

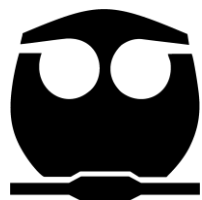


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE TERPOLÍMEROS ACRÍLICOS CONTENIENDO UN COMPLEJO METÁLICO DE TIPO SALFEN PARA SU APLICACIÓN COMO ELEMENTOS DE RECONOCIMIENTO ANIÓNICO EN SENSORES POTENCIOMÉTRICOS NANOESTRUCTURADOS

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA:
LUIS ALBERTO CAMACHO CRUZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet
VOCAL: Profesor: Fernando León Cedeño
SECRETARIO: Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén
1º SUPLENTE: Profesor: Araceli Patricia Peña Álvarez
2º SUPLENTE: Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 110, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén
ASESOR DEL TEMA

Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla
SUPERVISORA TÉCNICA

Luis Alberto Camacho Cruz
SUSTENTANTE



Agradecimientos

A los programas FQ-UNAM-PAIP 5000-9158 y 5000-9156, CONACYT CB-251533, UNAM-DGAPA-PAPIIT IA205316 y IA205616 por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.





Tabla de Contenidos

Agradecimientos	I
Tabla de Contenidos	II
Tabla de Abreviaturas	IV
Índice de Figuras	V
Índice de Gráficos	V
Índice de Esquemas.....	VI
Índice de Tablas.....	VI
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Sensores	4
2.2 Potenciometría de corriente nula	5
2.3 Electrodo Selectivos a iones (ESI)	6
2.4 Estabilidad de la respuesta potenciométrica en ESI	9
2.5 Caracterización potenciométrica de electrodos selectivos a iones.....	11
2.6 <i>Water Layer Test</i>	13
2.7 Determinaciones por cronopotenciometría	15
2.8 Química Supramolecular	17
2.9 Bases de Schiff y el ligante Salfen.....	17
2.10 Polímeros en sensores	19
2.11 ITO como transductor nanoestructurado.....	23
3. Objetivos	24
3.1 Objetivo General.....	24
3.2 Objetivos Particulares.....	24
4. Hipótesis	25





5. Desarrollo Experimental	26
5.1 Materiales y Equipos	26
5.2 Síntesis y caracterización del complejo Cu-Salfen	27
5.3 Síntesis y caracterización de los polímeros de reconocimiento aniónico	28
5.4 Construcción de los electrodos selectivos a iones	30
5.5 Caracterización de los ESI.....	31
6. Discusión y Resultados	34
6.1 Síntesis y caracterización del complejo Cu-Salfen	34
6.2 Síntesis y caracterización de los polímeros de reconocimiento aniónico	34
6.3 Caracterización topográfica y de grosor de las membranas poliméricas.....	37
6.4 Caracterización electroquímica de los ESI.....	38
7. Conclusiones	52
8. Perspectivas	53
9. Referencias	54
Apéndice A. Técnicas de Caracterización	A-1
Apéndice B. Secciones Adicionales	B-1





Tabla de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
ESI	Electrodo Selectivo de Iones
ITO	Óxido de Indio dopado con Óxido de Estaño (IV)
PET	Tereftalato de Polietileno
EtOH	Etanol
AcO ⁻	Anión acetato
nBuA	Acrilato de <i>n</i> -butilo
MMA	Metacrilato de metilo
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	Acetato de cobre monohidratado
AIBN	Azobisisobutironitrilo
LD (LDI, LDS)	Límite de detección (Inferior, Superior)
CHCl ₃	Cloroformo
CDCl ₃	Cloroformo Deuterado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
¹³ C{ ¹ H}-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13 desacoplada de protones
TGA	Análisis termo gravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
N-E	Nikolsky-Eisenman
WLT	<i>Water Layer Test</i>
PA	Pre acondicionamiento
ΔE	Diferencia de potencial eléctrico
V	volt (unidad de potencial eléctrico)
ΔR	Magnitud de la respuesta de un ESI (ΔE ₂ – ΔE ₁)
C _{AcO⁻}	Concentración del anión acetato (mol/L)
I	Intensidad de corriente eléctrica
A	ampere (unidad de intensidad de corriente eléctrica)
<i>A</i> _i	Actividad de una especie en disolución
S	Sensibilidad Analítica
t _R	Tiempo de Respuesta
R	Resistencia Eléctrica del Electrodo
Ω	ohm (unidad de resistencia eléctrica)
C _L	Capacitancia de doble capa del Electrodo
F	farad (unidad de capacitancia eléctrica)
t	Tiempo
s	segundo (unidad de tiempo - Sistema internacional)
min	minuto (unidad de tiempo)
h	hora (unidad de tiempo)
% m/m	Porcentaje masa-masa (unidad de concentración)
mol	mol (Unidad de cantidad de sustancia)
L	Litro (unidad de volumen)
mol/L	Concentración molar (unidad de concentración)
m	metro (unidad de distancia)
$\tilde{\nu}$	Número de onda (unidades: cm ⁻¹)
g	gramos (unidad de masa)
\bar{M}_n	Peso molecular promedio de un polímero (unidades: g/mol)





Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de ESI de disolución interna (a) y de contacto sólido (b).....	2
Figura 2. Diagrama de un sensor analítico típico.	4
Figura 3. Celda electroquímica para un experimento de potenciometría.	5
Figura 4. Esquema general de un electrodo selectivo a iones en estado sólido.	9
Figura 5. Estructura base del ligante salfen sin ninguna sustitución.....	18
Figura 6. Diagrama del instrumento utilizado para la deposición de membranas.	22
Figura 7. Diagrama de las dos configuraciones de las bases de los ESI.....	30
Figura 8. Esquema de la sección transversal de los ESI (a) junto a una fotografía de tres ESI terminados (b).	31
Figura 9. Asignación de las señales para el espectro de ¹ H-RMN para el terpolímero b (1% m/m Cu-Salfen).....	35
Figura 10. Micrografías SEM de (a) un ESI blanco y (b) un ESI con membrana del polímero con 4% m/m del elemento de reconocimiento.....	37
Figura 11 Determinación del grosor de membrana para los ESI.	38

Índice de Gráficos

Gráfico 1. Tendencia de las publicaciones para el tema Electroodos Selectivos de Iones hasta el 2017 (bianual).....	1
Gráfico 2. Perfiles de respuestas potenciométricas estables, con ruido y con deriva de potencial.	10
Gráfico 3. Curva de calibración para un experimento de potenciometría.	12
Gráfico 4. Cálculo de t_R según las recomendaciones de la IUPAC.....	13
Gráfico 5. Perfiles típicos para el <i>Water Layer Test</i> en un electrodo selectivo a aniones.....	15
Gráfico 6. Perfil típico de un experimento de cronopotenciometría con inversión de corriente para un ESI selectivo a cationes.	16
Gráfico 7. <i>Water Layer Test</i> para un ESI sin complejo Cu-Salfen en su membrana selectiva (ESI-0.25-0) bajo las condiciones descritas en la sección 5.5.3. ...	41
Gráfico 8. ΔE en función del tiempo para: (a) ESI-0.25-0 (6 horas de pre acondicionamiento) (b) ESI-0.05-0 (2 horas de pre acondicionamiento).	42





Gráfico 9. ΔE en función del tiempo para: (a) **ESI-0.25-1** (6 horas de pre acondicionamiento) (b) **ESI-0.05-1** (2 horas de pre acondicionamiento). 43

Gráfico 10. Respuesta en función $\log C_{AcO^-}$ para (a) **ESI-0.25-1** y (b) **ESI-0.05-1**. . 44

Gráfico 11. ΔE en función del tiempo para: (a) **ESI-0.25-2** (6 horas de pre acondicionamiento) (b) **ESI-0.25-2** (2 horas de pre acondicionamiento). 44

Gráfico 12. Respuesta en función $\log C_{AcO^-}$ para (a) **ESI-0.25-2** y (b) **ESI-0.05-2**. . 45

Gráfico 13. ΔE en función del tiempo para: (a) **ESI-0.25-4** (6 horas de pre acondicionamiento) (b) **ESI-0.05-4** (2 horas de pre acondicionamiento). 45

Gráfico 14. Respuesta en función $\log C_{AcO^-}$ para (a) **ESI-0.25-4** y (b) **ESI-0.05-4**. . 46

Gráfico 15. Intervalos lineales para los ESI contruidos. 46

Gráfico 16. Valores de sensibilidad (valor absoluto) para los ESI contruidos. 48

Gráfico 17. Valores de tiempo de respuesta promedio para los ESI contruidos.. 49

Gráfico 18. Valores de resistencia para los ESI contruidos. 50

Gráfico 19. Valores de capacitancia de doble capa para los ESI contruidos. 51

Gráfico 20. ΔE en función del tiempo para: (a) 4 electrodos de 0.25 cm^2 con 4% m/m **Cu-Salfen** (b) 4 electrodos de 0.05 cm^2 con 2% m/m **Cu-Salfen**. B-5

Índice de Esquemas

Esquema 1. Procedimiento de obtención de iminas realizada por Ugo Schiff 17

Esquema 2. Esquema propuesto para la síntesis del complejo **Cu-Salfen** 24

Esquema 3. Síntesis del complejo **Cu-Salfen** 27

Esquema 4. Síntesis General de los Polímeros de reconocimiento aniónico. 28

Esquema 5. Estructura general de los polímeros de reconocimiento aniónico con las señales asignadas de acuerdo con los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. B-1

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de las Características de los ESI 31

Tabla 2. Disoluciones de KAcO utilizadas en la calibración de los ESI 32

Tabla 3. Resumen de los datos de las caracterizaciones electroquímicas. 39

Tabla 4. Resumen del procedimiento de síntesis de los terpolímeros B-1

Tabla 5. Resumen del cálculo de los pesos moleculares para los terpolímeros . B-4





1. Introducción

El desarrollo de nuevos materiales y nuevas maneras de construir sensores son dos herramientas importantes que han promovido el avance de numerosas técnicas analíticas instrumentales. Gracias a estos avances, las técnicas instrumentales son ahora indispensables para cualquier área de la química.

Una de las áreas más importantes en donde estas herramientas han sido relevantes es la potenciometría. Esto ha sido especialmente evidente en el desarrollo de nuevas alternativas para la construcción de Electrodo Selectivo a Iones (ESI). Como tema de investigación los ESI han tenido un gran impacto durante varias décadas y han tomado mucha importancia en los años recientes.

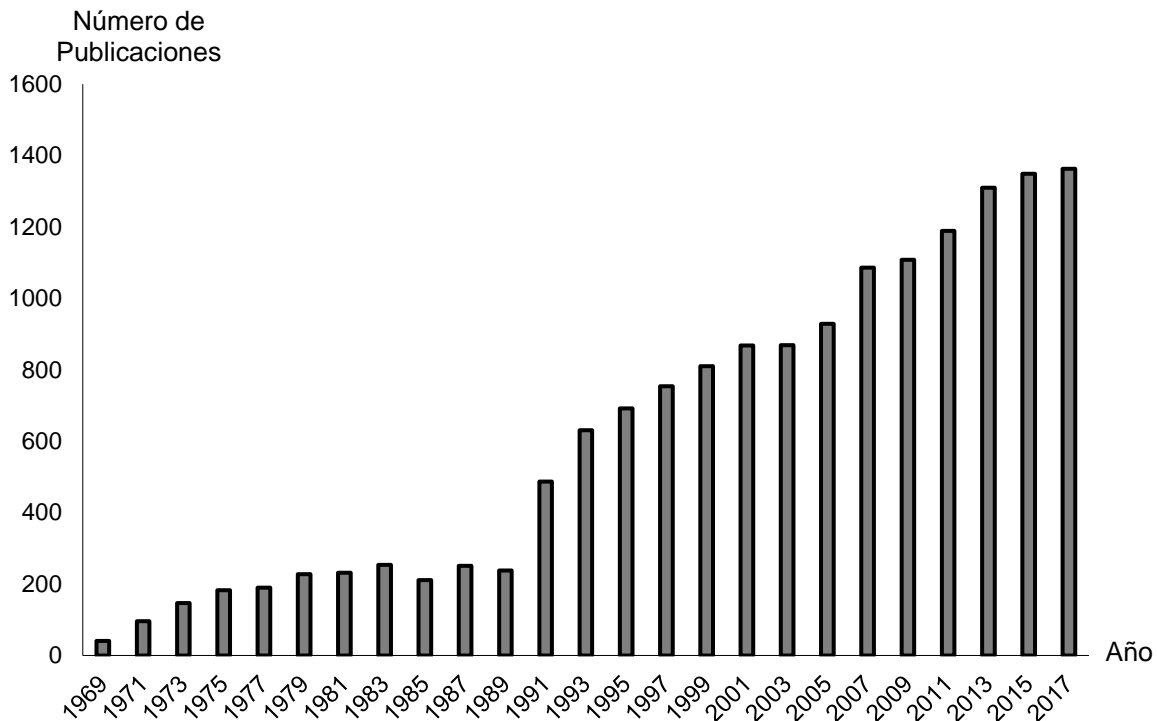


Gráfico 1. Tendencia de las publicaciones para el tema Electrodo Selectivo de Iones hasta el 2017 (bianual).

En el Gráfico 1 se presenta la tendencia seguida por el número de publicaciones a lo largo de los años para este tema, en donde, a partir de 1990 se observa un crecimiento considerable en comparación con lo que se observaba antes de esta





década.¹ Uno de los factores más importantes en el crecimiento de este campo es la introducción de los primeros ESI en estado sólido que ocurrió en los años 70, lo cual promovió el avance de esta área de manera importante en los años subsecuentes.

De manera general, los ESI siempre se habían constituido por una membrana selectiva de iones que, durante una determinación, estaba en contacto tanto con una disolución de prueba como con una disolución interna de características conocidas; a su vez, esa disolución interna contenía un elemento conductor que servía como transductor de iones a electrones. Este arreglo experimental (Figura 1a) es relativamente sencillo y permite la detección de distintos iones en la disolución; no obstante, siempre ha presentado inconvenientes porque los sensores requieren mayor mantenimiento, son difíciles de miniaturizar y existe el riesgo de

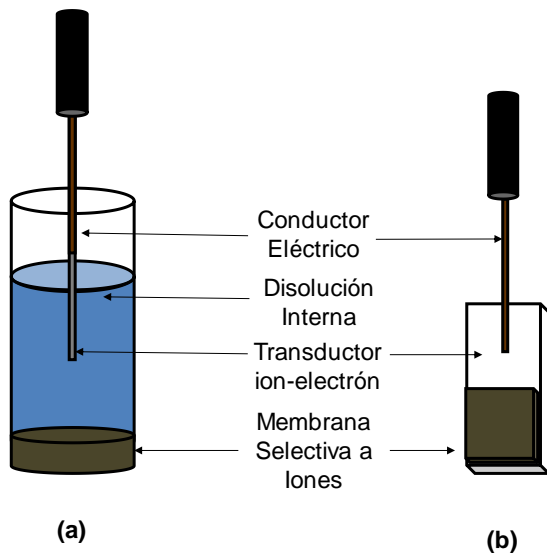


Figura 1. Diagrama de ESI de disolución interna (a) y de contacto sólido (b).

que haya contaminación de las muestras por parte de la disolución electrolítica interna. La solución que se planteó a principio de los años 70 fue el uso de transductores de iones a electrones en estado sólido (Figura 1b) y gracias a esto surgieron los primeros reportes de ESI de contacto sólido.² A pesar de que estos sensores solucionan muchos de los problemas que presentaban los ESI de disolución interna, la optimización de este nuevo tipo de sistemas ha requerido la implementación de novedosas

tecnologías en el desarrollo de cada uno de sus componentes. Ello ha aumentado la versatilidad de la técnica y promovido que estos sensores sean ubicuos en el análisis químico rutinario.^{3,4}

La detección de analitos ha sido otra de las características que más se han impulsado en el desarrollo de nuevos ESI. Especialmente, se ha enfocado la





atención hacia la obtención de elementos de reconocimiento capaces de interactuar de manera reversible con iones orgánicos. Un área prometedora para el diseño de estos elementos de reconocimiento es la química supramolecular, porque utilizando los conocimientos en esta área se pueden aprovechar posibles interacciones intermoleculares que involucran a iones y a otros grupos funcionales.⁵ Gracias a los avances que se han alcanzado en este campo, se ha podido mejorar la reproducibilidad de los sensores mientras que los límites de detección han disminuido y los intervalos de trabajo se han ampliado.

Teniendo en cuenta esta información, un área de oportunidad en la química analítica es el desarrollo de ESI útiles para el análisis por potenciometría de muestras conteniendo distintos analitos. Estos nuevos sensores no sólo deberán permitir la detección eficiente de los analitos, sino que deberán ser prácticos de construir, de utilizar y además deberán tener un menor costo de fabricación. Adicionalmente, se busca encontrar nuevos materiales que tengan características favorables para su uso en electrodos para medios acuosos. Por lo tanto, este proyecto busca encontrar nuevos materiales con posibles aplicaciones en potenciometría de corriente nula, en especial en la construcción de ESI de contacto sólido sensibles a aniones orgánicos y la identificación de propiedades importantes que definen su comportamiento en medios acuosos. En función de los resultados obtenidos, entonces, se podrá marcar una ruta de investigación que permita la potencial optimización de los sensores en términos de sensibilidad, durabilidad, robustez y reproducibilidad.





2. Antecedentes

2.1 Sensores

Los sensores son instrumentos que fundamentan la química analítica moderna gracias a que su funcionamiento se basa en un concepto muy sencillo. Un sensor es un instrumento que genera una respuesta medible proporcional a un estímulo. En particular, en química analítica el estímulo que es de interés para cualquier técnica instrumental generará respuestas que se correlacionan con la concentración de algún analito. Cuando el sensor entra en contacto directo con una muestra que contiene alguna especie de interés, se espera obtener una respuesta. En general un sensor además debe tener una respuesta reversible y relativamente rápida para poder realizar un análisis de manera correcta.⁶

Un sensor químico cualquiera, contiene tres componentes esenciales: el primero, un elemento de reconocimiento que pueda interactuar con el analito; el segundo, un transductor capaz de convertir la señal debida a la interacción con el analito a una señal medible con algún instrumento (acompañada normalmente por la aplicación de un estímulo físico); como tercer componente se tiene un soporte en el cual se coloca el elemento de reconocimiento. En la Figura 2 se puede observar un diagrama de un sensor analítico típico.⁶

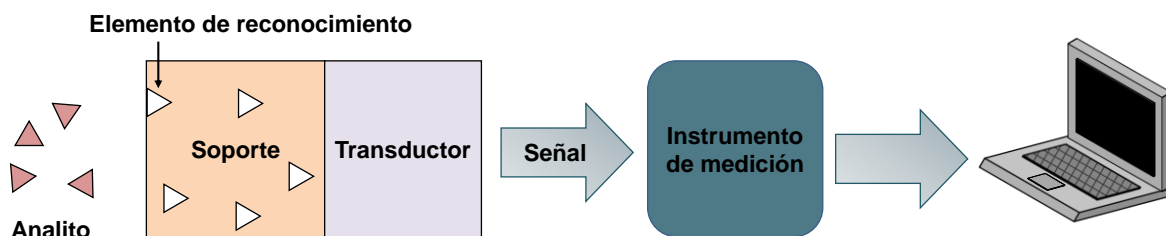


Figura 2. Diagrama de un sensor analítico típico.

Con el avance de los años, el desarrollo de nuevas tecnologías ha logrado la introducción de sensores más selectivos, más pequeños, más robustos y más baratos. Todos estos avances se han logrado gracias a la invención de técnicas más efectivas de detección de los analitos, la introducción de nuevos materiales y la utilización de métodos de transducción más efectivos.⁵ Este fenómeno ha sido de





vital importancia para muchas técnicas analíticas modernas y ha permitido el desarrollo del análisis instrumental de manera importante.

2.2 Potenciometría de corriente nula

La potenciometría es una técnica electroquímica muy importante que ha tenido un avance interesante durante el último siglo, gracias al desarrollo de nuevos sensores. El principio básico de la potenciometría es la evaluación de la diferencia de potencial entre un electrodo de referencia que presenta una respuesta invariable en función de la disolución en la que se encuentre y un electrodo de trabajo que, por medio de interacciones con algún analito tiene una respuesta dependiente del medio. Esta diferencia de potencial se evalúa en condiciones de corriente prácticamente nula (del orden de pA), con el objetivo de evitar reacciones electroquímicas en el medio de reacción.⁴ Para lograr que las determinaciones involucren una intensidad de corriente tan baja, es necesario utilizar un voltímetro de alta impedancia como instrumento de medición. Un diagrama de una celda potenciométrica se presenta en la Figura 3.

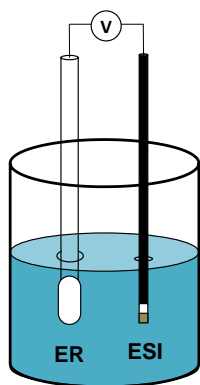


Figura 3. Celda electroquímica para un experimento de potenciometría.

Esta técnica es muy útil para la determinación cuantitativa de una gran cantidad de analitos de distinta naturaleza. Además, tiene la ventaja de ser más práctica y económica que otras técnicas analíticas. Por ejemplo, por su conveniencia para la determinación de cationes, la potenciometría ha desplazado a la absorción atómica por ionización de flama en análisis rutinarios. Adicionalmente, avances más recientes en la ingeniería de sensores, han permitido lograr el análisis de trazas en matrices complejas en muestras con poco pretratamiento.^{7,8}

Uno de los avances esenciales para el éxito de la potenciometría ha sido el desarrollo de electrodos de trabajo capaces de interactuar selectivamente con distintos analitos. Estos sensores tienen interacciones de distinta naturaleza con el analito en cuestión; sin embargo, su funcionamiento básico siempre depende de





que el analito tenga interacción con algún elemento del sensor. A pesar de que el principio operativo es similar entre ellos, estos sensores varían de manera importante según su composición química o su construcción. De acuerdo con este criterio este tipo de electrodos se pueden clasificar de la siguiente manera:⁴

- Electrodos de vidrio
- Electrodos de membranas sólidas
- Electrodos de membranas líquidas o poliméricas
- Electrodos selectivos a gases
- Electrodos acoplados a sistemas enzimáticos

2.3 Electrodos Selectivos a iones (ESI)

Los sensores potenciométricos más utilizados en laboratorios analíticos son los Electrodos Selectivos a Iones (ESI). Existen un gran número de variantes para los ESI, y los valores de respuesta que presentan varían ampliamente dependiendo de la construcción; no obstante, su comportamiento siempre dependerá de algún tipo de interacción con un analito cargado.

Para comprender el funcionamiento de estos electrodos se han desarrollado varios modelos fisicoquímicos que consideran la interacción entre el analito y un ionóforo. De forma general, el modelo más aplicable para la descripción de los ESI es un modelo semi empírico desarrollado por Nikolsky y Eisenman cuya expresión matemática se muestra en la Ecuación 2.1.^{4,9}

$$\Delta E_{\text{celda}} = E^0 + \beta \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\mathcal{A}_{i,(aq)} + \sum_{i \neq j}^j \kappa_{i,j}^{\text{pot}} \mathcal{A}_{j,(aq)}^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \quad 2.1$$

Donde: E^0 es el potencial normal del electrodo, β es la eficiencia del electrodo, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, z_i es la carga del ion, F es la constante de Faraday, \mathcal{A}_i es la actividad del ion en disolución, $\kappa_{i,j}^{\text{pot}}$ es el coeficiente de selectividad potenciométrico de algún ion interferente, z_j es la carga del ion interferente y \mathcal{A}_j es la actividad de algún ion interferente.





Algo importante a denotar de las técnicas potenciométricas, es la dependencia de la respuesta (ΔE) con el logaritmo de la actividad del analito y no con su concentración, es decir, esta técnica analítica es sensible a la especiación del analito en la muestra a analizar y, dependiendo del sistema, puede variar de comportamiento de manera importante.¹⁰ Normalmente, para simplificar el análisis de los datos experimentales manejados, se realiza una consideración adicional y sólo se evalúa la respuesta en función del logaritmo de la concentración, asumiendo que los coeficientes de actividad del analito no varían en función de la concentración de este.

Adicionalmente, la ecuación de Nikolsky-Eisenman (N-E) incluye un término que denota que cualquier ESI no será capaz de reconocer exclusivamente al ion a analizar, sino que la presencia de iones interferentes puede alterar la diferencia de potencial medida. En un sensor ideal, el parámetro que denota esa interferencia κ_{jn}^{pot} debe ser lo más pequeño posible para cualquiera especie interferente presente.

Si este es el caso, es posible descartar el término $\kappa_j^{\text{pot}} \mathcal{A}_{j,(aq)}^{z_i/z_j}$ de la ecuación de N-E. La selectividad de un ESI que se relaciona con este término indica la versatilidad de los sensores en matrices complejas.⁹

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores ($\kappa_j^{\text{pot}} \mathcal{A}_{j,(aq)}^{z_i/z_j} \ll \mathcal{A}_{i,(aq)}$ y $\mathcal{A}_{i,(aq)} = \gamma_i C_{i,(aq)}$, $\gamma_i = \text{constante}$) a 25°C, considerando valores de concentración en molaridad y potencial en volts, la ecuación de N-E se puede reducir de la manera siguiente:

$$\Delta E_{\text{celda}} \approx \left(K + \frac{0.0592\beta}{z_i} \log C_i \right) \quad 2.2$$

Donde K es una constante arbitraria

Durante varios años, han existido varias metodologías para la construcción y uso de los ESI, y nuevos avances han permitido que la técnica sea relevante en la química analítica moderna. El desarrollo de los ESI antes de los años 80 confirió a la técnica de potenciometría la capacidad de detectar concentraciones hasta el





orden de $\mu\text{mol/L}$.¹¹ Estos límites de detección, sin embargo, se han disminuido considerablemente durante los últimos años y se ha logrado obtener sensores capaces de detectar analitos en concentraciones a nivel de trazas (nmol/L – pmol/L). Estos avances se han logrado gracias al desarrollo de nuevos materiales, mejoras en la reproducibilidad de los electrodos y un mejor proceso de transducción ion-electrón.^{8,10}

Típicamente, la construcción de los ESI incluía disoluciones que separaban el elemento sensor de una referencia interna (por ejemplo, un electrodo de Ag/AgCl rodeado de una disolución saturada de KCl que hacía contacto con una membrana selectiva a iones). A pesar, de que el uso de estos sensores da lugar a resultados satisfactorios, los electrodos tienen algunos inconvenientes que se relacionan al uso de la disolución interna (sensibilidad a la temperatura y presión, evaporación de la disolución interna, difusión u ósmosis de los componentes de la disolución interna hacia la muestra). Otro inconveniente con los ESI convencionales es que su miniaturización está muy limitada por el volumen de la disolución interna y su uso en matrices de tamaño reducido no es factible.^{8,12}

Debido a los inconvenientes ya señalados de los ESI clásicos, investigaciones recientes se han enfocado en el desarrollo de electrodos selectivos a iones que se constituyan de componentes en estado sólido. Las primeras propuestas para estos sensores fueron alambres metálicos recubiertos de algún elemento sensor, que a pesar de no ser muy confiables en las determinaciones, dieron la pauta para el desarrollo de sistemas más robustos.³ Los ESI en estado sólido están formados por una fase capaz de hacer la detección de iones sobrepuesta (o aplicada) sobre otra fase sólida que pueda realizar una transducción efectiva de iones a electrones.

Una manera pragmática de explicar el funcionamiento de la mayoría de los electrodos en estado sólido es el análisis de los fenómenos que ocurren en cada una de las partes que típicamente los conforman. Se muestra un esquema general de un ESI en estado sólido en la Figura 4.⁸



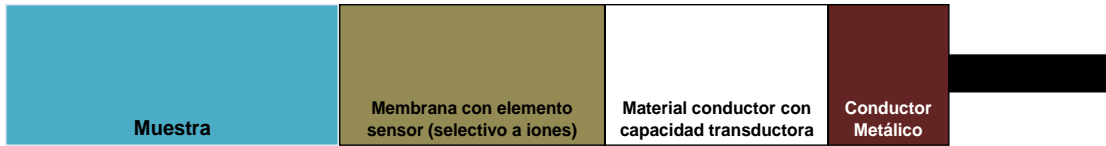


Figura 4. Esquema general de un electrodo selectivo a iones en estado sólido.

El primer elemento de un ESI del tipo anterior es la membrana que interactúa con el ion en la muestra, típicamente formando un complejo entre el ion y algún elemento sensor. Esta membrana permite el transporte de carga a lo largo de ella porque sus propiedades de permeabilidad iónica permiten la movilidad de estos componentes cargados.

El segundo componente del ESI es un material con propiedades conductoras que permita que la carga sea acarreada por electrones en vez de iones. Este fenómeno se conoce como transducción de iones a electrones y se puede lograr de distintas maneras, las cuales dependen del material transductor utilizado. Se puede utilizar un material que tenga propiedades de óxido-reducción para lograr este fenómeno o se puede utilizar algún sustrato con alta capacitancia de doble capa, de tal manera que se favorezca el flujo eléctrico de una fase a otra. La naturaleza de estos sistemas varía según la implementación utilizada. Los materiales típicos para estos sistemas son polímeros conductores o conductores convencionales con una gran área superficial.¹² Finalmente, como último componente, se coloca un conductor metálico convencional, típicamente un alambre de cobre que tiene la función de terminar la conexión entre el electrodo y el voltímetro de alta impedancia.

2.4 Estabilidad de la respuesta potenciométrica en ESI

En muchos casos los ESI presentan estabilidad en la diferencia de potencial medida y, por tanto, las respuestas tras cambios de concentración del analito son claramente visibles como saltos de potencial. No obstante, existen fenómenos que se presentan en algunos de los sistemas que no permiten que la respuesta potenciométrica sea clara los cuales se presentan el Gráfico 2. El primero de estos fenómenos es el ruido, donde la dispersión en los valores de la respuesta medida es importante. El segundo fenómeno es el de deriva de potencial, en donde la





respuesta potenciométrica no es constante con respecto al tiempo ($\Delta E/\Delta t \neq 0$). Es de interés por lo tanto contar con técnicas que permitan mitigar este fenómeno para tener resultados más confiables.

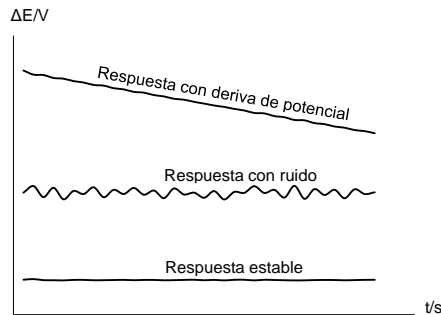


Gráfico 2. Perfiles de respuestas potenciométricas estables, con ruido y con deriva de potencial.

Para disminuir el ruido que se obtiene en las determinaciones potenciométricas, se pueden utilizar amortiguadores de fuerza iónica total para homogeneizar la presencia de especies cargadas en la disolución sin importar la concentración del analito. Adicionalmente, un método muy importante para mitigar el ruido experimental es el pre acondicionamiento de los electrodos antes de realizar las mediciones.

Para esto, los electrodos se sumergen en agua o en amortiguadores de fuerza iónica para promover que el ambiente químico dentro de la membrana selectiva a iones sea homogéneo. Muchas veces estas condiciones de pre acondicionamiento afectan fuertemente al comportamiento de los ESI.¹³

Para mitigar la deriva de potencial, el método experimental por excelencia es la utilización de amortiguadores de fuerza iónica total y de pH, porque a través del uso de estos se puede modular la actividad del analito en disolución a pesar de los cambios de concentración y la especiación que el analito pueda tener en distintos ambientes químicos. Al modular los coeficientes de actividad, es posible obtener respuestas que no dependan de cómo se afecte la movilidad iónica de los analitos.^{4,14} Sin embargo, muchas veces no es posible mitigar esto totalmente por cuestiones propias del electrodo, entonces para reducir el error en las determinaciones, una estrategia muy útil es cuantificar el cambio en la diferencia de potencial entre cada una de las respuestas. Si se utiliza esta estrategia, se puede obtener la sensibilidad como la pendiente de un ajuste lineal por mínimos cuadrados de la respuesta en función del $\log(C)$ dentro del intervalo lineal.





2.5 Caracterización potenciométrica de electrodos selectivos a iones

2.5.1 Curvas de calibración en potenciometría

En la química analítica instrumental una de las herramientas más importantes son las curvas de calibración, ya que con estas se pueden caracterizar cuantitativamente tanto muestras desconocidas, así como propiedades de los sistemas instrumentales. Una curva de calibración es el procedimiento experimental a través del cual se monitorea la respuesta de un método analítico (típicamente por medio de sensores) en función de la concentración del analito. Esto permite encontrar una relación matemática entre la respuesta del instrumento y la concentración de la disolución evaluada.¹⁵

La elaboración de una curva de calibración consiste en la preparación de una serie de disoluciones estándar donde el analito esté en distintas concentraciones y la subsecuente determinación de la respuesta de cada una de estas disoluciones. A partir de esta información se puede trazar un gráfico que correlacione la respuesta del método instrumental con la concentración del analito. Típicamente, en métodos instrumentales se prefiere trabajar con modelos matemáticos lineales. Por lo tanto, en el caso que la respuesta no sea directamente proporcional a la concentración del analito se deberá realizar un ajuste matemático que genere un modelo lineal. En potenciometría, por ejemplo, tal como indica la ecuación de N-E, la relación lineal se puede encontrar obteniendo el gráfico que correlacione la respuesta (ΔE) y el logaritmo de la concentración (actividad) del analito.¹⁶

2.5.2 Límite de detección e intervalo lineal en sensores selectivos a iones

El límite de detección (LD) es uno de los parámetros más importantes en el desarrollo de un método analítico, ya que permite conocer las capacidades y limitaciones de este. En los métodos analíticos existen dos límites de detección, el límite de detección inferior (LDI) y el superior (LDS). El intervalo de concentraciones que está entre estos dos valores se denomina por definición intervalo lineal o intervalo de trabajo.





En la literatura existen muchas definiciones y recomendaciones para el cálculo de límites de detección.¹⁵ La definición más común para este parámetro calcula al LDI a través de la cuantificación de la variabilidad de la respuesta en concentraciones nulas (o prácticamente nulas) del analito. Esta definición es útil para métodos analíticos donde el “ruido” del instrumento es importante. Sin embargo, al utilizar los

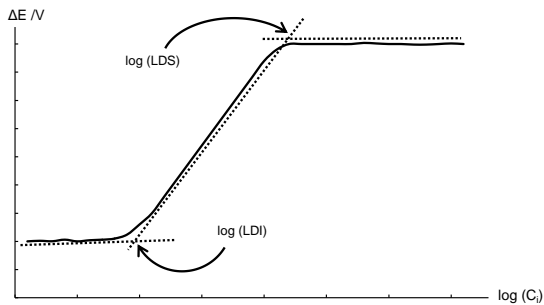


Gráfico 3. Curva de calibración para un experimento de potencimetría.
Se indican los valores del logaritmo de ambos límites de detección.

ESI, normalmente se obtienen respuestas muy estables aún en ausencia de analito. Por tal razón, en general se ha considerado como LDI a la mínima concentración en donde la respuesta sigue un modelo lineal.

En el Gráfico 3 se puede encontrar el LDI si se examina la intersección de la recta que describe a la región a concentraciones bajas donde no hay cambio en el potencial y de la recta que corresponde a la región donde existe un cambio de potencial en función de la concentración del analito (intervalo lineal). Por su parte, el LDS corresponde al valor de concentración máxima en donde la respuesta del electrodo ya no sigue el modelo lineal descrito por la ecuación de N-E. Nuevamente este valor está dado por la intersección de dos rectas de la curva de calibración (intervalo lineal y la recta que describe a la región a concentraciones altas donde no hay cambio en el potencial).¹⁰

2.5.3 Sensibilidad

En un método analítico se define la sensibilidad como la magnitud de la respuesta del instrumento, o del método, en función del cambio en la concentración. En una curva de calibración lineal se puede interpretar de manera sencilla a la pendiente de la recta como la sensibilidad (definido en este trabajo como S, con unidades de mV/década).¹⁵

En el caso de ESI con respuesta Nernstiana, se espera que la pendiente de la curva de calibración tenga un valor igual al que predice la ecuación de N-E





($592/z_i$ [mV/década]). Sin embargo, la mayoría de los sistemas no siguen este comportamiento ideal, por lo tanto, se define un parámetro de eficiencia (β , ver Ecuación 2.1) que permite describir qué tanto se aleja el ESI del comportamiento esperado. Se pueden observar entonces dos comportamientos adicionales; los ESI con respuestas sub nernstianas ($\beta < 1$) y supra nernstianas ($\beta > 1$).⁴

2.5.4 Tiempo de Respuesta

El tiempo de respuesta (t_R) de un ESI es un parámetro que está relacionado con la versatilidad de este sensor. Conocer el tiempo de respuesta permite saber si el sensor será útil en análisis rutinario, así como en análisis en continuo.

De acuerdo con la IUPAC, el tiempo de respuesta es el tiempo entre el momento en el que la actividad de un ion en la disolución evaluada cambia (τ_1) hasta el punto en el que el valor de $\Delta E/\Delta t$ llegue a un valor relativamente constante de acuerdo con las condiciones experimentales de cada sensor (τ_2), es decir, cuando la diferencia de potencial medida se haya estabilizado razonablemente con respecto al tiempo.^{17,18} En el Gráfico 4 se presenta el cálculo de este parámetro a través de una curva de ΔE en función del tiempo.

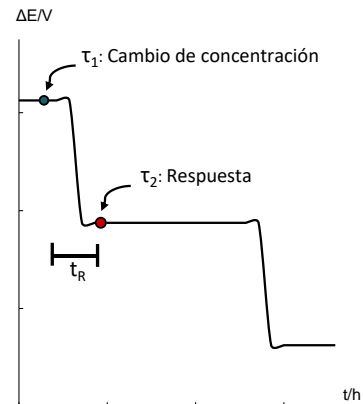


Gráfico 4. Cálculo de t_R según las recomendaciones de la IUPAC.

2.6 Water Layer Test

Existen ciertas características que se tienen que cumplir antes de que un sistema de potenciometría pueda ser utilizado como una herramienta analítica cuantitativa. En el caso de los electrodos selectivos a iones, por ejemplo, se espera que un sistema sea robusto bajo cambios de matrices y que también la respuesta sea constante con respecto al tiempo. Por lo tanto, uno de los mayores retos en la reproducibilidad de los ESI es eliminar las fuentes de interferencia que se deriven del diseño de los sistemas.⁸





Desde la creación de los primeros ESI de contacto sólido, se observó una menor estabilidad en las respuestas potenciométricas que en los ESI que contenían disoluciones electrolíticas internas. Para resolver este problema se propusieron algunas teorías que consideraban la presencia de interferentes (O_2 , iones) en algún componente de los ESI y que explicaban el comportamiento inestable de estos. Finalmente, en el año 2000, Fibbioli, Pretsch y colaboradores desarrollaron un modelo que consideraba la formación de una capa acuosa entre la membrana selectiva y el transductor. Esta capa acuosa sería indeseable en este tipo de sistemas porque su composición dependería fuertemente de la matriz utilizada y la presencia de iones en esta capa generaría diferencias de potencial eléctrico locales que afectarían el comportamiento de las determinaciones. Eventualmente, se desarrollaron estrategias de caracterización que permitían identificar la presencia de esta capa acuosa. Adicionalmente, actualmente existen técnicas de funcionalización que introducen componentes hidrofóbicos que evitan la formación de esta capa acuosa.¹⁹

Posiblemente, uno de los métodos más sencillos para identificar la presencia de la capa acuosa en los ESI de contacto sólido es el *Water Layer Test*. Esta prueba de caracterización electroquímica fue descrita por primera vez en el año 2000, también por el grupo de Fibbioli y colaboradores. Desde entonces se ha utilizado de manera cotidiana en la caracterización de nuevos ESI. En el *Water Layer Test* se determina la diferencia de potencial entre el ESI y un electrodo de referencia, cuando estos se sumergen en distintas disoluciones, y se observa la estabilidad de las respuestas obtenidas tras estos cambios. En la primera etapa del *Water Layer Test*, el electrodo de referencia y el ESI se colocan en una disolución que contenga al analito y se monitorea la diferencia de potencial entre estos dos electrodos hasta que la respuesta se observe estable (típicamente un par de horas). Después de que el potencial se haya estabilizado, se cambia la matriz por una disolución de algún otro ion que no tenga interacción con el ESI. De nuevo, se monitorea la diferencia de potencial hasta observar una estabilización. Finalmente, se regresa al sistema a la





primera disolución y se monitorea la respuesta hasta que ésta permanezca estable.^{20,21}

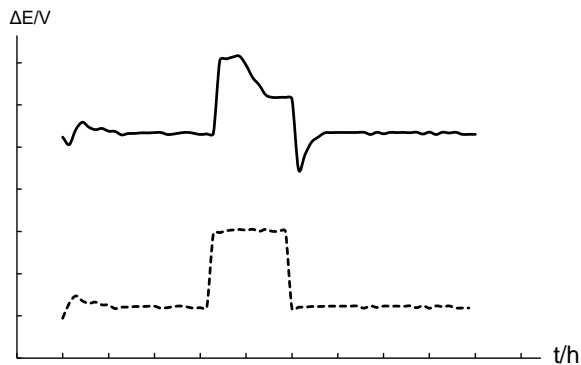


Gráfico 5. Perfiles típicos para el Water Layer Test en un electrodo selectivo a aniones.

Línea sólida: Electrodo con una capa acuosa. Línea punteada: Electrodo sin una capa acuosa.

En la literatura, de acuerdo a los análisis matemáticos y experimentales que se han realizado, se ha concluido que si esta capa acuosa está presente, la composición de ésta dependerá fuertemente del medio en el que se sumerjan los ESI.⁸ A partir de esta información se pueden observar comportamientos para los distintos escenarios (presencia y ausencia de capa acuosa interna), los cuales se muestran en el Gráfico 5.²⁰

2.7 Determinaciones por cronopotenciometría

Un método útil y sencillo para evaluar la estabilidad de la respuesta, así como la resistencia y la capacitancia de un ESI es la cronopotenciometría con inversión de corriente. En esta técnica, las determinaciones de diferencia de potencial se realizan cuando se hace pasar una intensidad de corriente del orden de 1 nA entre un electrodo de trabajo y un segundo electrodo, esta intensidad de corriente es suficiente para inducir migración iónica en las inmediaciones de la doble capa eléctrica del electrodo de trabajo. Cuando se impone una intensidad de corriente al sistema, la migración iónica que se produce da pie a la formación de una diferencia de potencial en la superficie del electrodo. El proceso que se observa al imponer una intensidad de corriente y después revertirla se asemeja a la carga de un capacitor eléctrico, y por tanto es posible determinar características propias del electrodo como si éste fuera un sistema capacitivo.^{22,23}

De acuerdo con los métodos propuestos por Bobacka y colaboradores en 1999, es posible determinar, a partir de mediciones cronopotenciométricas, la resistencia (R)



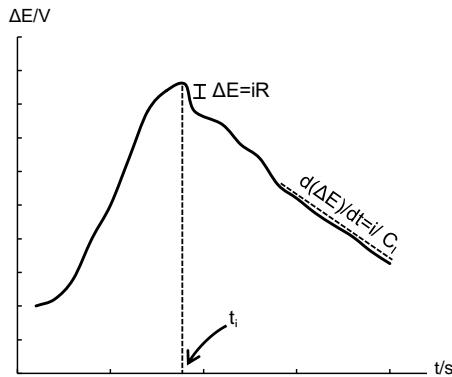


Gráfico 6. Perfil típico de un experimento de cronopotenciometría con inversión de corriente para un ESI selectivo a cationes.

y la capacitancia a doble capa (C_L) del electrodo selectivo a iones. La resistencia del electrodo se puede determinar a partir de la caída Óhmica que ocurre cuando se invierte la intensidad de corriente en el sistema, de acuerdo con la ley de Ohm ($R = \Delta E/i$), mientras que la capacitancia se determina a partir de la pendiente de la zona de deriva de potencial de la siguiente manera $d(\Delta E)/dt=i/C_L$. Estas relaciones se

observan en el Gráfico 6. Debido a que cada sistema de cronopotenciometría por inversión de corriente tiene características capacitivas distintas, es necesario determinar el tiempo de análisis de manera empírica para cada sistema y típicamente este tiempo de análisis es aproximadamente de 1 min.²⁴

Para realizar estos experimentos se utiliza un galvanostato capaz de imponer una intensidad de corriente del orden de 10^{-9} A. Debido a que estas corrientes pueden llegar a producir reacciones electroquímicas en el sistema, es necesario utilizar una celda electroquímica con tres electrodos, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. La función del electrodo auxiliar es evitar que el flujo de corriente a través del electrodo de referencia sea importante, así se minimiza el desgaste que éste pueda tener. Como condición experimental para cronopotenciometría, es preferible realizar las determinaciones bajo atmósfera inerte (N_2 o Ar) para evitar tener interferencia de reacciones electroquímicas por la presencia de oxígeno. Adicionalmente, es importante mantener al sistema en régimen difusivo (sin agitación) en todo momento para poder monitorear los fenómenos de modificación de la doble capa eléctrica correctamente. Finalmente, otra consideración experimental que mejora la calidad de las mediciones es la utilización de una jaula de Faraday. Este instrumento es capaz de bloquear radiación electromagnética de fondo (ondas de radio y microondas) para disminuir





el ruido eléctrico generado cuando éstas interactúan con cualquiera de los electrodos.^{4,16}

2.8 Química Supramolecular

La química supramolecular es un área reciente que permite idear una gran cantidad de aplicaciones en distintas disciplinas. El principio de la química supramolecular es la formación de moléculas a través de interacciones “más allá del enlace químico”, es decir, interacciones intermoleculares entre una molécula huésped y otra molécula anfitriona. El funcionamiento de esta área de la química se conoce desde principios el siglo XX con el estudio de sistemas huésped-anfitrión de fuentes naturales, sin embargo, el desarrollo de sistemas artificiales con propiedades supramoleculares no sería estudiado formalmente hasta los años 80 cuando Jean-Marie Lehn propuso a la química supramolecular como una disciplina con gran potencial.²⁵

Las interacciones supramoleculares que se presentan entre distintos sistemas pueden ser explotadas de manera ventajosa en áreas como el desarrollo de sensores para la química analítica. Algunos ejemplos son los ensayos inmunológicos para la determinación de biomoléculas, métodos cromatográficos de afinidad y sensores electroquímicos que aprovechan la interacción huésped-anfitrión para generar respuestas reproducibles y altamente selectivas.²⁶

En los ESI, el empleo de la detección de iones por interacciones supramoleculares es una herramienta que se utiliza desde la década de los 60 con la introducción de electrodos que utilizaban valinomicina y nonactina para la detección de iones potasio y amonio respectivamente.²⁷ Actualmente el diseño de ESI se enfoca no sólo en la utilización de elementos de reconocimiento existentes, sino en el desarrollo de nuevos compuestos, complejos y grupos funcionales capaces de interactuar supramolecularmente con iones.^{5,28}

2.9 Bases de Schiff y el ligante Salfen

Las bases de Schiff son un grupo funcional extremadamente versátil en la química orgánica. Este grupo funcional se describió por primera vez en el siglo XIX por





Ugo Schiff cuando este científico realizó la reacción entre la anilina y distintos aldehídos (Esquema 1). A partir de esta reacción Schiff obtuvo distintos compuestos con el grupo funcional imina, que, en honor a este científico, también se llaman bases de Schiff.²⁹

A partir de este momento, aparecieron una gran cantidad de derivados de bases de Schiff y la importancia de estos compuestos se volvió indudable. Las iminas son compuestos que funcionan muy bien como materias primas versátiles porque son tanto sencillas de funcionalizar, como de derivatizar. Sus derivados son tan variados que van desde compuestos orgánicos macrocíclicos, compuestos orgánicos heterocíclicos (pirroles, piridinas, quinolinas) y una gran variedad de compuestos de coordinación.³⁰

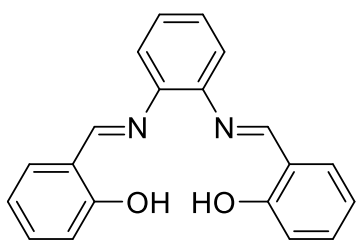


Figura 5. Estructura base del ligante salfen sin ninguna sustitución.

Uno de los sistemas constituido por bases de Schiff mejor estudiados son los compuestos tipo Salfen (Figura 5), los cuales han tenido diversas aplicaciones. Dichos compuestos pueden actuar como ligante frente a cationes metálicos de transición, así como con cationes metálicos del bloque principal y ha demostrado tener características de auto ensamblaje supramolecular interesantes.³¹

Justamente son las propiedades de interacción supramolecular de estos compuestos con varios sistemas que les permiten ser candidatos ideales para la detección de analitos. Son de especial interés las interacciones que tienen los compuestos M-Salfen con especies que contienen oxígeno por medio de interacciones supramoleculares oxofílicas. Este comportamiento es evidencia de que los compuestos M-Salfen pueden actuar como elementos de reconocimiento para aniones orgánicos.³²





2.10 Polímeros en sensores

La ciencia de los polímeros ha sido uno de los puntos clave en el desarrollo humano a lo largo de los últimos dos siglos. Estos materiales se han vuelto indispensables para la vida por sus interesantes propiedades que son fáciles de modular.

Uno de los desarrollos más interesantes en la ingeniería de polímeros es la introducción de polímeros sensibles a estímulos. En este novedoso tipo de materiales, además de poder diseñar las propiedades estructurales de estos, es posible diseñar sistemas que puedan reaccionar bajo la influencia de alguna especie química. La inspiración de estos sistemas surge de la naturaleza, en donde se observan macromoléculas que se ven influenciadas directamente con estímulos como cambios de pH, cambios de fuerza iónica, impulsos eléctricos, impulsos luminosos, etc.³³

Para lograr que un sistema macromolecular como un polímero pueda responder a un estímulo químico externo, normalmente se recurre a la funcionalización de las cadenas poliméricas con algún grupo con propiedades específicas, por ejemplo, aceptores de H^+ , ácidos de Lewis, etc. Por otra parte, se puede modular la composición del polímero para que la estructura se modifique en función de las características del medio. Combinando estas técnicas, es posible obtener polímeros que sean sensibles a más de un estímulo y aumentar mucho la versatilidad de sensores que contengan a estos materiales. Las aplicaciones de estos polímeros en la química de transductores y de actuadores se ha ampliado mucho, pudiendo así desarrollar sensores con propiedades estructurales más sofisticadas, sistemas controlados de liberación de fármacos y algunos sistemas que emulan a algún otro de la naturaleza.^{33,34,35}

Existen muchas formas de producir polímeros y cada una de estas metodologías es aplicable dependiendo del tipo de materias primas que se utilicen, así como del tipo de productos que se desee obtener. Las polimerizaciones se clasifican dependiendo del tipo de reacción que forme las cadenas poliméricas. En primer lugar, están las polimerizaciones por condensación, en donde se tienen dos moléculas con grupos





funcionales complementarios que al reaccionar entre sí forman una cadena polimérica más larga y liberan alguna molécula como algún gas, agua o alguna sal. Algunos ejemplos representativos de las polimerizaciones por condensación son la formación de poliamida, poliésteres y poliuretanos. Por otro lado, están las polimerizaciones por adición, en donde las moléculas de monómero reaccionan entre sí para formar cadenas más largas. En estas últimas polimerizaciones se da la formación de especies intermediarias que pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o polimérica.^{36,37} Son de especial interés para la química de polímeros las polimerizaciones por adición que involucran intermediarios radicalarios. Estas metodologías permiten sintetizar muchos sistemas entre los cuales destacan los polímeros derivados de materias primas vinílicas. Por esta razón, este tipo de polimerizaciones son las más utilizadas para la producción industrial de productos como poliestireno y poliacrilatos.³⁸

2.10.1 Propiedades de los polímeros acrílicos

Los polímeros acrílicos son macromoléculas compuestas en su mayor parte por monómeros de tipo acrilato. Estos polímeros tienen propiedades muy convenientes para su manejo como materiales estructurales, funcionales y sensibles a estímulos, por lo tanto, sus aplicaciones son muy variadas e importantes.^{12,39}

En el desarrollo de membranas selectivas de iones estos materiales han tomado importancia junto con el cloruro de polivinilo (PVC) como soportes sólidos para los ionóforos y para otros componentes de la membrana selectiva. En particular, se ha encontrado que la movilidad de distintos iones es conveniente para permitir el uso de estos polímeros como soportes de ESI, además, sus características de permeabilidad hacia iones en disoluciones acuosas permiten mejorar el reconocimiento de especies cargadas.³⁹ Otra motivación del uso de este tipo de polímeros en ESI también nace de su estabilidad en disoluciones acuosas y de sus propiedades mecánicas, que permiten que este tipo de polímeros puedan ser trabajados de manera sencilla manteniendo su robustez durante su uso en tiempo real. Además, la funcionalización de estos materiales es relativamente sencilla, ampliando de manera importante sus potenciales aplicaciones.¹²





2.10.2 Caracterización térmica y espectroscópica de polímeros

La caracterización de materiales poliméricos se enfoca de en la identificación de sus composiciones, presencia de ciertos grupos funcionales, propiedades mecánicas y propiedades térmicas. Para llevar a cabo su caracterización existen numerosos métodos de análisis.

En primer lugar, existe la caracterización espectroscópica convencional de los polímeros. En general, se puede hacer uso de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN para la identificación de ciertos grupos funcionales, de la composición aproximada y promedio de las cadenas poliméricas, el grado de polimerización aproximado, la pureza de los polímeros y los pesos moleculares promedio (\bar{M}_n) de las cadenas poliméricas.^{36,40}

Además de la caracterización por espectroscopia, otro factor importante a considerar son las propiedades térmicas de los polímeros. En primer lugar, una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de estos materiales, es el análisis termo gravimétrico (TGA). Este análisis es importante para determinar la versatilidad del material frente a cambios de temperatura y también para determinar la pureza del material.⁴¹

Otra de las técnicas más comunes para la determinación de propiedades térmicas en polímeros, es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica consiste en la medición del intercambio de calor que se produce durante un cambio de fase o una transición vítrea en función de la temperatura. La determinación de estas propiedades también da indicios de la estabilidad térmica de los materiales y permite correlacionar las propiedades mecánicas con propiedades térmicas.^{41,42}

2.10.3 Deposición y caracterización de membranas poliméricas en ESI

Una de las propiedades de los polímeros que se aprovecha de manera importante en la construcción de los ESI es la formación de películas delgadas cuando estos son depositados sobre un sustrato. Para construir un ESI, es necesario generar una película delgada de espesor relativamente constante sobre el transductor. Una técnica de deposición que logra esto de manera efectiva consiste en aplicar





uniformemente una disolución de algún polímero en la superficie a recubrir y hacer pasar ésta a través de una cuchilla biselada.

Un instrumento capaz de realizar este proceso se conoce como *Doctor Blade*, este aparato se originó en imprentas en donde se necesitaba eliminar el exceso de tinta que pudiera quedar después del procedimiento de impresión y por tanto es efectivo creando superficies de espesor uniforme.⁴³ Este instrumento usa una cuchilla biselada, alineada de manera perpendicular a la superficie móvil de interés y se usa para obtener membranas de altura homogénea. Con la intención de ilustrar este proceso, se incluye un diagrama del *Doctor Blade* en la Figura 6.

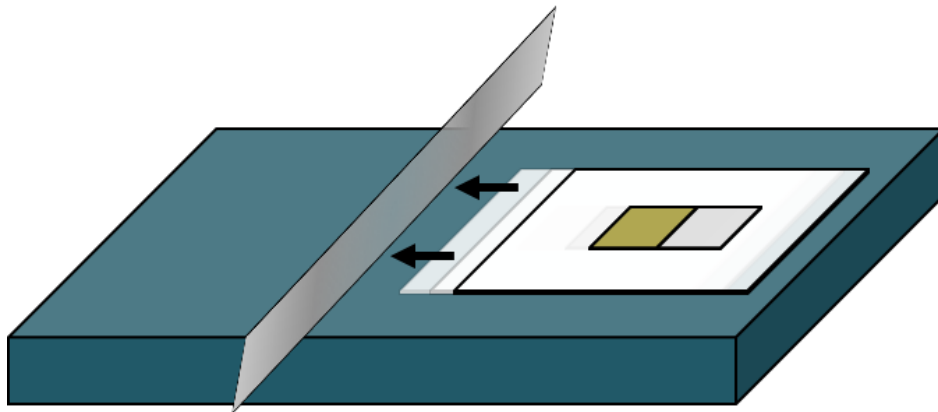


Figura 6. Diagrama del instrumento utilizado para la deposición de membranas.

La caracterización general de las membranas poliméricas se realiza analizando las características topográficas de la membrana selectiva. Dado que la mayoría de las características estructurales de la membrana son de tamaño nanométrico, los métodos convencionales de microscopía óptica no son suficientes para observar la mayoría de los detalles más finos, por lo tanto la técnica utilizada para hacer esta caracterización es la microscopía electrónica de barrido (SEM), en donde el método de interacción con la superficie a observar, en vez de utilizar luz, utiliza un haz de electrones que permite realizar magnificaciones mayores sobre la superficie a observar.⁴⁴



2.11 ITO como transductor nanoestructurado

El contacto sólido que funciona como transductor de iones a electrones es un componente esencial del ESI en estado sólido porque permite eliminar la necesidad de una disolución interna. Un material ideal para funcionar como contacto sólido del ESI debe ser un material con una alta capacitancia de doble capa y una gran área superficial con el objetivo de que las respuestas sean estables y la transducción sea efectiva.^{8,45}

Un material que cumple estas características es el óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO por sus siglas en inglés). El ITO es el nombre que se le da a un grupo de óxidos metálicos de indio y estaño que tienen composición variable y que tienen un gran número de aplicaciones por sus propiedades eléctricas y ópticas.⁴⁶ Las placas de ITO nano estructuradas se caracterizan además por tener propiedades capacitivas interesantes y su estructura en la nano escala les confiere una gran área superficial, lo cual las hace ideales para ser utilizadas como transductores en ESI en estado sólido.⁴⁷





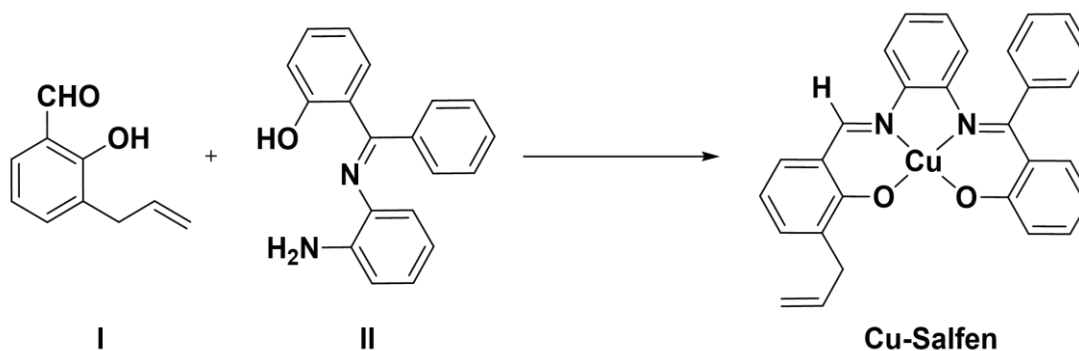
3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Construir y evaluar electroquímicamente ESI de contacto sólido que contengan a moléculas de ionóforo incorporadas covalentemente en una membrana terpolimérica acrílica y que utilicen una placa de ITO como transductor nanoestructurado.

3.2 Objetivos Particulares

- I. Sintetizar y caracterizar el compuesto **Cu-Salfen** (Esquema 2) utilizando como productos de partida al 3-alilsalicilaldehído (I), a la cetimina (II) y al $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ mediante una reacción de condensación y complejación *in situ*.



Esquema 2. Esquema propuesto para la síntesis del complejo Cu-Salfen

- II. Utilizar el complejo **Cu-Salfen**, acrilato de *n*-butilo (III) y metacrilato de metilo (IV) para formar cuatro terpolímeros con diferente contenido del complejo **Cu-Salfen** realizando una reacción de polimerización radicalaria y llevar a cabo la caracterización de estos terpolímeros.
- III. Construir electrodos selectivos de iones con membranas selectivas de distintos tamaños, compuestas de cada uno de los terpolímeros acrílicos y utilizando ITO como transductor de iones a electrones nanoestructurado.
- IV. Realizar experimentos potenciométricos para evaluar la respuesta de los distintos ESI frente a disoluciones de acetato de potasio. Con estos experimentos, evaluar los límites de detección, sensibilidades, tiempos de





respuesta y condiciones óptimas de pre acondicionamiento para los distintos ESI.

- V. Identificar la presencia de capas acuosas internas en los ESI utilizando experimentos convencionales de *Water Layer Test*.
- VI. Cuantificar propiedades electroquímicas de estos sensores (Resistencia del electrodo y Capacitancia de Doble Capa) así como identificar comportamientos de deriva de potencial, utilizando cronopotenciometría de inversión de corriente.

4. Hipótesis

En primer lugar, la síntesis de un complejo **Cu-Salfen** conteniendo un grupo alilo permitirá la copolimerización de éste con acrilato de *n*-butilo y metacrilato de metilo formando un polímero que tendrá las propiedades necesarias para construir ESI de contacto sólido que funcione en medios acuosos. Adicionalmente, la incorporación covalente del ionóforo en la membrana no permitirá que haya fuga de este componente desde la membrana polimérica.

Con los ESI compuestos de membranas selectivas terpoliméricas e ITO como transductor nanoestructurado se encontrarán límites de detección, sensibilidades y tiempos de respuesta que permitan identificar al ion acetato en medios acuosos diluidos debido a las interacciones ionóforo-analito (**Cu-Salfen** - ion acetato). Las variables que más afectarán el comportamiento de los ESI serán las propiedades de la membrana, como su tamaño y el contenido del componente de reconocimiento aniónico en ella. Sin embargo, se espera que las propiedades de estos sensores sean comparables con las que se encuentran en sistemas similares en la literatura o a las que poseen ESI comerciales para que sea viable su potencial uso como plataformas de detección de iones.





5. Desarrollo Experimental

5.1 Materiales y Equipos

El 3-alilsalicilaldehído (I) y el $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizados fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y se emplearon sin ningún tratamiento previo. La cetimina (II) fue sintetizada según lo descrito en la literatura.⁴⁸ El *n*-butil acrilato (III) y el metacrilato de metilo (IV), también fueron obtenidos de Sigma-Aldrich, las cuales se trataron con hidróxido de sodio en lentejas y se hicieron pasar por una columna de sílica gel (JT-Baker 3408-01), para eliminar el inhibidor contenido.

El agua desionizada se obtuvo utilizando un instrumento desionizador de agua destilada marca Thermo Scientific (Barnstead NanoPure).

Las placas de ITO depositado sobre películas de tereftalato de polietileno (PET) se adquirieron de Sigma-Aldrich, con una Resistividad superficial de $60 \Omega/\text{sq}$ y un grosor aproximado de 100 nm para el componente de ITO y 127 μm para la película de PET. Se usó una resina epóxica conductora Epoxy CW2400 de la marca Chemtronics y una resina no conductora de sellado marca DEVCON, modelo S5-28.

Los espectros de IR se determinaron utilizando un espectrofotómetro de FT-IR ATR marca Perkin Elmer Spectrum 400. Los experimentos de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN se realizaron en un espectrómetro de RMN de 400 MHz modelo Unity INOVA marca Varian. Los análisis de TGA se realizaron en un instrumento TGA4000 de la marca Perkin Elmer y DSC se realizó en un calorímetro DSC1 de la marca Mettler Toledo. El análisis elemental se realizó en un equipo analizador elemental Perkin Elmer 2400 para C, H, N y S. Los experimentos de microscopía electrónica de barrido se realizaron en un microscopio electrónico marca JEOL JSM-5900-LV. Todas estas determinaciones se realizaron en la Unidad de Apoyo a la Industria y la Investigación (USAII) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

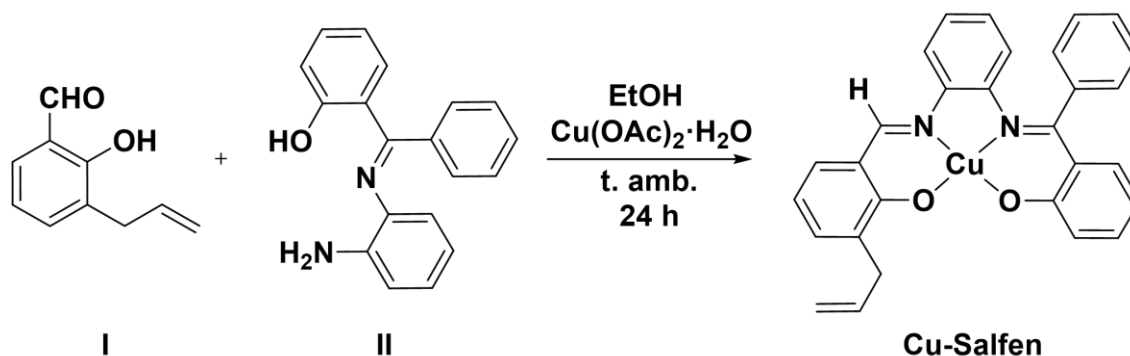
Para obtener los resultados de espectrometría de masas de alta resolución se utilizó un espectrómetro de masas Agilent 6530 QTOF que se ubica en la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera de la Facultad de Química de la UNAM.





Las determinaciones potenciométricas y del *Water Layer Test* se realizaron en un arreglo adaptado donde ocho electrodos de trabajo se conectaron en paralelo a un solo electrodo de referencia (Electrodo de referencia de doble unión: Ag/AgCl con disolución de llenado de KCl 3 mol/L modelo InLab® Reference 51343190, marca Mettler-Toledo) y el monitoreo se realizó utilizando un multímetro digital de 8 canales independientes marca Lawson Labs EMF-16. Las determinaciones cronopotenciométricas se obtuvieron con un Potenciostato/Galvanostato modelo Autolab PGSTAT204, marca Metrohm en un arreglo de celda de tres electrodos: Referencia (Electrodo Reference 51343190, marca Mettler-Toledo), Trabajo (ESI) y Auxiliar (Electrodo de barra de grafito).

5.2 Síntesis y caracterización del complejo Cu-Salfen



Esquema 3. Síntesis del complejo Cu-Salfen

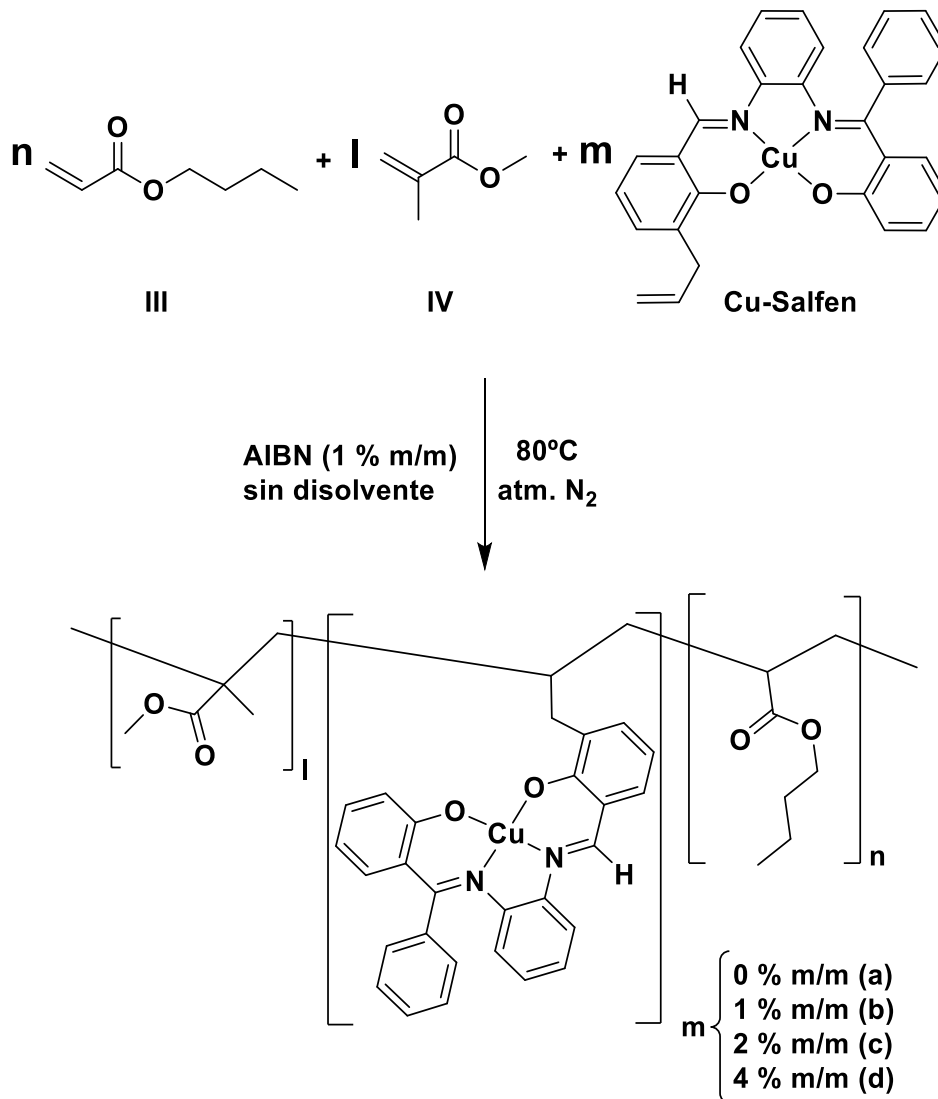
A una disolución de **II** (291 mg, 1 mmol) en 10 mL de EtOH se adicionaron 0.15 mL (1 mmol) de **I** y una disolución de **Cu(OAc)₂·H₂O** (202.7 mg, 1 mmol) en 20 mL de EtOH y el sistema se dejó en agitación a temperatura ambiente por 24 h. El precipitado café obtenido fue lavado con EtOH frío y secado al vacío.

Rendimiento: 73% (379 mg). (IR, ATR)/cm⁻¹: 3398 (ν_{O-H,st}), 3060 (ν_{arom C-H,st}), 2985 (ν_{CH_{2,st}}), 2973 (ν_{vinil.C-H,st}), 1605-1511 (ν_{C=N,st}). Espectrometría de Masas (ESI-MS-QTOF): 516.09373 m/z ([Cu-Salfen]₂·EtOH)²⁺. Análisis Elemental calculado (%) para (C₂₉H₂₂CuN₂O₂)₂·(CH₃CH₂OH)₁: C 69.68, H 4.87, N 5.42; obtenido (%): C 68.73, H 4.44, N 5.84.





5.3 Síntesis y caracterización de los polímeros de reconocimiento aniónico



Esquema 4. Síntesis General de los Polímeros de reconocimiento aniónico.

5.3.1 Síntesis de los polímeros a y b (método 1)

A la cantidad correspondiente del complejo **Cu-Salfen** para cada polímero se le agregaron los monómeros **III** y **IV**, se burbujeó N₂ dentro de la mezcla de reacción y se colocó el sistema bajo atmósfera del mismo gas. Posteriormente se agregó aproximadamente 1% m/m de AIBN y el sistema se mantuvo en agitación a 80 °C hasta observar liberación de N₂ (entre 30 y 45 min). El producto obtenido se disolvió en CHCl₃ y se secó al vacío.





5.3.2 Síntesis de los polímeros c y d (método 2)

A la cantidad correspondiente del complejo **Cu-Salfen** para cada polímero se le agregaron los monómeros **III** y **IV**, se burbujeó N_2 dentro de la mezcla de reacción y se colocó el sistema bajo atmósfera del mismo gas en una línea Schlenk. Se agregó aproximadamente 1% m/m de AIBN bajo contraflujo de nitrógeno y el sistema se mantuvo en agitación a 80 °C hasta observar liberación de N_2 (entre 75 y 90 min). El producto obtenido se disolvió en $CHCl_3$ y se secó al vacío.

Polímero **a**. Rendimiento (masa) 87% (8.70 g). 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) ppm: δ 4.04 (br s), 3.60 (br m), 2.27 (br s), 1.88 (br s), 1.38 (br s), 0.94 (br s). $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) ppm: δ 64.36, 51.70, 45.07, 41.34, 30.59, 30.48, 30.42, 30.30, 23.41, 19.07, 13.68. $\bar{M}_n/g \text{ mol}^{-1}$: 2850. $T_{\text{descomposición}}$ (TGA): (296 - 411) °C. T_g (DSC): - 47.5 ° C.

Polímero **b**. Rendimiento (masa) 83% (2.08 g). 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) ppm: δ 4.03 (br s), 3.63 (br m), 2.27 (br s), 2.12 (br s), 1.88 (br s), 1.72 (br s), 1.59 (br s), 1.38 (br s), 1.12 (br s), 1.04 (br s), 0.93 (br s). $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) ppm: δ 64.44, 51.84, 41.43, 30.64, 30.53, 30.47, 30.35, 19.12, 13.74. $\bar{M}_n/g \text{ mol}^{-1}$: 3090. $T_{\text{descomposición}}$ (TGA): (300 - 405) °C. T_g (DSC): - 22.5 ° C.

Polímero **c**. Rendimiento (masa) 93% (4.65 g). 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) ppm: δ 4.03 (br s), 3.59 (br m), 2.28 (br s), 1.87 (br s), 1.72 (br s), 1.59 (br s), 1.37 (br s), 0.93 (br s). $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) ppm: 64.57, 51.94, 45.48, 41.62, 30.78, 30.67, 30.60, 30.49, 19.27, 13.88. $\bar{M}_n/g \text{ mol}^{-1}$: 3850. $T_{\text{descomposición}}$ (TGA): (300 - 420) °C. T_g (DSC): - 49 ° C.

Polímero **d**. Rendimiento (masa) 93% (4.45 g). 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) ppm: δ 4.02 (br s), 3.59 (br m), 2.28 (br s), 1.89 (br s), 1.72 (br s), 1.59 (br s), 1.37 (br s), 1.12 (br s), 1.03 (br s), 0.93 (br s). $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) ppm: 64.55, 51.71, 45.11, 41.48, 30.64, 30.53, 30.47, 30.35, 23.47, 19.12, 13.73. $\bar{M}_n/g \text{ mol}^{-1}$: 2560. $T_{\text{descomposición}}$ (TGA): (330 - 430) °C. T_g (DSC): - 18 ° C.





5.4 Construcción de los electrodos selectivos a iones

Se aplicaron aproximadamente 20 μL de una disolución al 20% m/v en CHCl_3 de cada polímero sobre una sección de una placa nano estructurada de ITO de 1 x 0.5 cm cubriendo 0.25 o 0.05 cm^2 de acuerdo con lo ilustrado en la Figura 7. Inmediatamente después de haber aplicado la disolución del polímero sobre la placa de ITO, toda la base del electrodo se hizo pasar dos veces a través del *Doctor Blade* y la membrana se dejó reposar durante 48 h en un desecador.

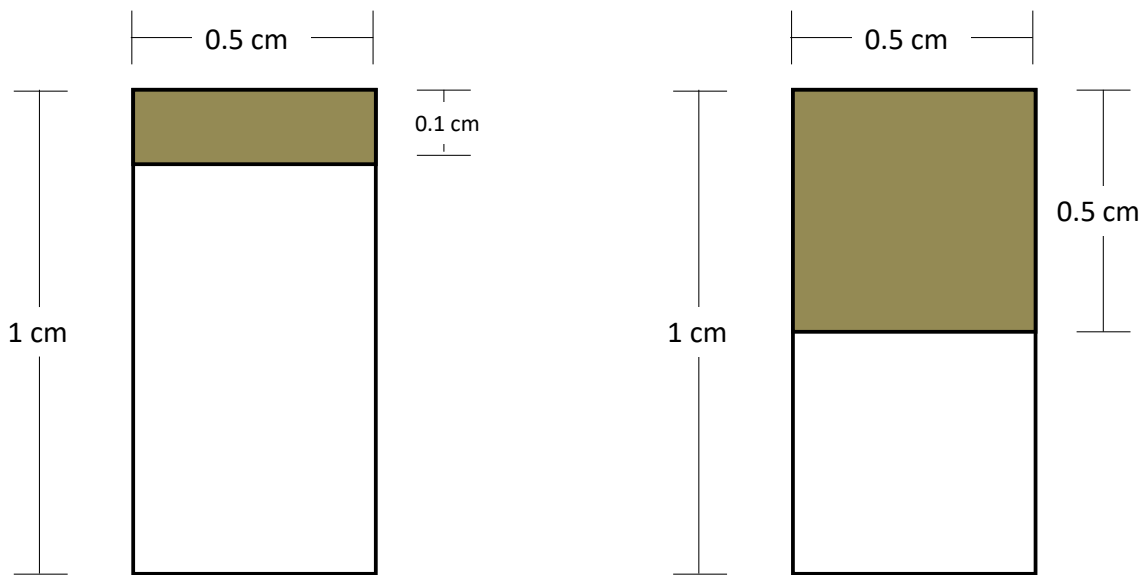


Figura 7. Diagrama de las dos configuraciones de las bases de los ESI.

La sección de ITO que no queda recubierta por el polímero se conecta a un alambre de cobre utilizando una resina epóxica conductora permitiendo que esta se curara durante 24 h. Como aislamiento se coloca una capa de resina epóxica no conductora sobre el alambre de cobre (tiempo de curado: 24 h) y una cubierta de tubo termo contráctil. Los electrodos terminados, así como un esquema de su construcción se incluyen en la Figura 8. Las características de los electrodos se condensan en la Tabla 1.

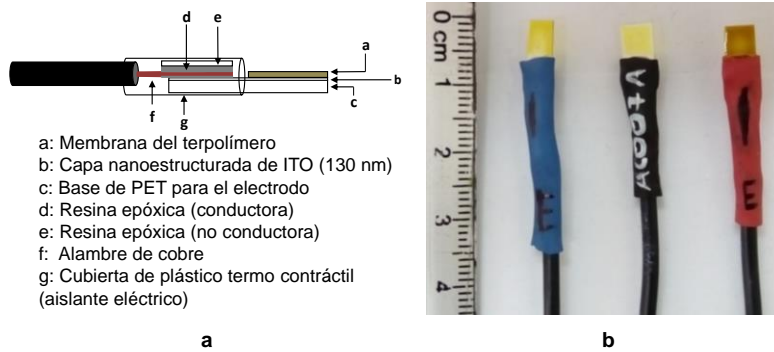


Figura 8. Esquema de la sección transversal de los ESI (a) junto a una fotografía de tres ESI terminados (b).

Tabla 1. Resumen de las Características de los ESI

Electrodo*	Área (cm ²)	Polímero	Contenido de Cu-Salfen (% m/m)
ESI-0.25-0	0.25	a	0
ESI-0.25-1		b	1
ESI-0.25-2		c	2
ESI-0.25-2		d	4
ESI-0.05-0	0.05	a	0
ESI-0.05-1		b	1
ESI-0.05-2		c	2
ESI-0.05-4		d	4

* En la nomenclatura de los ESI, el primer número representa el área (0.25 cm² o 0.05 cm²) y el segundo número representa el contenido de Cu-Salfen en la membrana (% m/m)

5.5 Caracterización de los ESI

5.5.1 Análisis topográfico y de espesor de las membranas de reconocimiento aniónico

Se analizaron dos membranas representativas (ESI con polímeros **a** y **d**) recubiertas de grafito (via *sputtering*) utilizando SEM, con un voltaje de aceleración de 20 kV para barridos en un área de aproximadamente 250 x 180 μm en condiciones de alto vacío. Para el espesor de membrana se midió la diferencia entre el espesor promedio de una placa de ITO + membrana y la de una placa de ITO sin recubrir utilizando un Vernier convencional.





5.5.2 Potenciometría de corriente nula

Se realizaron curvas de calibración con 10 disoluciones de KAcO (cuyas características se resumen en la Tabla 2) utilizando como disolvente un amortiguador de fuerza iónica total (KNO_3 10^{-3} mol/L), midiendo simultáneamente la respuesta (ΔE) en función del tiempo de hasta ocho ESI conectados en paralelo con un electrodo de referencia de Ag/AgCl manteniendo el sistema en agitación en todo momento. La primera adición de analito se realizó después de colocar el sistema durante aproximadamente 30 min dentro de la disolución blanco (amortiguador de fuerza iónica) y las adiciones subsecuentes se realizan en intervalos de aproximadamente 10 min. En estas pruebas se evaluaron todas las configuraciones de ESI bajo cuatro tiempos distintos de pre acondicionamiento (0, 2, 6 y 12 h) en agua desionizada.

Tabla 2. Disoluciones de KAcO utilizadas en la calibración de los ESI

Disolución	t _{adición} /min	C _{KAcO, estándar} /mol L ⁻¹	V _{estándar} /μL	V _{total} /μL	C _{KAcO} /μL
Blanco	NA	0	0	50	0
1	30	10^{-9}	50.0	50.0500	$9.99 \times 10^{-13} \approx 10^{-12}$
2	40	10^{-8}		50.1000	$9.98 \times 10^{-12} \approx 10^{-11}$
3	50	10^{-7}		50.1500	$9.97 \times 10^{-11} \approx 10^{-10}$
4	60	10^{-6}		50.2000	$9.96 \times 10^{-10} \approx 10^{-9}$
5	70	10^{-5}		50.2500	$9.95 \times 10^{-19} \approx 10^{-8}$
6	80	10^{-4}		50.3000	$9.94 \times 10^{-18} \approx 10^{-7}$
7	90	10^{-3}		50.3500	$9.93 \times 10^{-17} \approx 10^{-6}$
8	100	10^{-2}		50.4000	$9.92 \times 10^{-16} \approx 10^{-5}$
9	110	10^{-1}		50.4500	$9.91 \times 10^{-15} \approx 10^{-4}$
10	120	10^0		50.5000	$9.90 \times 10^{-14} \approx 10^{-3}$

5.5.3 Water Layer Test

Se realizó un experimento de *Water Layer Test* convencional utilizando el mismo sistema de monitoreo simultáneo de hasta ocho ESI, en donde la primera (y tercera) disolución evaluada fue una disolución de KAcO 10^{-3} mol/L y la segunda fue una disolución de KNO_3 10^{-3} mol/L. Los cambios de disolución correspondientes al *Water Layer Test* se realizaron después de observar la estabilización de la respuesta potenciométrica en cada una de las disoluciones (entre 1.5 y 2.5 h) generando un tiempo total de análisis de aproximadamente 6 h, manteniendo el sistema en agitación en todo momento.





5.5.4 Cronopotenciometría con inversión de corriente

En los experimentos de cronopotenciometría se utiliza una celda con tres electrodos (referencia: Ag/AgCl, auxiliar: grafito, trabajo: ESI) que se mantuvo bajo atmósfera de N₂, dentro de una jaula de Faraday y en régimen convectivo (sin agitación) durante todo el experimento. Con un galvanostato se impuso una corriente de -1 nA entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar durante 15 s, la misma que se invirtió a un valor de 1 nA también por 15 s con un monitoreo del ΔE entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en intervalos de 0.01 s durante todo el experimento.





6. Discusión y Resultados

6.1 Síntesis y caracterización del complejo Cu-Salfen

Para la síntesis del complejo **Cu-Salfen** se empleó una reacción de formación de una aldimina a partir de una reacción de condensación en la que una amina aromática reacciona con un aldehído para formar el ligante Salfen deseado. A esta primera reacción le siguió la formación *in situ* de un complejo con centro metálico de Cu^{2+} . El rendimiento obtenido (73%) es alto para la formación de complejos tipo Salfen *in situ*.^{49,50}

Para comprobar la identidad del compuesto se analizó al compuesto por espectrometría de masas de alta resolución (ESI-MS-QTOF), en donde se observa el pico base en 516.09373 m/z que corresponde a la especie: $[(\text{Cu-Salfen})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]^{2+}$ (calculado: 516.11868 m/z) producida durante la ionización propia de espectrometría de masas. Además, se observa el patrón isotópico correspondiente a la presencia de dos átomos de cobre. Esto indica que la especie obtenida fue un complejo conteniendo dos grupos **Cu-Salfen** y una molécula de etanol. Los resultados de análisis elemental concuerdan con lo esperado para esta última especie.

El espectro de FTIR muestra señales características correspondientes a los grupos funcionales en el complejo $[(\text{Cu-Salfen})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]$, en particular, se observan las señales correspondientes al estiramiento del enlace O-H del etanol ($\tilde{\nu}=3398 \text{ cm}^{-1}$), estiramiento de los enlaces C-H en los anillos aromáticos ($\tilde{\nu}=3060 \text{ cm}^{-1}$), estiramiento del enlace C-H en el grupo vinilo ($\tilde{\nu}=2973 \text{ cm}^{-1}$) y vibraciones de estiramiento de los enlaces C=N ($\tilde{\nu}=1605\text{-}1511 \text{ cm}^{-1}$).

6.2 Síntesis y caracterización de los polímeros de reconocimiento aniónico

La identidad de los polímeros se comprobó utilizando ^1H -RMN asignando las señales correspondientes a los protones de la estructura polimérica. Es importante mencionar que en ninguno de los espectros encontrados se observaron señales correspondientes al complejo **Cu-Salfen** debido a que este es un componente



minoritario de los terpolímeros; por lo tanto, los espectros de RMN de los cuatro terpolímeros pueden ser analizados de manera similar. Para ejemplificar la asignación de las señales, en la Figura 9 se presenta el espectro de RMN del polímero **b** como sistema representativo.

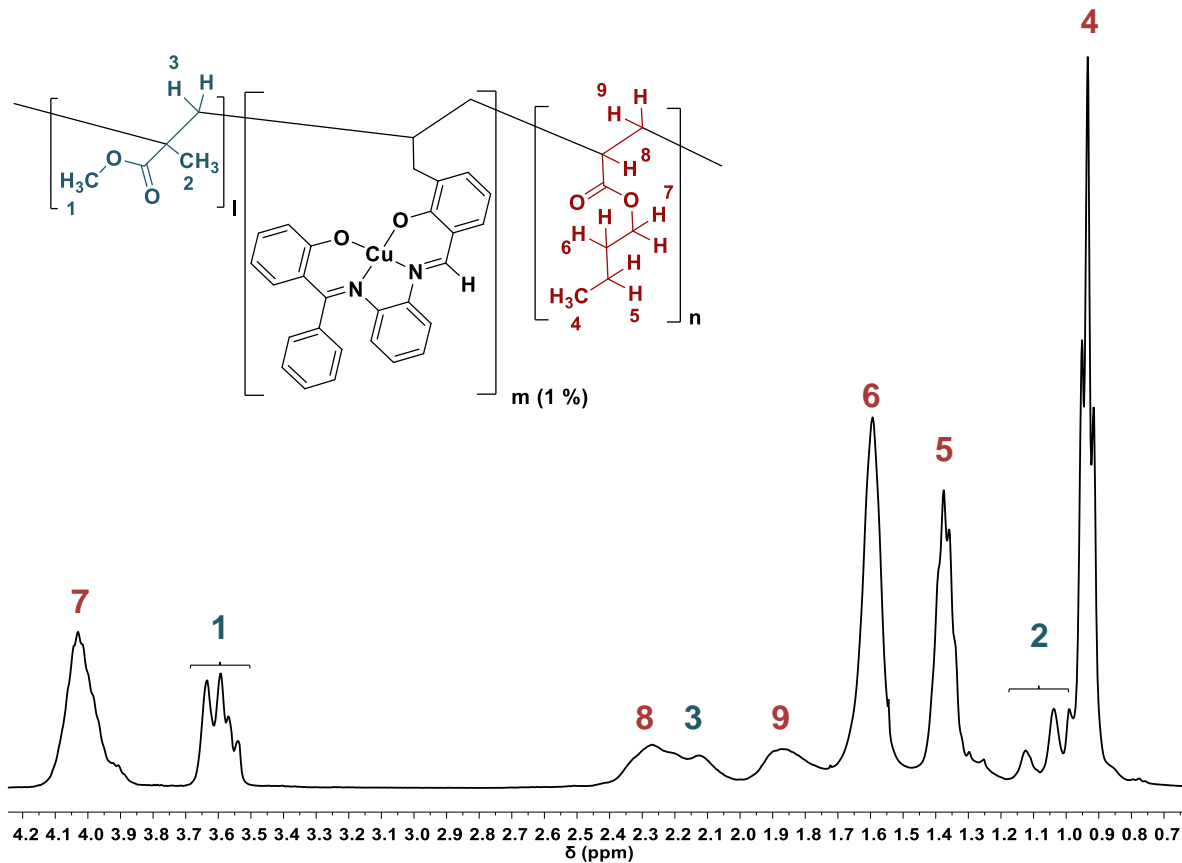


Figura 9. Asignación de las señales para el espectro de ¹H-RMN para el terpolímero b (1% m/m Cu-Salfen).

De acuerdo con la Figura 9, las señales correspondientes al MMA son los picos anchos que aparecen en $\delta = 3.5 - 3.7$, $2 - 2.25$ y $1 - 1.2$ ppm, correspondientes a los protones del metilo del éster, del metilo en β al grupo carbonilo y del metileno en β respectivamente. Las señales en $\delta = 3.9 - 4.2$, $1.5 - 1.7$, $1.3 - 1.45$ y $0.85 - 0.95$ ppm corresponden a los protones de la cadena del éster del nBuA (protones en α , β , γ y δ respectivamente). Finalmente, el pico ancho que aparece en $\delta = 2.3 - 2.4$ ppm corresponde a los protones del grupo CH en α al grupo carbonilo del nBuA y la señal



ancha en $\delta = 1.75 - 1.95$ ppm corresponde a los protones del grupo CH_2 en β a este mismo grupo carbonilo.⁵¹

Adicionalmente, con $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN se pudo estimar el peso molecular promedio (\bar{M}_n) de los terpolímeros de acuerdo con métodos reportados en la literatura utilizando análisis de los grupos terminales de las cadenas poliméricas, este procedimiento se describe en el Anexo B.2.^{40,52} Los pesos moleculares de los polímeros son en promedio 3100 g/mol. Las diferencias observadas se deben a los procesos de terminación aleatorios que ocurren en la reacción de polimerización radicalaria.

Los dos métodos de polimerización utilizados difieren solamente en la cantidad de oxígeno presente en el medio de reacción dado que el método 2 permite trabajar con concentraciones menores de O_2 . De acuerdo con lo reportado en la literatura, a temperaturas menores de 100-150 °C, las polimerizaciones radicalarias de compuestos con grupos vinílicos se inhiben en presencia de oxígeno por la formación de copolímeros poliperóxido evitando que se propague la polimerización de interés.⁵³ Se cree entonces que la ausencia de oxígeno en el método 2 permitió efectuar la reacción en sistemas con mayor cantidad de **Cu-Salfen** y con mejores rendimientos.

Los resultados obtenidos por TGA no muestran pérdidas de masa en temperaturas por debajo de los 350°C; lo cual indica que los polímeros no contienen ningún disolvente orgánico o remanente de monómeros sin reaccionar. Adicionalmente cabe mencionar que, según esta evidencia, las moléculas de etanol presentes en el complejo Cu-Salfen copolimerizado se evaporaron durante la reacción de formación de los polímeros o durante su purificación. Alrededor de 300°C, se observa una pérdida casi total de materia, la cual, es probable que se deba a una descomposición térmica o una calcinación total de los polímeros.

La segunda prueba de análisis térmico que se realizó fue calorimetría diferencial de barrido. De acuerdo con los resultados obtenidos del barrido entre -100 y 250 °C, en todos los polímeros sintetizados se observó claramente una temperatura de transición vítrea (T_g) y no se observó ninguna transición de fase, en todos los casos,





la transición vítrea fue de carácter endotérmico. De acuerdo con la información reportada en la literatura,⁴² se confirma que la T_g de los polímeros sintetizados está entre la T_g del *p*-nBuA (-54 °C) y la del *p*-MMA (105 °C). Esto se debe a que las propiedades termo analíticas de las cadenas poliméricas se ven afectadas por la formación de un copolímero de dos materias primas acrílicas con distintas características.⁴¹

Finalmente, es importante recalcar, que no se observan diferencias importantes en las propiedades termo analíticas de los polímeros independientemente del método de síntesis. Por lo tanto, las propiedades estructurales dependen prácticamente solo de la estructura polimérica.

6.3 Caracterización topográfica y de grosor de las membranas poliméricas.

La Figura 10 muestra dos micrografías SEM obtenidas en las mismas condiciones experimentales para dos electrodos distintos. El primer aspecto que es importante destacar es que ambas membranas tienen una superficie uniforme lo cual se debe a una deposición efectiva utilizando el *Doctor Blade* para ambos casos. La diferencia entre las dos micrografías es que en la Figura 10b se observa una mayor cantidad de puntos irregulares en la membrana polimérica que en la Figura 10a, esto da indicios de que la presencia de un ionóforo en la membrana altera ligeramente la homogeneidad de esta.

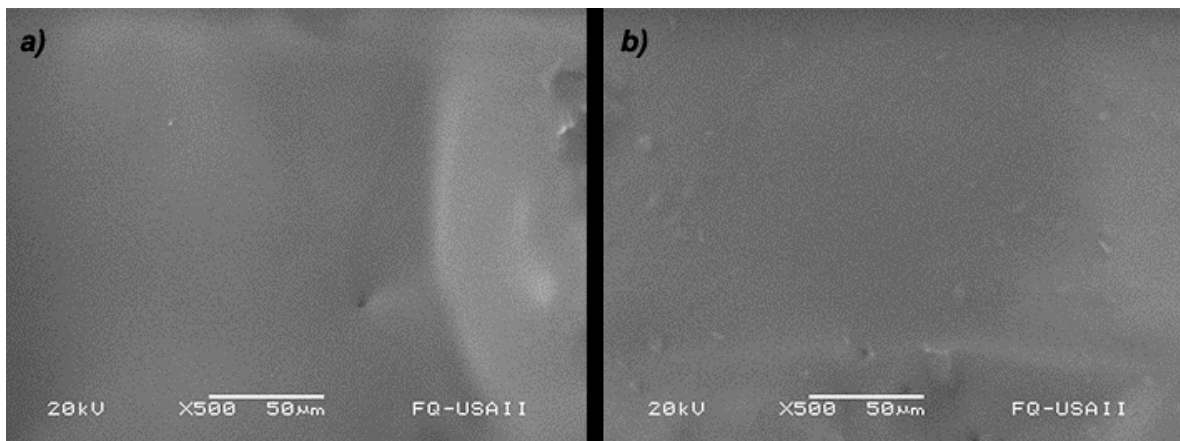


Figura 10. Micrografías SEM de (a) un ESI blanco y (b) un ESI con membrana del polímero con 4% m/m del elemento de reconocimiento.





La determinación del espesor de membrana (ilustrado en la Figura 11) se realizó en todos los tipos de electrodos y no se encontraron diferencias significativas en ninguna de estas, obteniendo un valor de grosor promedio de 45 μm . El grosor promedio de la placa de ITO+PET fue de 130 μm (tal como reporta el fabricante).

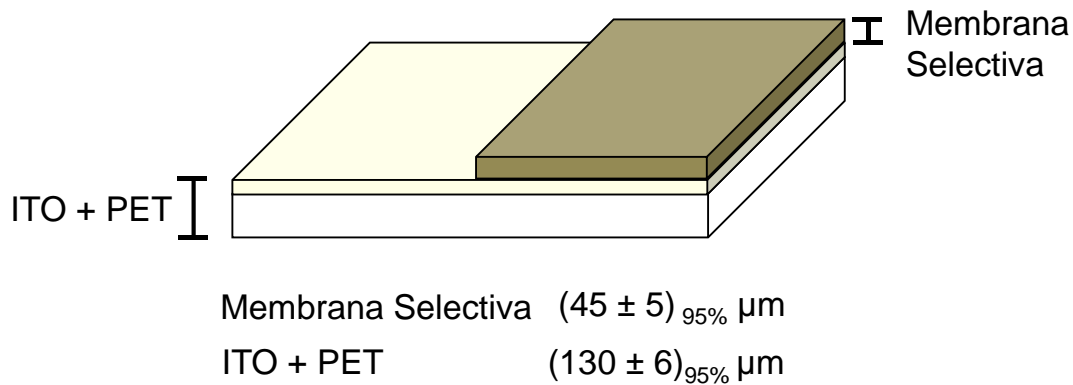


Figura 11 Determinación del grosor de membrana para los ESI.

6.4 Caracterización electroquímica de los ESI

En esta sección se explorarán distintas condiciones experimentales y de preparación que influenciaron de manera importante al comportamiento de los ESI. Se analiza de manera conjunta los ESI obtenidos utilizando las tres técnicas de caracterización. Sin embargo, como la potenciometría de corriente nula es la técnica en la cual estos electrodos encuentran una aplicación, los resultados de esta técnica se analizarán más a fondo. Por otra parte, para el *Water Layer Test* y para la cronopotenciometría se describen las propiedades fenomenológicas del sistema.

En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos utilizando las tres técnicas de caracterización electroquímica y son pertinentes para cada electrodo. En las secciones subsecuentes se desglosan los resultados y las tendencias observadas para cada uno de los parámetros evaluados.



Tabla 3. Resumen de los datos de las caracterizaciones electroquímicas.

ESI	Ionóforo [% m/m]	PA*/h	WLT**	Log(LDI)	Log(LDS)	S [mV/década]	t _R /s	R/MΩ	C _L /μF
0.25-0	0	6	Positivo	NA				0.70	3.26
0.05-0		2		NA				0.66	2.31
0.25-1	1	6		-9.72	-6.65	1.584	430	1.10	2.23
0.05-1		2		-8.17	-6.82	6.788	560	0.52	1.65
0.25-2	2	6		-10.85	-7.63	1.594	392	0.62	3.76
0.05-2		2		-11.54	-4.70	4.929	464	0.43	2.22
0.25-4	4	6		-10.68	-7.30	1.548	264	0.27	3.59
0.05-4		2		-9.10	-4.46	1.161	425	0.55	3.56

*PA: Pre acondicionamiento. **WLT: *Water Layer Test*.

6.4.1 Estudio previo del efecto del pre acondicionamiento en los ESI

Una de las primeras variables que se exploró en los experimentos de potenciometría fue la importancia de dar un pre acondicionamiento a los electrodos al sumergirlos en agua desionizada durante algunas horas antes de comenzar las determinaciones potenciométricas. Este proceso ayuda a que cualquier impureza iónica residual en los sensores se difunda fuera de la membrana antes de que las determinaciones comiencen. Al principio, esta variable fue que se exploró para obtener resultados óptimos en los estudios subsecuentes de potenciometría. En esta sección se describen las tendencias generales que se ilustran de manera más detallada en el Apéndice B.3.

En primer lugar, se explora el comportamiento de los ESI cuando no se realiza ningún pre acondicionamiento, es decir, cuando los ESI se colocan en un experimento potenciométrico directamente después de haber sido contruidos. En general, se observa que la deriva de potencial es un fenómeno importante en estos sistemas al entrar en contacto por primera vez con una disolución de prueba.

El segundo paso consistió en probar los ESI con un pre acondicionamiento de dos horas. En este régimen se observaron resultados satisfactorios para los ESI de





menor área, porque se obtuvieron respuestas más estables. Los ESI de mayor área tuvieron comportamientos muy similares a las pruebas sin pre acondicionamiento.

El tercer paso consistió en probar el comportamiento de los ESI después de 6 horas de pre acondicionamiento. Bajo este régimen se observan determinaciones con menos ruido y con menos deriva de potencial para electrodos de mayor área y determinaciones con más ruido para los electrodos de menor área.

Finalmente, se extendió el tiempo de pre acondicionamiento a 12 horas. A pesar de registrar determinaciones con poca deriva de potencial, bajo este régimen, se observó más ruido que en las determinaciones con menor tiempo de pre acondicionamiento.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede considerar que el tiempo de pre acondicionamiento afecta a las membranas de manera importante, de tal forma que los electrodos de distinta área tienen distintos tiempos de pre acondicionamiento óptimos. Para asegurar la obtención de los mejores resultados para cada electrodo es necesario analizar el comportamiento de los electrodos de mayor área tras 6 horas de pre acondicionamiento, mientras que los de menor área tendrán mejores resultados si sólo se usa un pre acondicionamiento de 2 horas.

6.4.2 Presencia de una capa acuosa en los ESI

De acuerdo con lo reportado por el grupo de investigación de Pretsch en el año 2000,²⁰ los ESI que contuvieran una capa acuosa, se caracterizarían por tener una deriva de potencial característica que se debería a la difusión de iones que ocurre durante el *Water Layer Test*, este efecto no se presentaría en los ESI sin capa acuosa. Estos dos comportamientos se pueden ver en la sección 2.6. Para los ESI estudiados, se observa un comportamiento característico a un ESI con capa acuosa (Gráfico 7). En este gráfico se muestran los cambios de disolución aproximadamente a 1.5 y 3.7 h después del inicio del experimento y se resaltan las zonas relevantes para identificar derivas de potencial ($\Delta E/\Delta t$) durante el experimento. Este efecto fue independiente del área de los electrodos y de la concentración del ionóforo en la membrana.



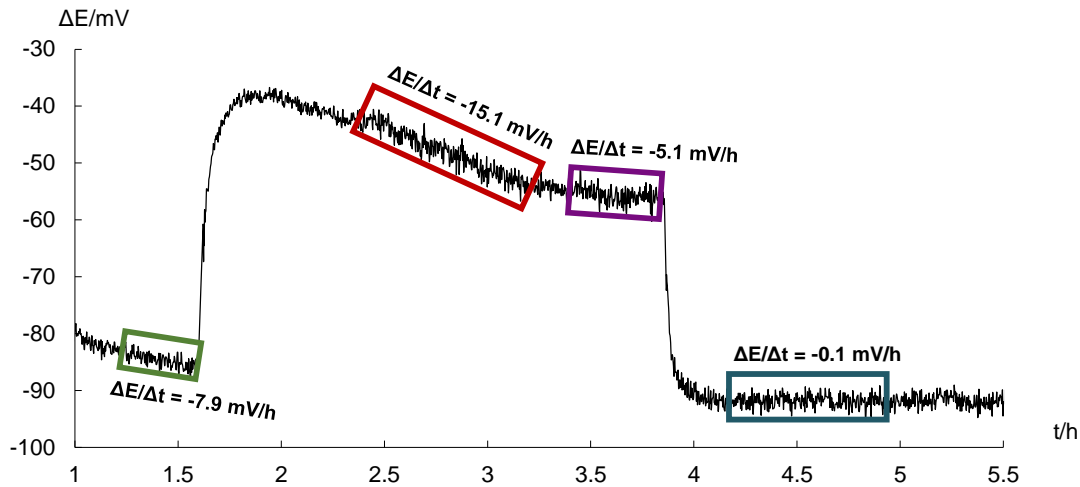


Gráfico 7. Water Layer Test para un ESI sin complejo Cu-Salfen en su membrana selectiva (ESI-0.25-0) bajo las condiciones descritas en la sección 5.5.3.

6.4.3 Análisis de los resultados en potenciometría para los ESI

6.4.3.1 Resultados generales de los sistemas estudiados

Se observó el comportamiento de dos sistemas ESI que variaban en el tamaño de la membrana selectiva de iones. En ambos sistemas se cuidó que las condiciones de operación fueran lo más similares posibles, de tal manera que la única variable relevante fuese la diferencia en tamaño de las membranas poliméricas o bien el contenido del componente de reconocimiento iónico hacia aniones.

En general, se observó que los electrodos de mayor área (0.25 cm^2) tuvieron un comportamiento más estable que los electrodos de menor área (0.05 cm^2), este efecto probablemente se deba a una mejor transducción entre la membrana selectiva y el ITO debido al área mayor.

A pesar de estas diferencias, es posible comparar los comportamientos de electrodos de diferente área manteniendo constantes las condiciones de pre acondicionamiento (según las optimizaciones mencionadas en la sección 6.4.1) y la cantidad de ionóforo en la membrana.





En primer lugar, se comparó el comportamiento de los electrodos blancos (**ESI-0.25-0** y **ESI-0.05-0**). Para esto se presentan los gráficos 8a y 8b en donde se ilustra el comportamiento de cada tipo de electrodo con 0% de ionóforo en la membrana.

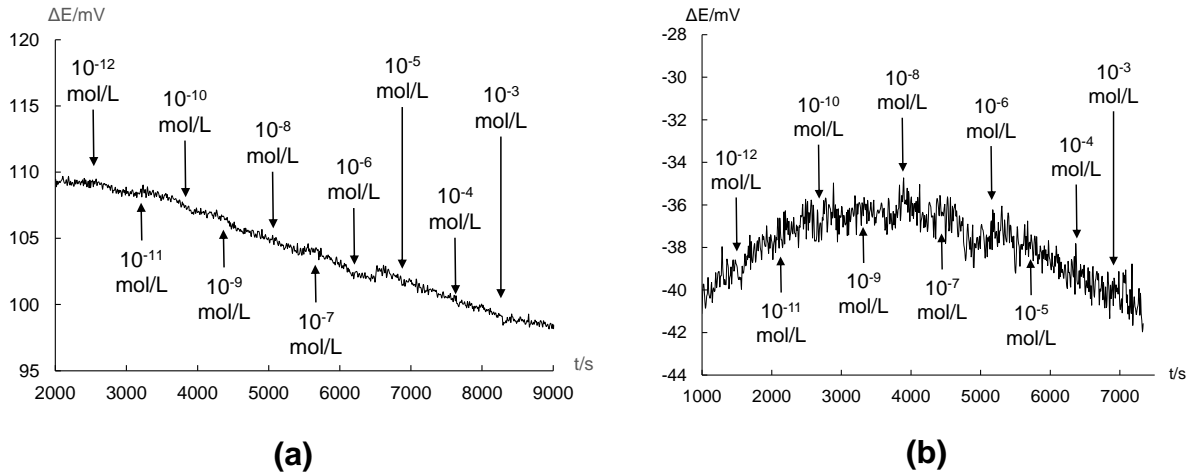


Gráfico 8. ΔE en función del tiempo para: (a) ESI-0.25-0 (6 horas de pre acondicionamiento) (b) ESI-0.05-0 (2 horas de pre acondicionamiento).

Para los electrodos que no contenían ionóforo, se esperaba observar solamente la deriva de potencial en función del tiempo y no observar cambios significativos en la diferencia de potencial al momento de aumentar la concentración del analito en la muestra. La respuesta de estos dos sensores, por lo tanto, es tal como se esperaba.

El siguiente grupo de electrodos que se analizaron son los que tienen una membrana selectiva a aniones conformada por el terpolímero que contiene 1% m/m de **Cu-Salfen**. Para estos electrodos, en primer lugar, se presentan los gráficos 9a y 9b, que ilustran el comportamiento de los electrodos en función del tiempo y de las adiciones de analito.



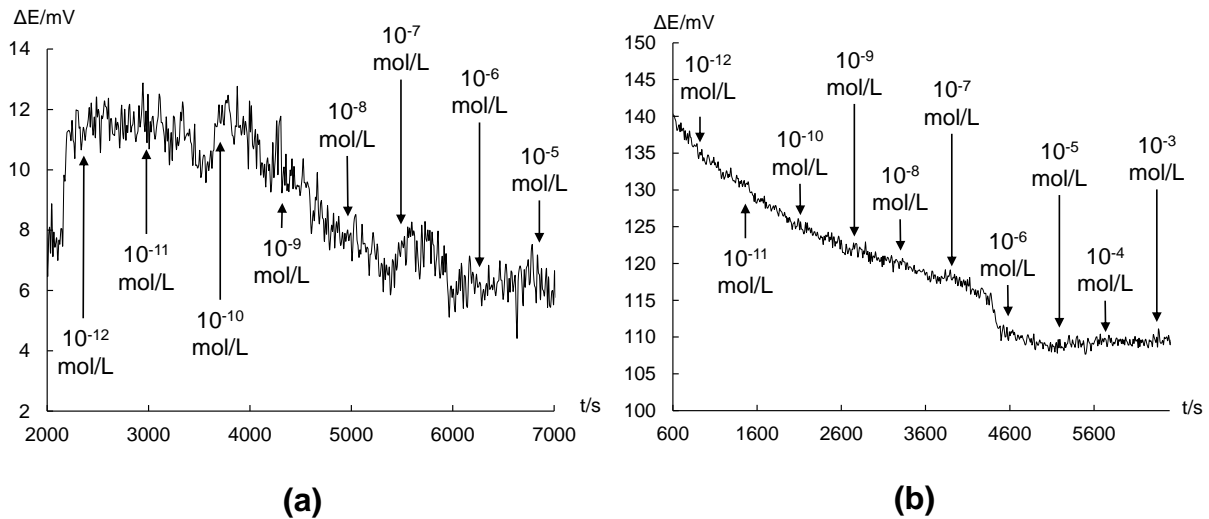


Gráfico 9. ΔE en función del tiempo para: (a) ESI-0.25-1 (6 horas de pre acondicionamiento) (b) ESI-0.05-1 (2 horas de pre acondicionamiento).

Como se puede observar en los dos gráficos anteriores, no sólo se observa una deriva de potencial como en el caso de los electrodos blancos, sino que también se pueden observar respuestas tras adicionar un analito en el medio. En el electrodo de mayor área (**ESI-0.25-1**), las respuestas son más notorias que en el electrodo de menor área (**ESI-0.05-1**). El promedio en el tiempo de respuesta para el electrodo de mayor área fue de 430 s, mientras que para el de menor área fue de 560 s.

En los gráficos 10a y 10b se presentan las curvas de calibración correspondientes a los electrodos que contienen 1% m/m del elemento de reconocimiento iónico en su membrana selectiva. Según la información de este gráfico, el intervalo lineal para el electrodo de mayor área es mucho más amplio que para el electrodo de menor área. Las ecuaciones de N-E son $\Delta R = -15.431 - 1.584 \log C_{AcO^-}$ y $\Delta R = -62.897 - 6.788 \log C_{AcO^-}$ respectivamente.



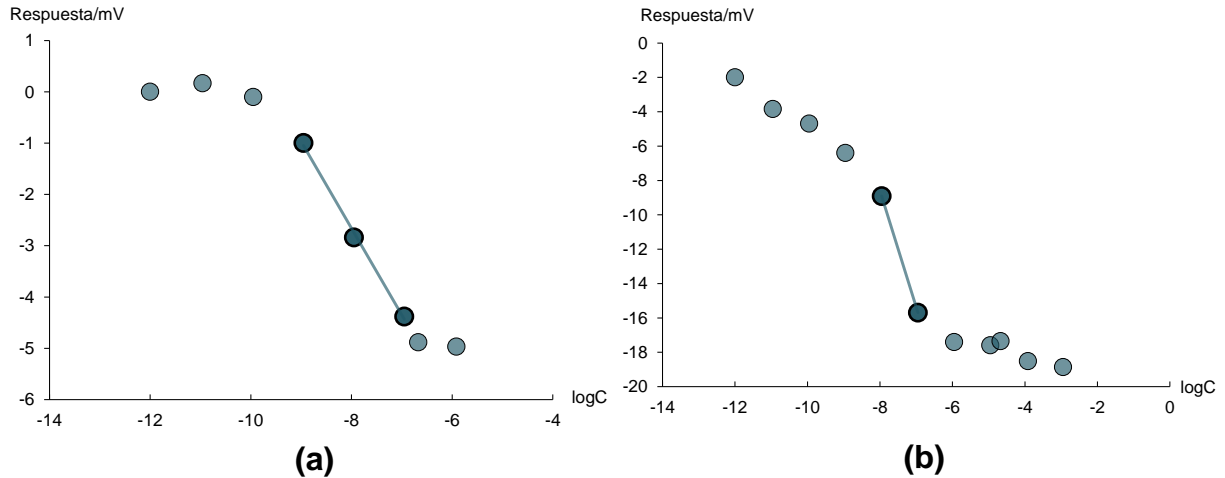


Gráfico 10. Respuesta en función $\log C_{AcO^-}$ para (a) ESI-0.25-1 y (b) ESI-0.05-1.

De la misma manera que en los dos casos anteriores, se analiza el comportamiento de los dos electrodos que contienen 2% m/m en la membrana terpolimérica. Se presentan los gráficos 11a y 11b de ΔE en función del tiempo y los gráficos 12a y 12b de respuesta en función del logaritmo de la concentración del analito. La ecuación de N-E para el electrodo con mayor área fue $\Delta R = -18.050 - 1.594 \log C_{AcO^-}$ y para el electrodo con menor área fue $\Delta R = -57.017 - 4.929 \log C_{AcO^-}$. Mientras que t_R fue en promedio 392 s para el electrodo de mayor área y 464 s para el electrodo de menor área.

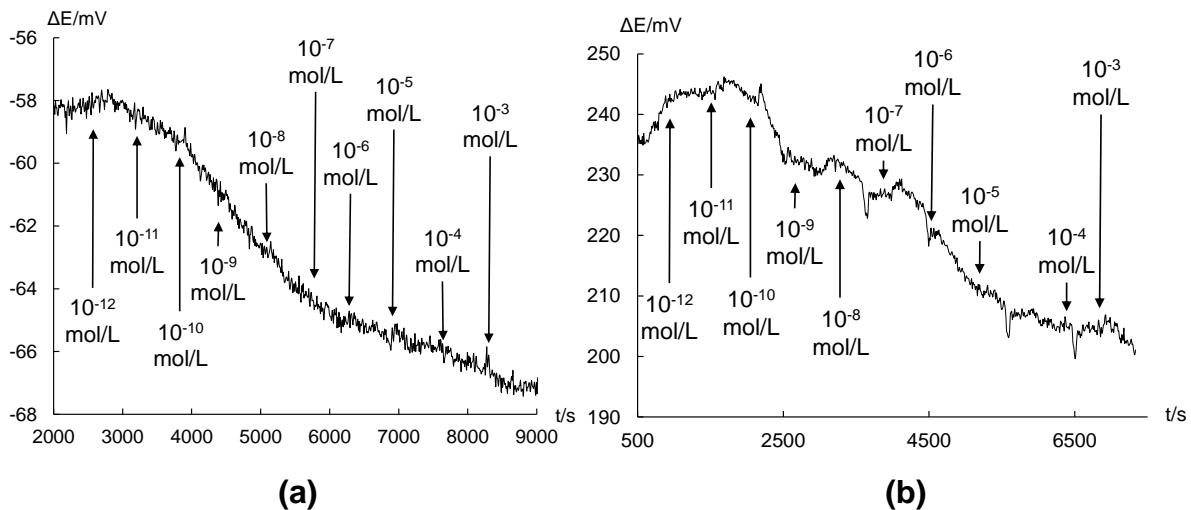


Gráfico 11. ΔE en función del tiempo para: (a) ESI-0.25-2 (6 horas de pre acondicionamiento) (b) ESI-0.25-2 (2 horas de pre acondicionamiento).



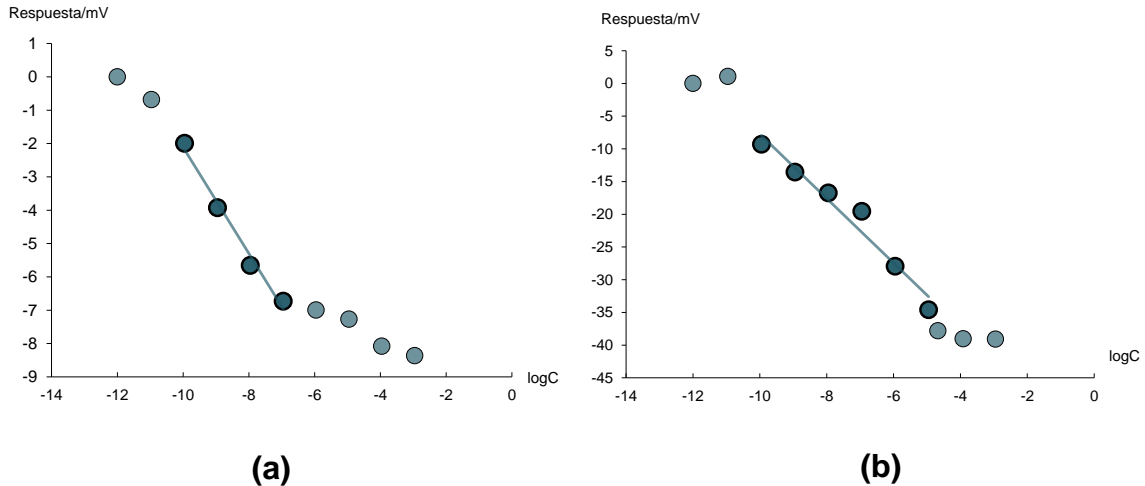


Gráfico 12. Respuesta en función $\log C_{AcO^-}$ para (a) ESI-0.25-2 y (b) ESI-0.05-2.

Finalmente se presentan los resultados para los **ESI-0.25-4** y **ESI-0.05-4** que están contruidos con una membrana polimérica con 4% m/m del complejo **Cu-Salfen**. Los gráficos 13a, 13b, 14a y 14b muestran las tendencias de ΔE en función del tiempo, los límites de detección y el intervalo lineal. Para este sistema se encuentran tiempos de respuesta de 264 s para el electrodo de mayor área y 425 s para el electrodo de menor área. La ecuación de N-E para el primero fue $\Delta R = -16.742 - 1.548 \log C_{AcO^-}$ y para el segundo fue $\Delta R = -9.956 - 1.161 \log C_{AcO^-}$.

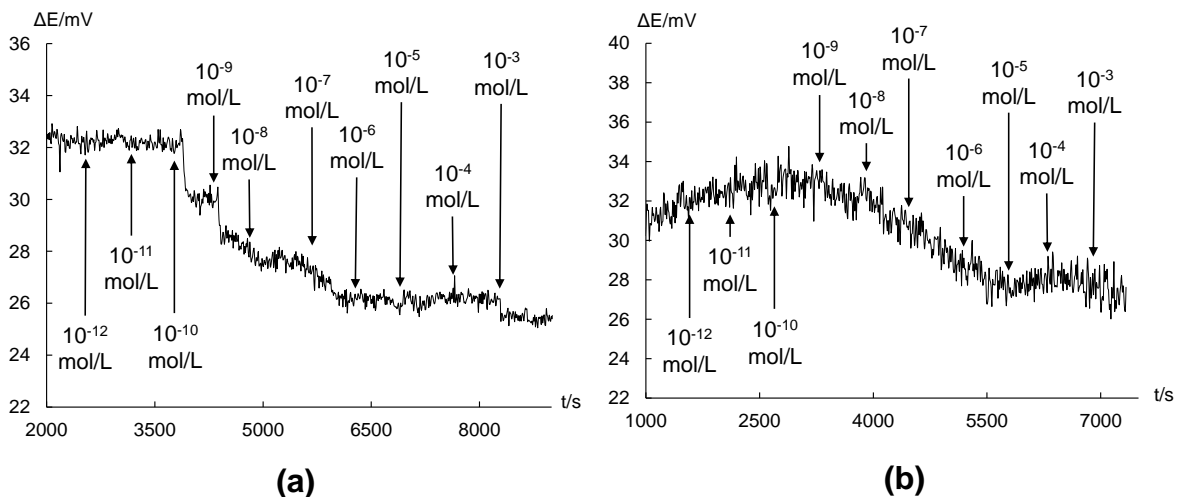


Gráfico 13. ΔE en función del tiempo para: (a) ESI-0.25-4 (6 horas de pre acondicionamiento) (b) ESI-0.05-4 (2 horas de pre acondicionamiento).

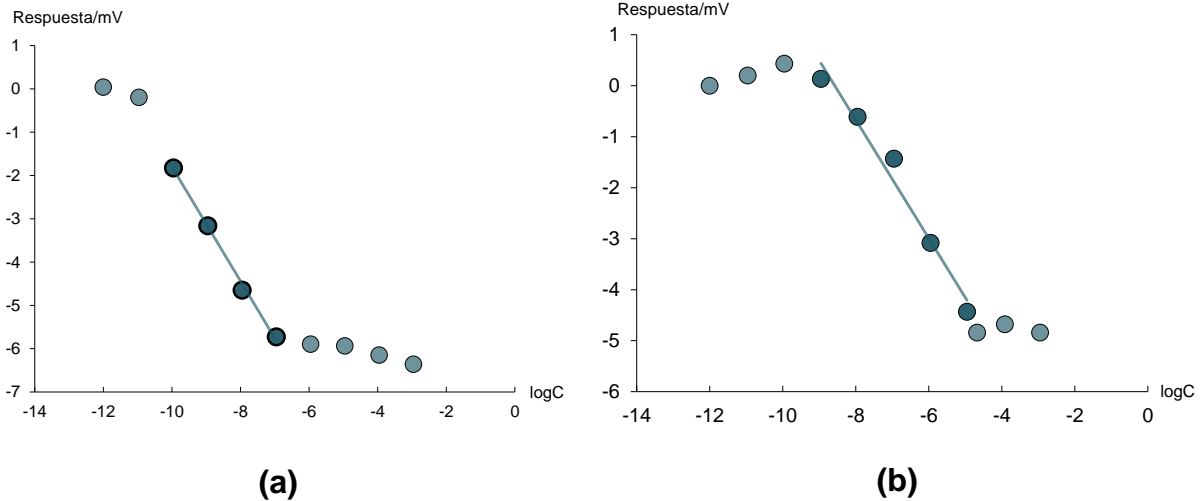


Gráfico 14. Respuesta en función $\log C_{AcO^-}$ para (a) ESI-0.25-4 y (b) ESI-0.05-4.

6.4.3.2 Efecto de las características de los ESI en el intervalo lineal

Utilizando los resultados resumidos en la sección 6.4.3.1, se pueden analizar las tendencias pertinentes para cada uno de los parámetros analíticos de los electrodos en potenciometría. En primer lugar, es necesario examinar los límites de detección para cada uno de los sistemas que presentan una respuesta frente al anión acetato. En general, los intervalos lineales de los ESI se presentan entre las concentraciones 10^{-11} y 10^{-6} mol/L de acetato de potasio.

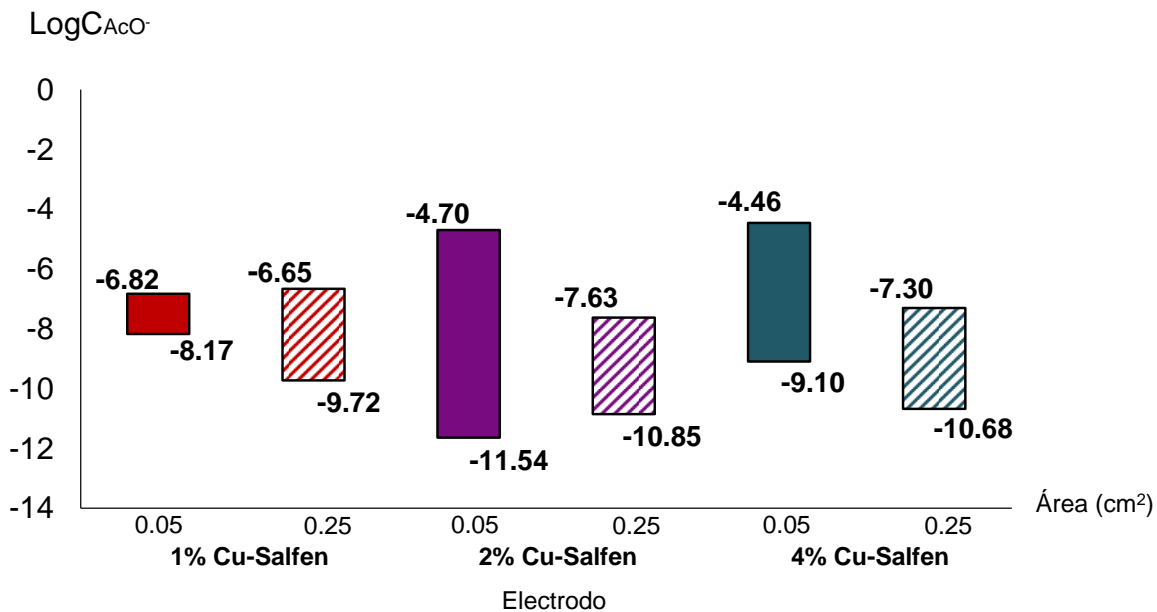


Gráfico 15. Intervalos lineales para los ESI construidos.





De manera ilustrativa, se presentan en el Gráfico 15 los intervalos lineales para los seis electrodos (1%, 2% y 4% m/m **Cu-Salfen** de ambas áreas) que presentan una respuesta frente las adiciones del ion acetato. Se puede observar en general que entre electrodos con la misma cantidad de ionóforo en la membrana, los límites de detección inferiores (LDI) son menores para los ESI de mayor área que para los de menor área. Este fenómeno se debe a que es más grande la probabilidad que se den las interacciones supramoleculares entre el ionóforo y el analito en los electrodos de mayor área porque contienen una mayor cantidad del elemento de reconocimiento aniónico por cada sensor. También se puede observar que, para electrodos de la misma área, el LDI depende fuertemente de la concentración de ionóforo en la membrana. Para los sensores con mayor proporción de **Cu-Salfen**, se obtienen menores LDI. Por su parte, los límites de detección superiores (LDS) son cercanos para los seis electrodos, indicando que la saturación de los sitios de reconocimiento se alcanza en concentraciones de alrededor del intervalo 10^{-6} - 10^{-4} mol/L. Finalmente, se analizan los comportamientos en el intervalo lineal de los ESI. Para cuatro de los seis sensores, se observa que el intervalo lineal abarca entre tres y cuatro órdenes de magnitud, lo cual es un resultado favorable.

6.4.3.3 Efecto de las características de los ESI en la sensibilidad

La sensibilidad analítica es un indicador de que tan cuantitativas y detectables serán las respuestas de cualquier método analítico; por lo tanto, mientras mayor sea este valor, mejor será la respuesta. El valor de la sensibilidad es el valor obtenido de la pendiente de la ecuación de N-E: $\Delta E_{\text{celda}} = K + S \log(C_{\text{AcO}^-})$ (adaptada de la ecuación 2.2) y varía para cada uno de los sistemas estudiados. A manera de comparación, se concentran los valores de sensibilidad para los electrodos que tuvieron una respuesta en el Gráfico 16.



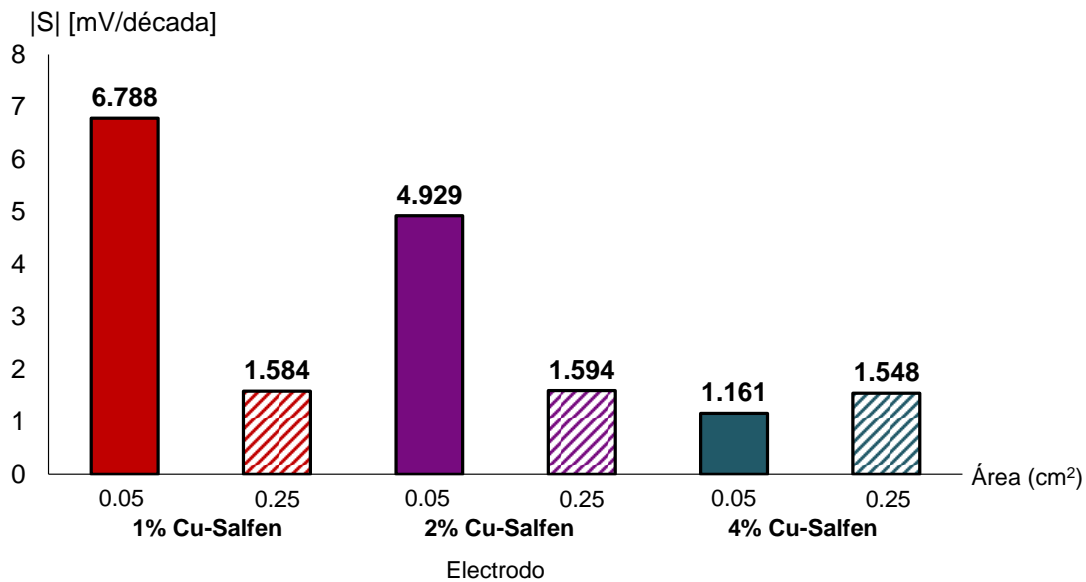


Gráfico 16. Valores de sensibilidad (valor absoluto) para los ESI construidos.

Lo primero que se puede observar es que, en los electrodos de mayor área, la sensibilidad no cambia de manera significativa dependiendo de la cantidad de ionóforo en la membrana y en todos los casos está alrededor de 1.5 mV ($\beta=2.5\%$). Este comportamiento contrasta de manera importante con lo que se observa en los electrodos de menor área porque en estos, al disminuir la cantidad de ionóforo en la membrana, esto causa que la sensibilidad del electrodo disminuya. Este fenómeno ocurre probablemente porque la difusión de los iones dentro de la membrana de menor área genera potenciales de membrana con mayor variabilidad que en las membranas de mayor tamaño.

6.4.3.4 Efecto de las características de los ESI en los tiempos de respuesta

Como se menciona en la sección 2.5.4, se considera como tiempo de respuesta al tiempo que transcurre desde el momento en el que la actividad del analito en la disolución ha cambiado (al momento de realizar una adición) y el momento en el que el potencial se ha estabilizado. Este parámetro da información importante acerca del comportamiento de los sensores en análisis en tiempo real y por tanto la determinación de t_R es esencial. Los datos de tiempo de respuesta para los seis electrodos estudiados se comparan en el Gráfico 17.



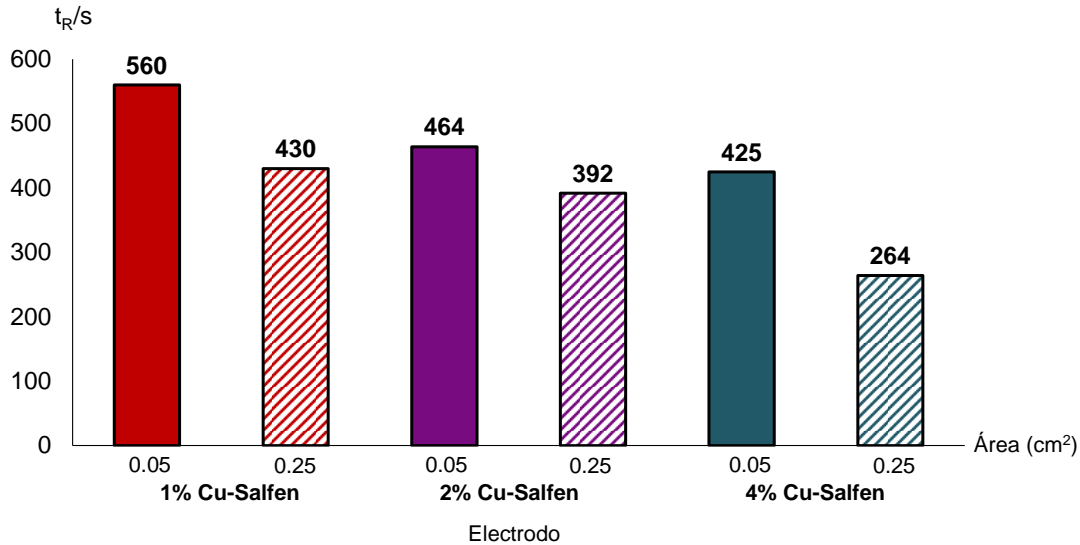


Gráfico 17. Valores de tiempo de respuesta promedio para los ESI construidos.

Los tiempos de respuesta promedio para los seis electrodos oscilan entre 5 y 10 min; a pesar de que estos tiempos de respuesta no son instantáneos, la detección del analito es lo suficientemente rápida para poder utilizar estos sensores en un análisis rutinario. La primera tendencia importante es que el t_R para un ESI con mayor cantidad de ionóforo es menor. Adicionalmente se observa que los electrodos de mayor área tienen t_R menores que los de menor área. Estos dos efectos son de esperarse porque en general, mientras más moléculas de **Cu-Salfen** se tengan es más probable que la respuesta se dé rápidamente.

6.4.4 Determinación de parámetros de los ESI con cronopotenciometría

La determinación de la resistencia de los electrodos, así como de la capacitancia de doble capa permite determinar si los sistemas presentan propiedades favorables que les permitan funcionar en determinaciones potenciométricas. La estimación de este parámetro se realizó para los 8 tipos de electrodos construidos.

La resistencia de los electrodos (Gráfico 18) es una propiedad que se relaciona con la construcción del dispositivo y depende del espesor de la membrana selectiva, del área superficial del electrodo, de la naturaleza de la membrana polimérica (tanto estructura como ordenamiento del polímero) y también del elemento de contacto sólido. Debido a que este parámetro depende fuertemente de varias variables que





son características de cada sistema, se espera que el comportamiento no siga tendencias muy marcadas. Sin embargo, lo que sí se debe de esperar es tener valores de resistencia dentro del mismo orden de magnitud, porque los sistemas tienen una composición muy similar. El análisis de los resultados cronopotenciométricos permite calcular valores de resistencia del orden de $10^6 \Omega$, estos valores de resistencia son similares a los reportados en la literatura para electrodos en estado sólido y para electrodos selectivos de iones comerciales^{54,55,56}.

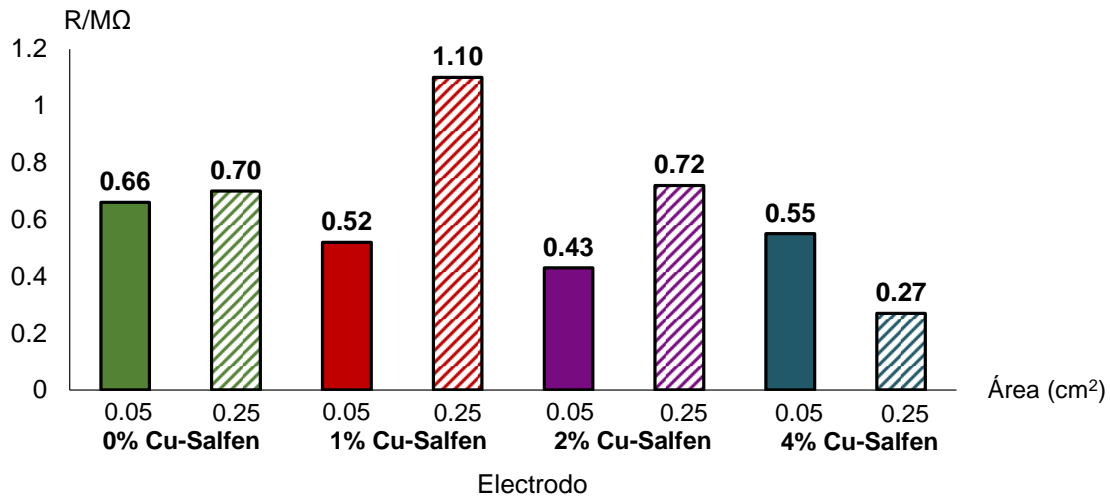


Gráfico 18. Valores de resistencia para los ESI construidos.

Por otra parte, la capacitancia es una propiedad de la doble capa eléctrica que se forma entre la superficie de los ESI y el bulto de la disolución, por lo tanto, depende de manera menos significativa en los elementos de construcción del sensor; no obstante, sus propiedades están definidas por el área superficial del electrodo y el espesor de la doble capa eléctrica. En estos sistemas en particular, se espera que la doble capa eléctrica tenga el mismo grosor sin importar las características del electrodo, por lo que este parámetro no afectará de manera importante a la capacitancia de doble capa. En contraste, lo que sí afectará de manera directa a la capacitancia, será el área superficial del electrodo, es decir, los ESI con mayor área tendrán valores de capacitancia más grandes. Esta tendencia se observa de manera clara en el Gráfico 19.



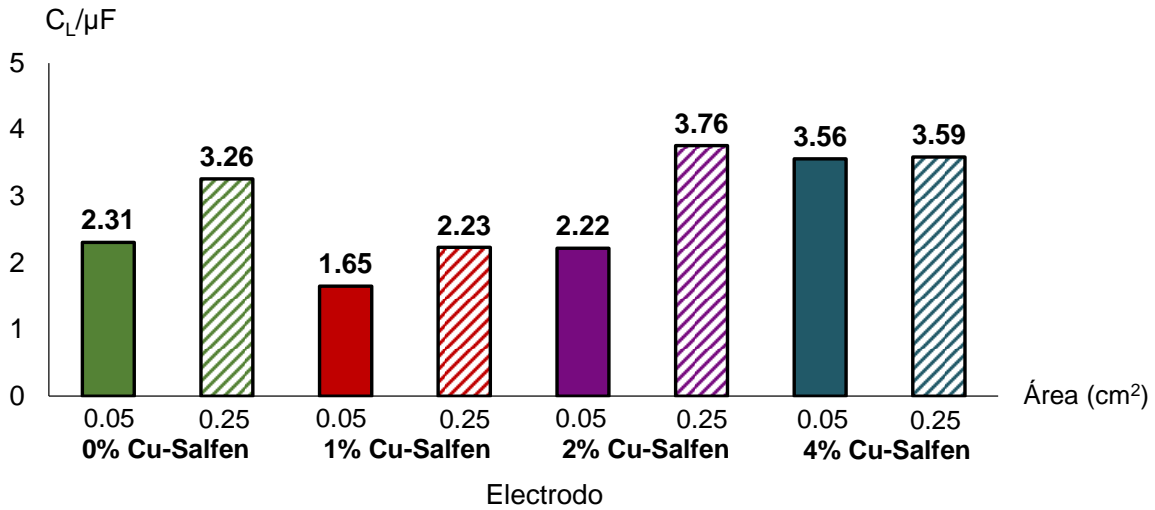


Gráfico 19. Valores de capacitancia de doble capa para los ESI construidos.

La capacitancia de los electrodos se relaciona con la deriva de potencial que estos presentan tanto en los experimentos de potenciometría como en cronopotenciometría y en sistemas con menos deriva de potencial se observarán capacitancias más grandes. En estos sistemas, la capacitancia es baja en comparación a lo reportado en la literatura y esto promueve la deriva de potencial que se observa en las secciones anteriores.²⁴



7. Conclusiones

De acuerdo con los resultados experimentales, se confirmó la obtención del complejo **Cu-Salfen** con un buen rendimiento. La presencia de un grupo alílico en su estructura permitió formar terpolímeros con distinto contenido de este complejo comprobando sus identidades con ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN y sus propiedades termo analíticas a través de TGA y DSC.

Adicionalmente, a través de la construcción de ESI de contacto sólido, se comprobó la hipótesis ya que las interacciones del elemento de reconocimiento con el analito permitieron obtener comportamientos convenientes para detectar al ion acetato en medios diluidos. Adicionalmente las propiedades electroquímicas de los electrodos son similares a sistemas ya reportados y por lo tanto se comprueba que estos ESI pueden actuar como sensores potenciométricos. Finalmente, se identifican algunas posibilidades de mejora en la estabilidad de las respuestas potenciométricas que podrían dar pauta a futuras optimizaciones.





8. Perspectivas

La optimización de los ESI de contacto sólido es uno de los retos más importantes que actualmente tiene la potenciometría y una de las maneras de lograr este objetivo es a través del uso de nuevos materiales. En este sentido, una de las áreas que influirá en el futuro de este sistema será la implementación de nuevas tecnologías que aprovechen el uso de estos materiales.

Según lo que se observó existen opciones para mejorar la respuesta de los ESI de contacto sólido construidos durante este proyecto. Para tratar el problema de estabilidad en las respuestas potenciométricas se tendría la opción de aumentar la hidrofobicidad de la interfase membrana-transductor a través del uso de materiales con distintas propiedades. Adicionalmente, futuras investigaciones deberán explorar la selectividad de estos sistemas frente a interferentes y el comportamiento de los ESI en muestras complejas para evaluar la robustez de los sensores.

Este proyecto permitió además investigar la viabilidad del uso de materiales novedosos para el campo de los ESI de contacto sólido. En este caso, la introducción del ITO como transductor nanoestructurado y la incorporación covalente del elemento de reconocimiento en la membrana selectiva sirvieron como pruebas de conceptos de la implementación de nuevas tecnologías en este tipo de sensores. El futuro desarrollo e implementación de sistemas innovadores permitirá lograr la optimización de esta técnica analítica para obtener sensores más efectivos o más accesibles.





9. Referencias

1. Thomson Reuters. Journal citation reports. <https://jcr.incites.thomsonreuters.com/JCRJournalHomeAction.action> (Fecha de consulta: 28 de noviembre de 2017).
2. Hirata, H.; Dato, K. Copper(I) sulphide-impregnated silicone rubber membranes as selective electrodes for copper(II) ions. *Talanta* **1970**, 17 (9), 883-887.
3. Frant, M. S. Where did ion selective electrodes come from? *J. Chem. Ed.* **1997**, 74 (2), 159-166.
4. Bard, J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*; John Wiley & Sons Inc.: Phoenix, **2001**.
5. Bühlmann, P.; Chen, L. D. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; John Wiley & Sons, Ltd., **2012**.
6. Sensors in analytical chemistry. In *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*; Valcárcel, M., de Castro, L., Eds.; Elsevier, **1994**; Vol. 16.
7. Bakker, E.; Quin, Y. Electrochemical sensors. *Anal. Chem.* **2006**, 78 (12), 3965-3983.
8. Hu, J.; Stein, A.; Bühlmann, P. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. *Trends Anal. Chem.* **2016**, 76, 102-114.
9. Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: Recommended methods for reporting $K_{A,B}^{\text{pot}}$ values. *Pure & Appl. Chem.* **1995**, 67, 507-518.
10. Bakker, E.; Pretsch, E. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *Trends Anal. Chem.* **2005**, 24 (3), 199-207.





11. Rieger, P. H. *Electrochemistry*; Prentice Hall Inc. : Estados Unidos, **1987**.
12. Michalska, A. All-Solid-State ion selective and all-solid-state reference electrodes. *Electroanalysis* **2012**, 24 (6), 1253-1265.
13. Pungor, E.; Toth, K. Ion selective electrodes. *Anal. Sci.* **1987**, 3, 387-393.
14. Frant, M.; Ross, J. W. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. *Anal. Chem.* **1968**, 40 (7), 1169-1171.
15. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*; Prentice Hall: Edinburgh, **2010**.
16. Harris, D. C. *Quantitative chemical analysis*; W.H. Freeman and Company: Estados Unidos, **2010**.
17. Maccà, C. Response time of ion-selective electrodes, current usage versus IUPAC recommendations. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 512, 184-190.
18. Buck, R. P.; Lidner, E. Recommendations for nomenclature ion selective electrodes. *Pure & Appl. Chem.* **1994**, 66 (12), 2527-2536.
19. Veder, J.-P.; De Marco, R.; Clarke, G.; Chester, R.; Nelson, A. Elimination of undesirable water layers in solid-contact polymeric ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* **2008**, 80 (17), 6731-6740.
20. Fibbioli, M.; Morf, W. E.; Badertscher, M.; de Rooji, N. F.; Pretsch, E. Potential drifts of solid-contacted ion-selective electrodes due to zero-current ion fluxes through the sensor membrane. *Electroanalysis* **2000**, 12 (16), 1286-1292.
21. Wardak, C. Solid contact nitrate ion-selective electrode based on ionic liquid with stable and reproducible potential. *Electroanalysis* **2014**, 26, 864-872.





22. Lingane, P. J. Chronopotentiometry. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2008**, 1 (4), 587-634.
23. Lee, J.-W.; Shin, H.-C.; Pyun, S.-I.; Go, J.-Y. *Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium*; Springer: Berlin, **2012**.
24. Bobacka, J. Potential stability of all-solid-state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4932-4937.
25. Lehn, J.-M. *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*; VCH Verlagsgesellschaft GmbH, **1995**.
26. Anderson, G. L.; McNellis, L. A. Enzyme-Linked antibodies: a laboratory introduction to the ELISA assay. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75 (10), 1275.
27. Mikhelson, N. *Ion-Selective electrodes*; Springer: Rusia, 2013.
28. Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. Polymer membrane ion-selective electrodes-What are the limits? *Electroanalysis* **1999**, 11 (13), 915-933.
29. Schiff, U. Eine neue Reihe organischer Basen. *Annalen der Chemie* **1864**, 131 (1), 118-119.
30. Tidwell, T. T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of β -Lactam synthesis. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2007**, 47 (6), 1016-1020.
31. Whiteoak, C. J.; Salassa, G.; Kleij, A. W. Recent advances with π -conjugated salen systems. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 622-631.
32. Dalla Cort, A.; De Bernardin, P.; Forte, G.; Yafteh Minah, F. Metal-salophen-based receptors for anions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3863-3874.
33. Menglian, W.; Yongfeng, Y.; Xue, L.; Serpe, M. J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 127-143.





34. Tapan, K. D.; Smita, P. Review on conducting polymers and their applications. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*, 1487-1500.
35. Neetika, G.; Shalini, S.; Irfan, A. M.; Kumar, D. Advances in sensors based on conducting polymers. *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, *65*, 546-557.
36. Van Krevelen , D. W.; Nijenhuis, K. T. *Properties of polymers*; Elsevier B.V.: Oxford, **2009**.
37. Fried, J. R. *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall: Estados Unidos, **2014**.
38. Penzel, E. Polyacrylates. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Ludwigshafen, **2012**; Vol. 28, pp 516-536.
39. Monroy-Barreto, M.; Esturau-Escofet, N.; Briseño-Terán, M.; Pérez Vázquez, M. d. C. Microstructural characterization and thermal analysis of block copolymer of methyl methacrylate and n-Butyl Acrylate. *Int. J. Polym. Anal. Ch.* **2012**, *17*, 515-523.
40. Bevington, J. C.; Ebdon, J. R.; Huckerby, T. N. An appraisal of NMR methods for study of end-groups derived from initiators in radical polymerizations. *Eur. Poly. J.* **1985**, *21* (8), 685-694.
41. Brysdon, J. A. *Plastics materials*; Butterworth Heinemann: Londres, **1999**.
42. Schneider, H. A. Polymer class specificity of the glass temperature. *Polymer* **2005**, *46*, 2230-2237.
43. Pierce, R. J.; Leach, R. H. *The printing ink manual*; Springer: Holanda, **2007**.
44. Rochow, T. G.; Tucker, P. A. *Introduction to microscopy by means of light, electrons, X Rays, or acoustics*; Springer, **1994**.





45. Tanji, Y.; Wei, Q. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *Trends Anal. Chem.* **2013**, *51*, 79-86.
46. Kim, H.; Gillmore, C. M. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *86* (11), 6451-6461.
47. Mingzhi, D.; Wangying, X. Polarization mechanism and quasi-electric-double-layer modeling of indium-tin-oxide electric-double-layer thin-film-transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 1-3.
48. Kroke, E.; Wagler, J.; Kämpfe, A. Hypercoordinate silicon complexes of (O,N,N' vs. O,N,O') Schiff base type N-(2-Carbamidophenyl)imines: examples of exclusively O-Silylated carbamides. *Eur. J. Inorg. Chem* **2009**, *2009* (8), 1027-1035.
49. Chen, L.-J.; Mei, F.-M.; Li, G.-X. Cobalt Schiff base complexes with symmetric or asymmetric ligands: syntheses and application for the redox carbonylation of aniline to diphenyl urea. *React Kinet Catal Lett* **2009**, *98* (1), 98-105.
50. Felicio, R. C. Tetradentate Schiff base copper (II) complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* **1999**, *29* (2), 171-192.
51. Vlček, P.; Čadová, E.; Kříž, J.; Janata, M.; Toman, L.; Masař, B. Anionic polymerization of acrylates. XIV. Synthesis of MMA/acrylate block copolymers initiated with ester-enolate/tert-alkoxide complex. *Polymer* **2005**, *46*, 4991-5000.
52. Umoren, S. A.; Solomon, M. M. Polymer characterization: Polymer molecular weight determination. In *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects*; Mendez-Vilas, A., Solano-Martin, A., Eds.; Formatex Research Center S.L: España, **2016**; pp 412-419.





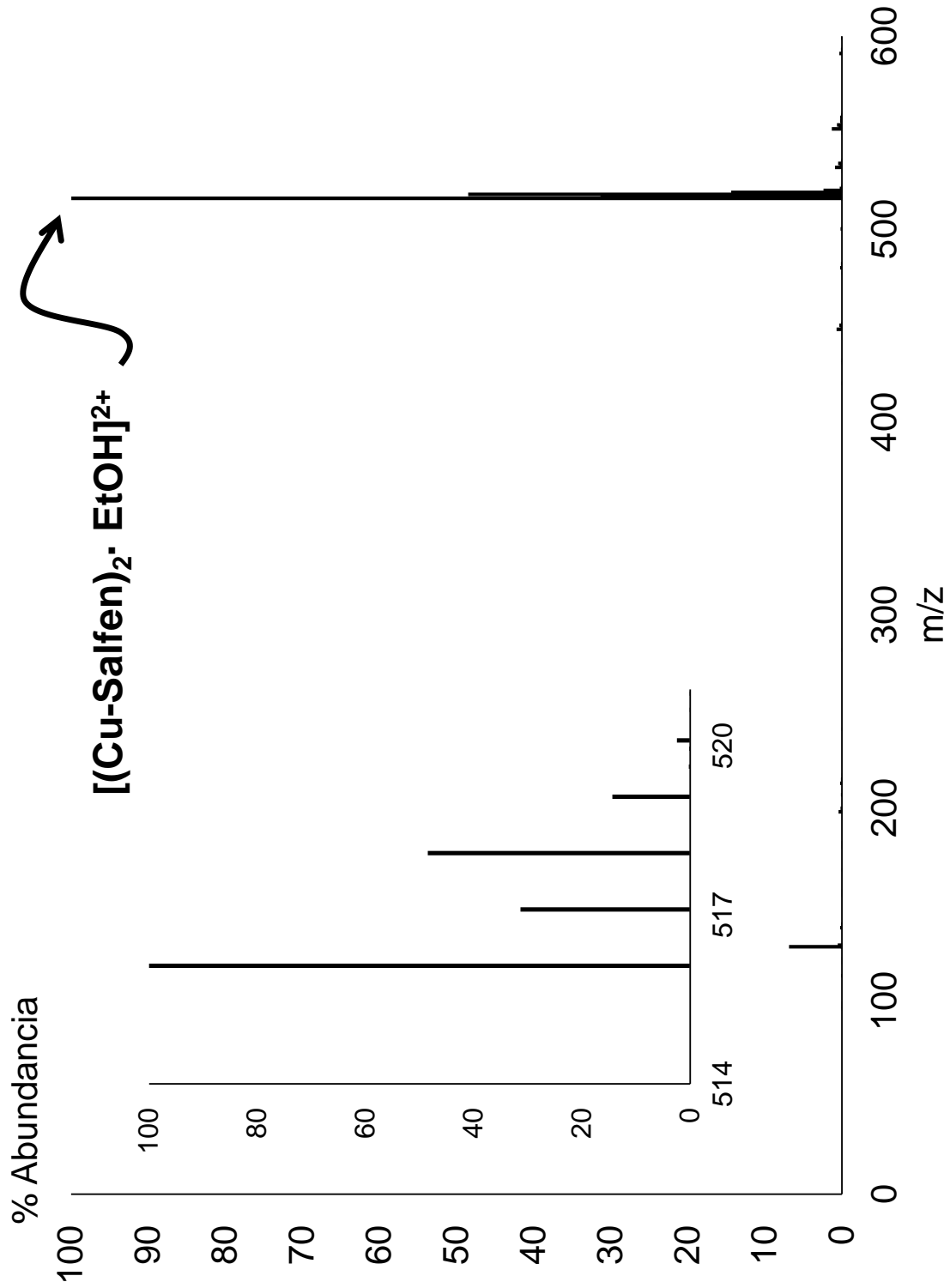
53. Bhanu, V. A.; Kishore, K. Role of oxygen in polymerization reactions. *Chem. Rev* **1991**, 91 (2), 99-117.
54. Diamond, D.; Regan, F. Resistance measurements as a simple diagnostic tool or ion-selective electrode performance. *Electroanalysis* **1990**, 2 (2), 113-117.
55. Vernier. Chloride ion-selective electrode.
<https://www.vernier.com/products/sensors/ion-selective-electrodes/cl-bta/>
(Fecha de consulta: 10 de septiembre de 2017).
56. Vernier. Nitrate ion-selective electrode.
<https://www.vernier.com/products/sensors/ion-selective-electrodes/no3-bta/>
(Fecha de consulta: 10 de septiembre de 2017).





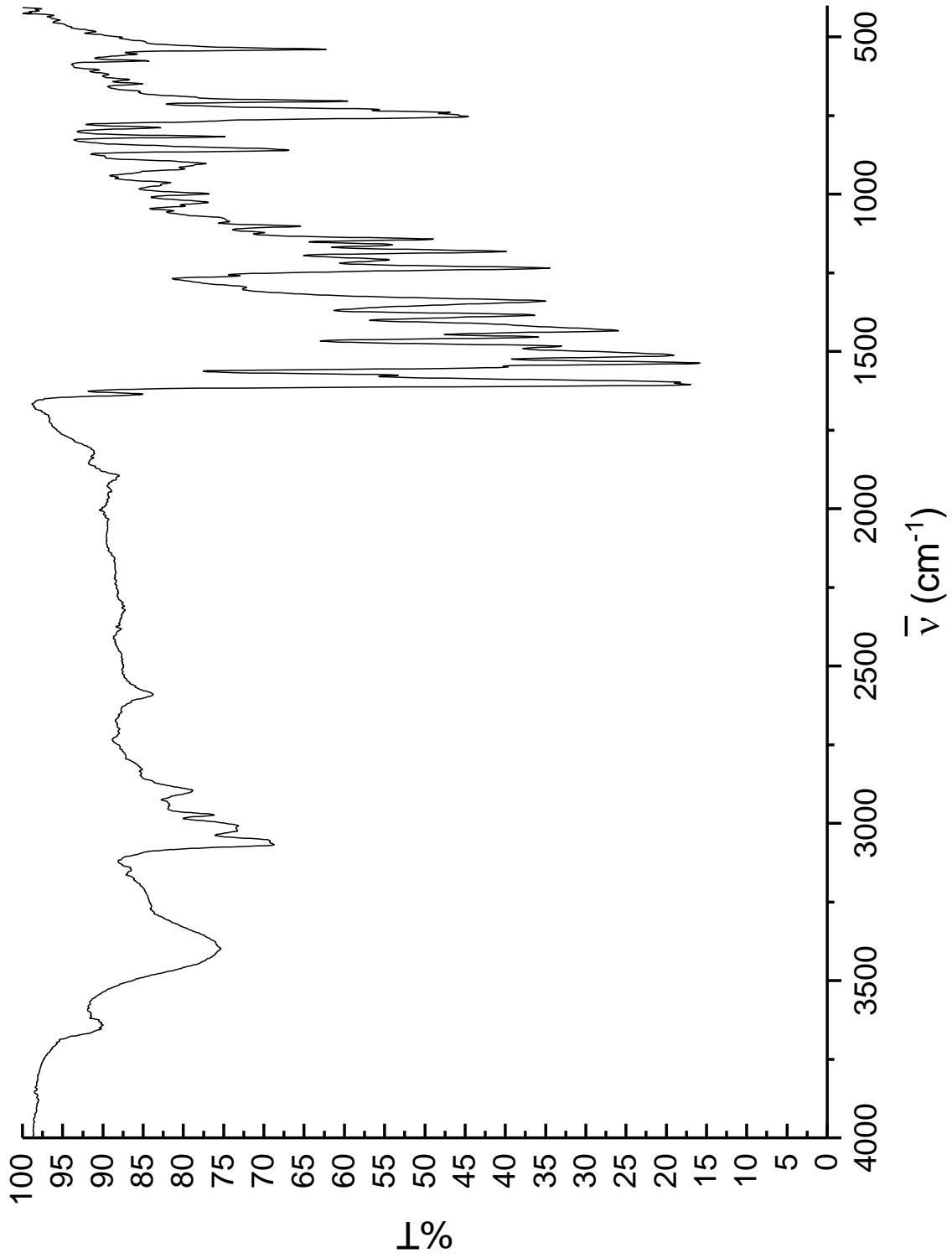
Apéndice A. Técnicas de Caracterización

A.1 Espectro de masas del compuesto Cu-Salfen



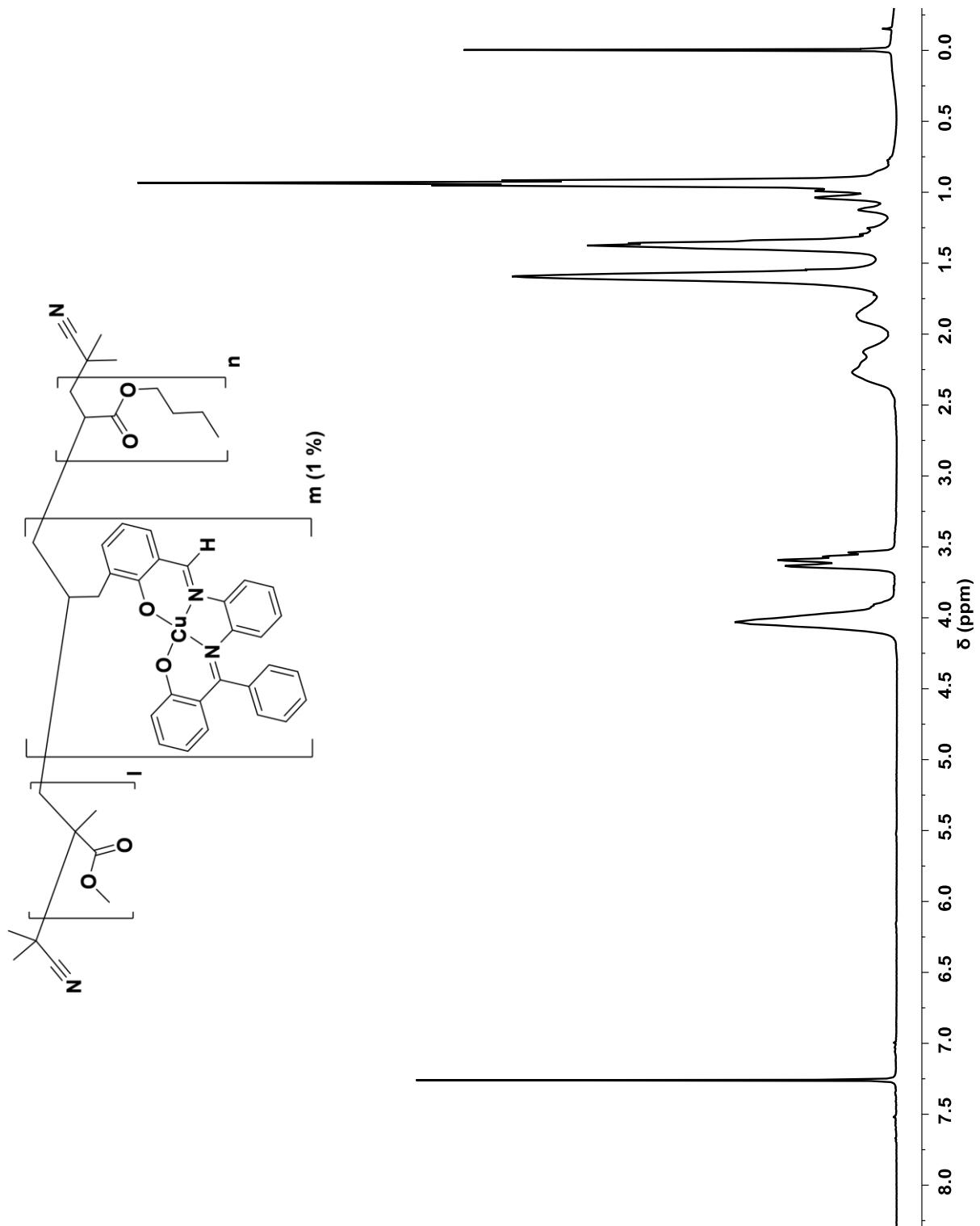


A.2 Espectro de FTIR del compuesto Cu-Salfen



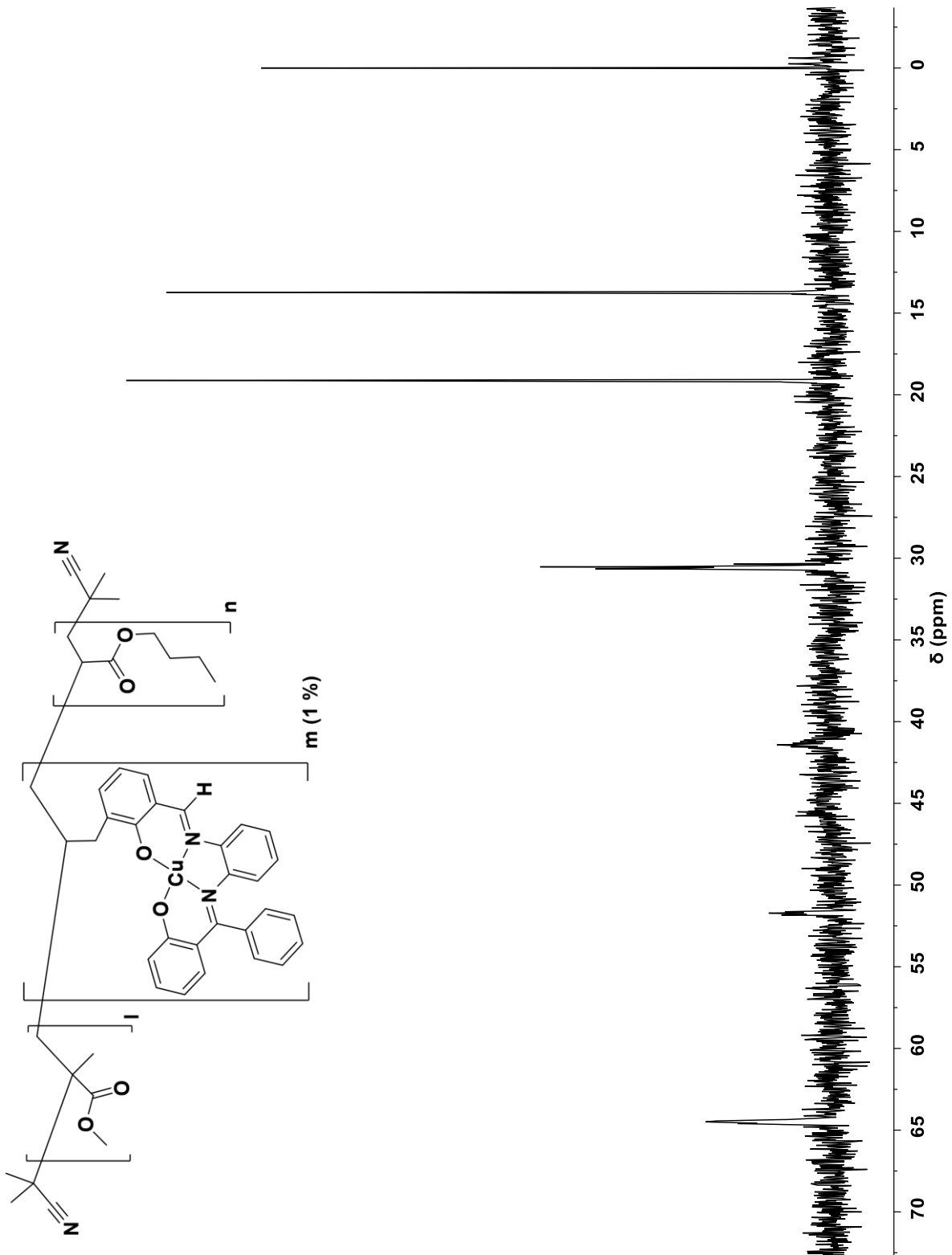


A.3 Espectro de ^1H -RMN para el polímero b (ejemplo representativo)





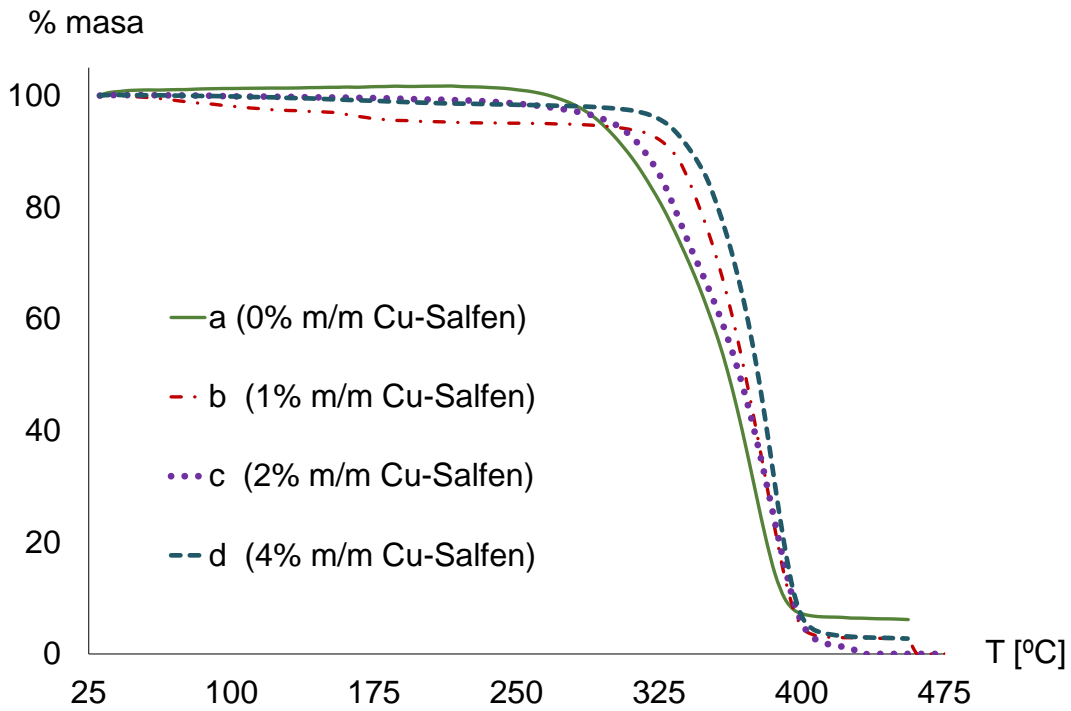
A.4 Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN para el polímero b (ejemplo representativo)



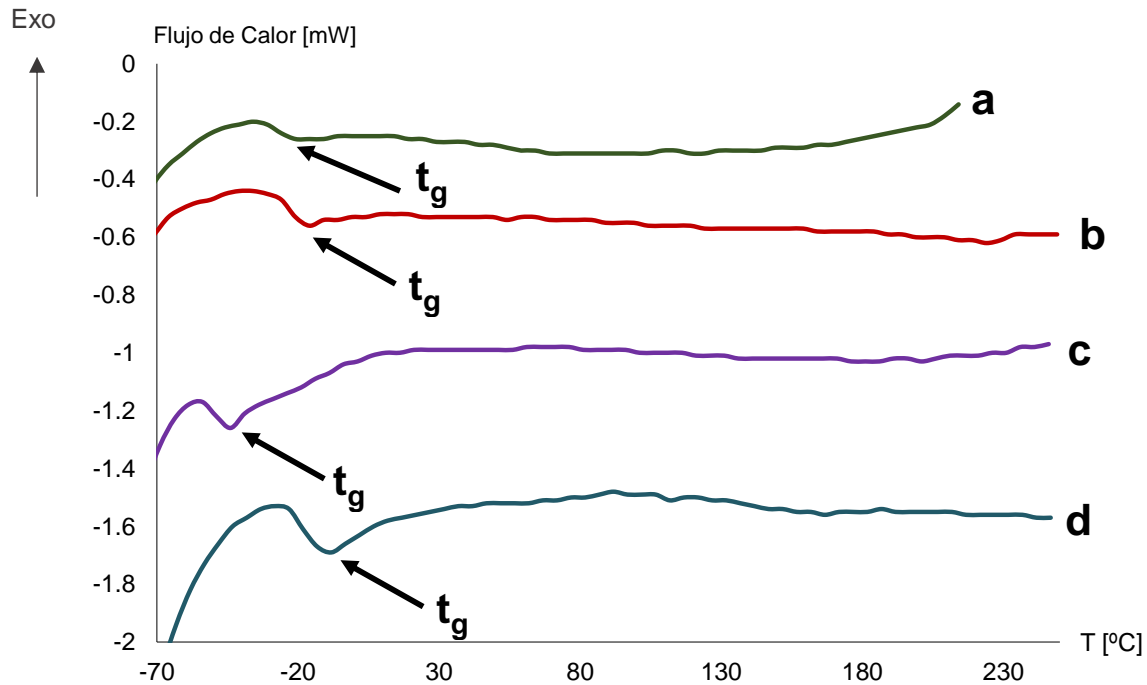


A.5 Gráficos de análisis térmico para los polímeros (a-d)

TGA



DSC





Apéndice B. Secciones Adicionales

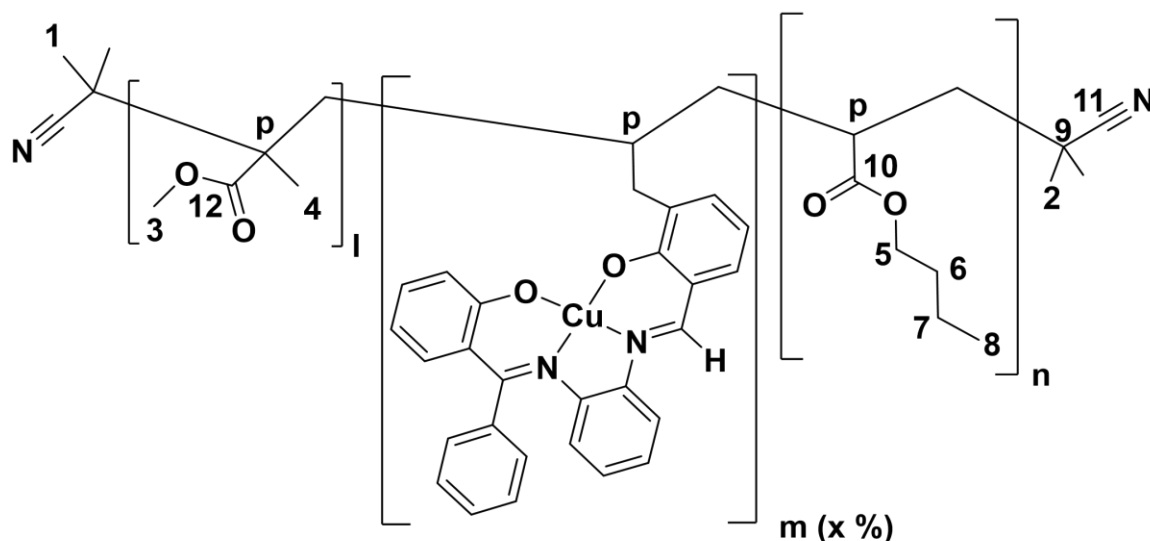
B.1 Características de la síntesis de los polímeros de reconocimiento aniónico

Tabla 4. Resumen del procedimiento de síntesis de los terpolímeros

Polímero	Cantidad Agregada			Método	Color	Rendimiento (masa)
	Cu-Salfen	III	IV			
a	0 g (0% m/m)	9 mL (8.047 g)	2.2 mL (2.068 g)	1	Transparente	87 %
b	0.0290 g (1% m/m)	2.5 mL (2.235 g)	0.596 mL (0.558 g)	1	Café oscuro	83 %
c	0.1023 g (2% m/m)	4.4 mL (3.934 g)	1.2 mL (1.123 g)	2	Café oscuro	93 %
d	0.2043 g (4% m/m)	4.4 mL (3.934 g)	1.2 mL (1.123 g)	2	Café muy oscuro	89 %

B.2 Estimación del peso molecular de los polímeros a-d por análisis de los grupos terminales

La masa molecular de los polímeros se puede determinar de manera aproximada utilizando los datos obtenidos con $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Para esto se deben asignar las señales (así como sus integraciones) correspondientes a cada carbono en los



Esquema 5. Estructura general de los polímeros de reconocimiento aniónico con las señales asignadas de acuerdo con los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.





polímeros. Las señales de mayor interés son las correspondientes a los grupos terminales y a los carbonos de las unidades monoméricas.

De manera general, los polímeros **a-d**, al ser polímeros aleatorios, tendrán una amplia distribución de pesos moleculares; no obstante, el espectro de RMN reflejará las propiedades estructurales promedio de las cadenas. En general, los polímeros de este proyecto tendrán una estructura como la que se ilustra en el Esquema 5.

En la asignación de señales se pueden determinar tres secciones distintas de la molécula; las señales C₁, C₂, C₉ y C₁₁ corresponden a las unidades terminales provenientes del iniciador, las señales C₃, C₄ y C₁₂ corresponden a las unidades monoméricas de metacrilato de metilo y las señales C₅, C₆, C₇, C₈ y C₁₀ corresponden a las unidades monoméricas de acrilato de *n*-butilo.

Si se toma en cuenta que el área debajo de las señales en RMN está correlacionado con el número de carbonos correspondientes a cada uno de los presentes en la molécula, se podría estimar, en general, cuántas unidades monoméricas hay de cada tipo si se comparan las señales más representativas a cada una de las secciones de la molécula. Al hacer esto, se deben excluir señales que no puedan ser integradas con confianza o señales de carbonos cuaternarios (en ¹³C{¹H}-RMN los carbonos cuaternarios presentan señales de menor intensidad por efectos estéricos).

En primer lugar, se toma únicamente en cuenta la señal C₂ de las señales correspondientes al grupo terminal. El área debajo del pico correspondiente a C₂ será tomado como base porque se sabe que esta señal corresponde a 2 carbonos en la estructura polimérica. Para determinar el número de unidades monoméricas de MMA (I_{MMA}) se tomará en cuenta la señal para C₃ que corresponde a un solo carbono en esa unidad monomérica, realizando una división entre el área de C₃ y la mitad del área de C₂ se obtiene el número de unidades monoméricas en cada cadena. De la misma manera, si se consideran las señales de C₅, C₇ y C₈ (que corresponden a 3 carbonos) y se realiza el mismo cociente que para el MMA, se





pueden obtener las unidades monoméricas de nBuA (n_{nBuA}) en la cadena polimérica. Las Ecuaciones B.1 y B.2 resumen estos cálculos para cada monómero

$$I_{MMA} \approx \frac{2 A_{C_3}}{A_{C_2}} \quad \text{B.1}$$

$$n_{nBuA} \approx \frac{2 (A_{C_5} + A_{C_7} + A_{C_8})}{3 A_{C_2}} \quad \text{B.2}$$

Donde: A_{C_n} es el área bajo la señal correspondiente al carbono n

Para calcular el peso molecular promedio (\bar{M}_n) de cada polímero se multiplica el peso molecular de cada monómero por el número de unidades monoméricas en la cadena. Además, se considera que el polímero tiene dos fragmentos terminales provenientes de AIBN, entonces, la masa de estos (69.11 g/mol) se añade al peso molecular promedio. Finalmente, para los polímeros que contienen **Cu-Salfen**, como no es posible observar señales relevantes a este monómero en RMN, se considera que el contenido del monómero en % m/m representa también la proporción de unidades de ionóforo con respecto al total de unidades monoméricas, por lo tanto, la masa correspondiente a **Cu-Salfen** en cada polímero está dado por su contenido (% m/m) multiplicado por el total de unidades monoméricas y por la masa molar del complejo. El cálculo de este parámetro se resume en la Ecuación B.3.

$$\bar{M}_n \approx I_{MMA} M_{MMA} + n_{nBuA} M_{nBuA} + 2M_{term} + \frac{x}{100} (I_{MMA} + n_{nBuA}) M_{CuSalphen} \quad \text{B.3}$$

Donde: M_{MMA} es la masa molecular del metacrilato de metilo, M_{nBuA} es la masa molecular del acrilato de *n*-butilo, $M_{Cu-Salfen}$ es la masa molecular del complejo **Cu-Salfen** y x es el contenido de **Cu-Salfen** en el polímero expresado en % m/m.

Finalmente, utilizando la información obtenida en los espectros de RMN, se calculan las masas de todos los polímeros sintetizados, estos cálculos se condensan en la Tabla 5.





Tabla 5. Resumen del cálculo de los pesos moleculares para los terpolímeros

Polímero	Cálculo de \bar{M}_n
a	$I_{MMA} = \frac{2(2.07)}{1} \approx 4$ $n_{nBuA} = \frac{2(7.70+9.92+8.97)}{3*1} \approx 18$ $\bar{M}_n \approx 4*101.12+18*128.17+2*69.11+(0.00)(4+18)494.05 = \mathbf{2850 \text{ g/mol}}$
b	$I_{MMA} = \frac{2(2.03)}{1} \approx 4$ $n_{nBuA} = \frac{2(8.43+10.92+9.68)}{3*1} \approx 18$ $\bar{M}_n \approx 4*101.12+19*128.17+2*69.11+(0.01)(4+19)494.05 = \mathbf{3090 \text{ g/mol}}$
c	$I_{MMA} = \frac{2(2.63)}{1} \approx 5$ $n_{nBuA} = \frac{2(9.66+12.57+11.61)}{3*1} \approx 22.5$ $\bar{M}_n \approx 5*101.12+22.5*128.17+2*69.11+(0.02)(5+22.5)494.05 = \mathbf{3850 \text{ g/mol}}$
d	$I_{MMA} = \frac{2(2.09)}{1} \approx 4$ $n_{nBuA} = \frac{2(6.68+8.41+7.65)}{3*1} \approx 15$ $\bar{M}_n \approx 4*101.12+15*128.17+2*69.11+(0.04)(4+15)494.05 = \mathbf{2560 \text{ g/mol}}$





B.3 Efecto del pre acondicionamiento en la estabilidad de la señal de los ESI

En esta sección se ilustra el efecto del pretratamiento en la estabilidad de la señal potenciométrica de los ESI. Para ejemplificar de manera general las tendencias que se comentan en la sección 6.4.1, se presentan en los gráficos 19a y 19b en donde se ve el comportamiento de ocho electrodos con distintos tiempos de pre acondicionamiento. Es importante notar que el comportamiento óptimo se observa tras 6 h de pre acondicionamiento para los electrodos de mayor área y tras 2 h de pre acondicionamiento para los electrodos de menor área.

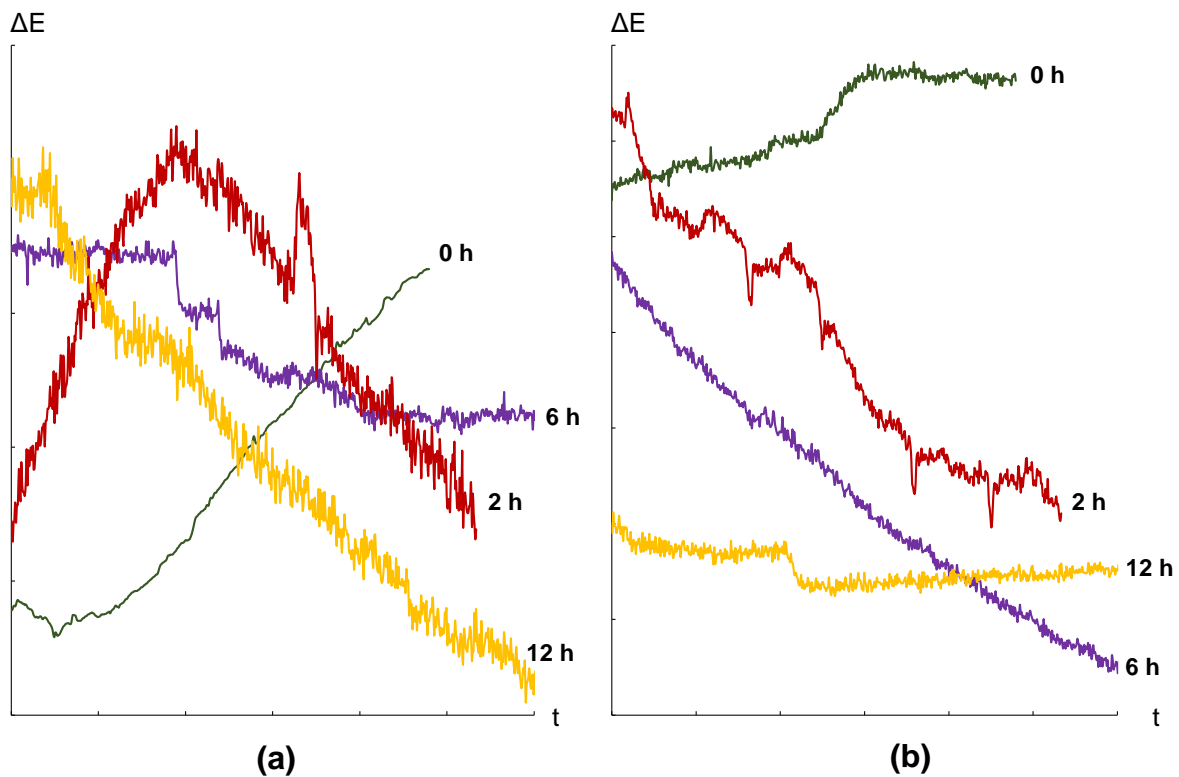


Gráfico 20. ΔE en función del tiempo para: (a) 4 electrodos de 0.25 cm^2 con 4% m/m Cu-Salfen (b) 4 electrodos de 0.05 cm^2 con 2% m/m Cu-Salfen.