



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS TIPO SALFEN Y SU
EVALUACIÓN COMO IONÓFOROS EN ELECTRODOS
SELECTIVOS DE IONES DE ESTADO SÓLIDO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

CHRISTIAN ROMÁN BRISEÑO MUÑOZ



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: M.C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Profesor: Dr. Eugenio Octavio Reyes Salas

SECRETARIO: Profesor: Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Héctor García Ortega

2° SUPLENTE: Profesor: Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 110, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SUSTENTANTE:

Christian Román Briseño Muñoz

AGRADECIMIENTOS

A mi padre, madre y hermano quienes me han apoyado incondicionalmente a lo largo de mi vida, me enorgullece y llena de alegría poder compartir este triunfo en conjunto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme arropado y formado desde temprana edad, así como, ha sido mi segundo hogar, en donde he experimentado las vivencias más inolvidables.

A los Doctor(es) Martha Escárcega Bobadilla y Gustavo Zelada Guillén, por la oportunidad otorgada para pertenecer al grupo de investigación; así como, por la confianza brindada para poder hacer posible la culminación de este proyecto y sus valiosos consejos.

Al H. Jurado por su tiempo y compromiso respecto a la revisión de este trabajo, sin su apoyo no hubiera sido posible.

A mis colegas del 110 y 225 les agradezco por todos los momentos amenos en el laboratorio y fuera de este; así como, por sus aportaciones.

A Jessica quien me ha apoyado innumerables ocasiones, dándome siempre ánimos para continuar esforzándome y dando lo mejor.

A los programas de becas: APOYO ALIMENTARIO, PREPA/UNIVERSITARIOS SÍ, VINCULACIÓN CON LOS EGRESADOS DE LA UNAM EGRESADOS EXTEMPORÁNEOS, por los beneficios y apoyos brindados.

A los programas FQ – UNAM–PAIP 5000 – 9158 y 5000 – 9156, CONACYT CB – 251533, UNAM – DGAPA – PAPIIT IA205316 y IA205616.



ÍNDICE GENERAL

- 1 / ÍNDICE GENERAL
- 3 / ÍNDICE DE ESQUEMAS
- 4 / ÍNDICE DE FIGURAS
- 6 / ÍNDICE DE TABLAS
- 7 / ÍNDICE DE ECUACIONES
- 8 / ABREVIATURAS
- 1 0 / CAPÍTULO I – RESUMEN
- 1 1 / CAPÍTULO II – HIPÓTESIS
- 1 2 / CAPÍTULO III – OBJETIVOS
 - 1 2 / 3.1 Objetivo general
 - 1 2 / 3.2 Objetivos particulares
- 1 3 / CAPÍTULO IV – ANTECEDENTES
 - 1 3 / 4.1 Sensores y sensores químicos
 - 1 4 / 4.2 Potenciometría
 - 1 7 / 4.3 Electroodos Selectivos a Iones
 - 1 9 / 4.3.1 Ionóforos
 - 2 0 / 4.3.2 Transductores potenciométricos y sus contrapartes nanoestructuradas
 - 2 1 / 4.3.3 Membranas Selectivas a Iones
 - 2 3 / 4.4 Bases de Schiff y compuestos tipo **Salfen** como ionóforos
 - 2 4 / 4.5 Polímeros
- 2 5 / CAPÍTULO V – DESARROLLO EXPERIMENTAL
 - 2 5 / 5.1 Generalidades
 - 2 5 / 5.2 Síntesis del ionóforo tipo **Salfen**



-
- 2 6 / 5.3 Reacción de polimerización del acrilato de n-butilo
 - 2 6 / 5.4 Preparación de las disoluciones madre **p-nBuA**/ionóforo y su uso en la deposición de **MSI**
 - 2 7 / 5.5 Protocolo de preparación de los **ESI**
 - 2 8 / 5.6 Evaluación de la respuesta de los **ESI** como sensores potenciométricos nanoestructurados
 - 3 0 / 5.6.1 Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia del analito
 - 3 0 / 5.6.2 Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas **ESI** hacia **Cu²⁺**
 - 3 0 / 5.6.3 Estudio del efecto del grosor y superficie activa de las **MSI** fabricadas en la respuesta potenciométrica de los **ESI**
 - 3 2 / **CAPÍTULO VI – RESULTADOS Y DISCUSIÓN**
 - 3 2 / 6.1 Síntesis del compuesto tipo **Salfen**
 - 3 2 / 6.2 Síntesis del poliacrilato de n-butilo (**p-nBuA**)
 - 3 2 / 6.3 Preparación de **MSI** y de los **ESI**
 - 3 3 / 6.4 Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia de analito
 - 3 5 / 6.5 Estudio de la repuesta potenciométrica de los **ESI** hacia **Cu²⁺**
 - 4 3 / 6.6 Estudio del efecto del grosor de las **MSI** fabricadas en la respuesta potenciométrica de los **ESI**
 - 4 8 / 6.7 Estudio del efecto de la superficie activa de las **MSI** fabricadas sobre la respuesta potenciométrica de los **ESI**
 - 5 5 / 6.8 Estudio de la morfología de las películas de **p-nBuA** depositadas, mediante Microscopía Electrónica de Barrido
 - 5 6 / **CAPÍTULO VII – CONCLUSIONES**
 - 5 7 / **CAPÍTULO VIII – BIBLIOGRAFÍA**
 - 6 1 / **ANEXO**



ÍNDICE DE ESQUEMAS

②③ / **Esquema 1.** Reacción de condensación a partir de un grupo carbonilo (de un aldehído o cetona) con una amina primaria para la formación de una imina o base de Schiff

②③ / **Esquema 2.** Reacción de formación del compuesto **Salfen**

②⑤ / **Esquema 3.** Reacción de síntesis del compuesto tipo **Salfen**

②⑥ / **Esquema 4.** Reacción de polimerización para la obtención de **p-nBuA**



ÍNDICE DE FIGURAS

- ①③ / **Figura 1.** Representación del funcionamiento de un sensor
- ①⑤ / **Figura 2.** Representación de una celda para medir el potencial
- ②① / **Figura 3.** Proceso de difusión del complejo ion – ionóforo a través de una membrana
- ②② / **Figura 4.** Representación del principio de funcionamiento del método de deposición por Doctor Blade empleando una navaja adaptada a un marco estacionario y acoplada con un sustrato móvil
- ②④ / **Figura 5.** Clasificación de los polímeros en función del tipo de monómeros por los que está conformado
- ②⑦ / **Figura 6.** Proceso de deposición de la **MSI** sobre el electrodo de **ITO** mediante **DDB**
- ②⑧ / **Figura 7.** Sistemas **ESI** fabricados
- ②⑨ / **Figura 8.** Representación de una celda electroquímica empleada para la evaluación de las respuestas de los **ESI**
- ③③ / **Figura 9.** Fotografía de las **MSI** depositadas sobre los **ESI**
- ③④ / **Figura 10.** Gráfica de la fuerza electromotriz (fem) en función del tiempo para un sensor **ESI** con 0 % m/m de ionóforo (Grosor 106 μm , $A = 0.25 \text{ cm}^2$) empleado como electrodo indicador
- ③⑤ / **Figura 11.** Gráfica de fem en función del tiempo, empleando como electrodo indicador un **ESI** cuya composición corresponde al 1 % m/m de **Salfen**. Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de Cu^{2+} y la concentración de este en molL^{-1}
- ③⑥ / **Figura 12.** Gráfica de Δfem en función del logaritmo de la concentración de Cu^{2+} , obtenido del análisis de las mediciones mostradas en el gráfico de la figura 11
- ③⑨ / **Figura 13.** Gráfica de la sensibilidad de los **ESI**
- ④① / **Figura 14.** Gráfica del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los **ESI**, en función del número de ciclos de evaluación



④ ② / **Figura 15.** Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{id})$ de los **ESI**

④ ③ / **Figura 16.** Fotografía de las **MSI** depositadas sobre los **ESI** a distintos grosores

④ ④ / **Figura 17.** Representación del grosor de las **MSI** correspondientes para los sensores **ESI** fabricados

④ ⑤ / **Figura 18.** Gráfica de la sensibilidad de los **ESI**, en función del grosor de la **MSI**

④ ⑥ / **Figura 19.** A) Gráfica de f_{em} en función del tiempo, empleando como electrodo indicador un **ESI** cuya composición corresponde al 0 % m/m de **Salfen** y con un grosor de **MSI** de 20 μm . Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de Cu^{2+} y la concentración de este en molL^{-1} . B) Gráfica de Δf_{em} en función del logaritmo de la concentración de Cu^{2+} , obtenido del análisis de las mediciones mostradas en el gráfico 19(A)

④ ⑦ / **Figura 20.** Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{id})$ de los **ESI** con un grosor de **MSI** de 20 μm

④ ⑨ / **Figura 21.** Gráfica de la sensibilidad de los **ESI**, en función del área activa y concentración de ionóforo en la **MSI**

⑤ ① / **Figura 22.** Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{id})$ de los **ESI** con un área activa de 0.25 cm^2 (A) y un área activa de 0.05 cm^2 (B)

⑤ ② / **Figura 23.** Gráfica de la sensibilidad de los sensores **ESI**, en función del área activa y concentración de ionóforo en la **MSI**

⑤ ③ / **Figura 24.** Escala de potenciales estándar de reducción del analito y de los componentes del **ITO** vs ENH

⑤ ④ / **Figura 25.** Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{id})$ de los **ESI** cuya área corresponde a 0.25 cm^2 (A) y 0.05 cm^2 (B)

⑤ ⑤ / **Figura 26.** Micrografía de una película de **p-nBuA** depositada sobre **ITO**

⑥ ① / **Figura A.** Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto tipo **Salfen**

⑥ ② / **Figura B.** Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al homopolímero de acrilato de n-butilo (**p-nBuA**)



ÍNDICE DE TABLAS

- ②① / **Tabla 1.** Características de los materiales nanoestructurados conductores
- ②⑦ / **Tabla 2.** Composición nominal de las disoluciones madre usadas en las **MSI**
- ③① / **Tabla 3.** Características de los **ESI** preparados con distintas superficies activas, grosores de **MSI** y composiciones nominales de ionóforo
- ③⑧ / **Tabla 4.** Valores de los parámetros operativos de los **ESI** obtenidos mediante la evaluación de la respuesta potenciométrica de los mismos; estos fueron fabricados de acuerdo con las composiciones descritas en el apartado 5.4 del capítulo “*Desarrollo Experimental*”
- ④④ / **Tabla 5.** Recopilación de los parámetros operativos de los **ESI** con superficie activa 0.25 cm^2 , variando el grosor de membrana
- ④⑧ / **Tabla 6.** Parámetros operativos de los **ESI** en función de la superficie activa del electrodo bajo evaluación
- ⑤① / **Tabla 7.** Parámetros operativos de los **ESI** con un grosor de membrana de $20 \mu\text{m}$ en función de la superficie activa



ÍNDICE DE ECUACIONES

- ①⑤ / **Ecuación 1.** Ejemplo de nomenclatura de una celda electroquímica en potenciometría, empleando como electrodo de referencia al sistema Ag/AgCl
- ①⑥ / **Ecuación 2.** Ec. Nernst-Nikolsky
- ①⑥ / **Ecuación 3.** Ec. Nernst-Nikolsky simplificada
- ①⑥ / **Ecuación 4.** Expresión del potencial relativo de electrodo
- ①⑥ / **Ecuación 5.** Expresión desarrollada del potencial relativo de electrodo
- ①⑦ / **Ecuación 6.** Ec. Nernst-Nikolsky ideal
- ①⑧ / **Ecuación 7.** Representación de la Ecuación de Nernst-Nikolsky para **ESI** en función de la concentración del analito



ABREVIATURAS

Listado de abreviaturas implementadas en este documento.

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
AIBN	2,2'-Azobis(2-isobutironitrilo)
<i>A</i>	Actividad molar
CHCl ₃	Triclorometano o cloroformo
CDCl ₃	Triclorometano o cloroformo deuterado
n-BuA	Monómero de acrilato de n-butilo
d	Doblete
DDB	Deposición por Doctor Blade
ESI	Electrodo Selectivo a Iones
fem	Fuerza Electromotriz
id	Intervalo dinámico
ITO	Óxido de Indio dopado con óxido de estaño
LD	Límite de detección
LDI	Límite de detección inferior
LDS	Límite de detección superior
m	Multiplete
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MSI	Membranas Selectivas a Iones
MeOH	Metanol
min	Minuto
MP	Membrana Polimérica
p-BuA	Poliacrilato de n-butilo
PET	Tereftalato de polietileno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete



τ_α
% m / m
% m / v

Tiempo de respuesta
Porcentaje masa / masa
Porcentaje masa / volumen



CAPÍTULO I – RESUMEN.

En el presente trabajo se desarrolló la síntesis de un ionóforo de tipo **Salfen**, así mismo se sintetizó una membrana polimérica basada en acrilato de n-butilo. Con ambos componentes, elemento de reconocimiento (ionóforo) y membrana polimérica, se fabricó una **MSI** la cual se acopló a una plataforma potenciométrica empleando óxido de indio dopado con óxido de estaño (**ITO**) como el elemento transductor para dar lugar a **ESI** de estado sólido diversos. Posteriormente se llevó a cabo la evaluación de los **ESI** de estado sólido desarrollados como sensores potenciométricos nanoestructurados, con el objeto de estudiar su comportamiento.

Se observó que para el caso de aquellos **ESI** fabricados con un grosor de **MSI** de 106 μm y un área de 0.25 cm^2 se obtuvieron eficiencias superiores ($\beta \approx 0.7$), en comparación con sus contrapartes fabricadas las cuales cumplen con un grosor de **MSI** de 20 μm y área de 0.05 cm^2 ; en los que se presenta un peculiar comportamiento, donde se propone una aparente reducción del analito en la interfase **ITO – MSI**.



CAPÍTULO II – HIPÓTESIS.

En sensores potenciométricos nanoestructurados el uso de un compuesto tipo **Salfen** como ionóforo, influye de manera significativa en la respuesta potenciométrica de los **ESI**.



CAPÍTULO III – OBJETIVOS.

3.1 Objetivo general.

Diseñar, construir y optimizar sensores potenciométricos nanoestructurados del tipo **ESI**, constituidos por un ionóforo tipo **Salfen**, dispersado en una matriz polimérica basada en **p-nBuA** la cual, al ser depositada sobre una capa de **ITO** como transductor, pueda funcionar como **MSI** para estudiar el comportamiento de dichos **ESI** ante un catión metálico dado.

3.2 Objetivos particulares.

- ✚ Sintetizar un compuesto tipo **Salfen**, con posible capacidad para actuar como ionóforo para **Cu²⁺**.
- ✚ Polimerizar vía radicalaria el **n-BuA** para su posterior aplicación como membrana polimérica de soporte en una **MSI**.
- ✚ Diseñar y fabricar **ESI** para **Cu²⁺**, mediante la deposición de **MSI** utilizando el método de deposición por Doctor Blade (**DDB**).
- ✚ Caracterizar la morfología de la superficie de las **MSI** depositadas en la fabricación de los **ESI** mediante **MEB**.
- ✚ Evaluar el comportamiento de los **ESI** en la detección de iones **Cu²⁺**.



CAPÍTULO IV – ANTECEDENTES.

4.1 Sensores y sensores químicos.

Desde el primer sensor desarrollado por Honeywell en el año 1969, hasta los dispositivos actuales, se integran funciones como: identificación, calibración, comprobación, etc., lo cual permite obtener una señal digital, linealizada, robusta y compatible con otros dispositivos. El desarrollo de estos componentes ha permitido aumentar la eficiencia, calidad y velocidad de los procesos industriales, la investigación y el desarrollo científico.¹

Debido a su pragmaticidad y simplicidad en cuanto a su manipulación, los sensores actualmente desempeñan un papel esencial en la sociedad, ya sea con el objeto de recabar datos experimentales como por ejemplo la determinación de pH en un laboratorio o para el monitoreo del nivel de glucosa en sangre para un paciente enfermo de diabetes, consolidándose de manera fundamental dentro de la vida moderna.²

Un sensor se denomina como aquel dispositivo de medición que posee la capacidad de transformar de forma directa, sistemática y reversible una propiedad o magnitud conocida como señal primaria (puede ser un parámetro físico o químico) en una señal secundaria, la cual es posible registrar y cuantificar.³ El mecanismo global correspondiente al funcionamiento de un sensor se encuentra representado en la fig. 1; de manera general consiste en el reconocimiento por parte de un elemento receptor (R) de un analito de interés, generando una señal primaria asociada a este evento de reconocimiento, la cual es transformada en una señal secundaria por el elemento transductor (T) y al ser procesada esta señal, se obtiene un dato experimental.⁴

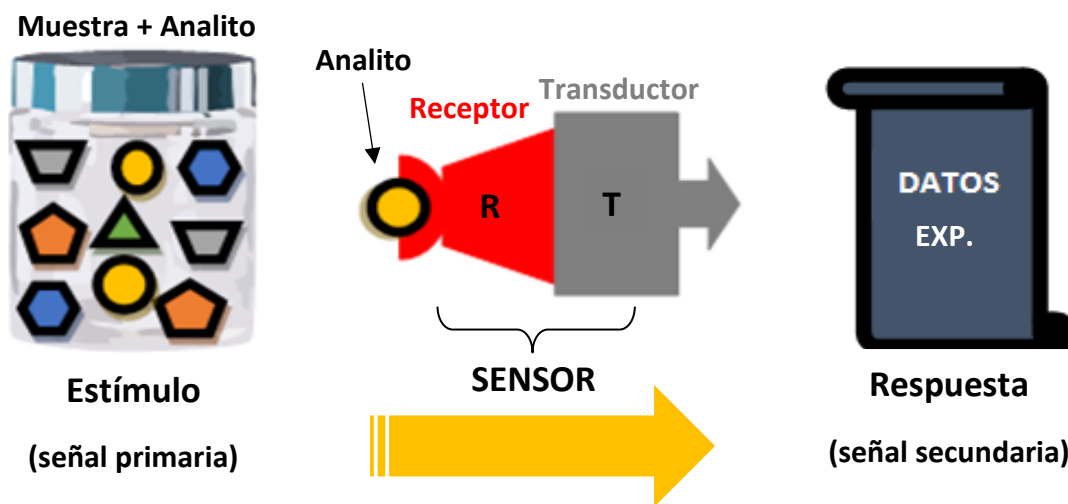


Figura 1. Representación del funcionamiento de un sensor.



Dependiendo del tipo de la señal primaria o propiedad que se desee cuantificar, los sensores pueden ser clasificados. Si la señal primaria es de naturaleza física, como por ejemplo la presión o la humedad, se denomina a este tipo de dispositivos como sensores físicos. Por otro lado, si la señal primaria es consecuencia de la composición química del medio a través del cual se encuentra expuesto el sensor, se le denomina sensor químico.⁵

Un sensor químico se define como un dispositivo analítico que tiene la capacidad de detectar especies químicas específicas de forma continua y reversible.⁶ En el caso particular del diseño y desarrollo de sistemas que puedan actuar como sensores químicos para cationes metálicos se requiere, en general dos componentes: la molécula capaz de interactuar con dicho catión (por ejemplo, mediante coordinación) y un componente generador de la señal indicadora o también conocido como transductor. En el primero reside la función de reconocimiento hacia el catión de interés y el transductor es el encargado de transformar la información química que se genera a nivel molecular en una señal que sea medible cuando dicho proceso ocurra.⁷

Los sensores químicos se pueden clasificar por el tipo de señal de salida o de transducción y en general se engloban en cuatro grandes grupos: electroquímicos, ópticos, térmicos y másicos.⁸ Un sensor electroquímico pasivo (es decir, que no produce cambios en la muestra) ampliamente conocido y estudiado, es aquel dispositivo cuya respuesta corresponde a una diferencia de potencial debido al efecto del estímulo proveniente de una interacción química, a dicho dispositivo se le conoce como un sensor potenciométrico. Por lo tanto, un sensor potenciométrico es un sensor electroquímico pasivo que permite obtener información sobre la composición de una disolución acuosa a través de la diferencia de potencial y/o fuerza electromotriz que generan las especies iónicas presentes en el medio por la interacción con una interfase de reconocimiento.⁹

4.2 Potenciometría.

La potenciometría se encuentra referida como un método de análisis electroquímico que permite relacionar la diferencia de potencial que se genera en una celda electroquímica en función de la actividad de las especies iónicas presentes en el medio.¹⁰ Se define como actividad (\mathcal{A}_i) la concentración efectiva de la especie i en el medio, cuyo valor depende de la fuerza iónica del medio; en disoluciones muy diluidas \mathcal{A}_i se aproxima al valor de la concentración de la especie i ($\mathcal{A}_i = \gamma_i C_i$).¹¹

Los métodos de análisis potenciométricos se basan en la medida del potencial de celdas electroquímicas sin paso de corriente apreciable. Durante casi un siglo la potenciometría se ha usado en valoraciones.



En los métodos más recientes, las concentraciones iónicas se miden directamente a partir del potencial de electrodos de membrana selectivos de iones, los cuales están relativamente libres de interferencias y constituyen una forma rápida, apropiada y no destructiva de determinación cuantitativa de numerosos aniones y cationes, además de permitir realizar estudios para determinar constantes de equilibrio termodinámicas como K_a , K_c , y K_{ps} , siendo estos ejemplos tan solo unos pocos de los que existen actualmente. El equipo empleado en potenciometría más sencillo, comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potenciales.¹²

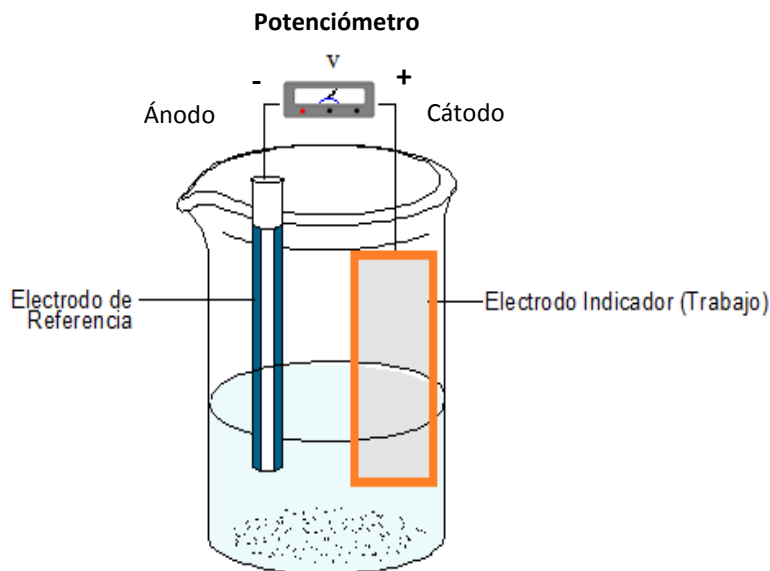


Figura 2. Representación de una celda para medir el potencial.



Ecuación 1. Ejemplo de nomenclatura de una celda electroquímica en potenciometría, empleando como electrodo de referencia al sistema Ag/AgCl.¹³

El electrodo de Referencia ideal tiene un potencial que se conoce con exactitud, es constante y totalmente insensible a la composición de la disolución de analito. Además, debe ser resistente, fácil de manejar y mantener un potencial constante al paso de pequeñas corrientes (alta impedancia).¹⁴

Por otro lado, un electrodo indicador idealmente responde de manera rápida y reproducible a los cambios de concentración de un analito (o grupo de analitos) y pueden ser de tres tipos: metálicos, de membrana y los transistores de efecto de campo sensibles a iones.¹⁴



El comportamiento de los sensores potenciométricos utilizados como electrodos indicadores en una celda electroquímica idealmente es modelado por la ecuación de Nernst-Nikolsky.¹⁵

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n_i F} \ln(\mathcal{A}_i)$$

Ecuación 2. Ec. Nernst-Nikolsky.

En la ecuación 2 se representa el potencial del electrodo (E), en función de la actividad de la especie i (\mathcal{A}_i), número de electrones intercambiados por mol en el sistema (n_i), la constante de los gases ideales (R , a 25°C 8.314510 C V mol⁻¹ K⁻¹), la temperatura absoluta (T), la constante de Faraday (F , a 25°C, 9.6485309x10⁴ C mol⁻¹) y el potencial estándar del electrodo (E°). Al establecer una temperatura de 25°C y realizar la conversión al logaritmo decimal, la ecuación se simplifica a la siguiente expresión.¹⁵

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05916}{n_i} \text{Log}(\mathcal{A}_i)$$

Ecuación 3. Ec. Nernst-Nikolsky simplificada.

Experimentalmente no es posible determinar el potencial absoluto de un electrodo, por lo tanto, se hace uso de un potencial relativo del electrodo, el cual se define como el potencial de una celda electroquímica la cual contiene como ánodo un electrodo de referencia cuidadosamente definido y actuando como cátodo un electrodo indicador o de trabajo en cuestión. El potencial relativo de un electrodo se determina mediante la siguiente expresión.¹⁴

$$E_{\text{relativo}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Ecuación 4. Expresión del potencial relativo de electrodo.

Análogamente el potencial de unión líquida (E_j) impone una limitación en la obtención de mediciones de potencial precisas debido a la contribución del mismo. Este se manifiesta cuando se ponen en contacto dos disoluciones de electrolito de diferente composición, en este caso se desarrolla un potencial a través de la interfase.¹⁶ Dicho potencial de unión proviene de la desigualdad de distribución de los cationes y aniones en la superficie de contacto debido a las diferencias de velocidades a las que difunden estas especies.¹⁴ De tal modo que la expresión para obtener el potencial relativo se modifica a la siguiente contemplando la contribución del potencial de unión líquida.¹⁷

$$E_{\text{relativo}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} + E_j$$

Ecuación 5. Expresión desarrollada del potencial relativo de electrodo.



Por tal motivo, para modelar el valor de la diferencia de potencial medida en la celda electroquímica (ΔE), se consideran constantes los potenciales del electrodo de referencia ($E_{\text{cátodo}}$) y el de unión líquida (E_j), permitiendo así relacionar el valor de la diferencia de potencial en función de la actividad del analito (\mathcal{A}_i). La ecuación resultante se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta E = K + \beta \frac{0.05916}{n_i} \text{Log}(\mathcal{A}_i)$$

Ecuación 6. Ec. Nernst-Nikolsky ideal.

Donde (K) engloba los valores $E_{\text{cátodo}}$ y E_j , mientras que β es un factor que considera las desviaciones de las condiciones ideales. Con la ecuación anterior es posible describir el comportamiento de la diferencia de potencial (ΔE) en función del logaritmo de la actividad del analito [$\text{Log}(\mathcal{A}_i)$] con una línea recta.¹⁴

4.3 Electroodos Selectivos a Iones.

Un caso particular de electrodos indicadores en potenciometría, es el de los electrodos selectivos a iones (**ESI**). De manera general, el funcionamiento de los **ESI** consiste en que los iones de analito están en equilibrio con los receptores presentes en una membrana selectiva de iones (**MSI**). La difusión de los iones del analito a través de la **MSI** crea un desajuste de cargas, es decir, una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase entre la **MSI** y la disolución del analito. Los cambios de concentración del ion analito en la disolución modifican la diferencia de potencial a través del exterior de la **MSI**.¹⁵ Usando una curva de calibrado se puede relacionar la diferencia de potencial con la concentración del analito.¹⁸ Usualmente, los **ESI** responden de manera lineal al logaritmo de la actividad del analito a lo largo de cuatro a seis órdenes de magnitud de actividad. Los **ESI** no consumen analito y apenas contaminan la muestra. El tiempo de respuesta es de unos segundos o minutos, de forma que se pueden utilizar para controlar corrientes de fluidos en aplicaciones industriales. El color o la turbidez no interfieren en el funcionamiento de los electrodos.¹⁵ Se pueden utilizar microelectrodos en sitios poco accesibles, como el interior de células vivas.¹⁶

El electrodo de vidrio de pH es un ejemplo de un **ESI** comercial muy común, cuyo funcionamiento depende de dos factores principales:¹⁵

Un equilibrio de intercambio iónico de protones (H^+) entre la superficie de vidrio de la membrana con la disolución de analito; así como, una disolución interna de composición iónica constante.



De manera análoga, la mayoría de los **ESI** comerciales, con selectividad hacia otros analitos son también, de disolución interna.

Puesto que normalmente deseamos conocer concentraciones y no actividades, se usan a menudo sales para llevar tanto patrones como muestras a una fuerza iónica constante. Si los coeficientes de actividad permanecen constantes, el potencial del electrodo está relacionado directamente con la concentración del analito.¹⁵

En tal caso, la Ec. 3 puede aproximarse a la siguiente forma en un **ESI**:

$$\Delta E = K + \beta \left(\frac{0.059}{n_i} \right) \log[i]$$

Ecuación 7. Representación de la Ecuación de Nernst-Nikolsky para **ESI** en función de la concentración del analito.

Donde (ΔE) es la lectura del medidor en voltios y $[i]$ la concentración del analito i .¹⁵ La lectura es la diferencia de potencial del electrodo selectivo y el electrodo de referencia. Las constantes (K) y (β) dependen en concreto del **ESI** empleado. El factor 0.05916 V se cumple a 298.15 K. Si $\beta = 1$ la respuesta es nernstiana.¹⁹

Algunas de las características que determinan el funcionamiento de un **ESI**, son los parámetros operativos entre los cuales destacan la sensibilidad, tiempo de respuesta, el intervalo dinámico y el límite de detección.¹⁵ El intervalo dinámico (id) es el intervalo de concentración del analito en el cual un cambio de concentración da por resultado un cambio en la respuesta del detector.¹⁵

Por otro lado, el límite de detección (LD) del método corresponde a la concentración de un elemento que produce una señal igual a dos veces el nivel de ruido pico a pico de la línea de referencia. Así mismo, la sensibilidad se encuentra definida por la respuesta de un instrumento o método a una cantidad determinada de analito.

Por último, el tiempo de respuesta (τ_α) es el tiempo requerido cuando hay un cambio gradual en la cantidad a medir, entre el momento en que se altera el medio bajo evaluación con la presencia del analito y el momento en que la respuesta alcanza una fracción del cambio final (por ejemplo, del 99 %, τ_{99}).

Finalmente, la selectividad de este tipo de **ESI** es dada principalmente por los receptores empleados, usualmente denominados ionóforos. No obstante, la sensibilidad de los **ESI** de disolución interna ha estado limitada por la pérdida del ion primario de la disolución interna de relleno a través de la **MSI** que está en contacto con el analito.²⁰ Por tal motivo, se han buscado soluciones viables a lo anterior, mediante el desarrollo de contrapartes de estado sólido (**ESI** de estado sólido).



La historia de los sensores químicos de estado sólido es una historia de intentos de encontrar materiales y procesos tecnológicos que permitan la obtención de señales estables en dispositivos miniaturizados. En el caso de los electrodos, el reto principal fue obtener un sistema de transducción de iones a electrones rápido y termodinámicamente reversible que pudiera fijar el potencial en la interfaz de contacto sólido con la membrana.¹³

Todos los sensores potenciométricos de estado sólido han estado recibiendo investigación significativa durante más de 30 años.²¹ Durante este tiempo, se han propuesto diferentes enfoques con el objetivo de lograr sensores libres de solución interna de alta estabilidad en las lecturas de potenciales, con facilidad de miniaturización. La investigación se ha centrado sobre el transductor, un material que se coloca, típicamente, entre un sustrato electrónicamente conductor y un sustrato de una membrana iónicamente conductora para facilitar de este modo la transferencia de carga reversible, conduciendo a todos los sensores potenciométricos de estado sólido.²²

4.3.1 Ionóforos.

Los ionóforos son aquellas especies que facilitan el movimiento de iones a través de membranas biológicas o sintéticas. Cada ionóforo posee una especificidad iónica definida y pueden clasificarse en dos grupos principales:²³

- ✚ Transportadores móviles: Son los ionóforos que difunden fácilmente en una membrana, transportando al ion de un lado a otro.
- ✚ Formadores de canal: Forman un canal que atraviesa la membrana y a través del cual pueden difundir los iones.

La interacción del ion con el ionóforo lo despoja de su capa de solvatación circundante, encerrándolo dentro de una cubierta hidrofóbica. De este modo, el complejo ionóforo-ion difunde libremente a través de la membrana. Dado que la interacción del ion con el ionóforo es una reacción de equilibrio, aparece un estado estacionario en la concentración de iones en el interior y exterior de la membrana.²³ Y, por ende, los ionóforos son los componentes clave de los electrodos selectivos de iones de membrana polimérica, debido a que rigen la selectividad de iones observada en dichos dispositivos.²⁴

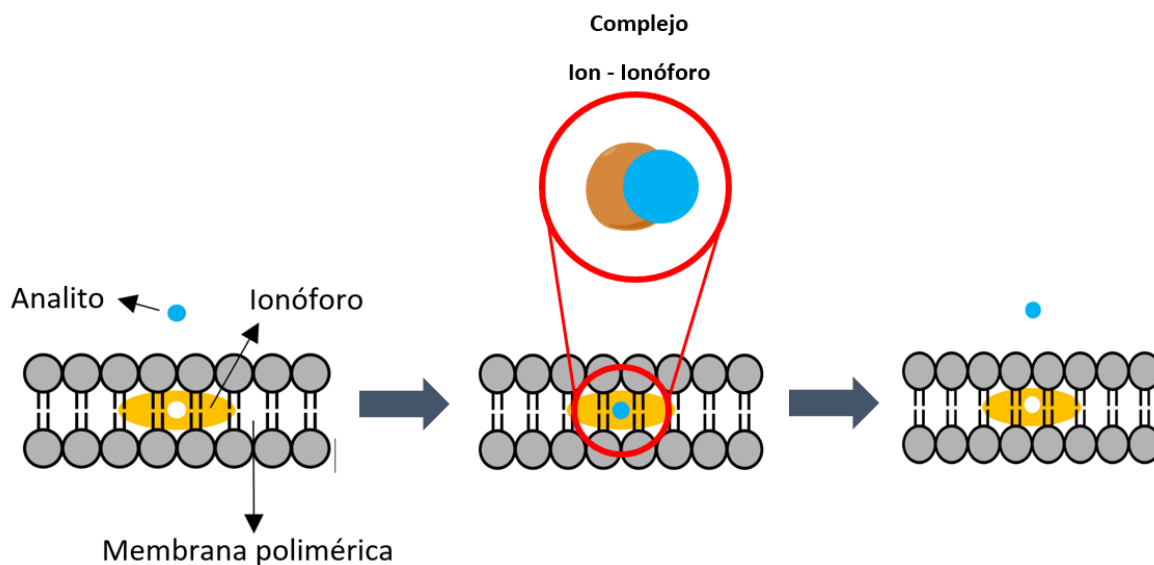


Figura 3. Proceso de difusión del complejo ion – ionóforo a través de una membrana.

4.3.2 Transductores potenciométricos y sus contrapartes nanoestructuradas.

Es esencialmente un convertidor de energía que, en los sensores potenciométricos, transforma la energía química generada por la interacción ionóforo-analito en una señal eléctrica la cual es adquirida y procesada por un sistema electrónico (un voltímetro/multímetro) lo que permite la visualización de la medición en forma de datos.²¹

En la actualidad existen diferentes sistemas de transductores como son hidrogeles²⁵, polímeros redox²⁶, polímeros conductores con estructuras oxidadas hidrofílicas como polipirrol o polianilina,²⁷ tioles depositados sobre una superficie de oro²⁸, los cuales han sido también utilizados como transductores en sensores potenciométricos de estado sólido. Es importante destacar que, en este sentido, para el desarrollo de un **ESI** se debe tomar en cuenta tanto su compatibilidad con el ionóforo, así como su resistencia química y física.²⁹

Como una solución a dichas necesidades, se ha hecho uso de materiales nanoestructurados a manera de transductores en **ESI**. Actualmente, se han desarrollado una gran cantidad de materiales nanoestructurados conductores de electricidad, los cuales también se emplean en la fabricación de dispositivos para telecomunicaciones, detectores de energía electromagnética, sensores de presión y de fuerza, biosensores y otro tipo de sensores químicos.³⁰



En los **ESI**, este tipo de materiales pueden desempeñar múltiples funciones además de permitir el paso de la corriente eléctrica, sirven como soportes estructurales; así como, inducir una mejor sensibilidad y optimización de la selectividad del sensor. Entre los principales materiales nanoestructurados usados en los **ESI** como transductores, destacan los nanotubos de carbono³¹, carbono macroporoso,³² óxido de grafeno reducido³³; así como los óxidos metálicos dopados (como el $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ o **ITO**).³⁴ Algunas características destacables de estos materiales como resistencia eléctrica, estabilidad y transparencia se resumen a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 1. Características de los materiales nanoestructurados conductores.³⁵

MATERIAL	TRANSPARENCIA [%]	RESISTENCIA [Ω]	ESTABILIDAD
ÓXIDOS METÁLICOS	(80 – 95)	(10 – 50)	Adecuada
GRAFENO	(60 – 90)	(100 – 3000)	Elevada
NANOTUBOS DE CARBONO	(50 – 95)	(20 – 1000)	Depende del tipo
PLACAS METÁLICAS*	(40 – 60)	(1 – 80)	Buena

*No es un material nanoestructurado, es utilizado como referencia con fines comparativos.

4.3.3 Membranas Selectivas a Iones.

Una membrana es una interfase que delimita a dos fases distintas. En los **ESI** una membrana selectiva de iones (**MSI**) es considerada como un sistema bidimensional plano uniforme el cual contiene a los ionóforos integrándolos con el transductor, además de separar al transductor de la disolución a analizar y encontrarse en equilibrio electroquímico con la misma.⁴

Los sensores **ESI** se pueden clasificar en función del tipo de material del cual está conformada la **MSI** que les compone:³⁶

- Los sensores **ESI** de membrana de vidrio, usualmente compuestos de silicatos (por ejemplo, electrodo de pH).
- Los sensores **ESI** de membrana cristalina, compuestos de mono y/o policristales.
- Los sensores **ESI** de membrana polimérica, compuestos por matrices poliméricas en las cuales se encuentran contenidos los ionóforos.



En el caso específico de las membranas poliméricas (MP), funcionan como una matriz de dispersión homogénea de una amplia variedad de ionóforos lo que permite su adecuada interacción con el analito, brindando robustez y estabilidad en la respuesta potenciométrica, lo que se traduce al utilizarlas en **ESI** en un mejor desempeño y mayor estabilidad en las mediciones de potencial.³⁷

Uno de los métodos más representativos dentro de la deposición de MP es conocido como Doctor Blade (**DDB**) o “*tape casting*”. La **DDB** es un proceso que fue desarrollado durante la década de 1940 como un método para formar delgadas hojas de materiales piezoeléctricos y condensadores, en la actualidad es un método de recubrimiento aceptado de alta precisión.³⁸ Este método de deposición consiste depositar una disolución sobre un sustrato antes de una cuchilla. Posteriormente, se hace un barrido de la disolución con la cuchilla sobre el sustrato, la cual se extiende sobre el sustrato para formar una película delgada. El espesor de la capa se controla ajustando la distancia entre la navaja y el sustrato.³⁹

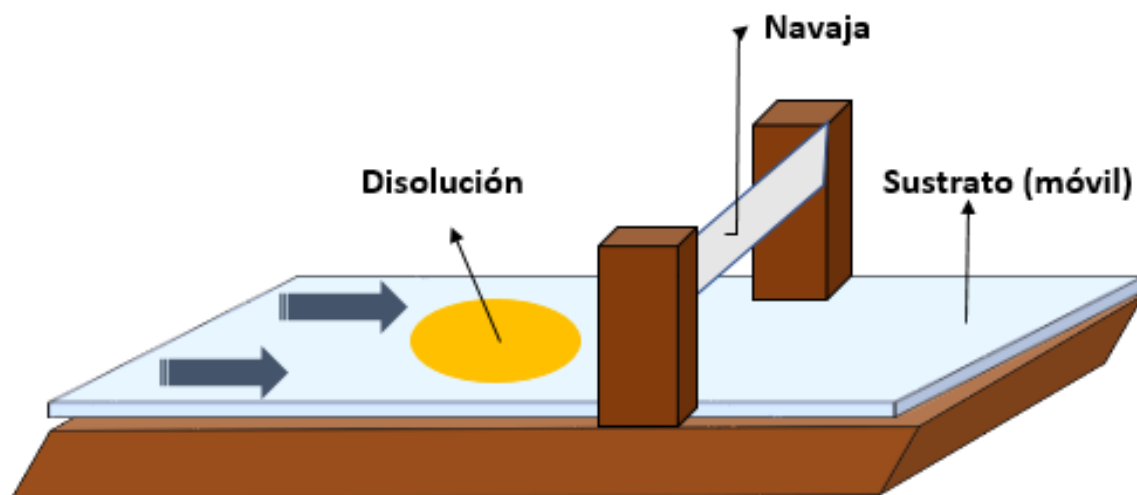
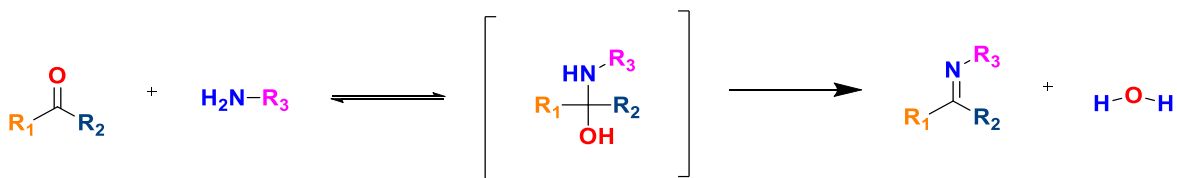


Figura 4. Representación del principio de funcionamiento del método de deposición por Doctor Blade empleando una navaja adaptada a un marco estacionario y acoplada con un sustrato móvil.



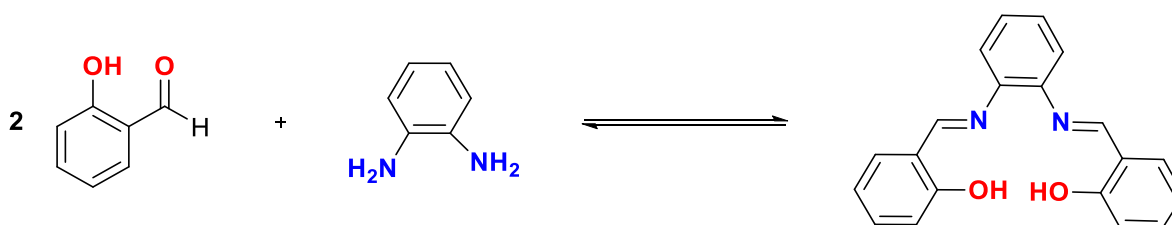
4.4 Bases de Schiff y compuestos tipo Salfen como ionóforos.

Hugo Schiff en 1894 describió que la condensación entre un grupo carbonilo proveniente de un aldehído (o una cetona) con una amina primaria dan origen a una base de Schiff.⁴⁵ Estos son compuestos que poseen la fórmula general $R_3R_2C=NR_1$, cuyo grupo funcional principal es el imino ($C=N$).⁴⁰



Esquema 1. Reacción de condensación a partir de un grupo carbonilo (de un aldehído o cetona) con una amina primaria para la formación de una imina o base de Schiff.

Una clase particular de las bases de Schiff son los compuestos tipo **Salfen**. Estos compuestos pueden ser sintetizados a partir de dos equivalentes de un derivado del salicialdehído (Esquema 2) o de una ortohidroxicetona aromática con un equivalente de *o*-fenilendiamina. Estos compuestos conforman un sistema tetradentado capaz de formar complejos de geometría cuadrada plana, pirámide cuadrada y octaédrica con cationes metálicos diversos⁴¹, lo que les da una gran versatilidad para diferentes aplicaciones.⁴²



Esquema 2. Reacción de formación del compuesto **Salfen**.

Entre las aplicaciones más interesantes de los compuestos tipo **Salfen**, se encuentra su uso en sensores para el reconocimiento de diversos iones, siendo usados en métodos de detección como colorimetría y fluorescencia, debido a su elevada selectividad,⁴⁴ por lo mismo pueden ser utilizados como ionóforos en la fabricación de **ESI**.



4.5 Polímeros.

Los polímeros se definen como macromoléculas formadas a partir de unidades estructurales conocidas como monómeros conectadas entre sí por medio de enlaces covalentes de manera repetitiva.⁴⁴ Una de las principales formas de clasificación de estas macromoléculas es con base en el tipo de monómero que las conforman. En caso de que los polímeros se encuentren estructurados por un solo tipo de monómero se les denomina como homopolímeros y si estos están conformados por dos o más monómeros distintos entre sí se definen como copolímeros, terpolímeros, etc.⁴⁵

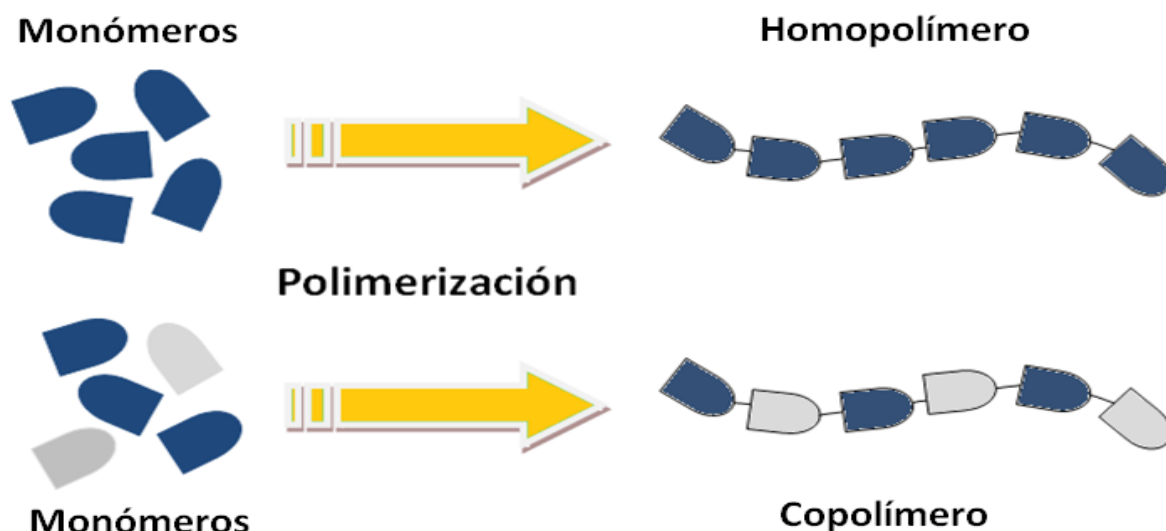


Figura 5. Clasificación de los polímeros en función del tipo de monómeros por los que está conformado.

En función del o los monómeros utilizados, se pueden regular las características del polímero final, como, por ejemplo: elasticidad, resistencia física y química, adhesión, permeación iónica, propiedades térmicas, etc. Por lo tanto, en la actualidad se han desarrollado una gran variedad de polímeros con diversas propiedades y aplicaciones.⁴⁴

En este sentido, resulta interesante el caso del poliacrilato de n-butilo (**p-nBuA**). El **p-nBuA** es un polímero que presenta propiedades importantes como son su baja temperatura de transición vítrea (T_g) y su gran durabilidad.⁴⁶



CAPÍTULO V – DESARROLLO EXPERIMENTAL.

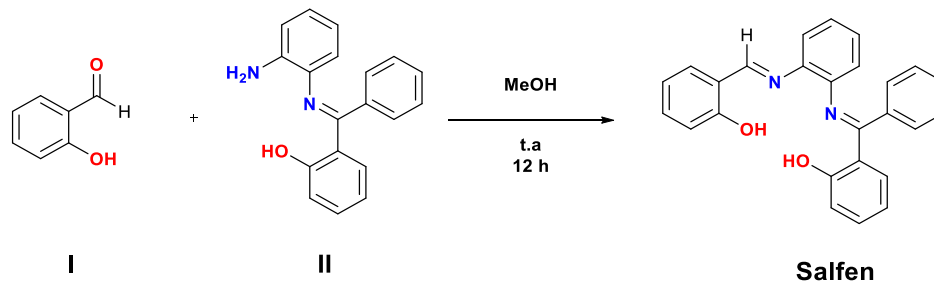
5.1 Generalidades.

La Cetimina II fue sintetizada de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura⁴⁸.

El 2-hidroxibenzaldehído, **n-BuA**, KNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MeOH y CHCl_3 se adquirieron de fuentes comerciales. Se utilizó un pH-metro portátil marca “Amprobe” modelo Temp. Pen-Type Water Quality Meter. Los espectros de ^1H RMN fueron adquiridos en un equipo “Varian Unity Inova” de 400 MHz en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Para la fabricación de los electrodos planos se utilizaron películas de **ITO** (130 nm de grosor nominal, 60Ω de resistividad superficial) depositado sobre una película de tereftalato de polietileno. El agua desionizada utilizada fue obtenida de un desionizador Barnstead Nanopure “Thermo Scientific”. Las mediciones potenciométricas se realizaron con un potenciómetro digital multiparamétrico modelo EMF16 marca “Lawson Labs Inc”. Las micrografías fueron tomadas empleando un microscopio electrónico de barrido Oxford, modelo JSM-7610F Scanning Electron Microscope de la Facultad de Química de la UNAM.

5.2 Síntesis del ionóforo tipo Salfen.



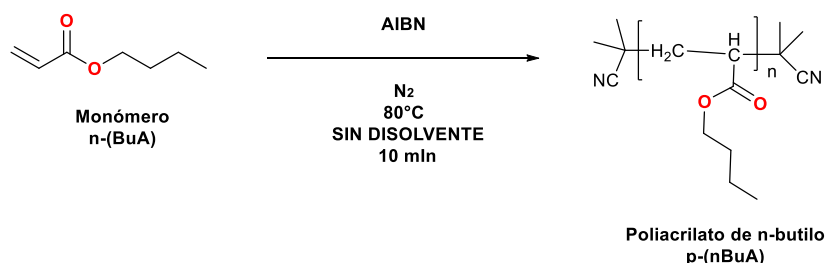
Esquema 3. Reacción de síntesis del compuesto tipo Salfen.

El compuesto tipo **Salfen** se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.⁵⁰ En un matraz bola de 50 mL se colocaron 426.5 mg (1.5 mmol) de la cetimina II y se disolvieron en 5 mL de MeOH adicionando posteriormente 0.15 mL (1.4 mmol) del salicilaldehído I y la mezcla de reacción se dejó en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se evaporó el disolvente y se filtró el sólido obtenido, se lavó con 5 mL de MeOH frío y se dejó secar. Se obtuvo un sólido color amarillo mostaza (405.4 mg, 73.3%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ =6.73 (dt, $^3J_{\text{H-H}}=8.3$, $^4J_{\text{H-H}}=1.27$ Hz, 1H; CH_{Ar}), 6.80 (m, 1H; CH_{Ar}), 6.92 (dt, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$, $^4J_{\text{H-H}}=1.2$ Hz, 1H; CH_{Ar}), 6.98 (d, $J=8.4$ Hz, 1H; CH_{Ar}), 7.04-7.12 (m, 7H; CH_{Ar}), 7.2 (m, 3H; CH_{Ar}), 7.31-7.40 (m, 3H; CH_{Ar}), 8.39 (s, 1H; CH_{im}), 12.98 (s, 1H; OH), 14.07 ppm (s, 1H; OH).



5.3 Reacción de polimerización del acrilato de n-butilo.



Esquema 4. Reacción de polimerización para la obtención de **p-nBuA**.

En un vaso de precipitados se mezclaron 10 mL (6.975 mmol) del monómero con 5 lentejas de KOH dejando en agitación durante 10 minutos. Posteriormente se hizo pasar el monómero a través de una columna de sílica y finalmente se recuperó el monómero sin inhibidor.⁴⁷ Posteriormente, en un matraz bola se colocaron 10 mL del monómero y se burbujeó nitrógeno en el seno de la disolución, bajo atmósfera de nitrógeno. Se adicionaron 60 mg de AIBN y se dejó reaccionar a 80°C con agitación. Se dejó reaccionar durante 10 minutos y se obtuvo una sustancia de consistencia viscosa y transparente. Se obtuvieron 8.85 g (69.05 mmol, 99%).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ=0.93 (t, 3H, CH₃), 1.37 (m, 2H, CH₂), 1.59 (m, 2H, CH₂), 1.89 (m, 2H, CH), 2.28 (m, 1H, -CO-CH₂), 4.03 (t, 2H, -CH₂-O-) ppm.

5.4 Preparación de las disoluciones madre p-nBuA/ionóforo y su uso en la deposición de MSI.

Se prepararon distintas **MSI** utilizando el **p-nBuA** como membrana polimérica de soporte conteniendo al compuesto tipo **Salfen** (ionóforo) en CHCl₃.

Las disoluciones madre correspondientes fueron preparadas a una concentración de **p-nBuA** + ionóforo constante. Estas disoluciones contenían la cantidad necesaria de ionóforo en % m/m en relación a **p-nBuA**, de acuerdo con las composiciones nominales presentadas en la tabla 2. Las disoluciones anteriores se prepararon de tal forma que el contenido total disuelto fuese 25 % m/v y 8 % m/v en CHCl₃ según se requiriese en etapas posteriores.



Tabla 2. Composición nominal de las disoluciones madre usadas en las **MSI**.

<i>%[m/m] Ionóforo</i>	<i>% [m/m] p-nBuA</i>
0	100
1	99
2	98
4	96

5.5 Protocolo de preparación de los ESI.

Se utilizaron electrodos planos de películas delgadas de **ITO** (130 nm de grosor), sobre los cuales se llevó a cabo deposición de las disoluciones madre de **p-nBuA/ionóforo** para cada **ESI**, empleando la técnica de **DDB**.

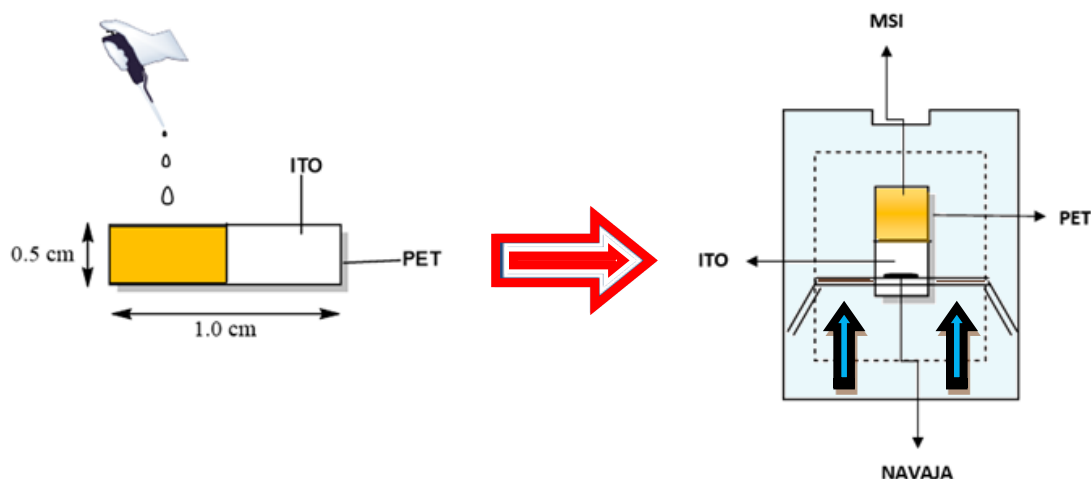


Figura 6. Proceso de deposición de la **MSI** sobre el electrodo de **ITO** mediante **DDB**.

Para ello, se fijó un electrodo de **ITO** de 1.0 cm x 0.5 cm, dejando al descubierto el lado conductor del electrodo. Posteriormente se realizó una deposición de 30 μL de la disolución madre en la composición de ionóforo deseada 0, 1, 2, 4 % m/m, sobre la superficie del electrodo de **ITO** utilizando una micropipeta. Posteriormente, se realizó el proceso de esparcimiento y homogeneización de la película, haciendo presión con una navaja biselada en la superficie de la disolución, con la intención de generar películas homogéneas de las **MSI** cuyas dimensiones de superficie activa correspondan a 0.5 cm x 0.5 cm (0.25 cm²) sobre el electrodo de **ITO**. De manera similar, se pudo controlar el área de superficie activa también, para contar con especímenes preparados a 0.05 cm² de superficie activa.



Asimismo, se varió la concentración total de la disolución madre (**p-nBuA** + ionóforo en **CHCl₃**), a las dos concentraciones nominales señaladas en el apartado 5.4 (8 % m/v y 25% m/v), para producir membranas con distintos grosores finales, permitiéndose de esta manera modular cantidad de ionóforo, superficie activa y grosor de la película. Tras el proceso de deposición, cada **ESI** recubierto por la **MSI** ya depositada, se sometió a secado a temperatura ambiente durante 48 h. Posteriormente, se fijó un cable de cobre de 5 cm de longitud sobre la cara conductora de **ITO** que se encontraba sin recubrir, empleando para ello una resina epóxica conductora de plata comercial a manera de soldadura y en seguida, el sistema se sometió a un proceso de secado durante 24 h. Finalmente, la sección del electrodo sin recubrir con la **MSI**, se recubrió con resina epóxica no conductora y esta se sometió a secado durante 2 h a temperatura ambiente; posteriormente, la parte no activa del **ESI** fue reforzada con un material termo contráctil (Thermofit) con la finalidad de proveer resistencia mecánica. Los **ESI** así **fabricados** fueron evaluados de acuerdo con el procedimiento descrito en el siguiente apartado.

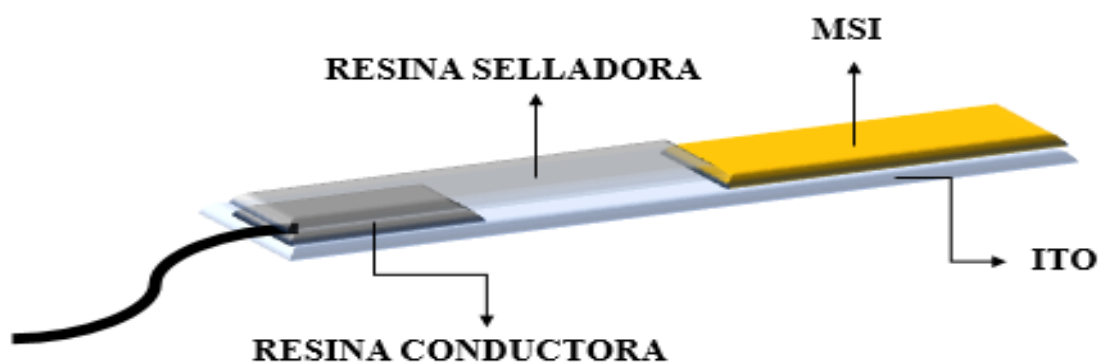


Figura 7. Sistemas **ESI** fabricados.

5.6 Evaluación de la respuesta de los **ESI** como sensores potenciométricos nanoestructurados.

De manera general se emplearon 50 mL de **KNO₃** 10 mM (Fuerza iónica 0.01 mol L⁻¹) fungiendo como electrolito soporte en cada celda electroquímica utilizada para las determinaciones, así como se utilizaron como electrodos indicadores cada **ESI** desarrollado de acuerdo con las composiciones y características anteriormente descritas. Los **ESI** se evaluaron potenciométricamente empleando un potenciómetro de alta impedancia (Lawson Labs) para medir la fuerza electromotriz (fem) en un arreglo de circuito abierto con dos terminales. En la terminal del ánodo se colocó un electrodo de referencia de doble unión apropiado (Ag/AgCl) y en la terminal del cátodo se colocó el **ESI** bajo evaluación.



Las determinaciones de fem se recolectaron en función del tiempo de forma automática por medio de una interfaz la cual era compatible con una hoja de cálculo, dichas determinaciones se llevaron a cabo bajo condiciones de temperatura constante (25 °C).

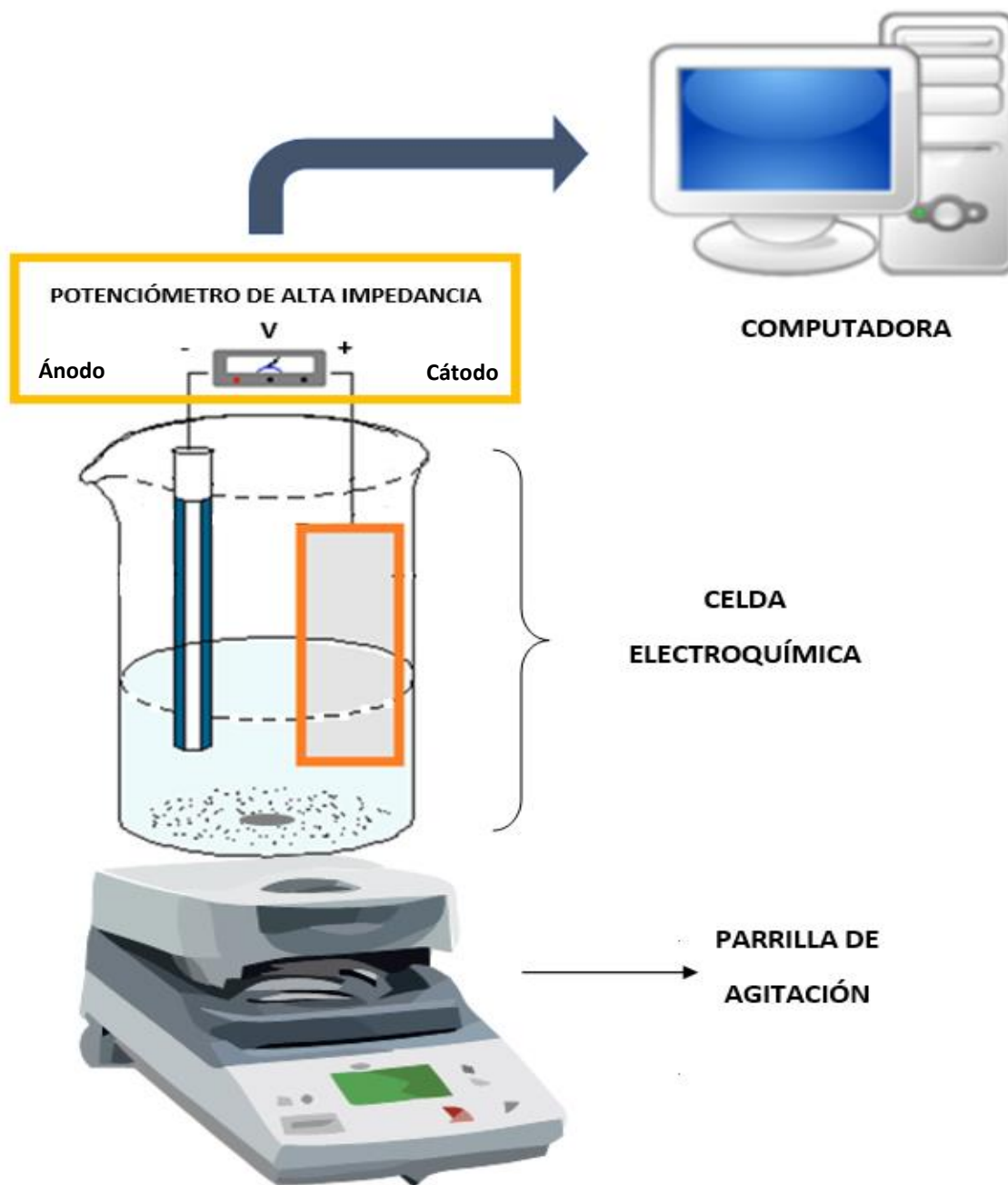


Figura 8. Representación de una celda electroquímica empleada para la evaluación de las respuestas de los ESI.



5.6.1 Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia del analito.

Se realizó la determinación del cambio de la fem en función del tiempo utilizando como electrodos indicadores los **ESI** respectivos, con la intención de determinar el tiempo que requiere el sensor en estabilizar su señal tras ser sumergido en el seno de la disolución matriz de KNO_3 . Ambos sensores evaluados se obtuvieron a través del método **DDB** usando un volumen de $30 \mu\text{L}$ correspondientes a la disolución madre de **p-nBuA/ionóforo (MSI)** en CHCl_3 (25 % m/v) respectivamente y las dimensiones de la superficie activa de las **MSI** en los sensores fue de 0.25 cm^2 como marco de referencia preliminar exploratorio.

5.6.2 Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas **ESI** hacia Cu^{2+} .

Se realizó la determinación del cambio de la fem en función del tiempo utilizando como electrodos indicadores los **ESI** cuyas dimensiones de superficie activa corresponden a 0.25 cm^2 y composiciones nominales de ionóforo de 0, 1, 2 y 4 % m/m. Además, los sensores evaluados se obtuvieron usando un volumen de $30 \mu\text{L}$ correspondientes a la disolución de **p-nBuA/ionóforo (MSI)** en CHCl_3 (25% m/v); se empleó como analito Cu^{2+} en un intervalo de concentraciones $[10^{-12} \text{ a } 10^{-3}] \text{ mol L}^{-1}$. Para reproducir esto se realizaron adiciones incrementales en la concentración del analito en la celda a partir de una disolución $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $[1 \text{ mol L}^{-1}]$, esperando entre cada adición el tiempo necesario para que la respuesta generada en la señal se estabilizara. Este estudio aportó al conocimiento de los parámetros crono dependientes correspondientes a los **ESI** tales como: respuesta, tiempo de respuesta y estabilidad. Simultáneamente el análisis del cambio de la fem en función del logaritmo de la concentración del analito nos permitió identificar los parámetros operativos exploratorios correspondientes a los **ESI** (límite de detección inferior, intervalo dinámico y sensibilidad).⁴⁸

Es importante mencionar que antes de realizar cada determinación potenciométrica para este apartado, los **ESI** fueron sometidos a un procedimiento de pre-acondicionamiento, el cual consistió en sumergir a los sistemas en agua desionizada por intervalos de 3, 5 y 18 h, con el objetivo de encontrar las condiciones de pre-acondicionamiento que aportasen resultados más prometedores.

5.6.3 Estudio del efecto del grosor y superficie activa de las **MSI** fabricadas en la respuesta potenciométrica de los **ESI**.

Para este estudio se variaron tanto la composición de ionóforo como la superficie activa de las **MSI**, siguiendo los procedimientos descritos en 5.4 y 5.5, para obtener grosores nominales distintos, de forma que las disoluciones madre 25 % m/v aportasen **MSI** notablemente más gruesas en comparación con las contrapartes preparadas con 8 % m/v, de acuerdo con la tabla 3.



El grosor de los ESI preparados con distintas concentraciones de disolución madre p-nBuA/ionóforo, fue medido con un Vernier, verificándose la reproducibilidad de los mismos entre distintos lotes. Se emplearon 100 mL de la disolución de KNO₃ 10 mM (Fuerza iónica 0.01 mol L⁻¹) y se emplearon como electrodos indicadores los ESI fabricados con las características descritas en el apartado 5.4 y a su vez empleando como analito Cu²⁺ en un intervalo de actividades [10⁻¹² - 10⁻³] mol L⁻¹ en la celda electroquímica. Para esto se implementaron adiciones incrementales y equidistantes en la concentración del analito en la celda a partir de una disolución Cu(NO₃)₂ [1 molL⁻¹] para la determinación del cambio de la fem en función del tiempo.

Tabla 3. Características de los ESI preparados con distintas superficies activas, grosores de MSI y composiciones nominales de ionóforo.

<i>Ionóforo % [m/m]*</i>	<i>Concentración disolución madre MSI [% m/v]</i>	<i>Superficie activa [cm²]</i>	<i>Grosor nominal de MSI [μm]</i>
0	25	0.25	107
1	25	0.25	107
2	25	0.25	107
4	25	0.25	107
0	25	0.05	107
1	25	0.05	107
2	25	0.05	107
4	25	0.05	107
0	8	0.25	20
1	8	0.25	20
2	8	0.25	20
4	8	0.25	20
0	8	0.05	20
1	8	0.05	20
2	8	0.05	20
4	8	0.05	20

* Esta concentración se encuentra referida a la composición nominal en la membrana polimérica.



CAPÍTULO VI – RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Síntesis del compuesto tipo Salfen.

La síntesis del ionóforo tipo **Salfen** se llevó a cabo mediante la reacción de condensación entre el grupo amino de la cetimina II y el grupo aldehído del compuesto I obteniéndose un buen rendimiento (73.3 %). La identidad del compuesto fue corroborada mediante ^1H RMN (ver Anexo) comparando con lo descrito en la literatura.⁴⁹

6.2 Síntesis del poliacrilato de n-butilo (p-nBuA).

La síntesis del **p-nBuA** se llevó a cabo mediante una reacción de polimerización radicalaria, en ausencia de disolvente obteniendo un excelente rendimiento (99 %). La identidad del **p-nBuA** fue corroborada mediante ^1H RMN (ver Anexo) y comparada con lo descrito en la literatura.⁵⁰ El **p-nBuA** obtenido presenta una elevada viscosidad y adhesividad, lo que permitió un correcto recubrimiento de los electrodos de **ITO** durante la preparación de las **MSI**.

6.3 Preparación de MSI y de los ESI.

Se prepararon las **MSI** empleando el **p-nBuA** como membrana polimérica conteniendo el ionóforo tipo **Salfen**. El intervalo de composiciones del ionóforo en peso seco con respecto a la matriz polimérica se seleccionó en porcentajes nominales, correspondientes a los siguientes valores: 0, 1, 2 y 4 % m/m.⁵¹ Como disolvente se utilizó cloroformo debido a que el **p-nBuA** y el ionóforo son solubles en él lo cual favorece tener una dispersión homogénea de ambos componentes en las disoluciones madre, posteriormente se llevó a cabo el proceso de deposición de las correspondientes **MSI** sobre los electrodos de **ITO**.

Seguidamente, se llevó a cabo la deposición de las **MSI** sobre los electrodos de **ITO** a partir de las disoluciones madre, empleando el método de **DDB** descrito en la fig. 6 del apartado 5.5 en el capítulo "*Desarrollo Experimental*", con la intención de fabricar diversos **ESI**.

Haciendo una inspección visual de la fotografía presentada a continuación en la fig. 9 de los **ESI** fabricados, se observó que la intensidad del color de las membranas depositadas para los electrodos cuya composición nominal de ionóforo en la membrana corresponde al 1 % m/m fue menor en comparación con la intensidad del color que presentan las membranas generadas para los sensores cuya composición corresponde al 2 y 4 % m/m respectivamente.

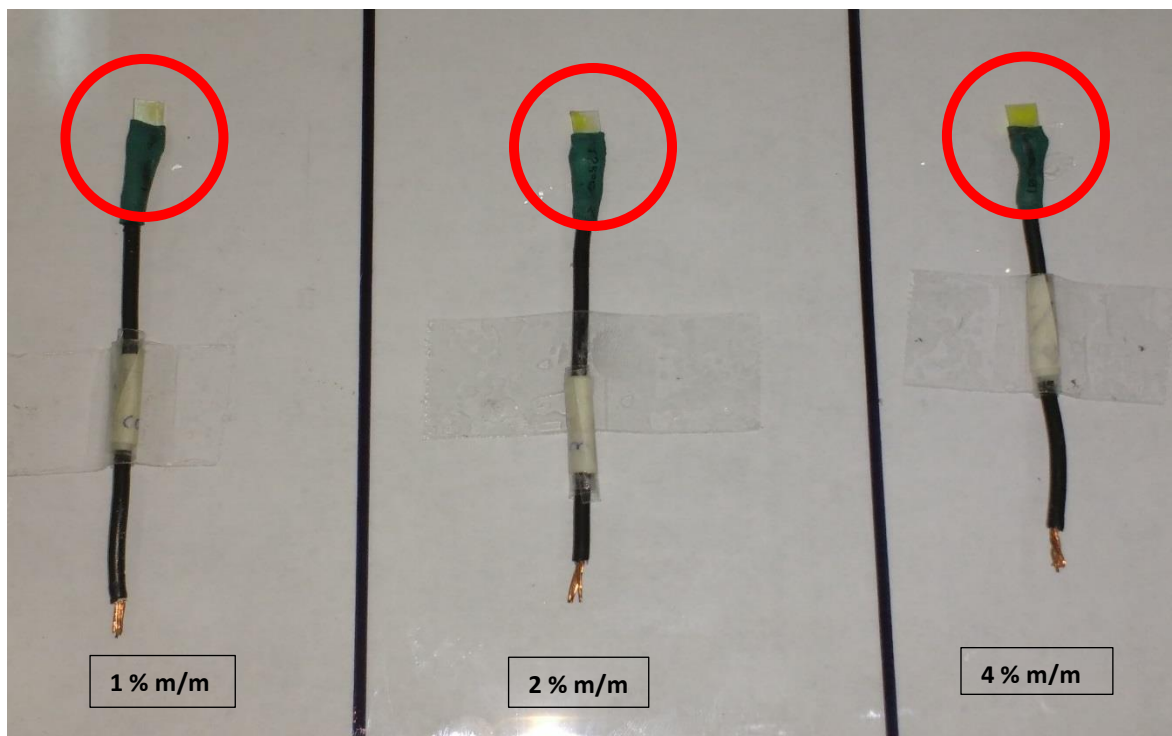


Figura 9. Fotografía de las MSI depositadas sobre los ESI.

El uso de disoluciones madre **p-nBuA**/ionóforo a concentraciones 25 % m/v y 8 % m/v en la deposición de las **MSI** permitió obtener **MSI** con grosores respectivos de 106 μm ($\sigma = \mp 11.5 \mu\text{m}$) y 20 μm ($\sigma = \mp 11.5 \mu\text{m}$).

Posteriormente, en el apartado 6.6 y 6.7 del presente capítulo se discutirá el efecto del grosor y área de las **MSI** generadas por la técnica **DDB**, en este caso dicha técnica de deposición es viable debido a la versatilidad para generar membranas poliméricas de diversas composiciones y simultáneamente permite modular la superficie activa del electrodo.

6.4 Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia de analito.

Se realizó una evaluación exploratoria del tiempo de estabilización de la señal potenciométrica de los **ESI** cuya composición corresponde a 0 % m/m de ionóforo, con la intención de determinar el tiempo mínimo necesario que requieren estos sistemas para estabilizar una señal base sin deriva en medio acuoso. En la fig. 10 se presenta un gráfico típico de la fuerza electromotriz (fem), en función del tiempo tras la inmersión del **ESI** en el seno de una disolución de KNO_3 0.01 molL⁻¹, la cual funge como electrolito soporte fijando la fuerza iónica en una celda electroquímica.

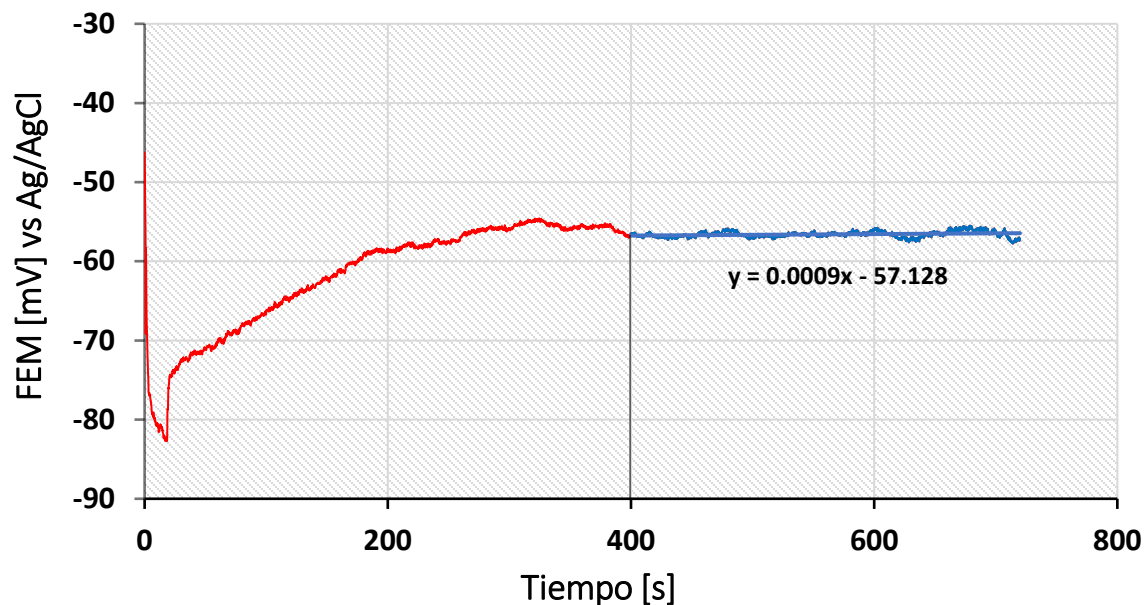


Figura 10. Gráfica de la fuerza electromotriz (fem) en función del tiempo para un sensor **ESI** con 0 % m/m de ionóforo (Grosor 106 μm , $A = 0.25 \text{ cm}^2$) empleado como electrodo indicador.

En el gráfico se puede observar que el valor de fem logra estabilizarse a partir de 6 minutos (400 segundos), debido a que se aprecia la ausencia de una deriva significativa en la señal (3.24 mV/h). No obstante, antes de ese periodo de tiempo inicial la deriva positiva observada, demostraría la presencia de algún fenómeno de transferencia de carga debido a una migración iónica indeseada entre la membrana polimérica y el medio acuoso en la celda electroquímica o bien a la presencia de algún equilibrio electroquímico en competencia.

La alta estabilidad presentada en la respuesta del sensor otorga la posibilidad de efectuar un análisis rápido utilizando electrodos potenciométricos nanoestructurados fabricados en base a los protocolos previamente descritos. Como aportación de este estudio exploratorio, para llevar a cabo estudios posteriores de la evaluación de la respuesta potenciométrica en función de los **ESI** desarrollados, fue necesario esperar un tiempo de estabilización de al menos 6 minutos, posterior a la inmersión de los electrodos evaluados en el medio acuoso.



6.5 Estudio de la repuesta potenciométrica de los ESI hacia Cu^{2+} .

Se realizó la evaluación de la respuesta potenciométrica de los **ESI** en función de la concentración de Cu^{2+} , realizando adiciones sucesivas, incrementales de analito y simultáneamente monitoreando el valor de fem en función del tiempo. Se evaluaron los **ESI** cuya composición corresponde 0, 1, 2 y 4 % m/m de ionóforo con una fuerza iónica de 10^{-2} mol L^{-1} .

Dichos sensores fueron puestos en evaluación como se describe anteriormente en el apartado 5.6 del capítulo “*Desarrollo Experimental*”, con la intención de observar el efecto de la respuesta potenciométrica hacia el analito. La fig. 11 ejemplifica un gráfico convencional de la fem en función del tiempo realizando adiciones sucesivas e incrementales de concentraciones de analito. El valor de fem de la línea base estabiliza su señal alrededor de los primeros 6 minutos, dicho resultado es congruente con lo argumentado previamente para los resultados obtenidos en el apartado anterior en el presente capítulo. Posteriormente es posible observar que el valor de fem aumenta en función del incremento de la concentración del ion Cu^{2+} presente en el medio, este cambio en el valor de fem es asociado al fenómeno de reconocimiento del analito por el ionóforo en la **MSI**, de tal forma que dicha interacción genera una diferencia de potencial proveniente de la difusión del analito a través de la membrana polimérica.

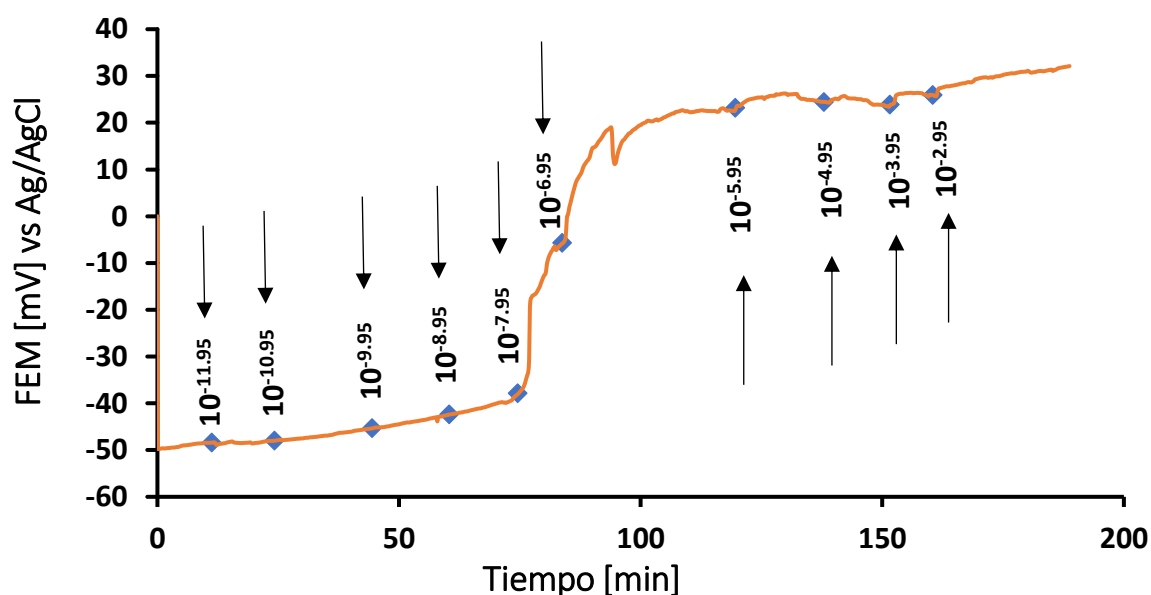


Figura 11. Gráfica de fem en función del tiempo, empleando como electrodo indicador un **ESI** cuya composición corresponde al 1 % m/m de **Salfen**. Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de Cu^{2+} y la concentración de este en mol L^{-1} .



El gráfico anterior permite obtener el tiempo de respuesta (τ_α) del sensor, es decir el tiempo que requiere para que el valor de fem en la señal alcance una fracción α de la señal potenciométrica establecida en el estado estacionario posterior a la adición del analito. En este trabajo, se establece como parámetro de selección del tiempo de respuesta el valor de $\alpha = 99\%$ (τ_{99}) al modificar la concentración del analito. Para una concentración de Cu^{2+} de $112.2 \text{ nmol L}^{-1}$ ($10^{-6.95} \text{ mol L}^{-1}$) el tiempo de respuesta fue de 100 segundos. Por medio de la evaluación de la respuesta potenciométrica con respecto a la concentración de analito adicionado y esto en función del tiempo de análisis, se logró obtener gráficos del cambio del valor de fem ($\Delta\text{Respuesta}$). Los cuales se encuentran en función del logaritmo de la concentración del analito, $[\mathcal{A}_{\text{Cu}^{2+}}]$. A continuación, en la fig. 12 se ejemplifica un gráfico de este tipo, mediante el cual es posible definir los parámetros operacionales: límite de detección inferior, límite de detección superior, sensibilidad e intervalo dinámico para cada ESI en evaluación.

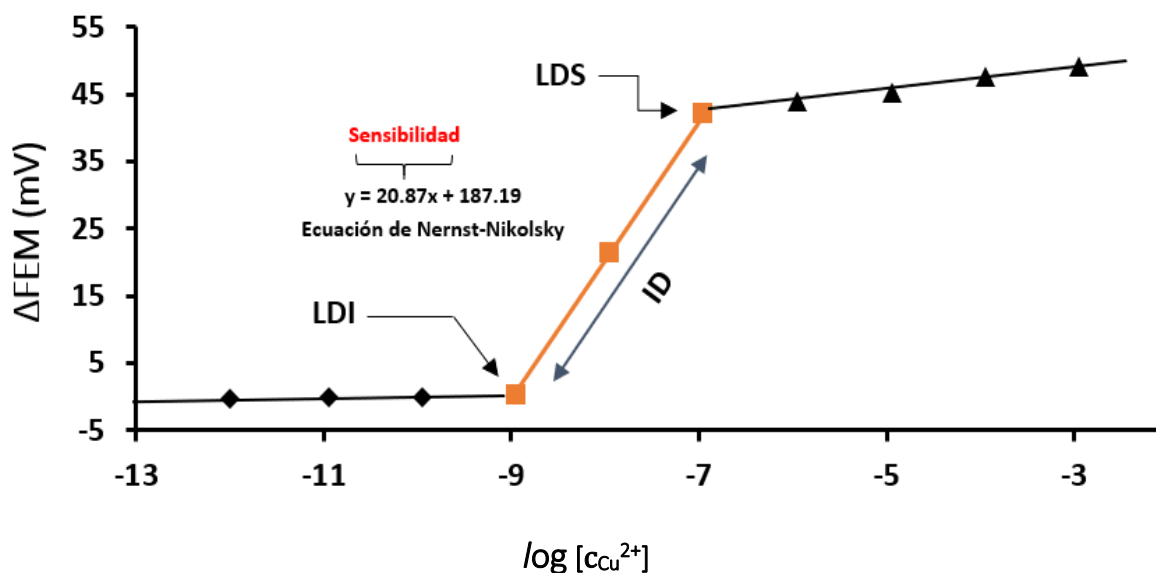


Figura 12. Gráfica de Δfem en función del logaritmo de la concentración de Cu^{2+} , obtenido del análisis de las mediciones mostradas en el gráfico de la figura 11.

Por medio de la gráfica presentada con anterioridad podemos extraer la siguiente información se puede apreciar que en valores de $[\mathcal{A}_{\text{Cu}^{2+}}] \leq 0.1122 \text{ nmol L}^{-1}$ ($10^{-9.95} \text{ mol L}^{-1}$), el valor de fem en la respuesta potenciométrica en función del incremento en la concentración del analito en el medio no varía significativamente a tal grado que puede considerarse constante. En la siguiente tendencia, se puede apreciar que en valores de $1.122 \text{ nmol L}^{-1}$ ($10^{-8.95} \text{ mol L}^{-1}$) $\leq [\mathcal{A}_{\text{Cu}^{2+}}] \leq 0.1122 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-6.95} \text{ mol L}^{-1}$) el valor de fem en la respuesta potenciométrica en función del incremento de la concentración del analito en el medio, varía de manera significativa de tal forma que puede identificarse una relación proporcional entre dichas variables para este caso.



En el último caso se puede observar claramente que en valores de $[A_{Cu^{2+}}] \geq 1.122 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-5.95} \text{ mol L}^{-1}$) el valor de fem en la respuesta potenciométrica en función del incremento de la concentración del analito en el medio, no representa un aumento drástico esto puede ser explicado debido a que a estos valores de concentración del analito en el medio puede existir la probabilidad de que la mayoría de los sitios activos presentes en la **MSI** ya se encuentren saturados, por este motivo no es observable la respuesta potenciométrica del sensor bajo estudio.

En el caso particular de este sensor en evaluación, es posible delimitar el intervalo dinámico (id) este comprende entre $1.122 \text{ nmol L}^{-1}$ ($10^{-8.95} \text{ mol L}^{-1}$) $\leq [A_{Cu^{2+}}] \leq 0.1122 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-6.95} \text{ mol L}^{-1}$).

En el caso del id representativo para concentraciones de **Cu²⁺**, la respuesta del sensor, es decir, la fem es posible describirla empleando la adaptación a la ecuación de Nernst-Nikolsky (Ec. 7) para **ESI**. De la ecuación mencionada previamente es posible extraer información acerca de los parámetros operativos del **ESI** tal es el caso de la sensibilidad, la cual se encuentra determinada por la pendiente asociada a dicha ecuación. Recordando del capítulo “*Antecedentes*” presentado con anterioridad, se menciona la ecuación de Nernst-Nikolsky, la cual relaciona con una tendencia lineal el valor de la diferencia de potencial propio de una celda electroquímica, $\Delta E_{\text{celda}} [V]$, en función del logaritmo de la concentración del analito i , $\text{Log}[i]$, donde el valor de la carga del analito (n_i) en conjunto con el valor de la eficiencia del electrodo (β). Cabe mencionar que (β) puede tomar valores de 0 a 1 y en condiciones ideales equivale a 1.

$$\Delta E = K + \beta \frac{0.05916}{n_i} \text{Log}[i] = [V]$$

Ecuación 7. Representación de la Ecuación de Nernst-Nikolsky para **ESI** en función de la concentración del analito.

En el caso de este trabajo el analito empleado es **Cu²⁺** por lo que teóricamente se espera una pendiente de 29.5 mV. En el ejemplo presentado, el **ESI** bajo evaluación posee una composición de 1 % m/m de ionóforo y presenta una sensibilidad de 20.87 mV. Por esta razón podemos argumentar que el valor de β es de 0.71 (71 %).

Los límites de detección (LDI y LDS) fueron a su vez determinados mediante las intersecciones entre las rectas las cuales describen el comportamiento de la respuesta (fem) en distintas zonas: antes, durante y posterior al id. Para este caso en particular el análisis de la evaluación de la respuesta potenciométrica reporta un valor de LDI de $1.094 \text{ nmol L}^{-1}$ ($10^{-8.961} \text{ mol L}^{-1}$), así como un valor de LDS $0.10964 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-6.96} \text{ mol L}^{-1}$).



A continuación, se presenta una tabla en la cual se encuentran recopilados los parámetros operativos obtenidos de la evaluación potenciométrica de los **ESI** cuya composición corresponde a distintas concentraciones nominales 0, 1, 2 y 4 % m/m de ionóforo.

Tabla 4. Valores de los parámetros operativos de los **ESI** obtenidos mediante la evaluación de la respuesta potenciométrica de los mismos; estos fueron fabricados de acuerdo con las composiciones descritas en el apartado 5.4 del capítulo “*Desarrollo Experimental*”.

Ionóforo [% m/m]	Sensibilidad [mV]	-Log (ID)	-Log(LDI)	-Log(LDS)	τ_{99} [min]
0	0.17	0.00 a 0.00	N.A.	N.A.	3.0
1	20.87	6.96 a 8.96	9.19	7.19	7.5
2	2.40	3.00 a 5.40	5.44	N.A.	1.3
4	15.06	3.00 a 5.55	5.57	N.A.	4.2

N.A. Dichos valores no fueron determinados debido a que exceden de las concentraciones en las que se trabajo.

De la tabla anteriormente presentada podemos analizar que, de manera global, se observa que el sensor cuya composición de ionóforo correspondiente al 1 % m/m presenta el valor de sensibilidad más elevado; en teoría se esperaría que a una mayor concentración de ionóforo presente en la **MSI** los sensores presentarán una mayor sensibilidad, a continuación, con ayuda de un gráfico se discutirá el comportamiento de los **ESI** (fig. 13).

A través de la fig. 13 podemos observar que la sensibilidad del sensor cuya composición se caracteriza por la ausencia de ionóforo (0 % m/m) es prácticamente nula. Esto es debido a que, en dicho electrodo al no contener un elemento de reconocimiento en su membrana polimérica, se esperaría que este no presentara interacción alguna con el analito. Lo discutido anteriormente se encuentra reflejado directamente en la sensibilidad de dicho sensor el cual carece de la capacidad de generar una respuesta a dicho estímulo.

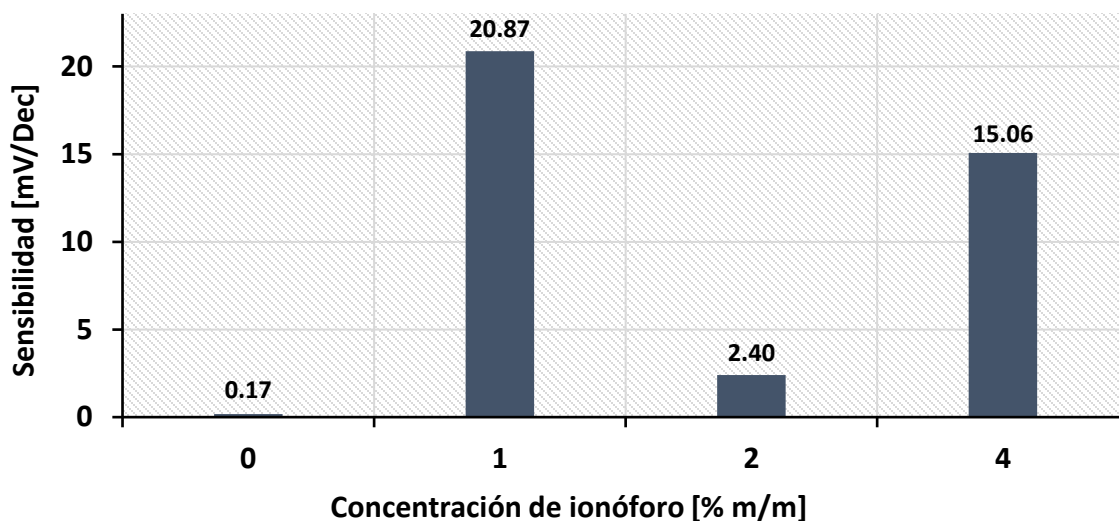


Figura 13. Gráfica de la sensibilidad de los ESI.

En el mismo gráfico de la fig. 13 se puede observar una caída abrupta en el valor de la sensibilidad del ESI al duplicar la cantidad de ionóforo de 1 % m/m a 2 % m/m. Hipotéticamente, se podría esperar que un aumento en la concentración de ionóforo en la MSI resultase en un incremento también en la sensibilidad de un ESI. Sin embargo; la tendencia observada entre ambos ejemplos discutidos anteriormente, junto con el valor obtenido en sensibilidad al aumentar la composición de ionóforo a 4 % m/m sugieren que el efecto de la sensibilidad observada es producto de múltiples factores. Por lo tanto, es necesario un análisis más amplio del efecto obtenido sobre los parámetros operativos de los ESI, preparados mediante modificaciones en el proceso de deposición (por ejemplo, grosor de membrana). De esta forma se podría tener una visión global de dichos sistemas en particular y los criterios a tomarse en cuenta para obtener mejoras en la eficiencia operativa de los mismos. No obstante, un análisis en el tiempo de respuesta en función de los ciclos de uso de los ESI preparados de la misma manera que aquellos ejemplos analizados en la fig. 13, podría ayudar a descartar la posibilidad de fenómenos de fuga del ionóforo desde la MSI hacia el seno de disolución y permitir una mejor comprensión de estos sistemas.

La fig. 14 muestra una gráfica del tiempo de respuesta (τ_{99}) en función del número de ciclos de evaluación de los ESI. Dicho parámetro cinético propio de la respuesta potenciométrica del sensor fue realizado para todos los sensores bajo evaluación siguiendo el criterio mencionado en apartado 6.4 del presente capítulo; este parámetro fue determinado a una concentración de Cu^{2+} $0.1122 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-6.95} \text{mol L}^{-1}$).

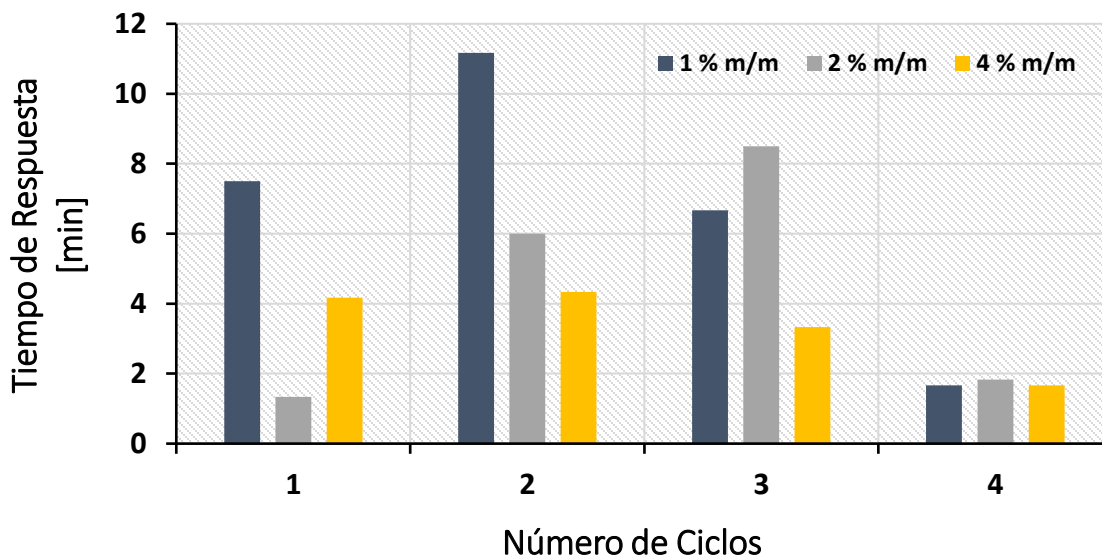


Figura 14. Gráfica del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los ESI, en función del número de ciclos de evaluación.

Por medio de la representación mostrada anteriormente podemos observar que de manera general se obtienen menores tiempos de respuesta para concentraciones de ionóforo del 4 % m/m; así como nos indica que los tiempos de respuesta para todas las concentraciones en general presentan un máximo durante los ciclos de evaluación intermedios (2 a 3), específicamente el caso de los sensores cuya composición corresponde con el 1 y 2 % m/m.

Por otra parte, en el caso de los sensores de composición 4 % m/m podemos observar tiempos de respuesta cortos, probablemente debido a que en estas condiciones existe una mayor cantidad de sitios activos presentes en la superficie de la MSI. Dicha característica favorecería el alcance del estado de equilibrio estacionario más rápidamente, en donde el analito se encuentra repartido entre la fase acuosa y la fase polimérica correspondiente a los sitios de reconocimiento en la membrana.

Interesantemente, cuando los ESI son evaluados durante el primer ciclo, se observa que algunos tiempos de respuesta son relativamente cortos. Esto puede explicarse debido a que todos los sitios activos en la superficie de la MSI se encuentran disponibles para interactuar con el analito, de este modo el proceso de difusión del catión metálico a través de la membrana polimérica se encuentra favorecido (siendo espontáneo), lo cual se traduce directamente en una disminución del tiempo de respuesta. Dicho parámetro cinético a su vez se encuentra estrechamente relacionado con la distancia de recorrido promedio del analito durante los procesos de reconocimiento entre el ion con el ionóforo.



En consecuencia, en el caso del segundo ciclo de evaluación podemos apreciar que los tiempos de respuesta se incrementan esto puede ser asociado a que algunos de los sitios activos en la **MSI** podrían encontrarse ocupados. En otras palabras, al ya no estar disponibles todos los sitios activos esto repercute de manera negativa al alcance del estado estacionario en el reparto del analito entre ambas fases, por tal motivo la cinética del reconocimiento iónico se vuelve más lenta, lo cual repercute directamente en un mayor tiempo de respuesta.

En el caso del tercer ciclo de evaluación podemos observar que los tiempos de respuesta disminuyen con respecto al segundo ciclo. Dicho cambio puede ser explicado debido al acondicionamiento del sensor hacia el analito en cuestión. Mientras que, en el caso del cuarto ciclo de evaluación, podemos observar una disminución de este parámetro. Esto puede deberse a que, para este ciclo los sensores ya no presentan una respuesta significativa. Lo anterior puede explicarse si ocurriese una degradación de la **MSI** debido a las propiedades de la membrana polimérica de soporte, específicamente su solubilidad en medio acuoso, o bien la remoción de moléculas de ionóforo durante los ciclos de uso consecutivos.

Otro factor por el cual los sensores evaluados en dichas condiciones ya no presentan una respuesta potenciométrica apreciable puede ser debido a la entropía correspondiente al estado conformacional característico del elemento de reconocimiento al encontrarse encapsulado en el interior de la membrana polimérica. En este sentido, pueden inducirse interacciones consigo mismo formando aglomerados de manera espontánea, dichas interacciones pueden ser una interferencia para los fenómenos de reconocimiento propios de los ionóforos repercutiendo de manera desfavorable en la obtención de las respuestas potenciométricas.

Haciendo un análisis del efecto de la concentración de ionóforo sobre el intervalo dinámico, podemos apreciar que el intervalo de concentraciones correspondiente al id incrementa en función de la concentración de ionóforo presente en la **MSI** del sensor evaluado.

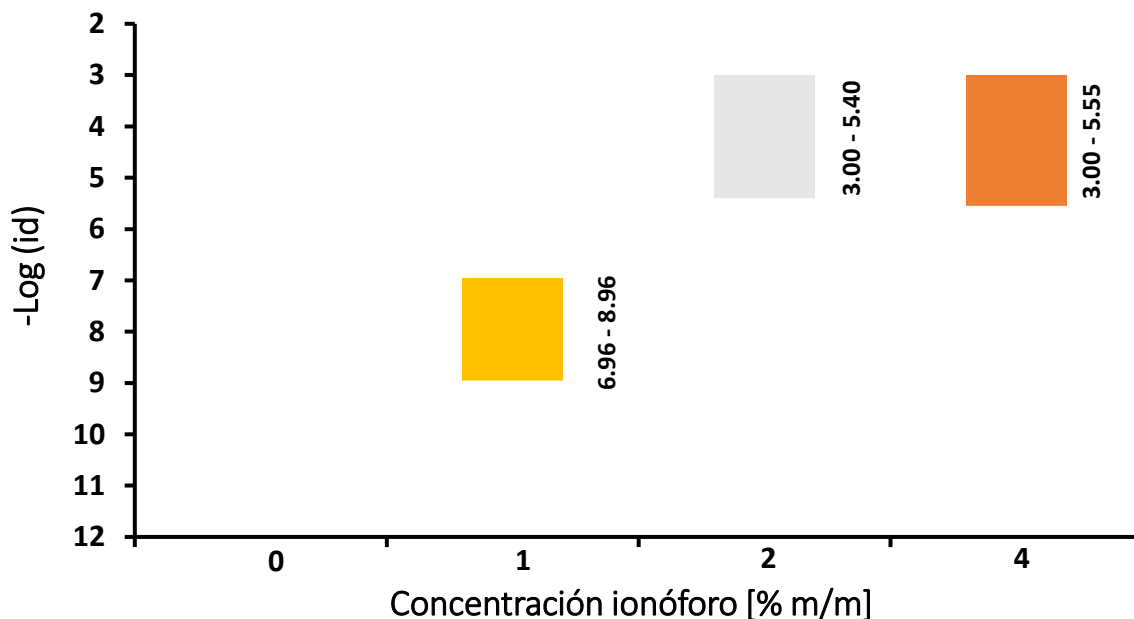


Figura 15. Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{id})$ de los ESI.

Esto puede explicarse haciendo una relación proporcional entre el valor absoluto de sitios de reconocimiento activos presentes en la **MSI** en función de la composición nominal del ionóforo en la membrana. Expresado de otro modo, esto se traduce en la probabilidad de que se manifiesten fenómenos de reconocimiento iónico en mayores intervalos de concentraciones de analito correspondientes a los distintos id y a su vez dicho comportamiento se encuentra directamente relacionado con la composición nominal de ionóforo presente para cada electrodo evaluado.

Correlacionando lo anteriormente discutido, se puede inferir que, a pesar de una mayor cantidad de sitios de reconocimiento presentes, permite que los sensores puedan ser empleados en intervalos de concentración mayores, este comportamiento se ve perjudicado de igual manera, en función del número de ciclos de evaluación.



6.6 Estudio del efecto del grosor de las MSI fabricadas en la respuesta potenciométrica de los ESI.

Se efectuó la evaluación de la respuesta potenciométrica de los **ESI** en función de la concentración de Cu^{2+} presente en el medio. Dichos sensores fueron diseñados de acuerdo con el protocolo descrito en el apartado 5.5 en el capítulo “*Desarrollo Experimental*”. Las respuestas potenciométricas de los electrodos fabricados fueron puestas bajo evaluación siguiendo el procedimiento descrito previamente en el apartado 6.5 del presente capítulo, con el objetivo de analizar el efecto del grosor de las **MSI** en función de las concentraciones de Cu^{2+} a las que fueron expuestas. Haciendo una inspección visual de la fotografía presentada a continuación en la fig. 16 de los sensores fabricados, se observó que los **ESI** con un grosor de $106 \mu\text{m}$ mostraron una coloración más intensa que aquellas con un grosor de $20 \mu\text{m}$.

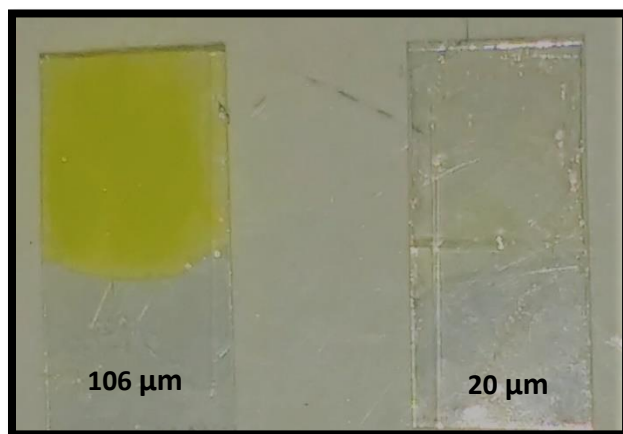


Figura 16. Fotografía de las **MSI** depositadas sobre los **ESI** a distintos grosores.

Cabe destacar que las mediciones del grosor de las **MSI** depositadas sobre electrodos de **ITO** se realizaron, utilizando un Vernier. En la fig. 17 se observa una representación con el valor promedio del grosor de las **MSI** en función de la concentración de las disoluciones depositadas de polímero + ionóforo. Recordando las condiciones de preparación de las membranas, se puede observar que el uso de disoluciones madre depositadas, con una concentración de 8 % m/v, permiten obtener las membranas de menor grosor ($20 \mu\text{m}$). Igualmente, el uso de una mayor concentración polímero + ionóforo en la disolución depositada, permite obtener **MSI** de mayor grosor ($106 \mu\text{m}$).

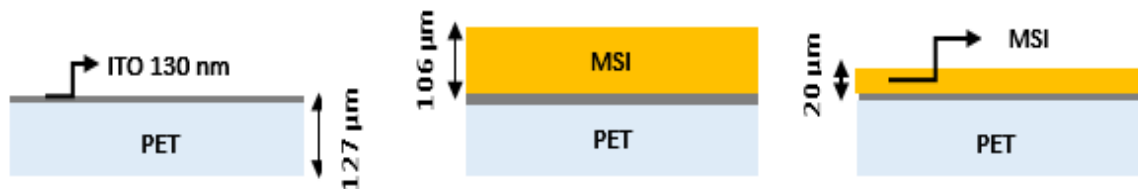


Figura 17. Representación del grosor de las **MSI** correspondientes para los sensores **ESI** fabricados.

Tras evaluarse los **ESI** con distintos grosores de **MSI**, variando también la concentración de ionóforo se obtuvo la siguiente tabla.

Tabla 5. Recopilación de los parámetros operativos de los **ESI** con superficie activa 0.25 cm^2 , variando el grosor de membrana.

Grosor de MSI [μm]	Ionóforo [% m/m]	Sensibilidad [mV]	-Log(id)	-Log(LDI)	-Log(LDS)
106	0	0.17	N.A	N.A	N.A
	1	20.87	6.96 a 8.96	9.19	7.19
	2	2.40	3.00 a 5.40	5.44	2.95
	4	15.06	3.00 a 5.55	5.57	N.A
20	0	-25.49	3.00 a 6.10	6.17	N.A
	1	-10.20	3.00 a 5.25	5.29	N.A
	2	-6.82	3.00 a 4.95	4.98	N.A
	4	-8.98	N.A	N.A	N.A

N.A Dichos valores no fueron determinados debido a que exceden de las concentraciones en las que se trabajó.

De manera general podemos observar que la concentración de la **MSI** influye de manera significativa en la respuesta potenciométrica del sensor. Esto puede corroborarse de acuerdo con los datos presentados en la tabla. Dicha tabla muestra que para un menor grosor de la **MSI** depositada, la sensibilidad resulta de signo negativo. Es importante señalar que los datos correspondientes a los parámetros operativos de los electrodos recabados en la tabla anterior fueron obtenidos variando únicamente la concentración de la **MSI** depositada [% m/v] y manteniendo constante el valor de la superficie activa del electrodo durante el presente análisis.

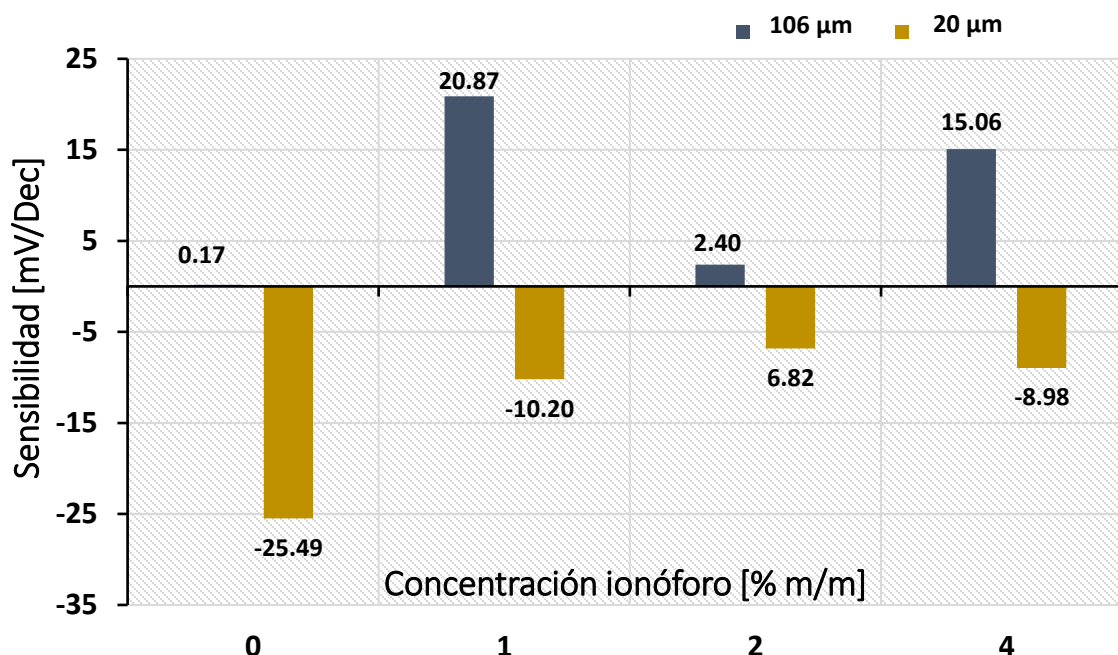


Figura 18. Gráfica de la sensibilidad de los ESI, en función del grosor de la MSI.

Del gráfico presentado en la fig. 18 podemos observar que, en comparativa con lo discutido en el presente apartado, al disminuir el grosor de la MSI en un factor de 5, se observa que la sensibilidad resulta con signo negativo, en donde una menor concentración de ionóforo genera un efecto de este tipo con mayor intensidad. Probablemente, al evaluarse ESI con un grosor de 20 µm, sea más fácil para el analito permearla totalmente e interactuar directamente con el elemento transductor presente en el electrodo indicador, es decir el ITO. La hipótesis para explicar tal comportamiento puede ser debido a que cuando se realiza la medición potenciométrica y se cierra el circuito entre ambos electrodos (indicador y referencia) se genera una corriente Faradaica casi despreciable del orden de 10^{-12} a 10^{-9} A. No obstante, dicha corriente podría inducir procesos de óxido-reducción, en donde ocurriría una aparente reducción del Cu^{2+} al interior de la membrana.

Este efecto es más marcado en los ESI con las MSI más delgadas (20 µm) y ausencia de ionóforo (0 % m/m), tal y como se puede ver en la figura siguiente (fig. 19).

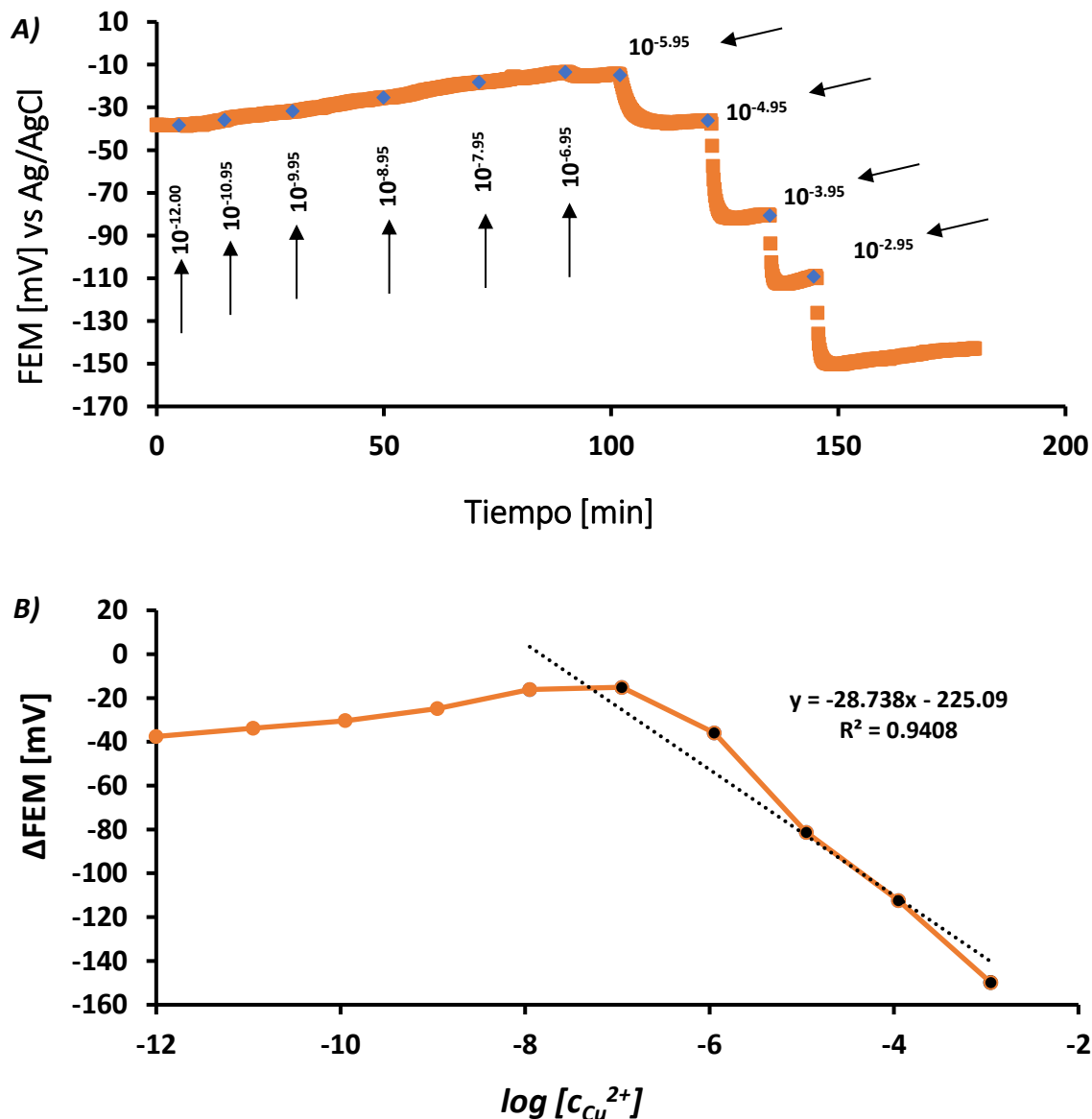


Figura 19. A) Gráfica de fem en función del tiempo, empleando como electrodo indicador un **ESI** cuya composición corresponde al 0 % m/m de **Salfen** y con un grosor de **MSI** de 20 μm . Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de Cu^{2+} y la concentración de este en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. B) Gráfica de Δfem en función del logaritmo de la concentración de Cu^{2+} , obtenido del análisis de las mediciones mostradas en el gráfico 19(A).

En el gráfico 19(A) se muestra la variación de la fem en función del tiempo y de la concentración de Cu^{2+} , adicionando alícuotas de analito en concentraciones incrementales y sucesivas. El **ESI** evaluado fue preparado usando una concentración de **MSI** del 8 % m/v en la deposición, generando un grosor de membrana de 20 μm , sin ionóforo en la **MSI** (0 % m/m).



En el gráfico 19(B) se observa una tendencia logarítmica de la fem en función de la concentración de analito, dicha tendencia indicaría un comportamiento descrito por la ecuación de Nernst. Esto puede asociarse a un fenómeno, donde aparentemente se presenta la reducción del Cu^{2+} en un intervalo de concentraciones de $1.122 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-5.95} \text{ mol L}^{-1}$) $\leq [\text{A}_{\text{Cu}^{2+}}] \leq 1.122 \text{ mmol L}^{-1}$ ($10^{-2.95} \text{ mol L}^{-1}$) con una sensibilidad de -28.74 mV/Dec . Sin embargo; el hecho de que la presencia de ionóforo en la **MSI**, resultase en sensibilidades menos negativas, podemos asociar que los elementos de reconocimiento disminuyen la posible ocurrencia del proceso de óxido-reducción propuesto.

En otras palabras, la presencia de las moléculas de ionóforo en la **MSI** de grosor $20 \mu\text{m}$, ocasionan que durante la difusión de iones Cu^{2+} a través de la membrana, un menor número de estos pueda llegar hasta la interfase **ITO – MSI** y, por tal motivo, se obtenga una disminución en el efecto observado en el signo de la sensibilidad. Si se compara esta tendencia con las contrapartes preparadas con un grosor de **MSI** de $106 \mu\text{m}$, se puede observar que el mayor grosor de membrana efectivamente minimiza la ocurrencia de los posibles procesos de óxido reducción planteados anteriormente.

De la siguiente figura se observa la tendencia en logaritmo negativo de los valores que delimitan al intervalo dinámico. De manera global podemos extraer la siguiente información, el id para el caso de los **ESI** con grosor de **MSI** de $20 \mu\text{m}$, se incrementa conforme decrece la composición de ionóforo en la membrana polimérica. Dicho efecto se manifiesta en consecuencia de la concentración de la disolución depositada al preparar la **MSI** y es congruente con la hipótesis postulada con anterioridad. De manera general se aprecia que mientras menor sea la composición de ionóforo en la membrana, mayor es el intervalo de concentraciones en las que el Cu^{2+} presenta una aparente reducción en la interfase **ITO – MSI**.

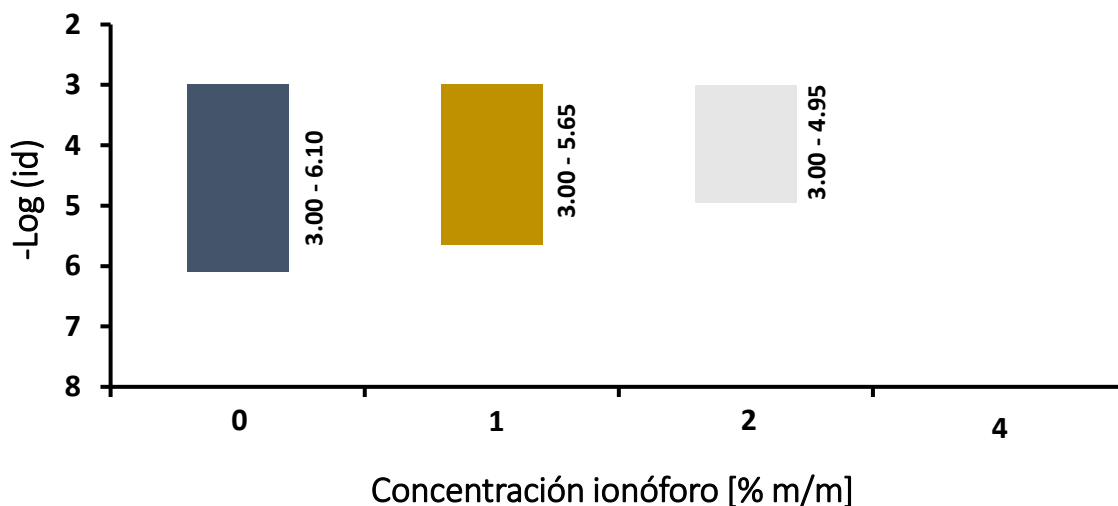


Figura 20. Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{id})$ de los **ESI** con un grosor de **MSI** de $20 \mu\text{m}$.



6.7 Estudio del efecto de la superficie activa de las MSI fabricadas sobre la respuesta potenciométrica de los ESI.

En este apartado se analiza la tendencia resultante en la respuesta potenciométrica de los ESI en función de la concentración de Cu^{2+} presente en el medio, bajo condiciones de fuerza iónica fija $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, variando el grosor de membrana y el área activa del sensor.

Las respuestas potenciométricas de los electrodos fabricados fueron puestas bajo evaluación siguiendo el procedimiento descrito previamente en el apartado 6.5 con el objeto de analizar el efecto de la superficie activa de las MSI en función de las concentraciones de analito a las que fueron expuestas.

En la siguiente tabla se engloban los parámetros operativos de los ESI con un grosor de MSI de $106 \mu\text{m}$, pero distintas áreas activas.

Tabla 6. Parámetros operativos de los ESI en función de la superficie activa del electrodo bajo evaluación.

Área [cm^2]	Ionóforo [% m/m]	Sensibilidad [mV]	-Log (id)	-Log(LDI)	-Log(LDS)
0.25	0	0.17	N.A.	N.A.	N.A.
	1	20.87	6.96 a 8.96	9.19	7.19
	2	2.40	3.00 a 5.40	5.44	N.A.
	4	15.06	3.00 a 5.55	5.57	N.A.
0.05	0	-3.50	3.00 a 4.95	5.02	N.A.
	1	0.38	8.95 a 10.96	11.03	9.02
	2	-0.33	3.00 a 5.38	5.43	N.A.
	4	-0.81	3.00 a 6.72	6.77	N.A.

N.A. Dichos valores no fueron determinados debido a que exceden de las concentraciones en las que se trabajó.

De la tabla anterior podemos observar que, teniendo un panorama general, para el caso de la sensibilidad se observa que su valor es mayor mientras el área de la superficie activa del electrodo también sea más amplia, es decir, existe una relación aparentemente proporcional entre dichas variables.



En el caso de los intervalos de valores de concentración de analito correspondientes a los Id , podemos observar que éstos son más amplios a mayor concentración nominal de ionóforo contenida en la membrana polimérica, para ambas áreas evaluadas.

El gráfico presentado en la siguiente figura expresa la sensibilidad de los **ESI** en función de la superficie activa y la concentración de ionóforo en la membrana, para un grosor de membrana de $106 \mu\text{m}$. De este gráfico podemos apreciar que en el caso de los **ESI** fabricados con un área de 0.25 cm^2 , el signo de la sensibilidad es positivo para la mayoría de las composiciones nominales de ionóforo en la membrana polimérica a excepción del blanco (0 \% m/m). En el caso contrario, para los sensores con un área de 0.05 cm^2 de superficie activa, la sensibilidad asociada a la respuesta potenciométrica es prácticamente nula.

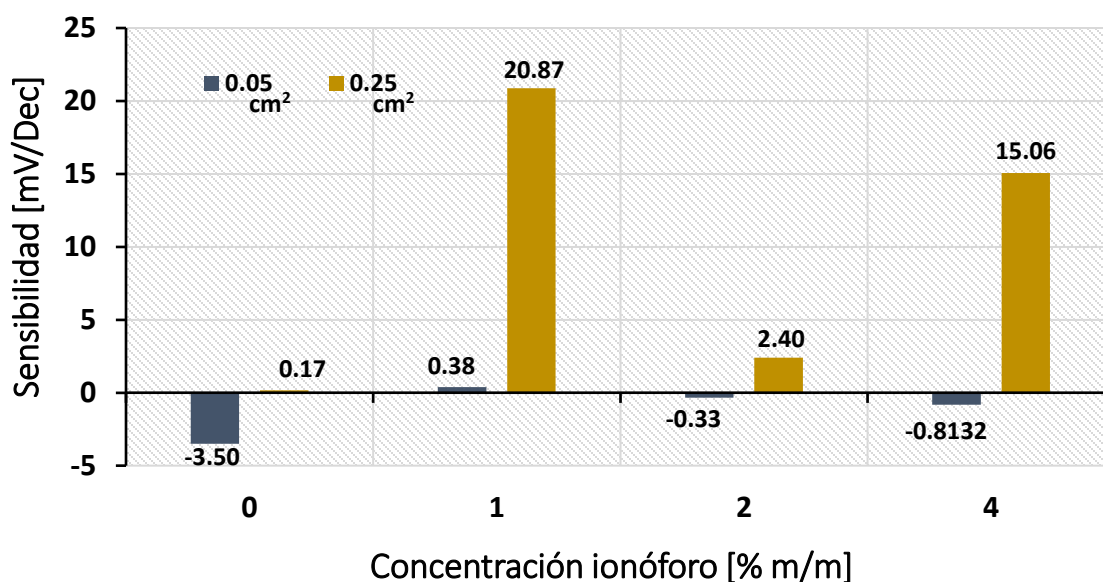


Figura 21. Gráfica de la sensibilidad de los **ESI**, en función del área activa y concentración de ionóforo en la **MSI**.

Es importante mencionar que, de la gráfica anterior, para el caso de los **ESI** cuya composición de ionóforo corresponde al 1 \% m/m y poseen una mayor área, se observa una mayor sensibilidad. Esto es debido a que en esta composición probablemente exista un mayor grado de dispersión de las moléculas de ionóforo dentro de la membrana polimérica.

A continuación, se presentan los gráficos correspondientes del logaritmo negativo del Id en función del área de la superficie activa de los sensores probados anteriormente.

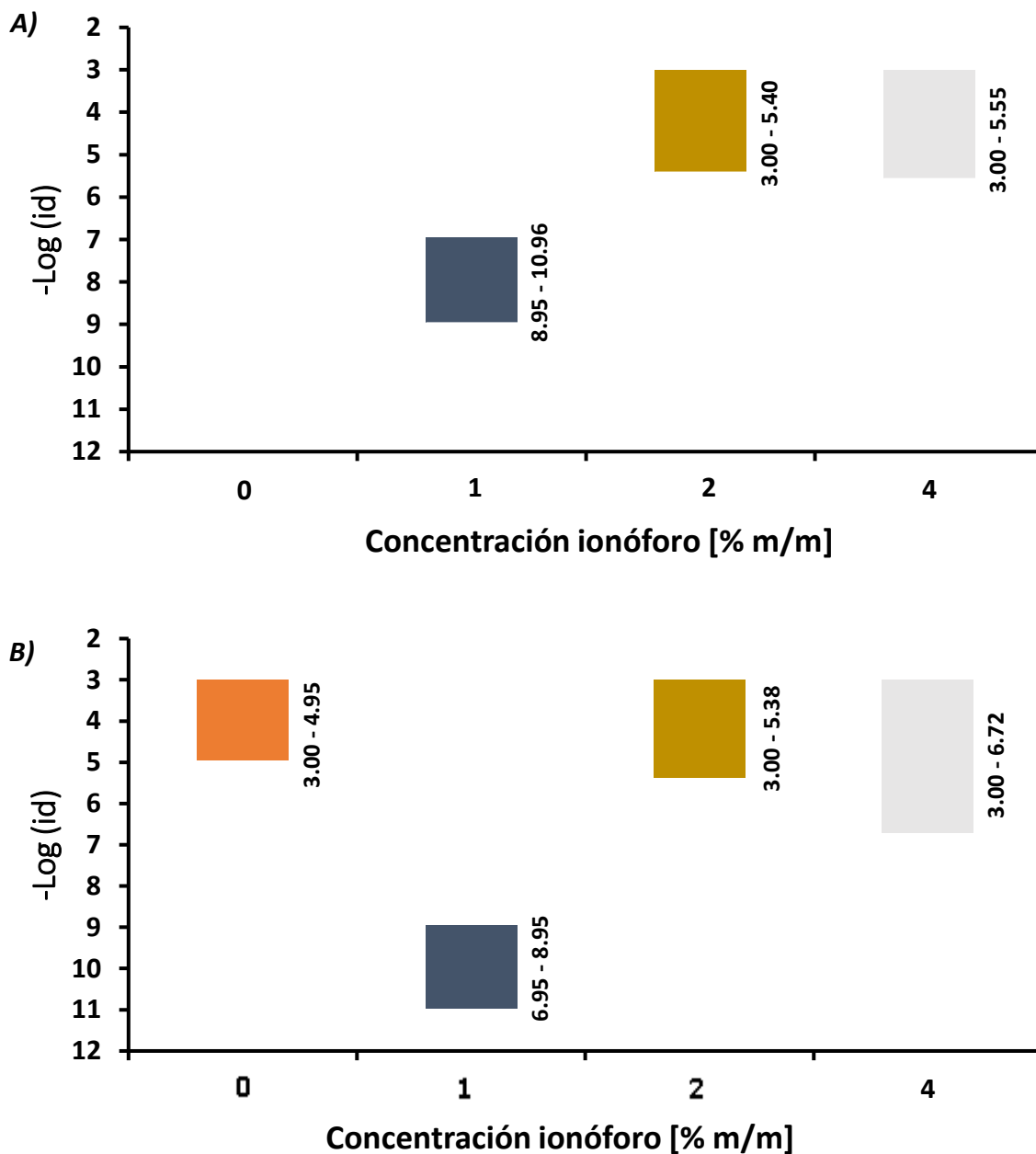


Figura 22. Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(id)$ de los ESI con un área activa de 0.25 cm² (A) y un área activa de 0.05 cm² (B).

Haciendo una comparación entre las gráficas presentadas en los paneles (A) y (B) de la fig. 22, se observa que manera general, las concentraciones de Cu^{2+} que delimitan a los intervalos dinámicos son similares. A excepción de aquellos ESI fabricados en ausencia de ionóforo.



Simultáneamente, de ambas gráficas podemos analizar que mientras mayor sea el porcentaje nominal correspondiente a la composición de ionóforo en la membrana polimérica, el intervalo dinámico respectivo para dicha composición es más amplio. Esto es congruente con lo esperado, pues en esas condiciones al encontrarse una mayor cantidad de moléculas de ionóforo en la **MSI**, existirá una mayor posibilidad de que las interacciones entre el ionóforo y el analito se vean inducidas de manera espontánea, lo cual se traduce en la optimización de los eventos de reconocimiento en la membrana. Para el caso de los **ESI** con un área de 0.05 cm^2 , para el sensor con 0 % m/m de ionóforo podemos observar que el intervalo dinámico para este caso es mayor en comparación a los **ESI** con área de 0.25 cm^2 .

Analizando la fig. 22, se puede apreciar que los **ESI** cuyas composiciones corresponden al 1% m/m de ionóforo, presentan id delimitados por concentraciones de Cu^{2+} considerablemente menores al resto de composiciones (por ejemplo, 2 % m/m, 4 % m/m). Como se planteó anteriormente, esto puede ser debido a que en dichas condiciones se podría favorecer una mejor distribución de las moléculas de ionóforo en el interior de la membrana, optimizándose el acceso del analito hacia los sitios de reconocimiento disponibles en la **MSI**, lo cual repercute directamente en la obtención de id en intervalos correspondientes a menores concentraciones de analito. En la tabla 7 se resumen los parámetros operativos obtenidos de los **ESI** con un grosor de membrana de $20 \mu\text{m}$ en función de la superficie activa.

Tabla 7. Parámetros operativos de los **ESI** con un grosor de membrana de $20 \mu\text{m}$ en función de la superficie activa.

ÁREA [cm^2]	Ionóforo [% m/m]	Sensibilidad [mV]	-Log (id)	-Log(LDI)	-Log(LDS)
0.25	0	-25.49	3.00 a 6.10	6.17	N.A.
	1	-10.20	3.00 a 5.25	5.29	N.A.
	2	-6.82	3.00 a 4.95	4.98	N.A.
	4	-8.98	N.A.	N.A.	N.A.
0.05	0	-31.89	3.00 a 6.20	6.24	N.A.
	1	-9.45	3.00 a 5.75	5.79	N.A.
	2	-23.14	3.00 a 5.25	5.30	N.A.
	4	0.24	3.00 a 4.95	4.98	N.A.

N.A Dichos valores no fueron determinados debido a que exceden de las concentraciones en las que se trabajó.



De la tabla anterior podemos observar que, entre los parámetros operativos de los **ESI**. Para el caso de la sensibilidad, todos los electrodos presentan valores negativos. Independientemente de casos puntuales, puede observarse que a menor composición de ionóforo, más marcada es la pendiente (valores más negativos). Lo anterior se cumple para ambas áreas activas evaluadas.

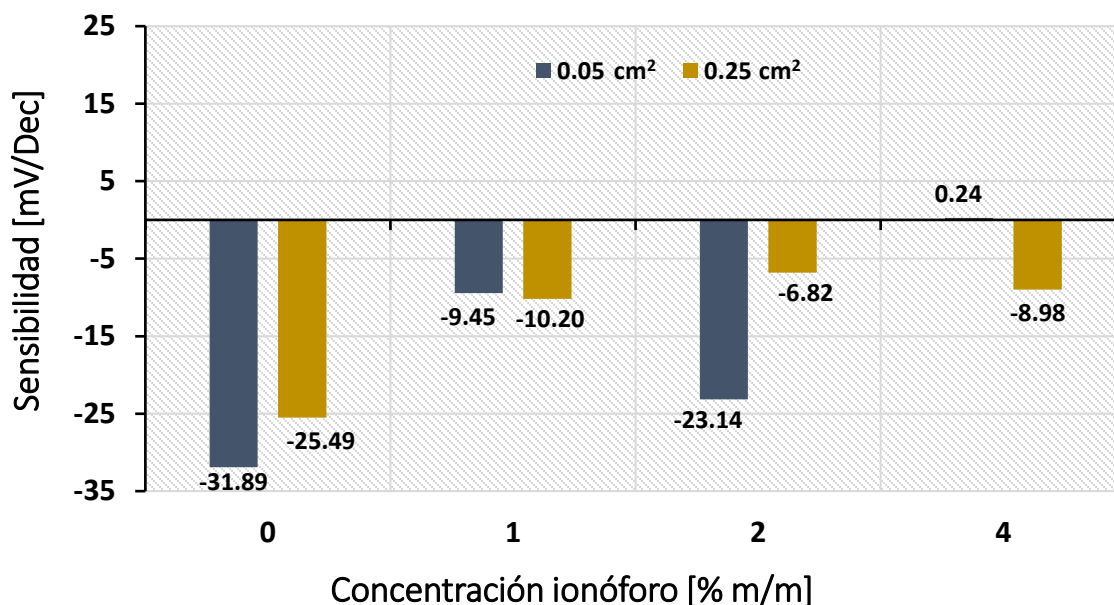


Figura 23. Gráfica de la sensibilidad de los sensores **ESI**, en función del área activa y concentración de ionóforo en la **MSI**.

Igualmente, de la tabla 7 puede verse que los intervalos de valores de concentraciones de analito correspondientes a los id son más amplios conforme disminuye la composición nominal de ionóforo en la membrana polimérica.

Observando los valores negativos de sensibilidad en la fig. 23 y recordando que los **ESI** evaluados, fueron fabricados con un grosor de membrana de aproximadamente 20 μm , existe la posibilidad de que justamente esta característica sea el factor determinante en la tendencia observada. Retomando las tendencias similarmente observadas durante el análisis de la fig. 18, resulta bastante probable que el origen del signo en la sensibilidad para estos casos, sea a raíz de la corriente Faradaica intrínseca del potenciómetro, que a su vez ocasione la reducción de Cu^{2+} en la interfase **ITO – MSI**, como resultado del delgado grosor de la **MSI** y la consecuentemente baja densidad de sitios de reconocimiento (número de moléculas de ionóforo) que puedan evitar la permeación del analito hasta dicha interfase. No obstante, para descartar la posibilidad de que dicha tendencia en el signo de la sensibilidad sea resultado de reacciones redox espontáneas entre el **ITO** y el analito, puede hacerse un análisis clásico unidimensional de una escala de poder oxidante / reductor entre las especies involucradas, es decir, entre el Cu^{2+} (y sus especies reducidas) y los componentes del **ITO** (In_2O_3 y SnO_2).



En la siguiente figura (fig. 24), puede predecirse que no se esperaría ninguna reacción redox espontánea entre el Cu^{2+} y los óxidos de indio y estaño. A pesar de que los valores de potencial indicados son los reportados para condiciones estándar (por ejemplo, $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, $T = 298.15 \text{ K}$, etc.), la posición de tales valores implicaría que bajo las condiciones de análisis del presente estudio ($\text{pH} = 7$), los potenciales condicionales no se vean desplazados significativamente y, por tanto, no se genere ninguna reacción espontánea entre el **ITO** y el Cu^{2+} .

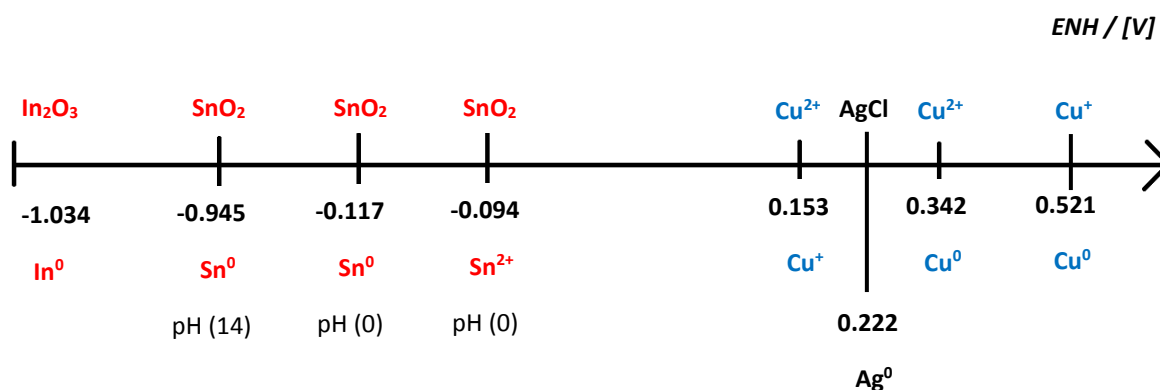


Figura 24. Escala de potenciales estándar de reducción del analito y de los componentes del **ITO** vs ENH.⁵²

El argumento anterior confirmaría la hipótesis propuesta en el apartado 6.6 en donde el responsable de la reducción del Cu^{2+} corresponde a la corriente Faradaica del equipo generada cuando se efectúa la medición potenciométrica durante la evaluación de las respuestas de los correspondientes sensores potenciométricos nanoestructurados. Este fenómeno tiene como consecuencia valores negativos en sensibilidad para los sensores con 0 % m/m de ionóforo en la composición de sus **MSI**, en los cuales, tomando en cuenta los valores obtenidos para ambas áreas (0.05 cm^2 y 0.25 cm^2), de -31.89 mV/Dec y -25.49 mV/Dec , podría concluirse una reducción de Cu^{2+} a Cu^0 ($-\frac{59 \text{ mV}}{2 e^-} = 29.5 \text{ mV}$ a C.N.T.P.).⁵²

A continuación, se presentan las gráficas correspondientes a los intervalos dinámicos propios de los **ESI** discutidos, con la intención de analizar el efecto de las dimensiones de superficie activa mediante las cuales fueron fabricados.

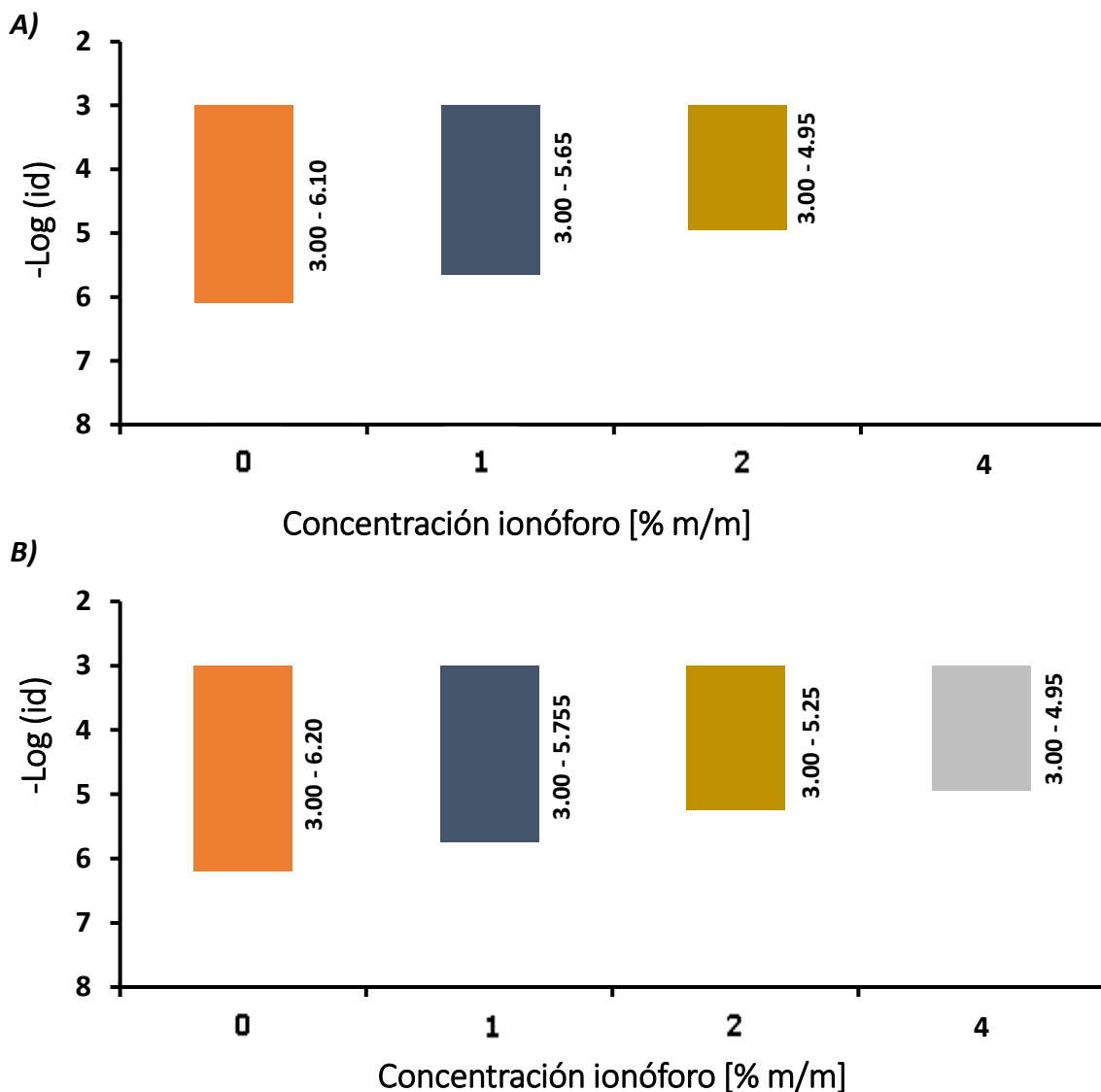


Figura 25. Gráfica del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que delimitan el intervalo dinámico $-\text{Log}(id)$ de los ESI cuya área corresponde a 0.25 cm² (A) y 0.05 cm² (B).

De los paneles (A) y (B) en la fig. 25 podemos observar que para los ESI fabricados, independientemente de las dimensiones del área superficial que posean, se presenta la misma tendencia en la que los id son más amplios conforme decrece la composición nominal del ionóforo en la membrana. La tendencia es compatible con la ocurrencia de reacciones de reducción del Cu^{2+} en la interfase ITO – MSI como se plantea anteriormente.



6.8 Estudio de la morfología de las películas de p-nBuA depositadas, mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Finalmente, con la intención de corroborar el efecto de la ausencia de ionóforo en los **ESI** fabricados, a continuación, se presenta una fotografía tomadas con un **MEB**, donde es posible observar la morfología de las películas depositadas cuya composición corresponde únicamente al **p-nBuA** [0 % m/m de ionóforo] sobre los electrodos de **ITO**. En la imagen es posible apreciar de manera general que en la microescala la deposición de las películas es relativamente homogénea.

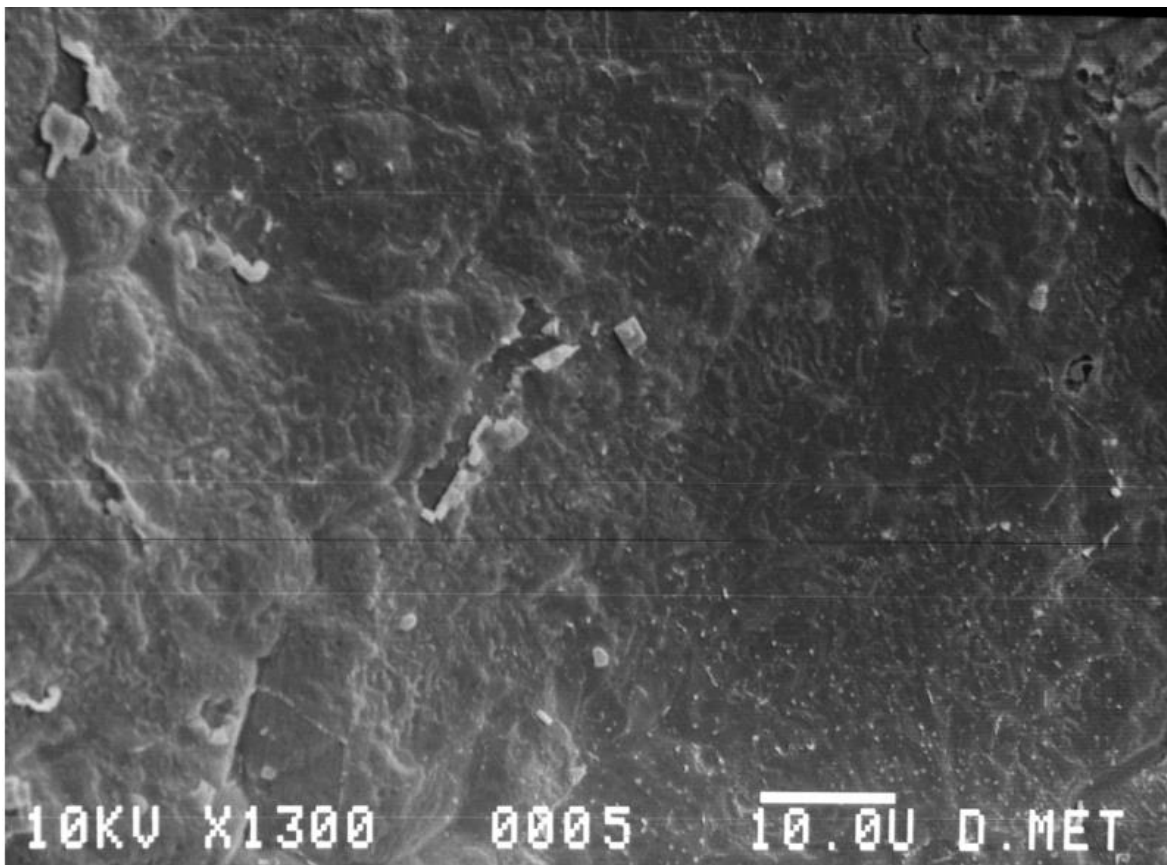


Figura 26. Micrografía de una película de **p-nBuA** depositada sobre **ITO**.



CAPÍTULO VII – CONCLUSIONES.

- ✚ Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de un compuesto tipo **Salfen**, para su posterior uso como ionóforo con un buen rendimiento (73 %).
- ✚ Se sintetizó el **p-nBuA** obteniendo un excelente rendimiento (99 %), el cual fue utilizado para la fabricación de la membrana polimérica de soporte para el ionóforo.
- ✚ Se diseñó y fabricó un electrodo selectivo (**ESI**) hacia **Cu²⁺** y se caracterizó su morfología mediante **MEB**.
- ✚ Se demostró que los **ESI** en general, exhiben un tiempo corto de estabilización en medio acuoso, otorgando la posibilidad de realizar análisis en tiempo real durante un periodo “corto de tiempo”.
- ✚ Se evaluó el rendimiento de los **ESI** adaptándolos a sistemas de medición potenciométricos demostrando que los parámetros operacionales de los electrodos varían en función de las características de los mismos.
- ✚ Se concluyó que los **ESI** con un grosor de membrana de 106 μm y una composición de ionóforo de 1 % m/m presentan mejores respuestas potenciométricas, debido a que para las características de dichos sensores predominan las interacciones entre el ionóforo y el analito.
- ✚ Se propuso que los **ESI** de grosor de membrana de 20 μm facilitan la ocurrencia de procesos de óxido-reducción en la interfase **ITO – MSI**.
- ✚ Se comprobó la hipótesis postulada, debido a que la presencia del compuesto tipo **Salfen** como ionóforo, influye de manera significativa en la respuesta potenciométrica de los sistemas **ESI** evaluados.



CAPÍTULO VIII – BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Monson-Haefel R. “*J2 EE Web Service*”. Addison-Wesley, EUA, **2004**.
- [2] Caras S. D., Petelenz D., Janata J. “*pH-Based Enzyme Potentiometric Sensors. Part. 2. Glucose-Sensitive Field Effect Transistors*”. *Anal. Chem.*, 57, 1920-1923, **1985**.
- [3] Vetelino J., Reghu A. “*Introduction to Sensors*”. CRC, EUA, **2010**.
- [4] Alegret S. “*Sensores Electroquímicos*”. Universidad Autónoma de Barcelona, pp. 15, **2014**.
- [5] Lvova L., Kirsanov., Di Natale C., Legin A. “*Multisensor Systems for Chemical Analysis*”. CRC, EUA, **2013**.
- [6] Kealey D., Haines P. J. “*Instant Notes: Analytical Chemistry*”. Bios, Reino Unido, **2002**.
- [7] Bargossi C., Fiorini M. C., Montalti M., Prodi L., Zaccheroni N. “*Recent Developments in Transimtion Metal Ion Detection by Luminescent Chemosensors*”. *Coord. Chem. Rev.*, 208, 17-32, **2000**.
- [8] Gründler P. “*Chemical sensors: And Introduction for Scientist and Engineers*”. Springer, Alemania, **2007**.
- [9] Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. “*Potentiometric Ion Sensors*”. *Chem. Rev.*, 108, 329-351, **2008**.
- [10] Bagotsky V. S. “*Fundamentals of Electrochemistry*”. Wiley, Segunda edición, Canadá, **2006**.
- [11] Hutchins R. S., Bachas L. G. “*Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*”. Prentice-Hall, cap. 38, pp. 727-748, EUA, **1997**.
- [12] Kimmel D. W., LeBlanc G., Meschievitz M. E., Cliffel D. E. “*Electrochemical Sensors and Biosensors*”. *Anal. Chem.*, 84, 685-707, **2012**.
- [13] Charlot G., Badoz-Lambling J., Trémillon B. “*Las Reacciones Electroquímicas*”. Toray-Masson, España, **1969**.
- [14] Skoog D. A. “*Fundamentos de Química Analítica*”. Cengage learning, Octava edición, México, **2005**.
- [15] Harris D. C. “*Análisis Químico Cuantitativo*”. Reverté, Sexta edición, España, **2007**.
- [16] Walker Jr. J. L., Eisenman G., Sandblom J. P. “*Electrical Phenomena Associated with the Transport of Ions and Ion Pairs in Liquid Ion-Exchange Membranes. III. Experimental Observation in a Model System*”. *J. Phys. Chem.*, 72(3), 978-90., **1968**.
- [17] Bard A., Faulkner L. R. “*Electrochemical Methods*”. Wiley, EUA, pp. 62-72, **1980**.



- [18] Sokalski T., Ceresa A., Zwickl T., Prestch E. “*Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes*” J. Am. Chem. Soc., 119, 11347, **1997**.
- [19] Frant M. S., Ross Jr. J. W. “*Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution*”. Science, 154, 1553-1555, **1996**.
- [20] Bakker E., Bühlmann P., Prestch E. “*Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes – What are the Limits?*”. Electroanalysis, 11, 925, **1999**.
- [21] Michalska, A. “*All-Solid-State Selective Electrodes and All-Solid-State Reference Electrodes*”. Electroanalysis, 24, 1253–1265, **2012**.
- [22] Bobacka J. “*Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-Selective Electrodes*”. Electroanalysis, 18, 7–18, **2006**.
- [23] Devlin T. “*Bioquímica: Libro de texto con Aplicaciones Clínicas*”. Reverté, quinta edición, pp. 529, España, **2006**.
- [24] Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E. “*Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors*”. Chem. Rev., 98, 1593–1688, **1998**.
- [25] Heng L. Y., Hall. E. A. “*Producing “Self-Plasticizing” Ion-Selective Membranes*”. Anal. Chem., 72, 42–51, **2000**.
- [26] Hauser P. C., Chiang D. W.L., Wright G. A. “*A Potassium-Ion Selective Electrode with Valinomycin Based Poly (vinyl chloride) Membrane and a Poly (vinyl ferrocene) Solid Contact*”. Anal. Chem. Acta., 302, 241–248, **1995**.
- [27] Lindfors T., Ivaska A. “*Stability of the Inner Polyaniline Solid Contact Layer in All-Solid-State K⁺-Selective Electrodes Based on Plasticized Poly (vinyl chloride)*”. Anal. Chem., 76, 4387–4397, **2004**.
- [28] Fibbioli M., Bandyopadhyay K., Liu S. G., Echegoyen L., Enger O., Diederich F., Gingery D., Bühlmann P., Persson H., Suter U. W., Pretsch E. “*Redox-Active Self-Assembled Monolayers for Solid-Contact Polymeric Membrane Ion-Selective Electrodes*”. Chem. Commun., 339–341, **2000**.
- [29] Bakker E., Bhakthavatsalam V., Gemene K. L. “*Beyond potentiometry: Robust Electrochemical Ion Sensor Concepts in View of Remote Chemical Sensing*”. Talanta, 75, 629-635, **2008**.
- [30] Fortunato E., Barquinha P., Martins R. “*Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors*”. Adv. Mater., 24, 2945-2986, **2012**.
- [31] Crespo G. A., Macho S., Rius F. X.” *Ion-Selective Electrodes Using Carbon Nanotubes as Ion-to-Electron Transducers*”. Anal. Chem., 80, 1316 –1322, **2008**.



- [32] Lai C. Z., Fierke M. A., Stein A., Bühlmann P. "Ion-Selective Electrodes with Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon as the Solid Contact". *Anal. Chem.*, 79, 4621–4626, **2007**.
- [33] Jaworska E., Lewandowski W., Mieczkowski J., Maksymiuk K., Michalska A. "Simple and Disposable Potentiometric Sensors Based on Graphene or Multi-Walled Carbon Nanotubes – Carbon–Plastic Potentiometric Sensors". *Talanta*, 97, 414–419, **2012**.
- [34] Düzgün A., Zelada-Guillén G. A., Crespo G. A., Macho S., Riu J., Rius F. X. "Nanostructured Materials in Potentiometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 171-181, **2011**.
- [35] Minami T. "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes". *Semicond. Sci. Technol.*, 20, 35-44, **2005**.
- [36] Crespo G. A., Cuartero M., Bakker E. "Thin Layer Ionophore-Based Membrane for Multianalyte Ion Activity Detection". *Anal. Chem.*, 87, 8640-8645, **2015**.
- [37] Zahran E. M., New A., Gavalas V., Bachas L. G. "Polymeric Plasticizer Extends the Life of PVC-Membrane Ion-Selective Electrodes". *Analyst*, 129, 757-763, **2014**.
- [38] Harsanyi G. "Polymer Films in Sensor Applications". Technomic, EUA, **2005**.
- [39] Berni A., Mennig M. "Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users". Springer Science+Business Media LCC, pp. 89, Alemania, **2004**.
- [40] March. J., Smith M. B. "March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure". Segunda edición, EUA, **2013**.
- [41] Asatkar A., Senanayak S. P., Bedi A., Panda S., Narayan K. S., Zade S. S. "Zn(II) and Cu(II) Complexes of a New Thiophene Based Salphen-type Ligand: Solution-Processable High-Performance Field-Effect Transistors Materials". *Chem. Commun.*, 50, 7036-7039, **2014**.
- [42] Patel J. D. "Synthesis, Characterization and Anti-Bacterial Activity of Novel Schiff Base Derivated from 2-((3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-methylene-) hydrazinecarboxamide. And it's Transition Metal Complexes". *Int. J. Pharm. Biol. Sci.*, 2(2), 318-322, **2013**.
- [43] Doistau B., Tron A., Denisov S. A., Jonusauskas G., McCleneghan N. D., Gontard G. Marvaud V., Hasenknopf B., Vives G. "Terpy(Pt-salphen) Switchable Luminescent Molecular Tweezers". *Chem. Eur. J.*, 20, 15799-15807, **2014**.
- [44] Morrison R. T., Boyd R. N., Bhattacharyee S. B. "Organic Chemistry". Pearson, Séptima edición, India, **2011**.
- [45] Young R. J., Lovell P. A. "Introduction to Polymers". CRC Press, Tercera edición, Reino Unido, **2011**.



- [46] Matyjaszewski K., Nakagawa Y., Jasieczek C. B. "Polymerization of *n*-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents". *Macromolecules*, 31, 1535-1541, **1998**.
- [47] Sandler R., Karo W. "Polymer Synthesis Volume 1". Academic Press, Segunda edición, EUA, **1992**.
- [48] Valilue Z., Vardin M. T., Kalhor E. G. "Design and Construction of Ion-Selective Electrode on a New Schiff Base and its Application in Determination of Copper (II) Ions". *Indian J. Chem. SSA.*, 51-56, **2015**.
- [49] Kämpfe A., Kroke E., Wagler J. "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.*, 8, 1027-1035, **2009**.
- [50] Aguirre A., Santos J. I., Etxeberria A, Sauerland V., Leiza J. R. "Polymerization of *n*-Butyl Acrylate with High Concentration of a Charge Transfer Agent (CBr₄): Detailed Characterization and Impact on Branching". *Polym. Chem.*, 4, 2062, **2013**.
- [51] Konstantin N. "Ion-Selective Electrodes". Springer, EUA, **2013**.
- [52] Vanýsek P. "Handbook of Chemistry and Physics, Electrochemical series". CRC, 92a edición, EUA, **2011**.

ANEXO.

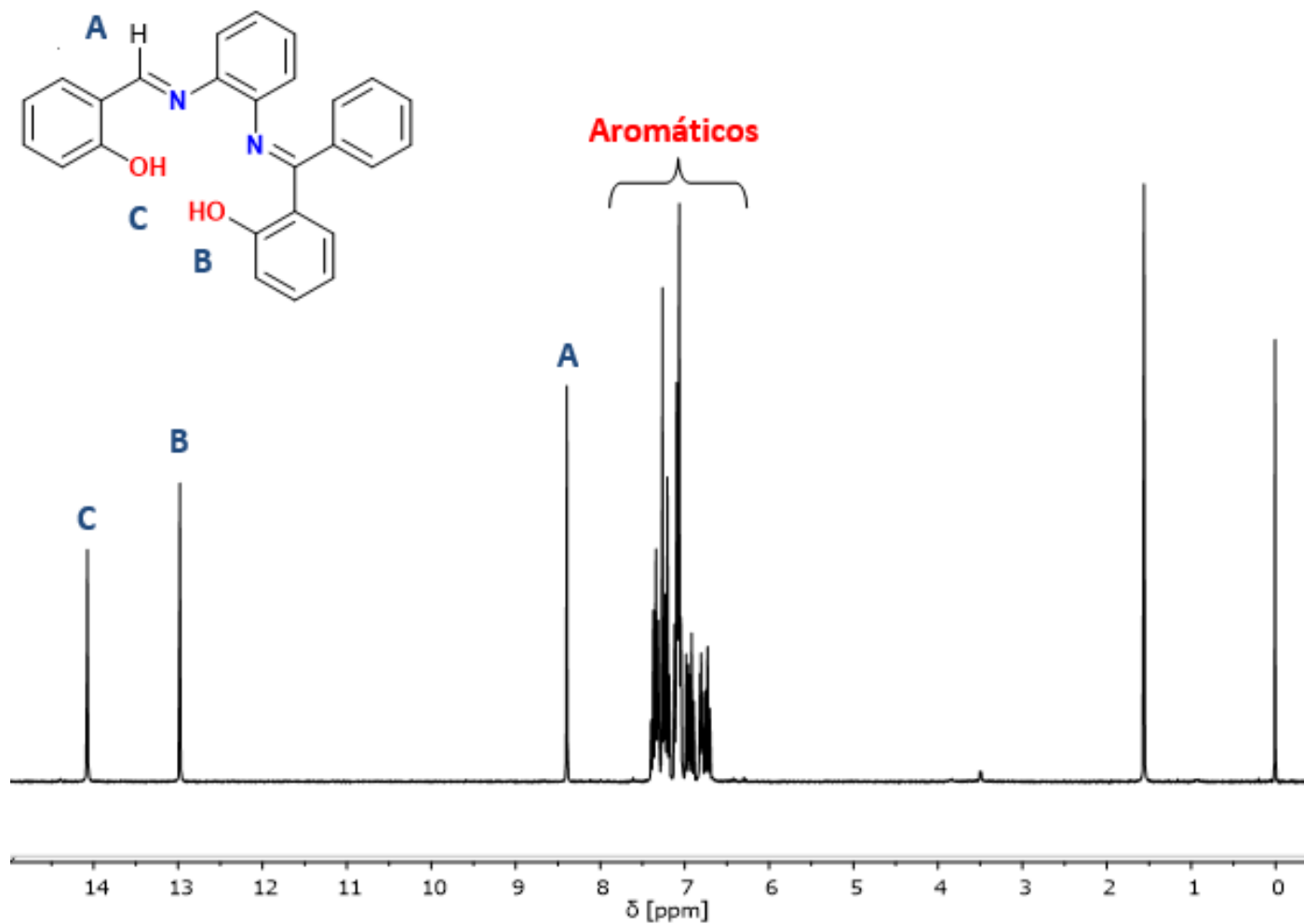


Figura A. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) correspondiente al compuesto tipo **Salfen**.

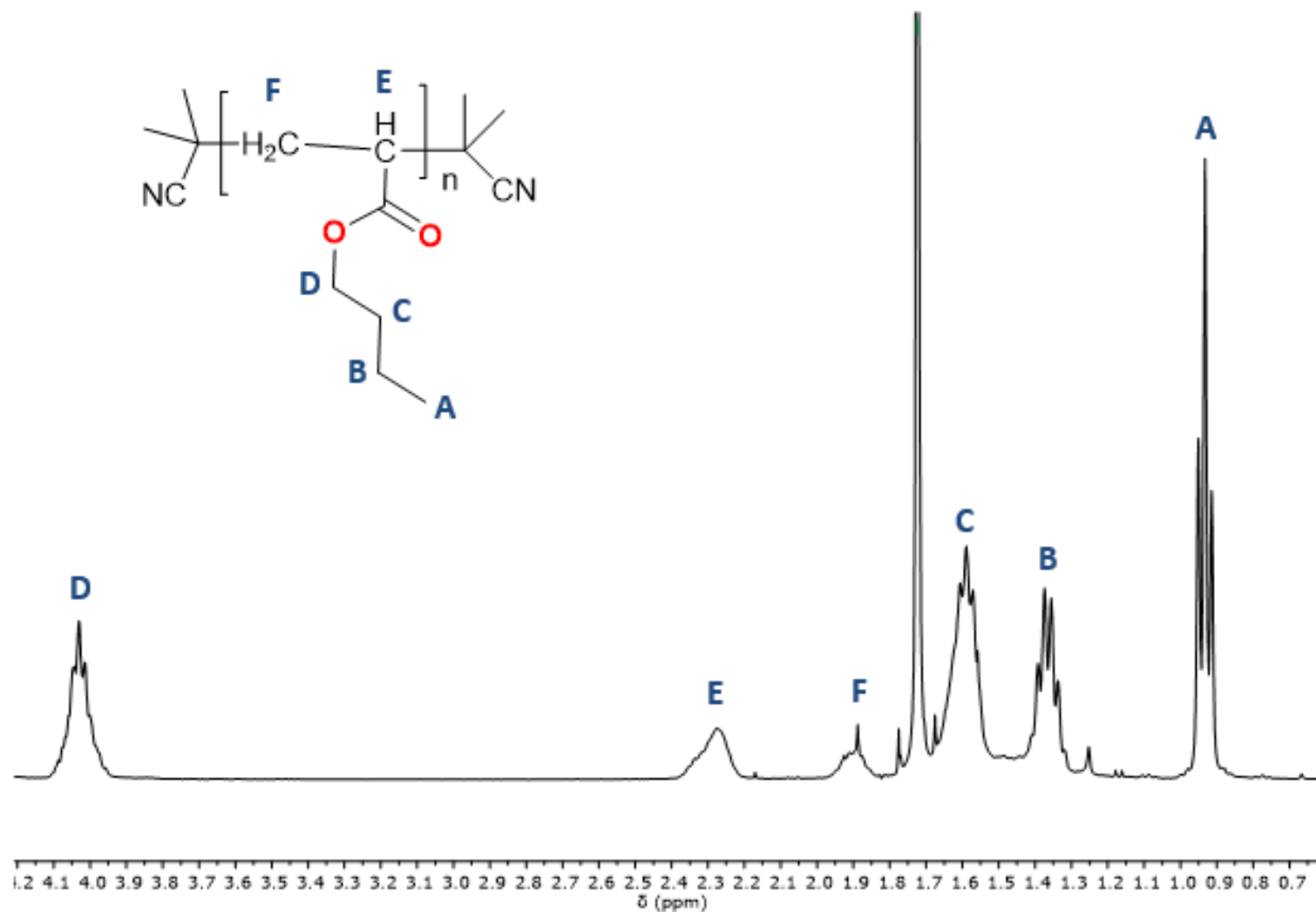


Figura B. Espectro de ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) correspondiente al homopolímero de acrilato de n-butilo (p-nBuA).