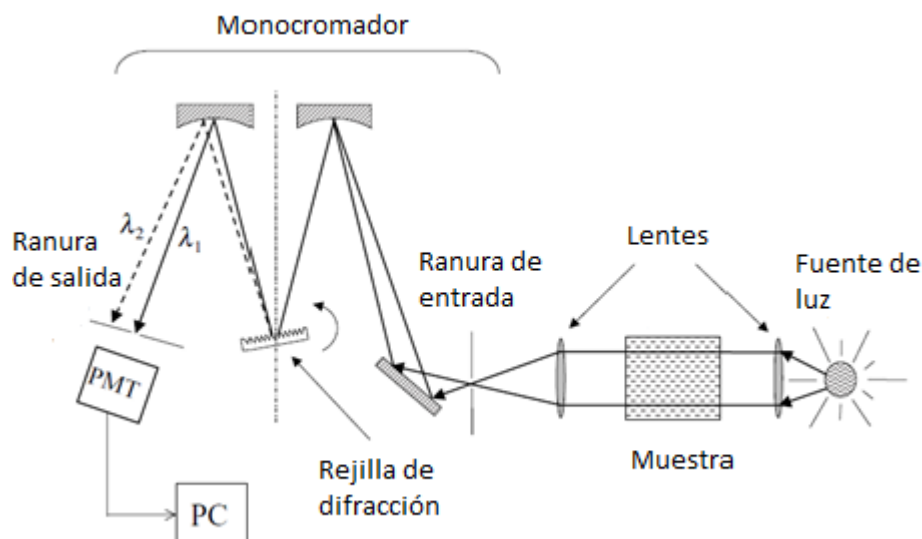


Figura 2.1. Diagrama esquemático de un espectrómetro [20].

Los monocromadores tienen aperturas de entrada y salida para mejorar la resolución espectral sacrificando la sensibilidad, debido a una reducción en el rendimiento de la luz. Por ejemplo, las rendijas de salida en un espectrómetro de emisión pueden repartirse en un detector de múltiples canales como los arreglos de fotodiodos y dispositivos de carga acoplada (CCD). Estos dispositivos miden intensidad en función de la posición en la superficie del detector permitiendo la adquisición simultánea de una gran porción del espectro.

2.3. Espectroscopia de reflectancia

La incidencia de un rayo de luz sobre una superficie transparente como el vidrio causa un esparcimiento en donde la onda se encuentra con un arreglo extenso de átomos con minúsculas separaciones. Durante el fenómeno de transmisión en un medio denso las ondículas se cancelan entre ellas en todas las direcciones excluyendo la de avance por lo que el rayo continúa propagándose. Esto no sucede entre dos medios como aire y vidrio ya que cuando un rayo

impacta en dicha interfaz, algo de luz siempre se esparce en dirección contraria a su propagación inicial, esto es a lo que se le conoce como fenómeno de reflexión [21].

Cuando una superficie es suave, la luz es reemitida por millones de átomos que se combinan para formar un solo rayo bien definido gracias al proceso llamado reflexión especular. De otro modo cuando la superficie es irregular en comparación a la longitud de onda, a pesar de que el ángulo de incidencia sea igual que el ángulo de reflexión para cada rayo, el lote completo de rayos emergerá en cualquier camino posible constituyendo lo que se conoce como reflexión difusa. Ambas situaciones son extremas, el comportamiento de la mayoría de las superficies recae en un punto intermedio [21].

La medición de un espectro de reflexión es más vulnerable que el espectro de transmisión ya que depende en cierta parte de la dureza de la muestra, así como del control geométrico de las luces incidentes y reflejadas con respecto a la muestra de la superficie. El posicionamiento de la muestra en un espectro de reflexión necesita cuidado extenso para la superficie de reflexión ya que debería de alinearse con el espejo de calibración. Este espejo es altamente reflectivo con un recubrimiento metálico para una reflectividad lo más cercana posible al 100% que sea posible manteniéndose libre de polvo y de difracción [17].

2.3.1. Reflexión interna y externa

Supóngase que la luz viaja de derecha a izquierda a través de un gran bloque homogéneo de vidrio el cual es partido a la mitad con un corte perpendicular al rayo de luz. Los dos segmentos separados se exponen al aire. Justo antes del corte no había ninguna onda de luz viajando en la dirección a la izquierda del vidrio, el rayo solo avanzaba. Pero ahora una parte del rayo es reflejado del bloque hacia la derecha debido a que la luz viaja de un medio menos denso a otro más denso. A este evento se le conoce como reflexión externa. En otras palabras, el índice del medio incidente es menor al del medio transmisor y como lo mismo sucede en la sección que se mueve a la izquierda, este rayo también se refleja de vuelta. El rayo incide perpendicularmente en el vidrio proveniente del aire y este deberá ser de nueva cuenta reflejado. Ese proceso se

conoce como reflexión interna por que el medio incidente es mayormente denso que el medio transmisor [21].

2.3.2. Espectroscopia de reflexión interna

La espectroscopia de reflexión interna (IRS) es una técnica para el análisis de muestras de polímeros con baja transmisión. Involucra un cristal con un alto índice refracción y baja absorción de radiación infrarroja en la región de interés [22].

En esta técnica un material cristalino de índice de refracción alto es usado como un elemento de reflexión interna. El rayo entra en el elemento con un ángulo que excede el ángulo crítico provocando la reflexión total interna. La profundidad de penetración está en el orden de la longitud de onda. La ventaja principal de la IRS es que el espectro de muestras opacas puede obtenerse. La dimensión de un cristal determina la sensibilidad de la técnica de reflexión total atenuada (ATR). La relación señal ruido es mejorada con un incremento en el número de reflexiones, lo cual es una función de la longitud del cristal y el ángulo de incidencia.

El modo de interacción es único porque la radiación de prueba es propagada en un elemento de reflexión interna. La radiación interactúa con el material de interés el cual está en contacto con el elemento, formando una interfaz a través de la cual un campo evanescente no propagante penetra en la superficie del material de interés a una profundidad en el orden de una longitud de onda de la radiación. El campo eléctrico en la interfaz penetra el medio extraño en forma de un campo evanescente cuya amplitud decae excepcionalmente con la distancia en el medio extraño.

Una de las limitaciones de la mayoría de las técnicas de muestreo es la necesidad de colocar la muestra dentro del espectrómetro. Las fibras ópticas en el modo ATR se pueden usar para transportar un rayo de luz de un espectrómetro a un punto remoto.

Un dispositivo ATR que se ha vuelto bastante popular es la celda comercial de la célula circular ATR que tiene una superficie efectiva grande de aproximadamente 7-8 veces mayor que la de un rectángulo ordinario IRS de cristal.

Es bastante útil para estudios en medios acuáticos porque es posible eliminar la absorción del agua de manera constante.

2.3.3. Espectroscopia de reflexión externa

Cuando una muestra es depositada en la superficie de un espejo suavizado como un sustrato, es posible que se use la técnica de reflexión especular o espectroscopia de reflexión externa (ERS), la cual se lleva a cabo con el rayo en incidencia cercana a la normal. La reflectancia especular está completamente gobernada por el formalismo de Fresnel y es predominantemente una función del índice de refracción. La luz incidente refleja sobre la superficie de la muestra y no penetra la muestra. Si la superficie es suave los ángulos de reflexión y de incidencia son iguales y el rayo reflejado mantiene las características de polarización del rayo incidente. Este tipo de reflexión se conoce como reflexión de Fresnel [22].

En ERS, el rayo hace una reflexión de ángulo alto de aproximadamente 88° grados de la muestra. Una o varias reflexiones pueden usarse. Para el análisis de recubrimientos, se necesitan múltiples reflexiones. El método de ERS ha sido particularmente valorado para examinar recubrimientos y adhesivos en superficies de metales. El problema con la reflexión especular es que en esta técnica el requerimiento de un sustrato es muy similar al de un espejo por lo que pocas muestras prácticas pueden ser estudiadas.

Cuando la radiación electromagnética es especularmente reflejada por una superficie brillante como un metal recubierto, la fase de la onda es modificada como una función de ángulo de incidencia. Para la incidencia normal la fase se modifica 180° grados, y el resultado es un nodo en el campo eléctrico de la superficie. Debido a este nodo de fuerza de campo cero, es imposible que la radiación se acople a una película delgada en la superficie.

Sin embargo, en ángulos altos de incidencia y para la luz polarizada en un plano de incidencia, el cambio de fase es tal que la fuerza del campo óptico normal de la superficie es alta. La luz polarizada normal al plano de incidencia mantiene su cambio de fase por 180° . El número de reflexiones cambia con el ángulo de incidencia y el ángulo óptimo, esto para obtener

el espectro IR con esta técnica. Bajo estas condiciones el acoplamiento del campo a la película delgada es de entre 10 y 50 veces más eficiente que el de una medición de transmisión de incidencia normal.

La espectroscopia de reflexión externa infrarroja es usada extensivamente en el estudio de películas delgadas en sustratos metálicos. El rayo incidente es directamente reflejado sobre la superficie metálica, y el rayo transmitido es atenuado en regiones de absorción del sustrato por otros materiales. El rayo reflejado interactúa con moléculas situadas en la superficie de los materiales parcialmente transmisores. El espectro de reflectancia resultante es una función de la polarización y del ángulo de incidencia, y provee una medición cuantitativa de las concentraciones de superficie y medición indirecta en la estructura y orientación de las moléculas en la capa superficial.

2.3.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) de reflexión difusa

La reflectancia difusa resulta de una radiación incidente, la cual ha viajado a través de un espesor finito de un material y es dispersada o reflejada en las superficies internas. El espectro de reflexión difusa muestra una reducción en la reflectancia de las frecuencias donde las bandas de absorción es resultado de la radiación penetrando la muestra a una distancia comparable a su longitud de onda y siendo parcialmente absorbida [22].

Esta reflectancia es una técnica importante de muestreo. Pero el espectro resulta de procesos físicos muy complejos. Una parte de la energía es reflejada en la superficie de la muestra sin ser absorbida y por lo tanto depende del tamaño y forma de las partículas. La otra parte penetra las partículas y es parcialmente absorbida. Esta energía es difractada o refractada en las partículas y luego es reflejada de acuerdo con las diferentes interfaces encontradas. La cantidad de energía absorbida depende de la concentración y de la absorbancia de los químicos constituyentes presentes en las partículas.

Cuando las muestras de alta dispersión se analizan, la reflectancia difusa es la espectroscopia elegida. Los problemas pueden surgir debido al tamaño de la distribución de las partículas de la

muestra, contenido de humedad y el empaquetado de la muestra; que colectivamente determinan la longitud del camino óptico. Adicionalmente cabe mencionar que la radiación especularmente reflejada contiene muy poca información química sobre la muestra, comparada con la radiación difusamente reflejada.

2.4. Hidroponía

Es el método utilizado en el cultivo de plantas con soluciones nutritivas acuosas basadas en minerales, en lugar de hacer uso del suelo agrícola. Las raíces de las plantas entran en contacto con la solución acuosa que cuenta con todo lo esencial para su crecimiento [12].

Esta técnica de cultivo desaparece las limitaciones que representa el uso de suelo convencional, con la diferencia de que cualquier material sólido que se pueda utilizar cumplirá la función de proveer soporte para la planta. Además, permite un control total sobre factores que afectan su desarrollo como humedad, oxigenación y nutrición.

El método hidropónico utiliza cualquier recipiente previamente desinfectado con agua clorada siguiendo un sencillo método: se inserta la semilla al centro de un medio que le aporte humedad, se riega con solución nutritiva hasta que germine y emerja la planta. Después la planta se coloca en una canastilla de soporte lo que permite que flote sobre el agua. La planta entra en contacto con la solución acuosa de donde adquiere sus nutrientes.

Las soluciones acuosas pueden contener en mayor o menor medida los nutrientes necesarios para el desarrollo del cultivo, sin embargo, es posible que contengan otro tipo de sustancias que pueden inhibir su desarrollo o metales pesados que las puedan contaminar. De igual manera existe la necesidad de monitorear ambas: las necesarias y las dañinas. Dado que existen compuestos que no son dañinos para las plantas que consumimos, pero sí para los humanos que nos exponemos a ellos de manera indirecta al ingerir las plantas [13]. La detección oportuna de estos agentes en las soluciones acuosas en las que entran en contacto las plantas es la motivación primordial que ha llevado al desarrollo de diferentes técnicas de análisis y a la elaboración de este trabajo.

Las técnicas de análisis comúnmente usadas, así como sus desventajas se explican en los subtítulos siguientes.

2.4.1. Técnicas de diagnóstico de déficit nutricional

Existen una serie de pruebas que se realizan para determinar la cantidad de uno o varios compuestos presentes en una planta. Estos procedimientos van desde un diagnóstico visual hasta un análisis de la composición de la savia de la planta. Cada técnica se describe a continuación.

El método de diagnóstico visual está basado en la observación directa y es utilizado comúnmente para detectar los posibles trastornos metabólicos resultantes de algún tipo de deficiencia nutricional o incluso como un análisis preliminar para la detección de un agente contaminante que pueda estar siendo adquirido por la planta. Por ejemplo, si el compuesto pudiera causar una inhibición de la absorción de nitrógeno, ésta se visualizaría como hojas color verde pálido o amarillas, iniciando del fondo y extendiéndose hacia arriba, incluso cubriendo el total de la planta [12]. El color de las hojas se puede utilizar como una evaluación visual del estado de los nutrientes. Pero también puede ser una prueba cuantitativa rápida el uso de medidores de clorofila utilizado como una manera no destructiva para evaluar el nitrógeno de las plantas. La reflectancia del pabellón de la hoja (infrarrojo cercano, o rojo) es empleado en sensado remoto, para evaluar el estatus de los campos. La reflectancia se ha mostrado relacionada a las concentraciones de clorofila y para indicar el estatus de nitrógeno en un campo. Este método depende del conocimiento y la capacidad visual de la persona que realice la prueba siendo su más grande deficiencia.

La prueba de tejido es una técnica de determinación rápida del estado de una cosecha y es llevada a cabo donde crecen las plantas. En una prueba de este tipo generalmente se extrae savia por medio de un molido con un filtrado para recolectar el líquido, donde, en el caso del nitrógeno, la evaluación es llevada a cabo por tiras sensibles al nitrato, o por dispositivos de mano capaces de medirlo [12].

Las pruebas enzimáticas no dan como resultado las concentraciones de nutrientes en las plantas, pero la actividad de las enzimas son un indicador de suficiencia o deficiencia de un nutriente en las plantas. La prueba se puede llevar a cabo en un tejido deficiente o en un tejido del cual se sospecha que se ha infiltrado para reactivar el sistema enzimático [12].

En la prueba de suelo se realiza una medición química o física de las propiedades basadas en una muestra de la tierra o suelo. Comúnmente es considerada como un análisis rápido para evaluar los elementos químicos extraíbles del suelo. Las pruebas existentes proveen el monto de nutrientes disponibles que las plantas pueden absorber. Las pruebas químicas del suelo suelen incluir medición de salinidad, pH, y presencia de elementos que puedan inhibir los efectos del crecimiento en las plantas [12].

Suponiendo que una población de personas, animales o plantas bajo condiciones naturales ha sido expuesta a ciertos compuestos; se cuenta con varias opciones sobre qué hacer, asumiendo que se tiene un conocimiento sobre si el compuesto se encuentra en el medio ambiente, sea aire, agua o suelo y que está en concentraciones que pueden causar problemas. La probabilidad de que la persona, animal o planta sea expuesta a este ambiente, debe existir. Después de tomar esto en cuenta se tienen opciones como recolectar muestras de tejido de la persona, animal, o planta y medir la concentración del compuesto. Existe un alto consumo de tiempo y dinero para procesar y analizar las muestras. Los laboratorios cobran cientos de dólares por muestra para obtener una idea clara del contaminante, además se requieren varias muestras. Incluso las universidades capaces de realizar las pruebas tienen costos de: mantenimiento, reactivos y pagos a estudiantes; sin tomar en cuenta que existe demanda en el uso de los instrumentos, lo que por consecuencia retrasa los análisis [13].

Cabe mencionar que la presencia de los contaminantes en alguno de los tejidos analizados no necesariamente significa que las especies hayan sido afectadas de manera irreversible, esto debido a que algunas especies de animales, plantas, e incluso los humanos; presentan resistencia a compuestos antes de mostrar algún tipo de reacción. Esta es una situación en la que los análisis

mostrados podrían no dar la respuesta más adecuada por lo que se necesitarían otros métodos alternativos.

2.5. Soluciones nutritivas y su composición

Una solución nutritiva para sistemas de hidroponía es una solución acuosa que contiene principalmente iones inorgánicos. Estos iones provienen de sales solubles de elementos esenciales para las plantas [23].

Los elementos esenciales (macronutrientes) tienen una función fisiológica y su ausencia evita que la planta cumpla su ciclo de vida. Actualmente se consideran como elementos esenciales: carbono, hidrógeno oxígeno, nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, hierro, cobre, zinc, manganeso, molibdeno, boro, cloro y níquel. Con la excepción del carbono y el oxígeno que están en la atmósfera, estos elementos se obtienen del ambiente donde crece la planta.

Otros elementos como el sodio, silicio, vanadio, selenio, cobalto, aluminio, yodo, entre otros, son considerados beneficiosos en bajas concentraciones (micronutrientes) y promueven el crecimiento o incluso reemplazan otros elementos. Las soluciones nutritivas más básicas cuentan con nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre sin olvidar que se deben de complementar con micronutrientes.

Las soluciones nutritivas contienen 6 de los elementos esenciales: Calcio, nitrógeno, fósforo, azufre, potasio y magnesio. De estos elementos surge un concepto de la relación de iones con aniones: NO_3 , H_2PO_4 , SO_4 , y los cationes: K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} . Esta relación mantiene los iones unidos [23].

La solución nutritiva aplicada de manera continua permite a la planta consumir iones en pequeñas concentraciones, por lo que si la planta cuenta con una solución de proporciones altas de nutrientes su consumo no afecta la producción, incluso ni siquiera son utilizados. Existen trabajos que muestran que la concentración de nutrientes se puede reducir a la mitad sin ningún efecto adverso en la masa y calidad de las gerberas y geranios. Incluso en tomates que experimentaron una reducción a la mitad de sus macronutrientes, una eliminación del abastecimiento de la solución nutritiva durante 16 días no afectó el crecimiento durante los siete

meses que se aplicaron dichos niveles de control. Aunque no hay que olvidar que siempre deben de cumplir con la demanda mínima de consumo de nutrientes.

Existe el caso contrario donde una solución con altas concentraciones de nutrientes puede derivar en una absorción excesiva que conlleva efectos tóxicos a la planta. Pero en el caso de algunas especies como es el caso de la salvia, si se aumenta su concentración al 200%, causa que las plantas florezcan incluso días antes que aquellas que tienen bajas concentraciones.

La composición y concentración de una solución nutritiva es dependiente del sistema de cultivo, el cultivo y las condiciones ambientales. La selección de la concentración de una solución para que la planta absorba el agua y los iones en la misma proporción.

Todas las soluciones hidropónicas se derivan de un protocolo que consiste en los macroelementos: nitrógeno, potasio, fósforo, calcio, magnesio y azufre; y los micronutrientes: hierro, boro, cobre, manganeso, níquel, zinc, molibdeno, cloro; y para especies con fijación al nitrógeno se añade el cobalto. Silicio y selenio también tienen beneficios, pero realmente no son esenciales.

2.5.1. Conductividad eléctrica de la solución nutritiva

La concentración iónica total de una solución nutritiva determina el desarrollo de una producción de plantas. El valor total de iones disueltos en sales en la solución ejerce lo que se conoce como presión osmótica que es una propiedad coligativa y es dependiente de los solutos disueltos. El potencial osmótico representa el efecto de los solutos que reducen la energía libre del agua al diluirla [23].

Una manera indirecta de estimar la presión osmótica es con la conductividad eléctrica, un índice de concentración capaz de estimar la cantidad de sales en una solución. La conductividad eléctrica funciona como un indicador de los iones que la planta puede utilizar.

La conductividad eléctrica es diferente para cada cultivo y depende también de condiciones ambientales. Los valores generalmente utilizados están en el rango de 1.5 a 2.5 dS (Siemens). Si se presenta una conductividad superior a este rango, se aumenta la presión osmótica que a su

vez inhibe el consumo de nutrientes y en el caso contrario de igual manera se presentan efectos negativos para la salud de la planta causando su pérdida.

2.6. Ecotoxicología

El término ecotoxicología describe una extensión natural de ecología y toxicología que incluye los efectos de los componentes químicos en cualquier aspecto del ambiente. Su objetivo se encuentra en la explicación de cómo las sustancias químicas son capaces de afectar la vida en un entorno. Se interesa en el impacto de los compuestos en las poblaciones, comunidades y sobre todo ecosistemas. Los contaminantes generan cambios de organización por medio de efectos fisiológicos en los organismos [13].

En general, toxicidad se refiere al potencial de una sustancia de producir efectos adversos en biota. Un toxico por tanto es un agente, lo más común un químico actuando solo o un constituyente es una mezcla ambiental compleja que produce un efecto adverso en un sistema biológico, causando muerte o daño a la estructura o función de un organismo. Más comúnmente los efectos adversos son caracterizados como desviaciones de los rangos normales de los puntos relacionados con sobrevivencia, crecimiento y reproducción. Esto se evalúa por medio de pruebas.

Las pruebas de toxicidad determinan el nivel de respuesta biológica indicada por los efectos adversos mostrados por los organismos expuestos a un contaminante. Las pruebas de toxicidad crónica permiten la evaluación de efectos adversos de una muestra expuesta (agua, suelo, sedimento) bajo una exposición de largo plazo. La duración de estas pruebas incluye uno o más ciclos de vida del organismo de prueba o se pueden realizar las pruebas durante una etapa vulnerable del organismo evaluado, para la detección de efectos adversos más sutiles como reducción en crecimiento o reproducción.

El agua es llamada el solvente universal porque muchas moléculas orgánicas e inorgánicas se pueden disolver en el agua. Sin embargo, la solubilidad del agua de un químico a otro varía de gran manera. La solubilidad se vuelve especialmente importante en el ambiente cuando un

contaminante está presente en el agua ya que disminuye la disponibilidad para los organismos. Con esto su reactividad es afectada por factores ambientales como la radiación UV.

Cualquier molécula en el ambiente es objeto de muchos factores degradantes que causan su descomposición o disminuyen su disponibilidad en el suelo o sedimento. Hay organismos biológicos que ayudan en la degradación de los compuestos tóxicos, particularmente si sus concentraciones no son extremas. Algunas especies de bacterias y hongos han resaltado por su habilidad de biodegradar tipos específicos de compuestos, por ejemplo, los organoclorados.

Muchos organismos asimilan o bioacumulan compuestos, adquiriéndolos en sus tejidos. Ciertas especies de plantas son particularmente tolerantes y pueden ayudar a remover los excesos del suelo. Estas plantas híper acumulan, es decir, asimilan altas concentraciones de algún elemento y cuando la temporada de crecimiento termina pueden ser cosechadas y quemadas para composta y ayudar remover estos elementos.

2.7. Trabajos Previos

En esta sección se presentan los trabajos de la literatura revisada que han establecido un precedente para el presente proyecto, así como la distinción sobre lo que se hace diferente.

2.7.1. Sensores basados en polímeros conductores

Los polímeros conductores han estado en la mira del mundo de la ciencia para formar parte del mundo de los sensores y actuadores. En la actualidad existen distintas aplicaciones en las que se hace uso de los polímeros conductores como el principal elemento sensor, a continuación, se presentan algunas de estas aplicaciones.

Nanomateriales de polímeros conductores han sido empleados para la detección de gases tóxicos, componentes volátiles o biológicos. Los polipirroles, la polianilina y el poly(3,4-etilenodioxifeno) están entre los polímeros conductores más utilizados para la elaboración de los sensores. Para la elaboración de estos polímeros se hace uso del proceso de polimerización oxidativa y estos cuentan con características ópticas y conductivas [3].

Las características ópticas y conductivas resultan de gran utilidad al analizar fenómenos como la acidez o alcalinidad de una solución. Entre los polímeros que son capaces de utilizar este potencial se encuentra el polipirrol el cual presenta una dependencia del pH entre 6 y 12 con su espectro obtenido. Debido a esta dependencia de pH y sus características ópticas se clasificó este sensor como uno del tipo óptico. Los sensores ópticos presentan ventajas en términos de costo, tamaño, tiempo de respuesta e incluso no son capaces de experimentar interferencia electromagnética [1], [3].

Existen sensores ópticos que funcionan con PANI que además son capaces de medir pH en el rango de 2 a 12 [2]. La dependencia al pH de la polianilina es de acuerdo a la absorción en 600 y 840 nm por lo que, en soluciones ácidas, la PANI se presenta con un color verde, pero en soluciones básicas toma un color azul [16].

Cabe mencionar que también existen trabajos en los cuales se ha dopado con diferentes compuestos a la polianilina entre los cuales destacan el ácido clorhídrico, fluorhídrico, yodhídrico, y bromhídrico. Los resultados obtenidos definen la máxima conductividad en orden descendiente iniciando con el ácido yodhídrico y el de menos conductividad el ácido bromhídrico [3]. Estos trabajos presentan posibles sustancias con las cuales se podrían realizar pruebas para establecer los patrones de conductividad de la polianilina.

El principio de electrocromismo presentado en polímeros conductores no es solo aplicado en sensores de pH, está visible en la polianilina que además de presentar características correspondientes a un sensor de pH, también se ha demostrado ser capaz de detectar halogenuros, iones de metales pesados, incluso algunos tipos de gas [5].

En trabajos recientes, la polianilina fue sintetizada con grafeno (Gr) para obtener un sensor de pH amperométrico. Este producto se obtuvo a través de electro-descomposición de la PANI y se observó que al exponer dicho compuesto a un medio ácido la corriente a través de este sensor aumentó y al colocarlo en un entorno alcalino la corriente incidente disminuyó. El sensor anteriormente descrito se comparó con otros dispositivos de medición de pH basados en grafeno. El compuesto Gr-PANI presenta un tiempo de respuesta menor al que contiene solo al grafeno, además de una sensibilidad en $-50.14 \mu A pH^{-1} cm^{-2}$ en un rango de pH de 1-5 y de 139.2

$\mu\text{ApH}^{-1}\text{cm}^{-2}$ para el rango de 7-11 [5]. Como ventajas adicionales, este sensor ofrece una solución de bajo costo capaz de ser aplicada en diagnósticos ambientales, químicos, o incluso clínicos [8].

Entre las variedades que se pueden obtener al sintetizar la polianilina con diferentes métodos, se presenta un sensor de pH basado en un compuesto de polianilina y grafeno amino-funcionalizado [1]. También se menciona una diversa cantidad de materiales para la detección, así como su desempeño como sensor. Entre los materiales presentados se encuentra el polipirrol con una señal potenciométrica, y en diferentes números de combinaciones se presenta la polianilina con señales: potenciométricas, ópticas, químicoresistivas, conductivas, amperométricas, y voltaicas. Esta versatilidad de combinaciones fue la base primordial para que efectivamente se construyera un sensor basado en fragmentos de grafeno amino-funcionalizado con una película de PANI que presentara un amplio rango de detección que va de 1 a 11 de pH, con una sensibilidad de 51.1 mV/pH [1].

En el trabajo presentado por Aditi Saikia se presenta un sensor fluorométrico fabricado con nano fibra de carbono y polianilina, utilizado en la detección de Arsénico (III) dentro de agua. Este sensor funciona para detectar una concentración de hasta 0.001 ppb, que incluso mejora la estabilidad térmica y la deslocalización de los radicales libres [9].

Las pruebas realizadas con metales pesados describen la interacción de la polianilina en su forma de sal esmeraldina con iones de cobre (II). Durante esta interacción se pudo observar un cambio en la estructura de la banda eléctrica de la polianilina que potencialmente detecta metales pesados debido a los cambios en sus características ópticas [10].

En conjunto con lo anterior mencionado se explica el caso en que la polianilina presenta una sensibilidad alta, capaz de detectar concentraciones de gas amoníaco con diferentes tiempos de respuestas (Tabla 2.1) ya sea en su forma pura o sintetizados con diferentes materiales (Tabla 2.2) [11], [16].

Tabla 2.1. Desempeño de detección de gas amoníaco para polímeros conductores [16].

Elemento sensor	Respuesta en (%) a x ppm	Tiempo de respuesta	Tiempo de recuperación	Temperatura
PANI	140% a 100 ppm	60 s	240 s	Ambiente
PANI	2400% a 100 ppm	500 s	NA	Ambiente
Polipirrol	15% a 10000 ppm	N/A	NA	Ambiente
Polipirrol	10% a 166 ppm	15 min	20 min	Ambiente

Tabla 2.2. Desempeño sensorial de la PANI sintetizada con otros materiales de carbono [16].

Elemento sensor	Respuesta (%) a x ppm	Sensibilidad (%/ppm)	Tiempo de respuesta	Tiempo de recuperación
MWCNT	16% a 90 ppm	0.2	1.5 min	3 min
MWCNT	320% a 100 ppm	0.9	20 min	40 min
MWCNT	120% a 100 ppm	1	50 s	200 s
MWCNT	14% a 50 ppm	0.2	3 min	1 min
rGO	60% a 50 ppm	0.75	100 s	300 s
rGO	50% a 50 ppm	0.01	1000 s	50 s
rGO	4900% a 100 ppm	200	18 s	36 s
Nanoplateletas de grafeno	80% a 100 ppm	7.7	50 s	23 s
Quantum dots de grafeno	40% a 100 ppm	0.4	115 s	45 s
GO	1800 % a 100 ppm	8	61 s	10 s

CAPÍTULO 3.

PROCEDIMIENTO

3.1. Selección del tipo de polianilina

Se mencionan en el capítulo anterior las ventajas que presentan los polímeros conductores al utilizarse en la implementación de sensores. Las características que poseen además de su bajo costo, son de las razones por las que se seleccionó un polímero conductor para la implementación de un sensor. De todos estos polímeros el que destaca es la polianilina que cuenta con diferentes estados de oxidación, pero no todos son completamente aptos para su implementación como un sensor, al menos no como la polianilina esmeraldina. Ésta forma presenta un dopaje que le brinda una capacidad conductiva, estabilidad en condiciones de ambiente, incluso se puede sintetizar con otros materiales y aumentar su afinidad de interacción con compuestos específicos.

La polianilina base esmeraldina se adquirió con ayuda del CICATA-IPN, unidad Legaria. Se adquirieron 12 muestras de polianilina depositada en sustratos de vidrio como se observa en la Figura 3.1. A cada una de las muestras se le asignó un nombre y un número, por ejemplo, a la primera muestra de polianilina que se sometió a pruebas se le dio el nombre de PANI 1, a la segunda PANI 2 y así consecutivamente para las 12 muestras. Estas muestras se utilizaron para evaluar las características ópticas que presenta la polianilina, como lo es el cambio de coloración.

Adicionalmente a las muestras que se depositaron en sustratos de vidrio, se prepararon muestras de polianilina en una configuración diferente que permita la observación de sus características eléctricas. El CICATA proporcionó polianilina sal esmeraldina que fue comprimida en forma de pastilla y se le colocaron terminales de cobre unidas con pintura de plata como se muestra en la figura 3.2. La razón por la cual llevan las terminales de cobre es para que sea posible conectar las en un sistema de medición y analizar el comportamiento eléctrico de la polianilina al entrar en contacto con algún compuesto.



Figura 3.1. Muestras enumeradas de polianilina depositada en sustratos de vidrio.

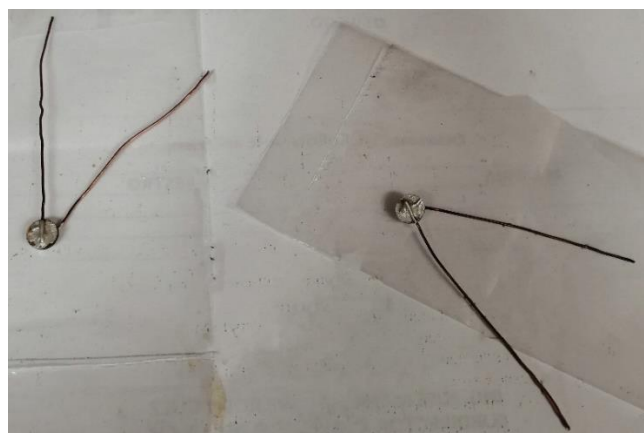


Figura 3.2. Polianilina en forma de pastilla con terminales de cobre soldadas con plata.

3.2. Selección de la solución nutritiva a utilizar

Un sistema de hidroponía cuenta con elementos principales para su funcionamiento como tal, al ser una técnica de cultivo en agua, ésta se vuelve su punto más importante. El agua en el sistema tiene la misma función que la tierra en la agricultura convencional, asegurar el crecimiento de los elementos contenidos en ella, en este caso las plantas. Por si sola el agua del sistema no es capaz de brindar todos los elementos nutritivos que las plantas necesitan, por lo que se necesita suplementarlos con una solución nutritiva.

La solución nutritiva contiene macronutrientes y micronutrientes que le brindan a la planta la capacidad de cumplir sus funciones biológicas. Existen soluciones más específicas para algunas especies de plantas, pero todas las soluciones básicas contienen azufre, magnesio, calcio, potasio, nitrógeno, fósforo y una pequeña cantidad de micronutrientes. El contenido de la solución y la concentración de los elementos dependerá de la especie de cultivo. Esta es la razón por la cual primero se selecciona la planta y después cómo nutrirla.

Inicialmente para la selección de las plantas se consultó y utilizó una especie que permitiera su crecimiento y maduración en un periodo reducido de tiempo. Después de la consulta con el experto el Dr. Gilberto Erosa del laboratorio de química de la UACH se seleccionaron dos variedades de lechuga: la lechuga larga y la Great Lakes. Para estas variedades se utilizó una solución general balanceada adquirida con un proveedor especializado. Cada lote de 1000 litros de esta solución nutritiva contiene: 1000 g de nitrato de calcio, 445 g de nitrato de potasio, 200 g de nitrato de amonio, 220 g de dihidrógeno fosfato de potasio (fosfato monopotásico), 315 g de sulfato de magnesio y 40 g de micronutrientes (cobre, zinc, molibdeno, manganeso, fierro y boro) (Tabla 3.1).

Buscando conocer la interacción de la solución nutritiva con el sensor, inicialmente se expusieron las muestras a cada uno de los compuestos de ésta. Para llevar a cabo este proceso se mantuvo la proporción de cada compuesto de la solución nutritiva y se analizó el comportamiento del sensor durante la exposición ante cinco concentraciones diferentes (Tabla 3.2). Este proceso se realizó con dos solventes diferentes: agua del grifo y agua destilada. El propósito del agua destilada era analizar el compuesto en su forma más pura a diferencia del agua del grifo que contiene compuestos adquiridos de la tubería o del yacimiento del cual proviene, además de que está acorde al agua utilizada en los sistemas de hidroponía.

Adicionalmente, a las soluciones se les realizaron mediciones de conductividad con un medidor de sólidos disueltos totales (TDS) cuyas unidades son partes por millón (ppm). Los datos que se obtuvieron se presentan en unidades de conductividad (Siemens), (Tablas 3.3 y 3.4). Estos datos de conductividad explican la aportación de conductividad de los compuestos

al total de la solución. Si la conductividad disminuye es debido a la baja concentración de uno o varios compuestos. Por ejemplo, si en la solución nutritiva se consume en gran parte el nitrato de calcio, la conductividad disminuye significativamente. Siendo esta situación una aplicación para el sensor de PANI ya que se presentaría un cambio en la conductividad y como consecuencia un color distinto a la inicial.

Tabla 3.1. Los compuestos químicos que conforman la solución nutritiva con su representación en gramos, masa molecular y su molaridad.

Nombre	Nomenclatura	Grado Equivalente (N – P – K – Ca – Mg – S)	Cantidad (g)	Masa Molecular (g/mol)	Concentración en masa (g/L)
Nitrato de Calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15.5 – 0 – 0 – 19 – 0 – 0	1000	164.1000	1.000
Nitrato de Potasio	KNO_3	13 – 0 – 44 – 0 – 0 – 0	445	101.0983	0.445
Nitrato de Amonio	$(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)$	35 – 0 – 0 – 0 – 0 – 0	200	80.0430	0.200
Fosfato Monopotásico	KH_2PO_4	0 – 52 – 34 – 0 – 0 – 0	220	136.0855	0.220
Sulfato de Magnesio	Mg SO_4	0 – 0 – 0 – 0 – 9.1 – 14	315	120.3676	0.315

Tabla 3.2. Gramos por litro necesarios para tener una solución de cinco concentraciones distintas que van desde la mitad hasta el doble.

Nombre	Nomenclatura	Grado Equivalente (N – P – K – Ca – Mg – S)	Concentración en masa (g/L)				
			0.5X	0.8X	X	1.25X	2X
Nitrato de Calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15.5 – 0 – 0 – 19 – 0 – 0	0.5000	0.8000	1.0000	1.2500	2.0000
Nitrato de Potasio	KNO_3	13 – 0 – 44 – 0 – 0 – 0	0.2225	0.3560	0.4450	0.5563	0.8900
Nitrato de Amonio	$(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)$	35 – 0 – 0 – 0 – 0 – 0	0.1000	0.1600	0.2000	0.2500	0.4000
Fosforo Monopotásico	KH_2PO_4	0 – 52 – 34 – 0 – 0 – 0	0.1100	0.1760	0.2200	0.2750	0.4400

Sulfato de Magnesio	Mg SO ₄	0 – 0 – 0 – 0 – 9.1 – 14	0.1575	0.2520	0.3150	0.3938	0.6300
---------------------	--------------------	--------------------------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabla 3.3. Valores de conductividad obtenidos de mediciones a compuestos nutritivos disueltos en agua destilada.

Nombre	Agua destilada (37.44 µS)				
	0.5X (µS)	0.8X (µS)	X (µS)	1.25X (µS)	2X (µS)
Nitrato de calcio	555.36	854.88	1043.64	1263.60	1887.60
Nitrato de potasio	315.12	497.64	608.40	751.92	1148.16
Nitrato de amonio	190.32	276.12	330.72	405.60	624.00
Fosforo monopotásico	118.56	159.12	191.88	229.32	326.04
Sulfato de magnesio	154.44	226.20	268.32	310.44	452.40

Tabla 3.4. Valores de conductividad obtenidos de mediciones a compuestos nutritivos disueltos en agua del grifo.

Nombre	Agua del grifo (552.24 µS)				
	0.5X (µS)	0.8X (µS)	X (µS)	1.25X (µS)	2X (µS)
Nitrato de calcio	812.76	1319.76	1491.36	1653.60	2168.40
Nitrato de potasio	794.04	956.28	1057.68	1176.24	1521
Nitrato de amonio	663	726.96	773.76	823.68	1017.12
Fosforo monopotásico	589.68	664.56	684.84	709.80	812.76
Sulfato de magnesio	617.76	708.24	741	776.88	893.88

3.3. Selección de los elementos a detectar

La polianilina ha demostrado su capacidad de reaccionar a distintos compuestos. Estos causan un cambio en su conductividad y en su coloración, entre estos materiales destacan algunos de los llamados metales pesados. Además de que logra mantener e incluso mejorar sus capacidades de detección al encontrarse en un medio acuoso y es gracias a esto que un sensor basado en polianilina puede ser aplicado dentro de sistemas hidropónicos. Dentro de los sistemas de hidroponía las plantas obtienen sus nutrientes de una solución nutritiva y para la implementación de un sensor en un sistema como éste se requiere conocer el comportamiento de los elementos que conforman la solución nutritiva. Por esto se eligieron los compuestos de la solución nutritiva utilizada en el sistema de hidroponía que se elaboró.

La elaboración del sistema de hidroponía donde se utilizó la solución nutritiva se establece en la sección siguiente.

3.4. Elaboración del sistema hidropónico

Una parte importante de la aplicación del sensor desarrollado en el presente trabajo es el sistema hidropónico, el cual se elabora conforme a las necesidades existentes del cultivo o del proyecto en específico. Para el cultivo de las especies de lechuga utilizadas se seleccionó un sistema de hidroponía del tipo raíz flotante (Figura 3.1). Este consiste en un contenedor con el agua y la solución nutritiva, sobre el líquido se encuentra un soporte de unicel u otro material flotante con orificios que permiten colocar una canastilla que contiene al espécimen vegetal en que esté en contacto con la solución. También cuenta con una bomba de circulación de agua que evita el estancamiento y posible formación de microorganismos que inhiban el crecimiento de la planta. Además, permite la distribución uniforme de los nutrientes a todos los especímenes presentes y oxigena el líquido. Pero para poder colocar las plantas primero éstas tienen que alcanzar un estado de maduración que se lleva a cabo por un proceso conocido como germinación.



Figura 3.1. Diagrama de sistema de hidroponía de raíz flotante.

La germinación consiste en una preparación preliminar de las semillas donde se toman de 2 a 3 semillas y se colocan dentro de un pedazo de suelo agrícola. La tierra contiene distintos materiales que ayudan a mantener la humedad y la absorción de nutrientes. Esta actividad se realizó en el invernadero del Instituto Tecnológico de Chihuahua. Al almácigo se le colocaron semillas en 50 espacios de suelo. Las semillas se humedecieron con solución nutritiva durante dos semanas alternando un día de regado y un día de sequía. Después de ese periodo, 43 de estas semillas brotaron con una germinación del 85%. Ya que las lechugas que germinaron se trasplantaron al sistema de hidroponía cuya elaboración se describe a continuación.

Para la elaboración de los elementos primordiales del sistema de hidroponía se utilizó un recipiente de plástico rectangular, un recipiente cilíndrico, una bomba de agua, una pieza de espuma rígida de poliestireno extruido y un calentador de pecera. Con estos objetos se elaboró el sistema hidropónico mostrado en la Figura 3.2. Al material flotante se le hicieron los orificios necesarios para colocar las canastillas y soporte principal para las 8 lechugas trasplantadas. Dentro del diseño original no se contaba con ningún tipo de protección contra los cambios de clima por lo que se colocó un calentador. Un temporizador también estaba encargado de encender la bomba que hacía fluir el líquido del depósito de agua a la cama flotante. Se programó el temporizador para funcionar 30 minutos cada dos horas. Adicionalmente al calentador se le colocó a la parte de la cama flotante una estructura con alambre recubierto de plástico para

proteger las lechugas del clima extremo que se presentó durante los meses de noviembre y diciembre.

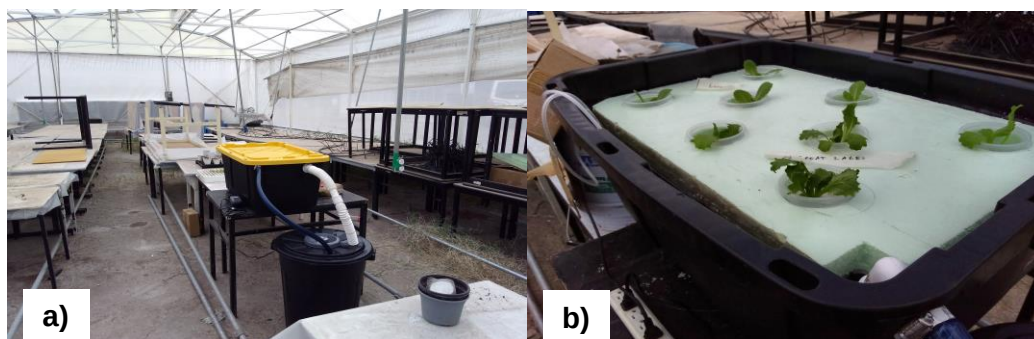


Figura 3.2. a) Sistema de hidroponía, b) plantas trasplantadas al sistema de hidroponía en la cama flotante.

El sistema hidropónico estuvo en funcionamiento durante 5 semanas, al término de este tiempo las plantas mostraron un crecimiento considerable e incluso aptas para consumo humano. Cabe mencionar que la conductividad de la solución se monitoreo durante todo el periodo de funcionamiento ya que cualquier cambio súbito es indicativo de alguna deficiencia nutritiva en la solución.

3.5. Configuración de los sensores de polianilina

La elaboración del sensor se llevó a cabo con dos diseños por separado que permitieran el análisis a detalle del comportamiento de las dos características más importantes: la coloración y la conductividad.

Para analizar la coloración se depositó polianilina esmeraldina en sustratos de vidrio (portaobjetos). La PANI forma una capa delgada sobre una parte del sustrato. Esto permite que el polímero pueda entrar en contacto con la sustancia a analizar mientras que la parte sin depósito sirve para sujetarlo (Figura 3.3).

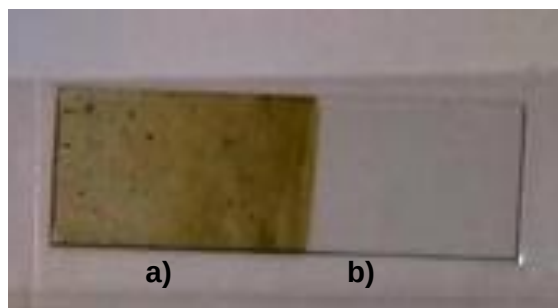


Figura 3.3. Portaobjetos con a) polianilina depositada y b) sin polianilina depositada.

La segunda configuración se preparó para estudiar el comportamiento de las características conductivas de la polianilina. La estructura de esta configuración consistió en polianilina comprimida formando una pastilla redonda a la cual se le adicionaron terminales de cobre que se mantenían unidas con pintura de plata, Figura 3.4. El propósito de las terminales fue la evaluación del funcionamiento del sensor con un medidor de conductividad, en este trabajo se utilizó un multímetro. Esta configuración presenta desventajas como la baja estabilidad mecánica y la fusión en frío del material que une las terminales.



Figura 3.4. Sensor de polianilina en forma de pastilla con terminales de cobre.

3.6. Arreglo experimental

Se preparó un arreglo experimental para colocar los portaobjetos con la polianilina depositada. En la figura 3.5 se muestra el arreglo utilizado, éste cuenta con el espectrómetro, un sujetador de muestras a 45 grados y una fuente de iluminación. La fuente de iluminación es un reflector de halógeno de 500 watts con filamento de tungsteno, tiene un pico de emisión de 968 nm. La radiación emitida por esta fuente incide en la muestra que es observada gracias a la fibra óptica del espectrómetro Ocean Optics USB 4000.

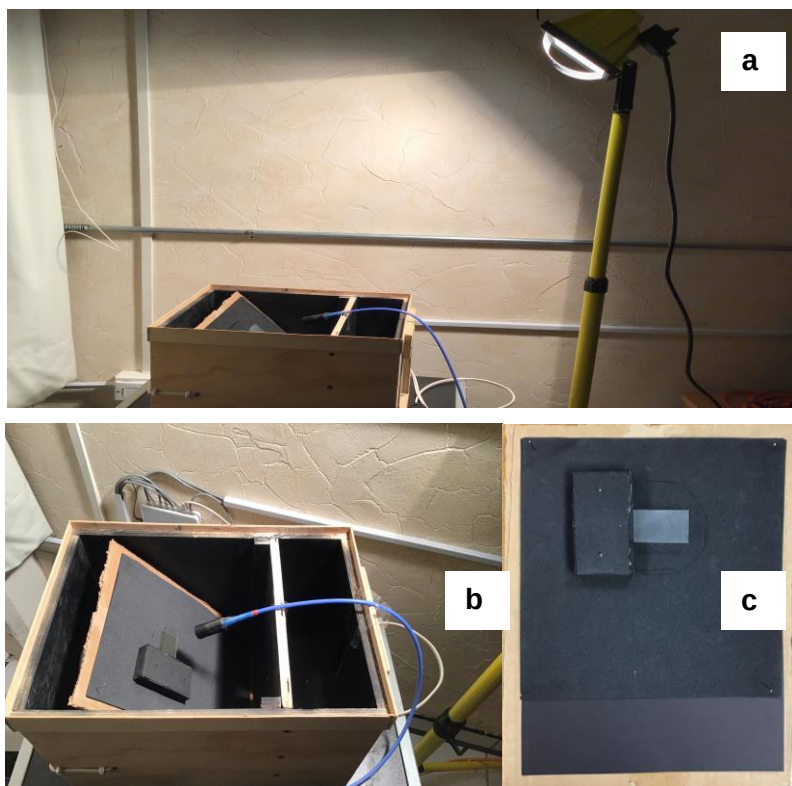


Figura 3.5. a) Arreglo experimental, b) fibra óptica y sujetador de muestras y c) sujetador de muestras con portaobjetos.

3.7. Adquisición de datos y preprocesamiento

Por el fenómeno de electrocromismo que caracteriza a la polianilina, se llevaron a cabo dos tipos de mediciones que evalúan los dos elementos importantes de este fenómeno: mediciones de cromaticidad y de conductividad. Para estos dos tipos de mediciones se contaban con los dos tipos de configuraciones mencionadas anteriormente. El procedimiento de las pruebas se describe en las siguientes secciones.

3.7.1. Mediciones de cromaticidad

Las pruebas consistieron en la exposición de las muestras de polianilina a las soluciones elaboradas. Se asignó una muestra a cada solución específica y la exposición se llevó a cabo de la concentración menor a la mayor, de la solución dada. Esto para evitar cualquier posible

saturación que causara el mal funcionamiento prematuro de la muestra de PANI. Para cada concentración se expusieron las muestras 30 minutos, después de ese tiempo se tomaron las muestras y se realizó un proceso de secado por gravedad complementado por un secado absorbente. Al terminar el proceso de secado se colocaron las muestras en el arreglo experimental y se adquirió el espectro. El software Oceanview permitió la visualización, así como la adquisición de los datos primarios del espectro de reflectancia de cada una de las muestras Figura 3.6.

Inicialmente en la interfaz de OceanView se seleccionó el tipo de prueba que se realizó a la muestra. Para el caso de las muestras de polianilina se seleccionó adquirir el espectro de reflectancia. Después se eligió el modo adquisición activa (*Active acquisition*), luego se configuraron los parámetros del promediado de escaneos (*scans to average*), el ancho del filtro Boxcar (*boxcar width*) y el tiempo de integración (*Integration time*) donde fueron asignados los valores de 2 ms, 3 ms y 300 ms respectivamente.

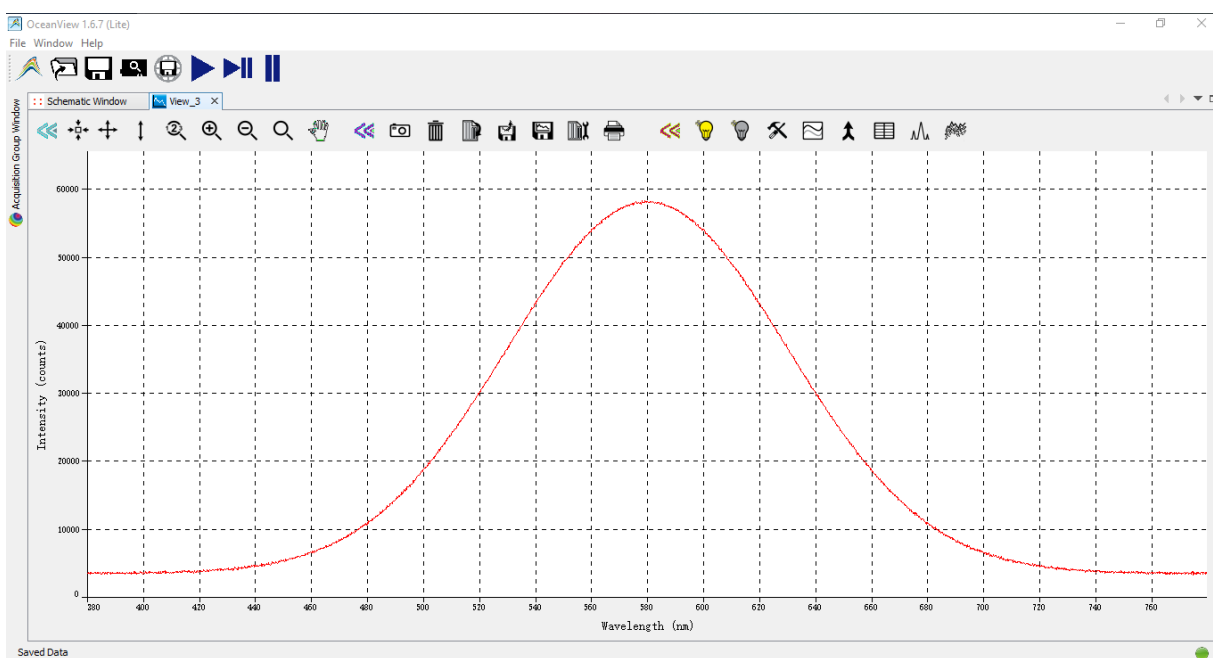


Figura 3.6. Interfaz de usuario del software del Oceanview mostrando la gráfica espectral.

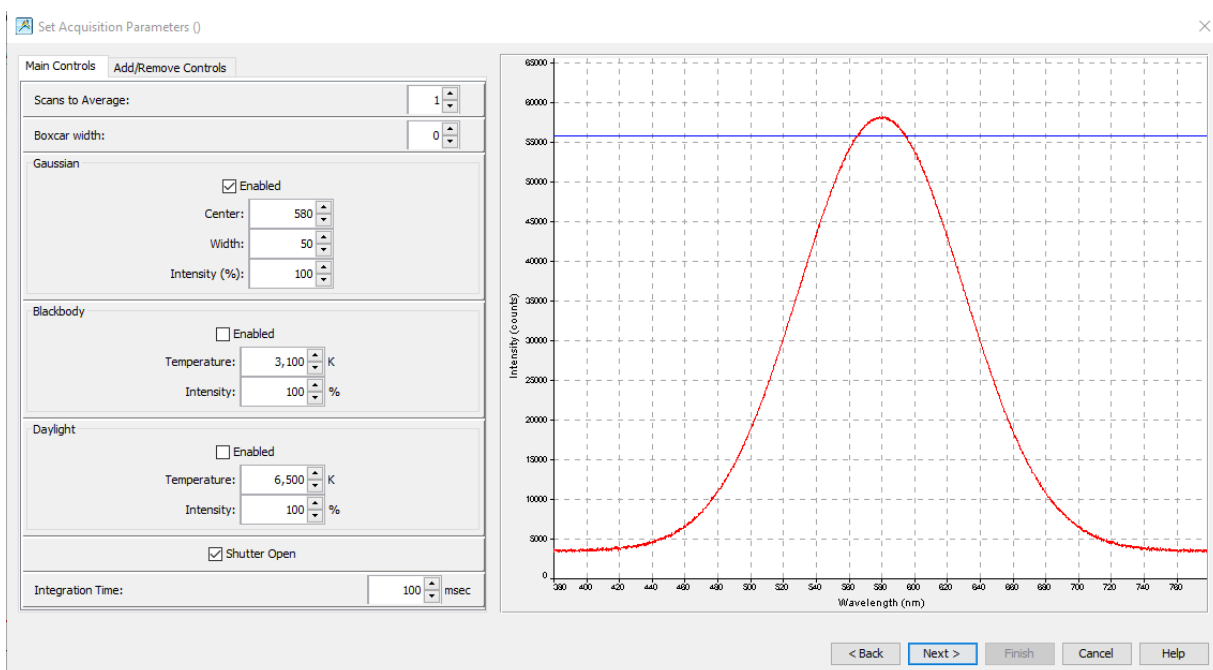


Figura 3.7. Interfaz de usuario con los parámetros de adquisición del software Ocean Optics.

Para visualizar los datos obtenidos del espectrómetro se escribió un código en Matlab en el cual se realiza la lectura de los datos primarios de longitud de onda e intensidad del archivo tipo texto, que se obtiene del software del espectrómetro.

3.7.2. Mediciones de conductividad

La conductividad representa una parte importante del fenómeno de electrocromismo, esto debido a que un cambio de coloración se refleja con un cambio de conductividad. Por lo que las muestras de polianilina en configuración de pastilla se sumergirían a los mismos compuestos que en las muestras de cromaticidad. Inicialmente se observó su funcionamiento como un sensor de conductividad al exponerse a una solución conductiva de características conocidas como el agua con cloruro de sodio (sal).

Se preparó una solución de 1 litro de agua a la que se le disolvió un gramo de cloruro de sodio. Dentro de la sustancia se colocó la pastilla de polianilina y se conectó a un multímetro. Se realizaron 8 mediciones con 2 muestras de PANI: la muestra PANI 2 y 3. A diferencia del

experimento de cromaticidad, las mediciones de conductividad no tuvieron un tiempo de exposición, solo se esperó a que la medición se estabilizara. Se utilizó el método de medición de conductividad de cuatro puntas con un multímetro Keysight, Figura 3.8.

Con las pruebas se observó que la resistencia mecánica de la configuración comprometió la estructura completa y las pastillas se partieron por la mitad.



Figura 3.8. Multímetro digital Keysight Agilent 3458A.

CAPÍTULO IV

PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Cromaticidad

Inicialmente se adquirieron los datos del espectro de reflectancia de las muestras de polianilina, después de esto se preprocesaron los datos y a continuación se presenta lo que fue el procesamiento realizado, para poder realizar la interpretación de los datos.

Los datos del espectrómetro se almacenan en un archivo de texto con datos de identificación de la adquisición como: la fecha, hora, nombre de la muestra y parámetros de configuración.

Para la lectura y visualización de los datos se elaboró un código de Matlab que lee los datos y los asigna a una matriz. Esta matriz es después leída para que su contenido se muestre en una gráfica de longitud de onda (eje horizontal) e intensidad (eje vertical). Después se invoca una función llamada *peakfit*, que permite visualizar y ajustar una matriz de datos a un gran listado de modelos estadísticos elegidos por el usuario.

La función *peakfit* presenta primero una interfaz donde se muestran los datos de la matriz proporcionada, estos datos se presentan en gráficas como se observa en la Figura 4.1. En esta interfaz se observan dos gráficas, la primera es solo un acercamiento de una sección de la segunda gráfica mostrada. En la gráfica con acercamiento se delimitan los picos de la gráfica que el usuario desea ajustar. Por lo que cada una de las gráficas procesadas se limitaron al único pico con el que todas las representaciones de los datos contaban. Después de restringir el área de ajuste se hace uso de los controles mostrados en la interfaz para iniciar el ajuste de los datos.

El ajuste utilizado fue el Gaussiano que es mostrado en una segunda ventana emergente del programa Figura 4.2. El ajuste Gaussiano se utilizó debido a que es el modelo que presenta el menor porcentaje de error en comparación con los tipos de ajustes utilizados para espectros como los evaluados. Después de que se hace el ajuste, se muestra una segunda interfaz donde

se presentan: la gráfica de los datos ajustados, el gráfico residual, el valor del centro y el ancho del pico del nuevo espectro ajustado.

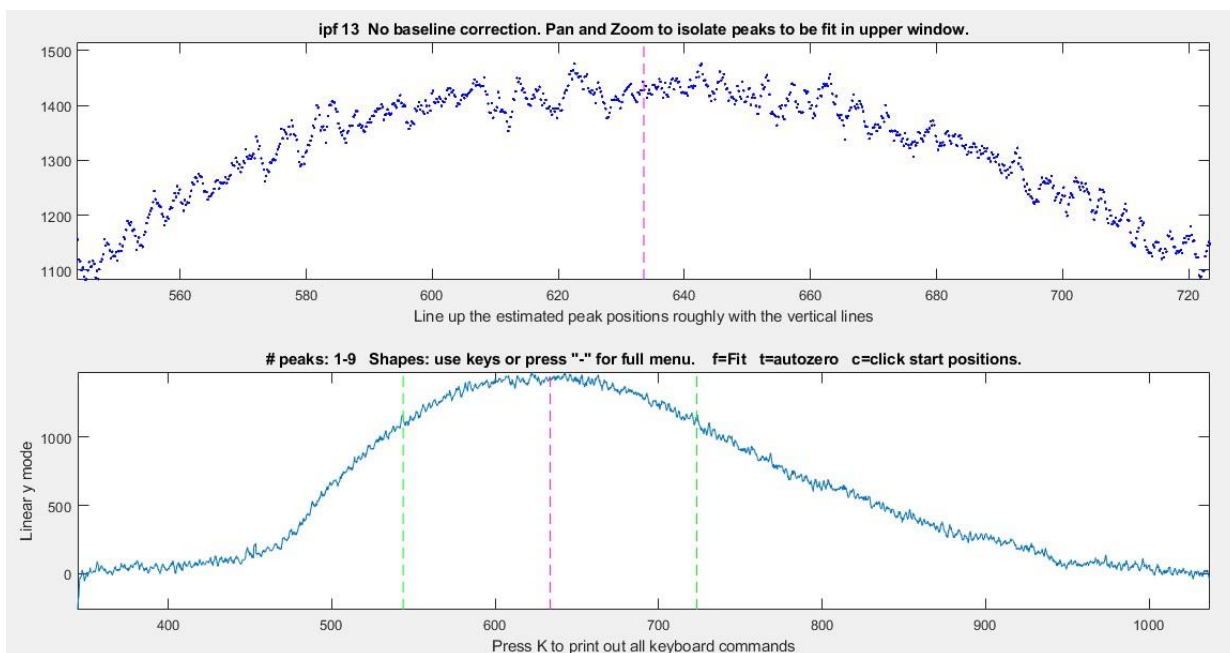


Figura 4.1. Interfaz de usuario para ajuste de datos de reflectancia en Matlab.

Los valores de centro del espectro y del ancho del espectro permiten explicar el comportamiento de la polianilina al buscar un cambio en la coloración. Esto debido a que un desplazamiento del centro del espectro durante la exposición de la polianilina con compuesto, significa que esta exposición causó un cambio de coloración. En el caso del ancho del espectro éste indica que tan puro o saturado es el color de la polianilina. Así que los parámetros analizados fueron el centro y el ancho del espectro, con lo que se obtuvieron valores de todas las concentraciones de las soluciones y de todas las muestras de PANI. Pero al realizar un análisis preliminar de los espectros de las muestras de PANI, se observó que solo las muestras expuestas al nitrato de amonio y de calcio; fueron las que mostraron un comportamiento destacable. Esto fue lo que llevó a realizar mediciones adicionales utilizando muestras de polianilina que no se habían usado para comprobar la repetibilidad

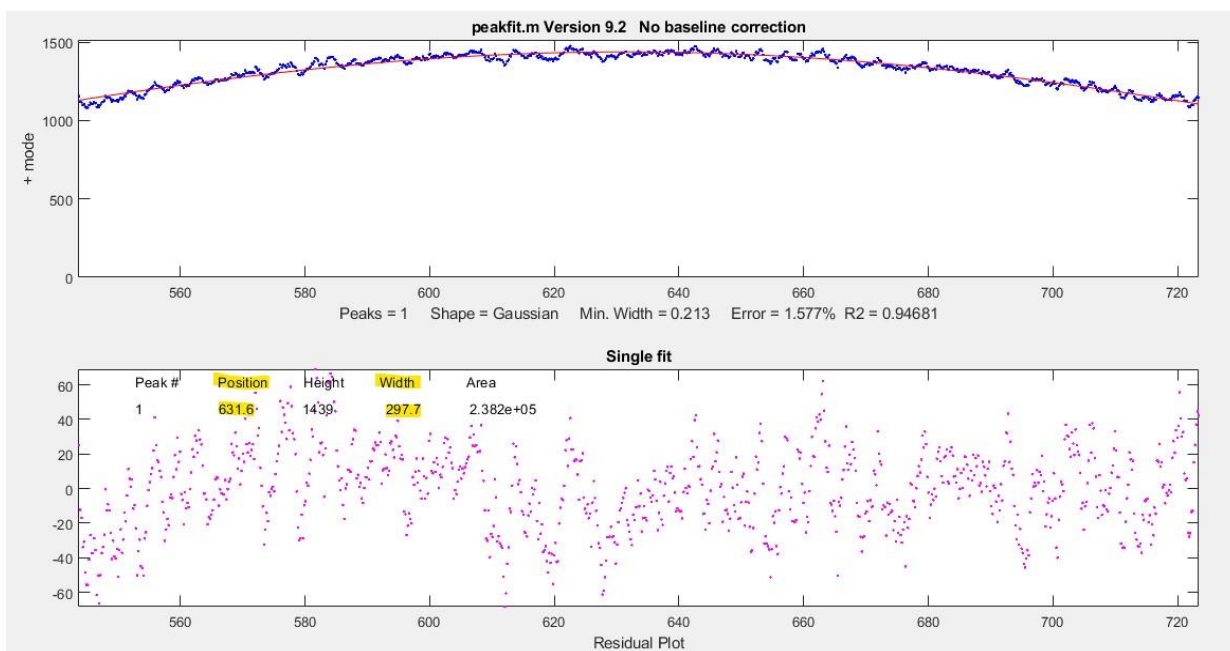


Figura 4.2. Interfaz de gráficas del ajuste del espectro de reflectancia y su residuo en Matlab.

Los nuevos valores del centro y del ancho del espectro obtenidos con el programa se capturaron en una hoja de cálculo, donde se clasificaron dependiendo del compuesto al que pertenecían tomando en cuenta que para cada compuesto se tienen 5 mediciones distintas, una para cada porcentaje de concentración. Con esto se elaboraron gráficas del comportamiento del centro del espectro conforme se aumenta la concentración de la sustancia química. Por ejemplo, en la Figura 4.3 se muestra la gráfica del centro de la muestra PANI 1 que fue expuesta a nitrato de amonio, en el eje horizontal se tienen las concentraciones y en el eje vertical la longitud de onda en nanómetros. En esta gráfica se agregó una línea de tendencia que nos ayuda a visualizar el comportamiento del centro del espectro para la muestra PANI 1. En su estado de reposo el sensor presenta un pico en su espectro de reflectancia con centro en 631.6 nm que se modifica al incrementar la concentración. Estas variaciones se interpretan como un desplazamiento hacia la derecha del espectro electromagnético.

Estas acciones se repitieron para la muestra PANI 2 que fue expuesta al nitrato de calcio. De igual manera la línea de tendencia indica un comportamiento similar del centro del pico del

espectro de reflectancia de la polianilina. Esta conducta consiste en un desplazamiento hacia las longitudes de onda mayores del espectro electromagnético, con cada aumento en la concentración del nitrato de calcio, Figura 4.4.

Las cantidades registradas del ancho del espectro de reflectancia pasaron por un desarrollo similar al explicado con el centro del espectro, se elaboraron representaciones gráficas también para este conjunto de cantidades.

La Figura 4.5 muestra la gráfica del comportamiento del ancho del espectro de reflectancia de la polianilina PANI 1 que se expuso a nitrato de amonio. El contacto de la PANI 1 ante distintas concentraciones de nitrato de amonio mostró que conforme se aumenta la concentración del compuesto químico, el espectro presenta un ensanchamiento. Este fenómeno es consistente con el desplazamiento del espectro anteriormente mencionado.

Para la PANI 2 que fue expuesta a nitrato de calcio se obtuvo la Figura 4.6. Esta gráfica muestra el desarrollo de la anchura del espectro de la polianilina conforme se aumenta la concentración. De manera similar a los resultados obtenidos con el nitrato de amonio, la PANI 2 demuestra un ensanchamiento con las concentraciones altas de nitrato de calcio. Lo que de igual manera es consistente con el comportamiento descrito del centro del espectro de esta muestra.

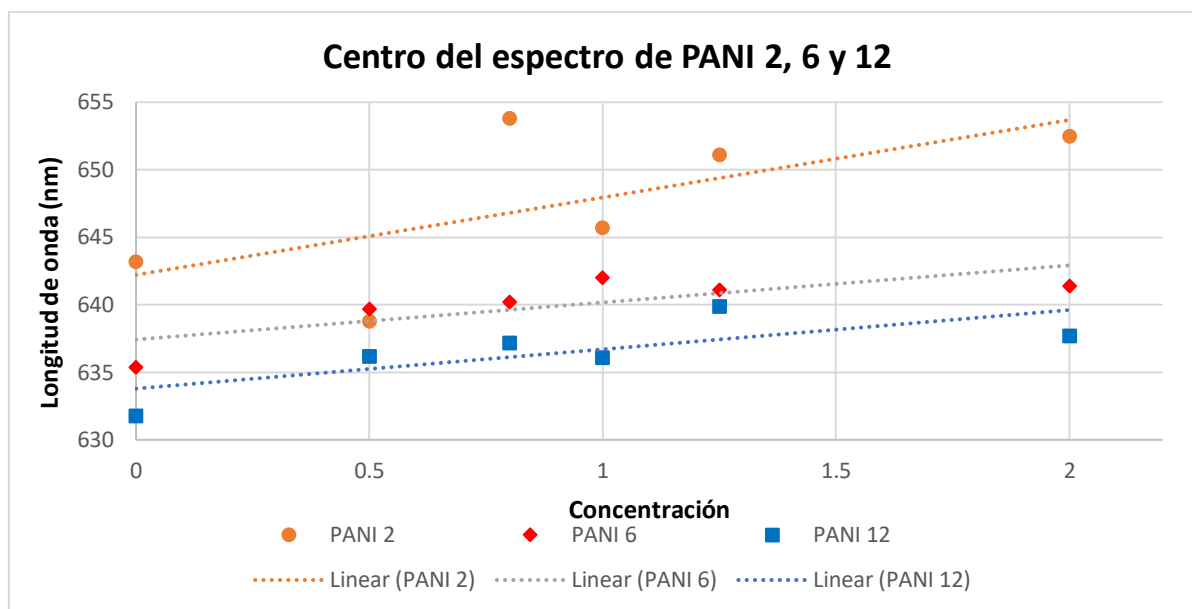


Figura 4.4. Gráfica de comportamiento del centro del espectro de reflectancia de la muestra PANI 2 conforme aumenta la concentración de nitrato de calcio.

Los datos y sus representaciones gráficas proporcionaron información relevante sobre el comportamiento de la polianilina al entrar en contacto con el nitrato de amonio y el nitrato de calcio. Se mencionaba en los párrafos anteriores que el centro del espectro se desplazó hacia una longitud de onda diferente al valor de cuando la muestra se encontraba en reposo, esto nos indica que se presenta un cambio de coloración en la polianilina al entrar en contacto con los compuestos químicos utilizados en la solución nutritiva. Este cambio de color es muy pequeño para poder percibirse por el ojo humano.

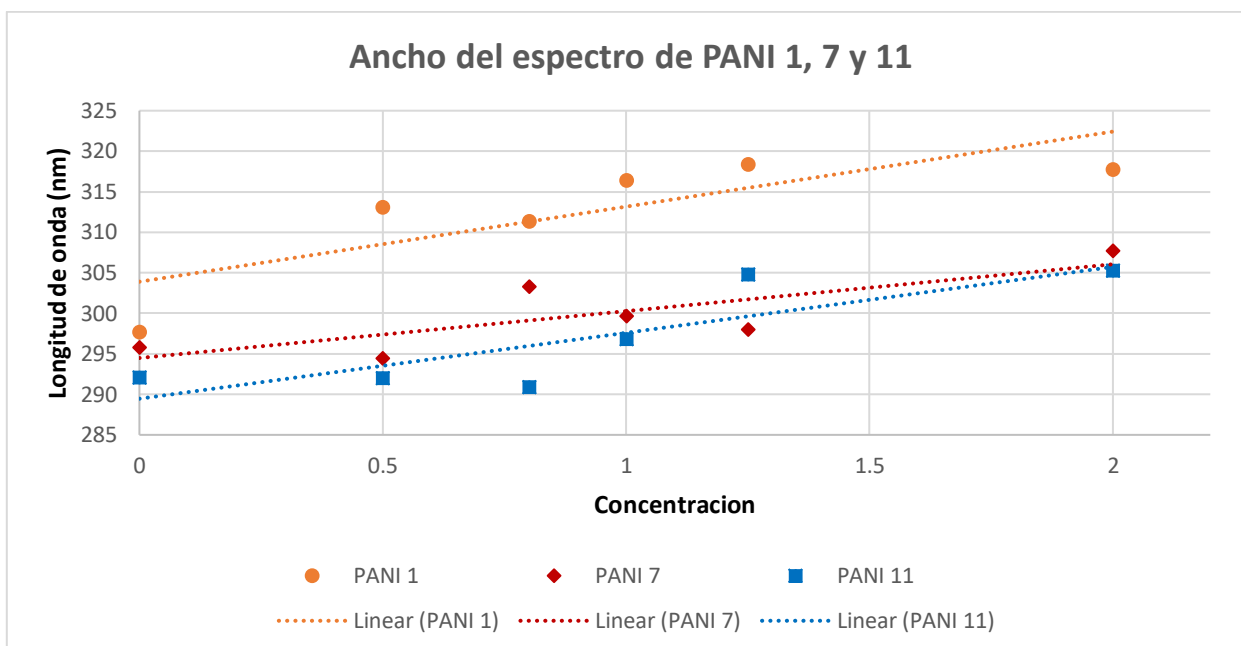


Figura 4.5. Gráfica de comportamiento del ancho del espectro de reflectancia de la muestra PANI 1, 7 y 11 conforme aumenta la concentración de nitrato de amonio.

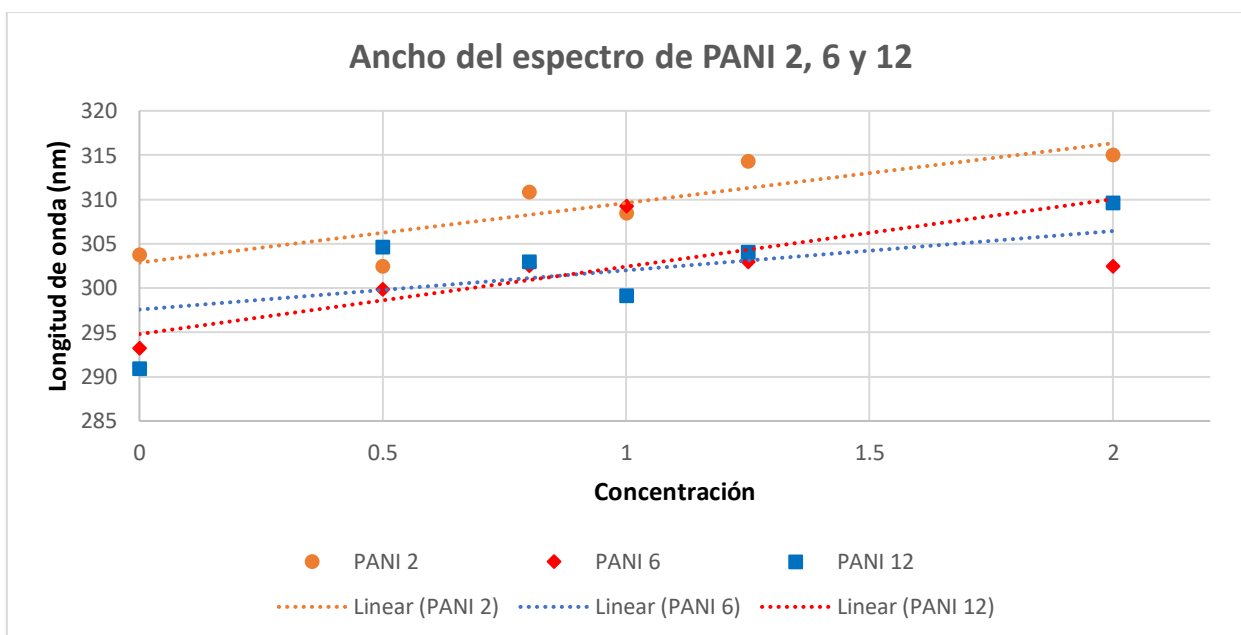


Figura 4.6. Gráfica de comportamiento del ancho del espectro de reflectancia de la muestra PANI 2, 6 y 12 conforme aumenta la concentración de nitrato de calcio.

Los cambios en el ancho del espectro muestran que la polianilina presenta mayor saturación que cuando no se encuentra en contacto con ninguna sustancia. Su coloración no va a consistir en un color específico, sino en la combinación de los colores que se encuentren en el rango de longitud de onda que abarca el espectro de reflectancia de la muestra. Recalcando que estos datos en conjunto con los valores del centro de los espectros, ayudan a confirmar que se presenta un cambio de coloración en las muestras.

4.2. Conductividad

La polianilina en forma de pastilla se utilizó para llevar a cabo mediciones de conductividad con la finalidad de observar el comportamiento de dicho polímero al entrar en contacto con los compuestos de la solución nutritiva. Inicialmente se observó el desempeño de las pastillas al estar en contacto con el aire y de este proceso se obtuvieron los valores del comportamiento de la conductividad y se muestran en la Tabla 4.1. De estos valores se obtuvo un valor promedio con una desviación estándar de $5.0160 \pm 0.3499 \text{ k } \Omega$ ($0.2006 \pm 0.0162 \text{ S}$) para la muestra PANIC 2, para la muestra PANIC 3 se tiene $8.7522 \pm 0.2831 \text{ k } \Omega$ ($0.1144 \pm 0.0038 \text{ S}$).

Se continuó con el análisis de las pastillas expuestas a una solución constituida por agua del grifo y cloruro de sodio (sal de mesa). La solución de un gramo de sal en un litro de agua presenta una conductividad de 1220 ppm ($1903.2 \text{ } \mu\text{S}$), este valor presenta una variación que es aportada por las sales disueltas que están presentes en el agua del grifo.

Se sumergieron 2 de las 3 muestras con las que se contaban, solo las muestras PANIC 2 y PANIC 3 fueron con las que se pudieron terminar mediciones satisfactoriamente. Se conectaron las pastillas al multímetro, después se dio un tiempo para que la lectura se estabilizara, esto se repitió en 7 ocasiones más. Las muestras de polianilina en forma de pastilla presentaron una baja estabilidad mecánica después de la octava inmersión, esto resultó en la separación de la polianilina de sus terminales, creando un circuito abierto en cada pastilla que a su vez inhabilitó el procedimiento que se iba a realizar con los compuestos de la solución nutritiva. Los valores mostrados en la Tabla 4.2 muestran el comportamiento de las pastillas de polianilina al estar en

contacto con el agua del grifo con sal. Se presenta que la PANIC 2 muestra un valor promedio y una desviación estándar de $1.8037 \pm 0.0561 \text{ k } \Omega$ ($0.5551 \pm 0.0179 \text{ S}$) y la PANIC 3 un valor promedio de $3.7063 \pm 0.1567 \text{ k } \Omega$ ($0.2704 \pm 0.0116 \text{ S}$), lo que es un indicativo de que la pastilla 3 opone casi el doble de la resistencia que la pastilla 2.

Tabla 4.1. Valores de conductividad obtenidos de las mediciones de la PANI en configuración de pastilla en aire.

No. Medición	PANIC 2 (k Ω)	PANIC 2 (S)	PANIC 3 (k Ω)	PANIC 3 (S)
1	5.1700	0.19342	8.19	0.1221
2	5.1268	0.19505	8.46	0.1182
3	5.1171	0.19542	8.6292	0.1159
4	4.0968	0.24409	8.8067	0.1135
5	4.8563	0.20592	8.7661	0.1141
6	5.3400	0.18727	8.9247	0.1120
7	5.1635	0.19367	9.1403	0.1094
8	5.2577	0.19020	9.1002	0.1099

Tabla 4.2. Valores de conductividad obtenidos de las mediciones de la PANI en configuración de pastilla expuestas a agua con sal.

No. Medición	PANIC 2 (k Ω)	PANIC 2 (S)	PANIC 3 (k Ω)	PANIC 3 (S)
1	1.6835	0.5940	3.7814	0.2645
2	1.8536	0.5395	3.9241	0.2548
3	1.8037	0.5544	3.9223	0.2550
4	1.8465	0.5416	3.6557	0.2735
5	1.8544	0.5393	3.7679	0.2654
6	1.8324	0.5457	3.6474	0.2742
7	1.8265	0.5475	3.5264	0.2836
8	1.7286	0.5785	3.4249	0.2920

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

La reacción de la polianilina con el nitrato de amonio y el nitrato de potasio consistió en un corrimiento del espectro de reflectancia hacía el color rojo. A su vez el cambio de coloración es complementado por un ensanchamiento también para el espectro de reflectancia lo que impactó en la saturación del color de la polianilina. Estas alteraciones resultaron ser pequeñas y posiblemente solo perceptible por instrumentos de mayor sensibilidad como un espectrómetro. La aplicación en sistemas de hidroponía requeriría este tipo de instrumentos de medición y como consecuencia, la implementación de un espectrómetro aumentaría el costo del sistema.

La polianilina presentó un comportamiento repetible al estar en contacto con el aire lo que implica que sería posible detectar compuestos presentes en el ambiente.

La elaboración de las muestras de polianilina fue de manera artesanal por lo que se presentan variaciones en los valores de cada muestra individual. Esto se puede resolver al obtener una constante de calibración o por medio de la estandarización del proceso de elaboración de la polianilina, controlando su grosor y su distribución.

La estabilidad mecánica de la polianilina en la configuración de pastilla disminuyó al estar sumergida en agua, pero esta presentación de PANI se mantuvo estable en contacto con el aire. Esto abre la oportunidad a la polianilina como sensor de gases en condiciones de ambiente.

Además, los datos obtenidos para las dos muestras indican que cada pastilla de polianilina tendría que ser caracterizada por separado debido a que los datos presentan un comportamiento similar, pero con una relación distinta. Para poder realizar la caracterización se necesitan más mediciones que a su vez permitirían la obtención de una constante de calibración para esta configuración del sensor.

REFERENCIAS

- [1] W. Su, J. Xu, and X. Ding, “An electrochemical pH sensor based on the amino-functionalized graphene and polyaniline composite film”, *IEEE Trans. Nanobioscience*, vol. 15, no. 8, pp. 812–819, 2016.
- [2] J. Soloducho y J. Cabaj, “Conducting Polymers in Sensor Design”, *Conducting Polymers*, F. Yilmaz, Ed., IntechOpen, 2016, pp. 1-23.
- [3] Z. Jin, Y. Su, and Y. Duan, “Improved optical pH sensor based on polyaniline,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 118–122, 2000.
- [4] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, and O. S. Wolfbeis, “Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 357, no. 3, pp. 247–252, 1997.
- [5] M. F. Zainal, Y. Mohd, and R. Ibrahim, “Preparation and characterization of electrochromic polyaniline (PANI) thin films,” *BEIAC 2013 - 2013 IEEE Bus. Eng. Ind. Appl. Colloq.*, pp. 64–68, 2013.
- [6] M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, “Optical Sensors Based on Electrochromic Conducting Polymers,” *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, Odessa, 2017. pp. 2–4, 2017
- [7] S. M. Hammo, “Effect of Acidic Dopants Properties on the Electrical Conductivity of Poly aniline,” *Tikrit J. Pure Sci.*, vol. 17, no. 2, pp. 1–3, 2012
- [8] R. Sha, K. Komori, and S. Badhulika, “Amperometric pH Sensor Based on Graphene-Polyaniline Composite,” *IEEE Sens. J.*, vol. 17, no. 16, pp. 5038–5043, 2017.
- [9] A. Saikia and N. Karak, “Polyaniline nanofiber/carbon dot nanohybrid as an efficient fluorimetric sensor for As (III) in water and effective antioxidant,” *Mater. Today Commun.*, vol. 14, no. December 2017, pp. 82–89, 2018.
- [10] M. A. Deshmukh, M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, M. D. Shirsat, R. Viter, and A. Ramanavicius, “Hybrid electrochemical/electrochromic Cu(II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 248, pp. 527–535,

- 2017.
- [11] Z. Jin, Y. Su, and Y. Duan, “Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 72, no. 1, pp. 75–79, 2001.
- [12] A.V. Barker, D. J. Pilbeam, “Handbook of Plant Nutrition”, vol.1, pp 3–11. Taylor & Francis Group 2007.
- [13] D. Sparling, “Ecotoxicology Essentials: Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants”, 1st ed. Academic Press, 2016, pp. 45-93.
- [14] R. Chang, *Chemistry*, 10 ed., Nueva York: McGraw-Hill, 2010.
- [15] W. Barford, *Electronic and optical properties of conjugated polymers*, Nueva york, Oxford university press, 2005.
- [16] Tanguy, N. R., Thompson, M., & Yan, N, “Sensors and Actuators B: Chemical A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection”. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 257, 1044–1064. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.008>
- [17] W. Lu, Y. Fu, *Spectroscopy of semiconductors: numerical analysis bridging quantum mechanics and experiments*, Springer International Publishing, 2018, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-94953-6>
- [18] D. Malacara y B. J. Thompson, eds., *Handbook of optical engineering*, Nueva york, Marcel Dekker, Inc, 2001.
- [19] S. Thomas, D. Rouxel, D. Ponnamm, *Spectroscopy of polymer nanocomposites*, Elsevier, 2016.
- [20] A.M. Ellis, M. Feher, T.G. Wright, *Electronic and photoelectron spectroscopy: fundamentals and case studies*, Cambridge, Cambridge university press, 2005.
- [21] E. Hecht, *Optics*, 5th ed., Pearson education, 2017

- [22] J. L Koenig. *Experimental IR spectroscopy of polymers. Spectroscopy of Polymers*, 77–145, 1999, <https://doi.org/10.1016/b978-044410031-3/50003-7>
- [23] I., L., & C., F. (2012). Nutrient Solutions for Hydroponic Systems. *Hydroponics - A Standard Methodology for Plant Biological Researches*. <https://doi.org/10.5772/37578>
- [24] P.M. Visakh, C. Della, E. Falleta. (2018) Polyaniline-Based Blends, Composites, and Nanocomposites, Elsevier, 2018, Pages 1-60, ISBN 9780128095515, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809551-5.00001-1>.
- [25] Tian, Y., Li, H., Liu, Y., Cui, G., Sun, Z., & Yan, S. (2016). Morphology-dependent enhancement of template-guided tunable polyaniline nanostructures for the removal of Cr(VI). *RSC Advances*, 6(13), 10478–10486. <https://doi.org/10.1039/c5ra25630e>
- [26] Karthik, R., & Meenakshi, S. (2015). Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal* (Vol. 263). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.015>
- [27] Mansour, M. S., Ossman, M. E., & Farag, H. A. (2011). Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust. *Desalination*, 272(1–3), 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.037>
- [28] Choudhury, A. (2009). Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 138(1), 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.019>
- [29] Yi, Y., He, S., & Li, X. (2009). Research on the electrical properties of PANI/LDPE blends. *Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 934–937. <https://doi.org/10.1109/ICPADM.2009.5252250>

- [30] D. Mezdour, M Tabellout, S Sahli. (2014). Dielectric and electrical properties of PANI composite films. *Material Science Poland Journal*, 59–65.
<https://doi.org/10.2478/s13536-013-0155-z>
- [31] Wei, D., & Ivaska, A. (2006). Electrochemical biosensors based on polyaniline. *Chem. Anal.(Warsaw)*, 51(2006), 839–852. <https://doi.org/10.1134/S1061934815050044>
- [32] Paulraj, R., Mani, G. K., Nallathambi, L., & Rayappan, J. B. B. (2016). A Room Temperature Methanol Vapour Sensor Based on Polyaniline Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(8), 8315–8321.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11769>
- [33] Chang, H., Yuan, Y., Shi, N., & Guan, Y. (2007). Electrochemical DNA biosensor based on conducting polyaniline nanotube array. *Analytical Chemistry*, 79(13), 5111–5115. <https://doi.org/10.1021/ac070639m>
- [34] Ballun, G., & Harsanyi, G. (n.d.). Display disquisition based on conductive polymers: the colour spectrum of the polyaniline film. *First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. Incorporating POLY, PEP & Adhesives in Electronics. Proceedings (Cat. No.01TH8592)*, 291–294.
<https://doi.org/10.1109/POLYTR.2001.973296>
- [35] Chip, B., Zhu, Y., Tsukamoto, T., & Tanaka, S. (2017). Polyaniline electrochromic micro-display powered by on-chip mg / agcl battery for wireless data transfer of disposable on-chip micro display Deposition condition of PANi film Life time of PANi film On-chip Mg / AgCl battery, 878–881.
- [36] Shim, H. Bin, Kim, W. Y., Kang, I. K., & Lee, H. C. (2017). Microstructural effects on nickel oxide film properties in an infrared electrochromic window for shutter-less

- infrared sensor application. *IEEE Sensors Journal*, 17(20), 6522–6528.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2748721>
- [37] Jaruwongrunsee, K., Tuantranont, A., Wanna, Y., Wisitsoraat, A., & Lomas, T. (2007). Quartz crystal microbalance humidity sensor using electrospun PANI micro/nano dots. 2007 7th IEEE International Conference on Nanotechnology - IEEE-NANO 2007, Proceedings, 316–319. <https://doi.org/10.1109/NANO.2007.4601198>
- [38] Ballun, G., & Harsanyi, G. (n.d.). Display disquisition based on conductive polymers: the colour spectrum of the polyaniline film. First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. Incorporating POLY, PEP & Adhesives in Electronics. Proceedings (Cat. No.01TH8592), 291–294. <https://doi.org/10.1109/POLYTR.2001.973296>
- [39] Chip, B., Zhu, Y., Tsukamoto, T., & Tanaka, S. (2017). Polyaniline electrochromic micro-display powered by on-chip mg / agcl battery for wireless data transfer of disposable on-chip micro display Deposition condition of PANi film Life time of PANi film On-chip Mg / AgCl battery, 878–881.
- [40] Shim, H. Bin, Kim, W. Y., Kang, I. K., & Lee, H. C. (2017). Microstructural effects on nickel oxide film properties in an infrared electrochromic window for shutter-less infrared sensor application. *IEEE Sensors Journal*, 17(20), 6522–6528.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2748721>
- [41] Jaruwongrunsee, K., Tuantranont, A., Wanna, Y., Wisitsoraat, A., & Lomas, T. (2007). Quartz crystal microbalance humidity sensor using electrospun PANI micro/nano dots. 2007 7th IEEE International Conference on Nanotechnology - IEEE-NANO 2007, Proceedings, 316–319. <https://doi.org/10.1109/NANO.2007.4601198>