

Tecnológico de Costa Rica  
Escuela de Ingeniería Electrónica



**Diseño y Caracterización de Electrodo para la identificación de Sustancias Químicas  
en Medio Acuoso**

Documento de tesis sometido a consideración para optar por el grado académico de  
Maestría en Electrónica con Énfasis en Sistemas Micro-Electromecánicos

Hayden Phillips Brenes

Diciembre de 2016



Declaro que el presente documento de tesis ha sido realizado enteramente por mi persona, utilizando y aplicando literatura referente al tema e introduciendo conocimientos y resultados experimentales propios.

En los casos en que he utilizado bibliografía he procedido a indicar las fuentes mediante las respectivas citas bibliográficas. En consecuencia, asumo la responsabilidad total por el trabajo de tesis realizado y por el contenido del presente documento.



Hayden Phillips Brenes

Cartago, Diciembre de 2016

Céd: 4-0162-0668



**Tesis de Maestría**  
**Tribunal evaluador**  
**Acta de evaluación**

Tesis de maestría defendida ante el presente Tribunal Evaluador como requisito para optar por el grado académico de maestría, del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Estudiante: **Ing. Hayden Phillips Brenes**

Nombre del Proyecto:

"Diseño de caracterización de electrodos para la detección de pesticidas y/o herbicidas en medio acuoso."

Miembros del Tribunal

  
M/Sc. Marta Vilchez Monge  
**Profesora lectora**

  
Dr. Jorge Cubero Sesin  
**Profesor lector**

  
Dr. Rer.nat. Ricardo Starbird Pérez  
**Director de Tesis**

Los miembros de este Tribunal dan fe de que la presente Tesis de Maestría para optar por el grado académico de Máster en Electrónica con Énfasis en Sistemas Microelectromecánicos y cumple con las normas establecidas por la Escuela de Ingeniería Electrónica.

Nota Final de Tesis: -100-

Cartago, 13 de diciembre de 2016

Mención honorífica SUMMA CUM LAUDE.

**TEC** | Tecnológico  
de Costa Rica  
Maestría en Electrónica



**Instituto Tecnológico de Costa Rica**  
**Escuela de Ingeniería Electrónica**  
**Tesis de Maestría**  
**Tribunal evaluador**

Tesis de maestría defendida ante el presente Tribunal Evaluador como requisito para optar por el grado académico de maestría, del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Miembros del Tribunal



M.Sc. Marta Vilchez Monge  
**Profesora lectora**



Dr. Jorge Cubero Sesin  
**Profesor lector**



Dr. Rer.nat. Ricardo Starbird Pérez  
**Director de Tesis**

Los miembros de este Tribunal dan fe de que la presente tesis ha sido aprobada y cumple con las normas establecidas por la Escuela de Ingeniería Electrónica.

Cartago, 13 de diciembre de 2016

Instituto Tecnológico de Costa Rica  
Escuela de Ingeniería Electrónica

## Resumen

La contaminación de los recursos hídricos se ha convertido en una preocupación trascendente de las organizaciones gubernamentales y privadas. Adicionalmente, la disminución gradual de este recurso demanda grandes esfuerzos para proteger las fuentes de agua no contaminadas que se utilizan para el consumo humano. Sin embargo, el crecimiento acelerado de la población ha exigido extender los campos de cultivo, incrementando el uso de pesticidas y herbicidas. Por estas razones, la detección de contaminación en las fuentes de agua requiere herramientas que permiten el análisis *in situ* de las muestras, a costos razonables y evitando métodos químicos perjudiciales para el medio ambiente.

Este documento describe el diseño, construcción y caracterización de un micro-electrodo de oro recubierto de polímero *poli (3,4 - etilendioxitiofeno)* (PEDOT), para medir las concentraciones de contaminantes que amenazan a las fuentes de agua para fines agrícolas y de consumo humano.

El funcionamiento del electrodo se verificó midiendo la concentración de arsénico por medio de voltametría cíclica, que permite observar una magnitud específica de corriente para cada concentración de arsénico. Los resultados experimentales indicaron una sensibilidad máxima del electrodo para una disolución de Arsénico en medio acuoso de 66.7 ug/L y un rango lineal de medición desde 166.7 ug/L hasta 1000 ug/L. Además, la medición se simuló en el paquete de multi-física COMSOL a fin de comparar los resultados experimentales con los resultados teóricos.

**Palabras clave:** Contaminantes, micro-electrodo, PEDOT, recubrimiento, voltametría cíclica, proceso Redox (reducción-oxidación), difusión de masa, concentración, detección, simulación multifísica.

## Abstract

The pollution of water resources has become a major concern of government and private organizations. Additionally, the gradual decline of this resource recall to protect water sources that are not contaminated and can be used for human consumption. However, the accelerated growing of population demanded to extend the farming fields, increasing the use of pesticides and herbicides. Therefore, the detection of contamination in water sources is requiring tools that allow “in situ” analysis, at reasonable costs and avoiding chemical methods that are harmful to the environment.

This document describes the design, fabrication and characterization of a gold micro-electrode coated with PEDOT polymer, for measuring concentrations contaminants that threaten water sources for human consumption and agricultural purposes.

The capabilities of the electrode were verified by measuring the concentration of arsenic through cyclic-voltammetry technique, which allows to observe a specific peak of current for each concentration of arsenic. The experimental results indicated a maximum sensitivity of the electrode to a solution of arsenic in aqueous medium of 66.7 ug/L and a linear measurement range from 166.7 ug/L to 1000 ug/L. Furthermore, the measurement was simulated in COMSOL multi-physics package to compare the experimental results against theoretical results.

**Keywords:** Water pollutants, micro-electrode, PEDOT, coating, cyclic-voltammetry, redox process, mass diffusion, concentration, detection, multi-physical simulation.



*a mi esposa, que es mi mejor amiga y compañera...*



# Agradecimientos

Al ITCR y a CONARE por los fondos FEES que financiaron el proyecto de investigación dentro del cual se desarrolla esta tesis. A Diana Robles y al Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC), a la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, a Carlos Fabian Coto de la Escuela de Ingeniería Electrónica del Instituto Tecnológico de Costa Rica, al Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA) de la UCR. A todos los estudiantes, asistentes e investigadores que colaboraron con esta tesis: María Angélica Badilla, Priscila Hernández, Betzabeth Zúñiga, Karla Ramírez, Daniella Murillo, Kevin Quesada, Roy Zamora, Fernando Alvarado, Alejandro Medaglia, Federico Masís y Jorge Sandoval. A la Vicerrectora de Investigación del ITCR Paola Vega. Finalmente a los lectores de esta tesis Marta Eugenia Vilchez y Jorge Mauricio Cubero, y al director del proyecto de investigación y director de esta tesis Ricardo Starbird.

Gracias a todos ellos por sus aportes profesionales y humanos que me ayudaron a crecer en todos los aspectos.

Hayden Phillips

Cartago, Diciembre de 2016





# Índice general

Resumen .....	iv
Abstract.....	v
Agradecimientos.....	vii
Índice general .....	viii
Índice de figuras .....	x
Índice de tablas.....	xi
Glosario .....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes .....	1
1.1.1 Contaminación del Agua por Arsénico .....	1
1.1.2 Detección de Arsénico en Fuentes de Agua en Costa Rica.....	2
1.1.3 Estudios Previos para la Detección de Arsénico por Medio de Electrodo.....	3
1.2. Electrodo de Oro Recubierto con PEDOT para la Detección de Sustancias Químicas en Medio Acuoso .....	3
1.2.1 Justificación.....	3
1.2.2 Objetivos.....	4
1.3. Estructura del Documento.....	5
Capítulo 2. Marco teórico.....	7
2.1. Diseño de los Electrodo.....	7
2.2.1 Materiales .....	7
2.2. Métodos de Fabricación de los Electrodo.....	8
2.2.1 Deposición Física de Vapor (PVD).....	8
2.2.1.1 Deposición por rociado .....	9
2.2.2 Fitolitografía por Decapado de Fotorresistivo .....	9
2.2.2.1 Propiedades del fotorresistivo.....	9
2.2.2.2 Fotorresistivo S1805 .....	10
2.2.2.3 Deposición del fotorresistivo.....	10
2.2.2.4 Curado del fotorresistivo en horno .....	11
2.2.2.5 Exposición a la fuente de luz .....	11
2.2.2.6 Decapado.....	12
2.2.2.7 Revelador de fotorresistivo UN1835.....	13
2.2.3 Polimerización por medio de cronoamperometría .....	14
2.2.3.1 Polimerización de PEDOT.....	14
2.3. Caracterización de los Electrodo .....	15
2.3.1 Profundidad de Efecto Piel.....	15
2.3.2 Resistencia Eléctrica.....	16
2.3.3 Voltametría Cíclica (CV) .....	16
2.3.3.1 Electrodo de referencia.....	18
2.3.4 Sustancias Químicas para la Caracterización Electroquímica del Electrodo ..	19
2.3.4.1 Patrón de Acetaminofén para caracterización.....	20
2.3.4.2 Patrón de Arsénico para cuantificación electroquímica.....	21
2.4. Simulación Multifísica: COMSOL .....	21
Capítulo 3. Metodología.....	23
3.1 Reactivos químicos y materiales .....	23

3.2	Diseño y construcción del electrodo .....	23
3.3	Caracterización del electrodo .....	29
3.4	Cuantificación de arsénico como muestra de referencia .....	30
3.5	Simulación del electrodo .....	31
Capítulo 4.	Resultados y análisis .....	33
4.1	Diseño y construcción del electrodo .....	33
4.2	Caracterización del electrodo .....	34
4.3	Cuantificación de Arsénico .....	38
4.4	Tratamiento de ruido en los datos .....	39
4.5	Simulación en <i>COMSOL Multiphysics® Modeling Software</i> .....	40
Capítulo 5.	Conclusiones .....	43
Bibliografía	.....	44
Apéndices	.....	47
Apéndice A.	Cálculo de resistencia eléctrica y efecto cuerpo de los electrodos.....	47
Apéndice B.	Picos de corriente en $\mu\text{A}$ calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de $80 \text{ mC/cm}^2$ , $160 \text{ mC/cm}^2$ y $240 \text{ mC/cm}^2$ sobre un electrodo comercial Metrohm 61208210 .....	47
Apéndice C.	Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de $80 \text{ mC/cm}^2$ , $160 \text{ mC/cm}^2$ y $240 \text{ mC/cm}^2$ sobre un electrodo experimental.....	48
Apéndice D.	Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de $80 \text{ mC/cm}^2$ y $240 \text{ mC/cm}^2$ sobre un electrodo experimental. Incluye desviación estándar de la muestra. ....	48
Apéndice E.	Análisis ANOVA con $\alpha=1$ para los Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de $80 \text{ mC/cm}^2$ y $240 \text{ mC/cm}^2$ sobre un electrodo experimental. ....	49
Apéndice F.	Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de arsénico con densidad de carga de polimerización de PEDOT de $240 \text{ mC/cm}^2$ sobre un electrodo experimental. Incluye desviación estándar de la muestra.....	50
Apéndice G.	Análisis ANOVA con $\alpha=1$ para los Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidad de carga de polimerización de PEDOT de $240 \text{ mC/cm}^2$ sobre un electrodo experimental. ....	50
Apéndice H.	Picos de corriente calculados para diferentes concentraciones de arsénico para una simulación de CV en <i>COMSOL Multiphysics® Modeling Software</i> .....	51
Anexos	.....	52
Anexo A.	Profundidad de Efecto Piel .....	52
Anexo B.	Descripción del funcionamiento del potencióstato .....	53
Anexo C.	Tratamiento estadístico de datos .....	54
C1.	Experimentos factoriales: Análisis de Varianzas.....	54
C2.	Reducción de ruido: Media Móvil .....	54
Anexo C.	Hoja técnica de la poliimida.....	56
Anexo D.	Hoja técnica del PEDOT .....	62
Anexo E.	Hoja técnica del NaPSS.....	62



Anexo F. Hoja técnica del fotorresistivo Microposit™ S1800 .....	63
Anexo G. Hoja técnica del fotorevelador Microposit™ UN1835 .....	67
Anexo H. Hoja técnica del cloruro de potasio (KCl) EMSURE® .....	74
Anexo I. Hoja técnica del estándar de paracetamol.....	76
Anexo I. Hoja técnica del estándar de arsénico.....	78

## *Índice de figuras*

<b>Figura 1.1:</b> Contaminación de arsénico en Costa Rica.....	2
<b>Figura 1.2:</b> Actividades generales para el desarrollo de la tesis.....	4
<b>Figura 2.1:</b> Métodos de PVD. Deposición al vacío, deposición por rociado, deposición de vapor por arco e implantación iónica .....	8
<b>Figura 2.2:</b> Espesor vs velocidad de giro para la familia de fotorresistivos S1800® .....	10
<b>Figura 2.3:</b> Absorbancia del fotorresistivo contra longitud de onda de la energía incidente. ....	11
<b>Figura 2.4:</b> Efectos del tiempo de exposición: a) sub-exposición y b) sobre-exposición ...	12
<b>Figura 2.5:</b> Efectos del tiempo de revelado: a) sub-exposición al revelado y b) revelado depurado .....	13
<b>Figura 2.6:</b> Compuesto del UN1835 .....	13
<b>Figura 2.7:</b> Molécula de PEDOT.....	15
<b>Figura 2.8:</b> Vista del área transversal A de un conductor eléctrico .....	15
<b>Figura 2.9:</b> Señales que participan en el proceso electroquímico a) Señal de potencial de voltaje de excitación E, b) Señal de respuesta de corriente al potencial de voltaje E. ....	16
<b>Figura 2.10:</b> Perfiles de concentración de la especie Ox durante el procedimiento de la reacción media: $Ox + ne \rightarrow Red$ .....	17
<b>Figura 2.11:</b> Mediciones de voltametría cíclica: a) paracetamol [39] y b) Arsénico [40] ..	18
<b>Figura 2.12:</b> Electrodo de referencia: a) calomelanos y b) cloruro de plata-plata (Ag/AgCl).....	19
<b>Figura 2.13:</b> Molécula de acetaminofén.....	20
<b>Figura 2.14:</b> Síntesis del acetaminofén .....	20
<b>Figura 3.1:</b> Conector Molex para cable plano tipo flexible.....	24
<b>Figura 3.2:</b> Diseños de electrodos: a) Verticalmente simétricos, b) terminales distribuidas en la parte baja y c) con electrodo contador incluido rodeando las terminales de trabajo ...	25
<b>Figura 3.3:</b> Diseño en AutoCAD de la máscara de deposición.....	26
<b>Figura 3.4:</b> Máscara de acero para deposición de metal sobre poliimida. ....	26
<b>Figura 3.5:</b> Máscara para decapado de fotorresistivo en las zonas activas del electrodo. ...	27
<b>Figura 3.6:</b> Electrodo polimerizado con PEDOT.....	28
<b>Figura 3.7:</b> Electrodo Metrohm 61208210. Conexiones: A-B electrodo de referencia, C-D electrodo de trabajo, E-F electrodo de conteo. ....	29
<b>Figura 4.1.</b> a) Medición de la porosidad de una máscara impresa a 500 dpi por medio de microscopía SEM. b) Resultado del decapado de fotorresistivo con una máscara impresa a 500 dpi .....	33

<b>Figura 4.2.</b> a) Medición de la porosidad de una máscara impresa a 2000 dpi por medio de microscopía SEM. b) Resultado del decapado de fotorresistivo con una máscara impresa a 2000 dpi .....	34
<b>Figura 4.3.</b> Máscara para verificar la resolución del proceso fotolitográfico. Impresión: 2000 dpi. ....	34
<b>Figura 4.4.</b> Resultados de CV de Paracetamol con electrodos comerciales. Picos de corriente vs. Concentración .....	35
<b>Figura 4.5.</b> Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Potencial a diferentes concentraciones .....	36
<b>Figura 4.6.</b> Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Concentración .....	36
<b>Figura 4.7.</b> Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales de densidad de carga de 80 mC/cm <sup>2</sup> y 240 mC/cm <sup>2</sup> . Picos de corriente vs. Concentración .....	37
<b>Figura 4.8.</b> Resultados de CV de Arsénico con electrodos experimentales de 240 mC/cm <sup>2</sup> . Picos de corriente vs. Potencial a diferentes concentraciones.....	38
<b>Figura 4.9.</b> Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Concentración .....	39
<b>Figura 4.10.</b> Comparación de resultados de CV de una muestra de Paracetamol de 33 µmol/L con electrodos experimentales sin filtrado (línea azul ---) y con filtrado de media móvil (línea roja ---) .....	40
<b>Figura 4.11.</b> Resultados de simulación en COMSOL Multiphysics® de CV para varias concentraciones de Arsénico. Densidad de corriente contra el potencial.....	40
<b>Figura 4.12.</b> Picos de corrientes vs. concentración de Arsénico para la simulación de CV en COMSOL Multiphysics®.....	41
<b>Figura 4.13.</b> Picos de corrientes vs. concentración de Arsénico para resultados experimentales y de simulación de CV en COMSOL Multiphysics®.....	41
<b>Figura A.1:</b> Diagrama del circuito del potencióstato. ....	53

## *Índice de tablas*

<b>Tabla 1.1:</b> Desglose de actividades .....	4
<b>Tabla 2.1:</b> Especificaciones químicas de los electrodos de referencia.....	19
<b>Tabla 3.1:</b> Reactivos químicos y materiales .....	23
<b>Tabla 3.2:</b> Proceso de decapado de Fotorresistivo .....	27
<b>Tabla 3.3:</b> Especificaciones para polimerización por electro-deposición. Electrodo experimental .....	28
<b>Tabla 3.4:</b> Especificaciones para polimerización por electro-deposición. Electrodo comercial .....	29
<b>Tabla 3.5:</b> Disoluciones de paracetamol para la caracterización del electrodo comercial ..	30
<b>Tabla 3.6:</b> Disoluciones de paracetamol para la caracterización del electrodo experimental .....	30
<b>Tabla 3.7:</b> Disoluciones de arsénico para la cuantificación del electrodo.....	31
<b>Tabla 3.8:</b> Coeficientes utilizados en la simulación de CV en COMSOL Multiphysics® Modeling Software .....	32



## *Glosario*



# Capítulo 1. Introducción

## 1.1. Antecedentes

### 1.1.1 Contaminación del Agua por Arsénico

El arsénico es un metaloide distribuido de manera amplia en la corteza terrestre y presente en una concentración media de 2 mg/kg [1][2]. Se encuentra presente en rocas, el suelo, el agua y el aire. Es frecuente encontrarlo en condiciones reductoras (trivalentes), o en su forma oxidada (arseniato) que son sus estados más estables, no así en su forma fundamental, que además no es soluble en agua[1] [2]. Puede existir en cuatro estados de valencia: -3, 0, +3 y +5. En condiciones reductoras, arsenito (As (III)) es la especie dominante; arseniato (As (V)) es generalmente la forma estable en ambientes oxigenados. Existen sales de arsénico que exhiben una amplia gama de solubilidades dependiendo del pH y el medio ambiente iónico [2][3].

El arsénico (As) está presente en más de 200 especies de minerales, siendo las más comunes la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) [1][2]. Se estima que alrededor de un tercio del arsénico en el flujo atmosférico es de origen natural. La acción volcánica es la fuente natural más importante de arsénico. [2]

El arsénico inorgánico de origen geológico se encuentra en el agua subterránea utilizada para consumo humano en varias partes del mundo. El arsénico elemental se produce por reducción del trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) con carbón vegetal [4]. El  $\text{As}_2\text{O}_3$  es un subproducto de las operaciones de fundición de metal. Se ha estimado que el 70% de la producción mundial de arsénico se utiliza en el tratamiento de la madera como arseniato de cobre cromado (CCA), el 22% en productos químicos agrícolas, y el resto en vidrio, productos farmacéuticos y aleaciones no ferrosas [2][3].

Desde el siglo diecinueve hasta la mitad del siglo veinte los arsenicales inorgánicos fueron usados como pesticidas generales en huertos y cultivos. El arsenito sódico ha sido ampliamente usado como herbicida y esterilizante no selectivo del suelo. El arseniato de calcio fue utilizado como insecticida contra diversas plagas, aunque su empleo ha decrecido considerablemente [1][3].

El arsénico inorgánico soluble es altamente tóxico. La ingesta de arsénico inorgánico durante un largo período puede conducir a intoxicación crónica por arsénico (arsenicosis)[5]. La exposición prolongada causa efectos que pueden tardar años en desarrollarse en función del nivel de exposición; estos incluyen lesiones cutáneas, neuropatía periférica, síntomas gastrointestinales, diabetes, efectos sobre el sistema renal, enfermedades cardiovasculares y cáncer. Los compuestos orgánicos de arsénico, que son abundantes en pescados y mariscos, son menos dañinos para la salud y son rápidamente eliminados por el organismo [6].

En Costa Rica, el agua para uso humano y animal se ha visto afectada debido a la presencia arsénico en varias fuentes y afluentes, principalmente en Cañas, Bagaces, San

Carlos y algunos otros pueblos agro en Guanacaste y Alajuela, en el noroeste del país [7], tal como se muestra en la figura 1.1, donde la afectación se señala en las zonas de color rojo.



*Figura 1.1: Contaminación de arsénico en Costa Rica.*

Fuente: Elaboración propia.

Se ha establecido una relación de los índices de insuficiencia crónica renal con las concentraciones de arsénico en las fuentes de agua en la provincia de Guanacaste, principalmente en Cañas, Bagaces y Bebedero, que corresponden con zonas de monocultivo agrícola donde el uso de productos químicos para el control de plagas es una práctica habitual. [7].

### **1.1.2 Detección de Arsénico en Fuentes de Agua en Costa Rica**

Las autoridades sanitarias en Costa Rica no cuentan con dispositivos que permitan detectar la presencia de arsénico ni otros pesticidas agrícolas *in situ* (medición directa de la muestra en la fuente de agua), por lo que los métodos de detección requieren de movilización muestras a laboratorios, haciendo lento el proceso de medición y produciendo resultados tardíos.

Actualmente, para la detección de arsénico se utiliza una técnica establecida en la metodología 7062 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), de Generación de Hidruros Metálicos Volátiles por Absorción Atómica de llama, con un sistema analítico generador de hidruros con inyección de flujo continuo (FIAS) Pekin Elmer 3300 de 4 pasos [8], o el método estándar PMA 036 para detección de metales en aguas residuales por absorción atómica de la Asociación Americana de Salud Pública (APHA) [9]. Estos métodos requieren de un laboratorio adecuado y limpio para obtener resultados confiables.

Por esta razón, se propone el diseño y caracterización de un electrodo que permite la detección de arsénico en medio acuoso, a través de una señal de voltaje que es proporcional a la concentración de la sustancia en la disolución bajo prueba.

Este tipo de herramienta permitiría a las autoridades sanitarias detectar y cuantificar el grado de contaminación de las fuentes de agua en zonas de alto riesgo de exposición de manera más efectiva.

### 1.1.3 Estudios Previos para la Detección de Arsénico por Medio de Electrodo

Se han realizados estudios previos en el uso de electrodos para la detección electroquímica de arsénico, tales como el uso de un electrodo de carbono vítreo modificado con nanopartículas de platino para la detección electroquímica de As (III) [10], utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y voltametría de barrido lineal para determinar el pico de oxidación de la especie. Este experimento está limitado por la aparición de  $\text{Cu}_3\text{As}_2$  que genera un pico de interferencia debido a la separación del cobre [10].

De igual manera, se utilizó un electrodo de carbono vítreo modificado con nanopartículas de óxido de cobalto para medir voltametría cíclica de As (III), obteniéndose una sensibilidad máxima de 11 nmol/L [11].

Estudios más complejos como electrodos de diamante modificados con iridio y dopados con iones de boro mediante implantación iónica, permitieron lograr una sensibilidad de 11 nmol/L y un comportamiento lineal a partir de 93 nmol/L [12]. Sin embargo, el proceso de implantación iónica requiere de un tratamiento de recocido a 850 °C durante 45 minutos en plasma a baja presión (80 Torr) para reordenar el diamante metaestable resultante del proceso de implantación [12], lo que hace que el proceso sea costoso y difícil de controlar.

También se han realizado estudios con electrodos modificados con películas de polímeros conductores, tal es el caso de un electrodo de carbono vítreo recubierto con película PEDOT para monitorear yoduro y arsenito [13]. Este electrodo se utilizó para medir concentraciones de arsénico arriba de 500  $\mu\text{mol/L}$  y para cuantificar la sensibilidad en presencia de yoduro. [13]

## 1.2. Electrodo de Oro Recubiertos con PEDOT para la Detección de Sustancias Químicas en Medio Acuoso

### 1.2.1 Justificación

Este documento describe la fabricación de un electrodo de oro depositado sobre un sustrato de poliimida, pasivado con fotorresistivo y recubierto con el polímero conductor *poli (3,4-etilendioxitiofeno)* (PEDOT), su caracterización con un patrón de paracetamol comparándolo con mediciones realizadas con electrodos comerciales estándar, las pruebas experimentales de desempeño del electrodo para detectar arsénico en medio acuoso y una simulación multifísica del electrodo utilizando parámetros experimentales obtenidos de las pruebas experimentales.

Los materiales, las dimensiones y las técnicas utilizados para la fabricación del electrodo permiten que sea un dispositivo flexible, capaz de detectar sustancias químicas en medio acuoso por métodos electroquímicos con resultados reproducibles a bajo costo y con una resolución igual o mayor a la que se puede lograr con electrodos comerciales.



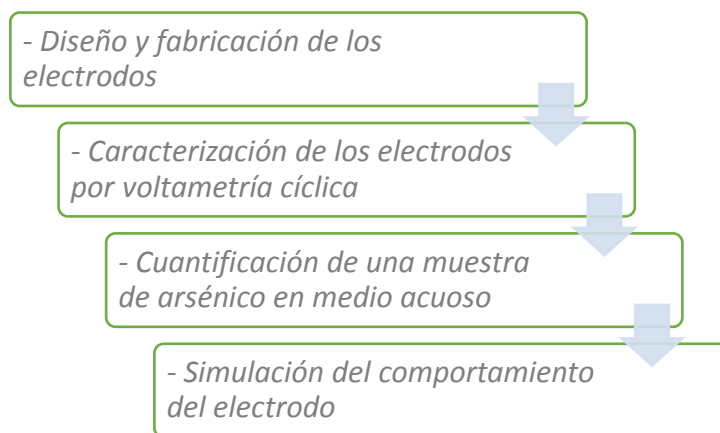
## 1.2.2 Objetivos

Por lo tanto, el objetivo principal es llevar a cabo la fabricación de un prototipo de electrodo capaz de detectar los picos de corriente del proceso de oxidación-reducción de una especie química bajo análisis, por medio de la técnica de voltametría cíclica.

Este objetivo principal se alcanza a través de los siguientes objetivos específicos:

1. *Diseñar y fabricar un electrodo metálico para realizar mediciones electroquímicas de sustancias en medio acuoso.*
2. *Caracterizar el electrodo por el método electroquímico de voltametría cíclica para verificar la eficiencia del diseño y la fabricación, comparándolo con una muestra de paracetamol medida con electrodos comerciales estándar.*
3. *Cuantificar una muestra de arsénico en medio acuoso para verificar la confiabilidad de los electrodos experimentales con mediciones en un medio controlado.*
4. *Simular el comportamiento del electrodo utilizando parámetros obtenidos experimentalmente para confrontar los resultados experimentales contra los resultados teóricos, a fin de obtener un modelo válido del sistema.*

A partir de estos objetivos específicos se plantean 4 actividades generales que sirven de guía y son la base de esta tesis. Estas actividades se muestran en el siguiente diagrama de flujo.



**Figura 1.2:** Actividades generales para el desarrollo de la tesis

Fuente: Elaboración propia.

Cada una de estas actividades principales se desglosa en actividades específicas, tal como se detalla en la tabla 1.2.

**Tabla 1.1:** Desglose de actividades

<i>Actividades Generales</i>	<i>Actividades Específicas</i>
------------------------------	--------------------------------

<p>1. <i>Diseño y fabricación de los electrodos metálicos.</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Diseñar 3 propuestas de los electrodos en Autocad que cumplan con las especificaciones requeridas y las variables conocidas del experimento.</li> <li>2. Seleccionar el mejor diseño de electrodos para hacer la máscara de deposición en Autocad.</li> <li>3. Cotizar y fabricar la máscara de deposición con las especificaciones técnicas que requiere el proceso de deposición</li> <li>4. Fabricar los electrodos por medio de deposición física de vapor</li> <li>5. Diseñar una máscara para aplicar un revestimiento foto-resistivo para pasivación los electrodos.</li> <li>6. Aplicar el revestimiento foto-resistivo y decaparlos de las zonas de trabajo de los electrodos por medio de radiación ultravioleta</li> <li>7. Polimerizar los electrodos por medio de crono-amperometría para mejorar la sensibilidad en la medición.</li> </ol>
<p>2. <i>Caracterizar los electrodos por voltametría cíclica.</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Caracterizar los electrodos por voltametría cíclica con una muestra patrón de paracetamol (Acetaminofén) y compararlos con un electrodo comercial caracterizado bajo condiciones similares.</li> </ol>
<p>3. <i>Cuantificar una muestra de referencia en medio acuoso.</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Cuantificar muestras de referencia de arsénico en medio acuoso con diferentes concentraciones por medio de voltametría cíclica, utilizando los electrodos diseñados experimentalmente.</li> <li>2. Determinar la mínima sensibilidad del electrodo y</li> <li>3. Determinar parámetros para la simulación.</li> </ol>
<p>3. <i>Simular el comportamiento del electrodo.</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Simular el comportamiento del electrodo utilizando los parámetros obtenidos experimentalmente.</li> <li>2. Comparar los resultados experimentales con los obtenidos en la simulación.</li> </ol>

### 1.3. Estructura del Documento

El documento se enfoca en la descripción del cumplimiento de las actividades generales listadas en la tabla 1.1 que permitirán diseñar, caracterizar, probar y simular un electrodo para la medición de sustancias químicas en medio acuoso, desde su concepto teórico hasta su implementación, así como sus resultados y su confrontación con la teoría.

Para ello, en el primer capítulo se analiza la situación vigente en cuanto a los recursos disponibles en Costa Rica para la detección de arsénico en medio acuoso, los estudios recientes realizados en esta materia y la fundamentación para el desarrollo del electrodo propuesto.

El segundo capítulo describe los conceptos teóricos necesarios para fabricar, diseñar y caracterizar los electrodos experimentales, así como los requeridos para la cuantificación de paracetamol y arsénico como muestras de validación del electrodo, y los parámetros necesarios para simulación del sistema de detección.

En el tercer capítulo se explica la metodología, los materiales, las delimitaciones técnicas que determinaron diseño y los aspectos operativos que permitieron construir el electrodo a partir del diseño propuesto, los procedimientos y las especificaciones de las máquinas y de software necesarias para realizar las pruebas de laboratorio y para la simulación posterior del sistema.

El cuarto capítulo expone los resultados del diseño, de las pruebas de laboratorio y de las simulaciones del sistema, además de contrastarlos con los resultados teóricos esperados.

El último capítulo resume las conclusiones que se obtuvieron a partir de los experimentos y simulaciones, además de sugerencias que permitirán extender los alcances y mejorar los resultados en proyectos posteriores.

## Capítulo 2. Marco teórico

A continuación se plantean los conceptos básicos necesarios para entender el diseño, la fabricación y la caracterización de los electrodos, hasta la interacción con el medio de verificación de funcionamiento.

### 2.1. Diseño de los Electrodos

Para el diseño del electrodo se consideran factores tales como materiales y métodos de fabricación disponibles, requerimientos para su conexión con el sistema de monitorización, dimensiones de la celda de medición y efectos eléctricos del diseño.

#### 2.2.1 Materiales

Típicamente, para la fabricación de electrodos se realiza una deposición de oro, platino o grafito como superficie conductora de contacto y que funciona como estructura base del electrodo [14], [15]. Esta deposición se sobrepone generalmente sobre materiales de alta resistencia a la temperatura y a reacciones químicas, como por ejemplo cerámicas o polímeros específicos [15].

Para el caso del uso de electrodos como bio-sensores, en la construcción también se cubre la superficie conductora con polímeros que se adhieren de manera eficiente, principalmente en superficies de oro [15]. El uso de polímeros conductores como recubrimiento mejora notablemente la estabilidad de las reacciones, asegurando mejores procesos de reducción-oxidación [14].

El polímero *poli (3,4-etilendioxitiofeno)* (PEDOT) es un polímero conductor que se ha utilizado para recubrir diversos materiales. Al deponerse sobre un electrodo metálico, las características eléctricas de éste mejoran sustancialmente, reduciéndose la impedancia de interface y aumentando la inyección de carga del sistema [16]. Además, el PEDOT provee una alta corriente capacitiva debido a la rugosidad que presenta sobre la superficie y a su mecanismo específico de inyección de carga, que es una combinación de procesos Farádicos y no Farádicos. La rugosidad superficial del PEDOT le confiere características de compatibilidad para aplicaciones biológicas [17].

Existen métodos para mejorar la sensibilidad de los sensores, que consisten en crear nano-estructuras de anclaje sobre la superficie de trabajo del electrodo para la detección de sustancias específicas, incrementando la sensibilidad en el área activa del electrodo y mejorando la eficiencia del proceso de oxidación-reducción [18]. Estos métodos consisten en el uso de nanopartículas o nanotubos, estos últimos generalmente crecidos como aglomerados densos de nanotubos de carbono alineados verticalmente (VACNT). Estos electrodos VACNT muestran corrientes capacitivas muy bajas y son susceptibles de modificaciones químicas posteriores [19].

Como sustrato de soporte en el que se deposita el metal que conforma el electrodo, se utiliza materiales que sean resistentes a la temperatura y a los procesos químicos a los que se

expone el electrodo durante su fabricación. Por ejemplo, una fibra como la poliimida (Kapton®), es comúnmente utilizada en procesos industriales donde se requiere amplios rangos de temperatura (-269 hasta 400 °C), alta estabilidad química, buenas propiedades de aislamiento eléctrico y baja conductividad térmica [20], [21]. El Kapton® es utilizado porque permite que los electrodos sean flexibles además de ser compatibles con sistemas biológicos [22].

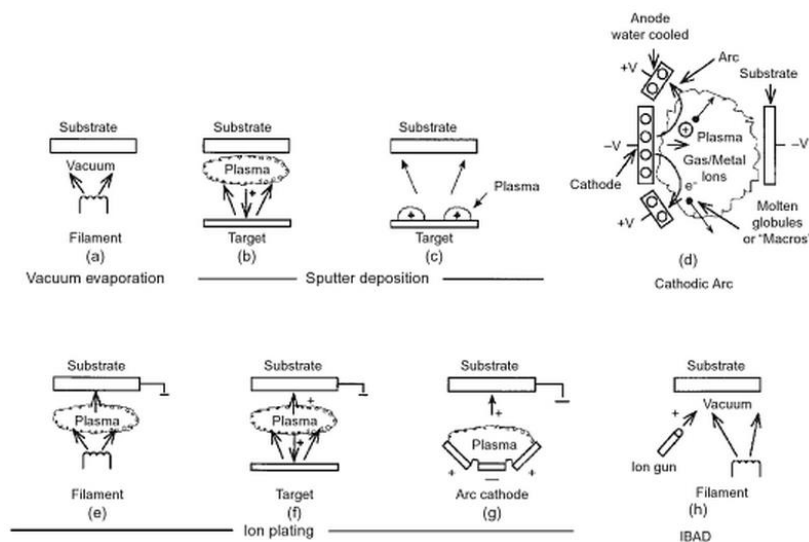
## 2.2. Métodos de Fabricación de los Electrodo

### 2.2.1 Deposición Física de Vapor (PVD)

El proceso de deposición física de vapor (usualmente llamado proceso de película delgada) es un proceso atomístico en el que un material se evapora de una fuente líquida o sólida, se transportan en forma de átomos o moléculas de vapor a través de un entorno de baja presión (o plasma) al sustrato y se condensa sobre la superficie [23].

La PVD se utiliza típicamente para depositar capas delgadas con espesores de unos pocos hasta miles de nanómetros; sin embargo, también se utiliza para el revestimiento de múltiples capas, depósitos de la composición graduada, depósitos gruesos y estructuras independientes. La superficie del sustrato puede variar en forma desde superficies planas a geometrías muy complejas, y los rangos de velocidad de deposición desde 10 hasta 100 Å por segundo [23].

Los principales métodos de PVD son: deposición al vacío (vacuum evaporation), deposición por rociado (sputter deposition), deposición de vapor por arco (cathodic arc), deposición iónica (ion plating) y deposición asistida por haz de iones (ion beam assisted deposition o IBAD) [23]. Estos métodos se muestran en los diagramas de la figura 2.1.



*Figura 2.1: Métodos de PVD. Deposición al vacío, deposición por rociado, deposición de vapor por arco e implantación iónica*

### **2.2.1.1 Deposición por rociado**

Este tipo de deposición es realizada sobre un sustrato por medio de un proceso de vaporización no térmico, donde los átomos o las moléculas se expulsan físicamente desde un blanco sólido por transferencia del momento de inercia de partículas energéticas de tamaño atómico, que generalmente son iones gaseosos acelerados por plasma bombardeados sobre el blanco [23].

Generalmente, la distancia desde el blanco al sustrato es muy corta con respecto a otros métodos de deposición, como por ejemplo deposición al vacío. Además, se realiza en ambientes de baja presión, con el fin de reducir la cantidad de colisiones entre partículas en el espacio entre el blanco y el sustrato. El rociado desde el blanco se produce con un bombardeo de iones energizados por medio de un cañón de iones o plasma a presiones muy bajas (menores a 5mTorr). El plasma podría confinarse cerca de la superficie del blanco o llenar el espacio entre el blanco y el sustrato [23].

Este método presenta la ventaja de ser viable en altos niveles de vacío a altos niveles de bombeo, por lo tanto, la contaminación es controlable. Existe la posibilidad de conectar eléctricamente el sustrato a un nivel de referencia, lográndose un bombardeo de iones similar a un plasma polarizado. El flujo de energía y de partículas puede monitorizarse y controlarse fácilmente, y se puede hacer deposiciones sobre superficies aislantes [23].

Una desventaja de este método es que, debido al alto nivel de vacío, un alto flujo de partículas neutras reflejadas puede bombardear el sustrato en forma de haz de iones afectando el proceso de termalización del sistema de deposición. Además, el área que abarca el haz de iones es muy pequeña y el proceso es relativamente costoso [23].

### **2.2.2 Fotolitografía por Decapado de Fotorresistivo**

Una de las técnicas más populares en fotolitografía es el proceso de decapado de fotorresistivo para hacer estructuras en películas delgadas. Los aspectos fundamentales de esta técnica se describen a continuación.

#### **2.2.2.1 Propiedades del fotorresistivo**

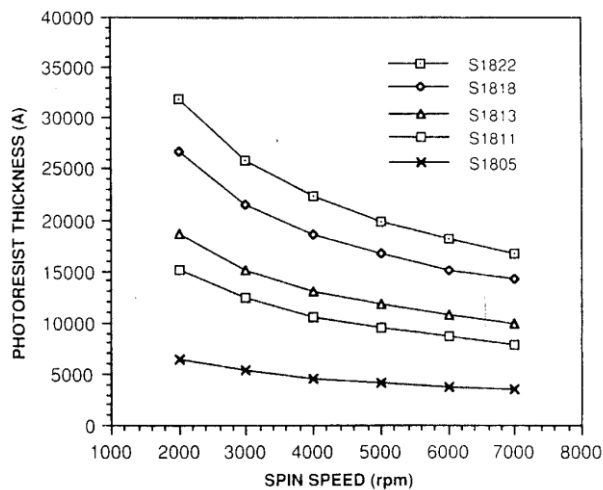
El fotorresistivo es un líquido sensible a la luz utilizado para crear películas delgadas que se decapan para construir microestructuras. Su propiedad principal es que éste cambia químicamente cuando se expone a la luz u otra fuente de alta energía. La reacción química depende del tipo de fotorresistivo, pero generalmente éste se hace más ácido o más básico con la exposición. El cambio químico del fotorresistivo permite llevar a cabo el proceso de remoción utilizando de una disolución alcalina que funciona como revelador. De esta manera se pueden hacer las microestructura por decapado de material fotorresistivo. El fotorresistivo que se hace más ácido con la exposición se llama *positivo*, porque la sección expuesta a la luz es la que se remueve. El fotorresistivo que se hace más básico se llama *negativo*, en cuyo caso se remueve la sección que no se expone a la luz [24].

### 2.2.2.2 Fotorresistivo S1805

El químico S1805 es un fotorresistivo positivo que pertenece a la familia *Microposit*<sup>®</sup> *S1800*<sup>®</sup> *Series Photo Resists*, diseñados para la fabricación de circuitos integrados avanzados [25].

El fotorresistivo se utiliza para hacer microestructuras sobre una superficie por medio de fotolitografía. El fotorresistivo se deposita sobre una superficie y se expone a un tipo de radiación específica, como por ejemplo rayos ultravioleta. Posteriormente se decapa con un revelador para material fotorresistivo [26].

La deposición del fotorresistivo sobre la superficie se realiza por medio de centrifugación y el espesor de la deposición se controla con la velocidad de giro del centrifugador. En la figura 2.2 se muestran las curvas de velocidad de giro vs espesor para diferentes especies de fotorresistivos de la familia *S1800*<sup>®</sup>, donde se aprecia que para el caso del fotorresistivo S1805 el espesor es menos variable con respecto a la velocidad de giro que para las otras especies, con un valor de aproximadamente 5000 Å para velocidades de 2000 a 7000 rpm [25].



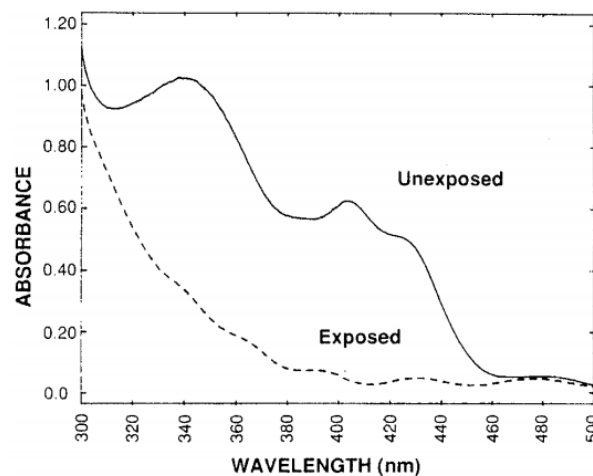
*Figura 2.2: Espesor vs velocidad de giro para la familia de fotorresistivos S1800*<sup>®</sup>

Fuente: Havard, J. M. (1999). *Photoresists with Reduced Environmental Impact: Macromolecules* (Vol. 32) Sigma-Aldrich. (2015)

### 2.2.2.3 Deposición del fotorresistivo

El fotorresistivo debe aplicarse como una película de espesor constante sobre la superficie porque la energía total requerida de exposición es dependiente del espesor de la película. Por ello, se obtiene mejores resoluciones con estructuras desarrolladas en capas regulares y homogéneas. Una película de fotorresistivo con estas características se obtiene utilizando un “spinner” de alta velocidad, que hace rotar la superficie de deposición a velocidad constante durante un tiempo específico, de manera que el fotorresistivo se

distribuye de manera homogénea sobre toda la superficie. Cada fotorresistivo tiene una dependencia específica de espesor para la velocidad de rotación, y cada espesor requiere de cantidad de energía ultravioleta mínima de exposición, por lo que es necesario controlar la velocidad de rotación para lograr el espesor deseado de la película depositada [24]. Además se debe determinar la longitud de onda de la energía ultravioleta para el fotorresistivo que se utiliza, debido a que cada fotorresistivo tiene una curva característica de absorbancia [24], como se ilustra en la figura 2.3, donde el pico de absorbancia del fotorresistivo de la familia S1800 sin exposición es de 340 nm (línea continua). Por lo tanto, la lámpara de exposición ultravioleta para este fotorresistivo debe funcionar con radiación que cumpla con esta longitud de onda para que se logre una exposición óptima. Una vez realizada la exposición, el fotorresistivo cambia sus características químicas y la absorbancia se comporta como lo indica la línea punteada de la figura 2.3.



*Figura 2.3: Absorbancia del fotorresistivo contra longitud de onda de la energía incidente.*

Fuente: Data Sheet, Microposit® S1800® Series Photo Resist.

#### **2.2.2.4 Curado del fotorresistivo en horno**

El curado puede ser fuerte o débil. El curado débil se utiliza para secar el fotorresistivo después de ser aplicado sobre la superficie. Todos los fotorresistivos necesitan secarse antes de exponerse a la fuente de luz, pero algunos necesitan condiciones especiales de curado; esas condiciones aparecen indicadas en las hojas de datos de cada fotorresistivo [24].

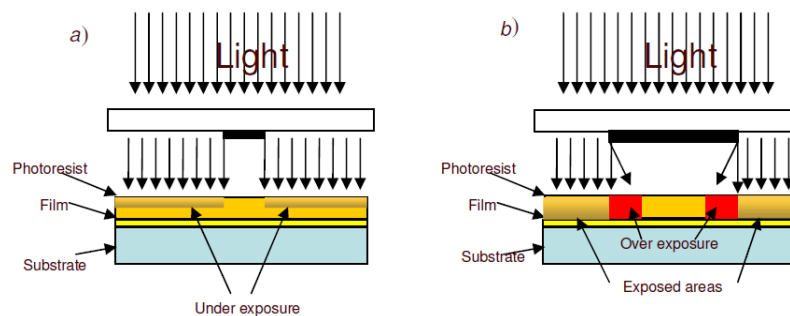
El curado fuerte sirve para acentuar la reacción química obtenida después de la exposición del fotorresistivo a la fuente de luz, asegurando la resistencia del químico durante el decapado. Por ejemplo, las especificaciones de curado para el fotorresistivo positivo S1800 son de 110 °C para el curado débil y 130 °C para el curado fuerte [24].

#### **2.2.2.5 Exposición a la fuente de luz**

La exposición de la película de fotorresistivo a una fuente de luz modifica las zonas expuestas, haciéndolas más o menos ácidas, de acuerdo al tipo de fotorresistivo. Por lo tanto,



es muy importante que las áreas de exposición sean muy bien definidas. Además, es muy importante definir un rango de tiempo de exposición, porque el cambio en la acidez del fotorresistivo es dependiente del tiempo de exposición. Si la exposición es demasiado corta, el cambio químico en el fotorresistivo no es suficiente, de manera que las áreas expuestas no cambian su acidez como se requiere, obteniéndose como resultado remanentes de material en las áreas expuestas que no pueden eliminar durante el proceso de decapado; este fenómeno se conoce como sub-exposición. Por otro lado, si la exposición es demasiado prolongada, la difracción de la luz y la resolución del enfoque tienen efectos parásitos sobre las áreas no expuestas, por lo que un decapado posterior recortaría material en zonas no deseadas; esto se llama sobre-exposición [24]. Ambos efectos se muestran en la figura 2.4.



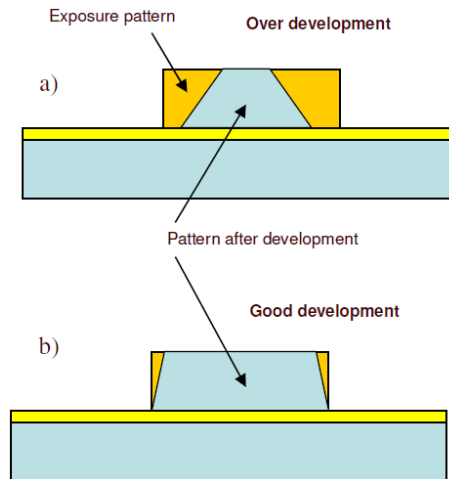
*Figura 2.4: Efectos del tiempo de exposición: a) sub-exposición y b) sobre-exposición*

Fuente: Mattias Torstensson, "Photolithography", Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

### 2.2.2.6 Decapado

El decapado (también llamado revelado) consiste en remover las zonas más ácidas del fotorresistivo por medio de un revelador alcalino específico. La cantidad de material removido en el decapado es función del tiempo de exposición al revelador. Las zonas de menor acidez también se remueven si el tiempo de exposición es prolongado, aunque en menor proporción que las zonas de mayor acidez. Por lo tanto, si el tiempo de exposición al revelador no está establecido, lo más recomendable es iniciar con tiempos de exposición cortos que pueden extenderse gradualmente hasta lograr un resultado aceptable [24].

Aún con el proceso de decapado depurado se obtienen esquinas redondeadas, debido a los defectos parásitos de la exposición a la luz y del revelado sobre las zonas menos ácidas. En la figura 2.5 se muestra un diagrama de un proceso de sobre revelado y un proceso de revelado depurado.



**Figura 2.5:** Efectos del tiempo de revelado: a) sub-exposición al revelado y b) revelado depurado

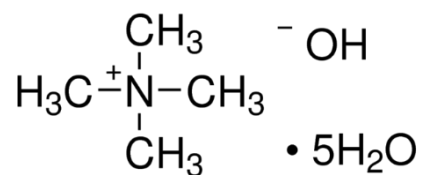
Fuente: Mattias Torstensson, "Photolithography", Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

### 2.2.2.7 Revelador de fotorresitivo UN1835

Esta es una disolución de hidróxido de tetrametilamonio que se utiliza como revelador positivo de material fotorresistivo. Se comercializa como un desarrollador de resina fotosensible de tipo positivo que comprende una solución acuosa de hidróxido de amonio cuaternario e hidracina y un agente tensioactivo no iónico. Permite formar patrones finos con un alto grado de resolución y un excelente perfil con pocas irregularidades en las dimensiones de los patrón [27].

Un uso inadecuado de este producto causa quemaduras químicas debidas a su alcalinidad. Además, la exposición dérmica también puede resultar en insuficiencia respiratoria y/o muerte súbita [28]. El manejo de este químico requiere de condiciones especiales de ventilación y temperatura, así como de precauciones específicas tales como equipo de protección personal adecuado [29].

La fórmula química del agente activo en el UN1835 se muestra en la figura 2.6



**Figura 2.6:** Compuesto del UN1835

Fuente: Sigma-Aldrich. (2015). Safety Data Sheet - Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate.

### 2.2.3 Polimerización por medio de cronoamperometría

La técnica de cronoamperometría se basa en aplicar un potencial eléctrico constante sobre una solución acuosa, obteniendo como resultado una corriente que se reduce en función del tiempo como

$$i(t) = \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (2.1)$$

donde  $i$  corresponde a la corriente aplicada y  $t$  corresponde al tiempo de aplicación de la corriente [30]. Esta técnica es útil para realizar polimerización de electrodos metálicos por electrodeposición [17].

Para realizar la polimerización, el monómero se debe disolver en un medio acuoso. El agua es el disolvente preferido porque provee un microsistema compatible para formulaciones posteriores.

El monómero EDOT no es soluble en agua, por lo que requiere de medios que le permitan comportarse como una dispersión dentro de un ambiente micelar [31]. Los surfactantes son agentes químicos que permiten lograr estas condiciones [17].

El valor de concentración mínimo de surfactante que se requiere para dispersar y estabilizar el monómero en el agua se llama *concentración micelar crítica* (CMC) [17]. Sin embargo, el efecto unión de los tensioactivos al polímero (o el aumento de la concentración del complejo) con una cantidad creciente de tensioactivos se interrumpe por la formación de micelas libres, debido a que la actividad del monómero con el tensioactivo alcanza su límite superior [32].

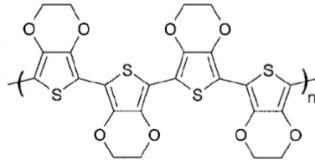
Un surfactante utilizado para la disolución de PEDOT es poliestireno sulfonato de sodio (NaPSS) [33], cuyo valor CMC en agua ha sido determinada experimentalmente en  $1.65 \pm 0.05$  g/ 100 mL en estudios previos [17]. Con NaPSS se obtiene una suspensión de PEDOT en medio acuoso que permite generar películas de polímero conductor sobre superficies por medio de electrodeposición.

#### 2.2.3.1 Polimerización de PEDOT

El polímero PEDOT, generado a partir del monómero EDOT (3,4-etilendioxitiofeno), se utiliza para recubrir electrodos y mejorar sus características conductivas [34].

Se sintetiza con diversos materiales para derivar polímeros altamente conductores muy estables, de propiedades ópticas con bandas electrónicas prohibidas diferentes en el espectro visible y mejores propiedades en procesos redox, haciéndolos útiles para numerosos dispositivos electroquímicos. Entre sus aplicaciones se incluyen películas de disipación de carga estática y como materiales en electrodos de condensadores electrolíticos sólidos [34].

La estructura química de la molécula de PEDOT se detalla en la figura 2.7.

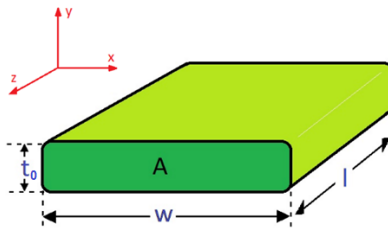


**Figura 2.7:** Molécula de PEDOT

Fuente: Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*

### 2.3. Caracterización de los Electroodos

La impedancia es un factor muy importante en la caracterización de los electrodos, que depende de la frecuencia de trabajo y del material del electrodo. A partir de la impedancia se definen las pérdidas que introduce el electrodo en el sistema. La conducción de corriente en el electrodo ocurre a través de un área transversal  $A$  (figura 2.8) cuyo espesor es inversamente proporcional a la frecuencia de trabajo. Por lo tanto, conforme aumenta la frecuencia, se reduce la conducción de corriente a través del electrodo y se aumenta la impedancia.



**Figura 2.8:** Vista del área transversal  $A$  de un conductor eléctrico

Fuente: Elaboración propia.

#### 2.3.1 Profundidad de Efecto Piel

Cuando una señal eléctrica alterna atraviesa un conductor, éste experimenta una reducción en el área de conducción de corriente debida a la frecuencia de operación de la señal eléctrica. Esta reducción del área de conducción se llama *profundidad de efecto de piel*. La ecuación que describe este efecto electrodo se deduce a partir de las ecuaciones de Maxwell en su forma compleja, que se muestran en (2.2) [35].

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\mathbf{B} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (2.2)$$

donde  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{J}$  son vectores complejos. Asumiendo que el conductor es oro y que no tiene pérdidas apreciables, se puede demostrar que a una la profundidad  $\delta$  medida desde la superficie en el conductor la densidad de corriente  $\mathbf{J}$  se reduce en una fracción  $1/e$ . La distancia  $\delta$  se calcula como

$$\delta = \frac{1}{k} = \frac{1}{\sqrt{\omega\mu\sigma}} \quad (2.3)$$

La distancia  $\delta$  se conoce como *profundidad de efecto de piel* y se considera que la corriente atraviesa el conductor únicamente a través del área transversal que define la profundidad del efecto piel. A partir de (2.3) se puede deducir una expresión para la frecuencia  $f$  de operación del sistema, definida a partir del espesor  $\delta$  del electrodo, como sigue

$$f = \frac{1}{\delta^2 2\pi\mu\sigma} \quad (2.4)$$

### 2.3.2 Resistencia Eléctrica

El efecto de profundidad de piel se puede despreciar si el espesor  $t_0$  del conductor es lo suficientemente pequeño. De esta forma, la densidad de corriente se considera constante a lo largo de toda el área transversal  $A$  del conductor (figura 2.8).

En este caso, el valor real de la parte real de la impedancia se puede calcular como

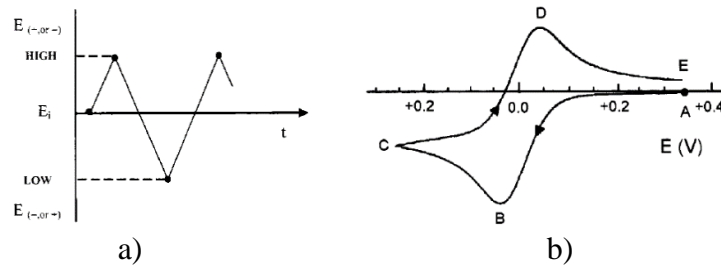
$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{t \cdot w} \quad (2.5)$$

donde  $\rho$  es la resistividad,  $l$  es la longitud y  $A$  es el área transversal del conductor [36]. En (2.5) se desprecian los efectos capacitivos e inductivos del sistema porque se considera el caso para un conductor de oro donde estos efectos son poco significativos.

### 2.3.3 Voltametría Cíclica (CV)

En electroquímica el objetivo principal del estudio de una reacción electroquímica es obtener información detallada del proceso de transferencia de electrones entre las especies que participan en la reacción [37][38].

En un estudio de voltametría cíclica se aplica un voltaje que varía en un rango definido, que permite calcular el comportamiento histórico característico de la corriente de un proceso electroquímico, como se muestra en la figura 2.9 [37].



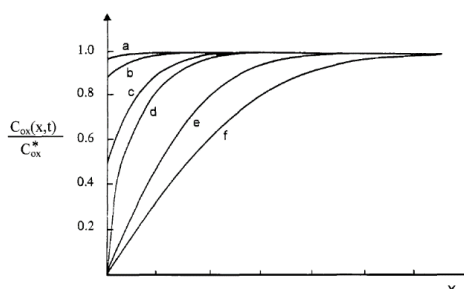
**Figura 2.9:** Señales que participan en el proceso electroquímico a) Señal de voltaje de excitación  $E$ , b) Señal de respuesta de corriente al potencial de voltaje  $E$ .

Fuente: D. Andrienko, "Principles of Physics", Chapter 1. Cyclic Voltammetry

Durante el proceso electroquímico se produce un intercambio de electrones con la especie diluida en un el medio acuoso, reduciéndola cuando el potencial introduce electrones al sistema y oxidándola cuando los electrones son retirados [37][38].

Si la tasa de la transferencia de electrones es mayor que la tasa de transporte de masa, se dice que la reacción es reversible, y la respuesta esperada de la corriente a una variación de potencial es igual a la que se muestra en la figura 2.9 b) [37].

La razón de este comportamiento de histéresis no es inmediatamente obvia, pero se puede explicar con las curvas de perfil de concentración normalizadas de la figura 2.10, donde  $C_{Ox}(x,t)$  corresponde a la concentración de masa una distancia  $x$  definida con respecto al electrodo y  $C_{Ox}^*$  es la concentración total del medio [37].



**Figura 2.10:** Perfiles de concentración de la especie  $Ox$  durante el procedimiento de la reacción media:  $Ox + ne \rightarrow Red$

Fuente: D. Andrienko, "Principles of Physics", Chapter 1. Cyclic Voltammetry

Cuando el potencial de voltaje **E** cambia desde el punto **A** hasta el punto **B** en la figura 2.9 b), la concentración en el punto  $x=0$  comienza a reducirse y el gradiente en las curvas de perfil aumenta gradualmente (curvas de perfil *a*, *b* y *c* de la figura 2.10), hasta que se alcanza el gradiente máximo el punto **B** del voltaje potencial de **E** (curva de perfil *d*) [37].

Cuando el potencial de voltaje continúa disminuyendo desde el punto **B** hasta el punto **C** en la figura 2.9 b), el gradiente de las curvas de perfil vuelve a reducirse gradualmente (curvas de perfil *e* y *f* de la figura 2.10). Si el proceso es reversible, el comportamiento se repite cuando se aumenta el potencial de voltaje **E** a través de los puntos **C**, **D** y **E** en la figura 2.9 b) [37].

Esta descripción cualitativa del sistema también se puede describir cuantitativamente, si se resuelve el postulado de la segunda ley de Fick para la especie en oxidación  $Ox$  y en reducción  $Red$ , como se muestra en (2.6) y (2.7)

$$\frac{\delta C_{Ox}(x,t)}{\delta t} = D_{Ox} \frac{\delta^2 C_{Ox}(x,t)}{\delta x^2} \quad (2.6)$$

$$\frac{\delta C_{Red}(x,t)}{\delta t} = D_{Red} \frac{\delta^2 C_{Red}(x,t)}{\delta x^2} \quad (2.7)$$

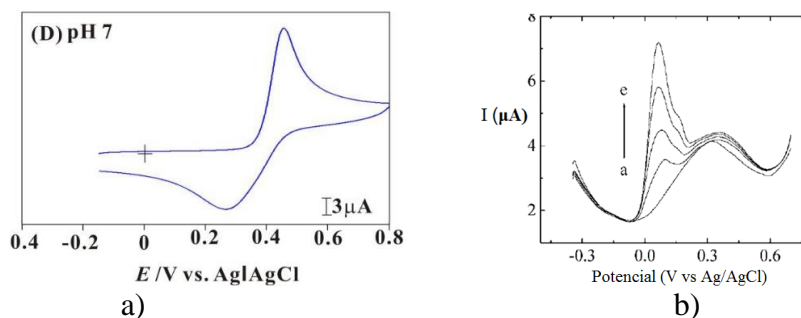
donde  $D_{Ox}$  y  $D_{Red}$  son los coeficientes de difusión para la oxidación y para la reducción respectivamente [37][38].

A partir de las curvas de voltametría cíclica se puede calcular un pico de corriente eléctrica proporcional a la tasa de transferencia de electrones que ocurre durante el proceso de oxidación/reducción del sistema. El pico de corriente se describe a partir de la ecuación de Randles–Sevcik [37][38].

$$i_p = 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \left( \frac{n \cdot F \cdot v \cdot D}{R \cdot T} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Donde  $i_p$  es el pico de corriente medido,  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso,  $A$  es el área del electrodo,  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $C$  es la concentración,  $v$  es la velocidad de barrido,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura en grados kelvin. A partir de esta ecuación se puede obtener el coeficiente de difusión del sistema [37].

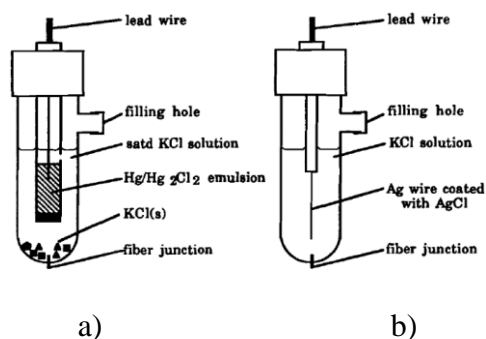
En la figura 2.11 se muestran mediciones de voltametría cíclica reportadas en estudios previos para paracetamol [39] y para arsénico [40].



**Figura 2.11:** Mediciones de voltametría cíclica: a) paracetamol [39] y b) Arsénico [40]

### 2.3.3.1 Electrodo de referencia

La voltametría cíclica requiere de una referencia de potencial eléctrico estándar, que se establece por medio de un electrodo de potencial constante, llamado electrodo de referencia. Un electrodo de referencia práctico debe ser fácil de preparar y mantener, relativamente barato, estable en el tiempo, utilizable en una amplia variedad de condiciones y fácilmente reproducible. Los electrodos más comunes son los calomelanos y de cloruro de plata-plata (Ag/AgCl) [30]. Ambos electrodos se ilustran en los diagramas de la figura 2.12.



**Figura 2.12:** Electrodos de referencia: a) calomelanos y b) cloruro de plata-plata (Ag/AgCl)

Fuente: P. Rieger, Electrochemistry. 1994.

Las características químicas para los electrodos se muestran en la tabla 2.1 [30].

**Tabla 2.1:** Especificaciones químicas de los electrodos de referencia

Electrodo	Notación Química	Reacción Asociada	Potencial Asociado
Calomelanos	$\text{Cl}^-(\text{aq}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg}(\text{l})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})+2\text{Hg}(\text{l})$	$E^0 = +0.2682\text{V}$
Cloruro de plata-plata (Ag/AgCl)	$\text{Cl}^-(\text{aq}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{Ag}(\text{s})$	$\text{AgCl}(\text{s})+\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})+\text{Cl}^-(\text{aq})$	$E^0 = +0.2223\text{V}$

Normalmente, el electrodo de Ag/AgCl se utiliza con una solución de KCl 3.5 M, lo que le proporciona un potencial de celda promedio de 0.205 V y un coeficiente de temperatura de  $-0,73 \text{ mV K}^{-1}$ . Este tipo de electrodo es operacionalmente similar a un electrodo de calomelanos, pero más robusto; el cloruro de plata (AgCl) se adhiere fácilmente a la plata metálica (Ag) y no hay mercurio líquido ni compuesto pastoso de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que intervenga en la reacción, lo que sí ocurre en el electrodo de calomelanos. Además, el electrodo de Ag/AgCl es fácil de miniaturizar, lo que lo hace muy conveniente para mediciones biológicas [30].

La conductividad iónica de  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son prácticamente las mismas, por lo que los potenciales iónicos en la unión líquida de KCl se minimizan, convirtiéndolo en un excelente puente salino electrolítico, aunque ocasionalmente se utilizan otros electrolitos [30].

### 2.3.4 Sustancias Químicas para la Caracterización Electroquímica del Electrodo

La caracterización electroquímica del electrodo experimental se realiza con la técnica de voltametría cíclica en dos diferentes etapas:

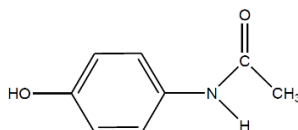
- Medición de diferentes concentraciones de un patrón estándar de acetaminofén con electrodos comerciales y con los electrodos experimentales.
- Medición de diferentes concentraciones de un patrón estándar de arsénico con los electrodos experimentales.



La primera etapa permite comparar el desempeño del electrodo experimental con el desempeño de un electrodo comercial bajo las mismas condiciones. La segunda etapa permite evaluar las características de linealidad y sensibilidad del electrodo experimental para la detección de arsénico, además de arrojar datos útiles para el cálculo de parámetros para una posterior simulación del sistema.

### 2.3.4.1 Patrón de Acetaminofén para caracterización

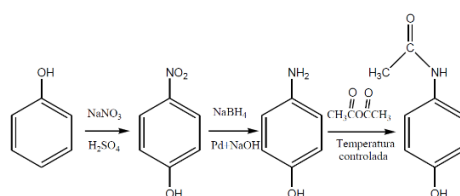
El acetaminofén es una amida aromática acilada, que fue introducida por primera vez como un antipirético/analgésico por Von Mering en 1893. Es utilizado como tratamiento para el alivio de dolor y fiebre en adultos y niños. Es la medicina más utilizada en muchos países después del ácido acetilsalicílico. La molécula del acetaminofén también se conoce como paracetamol, N-acetil-p-aminofenol o 4-acetaminofenol [41]. La molécula de acetaminofén se muestra en la figura 2.13.



**Figura 2.13:** Molécula de acetaminofén

Fuente: León, J. Ma. M. (2013). Desarrollo de un Método de Análisis Voltamperométrico para la Cuantificación de Acetaminofén Empleando Electrodo Modificado con Polipirrol. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

El material de base para la fabricación comercial del paracetamol es el fenol, el cual es nitrado para dar una mezcla de orto y paranitro fenol; el isómero orto es removido por destilación por arrastre de vapor, y el grupo p-nitrofenol es reducido en p-aminofenol, después este compuesto es acetilado para obtener paracetamol [41], como se muestra en la figura 2.14.



**Figura 2.14:** Síntesis del acetaminofén

Fuente: León, J. Ma. M. (2013). Desarrollo de un Método de Análisis Voltamperométrico para la Cuantificación de Acetaminofén Empleando Electrodo Modificado con Polipirrol. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

El Acetaminofén es un polvo blanco, inodoro y cristalino con sabor picante, soluble en agua, etanol (95%), acetona, glicerol, propilenglicol, cloroformo y metanol; es también soluble en soluciones alcalinas e insoluble en benceno y éter. Su punto de fusión es de 169 a 172 °C. Presenta un peso molecular de 151.17 g/mol, pKa de 9.5 (parámetro de medición de la fuerza que tienen las moléculas de disociarse), estable en una solución acuosa a pH de 6 y con una estabilidad decreciente en ácido o condiciones alcalinas. Además es lentamente hidrolizado en ácido acético y p-aminofenol [41].

El acetaminofén ha sido utilizado extensamente para caracterizaciones electroquímicas, tales como voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica [41], por lo que es recomendable utilizarla como patrón de referencia y calibración para caracterización de sensores electroquímicos.

#### **2.3.4.2 Patrón de Arsénico para cuantificación electroquímica**

El arsénico es un elemento natural distribuido en la corteza terrestre. En el medio ambiente se encuentra combinado con oxígeno, cloro y azufre formando compuestos inorgánicos[2][4]. El arsénico existe principalmente como arsénico trivalente (As (III)) y pentavalente (As (V)), siendo la toxicidad y movilidad de As (III) superiores a los de As (V)[3].

En animales y plantas se combina con carbono e hidrógeno formando compuestos orgánicos. Los compuestos inorgánicos de arsénico se usan principalmente para preservar madera. Los compuestos orgánicos de arsénico se usan como pesticidas [4].

El arsénico en el medio ambiente no puede ser destruido, solamente puede cambiar de forma. El arsénico en el aire se deposita en el suelo o es removido por la lluvia. La mayoría de los compuestos de arsénico pueden disolverse en agua, por lo que alcanzan fácilmente las fuentes acuíferas y las contaminan por acción de la lluvia [5].

Se han creado herbicidas con compuestos de arsénico, tales como ácido monometilarsónico (MMA) y ácido dimetilarsínico (DMA). Además, las especies de fenil arsénico son compuestos antropogénicos, que se utilizan para la agricultura [3].

El Arsénico para uso de laboratorio se puede conseguir como un estándar controlado, generalmente en un medio ácido. Comúnmente se utilizan patrones como *TraceCERT® Arsenic for AAS* (Arsénico para Espectrometría de Absorción Atómica) en concentraciones de 1g/L de trióxido de arsénico.

## **2.4. Simulación Multifísica: COMSOL**

COMSOL Multiphysics® Modeling Software es un simulador que permite interrelacionar diferentes variables físicas dentro de un solo ambiente de simulación. Como resultado de las simulaciones en COMSOL se obtienen magnitudes físicas de diferente naturaleza que son difíciles o imposibles de calcular de manera analítica.

COMSOL realiza cálculos por medio de elementos finitos, aproximando los resultados por medio de operaciones iterativas. Si el modelo físico que se plantea es correcto, el resultado tiene convergencia y COMSOL arroja una respuesta válida.

COMSOL cuenta con un módulo de simulación electroquímica que tiene interfaces integrados que permiten el modelado de sistemas suponiendo distribuciones de corriente primaria, secundaria o terciaria. La distribución de corriente primaria utiliza como principio la ley de Ohm, junto con un balance de carga para modelar el flujo de corriente a través del

electrolito y hasta los electrodos, mientras que supone que las pérdidas en el potencial eléctrico debido a las reacciones electroquímicas son insignificantes. La distribución de la corriente secundaria incluye estas pérdidas basadas en la reacción y se modela a través de interfaces para las ecuaciones de Tafel y Butler-Volmer (2.9) [42]. La ecuación de Butler-Volmer se define como:

$$j = j_0 \left( e^{\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta} - e^{\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta} \right) \quad (2.9)$$

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.10)$$

Donde  $j$  es la densidad de corriente a través del electrodo,  $j_0$  la densidad de corriente de intercambio,  $T$  la temperatura absoluta,  $n$  el número de electrodos que participan en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  la constante universal de gases,  $\alpha_c$  el coeficiente de transferencia de carga catódica,  $\alpha_a$  el coeficiente de transferencia de carga anódica,  $\eta$  el potencial de sobreactivación,  $E$  el potencial del electrodo y  $E_{eq}$  el potencial de equilibrio. Se asume que las concentraciones de los reactivos y sus productos son uniformes y que  $\alpha_c = \alpha_a = \alpha$ , y así se pueden definir los coeficientes anódico ( $\beta_a$ ) y catódico ( $\beta_c$ ) de Tafel [43].

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \beta_c = \frac{RT}{(\alpha - 1) n F} \quad (2.11)$$

## Capítulo 3. Metodología

### 3.1 Reactivos químicos y materiales

Los materiales utilizados durante la fabricación, caracterización y validación del electrodo fueron obtenidos como se detalla en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Reactivos químicos y materiales

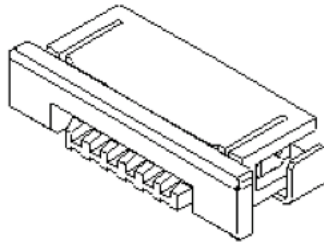
<i>Material</i>	<i>Descripción</i>	<i>Fabricante</i>
<i>Poliimida</i>	DuPont™ Kapton® HN – General Purpose. 12 mmil	Dupont
<i>Poli (3,4 - etilendioxitiofeno)(PEDOT)</i>	3,4-ethylenedioxythiophene 97%	Sigma Aldrich
<i>Poliestireno sulfonato de sodio(NaPSS)</i>	Surfactant MW=70000g/mol	Sigma Aldrich
<i>Fotorresistivo</i>	S1805™ Positive Photoresist	Hauque Enterprises
<i>Revelador Hidróxido de tetrametilamonio</i>	Tetramethylammonium hydroxide (4%) UN1835 Developer	Microposit
<i>Cloruro de Potasio (KCl)</i>	Potassium chloride for analysis EMSURE®.	Merk
<i>Estándar de Paracetamol (Acetaminofen)</i>	3-Acetamidophenol for synthesis.	Merk
<i>Estándar de Arsénico</i>	Arsenic Standard for AAS. Arsenic trioxide in 2% HNO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich

### 3.2 Diseño y construcción del electrodo

El electrodo está constituido de una película de oro sobre una película de titanio, depositados sobre una superficie de poliimida como material base. El titanio funciona como interfase de unión entre la poliimida y el oro.

El electrodo se conecta al exterior por medio de un conector estándar Molex con número de parte 52271-1679 (figura 3.1), para cable plano tipo flexible; de esta manera el electrodo se puede interconectar con el potencióstato, que es el aparato encargado de procesar las señales de corriente recolectadas por el sensor.

Se requiere que la dimensión de las pistas de contacto de los electrodos con el conector sea de 0.7 mm de ancho por pista, separadas entre sí por 0.3 mm, de acuerdo a las hojas de especificaciones del conector Molex. La unión del electrodo con el conector es por medio de presión mecánica, lo que permite sustituir el sensor fácilmente.

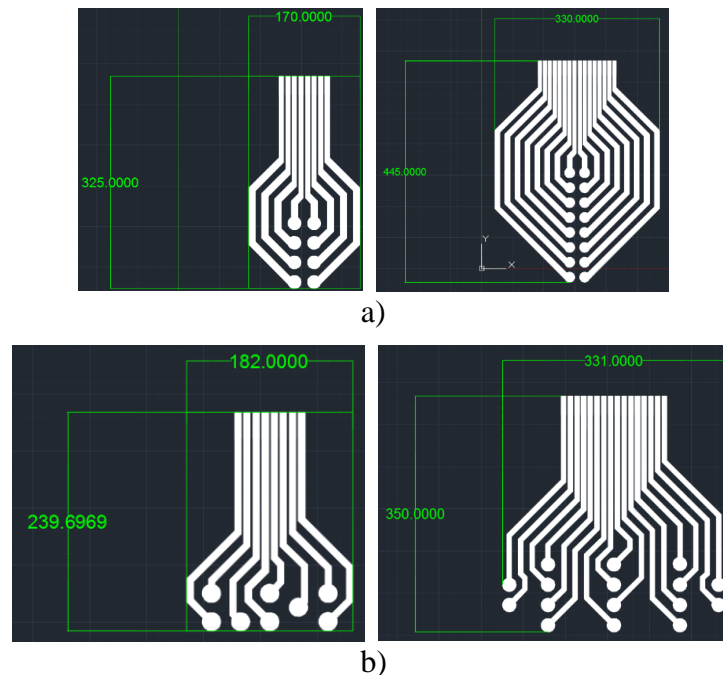


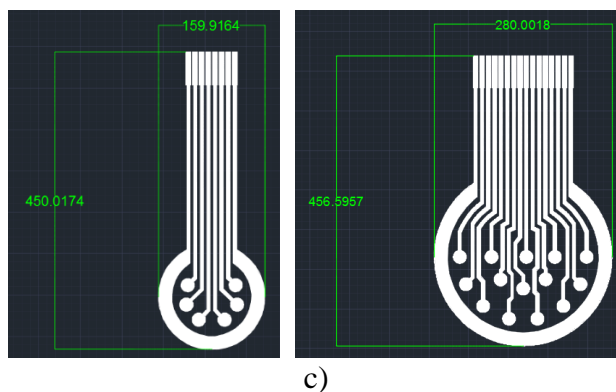
**Figura 3.1:** Conector Molex para cable plano tipo flexible

Fuente: [http://www.mouser.com/ds/2/276/0522711679\\_FFC\\_FPC\\_CONNECTORS-149423.pdf](http://www.mouser.com/ds/2/276/0522711679_FFC_FPC_CONNECTORS-149423.pdf)

El diseño del electrodo se realizó con el software de diseño AutoCAD 2016 de ©Autodesk Inc (figura 3.2). Las dimensiones del diseño se ajustaron a las requeridas por un conector Molex número de parte 52271-1679 y a las dimensiones de una celda electroquímica estándar.

Se realizaron varios diseños de electrodos para luego seleccionar el más adecuado para su posterior fabricación. Los conectores Molex cuentan con la opción de 8 o de 16 conexiones, por lo que ambas configuraciones fueron contempladas en el diseño. De esta manera, en un solo electrodo se puede contar con más de una terminal de prueba, hasta un máximo de 8 o 16 terminales dependiendo del conector; cada terminal de prueba es un punto de sensado de corriente. Los diseños propuestos se muestran en la figura 3.2.





*Figura 3.2: Diseños de electrodos: a) Verticalmente simétricos, b) terminales distribuidas en la parte baja y c) con electrodo contador incluido rodeando las terminales de trabajo*

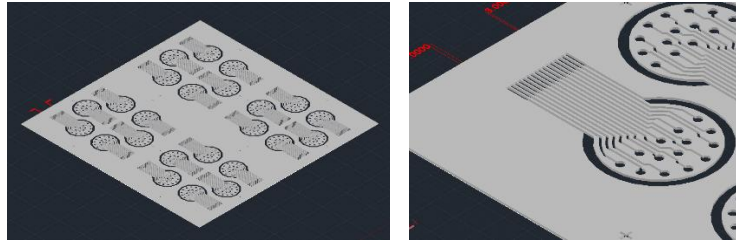
Fuente: Elaboración propia.

En el diseño verticalmente simétrico las longitudes de las conexiones de las terminales son diferente entre sí, por lo que las impedancias de las condiciones serían diferentes; esto representaría un inconveniente si las impedancias de las terminales son significativas en las mediciones electroquímicas.

En el diseño de terminales distribuidas en la parte baja del electrodo las longitudes de las terminales son semejantes, lo que permite hacer mediciones consistentes con todas las terminales. Sin embargo, el electrodo es muy ancho, lo que lo hace poco práctico para introducirlo dentro de una celda de medición estándar.

El diseño con electrodo contador incluido rodeando las terminales de trabajo cumple las mismas condiciones de longitud que el electrodo anterior y además presenta la opción de incluir el electrodo contador integrado dentro de un solo dispositivo, lo que permitiría reducir el hardware necesario para las pruebas. Sin embargo, la caracterización de un electrodo contador integrado no se cubrió dentro de los experimentos de cuantificación de muestras a fin de no introducir una variable que esta fuera del alcance de los objetivos de este documento.

Debido a la distribución de los electrodos y a su versatilidad, el tercer diseño se consideró como el más adecuado y se utilizó para crear una máscara para la deposición los metales que conforman el electrodo sobre la superficie de poliimida. La máscara se fabricó de acero inoxidable porque este material no reacciona en la deposición de física de vapor de los metales, lo que permite que sea reutilizable. El diseño de la máscara se realizó con el software de diseño AutoCAD 2016 de ©Autodesk Inc (figura 3.3).

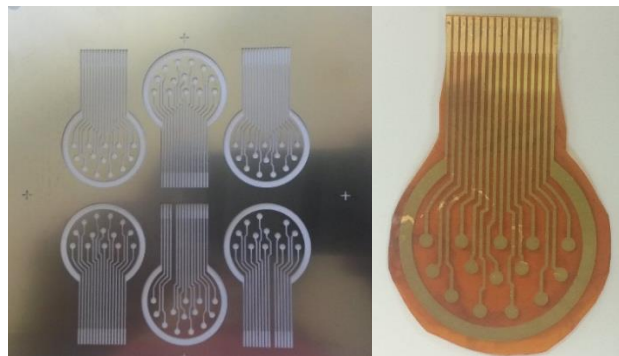


**Figura 3.3:** Diseño en AutoCAD de la máscara de deposición

Fuente: AutoCAD 2016. Elaboración propia.

La máscara de deposición se construyó en acero de 4 milésimas de pulgada (1mm), con capacidad de depositar 6 electrodos por turno. Su fabricación fue realizada en Israel por la empresa *SURON Precision Technology*.

Con esta máscara de acero inoxidable se realizó la deposición química de vapor de las películas de oro de 1  $\mu\text{m}$  sobre una película de titanio de 10 nm, como se muestra en la figura 3.4. La deposición de vapor fue realizada en el Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA) de la Universidad de Costa Rica.

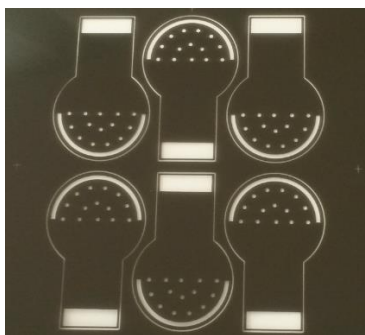


**Figura 3.4:** Máscara de acero para deposición de metal sobre poliimida.

Fuente: Elaboración propia.

Se pasivaron los electrodos con fotorresistivo positivo S1805 por el método de spin coating en una máquina Laurell Technologies Corporation® spin coater modelo WS-650-23UNPP, a una velocidad angular de 4000 rpm, logrando un espesor de la capa de aproximadamente 500 nm. La pasivación se realizó en un laboratorio de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Usando como base la máscara de acero de deposición de vapor, se imprimió una máscara para decapado sobre material transparente de acetato con una resolución de 2000 dpi (figura 3.5). La máscara fue impresa por la empresa REPROCOLOR S.A., en San Juan de Tibas, San José, Costa Rica.



**Figura 3.5:** Máscara para decapado de fotorresistivo en las zonas activas del electrodo.

Fuente: Elaboración propia.

Se realizó un proceso de decapado por exposición a luz ultravioleta con una lámpara de insolación Ultravioleta CIF modelo U900030, utilizando hidróxido de tetrametilamonio (UN1835) como revelador, siguiendo el siguiente perfil de proceso:

**Tabla 3.2:** Proceso de decapado de Fotorresistivo

<i>Proceso</i>	<i>Especificación</i>
<i>Curado débil</i>	60 s a 100 °C
<i>Exposición ultravioleta</i>	40 s
<i>Curado fuerte</i>	6 min a 110 °C
<i>Exposición a revelador</i>	15 s
<i>Lavado con agua desionizada</i>	60 s

El proceso de decapado se llevó a cabo en un laboratorio de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

El área decapada deja expuestas dos áreas de oro de los electrodos: a) las pistas de contacto del electrodo para asegurar el contacto mecánico-eléctrico con el conector Molex, y b) un área circular de  $0.0113 \text{ cm}^2$  centrada en cada terminal del sensor. Esta área circular corresponde a la zona activa que sirve de sensor para medir las variaciones de corriente en la disolución que se va a medir.

El paso final en la fabricación del electrodo es la polimerización de la zona activa de las terminales de sensado, con el polímero conductor EDOT utilizando electrodeposición, tal como se indica en la figura 3.6. Esta capa depositada de polímero mejora la sensibilidad del electrodo en mediciones electroquímicas. La polimerización se realizó un laboratorio de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.





**Figura 3.6:** Electrodo polimerizado con PEDOT.

Fuente: Elaboración propia.

Se polimerizó el electrodo con PEDOT a partir de una suspensión de su forma de monómero (EDOT) de 2,0 g/ 100 ml de un medio micelar de NaPSS que funciona como agente tensioactivo, lo que permite manejar el EDOT en una fase acuosa. El PEDOT/NaPSS se electro-polimerizó bajo galvanostáticas de acuerdo con estudios reportados previamente [17].

La polimerización de los electrodos diseñados se realizó para 3 diferentes densidades de carga: 80 mC/cm<sup>2</sup>, 160 mC/cm<sup>2</sup> y 240 mC/cm<sup>2</sup>. La electrodeposición se aplicó de acuerdo con las especificaciones de la tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Especificaciones para polimerización por electro-deposición. Electrodo experimental

<i>Densidad de Carga*</i>	<i>80 mC/cm<sup>2</sup></i>	<i>160 mC/cm<sup>2</sup></i>	<i>240 mC/cm<sup>2</sup></i>
<i>Densidad de Corriente*</i>	0.5 mA/cm <sup>2</sup>	0.5 mA/cm <sup>2</sup>	0.5 mA/cm <sup>2</sup>
<i>Tiempo de Polimerización</i>	160 s	240 s	180 s
<i>Área del electrodo</i>	0.0113 cm <sup>2</sup>	0.0113 cm <sup>2</sup>	0.0113 cm <sup>2</sup>
<i>Corriente</i>	5,65 μA	5,65 μA	5,65 μA
<i>Límite de Voltaje*</i>	1.3 V	1.3 V	1.3 V

\* Magnitudes determinadas experimentalmente en estudios previos [17].

Adicionalmente, se polimerizaron electrodos comerciales Metrohm 61208210 de oro para 3 diferentes densidades de carga: 80 mC/cm<sup>2</sup>, 160 mC/cm<sup>2</sup> y 240 mC/cm<sup>2</sup> (tabla 3.4). Estos electrodos se utilizaron como referencia para la caracterización de los electrodos diseñados.

**Tabla 3.4:** Especificaciones para polimerización por electro-deposición. Electrodo comercial

<i>Densidad de Carga*</i>	<i>80 mC/cm<sup>2</sup></i>	<i>160 mC/cm<sup>2</sup></i>	<i>240 mC/cm<sup>2</sup></i>
<i>Densidad de Corriente*</i>	0.5 mA/cm <sup>2</sup>	0.5 mA/cm <sup>2</sup>	0.5 mA/cm <sup>2</sup>
<i>Tiempo de Polimerización</i>	160 s	240 s	180 s
<i>Área del electrodo</i>	0.196 cm <sup>2</sup>	0.196 cm <sup>2</sup>	0.196 cm <sup>2</sup>
<i>Corriente</i>	98.2 μA	98.2 μA	98.2 μA
<i>Límite de Voltaje*</i>	1.3 V	1.3 V	1.3 V

\* Magnitudes determinadas experimentalmente en estudios previos [17].

### 3.3 Caracterización del electrodo

Se prepararon disoluciones de acetaminofén (paracetamol) para medirlas con un electrodo comercial Metrohm 61208210 (figura 3.7) que se utiliza como referencia para compararlo con el electrodo diseñado experimentalmente.

El electrodo comercial se polimerizó utilizando el mismo método de polimerización que se utilizó con el electrodo fabricado experimentalmente. Sin embargo, no se realizó ninguna pasivación previa porque la adhesión del metal sobre el sustrato no la requiere.



**Figura 3.7:** Electrodo Metrohm 61208210. Conexiones: A-B electrodo de referencia, C-D electrodo de trabajo, E-F electrodo de conteo.

Fuente: Elaboración propia.

Las disoluciones fueron obtenidas a partir de un estándar certificado para análisis de Merk, donde cada disolución se mezcló con KCl 1M de la siguiente manera: (25 ml de disolución de arsénico + 12.5 ml de KCl 1M), con el fin de mejorar la fuerza iónica. Las disoluciones se muestran en la Tabla 3.5. El pH para toda la disolución fue de alrededor de 7.

**Tabla 3.5:** Disoluciones de paracetamol para la caracterización del electrodo comercial

<i>Muestra</i>	<i>Disolución de Paracetamol</i> $\mu\text{M} (\pm 0.0014)$
1	0.333
2	0.667
3	3.333
4	6.667
5	33.333
6	333.333
7	666.337

Además, se prepararon disoluciones de acetaminofén para la caracterización del electrodo diseñado. Cada muestra se mezcló con KCl 1 M de la siguiente manera: (25 mL de disolución de arsénico + 12.5 mL de KCl 1 M), con el fin de mejorar la fuerza iónica. Las disoluciones se muestran en la Tabla 3.6. El pH de todas las disoluciones fue de 7.

**Tabla 3.6:** Disoluciones de paracetamol para la caracterización del electrodo experimental

<i>Muestra</i>	<i>Disolución de Paracetamol</i> $\mu\text{mol/L} (\pm 1.4)$
1	33
2	51
3	67
4	83
5	333
6	512
7	666

Se llevó a cabo un análisis voltametría cíclica (CV) con disoluciones de paracetamol en un Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT30, utilizando una velocidad de barrido de 0,05 V/s, un potencial inicial (límite inferior) de -0.2 V y un potencial final (límite superior) de 0.8 V. Se utilizó un electrodo de referencia de cloruro de plata-plata (Ag/AgCl) con una solución salina de cloruro de potasio (KCl) 3 M, con un potencial estándar medio de celda de 0.235 V [11]. Como electrodo de conteo se utilizó una lámina de platino adquirida en Sigma Aldrich.

### 3.4 Cuantificación de arsénico como muestra de referencia

Las disoluciones de arsénico para la cuantificación con el electrodo se prepararon a partir de un estándar certificado Sigma Aldrich de trióxido de arsénico (material puro) en 2%

HNO<sub>3</sub>. Cada muestra se mezcló con KCl 1 M de la siguiente manera: (16 mL de disolución de arsénico + 8 mL de KCl 1 M), con el fin de mejorar la fuerza iónica. Las disoluciones se muestran en la tabla 3.7. El pH para toda la disolución fue de alrededor de 2,5.

**Tabla 3.7:** Disoluciones de arsénico para la cuantificación del electrodo

<i>Sample</i>	<i>Disolución de Arsénico μg/L (±1.4)</i>
1	166
2	333
3	506
4	666
5	840
6	1000

El análisis voltametría cíclica (CV) de arsénico se llevó a cabo en un Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT30, utilizando una velocidad de barrido de 0.05 V / s, un potencial inicial (límite inferior) de -0.5 V y un potencial final (límite superior) de 0.8 V. Se utilizó un electrodo de referencia de cloruro de plata-plata (Ag/AgCl) con una solución salina de cloruro de potasio (KCl) 3 M, con un potencial estándar medio de celda de 0.235 V [11]. Como electrodo de conteo se utilizó una lámina de platino adquirida en Sigma Aldrich.

Las disoluciones de arsénico sólo fueron medidas utilizando el electrodo diseñado experimentalmente para verificar su funcionalidad con un contaminante bajo condiciones controladas.

### 3.5 Simulación del electrodo

La medición de voltametría cíclica se simuló en el COMSOL Multiphysics® Modeling Software, versión 4.4. Los coeficientes utilizados para la medición fueron:

**Tabla 3.8:** Coeficientes utilizados en la simulación de CV en COMSOL Multiphysics® Modeling Software

<i>Coeficiente</i>	<i>Valor utilizado</i>
<i>Temperatura</i>	298.15 K
<i>Tasa Voltamétrica de Barrido</i>	0.05 V/s
<i>Rango de Concentración</i>	166 to 1000 µg/L
<i>Área del Electrodo</i>	0.0113 cm <sup>2</sup>
<i>Coeficiente de Difusión *</i>	1.696x10 <sup>-11</sup> cm <sup>2</sup> /s
<i>Potencial Inicial</i>	-0.5 V
<i>Potencial Final</i>	0.8 V

\* El coeficiente de difusión se obtuvo de los datos experimentales de CV de Arsénico. El pH es neutro por defecto en el módulo de simulación electroquímica de COMSOL.

COMSOL Multiphysics® version 4.4 no incluye polímeros conductivos dentro del repositorio de materiales, por lo que el PEDOT se aproximó como una capa conductiva estándar dentro de la simulación.

Además, el módulo asume un potencial de referencia de cero voltios, por lo que se omite el efecto del electrodo de referencia.

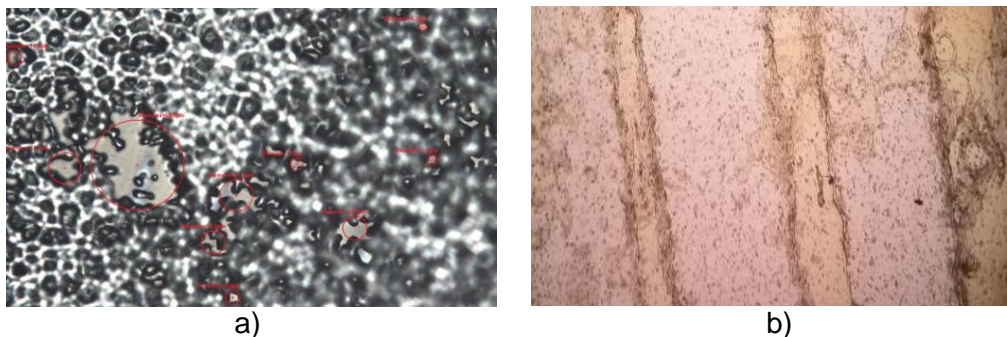
## Capítulo 4. Resultados y análisis

### 4.1 Diseño y construcción del electrodo

El diseño del electrodo permite el cálculo de una resistencia teórica esperada de aproximadamente  $16 \Omega$  (Apéndice A). Para disoluciones de arsénico de concentraciones de  $150 \mu\text{g/L}$  ( $2 \mu\text{mol/L}$ ), la resistencia de la disolución se ha reportado con valores mínimos de  $500 \Omega$  [44]. Por lo tanto, la resistencia calculada para los electrodos representa una interferencia en la medición de 3.2% y se puede despreciar su efecto sobre la disolución.

Se determinó que no existe efecto piel evidente hasta 1236 GHz, por lo que este factor no interviene en las mediciones que puedan realizarse con niveles menores a esta frecuencia de operación (Apéndice A).

Se diseñó una máscara para exponer el fotorresistivo de pasivación que protege el electrodo a radiación ultravioleta, para decapar la zona activa del electrodo. En una primera fabricación se utilizó una impresión realizada con una máquina de impresión láser de 500 dpi sobre una transparencia estándar para este tipo de impresora. Se observó, por medio de microscopía SEM, que la impresión muestra porosidad con espacios vacíos entre la tinta de hasta  $60.9 \mu\text{m}$  de diámetro (figura 4.1 a.). Esta porosidad se debe a que la tinta en la superficie de la transparencia se aglomera cuando aún está caliente dentro de la impresora, fomentando la aparición de espacios vacíos dentro de las áreas impresas, indetectables a simple vista. La porosidad permite el paso de la luz ultravioleta a zonas no deseadas durante la exposición al revelado, provocando la aparición de micro-espacios en la pasivación y perjudicando la definición de las microestructuras (figura 4.1 b.).

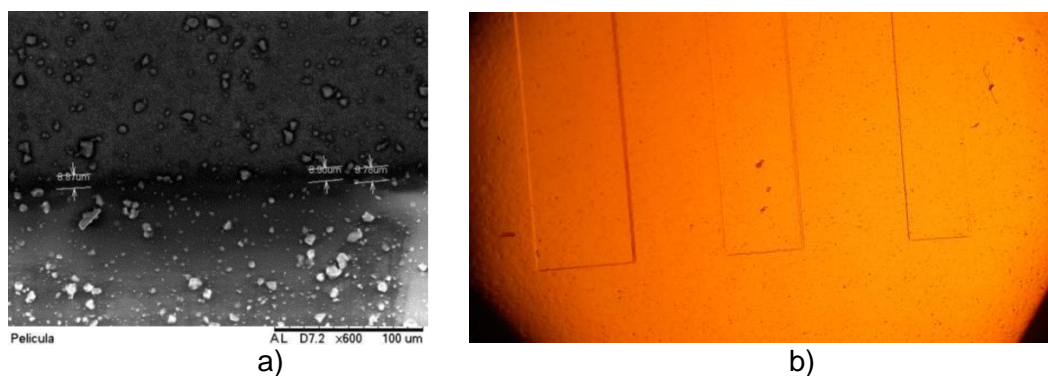


*Figura 4.1. a) Medición de la porosidad de una máscara impresa a 500 dpi por medio de microscopía SEM. b) Resultado del decapado de fotorresistivo con una máscara impresa a 500 dpi*

Fuente: Elaboración propia.

Se realizó la impresión de una segunda máscara con una máquina de impresión 2000 dpi sobre una transparencia estándar, realizada por un proveedor externo. Se observó, por medio de microscopía SEM, que la impresión muestra porosidad con espacios vacíos entre la tinta de hasta  $9 \mu\text{m}$  de diámetro (figura 4.2 a.). Con esta porosidad es posible lograr un

revelado de microestructuras de alta definición sin micro-espacios no deseados en la pasivación (figura 4.2 b.).



*Figura 4.2. a) Medición de la porosidad de una máscara impresa a 2000 dpi por medio de microscopía SEM. b) Resultado del decapado de fotorresistivo con una máscara impresa a 2000 dpi*

Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de comprobar si la resolución del proceso de fotolitografía responde a la dimensión crítica del diseño ( $500\ \mu\text{m}$ ), se imprimió una máscara con estructuras de dimensiones de  $100\ \mu\text{m}$ ,  $200\ \mu\text{m}$ ,  $300\ \mu\text{m}$ ,  $400\ \mu\text{m}$  y  $500\ \mu\text{m}$  (figura 4.3). Cada estructura de color blanco en la figura corresponde a las zonas que son decapadas después de la exposición a radiación ultravioleta. La máxima resolución de decapado lograda fue de  $200\ \mu\text{m}$ .



*Figura 4.3. Máscara para verificar la resolución del proceso fotolitográfico. Impresión: 2000 dpi.*

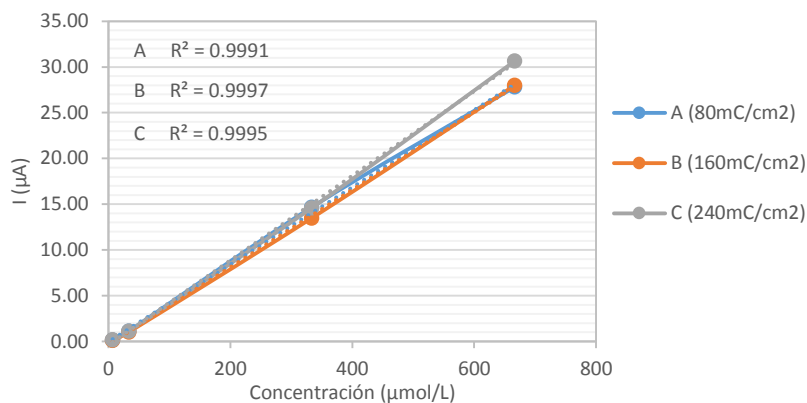
Fuente: Elaboración propia.

## 4.2 Caracterización del electrodo

Se polimerizaron tres electrodos comerciales Metrohm 61208210 de oro con PEDOT para obtener densidades de carga de  $80\ \text{mC}/\text{cm}^2$ ,  $160\ \text{mC}/\text{cm}^2$  y  $240\ \text{mC}/\text{cm}^2$ .

Se realizaron mediciones de voltametría cíclica (CV) de disoluciones de paracetamol con las concentraciones preparadas según la tabla 3.5, con los electrodos comerciales polimerizados. Se tomaron poblaciones de 3 datos para cada concentración medida por cada

electrodo polimerizado y se utilizaron los datos promediados. Las disoluciones de 0.333  $\mu\text{mol/L}$ , 0.667  $\mu\text{mol/L}$  y 3.333  $\mu\text{mol/L}$  no fueron detectadas por los electrodos comerciales polimerizados. Las disoluciones de 6.667  $\mu\text{mol/L}$ , 33.333  $\mu\text{mol/L}$ , 333.333  $\mu\text{mol/L}$  y 666.667  $\mu\text{mol/L}$  registraron picos de corriente con comportamiento lineal, tal como se muestra en la figura 4.4.



**Figura 4.4.** Resultados de CV de Paracetamol con electrodos comerciales. Picos de corriente vs. Concentración

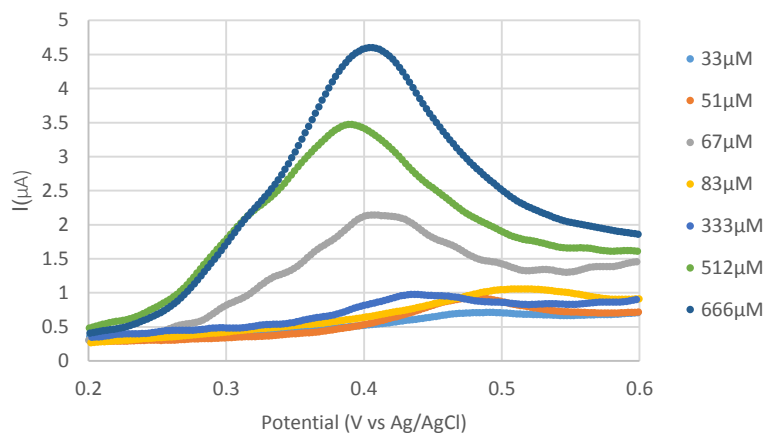
Fuente: Resultados de laboratorio. Datos del apéndice B.

La mayor sensibilidad se obtiene con el electrodo polimerizado con una carga de 240  $\text{mC/cm}^2$ . Este resultado es el esperado según resultados publicados previamente [17].

Se polimerizaron electrodos experimentales con PEDOT para obtener densidades de carga de 80  $\text{mC/cm}^2$ , 160  $\text{mC/cm}^2$  y 240  $\text{mC/cm}^2$ , a fin de comparar su comportamiento con el obtenido con los electrodos comerciales.

Se realizaron mediciones de CV de disoluciones de paracetamol con los electrodos experimentales polimerizados, para las concentraciones preparadas según la tabla 3.6 (33  $\mu\text{mol/L}$ , 51  $\mu\text{mol/L}$ , 67  $\mu\text{mol/L}$ , 83  $\mu\text{mol/L}$ , 333  $\mu\text{mol/L}$ , 512  $\mu\text{mol/L}$  y 667  $\mu\text{mol/L}$ ). Se tomaron poblaciones de 8 datos para cada concentración medida por cada electrodo polimerizado y se utilizaron los datos promediados. Los datos obtenidos de CV para las mediciones (figura 4.5), concuerdan con los reportados para análisis previos en acetaminofén (figura 2.12.a) [39], donde los picos de corriente se centran en potenciales alrededor de 0.4 V para niveles de pH de 7.

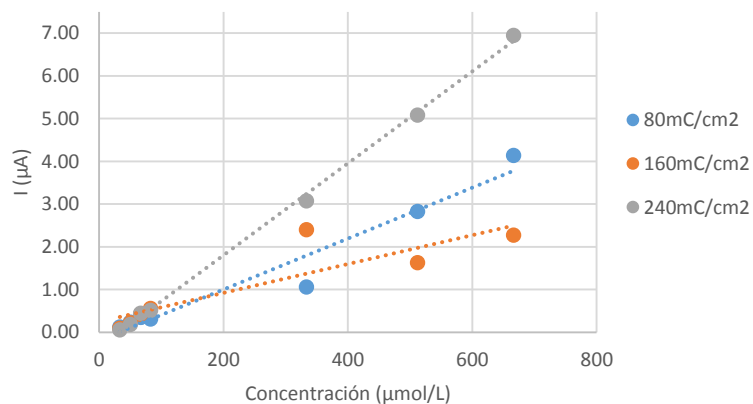




**Figura 4.5.** Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Potencial a diferentes concentraciones

Fuente: Resultados de laboratorio.

Para todas las concentraciones medidas se registraron picos de corriente, tal como se muestra en la figura 4.6. No se detectó sensibilidad con concentraciones menores a 33 µmol/L.



**Figura 4.6.** Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Concentración

Fuente: Resultados de laboratorio. Datos del apéndice C.

Para el electrodo con densidad de carga de 240 mC/cm<sup>2</sup> se obtuvo un comportamiento lineal para todos los puntos medidos. Además se observó la mayor sensibilidad con esta densidad de carga, confirmando los datos reportados en estudios previos [17].

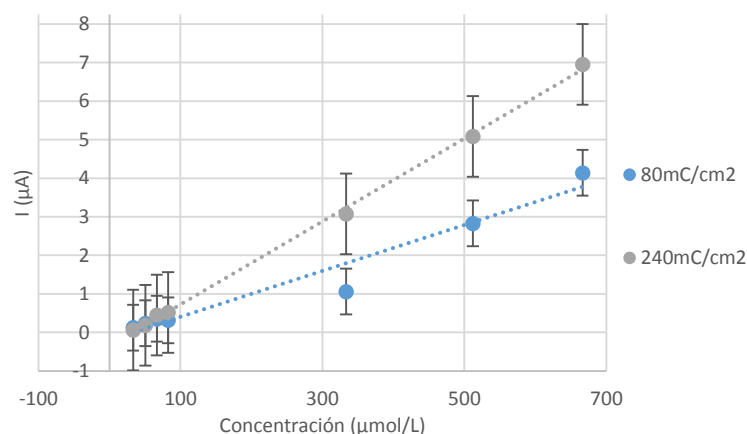
Para el electrodo con densidad de carga de 80 mC/cm<sup>2</sup> se obtuvo un comportamiento lineal, pero el punto del pico de corriente correspondiente a 333 µmol/L se desvía de la

tendencia. Además, para esta densidad de carga se obtiene una menor sensibilidad del electrodo, resultado que se ajusta a datos reportados previamente[17].

Para el electrodo con densidad de carga de  $160 \text{ mC/cm}^2$  se tiene un comportamiento lineal para las concentraciones menores, hasta  $333 \text{ }\mu\text{mol/L}$  inclusive, pero los últimos dos puntos correspondientes a las mayores concentraciones, se desajustan y no siguen un comportamiento lineal. Este comportamiento se atribuye a un área de alrededor del 30% de la polimerización de PEDOT que se desprendió durante las pruebas. Este defecto se observó en el microscopio una vez que se finalizaron las pruebas. La sensibilidad para la densidad de carga de este electrodo, de acuerdo a la tendencia inicial de los datos, es intermedia entre los anteriores, resultado que también fue reportado anteriormente [17]. Por lo tanto, con mayor densidad de carga se obtiene una mayor sensibilidad en el electrodo.

Se aplicó una *Prueba-Q Dixon* a todas las poblaciones de datos para eliminar puntos lejanos en los extremos de las distribuciones, pero el análisis no arrojó puntos que puedan ser eliminados con criterio estadístico, por lo que las poblaciones de datos se utilizaron completas dentro de los análisis.

Con el fin de buscar respaldo estadístico que fundamente la dependencia de los picos de corriente con la concentración y la densidad de carga de polimerización, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) a los datos obtenidos, correspondientes a las densidades de carga máxima y mínima ( $80 \text{ mC/cm}^2$  y  $240 \text{ mC/cm}^2$ ), que no se vieron afectados por problemas de desprendimiento de la polimerización (figura 4.7).



**Figura 4.7.** Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales de densidad de carga de  $80 \text{ mC/cm}^2$  y  $240 \text{ mC/cm}^2$ . Picos de corriente vs. Concentración

Fuente: Resultados de laboratorio. Datos del apéndice D.

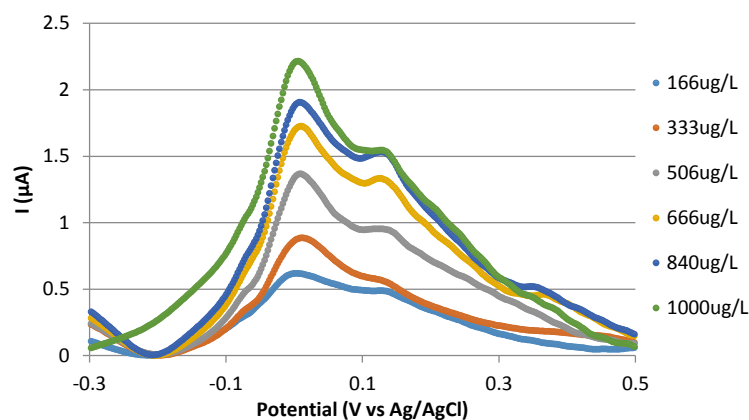
El análisis ANOVA fue realizado para un valor  $\alpha = 0.01$  (99% de confianza). Se obtuvo un estadístico  $F$  de 935 y un valor *Crítico F* de 6.9. El valor  $F$  mayor y totalmente alejado del valor *Crítico F* indica que no existen valores promedio aleatorios para ninguna de las poblaciones. Por lo tanto hay una dependencia del resultado con respecto a los factores

concentración y densidad de carga. El análisis de ANOVA se puede revisar en el Apéndice E.

### 4.3 Cuantificación de Arsénico

Se polimerizaron electrodos con PEDOT para obtener una densidad de carga de  $240 \text{ mC/cm}^2$ . Esta densidad muestra mayor sensibilidad a las concentraciones del electrolito bajo prueba, de acuerdo a los datos obtenidos de CV en paracetamol.

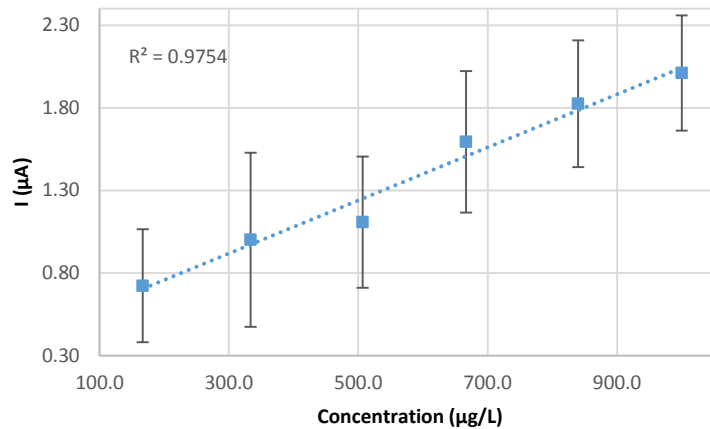
A partir de la medición de CV se obtuvo un pico de corriente para cada muestra de arsénico preparada como se indica en la tabla 3.7. Los resultados de CV se muestran en la figura 4.8 y son consistentes con los datos previos reportados para arsénico (figura 2.12b. [40]), donde los picos están centrados alrededor de un potencial de 0 V. La menor sensibilidad detectada para concentración de arsénico fue de  $66 \mu\text{g/L}$ .



*Figura 4.8. Resultados de CV de Arsénico con electrodos experimentales de  $240 \text{ mC/cm}^2$ . Picos de corriente vs. Potencial a diferentes concentraciones*

Fuente: Resultados de laboratorio.

Se tomaron poblaciones de 8 datos para cada concentración medida y se utilizaron los datos promediados para análisis. Los picos de corriente medidos para cada concentración están graficados en la figura 4.9. Se observa un comportamiento lineal de los picos de corriente con respecto a la concentración de las muestras desde  $166$  hasta  $1000 \mu\text{g/L}$ .



**Figura 4.9.** Resultados de CV de Paracetamol con electrodos experimentales. Picos de corriente vs. Concentración

Fuente: Resultados de laboratorio. Datos del apéndice F.

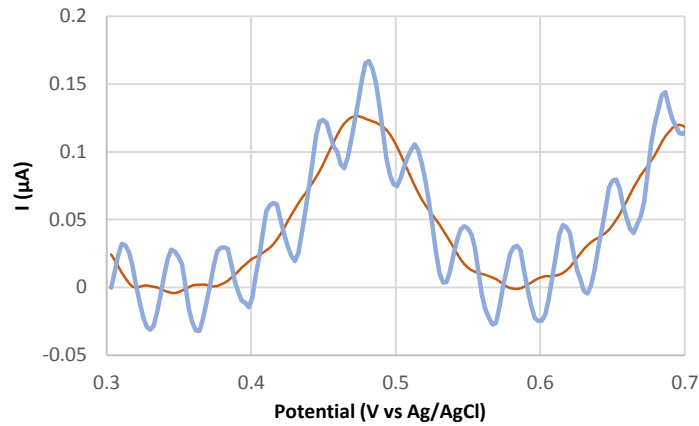
Se realizó una prueba estadística ANOVA a los datos obtenidos con el fin de confirmar la dependencia de la corriente de los picos y la concentración de arsénico. El número estadístico  $F$  da un resultado de 7,56, el valor *Crítico F* fue de 2,44 y el valor  $P$  de  $4 \times 10^{-5}$  ( $\alpha = 0,01$ ). La diferencia entre los valores  $F$  y *Crítico F*, así como el valor  $P$  indican que la magnitud de los picos de corriente es efectivamente una función de la concentración de arsénico. El análisis de ANOVA se puede revisar en el Apéndice G.

A partir de los datos de la figura 4.9 y utilizando la ecuación Randles-Sevcik (2.7) [37], se calculó un coeficiente de difusión promedio para el arsénico de  $6.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . Este coeficiente se utiliza como parámetro para la simulación del sistema en *COMSOL*.

#### 4.4 Tratamiento de ruido en los datos

Los datos de voltametría cíclica muestran comportamientos ruidosos para bajas concentraciones de electrolitos, que pueden inducir a error si no se contempla o se elimina su efecto en el resultado final de los cálculos. Para reducir el error del ruido a los datos medidos con esta técnica, se aplicó un filtrado con el procedimiento media móvil centrada (2.8) [45], lo que permite mejorar la relación señal a ruido.

El total de datos que se promediaron por punto fue de 15 datos ( $\pm 7$  datos con respecto al punto de interés). Este dato se determinó de manera experimental al aplicar diferentes valores a los datos obtenidos. Se compara una medición de datos de CV sin filtrado contra la misma medición después de realizar el filtrado correspondiente en la figura 4.10. para una concentración de paracetamol de  $33 \text{ µmol/L}$ .



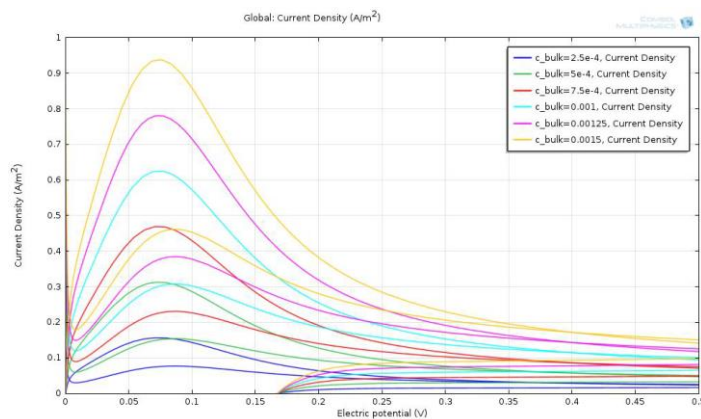
**Figura 4.10.** Comparación de resultados de CV de una muestra de Paracetamol de  $33 \mu\text{mol/L}$  con electrodos experimentales sin filtrado (línea azul ---) y con filtrado de media móvil (línea roja ---)

Fuente: Resultados de laboratorio.

#### 4.5 Simulación en COMSOL Multiphysics® Modeling Software

Se realizó una simulación de voltametría cíclica para arsénico utilizando el módulo de pruebas electroquímicas de COMSOL, realimentado con el valor del coeficiente de difusión obtenido experimentalmente de  $6.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Los datos obtenidos se muestran en la figura 4.11 y concuerdan con la forma obtenida en la figura 5.8 para los datos experimentales, pero con los picos de corriente centrados en  $0,075 \text{ V}$  aproximadamente. Este fenómeno se asocia a la diferente potencial de referencia entre las mediciones experimentales y las simulaciones.

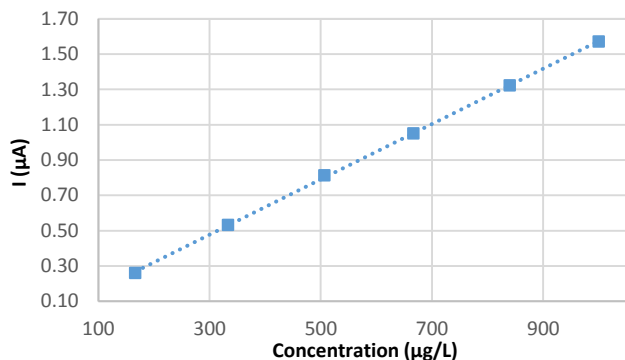


**Figura 4.11.** Resultados de simulación en COMSOL Multiphysics® de CV para varias concentraciones de Arsénico. Densidad de corriente contra el potencial

Fuente: COMSOL Multiphysics®.

Se realizó una simulación de voltametría cíclica para arsénico utilizando el módulo de pruebas electroquímicas de *COMSOL Multiphysics® Modeling Software*, realimentado con el valor del coeficiente de difusión obtenido experimentalmente de  $6.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

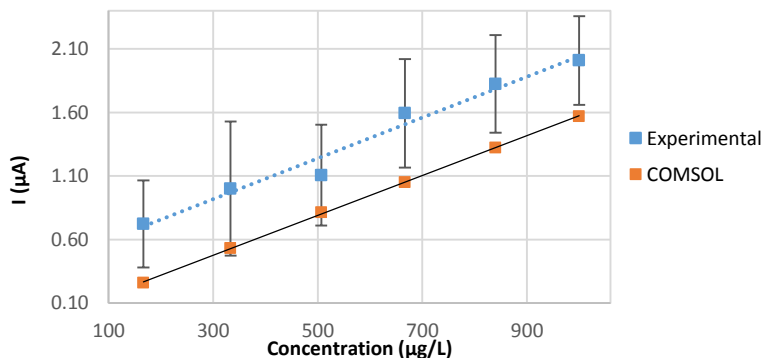
A partir de la densidad de corriente es posible calcular los picos de corriente porque el área de los electrodos es conocida ( $0.0113 \text{ cm}^2$ ). De los datos de los picos de corriente se confirma un comportamiento lineal de los picos de corriente con respecto a la concentración de arsénico en la simulación de CV (figura 4.12).



**Figura 4.12.** Picos de corrientes vs. concentración de Arsénico para la simulación de CV en *COMSOL Multiphysics®*

Fuente: Apéndice H.

La comparación de los resultados experimentales con los resultados de la simulación se muestra en la figura 4.13. Para el rango de concentraciones de arsénico medido experimentalmente, los resultados simulados muestran consistencia en la tendencia de los datos, aunque existe una diferencia constante de aproximadamente 400 nA entre los datos experimentales y los resultados de la simulación. Este fenómeno se asocia a la diferente potencial de referencia entre las mediciones experimentales y las simulaciones.



**Figura 4.13.** Picos de corrientes vs. concentración de Arsénico para resultados experimentales y de simulación de CV en *COMSOL Multiphysics®*

Fuente: Apéndices F y H.



El módulo de análisis electroquímico de *COMSOL Multiphysics*® utiliza la ley de Ohm y un balance de cargas para realizar las aproximaciones iniciales de corriente, sin contemplar las pérdidas de potencial eléctrico debidas a las reacciones químicas. Posteriormente, estas pérdidas se contemplan utilizando las ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel para solucionar el sistema [42].

Este sistema de ecuaciones es válido para reacciones de voltametría cíclica donde tanto la tasa de potencial (Voltammetric Rate) y las concentraciones de electrolito son bajas (mayores a 0.5 V/s y 1 mol/L respectivamente). Si la tasa de potencial o la concentración de electrolito son altas (mayores a 0.5 V/s y 1 mol/L respectivamente), el rendimiento de la capacitancia de doble capa del sistema y la conductividad del electrodo se ven afectados significativamente. Para este caso, se requeriría un modelo diferente al sugerido por el módulo electroquímico de *COMSOL Multiphysics*®, que tome en cuenta el efecto del tamaño finito de los iones en el modelo de transporte en soluciones concentradas de electrolitos bajo altos potenciales eléctricos [46].

Para el caso bajo estudio desarrollado en este documento, la tasa de potencial es de 0.05 V y las concentraciones de arsénico no excedieron 1 mg/L (13.3  $\mu\text{mol/L}$ ), por lo que el módulo electroquímico de *COMSOL Multiphysics*® es válido para la simulación y no requiere de ajustes adicionales.

## Capítulo 5. Conclusiones

El electrodo diseñado demostró ser adecuado para la detección de arsénico en medio acuoso, capaz de realizar medidas reproducibles y con un comportamiento lineal. Para comprobar su desempeño, se comparó con electrodos comerciales midiendo un estándar conocido de paracetamol bajo las mismas condiciones, obteniéndose resultados satisfactorios de sensibilidad y linealidad.

Los resultados de voltametría cíclica en disoluciones de paracetamol con el electrodo experimental demuestran que existe una dependencia del pico de corriente con respecto a la concentración de las disoluciones y con respecto a la densidad de carga de polimerización de los electrodos. Esta dependencia se respalda con un estudio ANOVA, donde se obtuvo un estadístico  $F$  de 935 para  $\alpha = 0.01$ , con una respuesta lineal de picos de corriente en el rango de concentraciones de 33  $\mu\text{mol/L}$  hasta 667  $\mu\text{mol/L}$ .

La sensibilidad del electrodo experimental para medir paracetamol en disolución acuosa es menor que la sensibilidad de un electrodo comercial polimerizado con la misma densidad de carga (33  $\mu\text{mol/L}$  y 6.67  $\mu\text{mol/L}$  respectivamente). Esto se atribuye a la diferencia en el área activa de los electrodos, donde el área del electrodo experimental es menor que el área del electrodo comercial (0.0113  $\text{cm}^2$  y 0.196  $\text{cm}^2$  respectivamente), y se respalda en la ecuación de Randles-Sevcik, que indica que la corriente pico medida es directamente proporcional al área de trabajo.

La voltametría cíclica para el electrodo experimental arrojó una sensibilidad máxima para disoluciones de arsénico de 66  $\mu\text{g/L}$  y un rango lineal de 166 a 1000  $\mu\text{g/L}$ . La dependencia de los datos se confirma con un análisis ANOVA, donde se obtuvo un estadístico  $F$  de 7.56 y un valor *Crítico F* de 2.44 para  $\alpha = 0.01$ . A partir de los resultados experimentales se calculó un coeficiente de difusión de  $6.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

El experimento de CV para disoluciones de arsénico se replicó con éxito en *COMSOL Multiphysics*®, utilizando el coeficiente de difusión calculado a partir de los resultados experimentales, aunque existe una diferencia de 0.075 V entre el potencial donde se centran los picos de corriente de los resultados experimentales de CV y los de la simulación. Igualmente existe una diferencia constante de 400 nA entre los picos de las mediciones experimentales y los resultados de las simulaciones. Ambos fenómenos se asocian a un potencial de referencia diferente en las mediciones.

Los resultados obtenidos en el trabajo realizado en esta tesis se optimizan funcionalizando el electrodo con la adición de nanopartículas dentro del proceso de polimerización, en conjunto con un diseño específico para cada aplicación requerida. Para mejorar los resultados experimentales de CV se recomienda aumentar la velocidad de barrido de voltaje, lo que aumentaría los valores pico de corriente para cada concentración, aumentando la sensibilidad de los electrodos, de acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcik. Para mejorar los resultados de la simulación se recomienda incluir las características físicas del polímero conductor PEDOT como parte de la estructura de la simulación, que de momento no está disponible como un estándar en el repositorio de materiales de COMSOL.



## Bibliografía

- [1] A. A. Carbonell-Barrachina, F. M. Burló Carbonell, and J. J. Mataix Beneyto, *Arsénico en el sistema suelo-planta. Significado ambiental*. Alicante, España: Universidad de Alicante, 1995.
- [2] P. Howe, M. Hughes, E. Kenyon, D. R. Lewis, M. Moore, J. Ng, A. Aitio, and G. Becking, "Arsenic and arsenic compounds," *Environmental Health Criteria* 224. Geneva.
- [3] M. Tanaka, Y. Takahashi, N. Yamaguchi, K. W. Kim, G. Zheng, and M. Sakamitsu, "The difference of diffusion coefficients in water for arsenic compounds at various pH and its dominant factors implied by molecular simulations," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 105, pp. 360–371, 2013.
- [4] C. # 7440-38-2, "Arsenic (arsenic)." Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología, Atlanta, 2001.
- [5] World Health Organization, "Arsenic in Drinking-water." 2011.
- [6] P. Disease and T. Healthy, "Exposure to Arsenic: a major public health concern." Geneva, 2001.
- [7] D. Mora-alvarado, A. Urbina-campos, and H. Chamizo-, "Ecological study on chronic kidney disease and arsenic in drinking water in districts of Guanacaste," *Tecnol. en Marcha*, vol. 28, no. 2, pp. 102–115, 2015.
- [8] V. Montero-Campos, J. Quesada-Kimsey, a Ledezma-Espinoza, and J. Sandoval-Mora, "Determinación de arsénico en abastecimientos de agua para consumo humano de la provincia de," *Acta méd costarric*, vol. 52, no. 2, pp. 96–101, 2010.
- [9] R. Chorotega, T. E. L. Fax, and R. Brunca, "Reporte de resultados," no. 37, p. 25871760, 2015.
- [10] X. Dai and R. G. Compton, "Detection of As(iii) via oxidation to As(v) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper," *Analyst*, vol. 131, no. 4, pp. 516–521, 2006.
- [11] A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj, and S. Soltanian, "Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 129, no. 1, pp. 246–254, 2008.
- [12] T. A. Ivandini, R. Sato, Y. Makide, A. Fujishima, and Y. Einaga, "Electrochemical Detection of Arsenic(III) Using Iridium-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 18, pp. 6291–6298, Sep. 2006.
- [13] T. W. Chen, T. H. Tsai, S. M. Chen, and K. C. Lin, "Using PEDOT film modified electrode to monitor iodide and its enhancement of arsenite sensing," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 2043–2057, 2011.
- [14] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, and E. Reimhult, "Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures," *Sensors*, vol. 8, no. 3, pp. 1400–1458, 2008.
- [15] D. Daniel and I. G. R. Gutz, "Microfluidic cells with interdigitated array gold electrodes: Fabrication and electrochemical characterization.," *Talanta*, vol. 68, no. 2, pp. 429–36, Dec. 2005.
- [16] D. Zhu, X. Lu, and Q. Lu, "Electrically Conductive PEDOT Coating with Self-Healing Superhydrophobicity," *Langmuir*, vol. 30, no. 16, pp. 4671–4677, Apr. 2014.

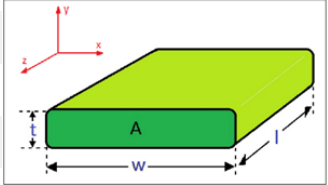
- [17] R. Starbird, "Study of Organic Materials to Improve the Electrical Properties of the Neural Stimulation Electrodes." Technischen Universität Hamburg-Harburg, 2013.
- [18] A. Zloczewska, M. Jönsson-Niedziolka, J. Rogalski, and M. Opallo, "Vertically aligned carbon nanotube film electrodes for bioelectrocatalytic dioxygen reduction," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 11, pp. 3947–3953, Apr. 2011.
- [19] F. Javier del Campo, J. García-Céspedes, F. Xavier Muñoz, and E. Bertrán, "Vertically aligned carbon nanotube based electrodes: Fabrication, characterisation and prospects," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 9, pp. 1242–1245, Sep. 2008.
- [20] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, p. 10, 2003.
- [21] J. Lawrence, A. . Patel, and J. . Brisson, "The thermal conductivity of Kapton HN between 0.5 and 5 K," *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 40, no. 3, pp. 203–207, Mar. 2000.
- [22] K. C. Cheung, P. Renaud, H. Tanila, and K. Djupsund, "Flexible polyimide microelectrode array for in vivo recordings and current source density analysis.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, no. 8, pp. 1783–90, 2007.
- [23] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Science, 2010.
- [24] M. Torstensson, "Photolithography," *Chalmers Univ. Technol. Gothenburg, Sweden*, pp. 1–10.
- [25] J. M. Havard, "Photoresists with Reduced Environmental Impact.," 1999.
- [26] M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC press, 2002.
- [27] A. Tetsuo and K. Susumo, "US5175078A.pdf," 1992.
- [28] C.-C. Lin, C.-C. Yang, J. Ger, J.-F. Deng, and D.-Z. Hung, "Tetramethylammonium hydroxide poisoning.," *Clin. Toxicol. (Phila.)*, vol. 48, no. 3, pp. 213–7, 2010.
- [29] "Safety Data Sheet - Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate," Sigma-Aldrich, 2015.
- [30] P. Rieger, *Electrochemistry*. 1994.
- [31] T. Dai and Y. Lu, "Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 5, pp. 629–633, 2007.
- [32] T. Gilányi and E. Wolfram, "Interaction of ionic surfactants with polymers in aqueous solution," *Colloids and Surfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 181–198, 1981.
- [33] V. Castagnola, C. Bayon, E. Descamps, and C. Bergaud, "Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes," *Synth. Met.*, vol. 189, pp. 7–16, Mar. 2014.
- [34] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, 2000.
- [35] Z. B. Popović and B. D. Popović, *Introductory Electromagnetics*. Prentice Hall, 2000.
- [36] W. H. Hayt, J. E. Kimmerly, and D. Design, *Engineering Circuit Analysis 7th Edition By Hayt and Kimmerly: Engineering Circuit Analysis*. Digital Designs, 2011.
- [37] D. Andrienko, "Cyclic Voltammetry," *Chapter 1*, pp. 1–12, 2008.
- [38] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, p. 702, Sep. 1983.

- [39] Y. Li and S. M. Chen, "The electrochemical properties of acetaminophen on bare glassy carbon electrode," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 2175–2187, 2012.
- [40] B. Kumar Jena and C. Retna Raj, "Gold Nanoelectrode Ensembles for the Simultaneous Electrochemical Detection of Ultratrace Arsenic, Mercury, and Copper," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 13, pp. 4836–4844, 2008.
- [41] J. M. Montiel León, "Desarrollo de un Método de Análisis Voltamperométrico para la Cuantificación de Acetaminofén Empleando Electrodo Modificados con Polipirrol," Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2013.
- [42] COMSOL, *Introduction to COMSOL Multiphysics*, 5a.2. 2016.
- [43] J. Genesca, "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión," *Fac. Química-UNAM*, 2008.
- [44] M. Rajkumar, S. Thiagarajan, and S. M. Chen, "Electrochemical detection of arsenic in various water samples," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 3164–3177, 2011.
- [45] R. J. Hyndman, "Moving averages," *M. Lovric (Ed.), Int. Encycl. Stat. Sci. Springer, Berlin/heidelb.*, pp. 866–869, 2011.
- [46] H. Wang and L. Pilon, "Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances," *Electrochim. Acta*, vol. 64, pp. 130–139, 2012.
- [47] J. S. Milton, S. J. Milton, J. C. Arnold, J. L. Blanco, and C. Magallanes, *Probabilidad y estadística: con aplicaciones para ingeniería y ciencias computacionales*. McGraw-Hill Interamericana, 2004.

# Apéndices

## Apéndice A. Cálculo de resistencia eléctrica y efecto cuerpo de los electrodos

Dimensiones de los Electrodo				Resistencia de los Electrodo		
Electrodo	L (m)	W (m)	T (m)	Area (m)	Resistividad ρ (Ω.m)	Resistencia
Electrodo 1	0.02977	0.0005	1.00E-07	5.00E-11	2.44E-08	1.45E+01
Electrodo 2	0.03321	0.0005	1.00E-07	5.00E-11	2.44E-08	1.62E+01
Electrodo 3	0.03513	0.0005	1.00E-07	5.00E-11	2.44E-08	1.71E+01
Electrodo 4	0.03513	0.0005	1.00E-07	5.00E-11	2.44E-08	1.71E+01
Electrodo 5	0.03321	0.0005	1.00E-07	5.00E-11	2.44E-08	1.62E+01
Electrodo 6	0.02977	0.0005	1.00E-07	5.00E-11	2.44E-08	1.45E+01
					<b>Resistencia promedio (Ω)</b>	<b>15.960613</b>
					Conductividad promedio σ (S/m)	4.10E+07



$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{t \cdot w}$$

Frecuencia Mínima para Tener Efecto Piel						$f = \frac{1}{\delta^2 2\pi\mu\sigma}$		
T	$\delta = T/2$	$2\pi$	$\mu_0$	$\mu_r$	$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$	$\sigma$	f (Hz)	f(GHz)
1.00E-07	5E-08	6.28319	1.3E-06	0.99996	1.25659E-06	4.10E+07	1.24E+12	<b>1236.16</b>

Los datos de las dimensiones del electrodo para los cálculos de resistencia y efecto piel corresponden a las dimensiones teóricas del diseño en AUTOCAD.

## Apéndice B. Picos de corriente en μA calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de 80 mC/cm<sup>2</sup>, 160 mC/cm<sup>2</sup> y 240 mC/cm<sup>2</sup> sobre un electrodo comercial Metrohm 61208210

Densidad de Carga (mC/cm <sup>2</sup> )	concentraciones (μmol/L) (±0.0014)						
	0.33	0.67	3.33	6.67	33.33	333.33	666.67
80	0	0	0	0.15	1.12	14.66	27.80
160	0	0	0	0.12	1.03	13.48	28.00
240	0	0	0	0.19	1.13	14.59	30.66

**Apéndice C.** Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de 80 mC/cm<sup>2</sup>, 160 mC/cm<sup>2</sup> y 240 mC/cm<sup>2</sup> sobre un electrodo experimental

Concentración ( $\mu\text{mol}$ ) ( $\pm 1.4$ )	<i>I</i> ( $\mu\text{A}$ ) ( $\pm 0.01$ ) vs Densidad de Carga (mC/cm <sup>2</sup> )		
	80	160	240
33	0.13	0.10	0.06
51	0.24	0.22	0.18
67	0.35	0.43	0.45
83	0.31	0.56	0.52
333	1.06	2.40	3.08
512	2.83	1.63	5.08
667	4.14	2.27	6.95

**Apéndice D.** Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de 80 mC/cm<sup>2</sup> y 240 mC/cm<sup>2</sup> sobre un electrodo experimental. Incluye desviación estándar de la muestra.

Concentración ( $\mu\text{mol}$ ) ( $\pm 1.4$ )	<i>I</i> ( $\mu\text{A}$ ) ( $\pm 0.01$ ) vs Densidad de Carga			
	80 mC/cm <sup>2</sup>	$\sigma$	240 mC/cm <sup>2</sup>	$\sigma$
33	0.13	0.009	0.06	0.030
51	0.24	0.045	0.18	0.092
67	0.35	0.045	0.45	0.087
83	0.31	0.027	0.52	0.080
333	1.06	0.071	3.08	0.440
512	2.83	0.102	5.08	0.054
667	4.14	0.225	6.95	0.383

**Apéndice E.** Análisis ANOVA con  $\alpha=1$  para los Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidades de carga de polimerización de PEDOT de 80 mC/cm<sup>2</sup> y 240 mC/cm<sup>2</sup> sobre un electrodo experimental.

Densidad de Carga	Concentración (mM/L)						
	0.033	0.050	0.067	0.082	0.333	0.512	0.667
80 mC/cm <sup>2</sup>	1.262E-07	1.613E-07	3.649E-07	3.133E-07	1.033E-06	2.617E-06	3.694E-06
	1.209E-07	3.069E-07	3.907E-07	3.002E-07	1.003E-06	2.737E-06	3.889E-06
	1.272E-07	2.448E-07	4.037E-07	2.873E-07	9.362E-07	2.864E-06	4.051E-06
	1.276E-07	2.823E-07	4.105E-07	2.946E-07	1.083E-06	2.821E-06	4.141E-06
	1.104E-07	1.970E-07	3.001E-07	2.953E-07	1.048E-06	2.899E-06	4.214E-06
	1.243E-07	2.392E-07	3.029E-07	3.682E-07	1.079E-06	2.922E-06	4.303E-06
	1.336E-07	2.341E-07	3.234E-07	3.299E-07	1.136E-06	2.874E-06	4.365E-06
	1.412E-07	2.440E-07	3.281E-07	3.252E-07	1.154E-06	2.878E-06	4.463E-06
240 mC/cm <sup>2</sup>	2.126E-08	1.062E-07	3.586E-07	3.689E-07	2.115E-06	5.003E-06	6.165E-06
	4.169E-08	6.851E-08	3.552E-07	4.321E-07	2.754E-06	5.111E-06	6.659E-06
	7.215E-08	2.257E-07	3.959E-07	5.159E-07	3.107E-06	5.042E-06	6.904E-06
	1.034E-07	3.102E-07	3.853E-07	5.252E-07	3.286E-06	5.042E-06	6.988E-06
	1.894E-08	8.407E-08	4.847E-07	5.453E-07	3.353E-06	5.105E-06	7.122E-06
	5.829E-08	1.563E-07	5.310E-07	5.761E-07	3.282E-06	5.069E-06	7.169E-06
	8.058E-08	2.508E-07	5.256E-07	5.836E-07	3.363E-06	5.109E-06	7.243E-06
	7.701E-08	2.676E-07	5.710E-07	5.990E-07	3.361E-06	5.173E-06	7.347E-06

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	3.015E-11	1	3.01458E-11	935.02	6.38532E-52	6.90
Columnas	4.488E-10	6	7.47987E-11	2320.00	3.0341E-103	2.99
Interacción	3.831E-11	6	6.38536E-12	198.05	1.77931E-52	2.99
Dentro del grupo	3.16E-12	98	3.22409E-14			
Total	5.204E-10	111				



**Apéndice F.** Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de arsénico con densidad de carga de polimerización de PEDOT de 240 mC/cm<sup>2</sup> sobre un electrodo experimental. Incluye desviación estándar de la muestra.

Concentración (ug/L) (±1.4)	Corriente (μA) (±0.01)	Desviación Estándar σ
166.7	0.72	0.34
333.3	1.00	0.53
506.7	1.11	0.40
666.7	1.59	0.43
840.0	1.83	0.38
1000.0	2.01	0.35

**Apéndice G.** Análisis ANOVA con α=1 para los Picos de corriente calculados de CV para diferentes concentraciones de paracetamol con densidad de carga de polimerización de PEDOT de 240 mC/cm<sup>2</sup> sobre un electrodo experimental.

Densidad de Carga	Concentración (μg/L)					
	166.7	333.3	506.7	666.7	840	1000.0
240 mC/cm <sup>2</sup>	1.714E-06	9.334E-07	1.590E-06	1.705E-06	2.096E-06	2.219E-06
	1.356E-06	1.428E-06	1.552E-06	2.068E-06	2.268E-06	2.409E-06
	2.361E-06	1.775E-06	6.279E-07	2.154E-06	2.330E-06	2.448E-06
	2.110E-06	4.811E-07	1.125E-06	1.395E-06	1.570E-06	1.792E-06
	1.850E-06	6.401E-07	1.424E-06	1.650E-06	1.729E-06	1.973E-06
	1.733E-06	8.670E-07	1.134E-06	1.741E-06	1.801E-06	2.019E-06
	1.364E-06	1.547E-06	6.317E-07	1.003E-06	1.212E-06	1.403E-06
	1.277E-06	3.339E-07	7.711E-07	1.032E-06	1.591E-06	1.811E-06

#### ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	6.52E-12	5	1.3047E-12	7.56	3.88533E-05	2.44
Dentro de los grupos	7.25E-12	42	1.726E-13			
Total	1.38E-11	47				

**Apéndice H.** Picos de corriente calculados para diferentes concentraciones de arsénico para una simulación de CV en *COMSOL Multiphysics® Modeling Software*.

<i>Concentración (ug/L)</i>	<i>Densidad de Corriente (A/m<sup>2</sup>) (±0.03)</i>	<i>Current (μA) (±0.01)</i>
166	0.23	0.26
333	0.47	0.53
500	0.72	0.81
667	0.93	1.05
833	1.17	1.32
1000.0	1.39	1.57



## Anexos

### Anexo A. Profundidad de Efecto Piel

Cuando una señal eléctrica alterna atraviesa un conductor, éste experimenta una reducción en el área de conducción de corriente debida a la frecuencia de operación de la señal eléctrica. Esta reducción del área de conducción se llama *profundidad de efecto de piel*. La ecuación que describe este efecto electrodo se deduce a partir de las ecuaciones de Maxwell en su forma compleja, que se muestran en (A.1) [35].

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\mathbf{B} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (\text{A.1})$$

donde  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{J}$  son vectores complejos. Se desprecia la densidad de la corriente de desplazamiento en la segunda ecuación de (A.1) asumiendo que el oro es un buen conductor. Puesto que

$$\mathbf{E} = \mathbf{J}/\sigma \quad \mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu \quad (\text{A.2})$$

Sustituyendo (A.2) en (A.1) obtenemos

$$\nabla \times \mathbf{J} = -j\omega\sigma\mathbf{B} \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu\mathbf{J} \quad (\text{A.3})$$

La densidad de corriente del vector  $\mathbf{J}$  en (A.3) sólo tiene una componente en el eje cartesiano  $z$  que depende de la variable  $y$ . De acuerdo con la ley de Bio-Savart, el vector de campo magnético  $\mathbf{B}$  sólo tiene una componente en el eje  $x$ .

A partir de este razonamiento, la expresión para el producto cruz en (A.3) se puede expresar como

$$\frac{dJ_z}{dy} = -j\omega\sigma B_x \quad -\frac{dB_x}{dy} = \mu J_z \quad (\text{A.4})$$

La expresión (A.4) contiene sólo derivadas ordinarias, porque  $J_z$  y  $B_x$  dependen solamente de  $y$ . De aquí podemos encontrar para  $J_z$

$$\frac{d^2 J_z}{dy^2} = j\omega\mu\sigma J_z \quad (\text{A.5})$$

Donde (A.5) tiene la solución simple

$$J_z(y) = J_1 e^{Ky} + J_2 e^{-Ky} \quad (\text{A.6})$$

con



El electrodo de referencia se utiliza para medir el potencial, que se conecta a un seguidor de corriente para asegurar una corriente baja. Un electrodo auxiliar (electrodo de trabajo) se utiliza para circular una corriente a través de la solución acuosa. Un potencial de control, igual y opuesto al potencial deseado en el electrodo de referencia, se suma al potencial real del electrodo de referencia y la suma de ambos potenciales se aplica al terminal negativo del amplificador operacional. Si la suma de los potenciales es diferente a cero, una corriente es aplicada a través del electrodo auxiliar, cambiando el potencial de la solución para realimentar el lazo y alcanzar el equilibrio. El cambio de potencial de la solución es monitoreado a través del electrodo indicador (contador) [30].

El electrodo contador está hecho de materiales inertes y tiene un área mayor que el electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo se fabrica de oro o platino, debido a la compatibilidad que tienen estos materiales para la deposición de polímeros conductivos [17].

## Anexo C. Tratamiento estadístico de datos

### C1. Experimentos factoriales: Análisis de Varianzas

Cuando se desea analizar datos donde existen diversos factores de entrada cuya interacción se quiere comprobar experimentalmente, se realiza un experimento factorial que permite comparar resultados de salida de un sistema contra los factores de entrada.

Si  $a$  denota el número de niveles de un primer factor  $A$  cuyo efecto se desea determinar, y  $b$  el número de niveles de un factor  $B$ , entonces  $a \times b$  representa el número total de combinaciones de tratamiento. Si  $n$  es el tamaño de muestra que se desea medir para cada combinación posible, entonces el número total de respuestas será  $N = a \times b \times n$  [47].

Mediante análisis de varianzas (ANOVA) se puede encontrar la relación de dependencia de los datos de salida con los factores de entrada. Esta dependencia se determina al realizar la prueba del estadístico  $F$ , que nos da como resultado un valor de contraste que indica mayor dependencia de la salida con un factor determinado si su respectivo valor  $F$  es mayor a una referencia determinada [47].

### C2. Reducción de ruido: Media Móvil

Una media móvil es una serie de datos construida utilizando los promedios de varios valores secuenciales alrededor de un dato de interés. Es un tipo de convolución matemática que permite reducir el efecto de información que se causa interferencia sobre el punto particular bajo análisis [45].

Cuando el promedio se calcula con valores anteriores y posteriores en proporciones iguales antes y después del punto de análisis, se le llama media móvil centrada [45], y se calcula como

$$\hat{f}(x) = \frac{1}{2k+1} \sum_{j=-k}^k y_{x+j}, \quad x = k+1, k+2, \dots, n-k \quad (\text{A.11})$$

La media móvil centrada requiere un número impar de observaciones que se incluirán en cada media, con el valor de interés ubicado en el centro del rango de los valores de datos que se promediaron [45].

## Anexo C. Hoja técnica de la poliimida

# DuPont™ Kapton®

polyimide film

### General Specifications

#### Introduction

DuPont manufactures and sells a variety of high-quality polyimide film products in conformance with ISO 9002 certification.

These specifications describe the values and tolerances for DuPont™ Kapton® film polyimide properties. Where necessary for thorough understanding, test methods and procedures have been included.

Any aspects of the specifications that require further interpretation or clarification should be discussed with your DuPont™ Kapton® representative.

#### Types of Kapton® Polyimide Film

DuPont makes several types of Kapton® polyimide film. Types HN, FN, and HPP-ST are used most commonly.

In addition to these three types of Kapton®, films are available with the following attributes:

- antistat
- thermally conductive
- polyimides for fine line circuitry
- cryogenic insulation
- corona resistant
- pigmented for color
- conformable
- other films tailored to meet customers' needs

Data for these films are covered in separate product bulletins, which can be obtained from your DuPont™ Kapton® representative.



The miracles of science™

#### DuPont™ Kapton® HN polyimide film

Kapton® HN polyimide film is a tough, aromatic polyimide film, exhibiting an excellent balance of physical, chemical, and electrical properties over a wide temperature range, particularly at unusually high temperatures. Kapton® HN is available in the following gauges: 30 (75 µm), 50 (12.7 µm), 100 (25.4 µm), 200 (50.8 µm), 300 (76.2 µm), and 500 (127 µm). Other gauges, such as 75 (19.1 µm) and 400 (102 µm), are available by special request.

#### DuPont™ Kapton® FN polyimide film

Kapton® FN polyimide film is a heat sealable grade that retains the unique balance of properties of Kapton® HN over a wide temperature range. This is achieved by combining Kapton® HN with DuPont™ Teflon® FEP fluorocarbon resin in a composite structure. **Table 1** lists the common types of FN film available. Other combinations are available. Consult your DuPont™ Kapton® representative for further information.

**Table 1**  
DuPont™ Kapton® FN polyimide film Types

Designation	Construction, mil (µm)		
	FEP	HN	FEP
120FN616	0.10 (2.5)	1.00 (25.4)	0.10 (2.5)
150FN019		1.00 (25.4)	0.50 (12.7)
200FN919	0.50 (12.7)	1.00 (25.4)	0.50 (12.7)
200FN011		1.00 (25.4)	1.00 (25.4)
250FN029		2.00 (50.8)	0.50 (12.7)
300FN021		2.00 (50.8)	1.00 (25.4)
300FN929	0.50 (12.7)	2.00 (50.8)	0.50 (12.7)
400FN022		2.00 (50.8)	2.00 (50.8)
500FN131	1.00 (25.4)	3.00 (76.2)	1.00 (25.4)

### DuPont™ Kapton® HPP-ST polyimide film

Kapton® HPP-ST polyimide film is the same tough polyimide film as Kapton® HN film, exhibiting an excellent balance of physical, chemical, and electrical properties over a wide temperature range, with superior dimensional stability and adhesion characteristics. This product is available in 50 (12.7 µm), 75 (19.1 µm), 100 (25.4 µm), 200 (50.8 µm), 300 (76.2 µm), and 500 (127 µm) gauges.

### Certification

Kapton® is certified to meet the requirements of ASTM D-5213-07 in addition to the items covered by this specifications bulletin. Written confirmation is available with each delivery upon request.

### Thermal Durability

The thermal durability of Kapton® film depends on the environmental conditions under which it is aged and tested. Its lifetime depends on the criterion of failure. Kapton® is routinely tested at the manufacturing site in the following manner:

Sheets of film 8.5" x 11" (216 mm x 279 mm) are freely suspended in an oven at a temperature of 400°C ±2°C (752°F ±3.6°F) for 2 hrs (1 hr for 30 [76 µm] and 50 [12.7 µm] gauge film). The aged material is tested on an Instron Tensile Tester as described in **Table 2**. The elongation of the film at 23.5°C (74.3°F) should not be less than 10% after this aging at 400°C (752°F).

In addition, Kapton® conforms to ASTM D-5213-07, Standard Specification for Polymeric Resin Film for Electrical Insulation and Dielectric Applications.

Underwriters Laboratories, Inc. lists a thermal index of 200 to 220°C (392 to 428°F) (depending on gauge and type) for mechanical properties and 220 to 240°C (428 to 464°F) (depending on gauge and type) for electrical properties, under their file number E39505 for Kapton® polyimide film.

### Properties of DuPont™ Kapton® FN polyimide film

#### Heat Seal Strength

##### Film-to-Film Seals

The peel strength of heat seals between the coated and uncoated sides of one-side coated Kapton® or between the coated sides of both one- and two-side coated Kapton® is determined as follows.

Seals are made in a jaw sealer at 350°C (662°F), 20 psig (1.4 bar), with a 20-sec dwell time. After cooling, the seals are cut into 1" (25.4 mm) wide strips using a Thwing-Albert JDC sample cutter or its equivalent. The seal strength is measured with an Instron-type tensile tester. Seal strength is defined as the peak instantaneous strength occurring in each seal. Five specimen values are averaged.

The minimum peel strength between the coated sides of one- or two-side coated Kapton® will be 700 g/in (2.7 N/cm), except for 120FN616, which will be 450 g/in (1.7 N/cm). The minimum peel strength between the coated and uncoated side of one-side coated Kapton® will be 450 g/in (1.7 N/cm).

##### Film-to-Copper Seals

The ability of FEP film to adhere to copper is measured using the same heat seal peel strength technique as described in "Film-to-Film Seals."

The peel strength is measured with the FEP side sealed to the untreated side of 1 mil (25.4 µm), 3/4 oz GT copper foil; it will be a minimum of 300 g/in (1.2 N/cm).

##### As-Received Strength (Cold Peel) of Bonds Between Kapton® Type HN and Teflon® Layers

The bond between the Kapton® HN and Teflon® fluoro-carbon resin layers on all Kapton® FN products, except 120FN616, will have a minimum peel strength of 225 g/in (0.87 N/cm), measured using an Instron-type tensile tester and a 180° peel.

**Table 2**  
**Mechanical Properties of DuPont™ Kapton® HN polyimide film**

Property						Method
	0.50 (12.7)*	1.00 (25.4)*	2.00 (50.8)*	3.00 (76.2)*	5.00 (127)*	
Tensile Strength, psi (MPa) at 23°C (73°F). Machine Direction (MD) and Transverse Direction (TD), min.	24,000 (138)	24,000 (165)	24,000 (165)	24,000 (165)	24,000 (165)	ASTM D-882-91, Method A, using an Instron Tensile Tester (specimen size: 1/2" x 6" [12.7 mm x 152 mm]; jaw separation: 4" [102 mm]; jaw speed: 2"/min [51 mm/min]). Calculate the average of five specimens based on original measured thickness.
Elongation, %, MD and TD, min.	35	40	45	50	50	Same as above.
Shrinkage, %, MD and TD at 200°C (392°F), max.	-	0.3	0.35	0.35	0.35	The percent shrinkage is obtained for either the MD or TD using the average of three measurements in either direction before and after conditioning. Prior to measurement, the 12" x 12" (305 mm x 305 mm) specimen is conditioned by freely suspending it for 2 hr** in an oven controlled to 200°C (392°F).
Moisture Absorption, %, max.	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	ASTM D-570-92, using 24-hr immersion at 23°C (73°F). Average of three specimens.

\*Also applies to Type HPP-ST, except shrinkage, which is shown in Table 5.

\*\*1 hr for 30 and 50 gauge film

**Table 3**  
**Electrical Properties of DuPont™ Kapton® HN polyimide film**

Property						Method
	0.50 (12.7)*	1.00 (25.4)*	2.00 (50.8)*	3.00 (76.2)*	5.00 (127)*	
Dielectric Strength, AC V/mil (kV/mm), min.	3,000 (118)	6,000 (236)	5,000 (197)	4,500 (177)	3,000 (118)	ASTM D-149-97 (Average of ten specimens.) Flat sheets in air placed between 1/4" (6 mm) diameter brass electrodes with 1/32" (0.8 mm) edge radius subjected to 60 cycles AC voltage at 500 V/sec rate of rise to the breakdown voltage.
Volume Resistivity, ohm-cm at 200°C (392°F), min.	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	ASTM D-257-93
Dielectric Constant at 1 kHz, max.	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	ASTM D-150-94. Use conducting silver paint electrodes, two-terminal system of measurement at standard conditions. Results are based on an average of five tests using measured thickness of specimens
Dissipation Factor at 1 kHz, max.	0.0050	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036	Same as above.

\*Also applies to Type HPP-ST

**Table 4**  
**Dielectric Strength of DuPont™ Kapton®**  
**FN polyimide film**

Gauge Construction	Minimum Breakdown V/mil (kV/mm)
120FN616	4,200 (165)
150FN019	3,700 (146)
200FN919	3,200 (126)
200FN011	3,200 (126)
250FN029	2,750 (108)
300FN021	2,700 (106)
300FN929	2,700 (106)
400FN022	2,200 (87)
500FN131	2,200 (87)

**Test Method**

Average of ten specimens tested per ASTM D-149-97. Flat sheets in air placed between 1/4" (6 mm) diameter brass electrodes with 1/32" (0.8 mm) edge radius subjected to 60 cycles AC voltage. Rise is 500 V/sec to the breakdown voltage.

**General Materials**

Kapton® HN and Kapton® HPP-ST polyimide films are polyimide polymers in the form of a film.

Kapton® FN polyimide film is a combination of Kapton® HN polyimide film with DuPont™ Teflon® FEP fluorocarbon resin on one or both sides.

**Uniformity**

Material shall be uniform in composition and free from defects that impair serviceability and/or appearance in proven applications.

**Cores**

Cores shall be of sufficient strength to prevent collapsing from handling. Standard core internal diameters (I.D.) are nominally 3" and 6" (76 mm and 152 mm) with the following specifications:

**Paper**

3" (76 mm) I.D. 3.032" ± 0.008"  
(77.01 mm ± 0.2 mm)

6" (152 mm) I.D. 6.028" ± 0.010"  
(153.11 mm ± 0.25 mm)

**Plastic**

3" (76 mm) I.D. 3.024" ± 0.005"  
(77.01 mm ± 0.2 mm)

6" (152 mm) I.D. 6.041" ± 0.010"  
(153.44 mm ± 0.25 mm)

Core material will be plastic for 3" (76 mm) I.D. cores less than 5/8" (16 mm) wide.

Core material will be fiber for 3" (76 mm) I.D. cores wider than 5/8" (16 mm) and for 6" (152 mm) I.D. cores. A split 3" (76 mm) I.D. fiber core is standard for all universal and Step-Pac® rolls.

If these cores are not suitable, further information on other options may be obtained from your DuPont™ Kapton® representative.

**Width Tolerance**

The maximum variation in film width from that specified on the order shall be as follows:

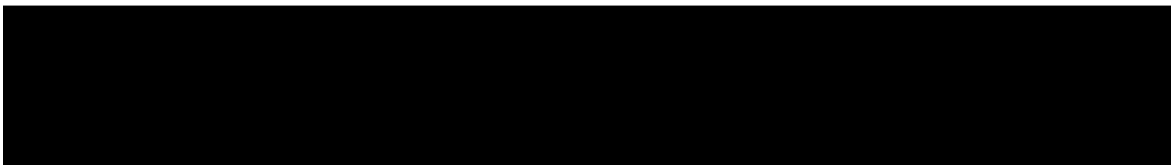
Slit Width Range	Tolerance
1-1/2" (38mm) or less	±0.005" (0.13 mm)
1-1/2" to 4" (38 mm to 102 mm)	±0.030" (0.76 mm)
>4" (>102 mm)	±0.060" (1.5 mm)

**Table 5**  
**Shrinkage of DuPont™ Kapton® HPP-ST polyimide film**

Property	Property Value – From Thickness, mil (µm)				
	0.50 (12.7)	1.00 (25.4)	2.00 (50.8)	3.00 (76.2)	5.00 (127)
Shrinkage, %, MD and TD at 200°C (392°F), max.	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

**Test Method**

The percent shrinkage obtained for either the MD or TD by using the average of three measurements in either direction before and after conditioning. Temperature exposure 200°C ± 2°C (392°F ± 3.6°F) for 1 hr. Measurements must be made at the same temperature and humidity conditions before and after conditioning. To ensure sample/ambient equilibrium before and after conditioning, specimens should be exposed for 3 hr.





**Table 6**  
**DuPont™ Kapton® polyimide film Specifications and Tolerances**

Film Type	Thickness Nominal mil (µm)*	Thickness Tolerance		Width Range		Unit Weight		Area Factor	
		Min. mil (µm)	Max. mil (µm)	Min. in (mm)	Max. in (mm)	Min. g/m <sup>2</sup>	Max. g/m <sup>2</sup>	ft <sup>2</sup> /lb	(m <sup>2</sup> /kg)
50HN	0.50 (12.7)	0.35 (8.9)	0.65 (16.5)	3/16 (4.8)	52 (1320)	14.0	26.0	272	55.7
100HN	1.00 (25.4)	0.85 (21.6)	1.15 (29.2)	3/16 (4.8)	52 (1320)	32.7	39.7	136	27.9
200HN	2.00 (50.8)	1.75 (44.5)	2.25 (57.2)	3/16 (4.8)	52 (1320)	66.9	77.9	68	13.9
300HN	3.00 (76.2)	2.72 (69.1)	3.28 (83.3)	3/16 (4.8)	52 (1320)	101.9	115.4	45	9.2
500HN	5.00 (127)	4.65 (118)	5.35 (136)	3/16 (4.8)	52 (1320)	169.5	192.5	27	5.5
50HPP-ST	0.50 (12.7)	0.35 (8.9)	0.65 (16.5)	3/16 (4.8)	52 (1320)	14.0	26.0	272	55.7
100HPP-ST	1.00 (25.4)	0.85 (21.6)	1.15 (29.2)	3/16 (4.8)	52 (1320)	32.7	39.7	136	27.9
200HPP-ST	2.00 (50.8)	1.75 (44.5)	2.25 (57.2)	3/16 (4.8)	52 (1320)	66.9	77.9	68	13.9
300HPP-ST	3.00 (76.2)	2.72 (69.1)	3.28 (83.3)	3/16 (4.8)	50 (1270)	101.9	115.4	45	9.2
500HPP-ST	5.00 (127)	4.65 (118)	5.35 (136)	3/16 (4.8)	50 (1270)	169.5	192.5	27	5.5
120FN616	1.20 (30.5)	1.10 (27.9)	1.40 (35.6)	3/16 (4.8)	44 (1118)	41.0	58.0	104	21.3
150FN019	1.50 (38.1)	1.25 (31.8)	1.75 (44.5)	3/16 (4.8)	44 (1118)	53.0	74.0	77	15.8
200FN011	2.00 (50.8)	1.70 (43.2)	2.30 (58.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	77.0	104.0	54	11.1
200FN919	2.00 (50.8)	1.70 (43.2)	2.30 (58.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	77.0	104.0	54	11.1
250FN029	2.50 (63.5)	2.25 (57.2)	2.75 (69.9)	3/16 (4.8)	44 (1118)	87.0	113.0	49	10.0
300FN021	3.00 (76.2)	2.60 (66.0)	3.40 (86.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	111.0	142.0	39	8.0
300FN929	3.00 (76.2)	2.60 (66.0)	3.40 (86.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	111.0	142.0	39	8.0
400FN022	4.00 (102)	3.50 (88.9)	4.50 (114)	3/16 (4.8)	44 (1118)	163.0	200.0	27	5.5
500FN131	5.00 (127)	4.50 (114)	5.50 (140)	3/16 (4.8)	44 (1118)	195.0	239.0	23	4.7

\*Reference: ASTM D3749, Method A, C, or D.

The usual dimensions of pad rolls are 3" (76 mm) I.D. x 6" (152 mm) or 9" (230 mm) outside diameter (O.D.) for widths up to 4" (102 mm). For wider rolls, the usual dimensions are 6" (152 mm) I.D. x 9-1/2" (240 mm) or 11" (280 mm) O.D. for Universal and Step-Pac® rolls, the dimensions are 3" (76 mm) I.D. x 6" (152 mm), 8" (203 mm), or 12" (305 mm) O.D. If these dimensions are not suitable, information on other options is available from your DuPont™ Kapton® technical or customer service representative.

**Roll Types**

DuPont™ Kapton® polyimide film is supplied in three types of rolls: pad, universal, and Step-Pac® wind.

**Pad Roll Specifications**

- Core width will be the film width + 1/8" (+3.2 mm), -0
- Core edges shall not project more than 1/16" (1.6 mm) beyond the roll face on either side.
- Core shall not be recessed on either side.
- The outside and starting ends of the film shall be fastened in a manner to prevent unwinding.
- "Dishing" or "cupping" may not exceed 1/16" (1.6 mm), measured with a straightedge across the diameter of the roll.

**Universal and Step-Pac® Roll Specifications**

- The difference between the lengths of the projecting core on each side shall not exceed 3/16" (4.8 mm).
- Film shall not project from the main body of the roll more than 1/8" (3.2 mm).
- The outside and starting ends of the film shall be fastened in a manner to prevent unwinding.
- Roll face depression, the difference between the highest and lowest points of the roll, unstressed, shall not exceed 3/16" (4.8 mm).



**Table 7**  
**Reference Guide: Standard Length versus**  
**Roll O.D. (U.S. Supply)**

Type	Standard Length Roll	Roll O.D.	
		3" Core I.D.	6" Core I.D.
100 HN	5,000 ft (1,525 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)
	10,000 ft (3,050 m)	11" (279 mm)	14" (356 mm)
200HN	2,500 ft (763 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)
300HN	1,670 ft (509 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)
500HN	1,000 ft (305 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)

**Splices**

**Description**

Three types of splice are available.

- DuPont™ Mylar® polyester film-based yellow tape (standard).
- DuPont™ Kapton® polyimide film-based tape (special requirements only).
- Heat seal splice, for films 12" (305 mm) or less (Kapton® FN).

Splices will be centered on the joint to ±1/4" (±6 mm). They will be smooth and wrinkle-free to avoid distortion of the adjacent film layers in the roll.

**Tape Splices**

Tape splices are standard on all gauges of Kapton® HN and HPP-ST polyimide film and on all gauges of Kapton® FN polyimide film more than 12" (305mm) wide.

Tape splices are made with the butt edges of the film covered on both sides with pressure-sensitive adhesive tape. Two-inch (50 mm) wide splicing tape is used.

**Heat Seal Splices**

Overlap heat seal splices are made on all DuPont™ Kapton® FN polyimide films, except 250FN029, with an overlap that is a minimum of 3/8" (9.5 mm) wide.

On 250FN029, a butt splice is made using 120FN616 as the joining tape applied on the FEP surface. The butt splice is oriented with the 120FN616 tape on the top of the film as it unwinds from a universal put-up and on the bottom as it unwinds from a pad.

Overlap heat seal splices for one-side and two-side FEP composites are oriented with the leading edge of the new film on the bottom for universal and Step-Pac® put-ups. Pad put-ups of one- or two-side FEP composites have the leading edge of the new film on the top.

**Packaging and Marking**

**Packaging**

Kapton® polyimide film shall be adequately packed to prevent loss of contents or damage during shipment.

All film will be wrapped with a non-fibrous material.

**Marking**

Kapton® is identified, as shown in **Table 8**, to allow complete traceability back to the raw materials and processing conditions.

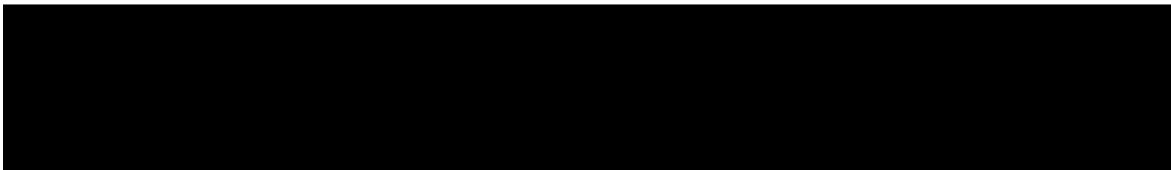
Arrangements for special markings can be made (such as part or specification number). Consult with your DuPont™ Kapton® technical or customer service representative for details.

All package marking information is available with bar code labels.

**Table 8**  
**Package Marking**

	Shipping Container	Package	Core Label*
Scheduled Date	X	X	X
Customer Order Number	X	X	
DuPont Order Number	X	X	X
Gauge	X	X	X
Type	X	X	X
Width	X	X	X
Number of Rolls per Container	X	X	
Net Weight	X	X	
Actual Footage			X
Mill Roll Number	X	X	X

\*Affixed to the core on all cores. 2.25" (57 mm) wide and over.  
 Included with the package on all cores less than 2.25" (57 mm) wide



## Anexo D. Hoja técnica del PEDOT

# Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

<b>Product Name</b>	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), high-conductivity grade
<b>Product Number</b>	900181
<b>Product Brand</b>	ALDRICH
<b>TEST</b>	<b>SPECIFICATION</b>
<b>APPEARANCE (COLOR)</b>	Dark Blue to Very Dark Blue
<b>APPEARANCE (FORM)</b>	Liquid or Suspension
<b>PH</b>	2.0 - 3.5
<b>VISCOSITY</b>	≤ 30 mPa.s at 20 Deg C
<b>MISCELLANEOUS TESTS</b>	Surface Resistance (ohm/sq): ≤ 200 Transmission: ≥ 90%
<b>VENDOR INFORMATION</b>	Product of Supplier Agfa-Gevaert N.V.
<b>REMARKS</b>	Orgacon is a trademark of Agfa-Gevaert N.V.
<b>RECOMMENDED RETEST PERIOD</b>	1 Year

## Anexo E. Hoja técnica del NaPSS

# Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

<b>Product Name</b>	Poly(sodium 4-styrenesulfonate), average $M_w$ ~1,000,000, powder
<b>Product Number</b>	434574
<b>Product Brand</b>	ALDRICH
<b>CAS Number</b>	<a href="#">25704-18-1</a>
<b>TEST</b>	<b>SPECIFICATION</b>
<b>Appearance (Color)</b>	Off-White
<b>Appearance (Form)</b>	Powder
<b>Infrared spectrum</b>	Conforms to Structure
<b>Water (by Karl Fischer)</b>	≤10 %
<b>Viscosity (c = 10%)</b>	70 - 170 cps Water @ 25 Deg C
<b>pH</b>	5.0 - 10.0 c = 10%; Water

# Anexo F. Hoja técnica del fotorresistivo Microposit™ S1800



## MICROPOSIT™ S1800™ SERIES PHOTORESISTS

For Microlithography Applications

### DESCRIPTION

MICROPOSIT S1800 Series Photoresists are positive photoresist systems engineered to satisfy the microelectronics industry's requirements for advanced IC device fabrication. The system has been engineered using a toxicologically-safer alternative casting solvent to the ethylene glycol derived ether acetates. The dyed photoresist versions are recommended to minimize notching and maintain linewidth control when processing on highly reflective substrates.

Substrate	Silicon
Photoresist	MICROPOSIT S1813 Photoresist
Coat	12,300Å
Softbake	115°C/60 sec. Hotplate
Exposure	Nikon 1505 G6E, g-Line (0.54 NA), 150 mJ/cm <sup>2</sup>
Develop	15 +50 sec. Double Spray Puddle (DSP) @ 21°C

### ADVANTAGES

#### Product Assurance

- Lot-to-lot consistency through state-of-the-art physical, chemical and functional testing
- Filtered to 0.2 µm absolute

#### Coating Properties

- Cellosolve™ acetate and xylene-free
- Striation-free coatings
- Excellent adhesion
- Excellent coating uniformity
- A variety of standard viscosities are available for single-layer processing

#### Exposure Properties

- Optimized for g-line exposure
- Effective for broadband exposure
- Reflective notch and linewidth control using dyed versions

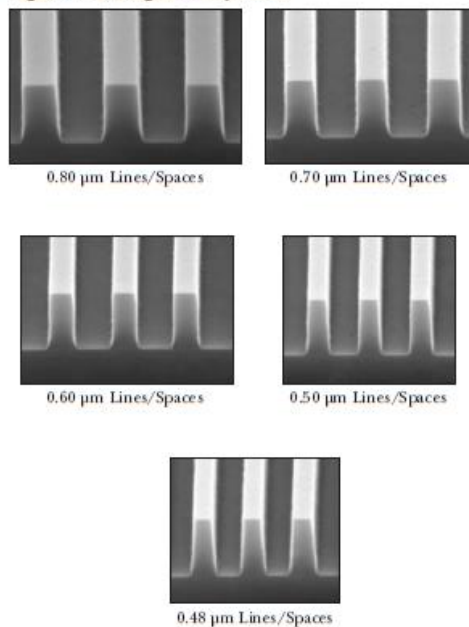
#### Develop Properties

- Optimized for use with the MICROPOSIT MF™-319 metal-ion-free developer family
- Compatible with metal-ion-bearing MICROPOSIT developers

#### Removal Property

- Residue-free photoresist removal using standard MICROPOSIT removers

Figure 1. Masking Linearity SEMS



## MICROPOSIT S1800 SERIES PHOTORESISTS

### INSTRUCTIONS FOR USE

The following instructions cover the use of MICROPOSIT S1800 Series Photoresists for all levels of micro-electronic device fabrication. Exact process parameters are application and equipment dependent.

### SUBSTRATE PREPARATION

MICROPOSIT S1800 Series Photoresist work well with the hexamethyldisilazane-based MICROPOSIT Primers. Concentrated MICROPOSIT Primer is recommended when vacuum vapor priming. Diluted primer is recommended for liquid phase priming applications.

### COAT

MICROPOSIT S1800 Series Photoresists provide uniform defect-free coatings over a wide range of film thicknesses. The film thickness versus spin speed plots displayed in *Figures 2 and 3* provide the information required to properly select a MICROPOSIT S1800 Photoresist version to meet process dependent thickness specifications. Maximum coating uniformity is typically attained between the spin speeds of 3,500–5,500 rpm.

**Table 2. Process Conditions (Refer to Figures 2 and 3)**

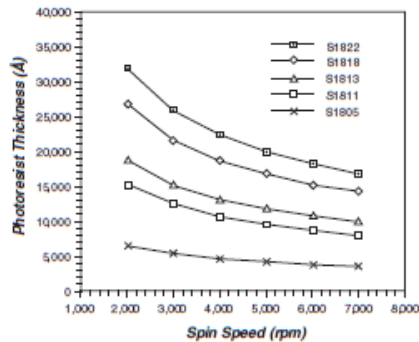
Substrate	Silicon
Coat	SVG 81
Softbake	115°C/60 sec. Hotplate
Measure	Nanometrics 210

The dispersion curve and Cauchy equation displayed in *Figure 4* describe how the refractive index of the photoresist film varies as a function of the wavelength of light incident upon the film. This information is required to program ellipsometric and other optically-based photoresist measuring equipment.

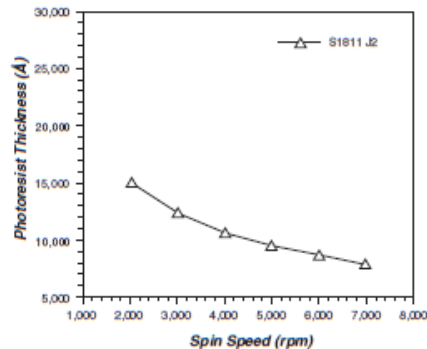
**Table 3. Process Conditions (Refer to Figure 4)**

Substrate	Silicon
Coat	13,675Å
Softbake	115°C/60 sec. Hotplate
Measure	Prometrix SM300

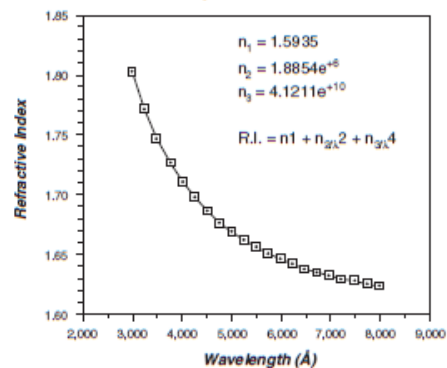
**Figure 2. MICROPOSIT S1800 Photoresist Undyed Series Spin Speed Curves**



**Figure 3. MICROPOSIT S1800 Photoresist Dyed Series Spin Speed Curve**



**Figure 4. MICROPOSIT S1813 Photoresist Dispersion Curve**



## MICROPOSIT S1800 SERIES PHOTORESISTS

### EXPOSURE

Proper film thickness selection is critical in order to reduce photospeed and critical dimension variability. The interference curves displayed in *Figure 5* illustrate the photospeed variability as a function of film thickness. Dyed version suppress the interference effects which are more pronounced when exposing with monochromatic light sources and when using reflective substrates.

**Table 4. Process Conditions (Refer to Figure 5)**

Substrate	Silicon
Coat	GCA 1006 WAFERTRAC™
Softbake	115°C/60 sec. Hotplate
Expose	GCA 8500 g-line (0.35 NA)
Develop	MF-31/10 +30 DSP @ 21°C

MICROPOSIT S1800 Series Photoresists can be exposed with light sources in the spectral output range of 350–450 nm. The exposure properties have been optimized for use at 436 nm. *Figure 6* shows the absorbance spectrums for MICROPOSIT S1813 Photoresists.

**Table 5. Process Conditions (Refer to Figures 6 and 7)**

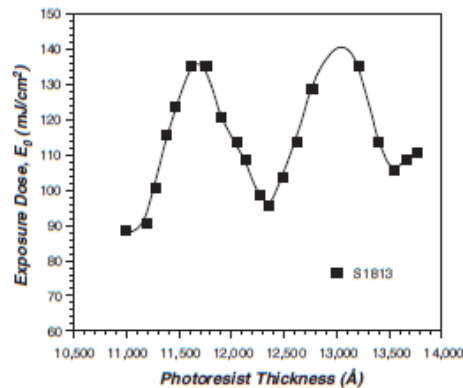
Substrate	Quartz
Coat	12,300Å
Softbake	115°C/60 sec. Hotplate
Expose	Oriel Scanning Wedge
Develop	Hewlett Packard 8450A Spectrophotometer

*Table 6* summarizes the Dill parameters for each MICROPOSIT S1800 Series Photoresist version. Dill parameters are used in optical exposure models such as SAMPLE and PROLITH.

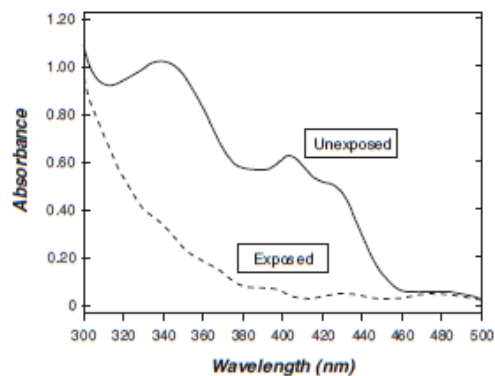
**Table 6. Dill Parameters**

Photoresist	365 nm		436 nm	
	A ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	A ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
S1813	1.07	0.31	0.61	0.08
S1813 J2	1.07	0.49	0.59	0.61
S1813 J1	1.06	0.42	0.57	0.37

**Figure 5. MICROPOSIT S1813 Photoresist Interference Curve**



**Figure 6. MICROPOSIT S1813 Photoresist Absorbance Spectrum**



## MICROPOSIT S1800 SERIES PHOTORESISTS

Figure 9. MICROPOSIT S1813 Photoresist Exposure Latitude Plot

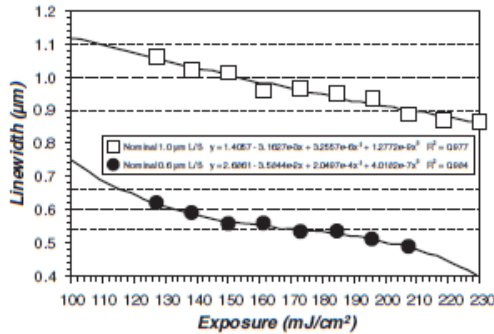
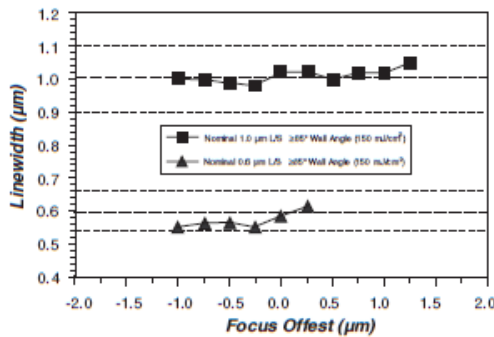


Figure 10. MICROPOSIT S1813 Photoresist Focus Latitude Plot



### HANDLING PRECAUTIONS

Before using this product, consult the Material Safety Data Sheet (MSDS)/Safety Data Sheet (SDS) for details on product hazards, recommended handling precautions and product storage.

**CAUTION!** Keep combustible and/or flammable products and their vapors away from heat, sparks, flames and other sources of ignition including static discharge. Processing or operating at temperatures near or above product flashpoint may pose a fire hazard. Use appropriate grounding and bonding techniques to manage static discharge hazards.

**CAUTION!** Failure to maintain proper volume level when using immersion heaters can expose tank and solution to excessive heat resulting in a possible combustion hazard, particularly when plastic tanks are used.

### STORAGE

Store products in tightly closed original containers at temperatures recommended on the product label.

### DISPOSAL CONSIDERATIONS

Dispose in accordance with all local, state (provincial) and federal regulations. Empty containers may contain hazardous residues. This material and its container must be disposed in a safe and legal manner.

It is the user's responsibility to verify that treatment and disposal procedures comply with local, state (provincial) and federal regulations. Contact your Rohm and Haas Electronic Materials Technical Representative for more information.

# Anexo G. Hoja técnica del fotorevelador Microposit™ UN1835



## Material Safety Data Sheet

### 1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

MICROPOSIT™ MF-312 DEVELOPER

Revision date: 01/01/2004

**Supplier**

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC  
A Subsidiary of The Dow Chemical Company  
455 FOREST STREET  
MARLBOROUGH, MA 01752 United States

**For non-emergency information contact:** 215-592-3000

**For non-emergency information contact:** 508-481-7950

**Emergency telephone number**

1 800 424 9300

**Local emergency telephone number**

989-636-4400

### 2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Component	CAS-No.	Concentration
Water	7732-18-5	95.0 - 96.0 %
Tetramethylammonium hydroxide	75-59-2	4.9%

### 3. HAZARDS IDENTIFICATION

**Emergency Overview**

**Appearance**

Form liquid

Colour clear

**Odour** amines





**Hazard Summary****DANGER!**

Corrosive alkaline liquid and vapor causes severe skin and eye burns. Causes respiratory irritation. Onset of symptoms may be delayed. Prolonged, repeated contact, inhalation, ingestion, or absorption through the skin, may cause toxic effects to internal organ systems (liver, kidney, central nervous system).

**Potential Health Effects**

**Primary Routes of Entry:** Inhalation, ingestion, eye and skin contact.

**Eyes:** Will cause severe conjunctival irritation, corneal damage, and may result in loss of vision.

**Skin:** Material will cause chemical burns.

Absorption through burns or open wounds may have the following effects:

central nervous system depression

**Ingestion:** Swallowing may have the following effects:

corrosion of mouth, throat and digestive tract

Repeated doses may have the following effects:

central nervous system depression

**Inhalation:** Inhalation may have the following effects:

severe irritation of nose, throat and respiratory tract

Higher concentrations may have the following effects:

severe irritation to nose, throat and respiratory tract and possibly lung damage

systemic effects similar to those resulting from ingestion

**Target Organs:** Eye

Respiratory System

Skin

nervous system

**Carcinogenicity**

Not considered carcinogenic by NTP, IARC, and OSHA

**4. FIRST AID MEASURES**

**Inhalation:** Remove from exposure. If there is difficulty in breathing, give oxygen. Immediate medical attention is required

**Skin contact:** Immediately flush the skin with large quantities of water, preferably under a shower. If skin contact occurs, remove contaminated clothing and wash skin thoroughly. Continue washing for at least 20 minutes. Contaminated clothing should be washed or dry-cleaned before re-use. Immediate medical attention is required

**Eye contact:** Immediately flush the eye with plenty of water for at least 20 minutes, holding the eye open. Immediate medical attention is required

**Ingestion:** Do not induce vomiting. Wash out mouth with water. Have victim drink 1-3 glasses of water to dilute stomach contents. Immediate medical attention is required. Never administer anything by mouth if a victim is losing consciousness, is unconscious or is convulsing.

**Notes to physician**

Treat symptomatically. Treat skin burns conventionally.

**5. FIRE-FIGHTING MEASURES**

**Flash point** Nonflammable

**Lower explosion limit** not applicable

**Upper explosion limit** not applicable

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

**Specific hazards during fire fighting:** This product may give rise to hazardous vapors in a fire.  
**Special protective equipment for fire-fighters:** Wear full protective clothing and self-contained breathing apparatus.  
**Further information:** May emit corrosive vapor or mist.

---

## 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

---

### Personal precautions

Wear suitable protective clothing.  
 Wear respiratory protection.  
 Material can create slippery conditions.

### Environmental precautions

Prevent the material from entering drains or water courses.  
 Do not discharge directly to a water source.  
 Advise Authorities if spillage has entered watercourse or sewer or has contaminated soil or vegetation.

### Methods for cleaning up

Spills may be absorbed with appropriate absorbent material for alkaline materials.  
 Transfer into suitable containers for recovery or disposal.

---

## 7. HANDLING AND STORAGE

---

### Handling

Use local exhaust ventilation. Avoid contact with eyes, skin and clothing. Facilities storing or utilizing this material should be equipped with an eyewash facility and a safety shower. Avoid breathing vapor. Keep container tightly closed.

**Further information on storage conditions:** Practice good personal hygiene to prevent accidental exposure.

### Storage

**Storage conditions:** Store in original container. Storage area should be: cool dry well ventilated out of direct sunlight away from incompatible materials

---

## 8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

---

### Exposure limit(s)

Exposure limits are listed below, if they exist.

**Eye protection:** Chemical goggles and face shield.

**Hand protection:** Neoprene gloves. Other chemical resistant gloves may be recommended by your safety professional. Gauntlet sleeves.

**Skin and body protection:** rubber or neoprene apron

**Respiratory protection:** Respiratory protection if there is a risk of exposure to high vapor concentrations. The specific respirator selected must be based on the airborne concentration found in the workplace and must not exceed the working limits of the respirator.

**Engineering measures:** Engineering methods to prevent or control exposure are preferred.

Methods include process or personnel enclosure, mechanical ventilation (local exhaust), and control of process conditions.

---

## 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

---

### Appearance

Form	liquid
------	--------

Page 3 of 7

Revision date

01/01/2004

<b>Colour</b>	clear
<b>Odour</b>	amines
<b>pH</b>	13
<b>Boiling point/range</b>	100 °C (212 °F)
<b>Flash point</b>	Nonflammable
<b>Lower explosion limit</b>	not applicable
<b>Upper explosion limit</b>	not applicable
<b>Vapour pressure</b>	Similar to water

Component: Tetramethylammonium hydroxide

<b>Vapour pressure</b>	17.5 mmHg at 20 °C
<b>Relative vapour density</b>	no data available
<b>Water solubility</b>	completely soluble
<b>Relative density</b>	1.00
<b>Evaporation rate</b>	Slower than ether
<b>VOC's</b>	not applicable

NOTE: The physical data presented above are typical values and should not be construed as a specification.

## 10. STABILITY AND REACTIVITY

<b>Hazardous reactions</b>	Stable under normal conditions.
<b>Conditions to avoid</b>	contact with incompatible materials
<b>Materials to avoid</b>	Strong oxidizing agents acids
<b>Hazardous decomposition products</b>	triethylamine, nitrogen oxides (NOx), oxides of carbon, Methanol,
<b>polymerization</b>	Will not occur.

## 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

*Toxicological information on this product or its components appear in this section when such data is available.*

Component: Tetramethylammonium hydroxide

<b>Acute dermal toxicity</b>	2.1 %(m) A single 4h semi-occlusive application to intact rabbit skin produced no signs of dermal irritation. No clinical signs of toxicity were observed. Testing complied with OECD 404 and EPA TSCA 40 CFR Part 798 standard protocols. DOT Corrosivity testing conducted on stainless steel and laboratory animals determined that this product is not corrosive.
------------------------------	---

Component: Tetramethylammonium hydroxide

**Acute dermal toxicity** 3.5 %(m)  
 A single 4h semi-occlusive application to intact rabbit skin produced minimal signs of irritation (mean scores for erythema or edema less than 2).  
 No clinical signs of toxicity were observed.  
 Testing complied with OECD 404 and EPA TSCA 40 CFR Part 798 standard protocols.

Component: **Tetramethylammonium hydroxide**

**Acute dermal toxicity** 5 %(m)  
 A single 4h semi-occlusive application to intact rabbit skin produced burns (full thickness destruction of skin).  
 This material is corrosive.  
 No clinical signs of toxicity were observed.  
 Testing complied with OECD 404 and EPA TSCA 40 CFR Part 798 standard protocols.  
 Corrosive to aluminum per DOT corrosivity testing.

Component: **Tetramethylammonium hydroxide**

**Acute dermal toxicity** 7 %(m)  
 A single 4h semi-occlusive application to intact rabbit skin produced burns (full thickness destruction of skin).  
 This material is corrosive.  
 No clinical signs of toxicity were observed.  
 Testing complied with OECD 404 and EPA TSCA 40 CFR Part 798 standard protocols.  
 Corrosive to aluminum per DOT corrosivity testing.

Component: **Tetramethylammonium hydroxide**

**Acute dermal toxicity** <5% (w/v):  
 Repeated application to rat skin for 6 h/d, 5 d/wk for 4 weeks did not produce systemic toxicity.  
 Test material was applied continuously through a reservoir affixed to shaved animal backs.

Component: **Tetramethylammonium hydroxide**

**Acute dermal toxicity** >=5% (w/v):  
 Repeated application to rat skin for 6h/d, 5d/wk for 4 weeks produced rapid toxicity and following effects:  
 convulsions  
 death  
 Effects were noted after 2 hours of initial application.  
 Test material was applied continuously through a reservoir affixed to shaved animal backs.

Component: **Tetramethylammonium hydroxide**

**Acute dermal toxicity** LD50 guinea pig 25 mg/kg  
 100% (by weight).

---

## 12. ECOLOGICAL INFORMATION

---

*Ecotoxicological information on this product or its components appear in this section when such data is available.*

### **Tetramethylammonium hydroxide**

#### **Ecotoxicity effects**

<b>Toxicity to aquatic invertebrates</b>	LC50 ceriodaphnia dubia (water flea) 96 h 0.07 - 1.2 mg/l A pH neutralized solution has been shown to be toxic to aquatic organisms.
--	--

---

### 13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

---

**Environmental precautions:** Prevent the material from entering drains or water courses. Do not discharge directly to a water source. Advise Authorities if spillage has entered watercourse or sewer or has contaminated soil or vegetation.

#### Disposal

Dispose in accordance with all local, state (provincial), and federal regulations. Under RCRA, it is the responsibility of the product's user to determine at the time of disposal, whether the product meets RCRA criteria for hazardous waste. This is because the product uses, transformations, mixtures, processes, etc. may render the resulting materials hazardous. Do not remove label until container is thoroughly cleaned. Empty containers may contain hazardous residues. This material and its container must be disposed of in a safe way.

---

### 14. TRANSPORT INFORMATION

---

#### DOT

<b>Proper shipping name</b>	Tetramethylammonium hydroxide solution
<b>UN-No</b>	UN 1835
<b>Class</b>	8
<b>Packing group</b>	II

#### IMO/IMDG

<b>Proper shipping name</b>	TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDE SOLUTION
<b>UN-No</b>	UN 1835
<b>Class</b>	8
<b>Packing group</b>	II

---

### 15. REGULATORY INFORMATION

---

**SARA TITLE III: Section 311/312 Categorizations (40CFR370):** Immediate (acute) Health Hazard

**SARA TITLE III: Section 313 Information (40CFR372)**

This product does not contain a chemical which is listed in Section 313 at or above de minimis concentrations.

**U.S. Toxic Substances Control Act (TSCA) Section 12(b) Export Notification (40 CFR 707, Subpt D):**

U.S. Toxic Substances Control Act (TSCA) Section 12(b) Export Notification (40 CFR 707, Subpt D)  
This product does not contain any substances subject to Section 12(b) export notification.

**US. Toxic Substances Control Act (TSCA)** All components of this product are in compliance with the inventory listing requirements of the U.S. Toxic Substances Control Act (TSCA) Chemical Substance Inventory.

**California (Proposition 65)**

This product does not contain materials which the State of California has found to cause cancer, birth defects or other reproductive harm.

**16. OTHER INFORMATION****Hazard Rating**

	<b>Health</b>	<b>Fire</b>	<b>Reactivity</b>
<b>NFPA</b>	3	0	0

**Legend**

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
BAC	Butyl acetate
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PEL	Permissible Exposure Limit
STEL	Short Term Exposure Limit (STEL):
TLV	Threshold Limit Value
TWA	Time Weighted Average (TWA):
	Bar denotes a revision from prior MSDS.

The information provided in this Safety Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text.

Print Date: 02/19/2014  
Version: 2.0  
Layout: 000101099577

## Anexo H. Hoja técnica del cloruro de potasio (KCl) EMSURE®



### MERCK Use Information Sheet

Catalogue No. 104936

Print Date: 13.01.2017

Product name Potassium chloride for analysis EMSURE®

---

Free short title: Use descriptors related to the industrial use (Reagent for analysis)

Identified use descriptors: SU 3 - Industrial uses: Uses of substances as such or in preparations at industrial sites  
SU9 - Manufacture of fine chemicals  
SU 10 - Formulation [mixing] of preparations and/ or re-packaging (excluding alloys)

PROC1, PROC2, PROC3, PROC4, PROC5, PROC8a, PROC8b, PROC9, PROC10, PROC15

ERC1, ERC2, ERC6a, ERC6b

PC21

#### Exposure driving use descriptors

##### Process Categories

PROC1 Use in closed process, no likelihood of exposure

PROC2 Use in closed, continuous process with occasional controlled exposure

PROC3 Use in closed batch process (synthesis or formulation)

PROC4 Use in batch and other process (synthesis) where opportunity for exposure arises

PROC5 Mixing or blending in batch processes for formulation of preparations and articles (multistage and/ or significant contact)

PROC8a Transfer of substance or preparation (charging/ discharging) from/ to vessels/ large containers at non-dedicated facilities

PROC8b Transfer of substance or preparation (charging/ discharging) from/ to vessels/ large containers at dedicated facilities

PROC9 Transfer of substance or preparation into small containers (dedicated filling line, including weighing)

PROC10 Roller application or brushing

PROC15 Use as laboratory reagent

##### Environmental Release Categories

ERC1 Manufacture of substances

ERC2 Formulation of preparations

ERC6a Industrial use resulting in manufacture of another substance (use of intermediates)

ERC6b Industrial use of reactive processing aids

##### Product Categories

PC21 Laboratory chemicals

Follow the link below to open an Interactive Form which allows you to report additional uses.

<http://www.merckmillipore.com/collectingforreach>

An example how to fill in the form is available here:

<http://www.merckmillipore.com/formforreach>

---

Free short title: Use descriptors related to the professional use (Reagent for analysis)

Identified use descriptors: SU 22 - Professional uses: Public domain (administration, education, entertainment, services, craftsmen)



## MERCK Use Information Sheet

Catalogue No. 104936  
Product name Potassium chloride for analysis EMSURE®

---

PROC15  
ERC2, ERC6a, ERC6b  
PC21

### Exposure driving use descriptors

#### Process Categories

PROC15 Use as laboratory reagent

#### Environmental Release Categories

ERC2 Formulation of preparations

ERC6a Industrial use resulting in manufacture of another substance (use of intermediates)

ERC6b Industrial use of reactive processing aids

#### Product Categories

PC21 Laboratory chemicals

Follow the link below to open an Interactive Form which allows you to report additional uses.

<http://www.merckmillipore.com/collectingforreach>

An example how to fill in the form is available here:

<http://www.merckmillipore.com/formforreach>

---

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.



# Anexo I. Hoja técnica del estándar de paracetamol



## MERCK Use Information Sheet

Catalogue No. 800421

Print Date: 13.01.2017

Product name 4-Aminophenol for synthesis

---

Free short title: Use descriptors related to the industrial use (Chemical for synthesis)

Identified use descriptors: SU 3 - Industrial uses: Uses of substances as such or in preparations at industrial sites  
SU9 - Manufacture of fine chemicals  
SU 10 - Formulation [mixing] of preparations and/ or re-packaging (excluding alloys)  
PROC1, PROC2, PROC3, PROC4, PROC5, PROC8a, PROC8b, PROC9, PROC10, PROC15  
ERC1, ERC2, ERC4, ERC6a, ERC6b  
PC19, PC21

### Exposure driving use descriptors

#### Process Categories

PROC1 Use in closed process, no likelihood of exposure  
PROC2 Use in closed, continuous process with occasional controlled exposure  
PROC3 Use in closed batch process (synthesis or formulation)  
PROC4 Use in batch and other process (synthesis) where opportunity for exposure arises  
PROC5 Mixing or blending in batch processes for formulation of preparations and articles (multistage and/ or significant contact)  
PROC8a Transfer of substance or preparation (charging/ discharging) from/ to vessels/ large containers at non-dedicated facilities  
PROC8b Transfer of substance or preparation (charging/ discharging) from/ to vessels/ large containers at dedicated facilities  
PROC9 Transfer of substance or preparation into small containers (dedicated filling line, including weighing)  
PROC10 Roller application or brushing  
PROC15 Use as laboratory reagent

#### Environmental Release Categories

ERC1 Manufacture of substances  
ERC2 Formulation of preparations  
ERC4 Industrial use of processing aids in processes and products, not becoming part of articles  
ERC6a Industrial use resulting in manufacture of another substance (use of intermediates)  
ERC6b Industrial use of reactive processing aids

#### Product Categories

PC19 Intermediate  
PC21 Laboratory chemicals

Follow the link below to open an Interactive Form which allows you to report additional uses.

<http://www.merckmillipore.com/collectingforreach>

An example how to fill in the form is available here:

<http://www.merckmillipore.com/formforreach>

---

Free short title: Use descriptors related to the professional use (Chemical for synthesis)



## MERCK Use Information Sheet

Catalogue No. 800421  
Product name 4-Aminophenol for synthesis

---

Identified use descriptors: SU 22 - Professional uses: Public domain (administration, education, entertainment, services, craftsmen)  
PROC15  
ERC2, ERC6a, ERC6b  
PC21

### Exposure driving use descriptors

Process Categories  
PROC15 Use as laboratory reagent

### Environmental Release Categories

ERC2 Formulation of preparations  
ERC6a Industrial use resulting in manufacture of another substance (use of intermediates)  
ERC6b Industrial use of reactive processing aids

### Product Categories

PC21 Laboratory chemicals

Follow the link below to open an Interactive Form which allows you to report additional uses.

<http://www.merckmillipore.com/collectingforeach>

An example how to fill in the form is available here:

<http://www.merckmillipore.com/formforeach>

---

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.

# Anexo I. Hoja técnica del estándar de arsénico

## SIGMA-ALDRICH

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

### SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 5.3 Revision Date 27.05.2015

Print Date 13.01.2017

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

#### SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

##### 1.1 Product identifiers

Product name : Arsenic Standard for AAS

Product Number : 39436

Brand : Sigma-Aldrich

REACH No. : A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

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

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

##### 1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Telephone : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

##### 1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone # +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

#### SECTION 2: Hazards identification

##### 2.1 Classification of the substance or mixture

###### Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008

Skin irritation (Category 2), H315  
Eye irritation (Category 2), H319  
Carcinogenicity (Category 1A), H350  
Chronic aquatic toxicity (Category 3), H412

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

###### Classification according to EU Directives 67/548/EEC or 1999/45/EC

T	Toxic	R45
Xn	Harmful	R22
Xi	Irritant	R36/38
		R52/53

For the full text of the R-phrases mentioned in this Section, see Section 16.

##### 2.2 Label elements


###### Labelling according Regulation (EC) No 1272/2008

Pictogram



Signal word

Danger

Hazard statement(s)	
H315	Causes skin irritation.
H319	Causes serious eye irritation.
H350	May cause cancer.
H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects.
Precautionary statement(s)	
P201	Obtain special instructions before use.
P273	Avoid release to the environment.
P280	Wear eye protection/ face protection.
P305 + P351 + P338	IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
P308 + P313	IF exposed or concerned: Get medical advice/ attention.
P337 + P313	If eye irritation persists: Get medical advice/ attention.
Supplemental Hazard Statements	none
Restricted to professional users.	
<b>According to European Directive 67/548/EEC as amended.</b>	
Hazard symbol(s)	T Toxic
	
R-phrase(s)	
R45	May cause cancer.
R22	Also harmful if swallowed.
R36/38	Irritating to eyes and skin.
R52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
S-phrase(s)	
S53	Avoid exposure - obtain special instructions before use.
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
S45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/ Safety data sheets.
Restricted to professional users.	

### 2.3 Other hazards

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

## SECTION 3: Composition/information on ingredients

### 3.2 Mixtures

Chemical characterization : Product does not burn

#### Hazardous ingredients according to Regulation (EC) No 1272/2008

Component	Classification	Concentration
<b>Nitric acid</b>		
CAS-No. 7697-37-2	Ox. Liq. 3; Skin Corr. 1A; H272, H314	>= 1 - < 5 %
EC-No. 231-714-2		
Index-No. 007-004-00-1		
<b>Arsenic trioxide</b> Included in the Candidate List of Substances of Very High Concern (SVHC) according to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH)		
CAS-No. 1327-53-3	Acute Tox. 2; Skin Corr. 1B; Carc. 1A; Aquatic Acute 1;	>= 0,1 - < 0,25 %
EC-No. 215-481-4		

Index-No.	033-003-00-0	Aquatic Chronic 1; H300, H314, H350, H410	
<b>Hazardous ingredients according to Directive 1999/45/EC</b>			
<b>Component</b>		<b>Classification</b>	<b>Concentration</b>
<b>Nitric acid</b>			
CAS-No.	7697-37-2	O, C, R 8 - R35	>= 1 - < 5 %
EC-No.	231-714-2		
Index-No.	007-004-00-1		
<b>Arsenic trioxide</b> Included in the Candidate List of Substances of Very High Concern (SVHC) according to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH)			
CAS-No.	1327-53-3	T+, N, Carc.Cat.1, R45 - R28 - R34 - R50/53	>= 0,1 - < 0,25 %
EC-No.	215-481-4		
Index-No.	033-003-00-0		

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

#### SECTION 4: First aid measures

##### 4.1 Description of first aid measures

###### General advice

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance.

###### If inhaled

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

###### In case of skin contact

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

###### In case of eye contact

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

###### If swallowed

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

##### 4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labelling (see section 2.2) and/or in section 11

##### 4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No data available

#### SECTION 5: Firefighting measures

##### 5.1 Extinguishing media

###### Suitable extinguishing media

Use extinguishing measures that are appropriate to local circumstances and the surrounding environment.

##### 5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Nitrogen oxides (NOx)

##### 5.3 Advice for firefighters

Wear self-contained breathing apparatus for firefighting if necessary.

##### 5.4 Further information

The product itself does not burn.

#### SECTION 6: Accidental release measures

##### 6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Use personal protective equipment. Avoid breathing vapours, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Evacuate personnel to safe areas.

Sigma-Aldrich - 39436

Page 3 of 8

For personal protection see section 8.

**6.2 Environmental precautions**

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains. Discharge into the environment must be avoided.

**6.3 Methods and materials for containment and cleaning up**

Soak up with inert absorbent material and dispose of as hazardous waste. Keep in suitable, closed containers for disposal.

**6.4 Reference to other sections**

For disposal see section 13.

---

**SECTION 7: Handling and storage**

**7.1 Precautions for safe handling**

Avoid exposure - obtain special instructions before use. Avoid contact with skin and eyes. Avoid inhalation of vapour or mist.

For precautions see section 2.2.

**7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities**

Store in cool place. Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Containers which are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

Storage class (TRGS 510): Non-combustible, acute toxic Cat.3 / toxic hazardous materials or hazardous materials causing chronic effects

**7.3 Specific end use(s)**

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated

---

**SECTION 8: Exposure controls/personal protection**

**8.1 Control parameters**

Components with workplace control parameters

**8.2 Exposure controls**

**Appropriate engineering controls**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

**Personal protective equipment**

**Eye/face protection**

Tightly fitting safety goggles. Faceshield (8-inch minimum). Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

**Skin protection**

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

The selected protective gloves have to satisfy the specifications of EU Directive 89/686/EEC and the standard EN 374 derived from it.

**Body Protection**

Complete suit protecting against chemicals, The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

**Respiratory protection**

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face respirator with multi-purpose combination (US) or type ABEK (EN 14387) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

#### Control of environmental exposure

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains. Discharge into the environment must be avoided.

---

### SECTION 9: Physical and chemical properties

#### 9.1 Information on basic physical and chemical properties

a) Appearance	Form: liquid
b) Odour	No data available
c) Odour Threshold	No data available
d) pH	3,0
e) Melting point/freezing point	No data available
f) Initial boiling point and boiling range	No data available
g) Flash point	Not applicable
h) Evaporation rate	No data available
i) Flammability (solid, gas)	No data available
j) Upper/lower flammability or explosive limits	No data available
k) Vapour pressure	No data available
l) Vapour density	No data available
m) Relative density	1,010 g/cm <sup>3</sup>
n) Water solubility	No data available
o) Partition coefficient: n-octanol/water	No data available
p) Auto-ignition temperature	No data available
q) Decomposition temperature	No data available
r) Viscosity	No data available
s) Explosive properties	No data available
t) Oxidizing properties	No data available

#### 9.2 Other safety information

No data available

---

### SECTION 10: Stability and reactivity

#### 10.1 Reactivity

No data available

#### 10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

#### 10.3 Possibility of hazardous reactions

No data available

#### 10.4 Conditions to avoid

No data available

- 10.5 Incompatible materials**  
Bases, Amines, Alkali metals, Copper, Aluminum
- 10.6 Hazardous decomposition products**  
Other decomposition products - No data available  
In the event of fire: see section 5

---

**SECTION 11: Toxicological information**

**11.1 Information on toxicological effects**

**Acute toxicity**

No data available

**Skin corrosion/irritation**

No data available

**Serious eye damage/eye irritation**

No data available

**Respiratory or skin sensitisation**

No data available

**Gen cell mutagenicity**

No data available

**Carcinogenicity**

IARC: 1 - Group 1: Carcinogenic to humans (Arsenic trioxide)

1 - Group 1: Carcinogenic to humans (Arsenic trioxide)

**Reproductive toxicity**

No data available

**Specific target organ toxicity - single exposure**

No data available

**Specific target organ toxicity - repeated exposure**

No data available

**Aspiration hazard**

No data available

**Additional Information**

RTECS: Not available

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

Liver - Irregularities - Based on Human Evidence (Nitric acid)

---

**SECTION 12: Ecological information**

**12.1 Toxicity**

No data available

**12.2 Persistence and degradability**

No data available

**12.3 Bioaccumulative potential**

No data available

**12.4 Mobility in soil**

No data available

**12.5 Results of PBT and vPvB assessment**

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.



**12.6 Other adverse effects**  
Harmful to aquatic life with long lasting effects.

---

**SECTION 13: Disposal considerations**

**13.1 Waste treatment methods**

**Product**

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company.

**Contaminated packaging**

Dispose of as unused product.

---

**SECTION 14: Transport information**

**14.1 UN number**

ADR/RID: 3264    IMDG: 3264    IATA: 3264

**14.2 UN proper shipping name**

ADR/RID: CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Nitric acid)  
IMDG: CORROSIVE LIQUID, ACIDIC, INORGANIC, N.O.S. (Nitric acid)  
IATA: Corrosive liquid, acidic, inorganic, n.o.s. (Nitric acid)

**14.3 Transport hazard class(es)**

ADR/RID: 8    IMDG: 8    IATA: 8

**14.4 Packaging group**

ADR/RID: III    IMDG: III    IATA: III

**14.5 Environmental hazards**

ADR/RID: no    IMDG Marine pollutant: no    IATA: no

**14.6 Special precautions for user**

No data available

---

**SECTION 15: Regulatory information**

This safety datasheet complies with the requirements of Regulation (EC) No. 1907/2006.

**15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture**

**Authorisations and/or restrictions on use**

Arsenic trioxide    CAS-No.: 1327-53-3  
REACH - Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation (Article 59).  
Carcinogenic (article 57a)  
ED/67/2008

Arsenic trioxide    CAS-No.: 1327-53-3  
REACH - List of substances subject to authorisation (Annex XIV)  
Carcinogenic (category 1A)  
Sunset Date: 21.05.2015

Arsenic trioxide    CAS-No.: 1327-53-3  
REACH - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, preparations and articles (Annex XVII)  
Carcinogens: category 1A  
Restricted to professional users.  
See Annex XVII to Regulation (EC) no 1907/2006 for Conditions of restriction

Arsenic trioxide    CAS-No.: 1327-53-3  
Regulation (EC) No 649/2012 of the European Parliament and the Council concerning the export and import of dangerous chemicals  
Exempted (Categories of) Uses: other pesticide including biocides



## 15.2 Chemical Safety Assessment

For this product a chemical safety assessment was not carried out

---

### SECTION 16: Other information

#### Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3.

Acute Tox.	Acute toxicity
Aquatic Acute	Acute aquatic toxicity
Aquatic Chronic	Chronic aquatic toxicity
Carc.	Carcinogenicity
H272	May intensify fire; oxidiser.
H300	Fatal if swallowed.
H314	Causes severe skin burns and eye damage.
H315	Causes skin irritation.
H319	Causes serious eye irritation.
H350	May cause cancer.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects.
Ox. Liq.	Oxidizing liquids
Skin Corr.	Skin corrosion

#### Full text of R-phrases referred to under sections 2 and 3

C	Corrosive
R 8	Contact with combustible material may cause fire.
R22	Harmful if swallowed.
R28	Very toxic if swallowed.
N	Dangerous for the environment
O	Oxidising
R34	Causes burns.
R35	Causes severe burns.
R36/38	Irritating to eyes and skin.
R45	May cause cancer.
R50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
R52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
T+	Very toxic

#### Further information

Copyright 2015 Sigma-Aldrich Co. LLC. License granted to make unlimited paper copies for internal use only.

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Corporation and its Affiliates shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com) and/or the reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.