



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**“DISEÑO DE UN NUEVO ELECTRODO POTENCIOMÉTRICO PARA LA
DETECCIÓN DE CR(VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA: MANUEL OCHOA PÉREZ

MATRÍCULA: 2231802441

CORREO ELECTRÓNICO: manuelochoa650@gmail.com

ASESORES: DR. JORGE JUÁREZ GÓMEZ

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

JURADO:

PRESIDENTA: DRA. ERIKA RODRÍGUEZ SEVILLA

SECRETARIA: DRA. DAFNE SARAHIA GUZMÁN HERNÁNDEZ

VOCAL: DRA. LAURA GALICIA LUIS

IZTAPALAPA, CIUDAD DE MÉXICO, 3 DE JUNIO DE 2025



Dr. Jorge Juárez Gómez



Dr. Alberto Rojas Hernández

Resumen

Este trabajo de tesis presenta el diseño y la optimización de un nuevo electrodo selectivo para cromo (VI) (Cr(VI)). El sensor potenciométrico propuesto está basado en la modificación de un electrodo de carbón vítreo mediante puntos cuánticos de carbono, β -Ciclodextrina y disulfuro de carbono. Los puntos cuánticos de carbono ayudaron en el carbón vítreo a optimizar la transferencia de carga, además la electropolimerización de la β -Ciclodextrina generó una membrana polimérica que actúa como elemento de reconocimiento al incorporar grupos donadores de azufre en su estructura. Esta modificación de la membrana con los átomos de azufre le otorgó al sensor una excelente selectividad hacia los iones de Cr(VI).

La modificación del electrodo se optimizó utilizando un diseño factorial de 2^3 , los factores estudiados fueron el pH, el número de ciclos en la electropolimerización y la presencia o ausencia de los puntos cuánticos de carbono. Se construyeron ocho electrodos diferentes y se evaluó su respuesta potenciométrica a diferentes concentraciones de Cr(VI). El análisis de varianza del diseño experimental no mostró efectos significativos de ningún factor individual en la respuesta, aunque sí sugirió una interacción entre los tres factores. El electrodo con los mejores parámetros analíticos se preparó a un pH de 5, con 50 ciclos en la electropolimerización de la β -Ciclodextrina y en presencia de los puntos cuánticos de carbono. Con este electrodo se obtuvieron tiempos de respuesta de 40 segundos a diferentes concentraciones del ion, presentando una pendiente de (66.0 ± 2.1) mV década de concentración⁻¹ y con un límite de detección de $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. El sensor puede ser utilizado en un intervalo de pH de 0 a 3 sin ser afectado por los iones hidronio. Asimismo, el electrodo propuesto en este trabajo muestra una buena reproducibilidad, una excelente selectividad frente a diversos cationes y aniones, siendo útil como electrodo indicador en una valoración potenciométrica y presenta ventajas significativas en comparación con otros métodos de análisis.

Gracias a su bajo costo, facilidad de construcción, manejo sencillo, operación práctica, almacenamiento y transporte, como también su buen rendimiento, corto tiempo de respuesta y alta selectividad, representan una herramienta valiosa para el monitoreo rápido, confiable y económico de Cr(VI) en soluciones acuosas, contribuyendo a la protección de la salud y del medio ambiente.

Abstract

This thesis presents the design and optimization of a new selective electrode for chromium VI (Cr(VI)). The proposed potentiometric sensor is based on the modification of a glassy carbon electrode using carbon quantum dots, β -Cyclodextrin and carbon disulfide. The carbon quantum dots improved charge transfer in the glassy carbon electrode, while the electropolymerization of β -Cyclodextrin generated a polymeric membrane that acts as a recognition element by incorporating sulfur donor groups into its structure. This modification of the membrane with sulfur atoms provided the sensor with excellent selectivity for Cr(VI) ions.

The electrode modification was optimized using a 2^3 factorial design. The factors studied were pH, the number of cycles in the electropolymerization process and the presence or absence of carbon quantum dots. Eight different electrodes were constructed and their potentiometric response to varying concentrations of Cr(VI) was evaluated. The analysis of variance of the experimental design showed no significant effects from any individual factor on the response, although it did suggest an interaction between the three factors. The electrode with the best analytical parameters was prepared at a pH of 5, with 50 electropolymerization cycles of β -Cyclodextrin and in the presence of carbon quantum dots.

This electrode achieved response times of 40 seconds for different ion concentrations, with a slope of (66.0 ± 2.1) mV decade of concentration⁻¹ and a detection limit of $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. The sensor can be used within a pH range of 0 to 3 without being affected by hydronium ions. Additionally, the electrode proposed in this study demonstrates good reproducibility, excellent selectivity against various cations and anions and useful as an indicator electrode in potentiometric titration. It offers significant advantages compared to other analytical methods.

Thanks to its low cost, ease of construction, simple handling, practical operation, convenient storage and transport, good performance, short response time and high selectivity, they represent a valuable tool for the rapid, reliable and cost-effective monitoring of Cr(VI) in aqueous solutions, contributing to the protection of human health and the environment.

Índice

Introducción.....	11
1. Marco teórico.....	13
1.1 Electrodo de carbón vítreo.....	13
1.2 β -Ciclodextrina.....	14
1.3 Electrodo selectivo para Cr(VI).....	17
1.4 Puntos Cuánticos de Carbono (Carbon Quantum Dots, CQDs).....	19
1.5 Diseño factorial.....	22
Objetivo general.....	24
Objetivos específicos.....	24
Hipótesis.....	24
2. Diseño de un electrodo selectivo a Cr(VI).....	25
2.1 Introducción.....	25
2.2 Metodología.....	26
2.2.1 Reactivos y soluciones.....	26
2.2.2 Electropolimerización de β -CD sobre el electrodo de carbón vítreo.....	27
2.2.3 Modificación con grupos donadores de azufre.....	27
2.2.4 Caracterización potenciométrica.....	28
2.3 Resultados.....	28
2.3.1 Electropolimerización del electrodo con β -CD.....	28
2.3.2 Modificación del polímero de β -CD con grupos donadores de azufre.....	30
2.3.3 Medidas potenciométricas.....	33
2.4 Discusión de resultados.....	35
3. Modificación con puntos cuánticos de carbono.....	36
3.1 Introducción.....	36
3.2 Metodología.....	37
3.2.1 Reactivos y soluciones.....	37
3.2.2 Síntesis de CQDs.....	37
3.2.3 Modificación del electrodo con CQDs.....	37
3.2.4 Comportamiento del electrodo con CQDs.....	38
3.3 Resultados.....	38
3.3.1 Caracterización de los CQDs.....	38

3.3.2	Modificación del electrodo con los CQDs.....	40
3.3.3	Comportamiento del electrodo	41
3.4	Discusión de resultados	43
4.	Optimización del electrodo	44
4.1	Introducción	44
4.2	Metodología.....	44
4.2.1	Reactivos y soluciones.....	44
4.2.2	Optimización de electrodo.....	45
4.2.3	Efecto del pH.....	46
4.2.4	Estabilidad del electrodo	46
4.3	Resultados.....	47
4.3.1	Optimización del electrodo.....	47
4.3.2	Caracterización por SEM	49
4.3.3	Reproducibilidad del electrodo.....	51
4.3.4	Efecto del pH.....	54
4.3.5	Prueba de estabilidad.....	55
4.4	Discusión de resultados	56
5.	Selectividad	57
5.1	Introducción	57
5.2	Metodología.....	58
5.2.1	Reactivos y soluciones.....	58
5.2.2	Pruebas de selectividad.....	58
5.3	Resultados.....	59
5.3.1	Selectividad del electrodo.....	59
5.4	Discusión de resultados	62
6.	Aplicación analítica.....	63
6.1	Introducción	63
6.2	Metodología.....	64
6.2.1	Reactivos y soluciones.....	64
6.2.2	Aplicación analítica.....	64
6.3	Resultados.....	65
6.3.1	Aplicación analítica.....	65
6.3.2	Comparación con la literatura	73

6.4	Discusión de resultados	74
	Conclusión general.....	77
	Anexos.....	78
1.	Voltamperometría cíclica.....	78
2.	Electrodos selectivos a iones.....	81
3.	Tipos de electrodos potenciométricos.....	90
4.	Cromo(VI).....	93
5.	Límite de detección.....	95
6.	Tiempo de respuesta.....	96
7.	Selectividad de los ISE.....	97
8.	Métodos para medir el coeficiente de selectividad de los ISE	98
9.	Distribución porcentual de compuestos de cromo en el electrodo modificado.....	103
10.	Resultados del análisis de varianza por RStudio	104
11.	Cálculos realizados para construir el diagrama de zonas de predominio del sistema Pb(II)/H ₂ O 108	
12.	Cálculos realizados para construir el diagrama de zonas de predominio del sistema Pb(II)/NH ₃ /H ₂ O	111
13.	Cálculos realizados para curva teórica	114
	Referencias	116

Índice de tablas

Capítulo 4

Tabla 4.1. Diseño factorial aplicado para la optimización del electrodo.	48
--	----

Capítulo 6

Tabla 6.1 Tabla de variación de sustancia para construir curva de valoración teórica.....	70
--	----

Tabla 6.2 Electrodo propuestos en la literatura para la detección de Cr(VI).....	75
---	----

Anexo 10

Tabla 10.1 Tabla ANOVA obtenida por RStudio (Ciclos/ciclos en la electropolimerización de la β -CD; pH/pH utilizado en la misma electropolimerización; CQDs= la presencia o ausencia de los CQDs).	105
--	-----

Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Representación de la estructura molecular de β -CD en forma de cono truncado. Modificado de Pereira y col.....	14
--	----

Figura 1.2 Mecanismo propuesto para la primera etapa de la electropolimerización de la β -CD sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés). Modificado de Morales y col.	15
---	----

Figura 1.3 Mecanismo propuesto para la segunda etapa de la electropolimerización de la β -CD sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés). Modificado de Morales y col.	16
---	----

Figura 1.4 Estructura de 1,5-difenilcarbazida utilizado en una membrana de PVC para la detección de Cr(VI). Modificado de Heryanto y col.	18
---	----

Figura 1.5 Estructura de los CQDs. Modificado de Lim y col.	19
---	----

Figura 1.6 Esquema de los enfoques de síntesis de los CQDs. Modificado de Kumar y col	20
--	----

Figura 1.7 Clasificación de los diseños experimentales. Modificado de Gutiérrez y col	23
--	----

Capítulo 2

Figura 2.1 Voltamperogramas cíclicos sucesivos (50 ciclos) obtenidos del sistema con el electrodo de carbón vítreo/ β -CD/ 6.0 mmol L^{-1} en buffer de fosfatos 0.05 mol L^{-1} a pH 5, a una velocidad de 0.1 V/s en dirección anódica. El inserto de la imagen corresponde a un blanco del electrodo en buffer de fosfatos 0.05 mol L^{-1} a pH 5.	29
---	----

Figura 2.2 Representación de la formación del polímero de β -CD sobre el electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés).	31
--	----

Figura 2.3 Representación de la adición nucleofílica entre los oxígenos desprotonados del polímero de β -CD y el CS_2	31
---	----

Figura 2.4 Difractogramas de Rayos X de la superficie del electrodo modificado a) antes del tratamiento con Cr(VI) y b) después al tratamiento Cr(VI) donde las flechas señalan los picos indicativos para esta especie.....	32
---	----

Figura 2.5 Variación del potencial en función del tiempo para diferentes adiciones de Cr(VI).....	34
--	----

Figura 2.6 Curva de calibración del electrodo construido en función de $\text{Log}[\text{Cr(VI)}]$	35
---	----

Capítulo 3

Figura 3.1 Espectro de emisión de CQDs cuando son excitados a una longitud de onda de 311 nm.....	39
Figura 3.2 Soluciones de CQDs a) antes y b) después de ser irradiados con luz ultravioleta.....	39
Figura 3.3 Voltamperogramas cíclicos sucesivos (10 ciclos) obtenidos por el sistema del electrodo de carbón vítreo/CQDs en buffer de fosfatos 0.05 mol L^{-1} a pH 5, a una velocidad de 0.1 V/s en dirección anódica. El inserto de la imagen corresponde al primer ciclo de este sistema, donde se muestran el primer pico anódico y el pico catódico.	40
Figura 3.4 Imagen obtenida por SEM del electrodo de carbón vítreo modificado con los CQDs.	41
Figura 3.5 Voltamperogramas cíclicos para una solución de ácido perclórico (blanco) y una solución de ferrocianuro de potasio 0.33 mmol L^{-1} obtenidos con el electrodo de carbón vítreo sin modificar y con el electrodo de carbón vítreo modificado con CQDs.	42

Capítulo 4

Figura 4.1 Representación del procedimiento seguido para la modificación de electrodo.....	45
Figura 4.2 Imagen obtenida por SEM de la superficie del electrodo de carbón vítreo con la polimerización de la β -CD sobre los CQDs.....	49
Figura 4.3 Imagen obtenida por SEM de la superficie del electrodo de carbón vítreo con la polimerización de la β -CD sobre los CQDs con los grupos donadores de azufre.	50
Figura 4.4 Imagen obtenida por SEM de la superficie del electrodo de carbón vítreo con los CQDs funcionalizados con β -CD modificado con los grupos donadores de azufre tratado con Cr(VI).	50
Figura 4.5 Curva de calibración del electrodo ISE- β CD-CS2-8.....	51
Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de la β -CD en el electrodo de trabajo con un potencial de inicio de a) 0 V y b) -2 V.	53
Figura 4.7 Voltamperogramas cíclicos de la modificación del electrodo de trabajo con los CQDs a un potencial de inicio de a) 0 V y b) -2 V.	54
Figura 4.8 Efecto del pH sobre la respuesta potenciométrica del electrodo ISE- β CD-CS2-8.	55
Figura 4.9 Prueba de estabilidad de potencial del electrodo ISE- β CD-CS2-8.....	56

Capítulo 5

Figura 5.1 Respuesta potenciométrica de ISE- β CD-CS2-8 a cationes metálicos interferentes.....	60
Figura 5.2 Respuesta potenciométrica de ISE- β CD-CS2-8 a cationes metálicos interferentes.....	61
Figura 5.3 Respuesta potenciométrica de ISE- β CD-CS2-8 a aniones interferentes.....	61

Capítulo 6

Figura 6.1 Diagrama de distribución de especies de las especies de Cr(VI).....	66
Figura 6.2 Diagrama de existencia predominio del sistema de Pb(II)/H ₂ O.....	67
Figura 6.3 Diagrama de zonas predominio del sistema de Pb(II)/NH ₃ /H ₂ O.	68
Figura 6.4 Curvas de valoración potenciométrica de precipitación de PbCrO ₄ ↓ teórica y experimental.....	72
Figura 6.5 Curvas de la primera derivada teórica y experimental para la valoración potenciométrica de precipitación de PbCrO ₄ ↓.....	73

Anexo 1

Figura 1.1 Señal de excitación característica para la voltamperometría cíclica. Modificado de Kissinger y col.78

Anexo 2

Figura 2.1 Diagrama de un circuito de medición de electrodos de membranas selectivas. Modificado de Makarychev-Mikhailov y col.; y Lindner y col82

Figura 2.2 Representación de los equilibrios entre la muestra, la membrana selectiva y la solución interna para tres clases de membranas selectivas de iones. Arriba: portador eléctricamente neutro (L) e intercambiador de cationes lipofílico (R-); centro: portador cargado (L-) e intercambiador de aniones (R+); y abajo: intercambiador de cationes (R-). Modificado de Makarychev-Mikhailov y col. ⁷²83

Figura 2.3 Modelo segmentado del potencial total de membrana. Modificado de Mikhelson y col.70.....88

Figura 2.4 Diagrama de un circuito de medición de electrodos selectivos de contacto sólido. Modificado de Rousseau y col.....89

Anexo 5

Figura 5.1 Curva de calibración de un ISE y determinación de su límite de detección. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Buck y col.95

Anexo 6

Figura 6.1 Determinación del tiempo de respuesta, ejemplo de 0.6 mV/min. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Buck y col.96

Anexo 8

Figura 8.1 Método de las soluciones separadas para el cálculo del coeficiente de selectividad, igualando potenciales. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Pingarrón y col.....99

Figura 8.2 Curva de calibración del método de las soluciones mezcladas. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Mikhelson y col.100

Anexo 10

Figura 10.1 Gráfica de efectos individuales de los factores utilizados en el diseño factorial sobre el valor de la pendiente (Ciclos/ciclos en la electropolimerización de la β -CD; pH/pH utilizado en la misma electropolimerización; CQDs= la presencia o ausencia de los CQDs).....104

Figura 10.2 Gráfica de efectos de interacción de los factores utilizados en el diseño factorial sobre el valor de la pendiente (Ciclos/ciclos en la electropolimerización de la β -CD; pH/pH utilizado en la misma electropolimerización; CQDs= la presencia o ausencia de los CQDs).....105

Figura 10.3 Gráfica Q-Q Normal obtenida con RStudio.....106

Figura 10.4 Gráfica de residuos y predichos obtenida con RStudio.....107

Anexo 11

Figura 11.1 Diagrama de zonas predominio del sistema de Pb(II)/H₂O110

Anexo 12

Figura 12.1 Diagrama de zonas predominio del sistema de Pb(II)/NH₃/H₂O110

Introducción

El cromo hexavalente, Cr(VI), es una especie altamente tóxica para los seres humanos y el medio ambiente. Su uso en diversas industrias ha generado contaminación en los ecosistemas, representando un riesgo significativo para la salud. Si bien existen métodos tradicionales para la detección de Cr(VI), éstos presentan diversas limitaciones. En respuesta, se han desarrollado alternativas más accesibles, como los sensores potenciométricos, entre los cuales destacan los Electroodos Selectivos a Iones (ISEs, por sus siglas en inglés).

Se han propuesto distintas metodologías y materiales para la construcción de membranas selectivas para Cr(VI) que permitan mejorar los parámetros analíticos, como el límite de detección. Entre los modelos más estudiados se encuentran las membranas de cloruro de polivinilo (PVC) con plastificantes, las cuales han mostrado resultados prometedores. No obstante, sus métodos de fabricación y las condiciones requeridas para su uso pueden ser poco prácticos. Por ello, la implementación de nuevas membranas selectivas para Cr(VI), que sean fáciles de fabricar y respetuosas con el medio ambiente, ha cobrado gran relevancia.

En este contexto, se propone el diseño y la optimización de un electrodo potenciométrico basado en una membrana de β -ciclodextrina (β -CD) modificada con puntos cuánticos de carbono (CQDs, por sus siglas en inglés) y grupos azufre, para la detección selectiva de Cr(VI) en solución acuosa. Para ello, se investiga la electropolimerización de β -CD sobre un electrodo de carbón vítreo, su modificación con CQDs y grupos azufre, y su respuesta potenciométrica ante Cr(VI). Además, se optimiza la síntesis del electrodo mediante un diseño factorial, evaluando su tiempo de respuesta, reproducibilidad y selectividad frente a interferentes. Finalmente, se valida su aplicación analítica en la valoración potenciométrica de Cr(VI).

Esta investigación presenta una nueva alternativa para la detección de Cr(VI) en soluciones acuosas, ofreciendo resultados satisfactorios mediante un proceso de fabricación simple, accesible y reproducible en comparación con otros modelos existentes.

Este trabajo se estructura en seis capítulos y una sección de anexos, cuyos contenidos se describen a continuación:

Capítulo 1: Presenta el marco teórico sobre los métodos empleados y los materiales utilizados en la preparación de la membrana selectiva, así como la problemática abordada en este estudio.

Capítulo 2: Se expone el proceso de electropolimerización de la β -CD sobre el electrodo de carbón vítreo y analiza los resultados obtenidos. Además, se describe la construcción de un electrodo selectivo para Cr(VI) basado en una membrana polimérica de β -CD, modificada con grupos donadores de azufre para mejorar su selectividad.

Capítulo 3: Aborda la síntesis y caracterización de CQDs obtenidos de flor de Jamaica, su modificación en un electrodo de carbón vítreo y su impacto en la transferencia de carga.

Capítulo 4: Presenta la optimización del electrodo selectivo para Cr(VI) mediante un diseño factorial 2^3 , evaluando la interacción de factores, reproducibilidad, caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM), efecto del pH y estabilidad del potencial.

Capítulo 5: Evalúa la selectividad del electrodo optimizado mediante el análisis de cationes y aniones con los métodos de soluciones separadas y mezcladas.

Capítulo 6: Analiza la valoración potenciométrica de PbCrO_4 utilizando el electrodo optimizado, aplicando diagramas de zonas de predominio para determinar condiciones óptimas. Se compara la curva teórica con la experimental y se revisa la literatura sobre sensores potenciométricos para Cr(VI).

Finalmente, la sección de anexos incluye información general y resultados adicionales, como la composición del electrodo modificado después del tratamiento con Cr(VI) determinada por difracción de rayos X, análisis de varianza, cálculos para los diagramas de zonas de predominio y la curva de valoración teórica.

Se espera que este trabajo constituya un aporte significativo en el estudio de los ISEs, en particular para la detección selectiva de Cr(VI) en soluciones acuosas, proporcionando un enfoque innovador y eficiente en esta área de investigación.

1. Marco teórico

1.1 Electrodo de carbón vítreo

El carbón vítreo es una especie de carbono, se prepara al someter precursores orgánicos a tratamientos térmicos con temperaturas que llegan hasta los 3000 °C, obteniéndose esta especie de carbono con apariencia al vidrio. La estructura del carbón vítreo está formada por capas de carbono desordenadas y curvadas, que crean una red irregular sin una organización cristalina definida. Cuando se sintetiza a temperaturas de 2000 °C se forma una red de moléculas agrupadas, esta red de planos de carbono enredados al azar forma una estructura de carbono densa¹, en comparación con otras especies de carbono, este es impermeable a gases y químicamente muy inerte². Además, es muy resistente a ataques de ácidos como ácido sulfúrico y nítrico concentrados hasta por varios meses. Debido a la baja reactividad que presenta, su dureza, impermeabilidad y a una buena conductividad eléctrica, es utilizado como material de electrodos en electroquímica, generalmente con un intervalo de trabajo de 3 V^{3,4}. La conducción eléctrica en el carbón vítreo ocurre a través de dos mecanismos principales: la conducción metálica, predominante en las regiones similares al grafito, donde los electrones deslocalizados facilitan el transporte eléctrico; y la conducción por saltos variables de Mott, característica de las regiones amorfas, en las que los electrones se trasladan entre estados localizados, con una dependencia significativa de la temperatura⁵.

Para preparar de manera adecuada la superficie del electrodo de carbón vítreo, se puede realizar un tratamiento mecánico que involucra una abrasión en un papel de lija y pulido con alúmina. Hay otros métodos que se aplican para obtener una superficie de carbón vítreo activa y reproducible. Algunos ejemplos son tratamiento con láser, irradiación con ultrasonido, activación por medio de un arco de carbón y tratamiento electroquímico que es el más utilizado para dicho propósito⁶.

Con el fin de mejorar la sensibilidad y selectividad del electrodo de carbón vítreo en la detección de Cr(VI), se propone su modificación con puntos cuánticos de carbono (CQDs) y β -ciclodextrina (β -CD) funcionalizada con grupos donadores de azufre. Los CQDs ofrecen una alta área superficial y buena conductividad eléctrica, mientras que la β -CD, gracias a su capacidad para formar complejos de inclusión, contribuye a la selectividad. La adición de grupos azufrados en la β -CD refuerza la afinidad por Cr(VI), favoreciendo su reconocimiento selectivo.

1.2 β -Ciclodextrina

Las ciclodextrinas (CD) son compuestos orgánicos cíclicos que están formadas de 6 a 8 unidades de glucopiranosas unidas por enlaces α -1,4-glicosídicos. La de 6 unidades es conocida como α -Ciclodextrina (α -CD), la de 7 como β -Ciclodextrina (β -CD) y la de 8 como γ -Ciclodextrina (γ -CD). La distribución de las moléculas de glucopiranosas en las ciclodextrinas permite que se puedan observar como un cono truncado donde su cavidad interna formada por cadenas principales de carbono es lipofílica, mientras que su exterior es hidrofílico, gracias a esto les permite interactuar con diversos compuestos como fármacos y iones⁷ (Figura 1.1). La β -CD, cuenta con grupos hidroxilos al exterior y estos pueden ser modificados en las posiciones 2, 3 y 6 por distintos grupos funcionales como alquil, hidroxialquil, amino, tiol, metil, hidroximetil e hidroxopropil. En condiciones de pH alto, es cuando en la β -CD se desprotonan los grupos hidroxilos de tales posiciones, aunque los del carbono 6 forman enlaces intermoleculares desprotonándose más fácil que los de otros carbonos. Por medio de mediciones de espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C y de ^1H , se han obtenido valores de pKa para los carbonos 2 y 3 que son muy parecidos entre sí, siendo estos valores de 13.5 ± 0.2 ⁸. Tales modificaciones le permiten a la β -CD ser más lipofílicas lo cual la hace adecuado para su uso en sensores químicos y como posibles ionóforos en membranas selectivas a iones^{9,10}. Estas ciclodextrinas son empleadas en diversas técnicas analíticas como potenciometría, polarografía y voltamperometría¹¹.

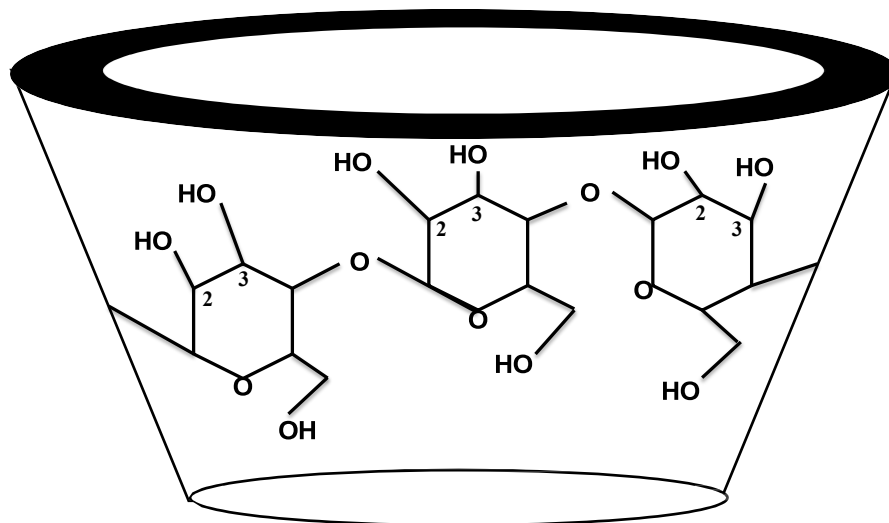


Figura 1.1 Representación de la estructura molecular de β -CD en forma de cono truncado. Modificado de Pereira y col.¹³

El mecanismo de la electropolimerización de la β -CD sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo se lleva a cabo por medio de dos etapas de manera simultánea siendo las responsables de la formación del polímero en el electrodo¹². En la primera etapa, al aplicar un potencial electroquímico se oxida parcialmente la β -CD, que no solo polariza a la molécula, sino que también genera un catión radical sobre el carbono unido a un grupo hidroxilo. Este centro activo formado interactúa con la superficie del electrodo mediante un enlace covalente produciendo una cetona. Así, de esta manera se deposita un monómero de β -CD en la superficie del electrodo. Esta etapa se muestra en la Figura 1.2.

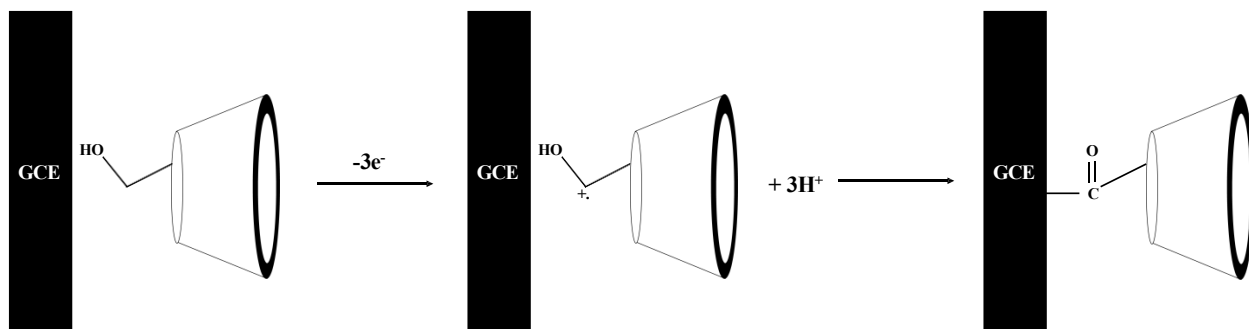


Figura 1.2 Mecanismo propuesto para la primera etapa de la electropolimerización de la β -CD sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés). Modificado de Morales y col.¹²

En la segunda etapa, al estar oxidada la β -CD los hidroxilos primarios son más susceptibles a ser oxidados. Esta oxidación genera un ácido carboxílico y/o un aldehído. Los cationes radicales formados en el proceso pueden reaccionar entre si formando dímeros, de acuerdo con Morales y col.¹², proponen a través de una reacción de esterificación entre un hidroxilo primario y un ácido carboxílico. De esta forma, al acoplarse los monómeros de manera sucesiva da lugar a la encadenación de la membrana¹³. Esta etapa se muestra en la Figura 1.3.

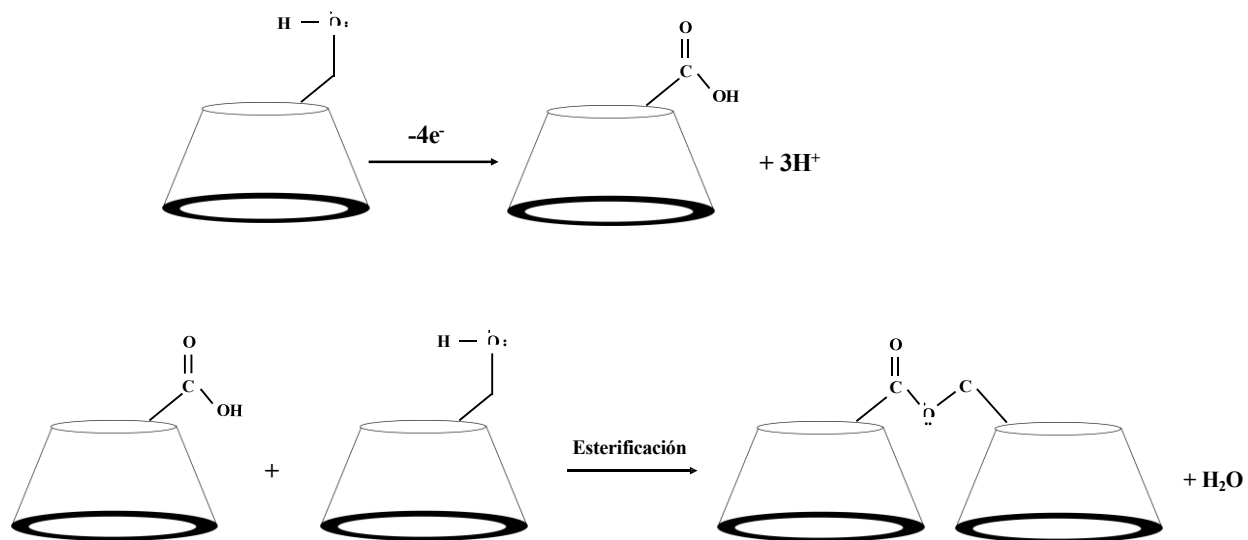


Figura 1.3 Mecanismo propuesto para la segunda etapa de la electropolimerización de la β -CD sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés). Modificado de Morales y col.¹²

En el proceso de la electropolimerización de la β -CD en el electrodo de carbón vítreo, hay muchos factores que pueden intervenir en el éxito de la formación del polímero dentro de los cuales están el intervalo de potencial aplicado, el oxígeno disuelto en la solución de electropolimerización, los rpm, el pH, la velocidad de barrido y la concentración del monómero. Por lo tanto, se ha estudiado en qué condiciones se obtienen los mejores resultados de la electropolimerización donde se presenten los picos asociados a la formación del polímero en el electrodo y que se muestren más definidos dichos picos. Las condiciones para lograrlo incluyen un intervalo de potencial de -2.0 a + 2.2 V con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl, en presencia de oxígeno y con agitación constante. Además, se utiliza un electrolito soporte a un pH de 5, ya que en estas condiciones el polímero tiene más sitios de unión activos. La velocidad de barrido recomendada es de 0.1 V/s, con una concentración de β -CD de 6 mmol L⁻¹ ¹³.

1.3 Electrodo selectivo para Cr(VI)

El Cr(VI) es un contaminante altamente tóxico, cuya detección oportuna es esencial para proteger la salud pública y el medio ambiente. Aunque existen métodos convencionales como la espectrofotometría o la espectroscopía de absorción atómica, estos suelen ser costosos, requieren preparación compleja de muestras y equipos especializados. En este contexto, los electrodos selectivos se han posicionado como una alternativa prometedora gracias a su bajo costo, portabilidad y capacidad para ofrecer detecciones rápidas, sensibles y selectivas. Su desempeño ha mejorado significativamente con el uso de materiales avanzados y receptores específicos, lo que los convierte en herramientas útiles.

Se han fabricado electrodos basados en membranas de cloruro de polivinilo (PVC) y compuestos como 1,5-difenilcarbazida (Figura 1.4) y zeolitas naturales para la detección de Cr(VI). La membrana selectiva de este electrodo se prepara a partir de dos ionóforos y una mezcla 1:1 de ambos que son 1,5-difenilcarbazida y zeolita natural en polvo. Se mezclan PVC, acetofenona, ácido oleico, tetrahidrofurano (THF), acetona y el ionóforo, y se agita durante 15 minutos. La mezcla se vierte en un platillo de vidrio y se deja evaporar al aire durante 3 días, obteniéndose una película delgada que se acondiciona en una solución de 10^{-3} mol L⁻¹ de dicromato de potasio (K₂Cr₄O₇). Para el electrodo, un alambre de plata se limpia, se recubre con AgCl por electrólisis en HCl y se inserta en un tubo de vidrio con la membrana en un extremo. El tubo se llena con una solución interna de K₂Cr₄O₇ a una concentración de 10^{-3} mol L⁻¹, asegurando la ausencia de burbujas y fugas. Con este electrodo se han obtenido pendientes Nernstianas estables y con intervalos lineales de detección de entre 10^{-1} y 10^{-6} mol L⁻¹ ¹⁴. A pesar de los buenos resultados, este tipo de electrodos presenta ciertas desventajas como su proceso de fabricación lento, el alto costo de algunos reactivos y la necesidad de gran precisión en su construcción para garantizar su reproducibilidad. Además, las condiciones requeridas para su uso pueden complicar el estudio.

Otros tipos de electrodos se han desarrollado para la detección de Cr(VI) como electrodos basados en nanocompuestos de doble capa de Ni-Fe/urea y Ni-Fe urea y glicerol. La síntesis de estos nanocompuestos se realiza al disolver sales de Ni(II) y Fe(II) en agua y añadiendo una solución de urea e hidróxido de amonio (NH₄OH) para amortiguar el pH a 8. La mezcla obtenida se mantiene a 60° C por 12 horas, luego se filtra, lava y seca a 80° C por 24 horas. El par iónico se prepara al

mezclar $K_2Cr_4O_7$ con cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio filtrando y secando el precipitado a $30^\circ C$. Finalmente los sensores de pasta de carbono se fabrican al mezclar el par iónico con los nanocompuestos, un aditivo catiónico y un plastificante, y se ensamblan en un soporte de teflón con pistón. Estos electrodos han permitido obtener límites de detección muy bajos de $6.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ y tiempos de respuestas de aproximadamente 8 s, trabajando en un intervalo de pH de 4-9. Su eficacia ha sido comprobada en muestras reales como agua industrial y cemento¹⁵. Aunque son altamente eficientes para la detección de Cr(VI) incluso en muestras reales, presentan desventajas similares a otros modelos electroquímicos, como el alto costo de los reactivos a utilizar para la realización y se necesita mucha precisión para lograr resultados reproducibles.

En general, se han logrado avances significativos en la detección de Cr(VI), sin embargo, las metodologías de fabricación implican procesos largos, con reactivos costosos y una alta precisión. Por ello, se han explorado alternativas para desarrollar electrodos con procesos de fabricación más simples y accesibles, que adapten enfoques sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, sin comprometer la precisión y competitividad de los resultados frente a otros electrodos.

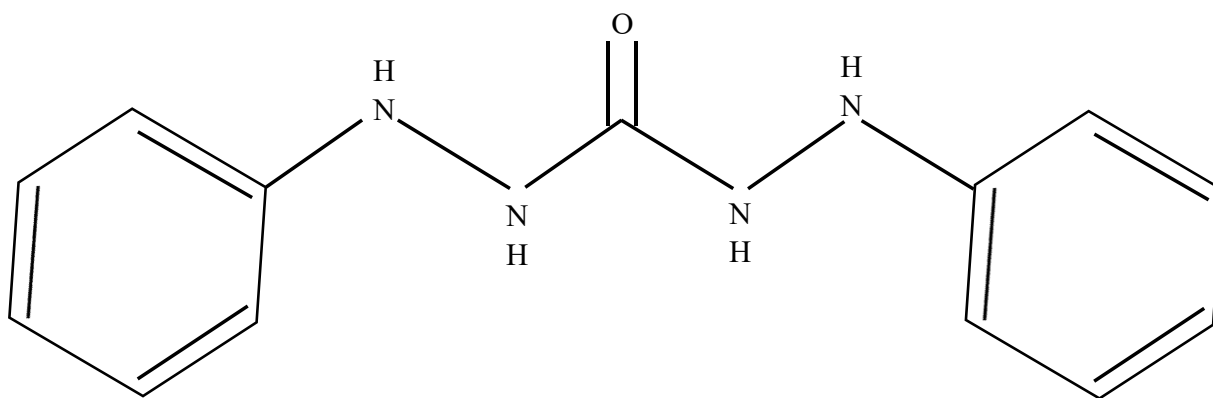


Figura 1.4 Estructura de 1,5-difenilcarbazida utilizado en una membrana de PVC para la detección de Cr(VI). Modificado de Heryanto y col. ³⁴

1.4 Puntos Cuánticos de Carbono (Carbon Quantum Dots, CQDs)

Los Puntos cuánticos de carbono o CQDs, por sus siglas en inglés (Carbon Quantum Dots) son nanopartículas casi esféricas con tamaños menores a 10 nm. Sus núcleos pueden ser amorfos o nanocristalinos, en su estructura predomina el carbono en forma de grafito (hibridación de carbono sp^2) o láminas de grafito y óxido de grafito entrelazadas con inserciones de carbono con hibridación sp^3 ¹⁶. Generalmente, estos CQDs contienen ácidos carboxílicos en su superficie lo que les permite ser solubles en agua y ser funcionalizados con especies orgánicas, poliméricas, inorgánicas o biológicas¹⁷ (Figura 1.5).

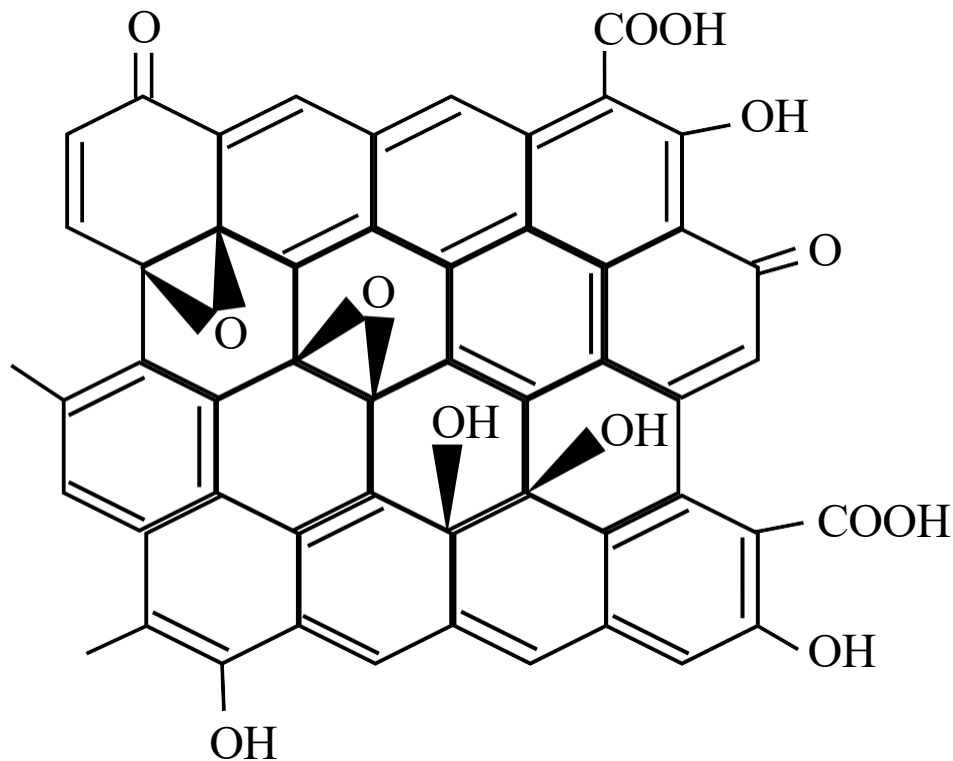


Figura 1.5 Estructura de los CQDs. Modificado de Lim y col.¹⁶

Los CQDs pueden ser sintetizados por dos rutas: de arriba hacia abajo (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up) como se muestra en la Figura 1.6. La primera se basa en la descomposición de estructuras más grandes (grafito, nanodiamantes, nanotubos de carbono, etc.) por medio de

métodos como descarga de arco, ablación láser y oxidación electroquímica. Mientras que, en la segunda, se sintetizan por precursores moleculares como carbohidratos mediante un reactor hidrotérmico (altas presiones y temperaturas), combustión térmica, asistida por microondas o ultrasonido. Este último tipo de síntesis son mejores para incorporar dopaje y los CQDs obtenidos presentan una fluorescencia más intensa¹⁸.

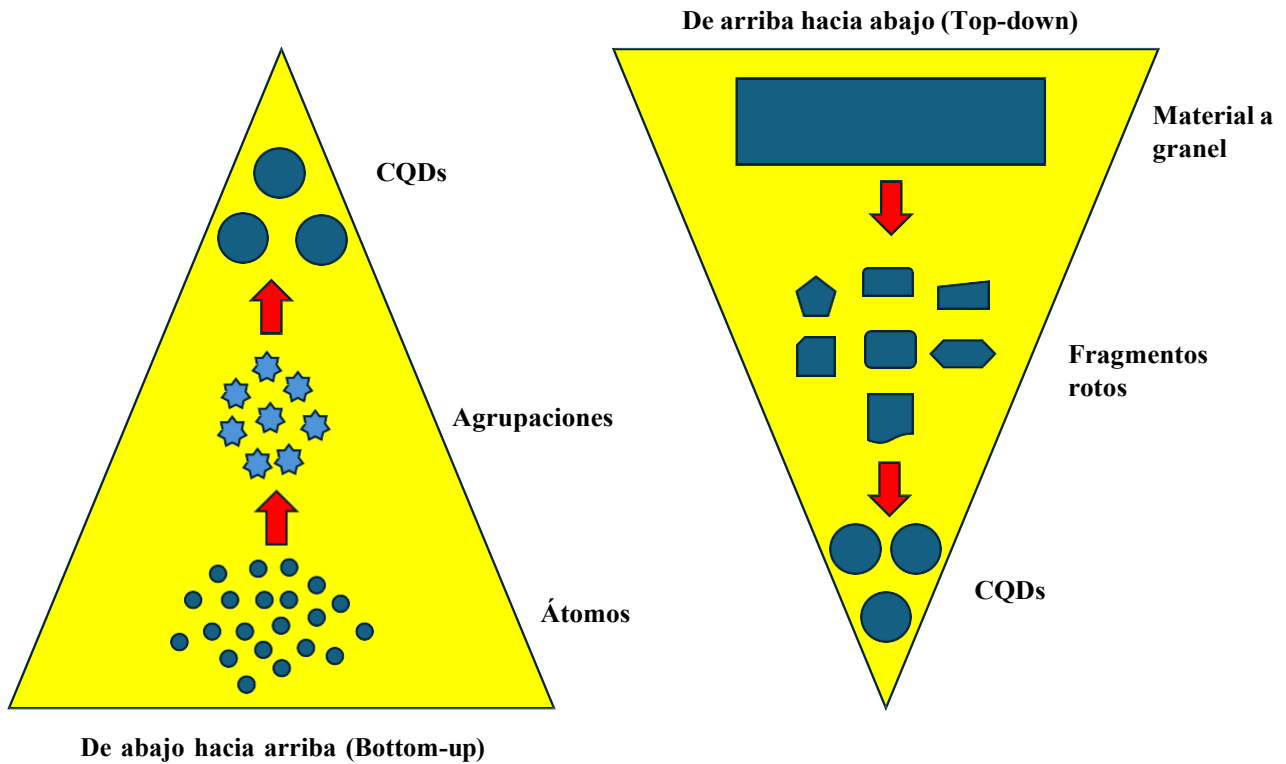


Figura 1.6 Esquema de los enfoques de síntesis de los CQDs. Modificado de Kumar y col.¹⁹

Una característica principal de estas nanopartículas es la fotoluminiscencia, la cual depende de la ruta de síntesis, la química de su superficie, su tamaño, el pH de la solución y del solvente utilizado. Para explicar esta emisión de fluorescencia de los CQDs se han propuestos dos tipos de mecanismos, aunque son debatidos y requieren mayor investigación. El primero es de las transiciones de bandgap causadas por π -dominios conjugados y el segundo involucra orígenes más complejos asociados a defectos de la superficie de los CQDs. La fluorescencia de los CQDs más comunes se encuentran entre los colores azul y verde, aunque algunos presentan emisión óptica en longitudes de onda mayores^{16,18}.

Para caracterizar la estructura y las propiedades físicas de los CQDs se utilizan diversas técnicas analíticas como la Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Microscopía Electrónica de transmisión (TEM), la difracción de rayos X, la dispersión Raman y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), entre otras más²⁰.

Las aplicaciones que se le pueden dar a los CQDs dependen también de su tamaño, forma, superficie, sus grupos funcionales y dopaje, el cual consiste en incorporar átomos o grupos funcionales en la estructura de los CQDs. Una de estas aplicaciones es en el área biomédica, especialmente en la imagenología dado que son fáciles de preparar, presentan baja toxicidad en el organismo de los animales y permiten visualizar sistemas tanto *in vivo* como *in vitro*, debido a la emisión de fluorescencia. También pueden ser utilizados en la biodetección basada en el uso de anticuerpos y sus fragmentos genéticos recombinantes. De igual manera estas nanopartículas pueden ser empleadas en otras áreas como fotocatalisis, electrocatalisis y energía. Otra aplicación importante de los CQDs es en los sensores ópticos para metales pesados debido a sus efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud humana, esto basándose en principios colorimétricos de absorbancia y fotoluminiscencia. Esto se logra gracias a la baja toxicidad, solubilidad en agua, alta fotoestabilidad y estabilidad química superior de estas nanopartículas.

En el fenómeno de desactivación de fluorescencia (también conocido como *quenching*), la emisión de los CQDs fotoexcitados se disminuye por un mecanismo como puede ser la absorción de energía de algún ion metálico que interactúa con la misma longitud de onda. En tal proceso la reducción de la intensidad de emisión es directamente proporcional a la concentración de iones desactivantes y esto permite su cuantificación. Algunos iones metálicos que se han podido cuantificar son Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} y Ag^{+} ^{16,18}. La detección de metales pesados por medio de los CQDs también se ha aplicado en los sensores electroquímicos, esto al funcionalizar su superficie con receptores específicos para los iones metálicos, con el fin de proporcionarle sensibilidad, gracias a la formación de nuevos sitios activos y permitiéndole detectar los iones en sistemas complejos⁴⁰.

1.5 Diseño factorial

El diseño factorial es un tipo de experimentos estadísticos, el cual evalúa el efecto de múltiples factores en una respuesta, combinando sus niveles en tratamientos o corridas experimentales. Los factores pueden ser cualitativos o cuantitativos. Aunque un diseño factorial completo considera todas las combinaciones posibles, su alto costo puede hacerlos inviables. Además, para reducir el número de experimentos sin perder información clave, se emplean diseños factoriales fraccionados, que seleccionan estratégicamente un subconjunto de tratamientos, de este modo se reduce la cantidad de experimentos a necesarios²¹.

Dentro del diseño factorial están el efecto de un factor y el efecto principal. El efecto de un factor puede ser definido como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de dicho factor. Mientras que, en el caso de factores con dos niveles, el efecto principal es calculado como la diferencia entre la respuesta promedio cuando el factor está en su nivel alto y la respuesta promedio cuando está en su nivel bajo. Además, dos factores se consideran interactuantes o con un efecto de interacción cuando el impacto de uno de ellos sobre la variable de respuesta depende del nivel en el que se encuentra el otro. Cuando las hay, estas interacciones son cruciales para identificar combinaciones de niveles que optimicen el desempeño del proceso.

También, en el diseño de experimentos estadístico se suele usar el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés), cuyo propósito general es descomponer la variación total observada en el experimento, atribuyendo cada parte a las distintas fuentes de variación identificadas.

La Figura 1.7 presenta una clasificación general de los diseños experimentales. Como se observa, existen diversos tipos de diseños experimentales, cada uno adaptado al estudio de problemas prácticos específicos. Para elegir el diseño más adecuado, es esencial comprender su clasificación basada en el objetivo y alcance del experimento²².

La elección de un diseño experimental está influida principalmente por cinco aspectos:

1. Objetivo del experimento.
2. Número de factores a estudiar.
3. Número de niveles que se prueban en cada factor.
4. Relación de los factores con la respuesta.

5. Costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

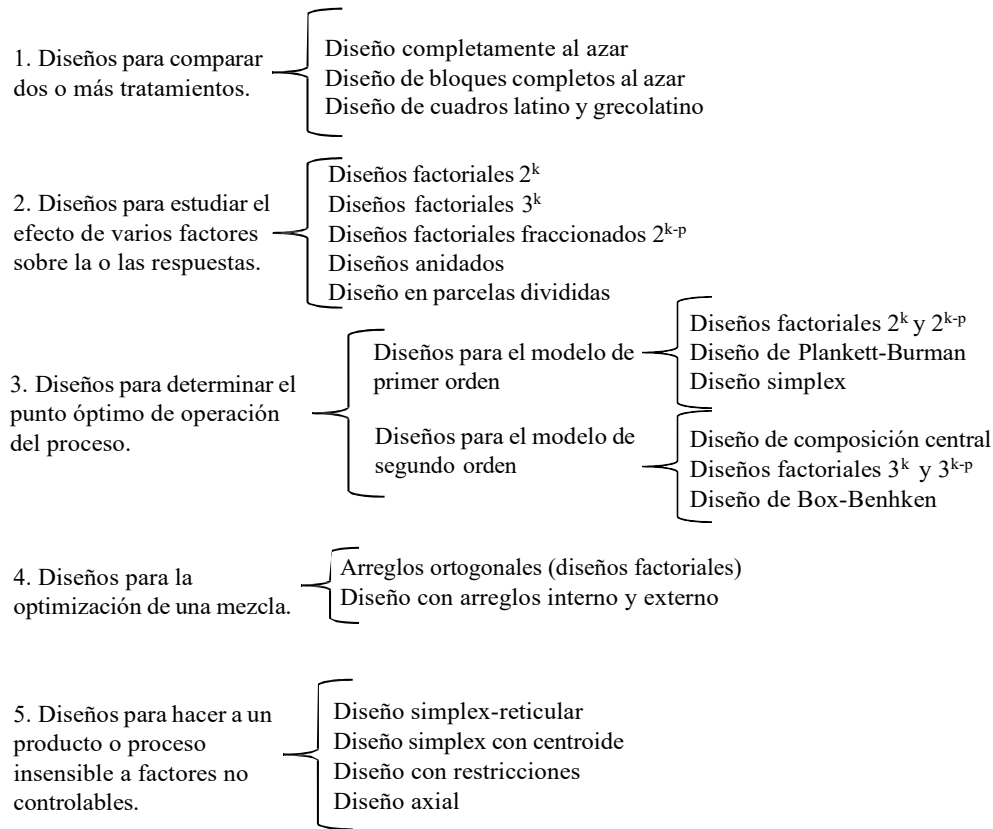


Figura 1.7 Clasificación de los diseños experimentales. Modificado de Gutiérrez y col. ⁴²

Con base en lo expuesto anteriormente, y como se introdujo brevemente en la sección 1.1, se plantea el diseño de un nuevo electrodo potenciométrico para la detección de Cr(VI) en soluciones acuosas. Este electrodo estará basado en puntos cuánticos de carbono (CQDs) y β -ciclodextrina modificada con grupos donadores de azufre, y se propone como una alternativa eficaz y selectiva para la determinación de esta especie en medios acuosos.

Objetivo general

Diseñar y optimizar un nuevo electrodo potenciométrico basado en la formación de una membrana de β -CD sobre los CQDs y modificada con grupos azufre para la detección selectiva de Cr(VI) en solución acuosa.

Objetivos específicos

1. Analizar la electropolimerización de β -CD sobre un electrodo de carbón vítreo.
2. Modificación del electrodo con CQDs y modificación de la membrana de β -CD con grupos donadores de azufre.
3. Realizar estudios potenciométricos del nuevo ISE en presencia de Cr(VI).
4. Optimizar la síntesis del nuevo electrodo utilizando un diseño factorial.
5. Evaluar el tiempo de respuesta del nuevo electrodo.
6. Realizar estudios de reproducibilidad del nuevo ISE.
7. Realizar estudios de selectividad del sensor frente a posibles interferentes.
8. Aplicar el nuevo sensor construido en la valoración potenciométrica de Cr(VI) para demostrar su aplicación analítica.

Hipótesis

Con la modificación de un electrodo de carbón vítreo con una película de β -CD adicionando grupos donadores de azufre a su estructura, dotarán al sensor de selectividad hacia iones de Cr(VI); al incluir en la modificación nanoestructuras de carbono (CQDs), el nuevo ISE exhibirá parámetros analíticos competitivos con los métodos de análisis clásicos.

2. Diseño de un electrodo selectivo a Cr(VI)

2.1 Introducción

El carbón vítreo es un material ampliamente utilizado en electroquímica debido a sus propiedades físicas y químicas, como su alta dureza, conductividad eléctrica y resistencia térmica y química. Estas características lo hacen ideal para su empleo como electrodo en diversas aplicaciones analíticas. Una de sus ventajas más relevantes es la posibilidad de ser funcionalizado mediante la introducción de grupos funcionales, la deposición de nanopartículas metálicas y la formación de películas poliméricas, lo que permite mejorar su selectividad y sensibilidad en la detección de especies químicas²³. En este contexto, la β -CD surge como una alternativa atractiva para la modificación del electrodo de carbón vítreo. La β -CD es un oligosacárido cíclico compuesto por siete unidades de glucosa que forman una cavidad interna hidrofóbica rodeada de una superficie externa hidrofílica. Esta estructura permite la formación de complejos de inclusión al interactuar con moléculas huésped, otorgándole propiedades de reconocimiento molecular altamente específicas²⁴.

La modificación de electrodos de carbón vítreo con β -CD se realiza mediante electropolimerización, usando técnicas como la voltamperometría cíclica. Durante el proceso, la β -CD se oxida, formando radicales libres que generan una película polimérica estable sobre el electrodo. Esto mejora sus propiedades catalíticas y permite un reconocimiento molecular selectivo, aumentando su sensibilidad en aplicaciones como el análisis ambiental y la detección de fármacos²⁵. La funcionalización del carbón vítreo con la β -CD, combina las propiedades de ambos, obteniéndose electrodos que satisfacen las crecientes demandas de la electroquímica moderna. Estos electrodos destacan por su capacidad para la detección de diversas especies químicas, incluyendo neurotransmisores como dopamina⁴³, fármacos como acetaminofen²⁶, sumatriptan²⁷, plaguicidas como metil paratión²⁸, fenitrotion²⁵, también derivados fenólicos como catecol²⁹, entre otras sustancias de interés analítico.

El cromo es el séptimo elemento más abundante en la Tierra y tiene diversas aplicaciones industriales. Se presenta en dos estados de oxidación: Cr(III), esencial para algunos procesos biológicos, y Cr(VI), carcinógeno clasificado por la OMS. Este último es un contaminante

ambiental importante, lo que requiere su monitoreo y control^{30,31}. Los métodos analíticos comunes para detectar Cr(VI) incluyen espectroscopía de absorción atómica, espectrofotometría y cromatografía de intercambio iónico, pero son costosos y requieren equipos y reactivos sofisticados. En cambio, los sensores electroquímicos, como los ISEs, ofrecen una alternativa más accesible y eficiente para su detección⁷¹.

Los ISEs son herramientas clave en la detección de iones, utilizadas en la monitorización ambiental, bioquímica y farmacéutica. Funcionan mediante membranas poliméricas selectivas que pueden contener polímeros, agentes complejantes y plastificantes. Su diseño convencional incluye un electrodo tubular con referencia interna y una membrana selectiva. Los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de ISEs de contacto sólido, destacando por su miniaturización, bajo costo y facilidad de uso^{32,33}. Gracias a estas características, los electrodos de contacto sólido sirven como una buena alternativa para detección rápida y eficiente de iones en diversos tipos de muestras. Las membranas selectivas de estos electrodos pueden optar por incorporar grupos donadores de azufre para mejorar la selectividad hacia iones específicos. En general, muestran una mayor afinidad por Hg(II) y Ag(I), sin embargo, también pueden aplicarse a la detección de otros iones³⁴.

En este capítulo se presenta el proceso de electropolimerización de la β -CD sobre el electrodo de carbón vítreo, la construcción de un electrodo selectivo para Cr(VI) basado en una membrana polimérica de β -CD, modificado con grupos donadores de azufre para mejorar su selectividad hacia Cr(VI).

2.2 Metodología

2.2.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos son de grado analítico. Se utilizó agua desionizada con una resistividad de 18 M Ω cm del equipo Milli-Q Millipore. Para el proceso de electropolimerización los reactivos a utilizar fueron β -Ciclodextrina (β -CD, $\geq 97\%$) de Sigma-Aldrich; fosfato dibásico de potasio (K₂HPO₄, Monterrey) junto con fosfato monobásico (KH₂PO₄, J.T. Baker) para preparar buffer de fosfatos a pH 5. Mientras que para el tratamiento del electrodo con la reacción de xantación se

utilizó hidróxido de sodio (NaOH, Avantor) y disulfuro de carbono (CS₂, ≥99 %, Sigma-Aldrich). Finalmente, para la preparar las soluciones electrolíticas se usaron ácido perclórico (HClO₄, J.T. Baker) y cromato de potasio (K₂CrO₄, Monterrey).

2.2.2 Electropolimerización de β-CD sobre el electrodo de carbón vítreo

Para llevar a cabo la electropolimerización, se siguió la metodología reportada por Pereira y col.¹³ Se preparó una solución de β-CD 6.0 mmol L⁻¹ en un buffer de fosfatos 50.0 mmol L⁻¹ a pH 5, la cual fue colocada en una celda electroquímica de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl (3M en KCl) como referencia y un alambre de platino como un contraelectrodo (auxiliar). Antes de realizar la síntesis de la membrana, el electrodo de trabajo se pulió en un papel de lija con alúmina de 0.3 μm por 30 minutos y fue lavado con agua desionizada y ultrasonido. Posteriormente, el electrodo se limpió electroquímicamente en ácido sulfúrico 0.5 mol L⁻¹ por medio de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial -0.75 a 2 V a 0.1 V/s durante 20 ciclos utilizando un potenciostato galvanostato μAutolab Tipo III. Para la electropolimerización de β-CD se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica utilizando una ventana de potencial de -2 a 2.2 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s por 50 ciclos con agitación constante. Al haber ya modificado el electrodo se caracterizó su superficie mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM).

2.2.3 Modificación con grupos donadores de azufre

Posterior al proceso de electropolimerización de la β-CD sobre el electrodo, este se llevó a un tratamiento conocido como reacción de xantación para agregar los grupos donadores de azufre.



Se sumergió el electrodo en 10 mL de una solución de NaOH 2.0 mol L⁻¹ por 2 horas en agitación constante con el fin de desprotonar los grupos hidroxilo disponibles en el polímero. Al terminar este proceso, en la misma solución de NaOH se agregó una alícuota de 1 mL de CS₂ y se volvió a sumergir el electrodo en la solución por 17 horas en agitación constante. En esta última etapa, el

objetivo sería que los oxígenos con electrones libres del polímero generados en el proceso anterior se unan al carbono del CS₂. Finalmente, el electrodo se caracteriza por difracción de rayos X.

2.2.4 Caracterización potenciométrica

Para las pruebas potenciométricas, el electrodo se acondicionó por 10 minutos sumergiéndolo en una solución 1.0×10^{-5} mol L⁻¹ Cr(VI) antes de la primera adición en cada experimento. Y al final de cada uso diario se guardó en agua desionizada. Todos estos análisis se realizaron utilizando un potenciostato galvanostato μ Autolab Tipo III. Se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos, el electrodo de carbón vítreo modificado con β -CD y tratado con NaOH y CS₂ se utilizó como electrodo de trabajo, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (3M en KCl). Estos análisis se hicieron en dicha celda electroquímica de vidrio con 10 ml de HClO₄ 0.1 mol L⁻¹. Para evaluar la respuesta potenciométrica, se preparó una solución de K₂CrO₄ 1.0×10^{-1} mol L⁻¹, a partir de la cual se realizaron diluciones sucesivas hasta alcanzar una concentración de 1.0×10^{-8} mol L⁻¹. Estas soluciones se emplearon para realizar adiciones en la celda electroquímica, comenzando desde la concentración más baja hasta la más alta. Finalmente, tras el tratamiento con las distintas alícuotas de Cr(VI), el electrodo fue llevado a un difractómetro de rayos X para su caracterización.

2.3 Resultados

2.3.1 Electropolimerización del electrodo con β -CD

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la electropolimerización de la β -CD en la superficie del electrodo de carbón vítreo y su respectivo blanco se muestran en la Figura 2.1. Se observa, desde el primer ciclo, la presencia de un pico catódico (1) en -0.58 V. En el segundo ciclo, se forman dos picos anódicos en 0.6 V (2) y en 1.5 V (3). Los tres picos de corriente crecen de manera sucesiva con el aumento de los ciclos, esto siendo señal de que se está formando una película de β -CD en la superficie del electrodo de trabajo. De acuerdo con los estudios experimentales, el primer pico de corriente catódico que se forma está relacionado con el éxito de las síntesis,

específicamente al proceso en que los radicales libres de β -CD formados, interactúan con la superficie del electrodo estableciendo enlaces covalentes. En este proceso, los grupos hidroxilos de la β -CD reaccionan con los átomos de carbono del electrodo, lo que forma una cetona y de esta manera se va depositando la β -CD sobre la superficie del electrodo, representado por la Figura 1.2 del capítulo 1. Esto ocurre en los picos anódicos. Mientras más alto y definido sea el primer pico catódico, es más probable el éxito de la electropolimerización. Este primer ciclo presenta un comportamiento voltamperométrico diferente a los demás, desde este ciclo el monómero comienza a oxidarse en la superficie del carbón vitreo y la electropolimerización ocurre en los ciclos siguientes.

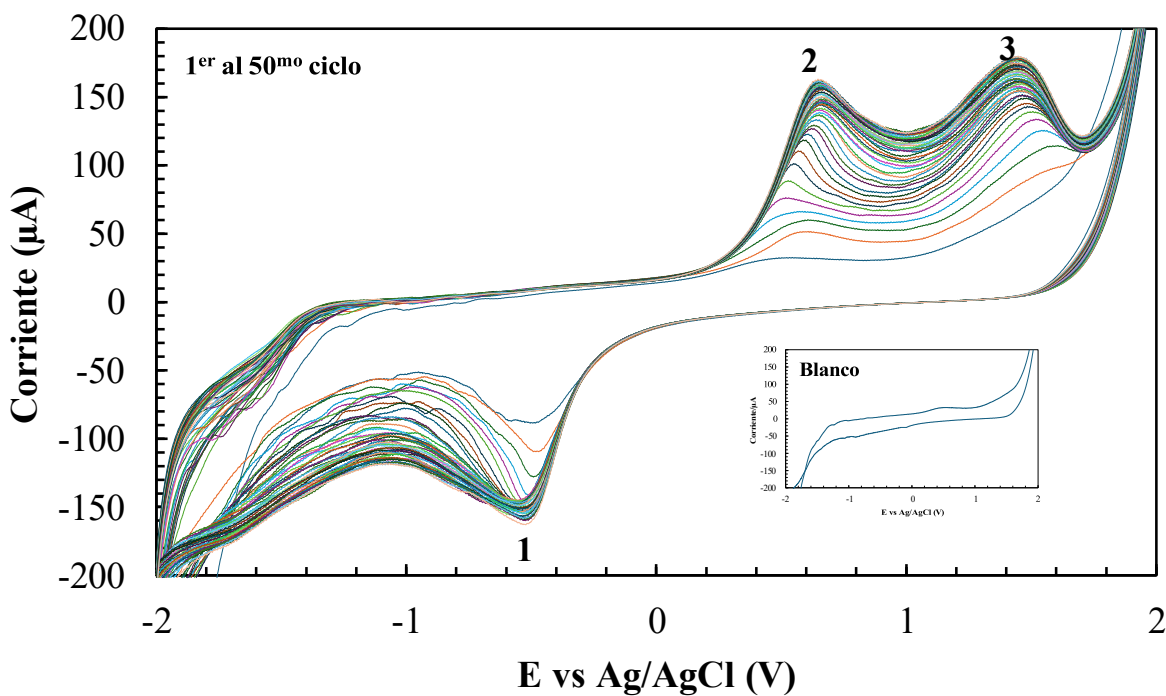
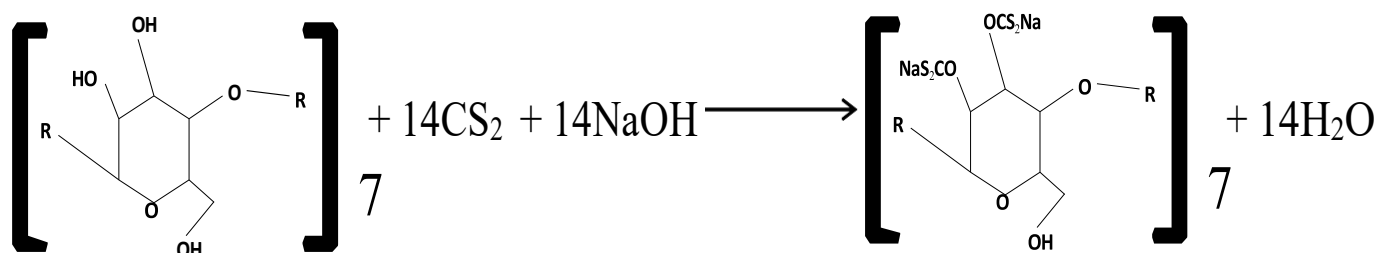


Figura 2.1 Voltamperogramas cíclicos sucesivos (50 ciclos) obtenidos del sistema con el electrodo de carbón vitreo/ β -CD/ 6.0 mmol L^{-1} en buffer de fosfatos 0.05 mol L^{-1} a pH 5, a una velocidad de 0.1 V/s en dirección anódica. El inserto de la imagen corresponde a un blanco del electrodo en buffer de fosfatos 0.05 mol L^{-1} a pH 5.

2.3.2 Modificación del polímero de β -CD con grupos donadores de azufre

A continuación, se presenta la hipótesis formulada sobre las modificaciones estructurales que podría experimentar el polímero tras la incorporación de los grupos donadores de azufre, los cuales se consideran clave para la selectividad del electrodo hacia Cr(VI). Inicialmente, se forma el polímero de β -CD sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo como se muestra en la Figura 2.2. Posteriormente, el electrodo modificado se sumerge en una solución de NaOH de alta concentración, lo que provoca la desprotonación de algunos de los grupos hidroxilos disponibles en el polímero de β -CD. Después de este proceso, se agrega una alícuota de CS₂ a la solución donde se encuentra sumergido el electrodo. El CS₂ reacciona con los oxígenos desprotonados, que ahora poseen electrones libres dando lugar a una reacción de adición nucleofílica. Este proceso resulta en la integración de los grupos donadores de azufre al polímero, como se muestra en Figura 2.3. En la reacción de xantación, se desprotonan los grupos hidroxilos externos de las moléculas de β -CD. A continuación, se muestra la reacción propuesta para este proceso, basada en el ejemplo de Fernández y col.³⁵:



Los grupos donadores de azufre han demostrado ser efectivos en la complejación y selectividad a diversos iones metálicos, especialmente a los que se consideran como ácidos suaves como Hg²⁺, Pd²⁺, Cu²⁺ y también Ag⁺. Esta afinidad se atribuye a las propiedades del azufre que cuenta con orbitales 3d vacíos y una alta polarizabilidad, características que favorecen a la formación de enlaces de coordinación con metales de transición. Ligandos que incorporan los átomos de azufre en su estructura, se destacan por su capacidad de interactuar de manera específica con ciertos cationes metálicos, convirtiéndolos en una ayuda especial en procesos de separación, captura y diseño de materiales avanzados. Además de todo esto, su efectividad no se ve afectada por variaciones en el pH, implicando que es aplicable en diversos entornos químicos^{36,37,38,39}.

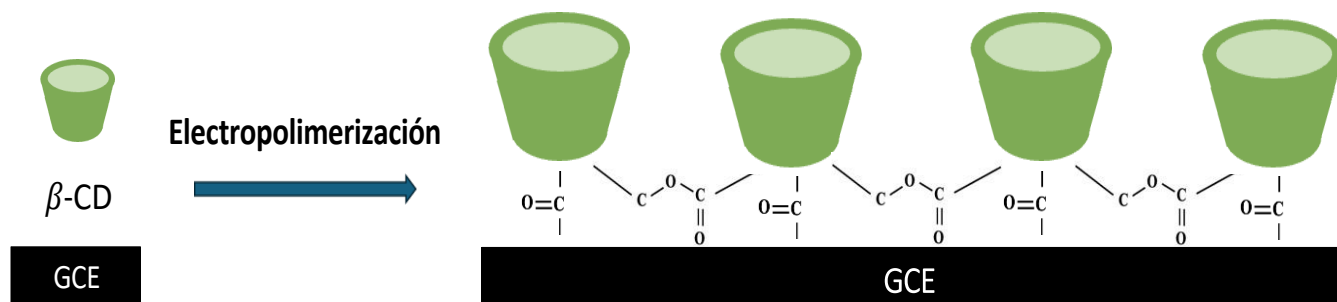


Figura 2.2 Representación de la formación del polímero de β -CD sobre el electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés).

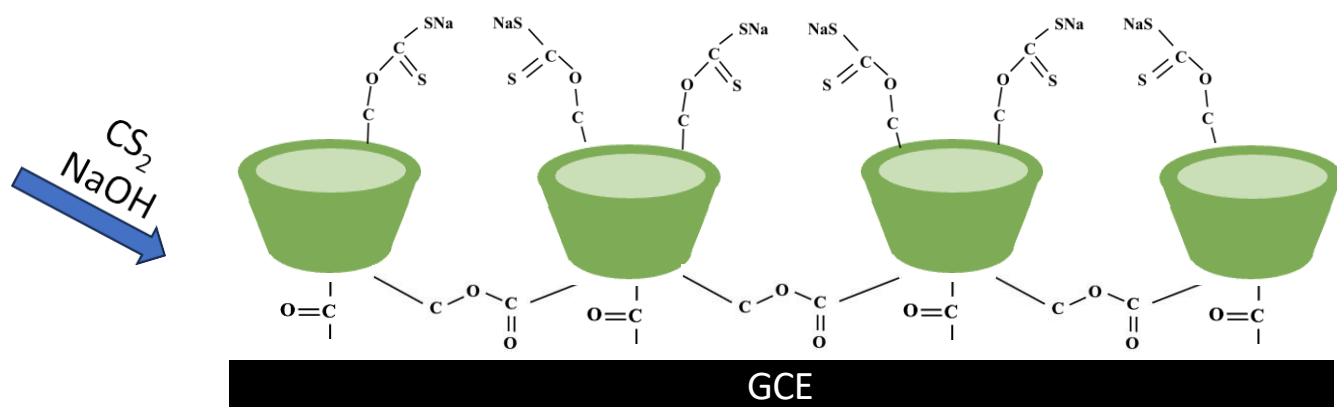


Figura 2.3 Representación de la adición nucleofílica entre los oxígenos desprotonados del polímero de β -CD y el CS_2 .

La naturaleza de la interacción entre los grupos azufrados y el Cr(VI) en su forma iónica aún no está completamente clara. Por ello, es necesario realizar estudios adicionales, como la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), que permitan analizar en detalle este proceso. Actualmente, se consideran dos posibles mecanismos de interacción. El primero supone que el Cr(VI) , presente como anión CrO_4^{2-} , interacciona directamente con la membrana. El segundo plantea la posibilidad de una reducción a Cr(III) , una especie más estable, que facilitaría su interacción con la membrana. Sin embargo, ninguna de estas hipótesis puede confirmarse con certeza en este momento. Por ello, como se mencionó anteriormente, es fundamental realizar estudios complementarios para comprender el comportamiento de la membrana frente a los iones de Cr(VI) .

El electrodo fue caracterizado mediante difracción de Rayos X. Para esto se utilizó un difractómetro D500 Siemens con geometría $\theta 2\theta$ sistema computarizado y base datos Match 3. Primero se realizó esta prueba con el electrodo sobre el cual se había realizado previamente todo el proceso de electropolimerización y modificación con los grupos donadores de azufre y finalmente con el electrodo con el mismo proceso realizado, pero después de haber sido tratado con Cr(VI). Los resultados obtenidos para el electrodo sin tratamiento con Cr(VI) indicaban la presencia de compuestos de carbono con átomos de azufre en su estructura, mientras que para el electrodo con Cr(VI), se indicó la formación de compuestos en los que el cromo está vinculado al carbono, azufre y a las aminas. Los resultados obtenidos confirman una interacción de los grupos azufres con los iones de Cr(VI). En la Figura 2.4 se muestran los difractogramas para el electrodo antes y después del tratamiento con Cr(VI). En el Anexo 9 se presenta la distribución porcentual de los componentes observados en el difractograma del electrodo tratado con Cr(VI).

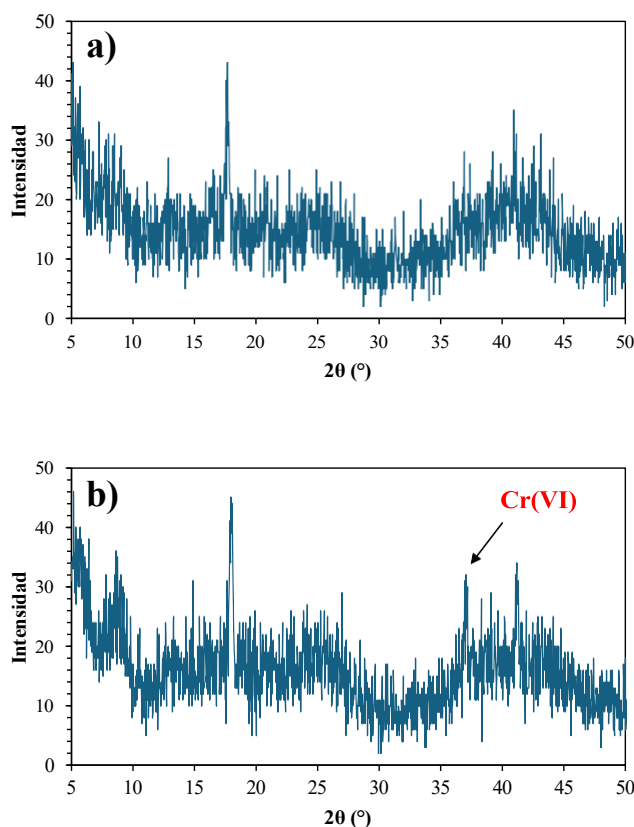


Figura 2.4 Difractogramas de Rayos X de la superficie del electrodo modificado **a)** antes del tratamiento con Cr(VI) y **b)** después al tratamiento Cr(VI) donde las flechas señalan los picos indicativos para esta especie.

2.3.3 Medidas potenciométricas

En la Figura 2.5 se muestra la respuesta potenciométrica del electrodo en función del tiempo luego de varias adiciones de diferentes concentraciones de Cr(VI). Las adiciones se hicieron después de que el potencial estuviera estable por 10 minutos. Se observa que el electrodo presenta una mayor sensibilidad hacia Cr(VI) a partir de una concentración de 4.6×10^{-6} mol L⁻¹. También se puede observar que a medida que la concentración aumenta, el tiempo de respuesta tiende a disminuir en comparación a la concentración previa. Además, se determinó el tiempo de respuesta del electrodo obteniendo un valor de aproximadamente 40 segundos en una concentración de 4.4×10^{-5} mol L⁻¹.

En la Figura 2.6 se muestra la respuesta potenciométrica del electrodo en función de log[Cr(VI)], obtenida a partir de cinco pruebas. Los resultados mostrados corresponden al promedio de las pruebas. También se incluye la desviación estándar correspondiente a los puntos de respuesta. Se observa que a bajas concentraciones de Cr(VI), el potencial se mantiene constante, correspondiendo a la zona de no respuesta. A partir de este punto, el potencial aumenta linealmente con la concentración del ion. El límite de detección de la curva obtenida se determina siguiendo las recomendaciones de la IUPAC. Para ello, se extrapolan dos líneas rectas: una sobre los puntos donde no se observa respuesta y otra sobre los puntos de respuesta en la curva. El valor de Log [Cr(VI)] en la intersección de estas líneas es -5.7, lo que corresponde a una concentración de 2.0×10^{-6} mol L⁻¹. Además, la curva presenta una pendiente de 18.0 mV década⁻¹.

Para calcular la incertidumbre del límite de detección se utilizó la siguiente ecuación:

$$S_{LD} = LD \sqrt{\left(\frac{S_{b2}}{b_2}\right)^2 + \left(\frac{S_{b1}}{b_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{m1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{m2}}{m_2}\right)^2}$$

Donde S_{LD} es el error del límite de detección, LD es el valor del límite de detección determinado a partir de la curva de calibración, S_{b2} es el error de la ordenada al origen en la región de respuesta, b_2 es la respectiva ordenada al origen, S_{b1} es el error de la ordenada al origen de los puntos de la zona de no respuesta, b_1 es la ordenada al origen de los puntos de la zona de no respuesta, S_{m1} es el error de la pendiente de los puntos de la zona de no respuesta, m_1 es la pendiente de los puntos de la zona de no respuesta, S_{m2} es el error de la pendiente en la región de respuesta y m_2 es la pendiente en la región de respuesta. Al resolver la ecuación, se obtuvo el error asociado al límite

de detección, lo que permitió determinar su incertidumbre, resultando en un valor de $(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Mientras que para calcular la incertidumbre de la pendiente se utilizó el método de regresión de mínimos cuadrados. Esta se obtiene a partir del error estándar de la pendiente (S_m):

$$S_m = \frac{S_y}{\sqrt{S_{xx}}}$$

Donde S_y es el error estándar de la regresión y S_{xx} representa la variabilidad de los valores de x , definida como:

$$S_{xx} = \sum_i [(x_i - \bar{x})^2] = \sum_i [(x_i)^2] - n[(\bar{x})^2]$$

Aquí, x_i son los valores individuales de la variable independiente, \bar{x} su promedio y n el número total de datos. A partir de los datos experimentales se obtuvo una pendiente de 18 mV y un S_y corregido dividiendo por $\sqrt{5}$, debido a que cada “y” representa el promedio de cinco mediciones. Aplicando estos valores, la incertidumbre final de la pendiente fue de 1.2 mV. Por lo tanto, la pendiente es de $(18.0 \pm 1.2) \text{ mV década}^{-1}$. Si cada valor de “y” proviene del promedio de varias mediciones, la incertidumbre de la pendiente se ajusta dividiendo S_y por la raíz cuadrada del número de repeticiones. Esto reduce la dispersión y mejora la precisión de ajuste.

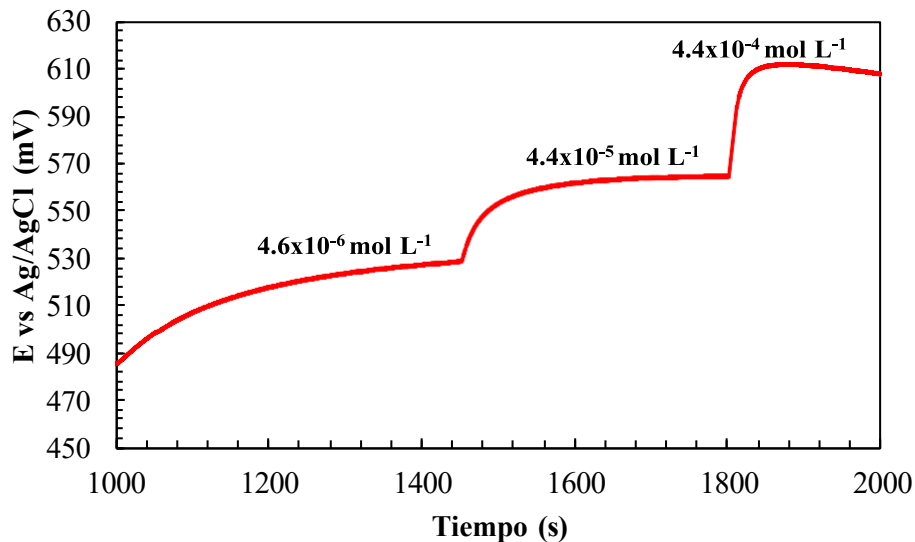


Figura 2.5 Variación del potencial en función del tiempo para diferentes adiciones de Cr(VI).

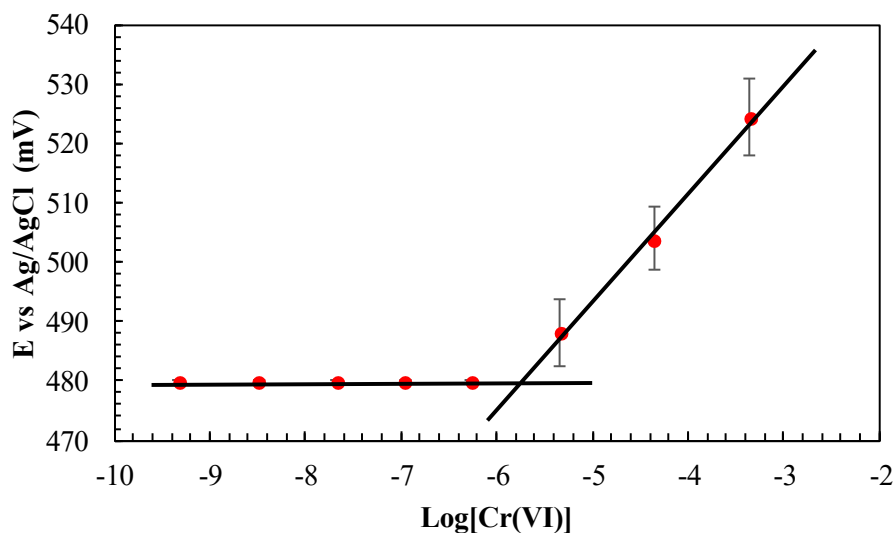


Figura 2.6 Curva de calibración del electrodo construido en función de Log[Cr(VI)].

2.4 Discusión de resultados

La electropolimerización de la β -CD en el electrodo de carbón vítreo se completó con éxito, esto indicado por el crecimiento progresivo de los picos de corriente en los voltamperogramas cíclicos. La aparición del pico catódico en el primer ciclo y los dos anódicos que se forman en los ciclos posteriores confirmaron la formación de la película de β -CD sobre la superficie del electrodo. Además, estos mostraron los procesos de oxidación y reducción de la β -CD, los cuales permitieron incorporar los monómeros en el electrodo y de esta manera lograr la electropolimerización continua en cada ciclo. También con los resultados obtenidos se confirma la modificación exitosa de la membrana polimérica de β -CD con grupos donadores de azufre, los cuales mejoran la selectividad del electrodo hacia Cr(VI). La caracterización por difracción de rayos X evidenció la interacción del cromo con los átomos de azufre, respaldando la hipótesis planteada. Además, el análisis potenciométrico demostró una respuesta estable y sensible a concentraciones de Cr(VI) a partir de 2.0×10^{-6} mol L⁻¹, con un tiempo de respuesta de aproximadamente 40 segundos. Estos resultados validan la viabilidad del electrodo propuesto para la detección de Cr(VI).

3. Modificación con puntos cuánticos de carbono

3.1 Introducción

Los CQDs poseen una intensa fluorescencia que se mantiene estable incluso tras largos periodos de excitación, lo que los hace especialmente útiles en aplicaciones como sensores ópticos. Su superficie está decorada con grupos carboxílicos, lo que les permite interactuar y enlazarse con una variedad de materiales, facilitando su integración en distintos sistemas. Además, su alta conductividad y estabilidad química los vuelven atractivos para diversas aplicaciones tecnológicas y científicas⁴⁰.

Estos CQDs favorecen la transferencia de carga en sistemas electroquímicos al permitir un flujo eficiente de electrones. Su reducido tamaño y alta conductividad mejoran la velocidad de las reacciones electrocatalíticas, optimizando el rendimiento de los procesos donde intervienen. Se ha demostrado que su incorporación en nanocompuestos como CQDs/SnO₂-Co₃O₄ y CoFe-CQDs, mejora significativamente la conductividad de los materiales y acelera la transferencia de electrones entre sitios activos del catalizador y la superficie del electrodo^{41,42}.

Existen pocos estudios sobre el uso de los CQDs en sensores potenciométricos. Un ejemplo reciente es la modificación de un electrodo de carbón vítreo con CQDs para la detección de valaciclovir un fármaco antiviral. Sin embargo, aún es necesario un mayor desarrollo de estas nanoestructuras en este tipo de sensores, lo que abre una oportunidad para futuras investigaciones en el área⁴³.

Este capítulo aborda la síntesis de los CQDs a partir de la carbonización de la flor de Jamaica, seguida de su caracterización mediante su espectro de emisión de fluorescencia. Además, se describe su modificación en el electrodo de carbón vítreo por voltamperometría cíclica y su caracterización en la superficie del electrodo por SEM. Finalmente, se analiza su impacto en la mejora de transferencia de carga comparando los parámetros analíticos del electrodo selectivo para Cr(VI).

3.2 Metodología

3.2.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos que se utilizaron son de grado analítico. Se utilizó agua desionizada con una resistividad de $18\text{M}\Omega\text{ cm}$ del equipo Milli-Q Millipore. Para sintetizar los CQDs se utilizó flor de Jamaica, una mufla y una centrifuga. Para la modificación del electrodo de trabajo con los CQDs, se utilizó fosfato dibásico (K_2HPO_4 , Monterrey) junto con fosfato monobásico (KH_2PO_4 , J.T. Baker) para preparar un buffer de fosfatos a pH 5. Además, para el comportamiento del electrodo se utilizó ferrocianuro de potasio ($\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$, Mallinckrodt) y ácido perclórico (HClO_4 , J.T. Baker).

3.2.2 Síntesis de CQDs

La síntesis de los CQDs se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por Rojas Valencia y colaboradores⁴⁴. Se pesaron 5.0 gramos de flor de Jamaica en un crisol y se carbonizaron en una mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Las cenizas se dejaron reposar hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente, se molieron a polvo fino y se agregaron a 30 mL de agua desionizada, formando una mezcla de color negro que se centrifuga por 30 minutos a 4000 rpm. Finalmente, se filtró y se conservó en un frasco ámbar.

3.2.3 Modificación del electrodo con CQDs

De la solución obtenida de CQDs se tomó 1 mL el cual se agregó a 10 mL de un buffer de fosfatos 50.0 mmol L^{-1} a pH 5 en una celda electroquímica de tres electrodos con el electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl (3 M en KCl) como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo. Antes de realizar la modificación, el electrodo de trabajo se pulió en un papel de lija con alúmina de $3\text{ }\mu\text{m}$ por 30 minutos y fue lavado con agua desionizada y ultrasonido. Posteriormente, el electrodo se limpió electroquímicamente en ácido sulfúrico 0.5 mol L^{-1} por medio de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial

de -0.75 a 2 V a 0.1 V/s durante 20 ciclos utilizando un potenciostato galvanostato μ Autolab Tipo III. Para modificar el electrodo de carbón vítreo con los CQDs, se utilizó la voltamperometría cíclica y se aplicó una ventana de potencial de -2 a 2.2 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s por 10 ciclos con agitación constante.

3.2.4 Comportamiento del electrodo con CQDs

Para evaluar el comportamiento de los CQDs se utilizó la voltamperometría cíclica con una celda electroquímica de 3 electrodos como se mencionó anteriormente y con el mismo pretratamiento del electrodo de trabajo ya descrito. Se midió inicialmente un blanco de una solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} en una ventana de potencial de -1.3 a 2 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Posteriormente se midió en la misma ventana de potencial una solución de ferricianuro de potasio 0.33 mmol L^{-1} en HClO_4 0.1 mol L^{-1} . Finalmente se modificó el electrodo de trabajo con los CQDs como se describe anteriormente y después se caracterizó en la misma ventana de potencial dicha en la misma solución de ferricianuro de potasio.

3.3 Resultados

3.3.1 Caracterización de los CQDs

Los resultados obtenidos de la caracterización de los CQDs mediante la medición de su espectro de emisión de fluorescencia se muestran en la Figura 3.1. Esto se realizó utilizando un espectrofotómetro Synergy H1, Biotek (Winooski, Vermont, USA). En dicha figura, se observa que los CQDs presentan un máximo de emisión alrededor de 411 nm con una longitud de onda de excitación de 311 nm. Estos resultados que se obtuvieron experimentalmente concuerdan con los reportado en la literatura para este tipo de nanopartículas^{16,20}, incluso concuerda con el color azul brillante de la solución cuando es irradiada con luz ultravioleta (Figura 3.2).

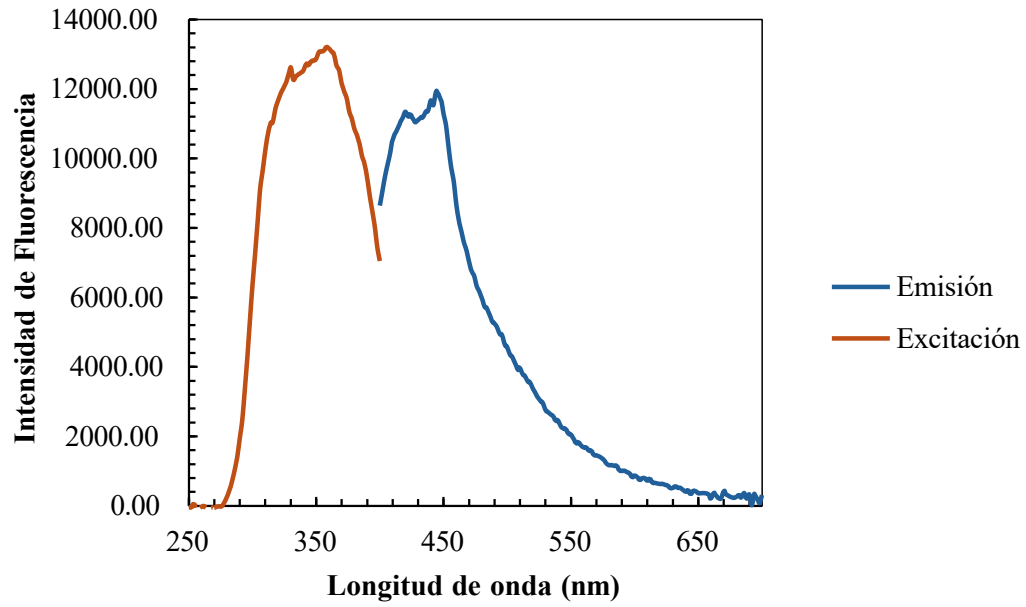


Figura 3.1 Espectro de emisión de CQDs cuando son excitados a una longitud de onda de 311 nm.

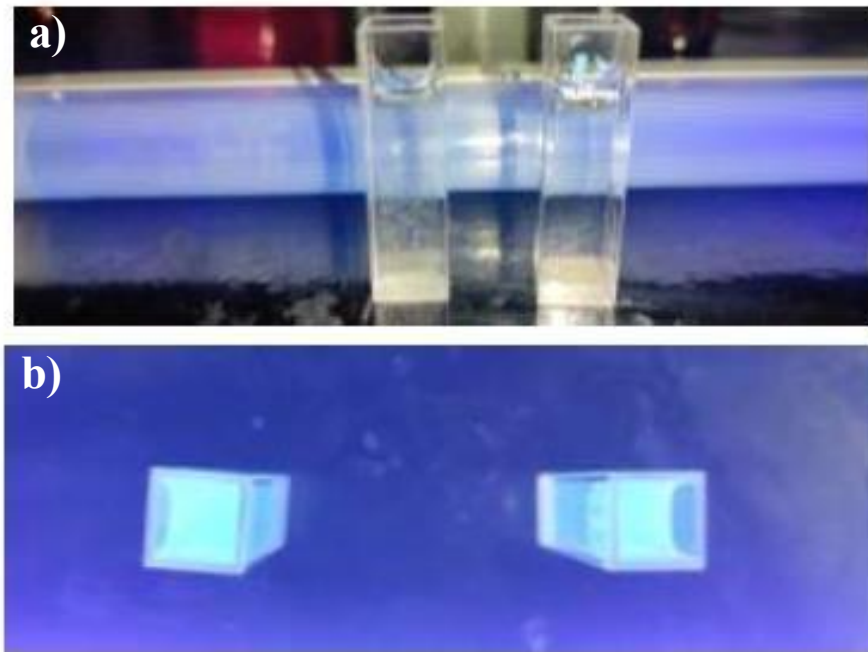


Figura 3.2 Soluciones de CQDs a) antes y b) después de ser irradiados con luz ultravioleta.

3.3.2 Modificación del electrodo con los CQDs

Por medio de voltamperometría cíclica se modificó el electrodo de trabajo con los CQDs y los voltamperogramas cíclicos sucesivos obtenidos después de 10 ciclos se muestran en la Figura 3.3. Desde el primer ciclo se forman dos picos, uno anódico (1) en 0.8 V y otro catódico (2) en -0.4 V. En el segundo ciclo se forma otro pico anódico (3) en 1.4 V. Los picos de corriente formados van creciendo poco a poco al aumento de los ciclos, por lo que se podría considerar que estas nanopartículas de carbono se están depositando en la superficie del electrodo, aunque en la literatura no se ha encontrado que este tipo de nanopartículas formen algún polímero. Por lo tanto, hablar de la formación de un polímero de CQDs no es totalmente acertado, sin embargo, se puede llegar a considerar dado que en los resultados obtenidos en los picos 1 y 2 podrían estar asociados al proceso de oxidación y reducción de los grupos carboxílicos presentes en la superficie de estas nanopartículas. Por lo que podrían desatar una reacción en cadena dando lugar a la formación de un polímero, aunque falta estudiar más a fondo este comportamiento para corroborar que así sucede.

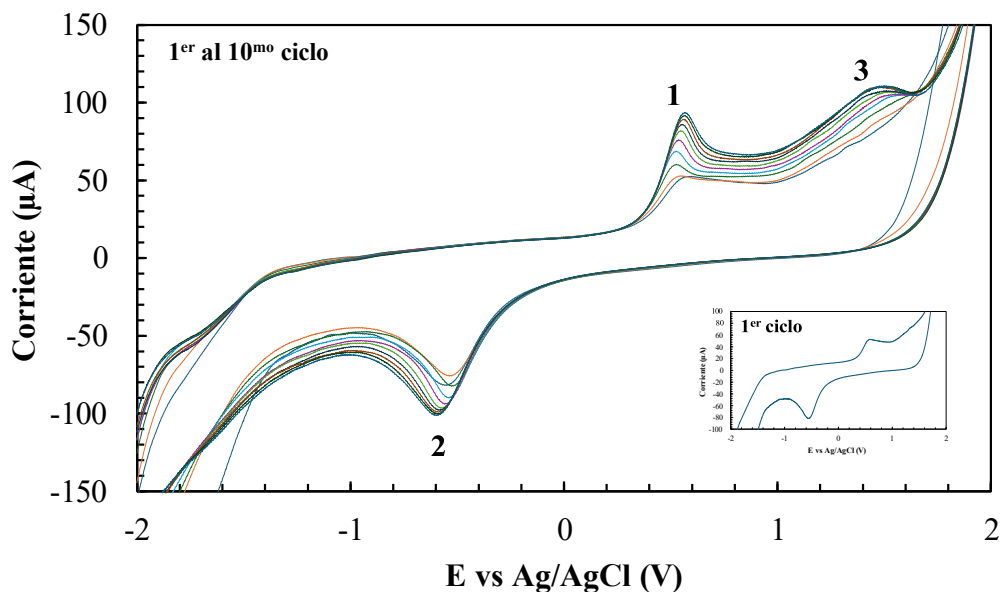


Figura 3.3 Voltamperogramas cíclicos sucesivos (10 ciclos) obtenidos por el sistema del electrodo de carbón vitreo/CQDs en buffer de fosfatos 0.05 mol L^{-1} a pH 5, a una velocidad de 0.1 V/s en dirección anódica. El inserto de la imagen corresponde al primer ciclo de este sistema, donde se muestran el primer pico anódico y el pico catódico.

La Figura 3.4 muestra una imagen obtenida del electrodo de carbón vítreo modificado con los CQDs por medio de la técnica de SEM por emisión de campo de alta resolución, utilizando un equipo JEOL-JSM-7800F (Akishima, Tokio, Japón). En esta figura se observan partículas esféricas de tamaños variados y distribuidas de manera uniforme sobre la superficie. Estas partículas se atribuyen a los CQDs, sin embargo, presentan tamaños mayores a las típicas de los CQDs que son normalmente menores de 10 nm. Esto sugiere que las partículas observadas corresponden a aglomeraciones de CQDs, probablemente formadas durante el proceso de modificación del electrodo y también como resultado de las interacciones entre las propias nanopartículas.

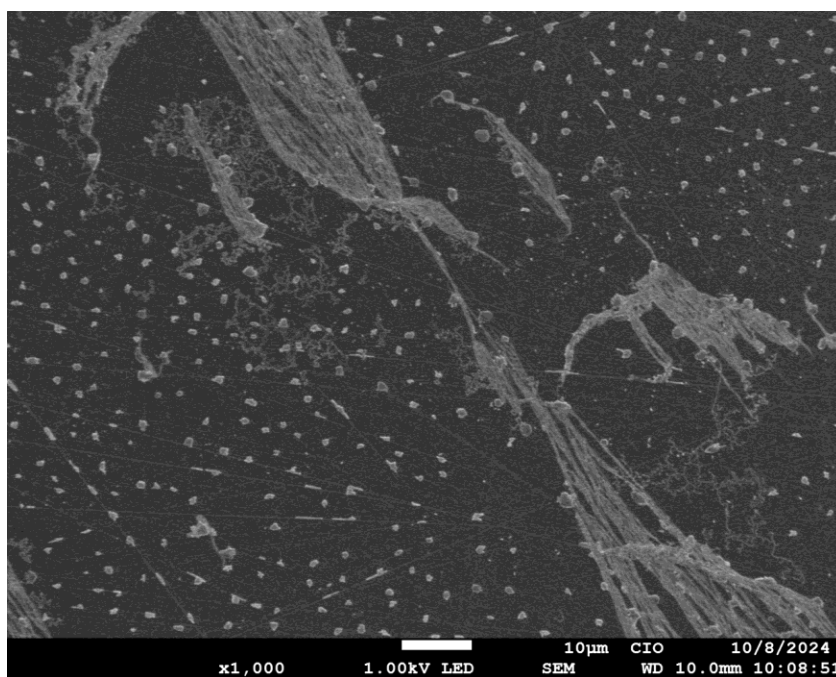


Figura 3.4 Imagen obtenida por SEM del electrodo de carbón vítreo modificado con los CQDs.

3.3.3 Comportamiento del electrodo

Con el objetivo de evaluar si la modificación con CQDs mejora la sensibilidad del electrodo se realizó la siguiente prueba. En la Figura 3.5 se presenta la respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sin modificar en una solución de HClO_4 (línea negra) que sirve de blanco. La línea verde corresponde a la respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sin modificar para una solución de ferrocianuro de potasio 0.33 mmol L^{-1} en HClO_4 , donde se

aprecia el típico proceso redox del sistema ferricianuro/ferrocianuro, que se muestra a través de un par de picos definidos: uno catódico, asociado a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , y otro anódico, correspondiente a la oxidación. La línea roja corresponde a la respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo modificado con los CQDs para la misma solución de ferrocianuro de potasio 0.33 mmol L^{-1} en HClO_4 , donde se puede apreciar que en el proceso redox característico hay un aumento considerable de la corriente Faradaica. Los resultados obtenidos demuestran que la adición de los CQDs aumenta la corriente Faradaica. Este aumento puede atribuirse a una mayor superficie activa generada por la formación de nuevos sitios activos debido a la acción de los puntos cuánticos, más que a una mejora en la transferencia de carga eléctrica. Sin embargo, el incremento en la corriente sugiere una mejora en las características de las curvas de calibración, lo que favorecería el análisis químico cuantitativo.

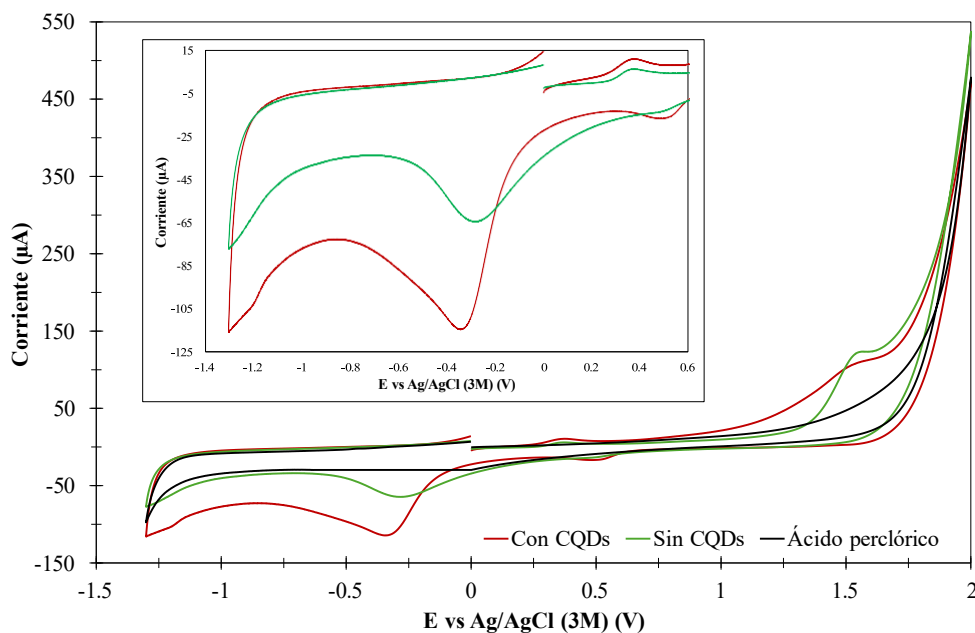


Figura 3.5 Voltamperogramas cíclicos para una solución de ácido perclórico (blanco) y una solución de ferrocianuro de potasio 0.33 mmol L^{-1} obtenidos con el electrodo de carbón vítreo sin modificar y con el electrodo de carbón vítreo modificado con CQDs.

3.4 Discusión de resultados

La síntesis de los CQDs derivados de la flor de Jamaica resultó un método sencillo, económico y amigable con el medio ambiente. Además, se pudieron caracterizar exitosamente mediante espectroscopía de emisión de fluorescencia. Además, se logró modificar el electrodo de carbón vítreo con estas nanopartículas, lo que aumentó los picos de corriente Faradaica. La caracterización por fluorescencia confirmó la presencia de los CQDs en la solución obtenida, al mostrar un espectro típico de los CQDs descrito en la literatura. Por la voltamperometría cíclica se observó el crecimiento sucesivo de dos picos anódicos y uno catódico, lo cual sugiere la incorporación gradual de los CQDs en la superficie de electrodo. Aunque no hay información que lo respalde, esto podría estar relacionado con los procesos redox de los ácidos carboxílicos presentes en estas nanopartículas, lo que indicaría la formación de sitios activos que tal vez permitan un tipo de electrocatálisis. Los análisis por SEM revelaron que los CQDs tienden a aglomerarse formando partículas más grandes de forma esférica, posiblemente por el proceso de modificación y la interacción entre las nanopartículas. Adicionalmente, la técnica de SEM permite observar la morfología y tamaño de las estructuras superficiales. Los cambios en la respuesta electroquímica observados mediante voltamperometría cíclica en presencia de puntos cuánticos se relacionan con la formación de sitios activos, pero estas modificaciones electroquímicas no son directamente visibles mediante SEM, técnica que se limita a caracterizar aspectos morfológicos de los materiales. Finalmente, se evaluó el comportamiento del electrodo con y sin los CQDs, con el objetivo de evaluar el impacto de la modificación con CQDs en la respuesta electroquímica del electrodo de carbón vítreo. Se observó que la corriente Faradaica del proceso redox del ferrocianuro de potasio aumentó significativamente con el electrodo modificado. Este incremento se atribuye a la formación de nuevos sitios activos que incrementan la superficie electroactiva del electrodo, mejorando la interacción con la especie redox. Estos resultados sugieren que la modificación con CQDs mejora la sensibilidad del electrodo, lo que podría favorecer su aplicación en análisis químico cuantitativo. Para mejorar la detección cuantitativa de Cr(VI) mediante el electrodo selectivo propuesto, se plantea su optimización incorporando CQDs, considerando que la interacción entre el polímero de β -CD y los sitios de los puntos cuánticos tengan un efecto sinérgico positivo para el análisis químico.

4. Optimización del electrodo

4.1 Introducción

Como fue descrito en Capítulo 1, el diseño factorial es un tipo de diseño de experimentos, que evalúa el impacto de múltiples factores en una respuesta, el cual aplica hipótesis estadísticas para llegar a reducir el número de experimentos. Los diseños factoriales, han demostrado ser una herramienta eficaz en la optimización de sensores potenciométricos para la detección selectiva de diversas moléculas y iones. Estos diseños permiten evaluar simultáneamente múltiples factores que influyen en el desempeño del sensor, como la composición de la membrana, el tipo de ionóforo, los modificadores y las condiciones operativas. Diversos estudios han aplicado metodologías factoriales completas y fraccionadas para mejorar la sensibilidad, el tiempo de respuesta, el límite de detección y la estabilidad de electrodos selectivos. Ejemplos incluyen sensores optimizados para Mn(II) ⁴⁵, Ce(III) ⁴⁶, Cd(II) ⁴⁷ y Pb(II) ⁴⁷, hidrocloroquina⁴⁸ y bromato⁴⁹, donde el análisis estadístico ha permitido identificar combinaciones óptimas de materiales y condiciones experimentales. Estas estrategias han resultado en sensores con mejor selectividad, amplios intervalos lineales y tiempos de vida prolongados, demostrando el impacto de los diseños factoriales en el desarrollo de herramientas analíticas más precisas y eficientes.

En este capítulo se presenta la aplicación de un diseño factorial de 2^3 para optimizar un electrodo selectivo para iones de Cr(VI) , identificando las interacciones entre los factores y su impacto en la respuesta del electrodo. Adicional a la optimización del electrodo, se evaluó su reproducibilidad al realizar tres pruebas, y se caracterizó su superficie en cada etapa de modificación por la técnica de SEM. Asimismo, se analizó el efecto del pH en el desempeño del electrodo y, finalmente, se estudió la estabilidad del potencial medido a lo largo de tiempo.

4.2 Metodología

4.2.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Se utilizó agua desionizada con una resistividad de $18\text{M}\Omega\text{ cm}$ del equipo Milli-Q Millipore. Para preparar las soluciones electrolíticas

se usaron los reactivos: ácido perclórico (HClO₄, J.T. Baker), cromato de potasio (K₂CrO₄, Monterrey) e hidróxido de sodio (NaOH, Avantor).

4.2.2 Optimización de electrodo

Para llevar a cabo la optimización se realizó un diseño factorial 2³, de dos niveles y tres factores. A partir de esto se fabricaron 8 diferentes electrodos de los cuales se evaluó la pendiente y el límite de detección de las curvas de calibración construidas para cada electrodo. Los factores involucrados con sus respectivos niveles que se utilizaron para realizar dicho diseño factorial fueron los siguientes: el número de ciclos en la electropolimerización de la β-CD (20 y 50 ciclos), pH del medio en la electropolimerización de la β-CD (3 y 5) y la presencia de los CQDs (con CQDs y sin CQDs). La elección del número de ciclos en la electropolimerización y del pH se basó en los resultados reportados por Pereira y col.¹³, quienes observaron que los voltamperogramas cíclicos más favorables se obtenían con 20 y 50 ciclos. De manera similar, se seleccionaron los valores de pH 3 y 5, ya que en estas condiciones se lograron los mejores resultados en los voltamperogramas cíclicos. Adicionalmente, se caracterizó la superficie del electrodo en cada una de sus fases por la técnica de SEM por emisión de campo de alta resolución utilizando un equipo JEOL-JSM-7800F (Akishima, Tokio, Japón). El procedimiento seguido para la modificación de electrodo se muestra en la Figura 4.1.

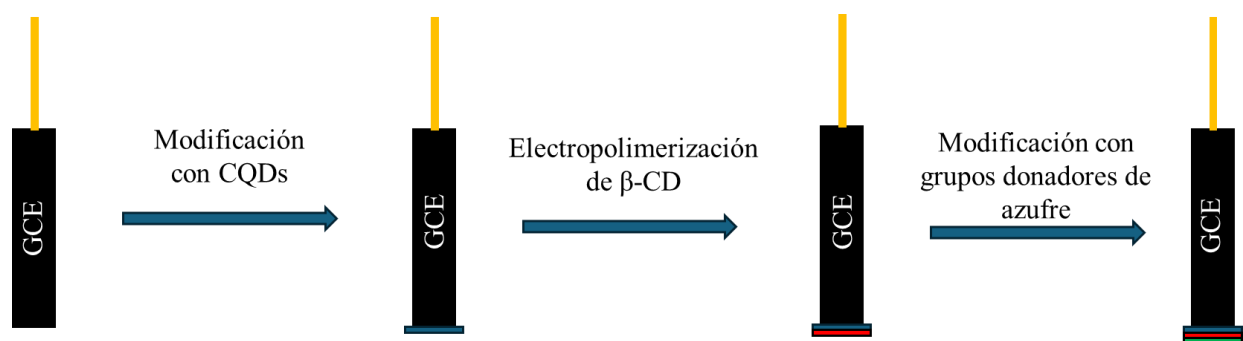


Figura 4.1 Representación del procedimiento seguido para la modificación de electrodo.

4.2.3 Efecto del pH

Para llevar a cabo esta prueba, el electrodo de trabajo fue acondicionado en una solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} por 20 minutos antes de cada medida. Se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos con 10 mL de una solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} y utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl (3M en KCl) como electrodo de referencia. Esto se realizó utilizando la técnica de potenciometría utilizando un potenciostato galvanostato $\mu\text{Autolab}$ Tipo III. Tal efecto se determinó en un intervalo de 0-7 de pH utilizando una solución de K_2CrO_4 0.1 mol L^{-1} en la solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} y para poder ajustar el valor de pH para cada prueba se hacían adiciones de 1.0 mol L^{-1} HClO_4 y una solución de 1.0 mol L^{-1} NaOH .

4.2.4 Estabilidad del electrodo

Se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos con 10 mL de una solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} y utilizando el electrodo optimizado en el diseño factorial como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl (3M en KCl) como electrodo de referencia. Esto se realizó por medio de la técnica de potenciometría utilizando un potenciostato galvanostato $\mu\text{Autolab}$ Tipo III. Antes de realizar las pruebas, se acondicionó el electrodo en una solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} por 20 minutos con el fin de obtener un potencial estable al inicio de esta. Además, se preparó una solución de $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ K_2CrO_4 de la cual se hicieron diluciones sucesivas hasta $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, las cuales se usaron para hacer adiciones desde la concentración más baja a la más alta en 10 mL de una solución de HClO_4 0.1 mol L^{-1} . El procedimiento comenzó midiendo el potencial del electrodo. Posteriormente, se añadió una alícuota con una concentración de $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cr (VI), continuando con la medición del potencial durante otros 10 minutos. Este proceso se repitió para concentraciones de 1.0×10^{-3} y $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

4.3 Resultados

4.3.1 Optimización del electrodo

Los resultados obtenidos de la pendiente, el límite de detección (LD) y el intervalo lineal (IL) de cada electrodo construido se muestran en la Tabla 4.1. Al analizar los valores obtenidos de los parámetros analíticos, se determinó que el electrodo nombrado ISE- β CD-CS₂-8 con 50 ciclos, a pH 5 y con la presencia de los CQDs, fue el que presentó los mejores parámetros analíticos con una pendiente de (66.2 ± 2.0) mV década⁻¹ y un límite de detección de $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Por tal razón, se decidió utilizar el ISE- β CD-CS₂-8 como electrodo de trabajo para los experimentos posteriores.

Para el límite de detección y el intervalo lineal, se utiliza el mismo valor numérico debido a la falta de un método establecido para calcular el límite de cuantificación en los ISEs. Dado que solo se dispone del valor del límite de detección, el cual sí puede determinarse, se opta por utilizar este valor como referencia para el intervalo lineal.

En general, se observa que los valores de los parámetros analíticos presentan variaciones notables debido al efecto combinado de los tres factores analizados. En el caso de la electropolimerización de la β -CD sin modificar con los CQDs, un mayor número de ciclos provoca una disminución en la pendiente y empeora el límite de detección. En contraste, cuando el electrodo está modificado con los CQDs, se observa que a un pH de 3 la pendiente aumenta drásticamente, mientras que a pH de 5 el límite de detección mejora. Estos resultados sugieren que el grosor de la película formada sobre el electrodo, controlado por el número de ciclos es un factor clave para el rendimiento del sensor, aunque depende fuertemente de la interacción con los otros dos factores.

En cuanto a los niveles de pH, se observa que en presencia de CQDs a un pH de 3 la pendiente aumenta significativamente, mientras que a pH 5 se logra una mejora en el límite de detección bajo condiciones específicas. Los mejores resultados se obtuvieron con la incorporación de los CQDs, ya que permitieron alcanzar valores menores tanto de pendiente como de límite de detección, cumpliendo de esta manera el objetivo de su adición para optimizar estos parámetros. Además, los CQDs contribuyen a una mayor reproducibilidad en las mediciones debido a la menor desviación estándar observada. Por el contrario, en los electrodos sin CQDs los límites de detección fueron más altos y se evidenció una mayor variabilidad en los resultados.

De igual manera se realizó un análisis de varianza para este diseño factorial utilizando el programa RStudio. Este sugirió que ningún factor de manera individual afecta de manera significativa al valor de la pendiente, sin embargo, la interacción entre los tres factores si afecta de manera significativa a este parámetro. Además, en el análisis de varianza se mostró un comportamiento normal en los datos experimentales, indicando que los residuos de este análisis siguen una distribución normal según las pruebas estadísticas aplicadas. Asimismo, se verificó la homocedasticidad entre las varianzas. Los resultados obtenidos en el análisis de varianza se observan en el Anexo 10.

Tabla 4.1. Diseño factorial aplicado para la optimización del electrodo.

ISE	Factores			Pendiente (mV década ⁻¹)	LD (mol L ⁻¹)	IL (mol L ⁻¹)
	Ciclos	pH	CQDs			
ISE-βCD-CS ₂ -1	20	3	Sin	208 ± 23	(4.6 ± 0.5)x10 ⁻⁶	4.6x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS ₂ -2	50	3	Sin	121 ± 6.3	(6.2 ± 2.4)x10 ⁻⁵	6.2x10 ⁻⁵ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS ₂ -3	20	5	Sin	117 ± 12	(3.0 ± 0.6)x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS ₂ -4	50	5	Sin	101 ± 10	(4.8 ± 0.2)x10 ⁻⁶	4.8x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS ₂ -5	20	3	Con	146 ± 15	(5.0 ± 0.4)x10 ⁻⁶	5.0x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS ₂ -6	50	3	Con	236 ± 21	(5.7 ± 2.2)x10 ⁻⁶	5.7x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS ₂ -7	20	5	Con	228 ± 26	(6.2 ± 1.1)x10 ⁻⁶	6.2x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻²
ISE-βCD-CS₂-8	50	5	Con	66.0 ± 2.1	(5.2 ± 0.1)x10⁻⁷	5.2x10⁻⁷ - 1.0x10⁻²

4.3.2 Caracterización por SEM

La Figura 4.2 presenta la superficie del electrodo con la polimerización de la β -CD sobre los CQDs, donde se aprecia una estructura escamosa distribuida uniformemente, lo que indica la exitosa formación del polímero de β -CD en conjunto con los CQDs. La Figura 4.3 corresponde al electrodo en que se realizó la polimerización de la β -CD sobre los CQDs posteriormente modificado con los grupos donadores de azufre, donde se observan estructuras picudas que parecen formar una red sobre la superficie, las cuales se atribuyen a la incorporación de los grupos donadores de azufre al polímero. Finalmente, la Figura 4.4 corresponde al electrodo completamente modificado, como en el caso anterior, pero después de haber sido sumergido en una solución Cr(VI) 0.1 mol L^{-1} . Se aprecian estructuras de tipo erizo de tamaños variables y con picos bien definidos, dispersas en la superficie. Estas serían resultado de la interacción del Cr(VI) con el polímero formado previamente.

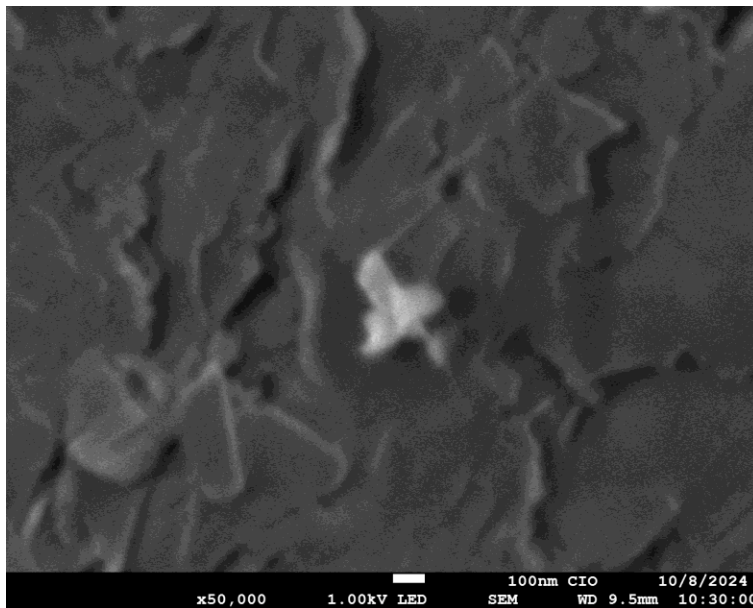


Figura 4.2 Imagen obtenida por SEM de la superficie del electrodo de carbón vítreo con la polimerización de la β -CD sobre los CQDs.

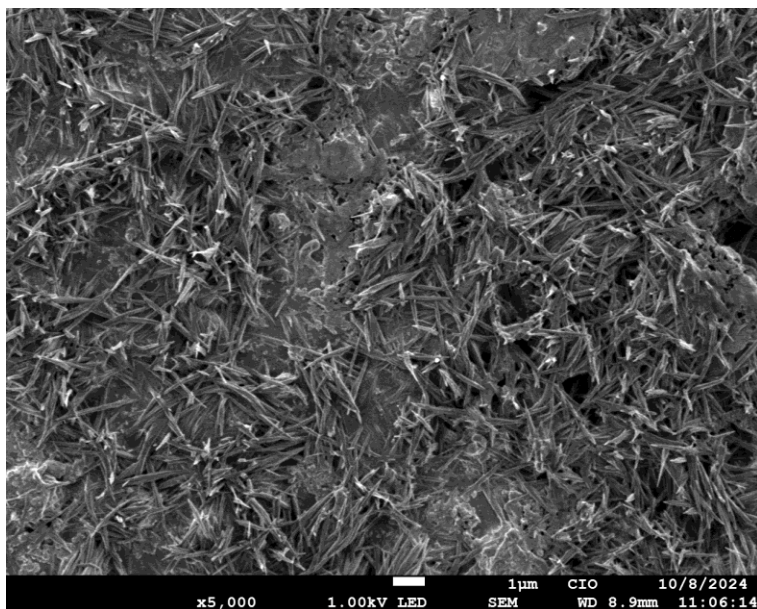


Figura 4.3 Imagen obtenida por SEM de la superficie del electrodo de carbón vítreo con la polimerización de la β -CD sobre los CQDs con los grupos donadores de azufre.

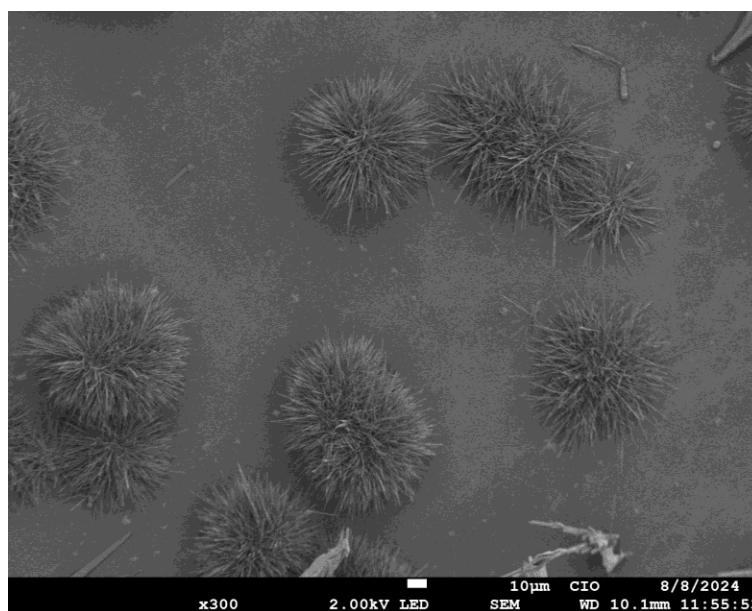


Figura 4.4 Imagen obtenida por SEM de la superficie del electrodo de carbón vítreo con los CQDs funcionalizados con β -CD modificado con los grupos donadores de azufre tratado con Cr(VI).

4.3.3 Reproducibilidad del electrodo

Se evaluó la reproducibilidad del electrodo por medio de la construcción de tres electrodos con la misma configuración del mejor electrodo en el diseño factorial “ISE-βCD-CS₂-8”. En las pruebas de cada electrodo se fueron añadiendo alícuotas de diferente concentración de Cr(VI) en 10 mL de una solución de HClO₄ 0.1 mol L⁻¹. Los resultados obtenidos de los tres electrodos se promediaron y en la Figura 4.5 se muestran con su desviación estándar correspondiente. Estos resultados muestran una pendiente promedio de (66.2 ± 2.0) mV década⁻¹ en un intervalo de concentración de $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-2})$ mol L⁻¹. Con lo obtenido se demuestra que el electrodo ISE-βCD-CS₂-8 presenta una alta reproducibilidad.

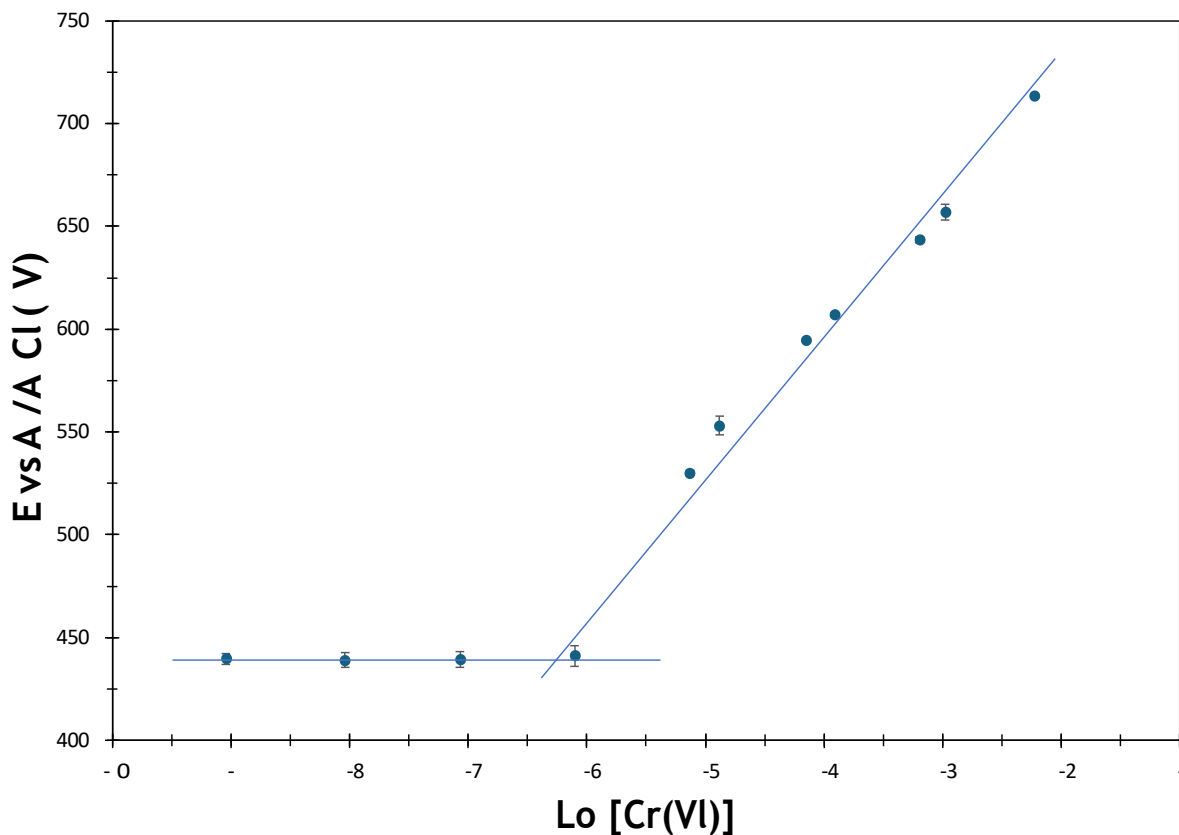


Figura 4.5 Curva de calibración del electrodo ISE-βCD-CS₂-8.

Se evaluó también la reproducibilidad de la electropolimerización de la β -CD al realizarla en 10 ocasiones. En estas pruebas se observó cómo se describió en la sección 2.3.1, que tanto los dos picos de oxidación como el pico de reducción se formaron exitosamente en cada prueba, con patrones similares indicando la reproducibilidad de este proceso. Sin embargo, en algunos casos se observaron picos más pronunciados que en otros, como se observa en la Figura 4.6 b), posiblemente debido a alguna variación en la cantidad de material electroactivo en la electropolimerización, a la variación ligera del pH e incluso por potencial al inicio del barrido. Cuando se emplea un potencial de inicio de barrido negativo (en este caso, -2 V), se observan picos de corriente más pronunciados. Este fenómeno posiblemente se debe a una mayor generación de radicales libres de β -ciclodextrina (β -CD), lo que favorece la formación de cadenas poliméricas de mayor tamaño.

En la Figura 4.6 se presentan ejemplos de los voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando diferentes potenciales de inicio. En algunas de las pruebas, el proceso se inició en un potencial de -2 V, mientras que en otros con un potencial de 0 V. Cuando se utilizó un potencial de -2 V, los picos de reducción se caracterizaron por ser más profundos, definidos y con una mejor simetría, favoreciendo una formación del polímero más uniforme y estable sobre el electrodo. Por lo tanto, el potencial de inicio y su dirección desempeñan un papel crucial en el proceso de formación de la película.

La Figura 4.7 presenta ejemplos de los voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando diferentes potenciales de inicio. También se evaluó la reproducibilidad de la modificación del electrodo de carbón vítreo con los CQDs por medio de 10 pruebas, donde la formación de los picos de oxidación y reducción fueron reproducibles en cada prueba. De igual forma que en las pruebas realizadas para la electropolimerización de la β -CD se presentaron casos donde los picos formados presentaban diferencias en su tamaño, probablemente ocasionado por alguna diferencia en la cantidad del material electroactivo, el pH y el potencial de inicio aplicado. Precisamente como en el caso pasado en ciertas pruebas se inició en un potencial de -2 V, mientras que en otros con un potencial de 0 V y se obtuvieron los mejores picos en con el potencial de -2 V.

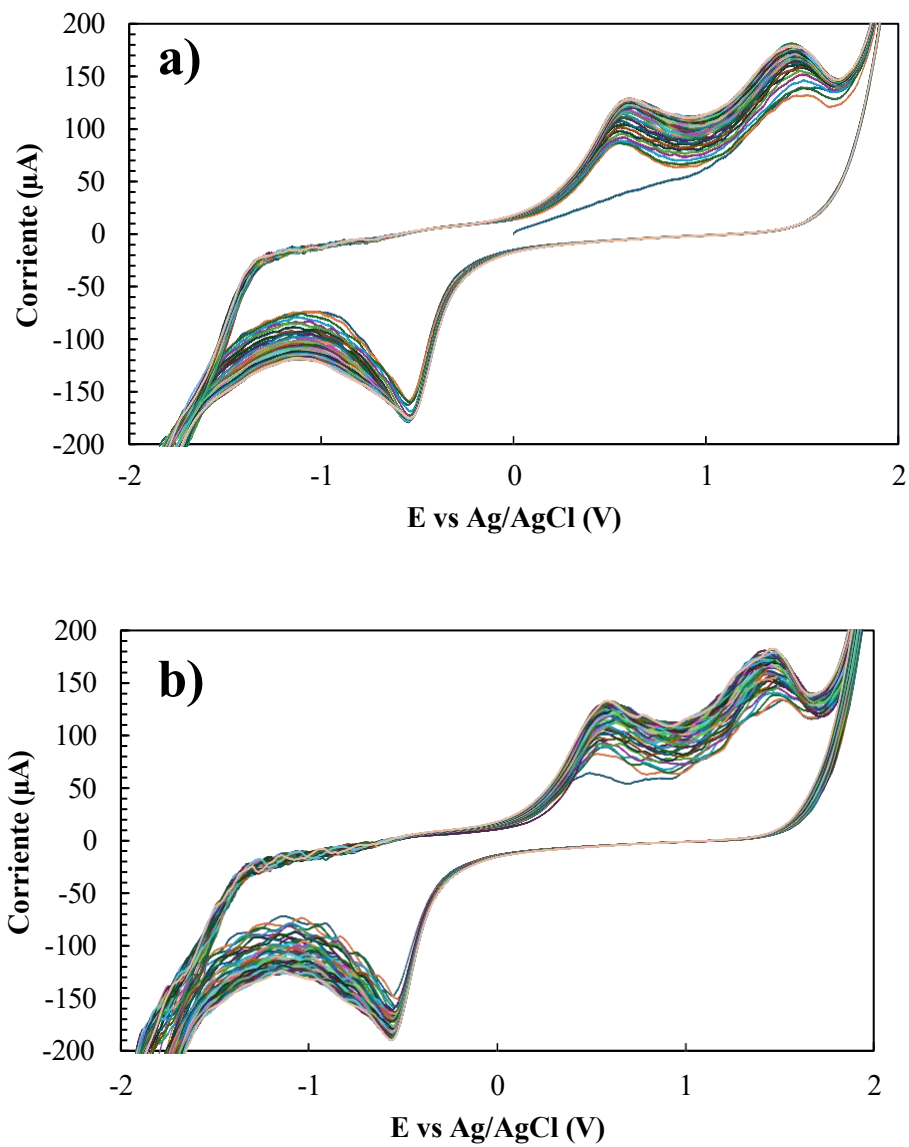


Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de la β -CD en el electrodo de trabajo con un potencial de inicio de a) 0 V y b) -2 V.

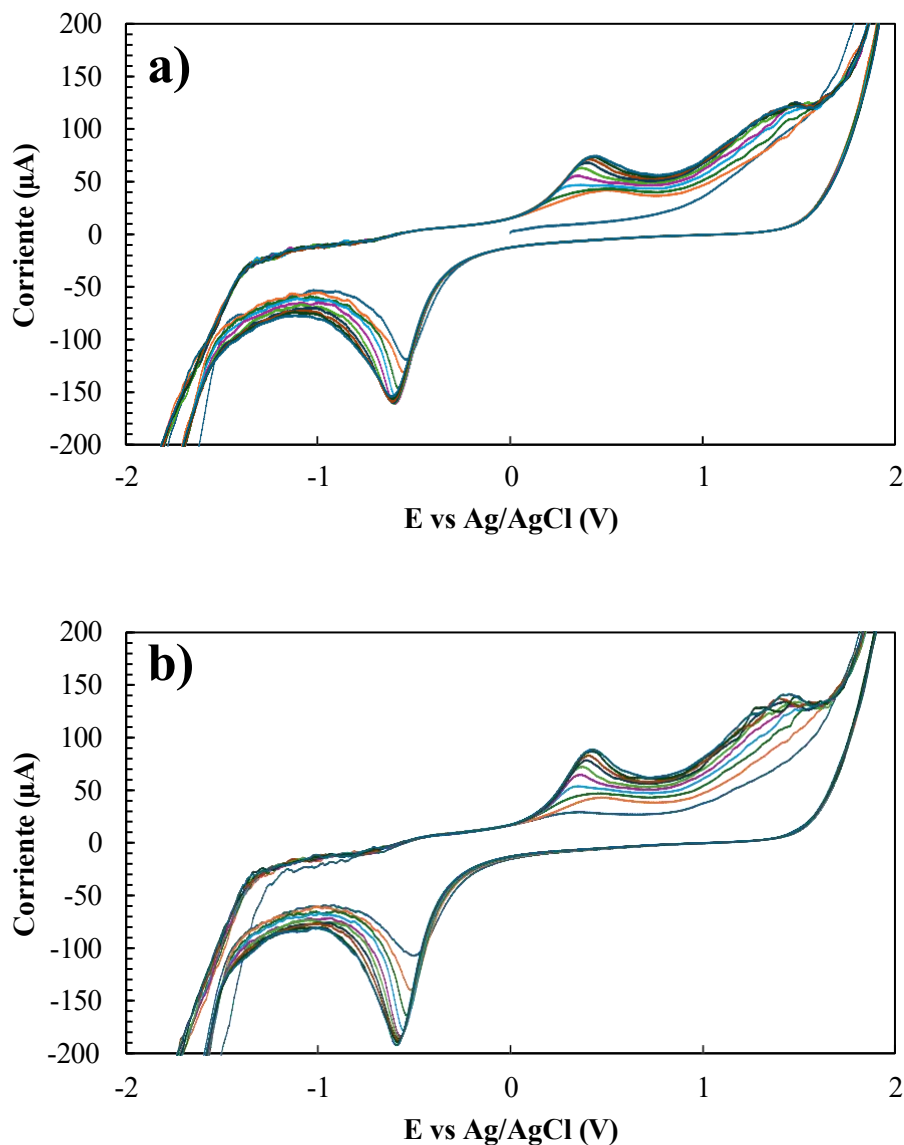


Figura 4.7 Voltamperogramas cíclicos de la modificación del electrodo de trabajo con los CQDs a un potencial de inicio de a) 0 V y b) -2 V.

4.3.4 Efecto del pH

En la Figura 4.8 se muestra el potencial del electrodo ISE- β CD-CS₂-8 en función del pH del medio de trabajo. Se observa que en un intervalo de 0 a 3.0 de pH el potencial permanece relativamente constante en comparación con valores arriba de 3.0 en los cuales se puede apreciar que el potencial

disminuye de una manera drástica. Entre estos dos intervalos hay una diferencia de potencial de 20 mV. Los resultados muestran que hay una interacción entre la membrana del electrodo con iones hidronio, para evitar este efecto del pH sobre la respuesta del electrodo para las mediciones de las concentraciones de Cr(VI) debería trabajarse en un intervalo de pH de 0 a 3.0.

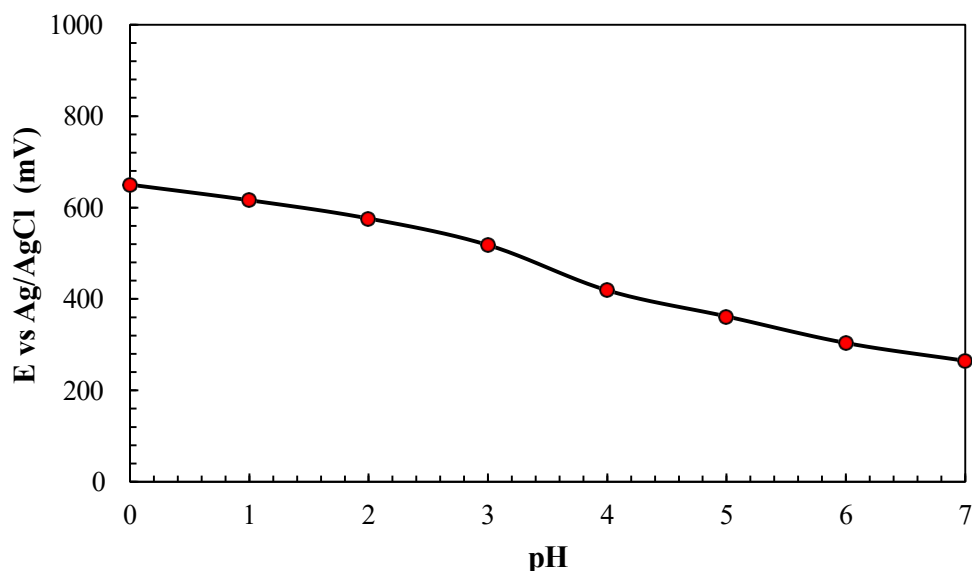


Figura 4.8 Efecto del pH sobre la respuesta potenciométrica del electrodo ISE-βCD-CS₂-8.

4.3.5 Prueba de estabilidad

Adicionalmente se realizó la prueba de estabilidad del potencial del electrodo optimizado. En la Figura 4.9 se muestra la medición del potencial del electrodo ISE-βCD-CS₂-8 a cierto tiempo y concentraciones de Cr(VI). En esta se observa que al agregar la alícuota de concentración de 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ el potencial se estabiliza rápidamente alrededor de un valor de 330 mV y se mantiene constante durante los siguiente 10 minutos. Por lo tanto, el electrodo ISE-βCD-CS₂-8 es adecuado para mediciones prolongadas y proporciona señales confiables y estables con el tiempo.

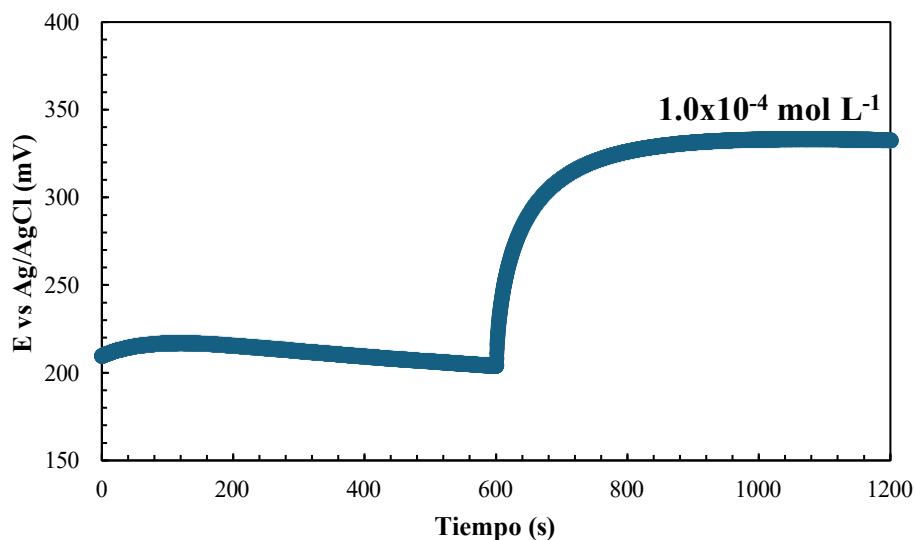


Figura 4.9 Prueba de estabilidad de potencial del electrodo ISE-βCD-CS₂-8.

4.4 Discusión de resultados

La optimización del electrodo por medio un diseño factorial de 2^3 permitió identificar las condiciones ideales para su construcción y su uso en la detección de Cr(VI). El electrodo ISE-βCD-CS₂-8, con 50 ciclos en la electropolimerización de β-CD a pH 5 con los CQDs presentó los mejores parámetros analíticos, con una pendiente de (66.2 ± 2.0) mV década⁻¹ y un límite de detección de $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. El análisis de varianza realizado demostró que hay una fuerte interacción entre los tres factores que afecta de manera significativa a la respuesta del electrodo. Además, el electrodo mostró una excelente reproducibilidad y se encontró que los mejores resultados en la síntesis del polímero por voltamperometría cíclica se obtienen cuando se inicia el barrido en un potencial de -2 V. La caracterización por SEM confirmó la formación del polímero de β-CD con CQDs, la incorporación de los grupos donadores de azufre y la interacción con Cr(VI) evidenciado por estructuras de tipo erizo en la superficie de electrodo. El electrodo mostró una estabilización rápida y constante durante tiempos prolongados, y se determinó su uso es adecuado en un intervalo de pH de 0 a 3, con el fin de evitar alguna interferencia por los iones hidronio. Con estos resultados, el electrodo optimizado puede ser considerado como una herramienta para la detección de Cr(VI) en solución acuosa.

5. Selectividad

5.1 Introducción

La selectividad potenciométrica de un electrodo se refiere a su capacidad para responder específicamente al ion principal en presencia de iones interferentes. Dado que en la práctica no se alcanza una selectividad perfecta, se emplea el coeficiente de selectividad, determinado mediante la ecuación de Nikolsky-Eisenman modificada por la IUPAC:

$$E_{ISE} = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[\sum_i a_i + K_{ij}^{Pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde E_{ISE} es el potencial del electrodo selectivo, E^0 el potencial estándar, a_i y a_j corresponden a la actividad del ion principal y la del ion interferente respectivamente, K_{ij}^{Pot} es el coeficiente de selectividad y finalmente z_i y z_j son las cargas del ion principal y el ion interferente.

Este coeficiente es fundamental para evaluar el desempeño de los ISEs, ya que cuantifica la influencia de los iones interferentes en la respuesta del electrodo. Entre los métodos más utilizados para su cálculo destacan el de soluciones separadas y el de soluciones mezcladas.

En los últimos años, la determinación de los coeficientes de selectividad en ISEs se ha realizado principalmente mediante el método de soluciones separadas, conforme a las recomendaciones por parte de la IUPAC. Este enfoque ha sido aplicado en ISEs para Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ⁵⁰, Pb^{2+} ⁵¹, Ag^+ ⁵² y Cu^{2+} ⁵³, permitiendo cuantificar la interferencia de otros iones en medios biológicos y ambientales. Estudios han demostrado que la selectividad depende del ionóforo utilizado, como la valinomicina en sensores de K^+ , y que ciertas modificaciones, como capas de nanopartículas, pueden influir en la respuesta del electrodo⁵⁴. Estos avances refuerzan la importancia del análisis de selectividad para el desarrollo de sensores potenciométricos más eficientes.

Este capítulo presenta la evaluación de la selectividad del electrodo optimizado en el capítulo anterior. Para ello, se analizaron diversos cationes metálicos mediante los métodos de soluciones separadas y el de las soluciones mezcladas, mientras que para diversos aniones se evaluó utilizando el método de las soluciones mezcladas.

5.2 Metodología

5.2.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Se utilizó agua desionizada con una resistividad de 18 M Ω cm del equipo Milli-Q Millipore. Para las soluciones electrolíticas se utilizaron los reactivos siguientes: ácido perclórico (HClO₄, J.T. Baker) y cromato de potasio (K₂CrO₄, Monterrey). Para las pruebas de selectividad se usaron los siguientes reactivos: óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de titanio IV (TiO₂), acetato de sodio (CH₃COONa), carbonato de bario (BaCO₃), cloruro de estaño II (SnCl₂), oxalato de sodio (Na₂C₂O₄) y sulfato de sodio (Na₂SO₄) de J.T. Baker; carbonato de calcio (CaCO₃), tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇), persulfato de potasio (K₂S₂O₈) y tartarato de sodio (C₄H₄O₆Na₂) de Monterrey; óxido de cobre II (CuO) de Fisher; nitrato de plomo II (Pb(NO₃)₂), nitrato de magnesio II (Mg(NO₃)₂), cloruro de hierro II (FeCl₂), cloruro de mercurio II (HgCl₂) de Merck; sulfato de cadmio II (CdSO₄) de Laitz; acetato de zinc ((CH₃COO)₂Zn), carbonato de sodio (Na₂CO₃), tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) y nitrato de potasio (KNO₃) de Técnica Química; y nitrato de plata (AgNO₃) de Reasol.

5.2.2 Pruebas de selectividad

Se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos con 10 mL de una solución de HClO₄ 0.1 mol L⁻¹ y utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl (3M en KCl) como electrodo de referencia. Esto se realizó utilizando la técnica de potenciometría utilizando un potenciostato galvanostato μ Autolab Tipo III. Para llevar a cabo esta prueba, el electrodo de trabajo fue acondicionado en una solución de HClO₄ 0.1 mol L⁻¹ por 20 minutos antes de cada medida. Para probar la respuesta potenciométrica del electrodo se prepararon soluciones de Cr(VI), de diversos cationes y aniones de concentración de 0.1 mol L⁻¹ y se hicieron diluciones sucesivas hasta llegar a 1.0x10⁻⁸ mol L⁻¹. Las soluciones con las respectivas diluciones se utilizaron para hacer adiciones desde la concentración más baja a la más alta en 10 mL de una solución HClO₄ 0.1 mol L⁻¹. Se evaluaron por medio del método de las soluciones separadas y el método de las soluciones mezcladas.

5.3 Resultados

5.3.1 Selectividad del electrodo

Para evaluar la selectividad del electrodo optimizado ISE- β CD-CS₂-8., se utilizaron diversos cationes como Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Ba²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Ti²⁺ y diversos aniones como CO₃²⁻, C₂O₄²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, B₄O₇²⁻, S₂O₈²⁻ y C₄H₄O₆²⁻. Tanto cationes como aniones fueron probados inicialmente por el método de las soluciones mezcladas. Para calcular el coeficiente de selectividad, se siguieron las recomendaciones de la IUPAC⁷⁰ utilizando la ecuación de Nikolsky-Eisenman (Ec. 5.1). No obstante, la forma de aplicación difiere para el ion principal y el ion interferente. A continuación, se presentan las ecuaciones correspondientes para cada caso:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln [a_i] \text{ (ion principal)} \quad \text{Ec. 5.2}$$

$$E_j = E^0 + \frac{RT}{z_j F} \ln [K_{i,j}^{Pot} a_j^{z_i/z_j}] \text{ (ion interferente)} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Como las pendientes son las mismas, se pueden igualar los potenciales, lo cual se logra identificando un valor de potencial similar de las curvas de calibración tanto del ion principal como de ion interferente. Además, considerándose la aproximación de dilución la actividad de los iones puede ser cambiada a concentración molar. Por lo tanto, se obtuvo la siguiente fórmula para calcular el coeficiente de selectividad potenciométrico para cada catión y para cada anión de acuerdo con la literatura:

$$K_{i,j}^{Pot} = \frac{[M_i^{+z_i}]}{[M_j^{+z_j}]^{z_i/z_j}} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Al implementar este método no se obtuvieron los resultados esperados. Por lo tanto, para los iones que mostraron cierta interferencia, se calculó su límite de detección a partir de la curva de calibración obtenida para cada uno. Mientras que aquellos iones que no mostraron respuesta se consideraron como no interferentes sobre el electrodo.

En la Figura 5.1 se muestra la respuesta potenciométrica del electrodo frente a los cationes metálicos en comparación con el ion principal. En ella se observa que los únicos iones que causan

una interferencia significativa son Hg(II) y Ag(I) con límites de detección de $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. En comparación con el límite de detección del ion principal que es de $5.2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ estos cationes presentan interferencia a concentraciones mayores de $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

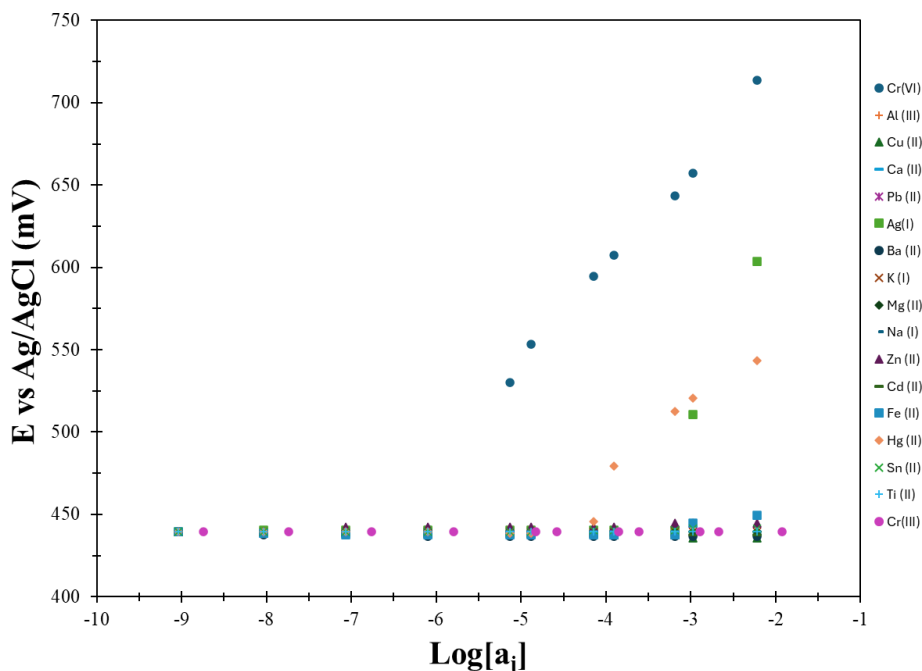


Figura 5.1 Respuesta potenciométrica de ISE- β CD-CS₂-8 a cationes metálicos interferentes.

Para estos cationes que presentaron interferencias, también se evaluó la selectividad por el método de las soluciones mezcladas. En la Figura 5.2 se observa la respuesta potenciométrica del electrodo frente a estos cationes en comparación con el ion principal. Se observa que nuevamente estos cationes presentaron interferencia significativa, en esta ocasión los límites de detección calculados para estos fueron de $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tanto para Hg(II) como para Ag(I). Y en comparación con el del ion principal de $5.2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ se determinó que por este método estos cationes también presentan interferencia a concentraciones mayores a $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La selectividad del electrodo está basada en la modificación de la membrana de β -CD modificada con los grupos donadores de azufre. De acuerdo con la literatura reportada estos grupos donadores de azufre tienen preferencias sobre Hg y Ag, por ende, es razonable que estos iones fueron los que presentaron interferencia significativa sobre el electrodo.

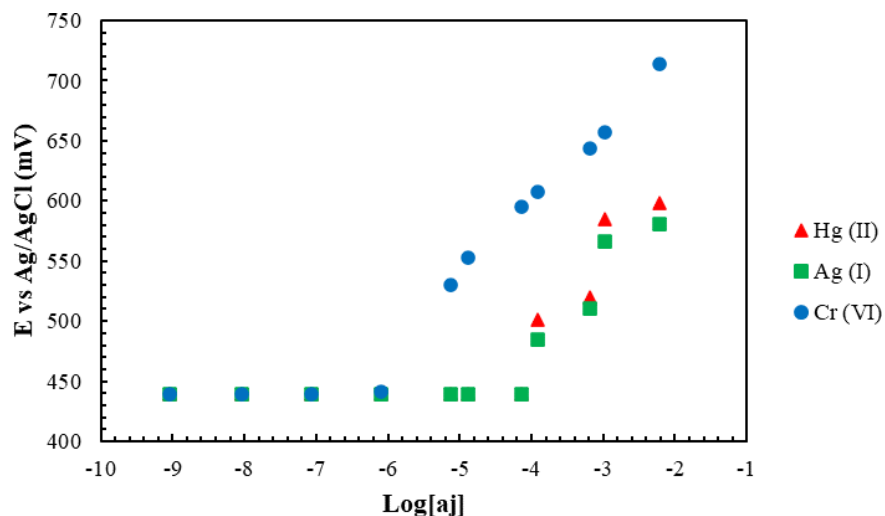


Figura 5.2 Respuesta potenciométrica de ISE-βCD-CS₂-8 a cationes metálicos interferentes.

En la Figura 5.3 se muestra la respuesta potenciométrica del electrodo para diferentes aniones. Se observa que estos aniones no presentaron una interferencia significativa sobre el electrodo, incluso a concentraciones elevadas, a diferencia de ciertos cationes que sí presentaron interferencias a concentraciones elevadas. Por tanto, el electrodo es selectivo al ion principal, Cr(VI), en presencia de estos aniones. En términos generales, el electrodo presenta una buena selectividad en un intervalo de concentración que va desde el límite de detección de 10^{-7} mol L⁻¹ hasta 10^{-4} mol L⁻¹.

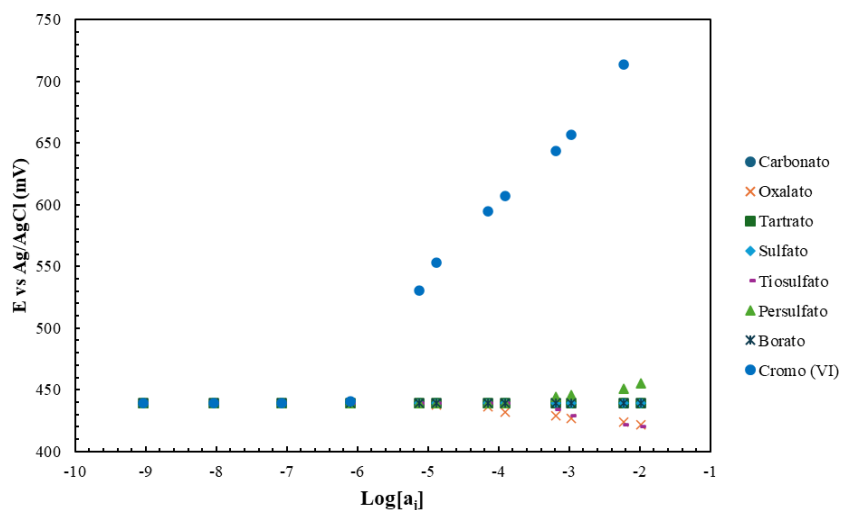


Figura 5.3 Respuesta potenciométrica de ISE-βCD-CS₂-8 a aniones interferentes.

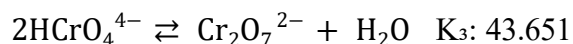
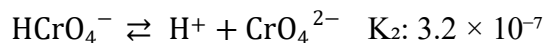
5.4 Discusión de resultados

El electrodo optimizado mostró una buena selectividad hacia el ion principal, Cr(VI), aunque se presentaron interferencias significativas para cationes metálicos como Hg(II) y Ag(I) a concentraciones mayores a 10^{-4} mol L⁻¹. Los límites de detección para estos cationes fueron de 5.6×10^{-4} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-4} respectivamente, lo que indica que causan interferencia en el electrodo a concentraciones superiores al límite de detección del ion principal de 5.2×10^{-7} mol L⁻¹. Al evaluar la selectividad mediante el método de las soluciones mezcladas se corroboró que Hg(II) y Ag(I) siguen siendo interferentes a concentraciones mayores a 10^{-4} mol L⁻¹. La selectividad del electrodo basada en los grupos donadores de azufre que muestran preferencia a Hg y Ag explica porque estos cationes presentan interferencia significativa. En el caso de los aniones, estos no presentaron una interferencia significativa incluso a concentraciones elevadas, confirmando con esto la selectividad del electrodo a Cr(VI) en presencia de los aniones probados. En general el electrodo exhibe una buena selectividad dentro de un intervalo de concentraciones de 10^{-7} a 10^{-4} mol L⁻¹, lo que lo hace adecuado para su uso en la detección de Cr(VI) en este intervalo de concentraciones.

6. Aplicación analítica

6.1 Introducción

Las valoraciones potenciométricas son técnicas analíticas que permiten determinar el punto de equivalencia de una reacción mediante la medición de una diferencia de potencial eléctrico. Para ello, se emplean electrodos indicadores, como los ISEs, que responden a cambios en la concentración de especies en solución^{67,23}. La especiación del Cr(VI) está estrechamente relacionada con el pH y la concentración analítica, lo que influye significativamente en la respuesta electroquímica de los electrodos diseñados para su detección. Las principales especies de Cr(VI) incluyen H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} , cuya distribución depende de los equilibrios químicos asociados y sus constantes de equilibrio:



En condiciones altamente ácidas ($\text{pH} < 0.8$), la especie predominante es H_2CrO_4 . Para un intervalo de $0.8 < \text{pH} < 6.5$, HCrO_4^- domina, siendo esta última la responsable del color amarillo intenso característico. A partir de $\text{pH} > 6.5$, CrO_4^{2-} prevalece, generando un tono amarillo más claro. Aunque $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ puede formarse bajo ciertas condiciones, su presencia requiere concentraciones de Cr(VI) cercanas a 0.1 mol L^{-1} , lo que no se cumple en experimentos con bajas concentraciones analíticas^{55,56}.

Las valoraciones potenciométricas se han empleado últimamente para optimizar el análisis de compuestos en diversas áreas, desde la evaluación de lubricantes⁵⁷ hasta el control de fármacos⁵⁸. En el ámbito farmacéutico, se están desarrollando ISEs que permiten la detección automatizada y precisa de compuestos en muestras comerciales y biológicas. Estas mejoras amplían el potencial de la valoración potenciométrica en el control de calidad, monitoreo ambiental y aplicaciones industriales, asegurando resultados más confiables y eficientes. De este modo, también puede ser empleado en el análisis de muestras para la detección de diversos metales en soluciones.

En este capítulo se aborda la valoración potenciométrica de precipitación del $\text{PbCrO}_4\downarrow$ utilizando como electrodo indicador el sensor optimizado mediante el diseño factorial. Para garantizar condiciones óptimas en la valoración, se aplicó el método de especies y equilibrios generalizados en la construcción de diagramas de zonas de predominio. Además, se elaboró la curva de valoración teórica con el propósito de compararla con la obtenida experimentalmente. Finalmente, se realizó una revisión de la literatura sobre sensores potenciométricos para Cr(VI) , a fin de contrastar los resultados obtenidos en este estudio.

6.2 Metodología

6.2.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Se utilizó agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ del equipo Milli-Q Millipore. Para preparar las soluciones se utilizaron los siguientes reactivos: cromato de potasio (K_2CrO_4 , Monterrey), hidróxido de amonio (NH_4OH , Monterrey) y cloruro de amonio (NH_4Cl , J.T. Baker) para preparar un buffer de amonio amoniaco y nitrato de plomo II ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Laitz) para preparar el valorante.

6.2.2 Aplicación analítica

Se realizó una valoración potenciométrica de precipitación de cromato de plomo. Se empleó una celda electroquímica de dos electrodos donde se utilizó como electrodo de trabajo el ISE optimizado por medio del diseño factorial y un electrodo de Ag/AgCl (3M en KCl) como electrodo de referencia. Para realizar esta valoración potenciométrica se construyeron los diagramas de zonas de predominio en este caso de doble amortiguamiento tomando en cuenta la interacción del buffer, esto por medio del Método de Especies y Equilibrios Generalizados ⁵⁹. Al tenerlos listos se encontraron las concentraciones donde se puede realizar la valoración sin algún inconveniente con las soluciones empleadas. Para esto ya se preparó una solución de K_2CrO_4 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en un buffer de amonio/amoniaco a pH 10 a 0.1 mol L^{-1} de concentración y también se preparó una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Se utilizó un potenciómetro sensION + pH 31 de la marca

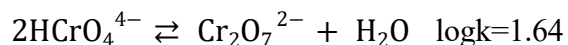
Hach, al igual que una bureta de vidrio graduada de 25 mL. La titulación empieza con 25 mL de la solución valorante de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Inicialmente, se añadieron volúmenes de 0.5 mL a la solución de 50 mL de Cr(VI) con el buffer de amonio/amoniaco hasta alcanzar un volumen agregado de 4 mL. A partir de este punto y hasta los 5 mL, las adiciones fueron de volúmenes de 0.1 mL. Al llegar a los 5 mL, se retomaron las adiciones de 0.5 mL hasta alcanzar un volumen total de 10 mL. Después de cada adición, se registró la diferencia de potencial estable, la cual se graficó en función de volumen añadido.

6.3 Resultados

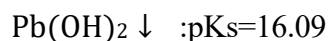
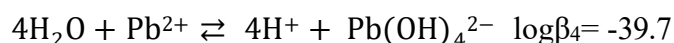
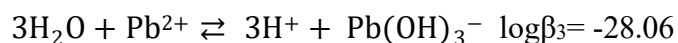
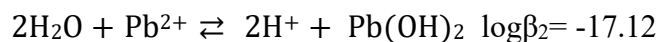
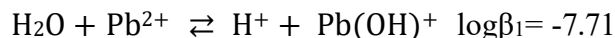
6.3.1 Aplicación analítica

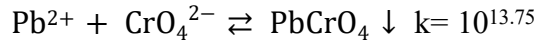
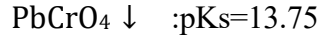
Se realizó una valoración potenciométrica de precipitación del $\text{PbCrO}_4 \downarrow$. Para llevarla a cabo fue necesario hacer el estudio de especiación a través de diagramas de zonas de predominio obtenidos por medio del método de especies y equilibrios generalizados. En primer lugar, se investigaron las constantes de formación global de las posibles especies presentes en el sistema, con el objetivo de determinar si forman complejos en función del pH. Los siguientes valores que se presentan fueron obtenidos de la base de datos Hydra/Medusa y de las tablas de formación de complejos reportados por Ringbom⁶⁰:

H_2CrO_4 : $\text{pK}_{a1}=0.8$ y $\text{pK}_{a2}= 6.50$; $\log\beta_1=6.5$ y $\log\beta_2= 7.3$;



Las siguientes constantes de formación global se obtuvieron de la base de datos Hydra/Medusa:





A partir de los valores de las constantes globales de formación ($K_{\beta i}$) del H_2CrO_4 se pudo construir un diagrama de distribución de especies para las especies de Cr(VI). La Figura 6.1 muestra el diagrama de distribución de las especies de Cr(VI). En este se observa que a valores de $\text{pH} \leq 0.8$, la especie que predomina es el ácido crómico (H_2CrO_4), mientras que para valores entre 0.8 y 6.5 de pH la especie que predomina es el cromato ácido (HCrO_4^-) y en valores de $\text{pH} \geq 6.5$ la especie que predomina es el ion cromato (CrO_4^{2-}).

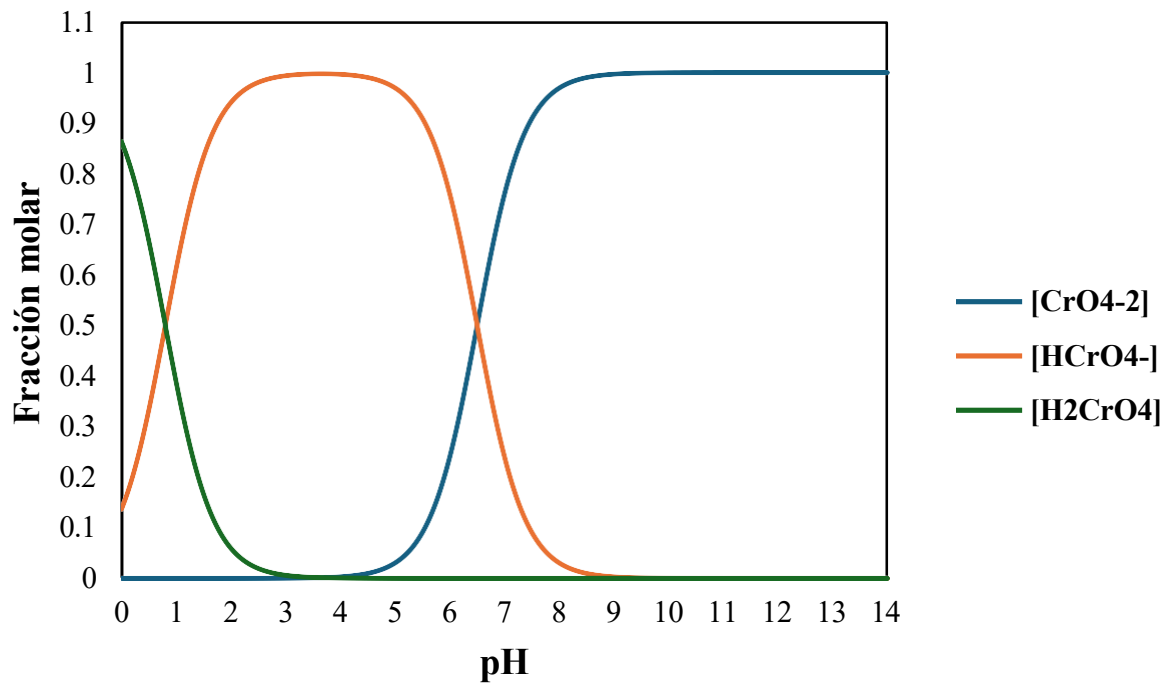


Figura 6.1 Diagrama de distribución de especies de las especies de Cr(VI).

Adicionalmente con los datos recopilados, se realizaron los cálculos correspondientes para construir diagramas de zonas de predominio del sistema de Pb(II)/ H_2O . Dichos cálculos se reportan en el anexo 11, mientras que en la Figura 6.2 se muestra el Diagrama de existencia-predominio (DEP) obtenido para este sistema. Se observa que la especie que predomina en una gran zona del diagrama es el $\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$ el cual precipita. Esta especie puede causar interferencias

en el proceso de valoración, ya que el objetivo es precipitar el $\text{PbCrO}_4\downarrow$ y este tiene un K_{ps} menor al de Pb(OH)_2 . Por lo tanto, se buscó un valor de pPb' y de pH donde se forme un hidroxocomplejo de Pb que sea soluble y no interfiera en la valoración. Se determinó utilizar un valor de pPb' de 3 y un pH de 10, con el fin de mantener una baja concentración de Pb y evitar el uso de grandes volúmenes de solución. Además, trabajar en un pH básico asegura que la especie que predomine sea CrO_4^{2-} de acuerdo con el diagrama de distribución de especies construido. Para mantener este pH constante se decidió utilizar un buffer de amonio/amoniaco cuyo equilibrio de acidez tiene un $\text{pK}_a=9.25$.

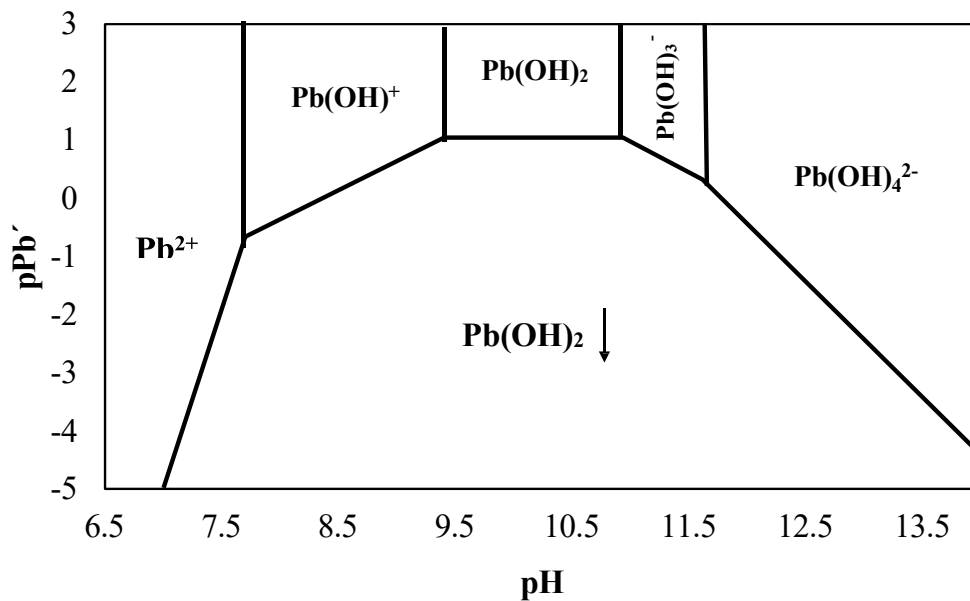
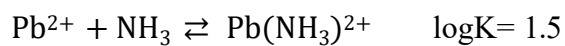


Figura 6.2 Diagrama de existencia predominio del sistema de $\text{Pb(II)/H}_2\text{O}$.

Sin embargo, al consultar las tablas de las constantes de formación globales, se encontró que se forma un complejo de amoniaco con plomo según el siguiente equilibrio:



Por lo que fue necesario construir los diagramas de zonas predominio para el sistema $\text{Pb(II)/NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Los cálculos utilizados se muestran en el anexo 12, mientras que en la Figura 6.3 se muestra el diagrama de zonas de predominio obtenido para este sistema. En el diagrama se observa que el complejo de amoniaco con plomo ocupa una gran área del diagrama. Por lo tanto,

se decidió trabajar con un valor de pNH_3' de 1 donde la especie que predomine sea $Pb(OH)_2$ a pH 10.

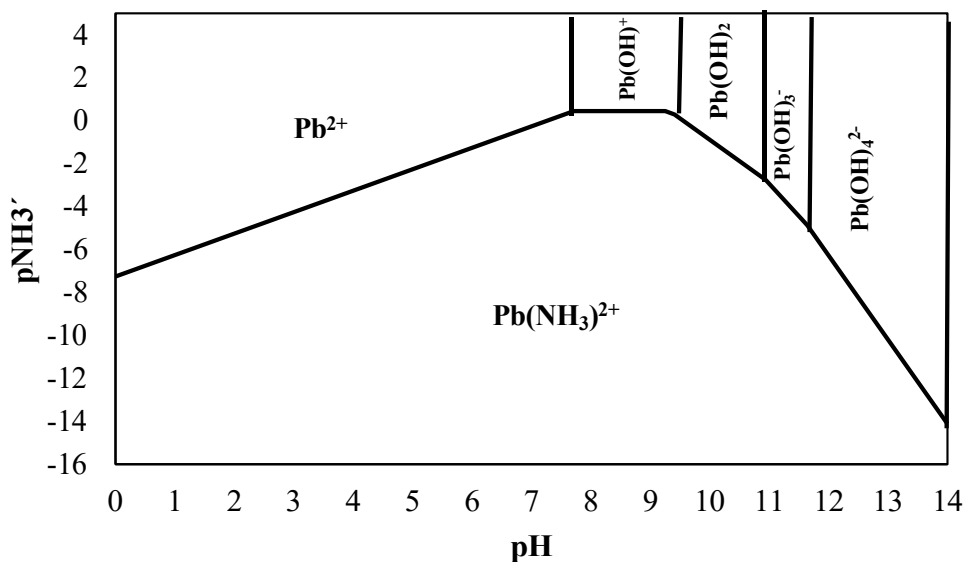
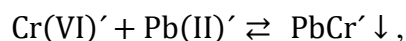


Figura 6.3 Diagrama de zonas predominio del sistema de $Pb(II)/NH_3/H_2O$.

Adicionalmente, se elaboró el DEP bicondicional del sistema de $Pb(II)/H_2O$. Sin embargo, al analizarlo se observó que la concentración del amoníaco no afecta significativamente a este sistema. Por este motivo, se concluyó que el diagrama de zonas de predominio condicional presentado en la Figura 6.2 es equivalente al diagrama bicondicional para este sistema.

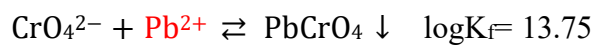
En un intervalo de pH de 9.41 y 10.94 del siguiente equilibrio generalizado:

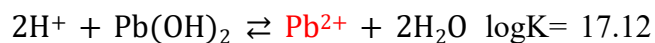


el equilibrio representativo, basado en las constantes tanto de disociación y de formación es el siguiente:



El $\log K$ fue calculado sumando los siguientes equilibrios:





$$\text{Log} K = 13.75 + 17.12 = 30.87$$

Se calculó entonces la constante bicondicional para el equilibrio representativo de valoración al pH amortiguado. Debido a que el amoníaco en estas condiciones no afecta significativamente al sistema se determinó que $K'' = K'$. A continuación, se muestran los cálculos para obtener el valor de K'' .

$$K = 10^{30.87} = \frac{1}{[\text{H}^+]^2 [\text{Pb}(\text{OH})_2] [\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$K'' = K' = K [\text{H}^+]^2$$

$$\log K'' = \log K + 2 \log [\text{H}^+]$$

$$\log K'' = \log K - 2\text{pH}$$

$$\log K'' = 30.87 - 2(10) = 10.87$$

$$\log K'' = 10.87$$

Por tanto, la reacción de valoración y su constante bicondicional a pH 10 y $\text{pNH}_3' = 1$ es la siguiente:



Entonces se construyó la curva de valoración teórica para compararla con los resultados experimentales. A partir de la ecuación de Nernst se obtuvo la siguiente ecuación:

$$E_{\text{celda}} = E'' - 29.58 \log [\text{Cr}(\text{VI})''] \quad \text{Ec. 6.1}$$

Donde $[\text{Cr}(\text{VI})'']$ corresponde a la concentración de Cr(VI) en la solución, E'' es el potencial bicondicional, que incluye valores constantes como el potencial estándar del par $\text{Cr}(\text{VI})' / \text{Cr}(\text{VI})''$ (donde $\text{Cr}(\text{VI})'$ se refiere al cromo en la membrana del electrodo y $\text{Cr}(\text{VI})''$ al cromo en solución), el potencial de referencia, el potencial de error y la concentración del cromo en la membrana del electrodo ($\text{Cr}(\text{VI})'$). Debido a este último término, es la razón por la que en la ecuación 6.1 el potencial de celda dependa únicamente de la concentración del cromo en solución ($\text{Cr}(\text{VI})''$). El valor de 29.58 mV corresponde al resultado obtenido de $\frac{RT}{zF}$, donde:

- R es la constante de los gases ideales
- T es temperatura en condiciones estándar
- F la constante de Faraday
- z corresponde a la carga del ion, en este caso es -2, considerando que el Cr(VI) está presente como ion cromato.

Los cálculos se muestran en el Anexo 13. Mientras que en la Tabla 6.1 se muestra la tabla de variación de cantidad de sustancia para la reacción de valoración de Cr(VI) con plomo a pH 10 y $pNH_3' = 1$ amortiguando con buffer de amonio/amoniaco.

Tabla 6.1 Tabla de variación de sustancia para construir curva de valoración teórica.

	Cr(VI)''	+ Pb''	→	PbCr(VI)''↓
Inicio	V_0C_0			
Agregado		VC		
APE	$V_0C_0 - VC$		$\epsilon_{APE}VC$	
PE	$\epsilon_{PE}V_0C_0$		$\epsilon_{PE}V_0C_0$	
DPE	$\epsilon_{DPE}V_0C_0$		$VC - V_0C_0$	

Donde V_0 es el volumen inicial, C_0 es la concentración inicial, V volumen añadido de plomo, C concentración de plomo, ϵ_{APE} a una fracción sin reaccionar de Pb antes del punto de equivalencia, ϵ_{PE} a una fracción sin reaccionar de Cr(VI) y Pb que quedaron sin reaccionar durante el punto de equivalencia y ϵ_{DPE} a una fracción si reaccionar de Cr(VI) después del punto de equivalencia.

Con la tabla y la ecuación 6.1, se generaron las ecuaciones para cada etapa del proceso de valoración y así poder construir la curva teórica:

Inicio

Al inicio de la valoración, debido a que únicamente se dispone de la solución de Cr(VI), el potencial de celda está determinado exclusivamente por la concentración de Cr(VI). Por lo tanto, la ecuación para determinar el potencial de celda en esta etapa es la siguiente:

$$E_{celda} = E'' - 29.58 \log[C_0] \quad \text{Ec. 6.2}$$

El valor de E'' se calculó a partir de la ecuación 6.2. Al inicio de la valoración, el potencial de celda inicial fue de -24.5 mV, con una concentración inicial de Cr(VI) era de 1×10^{-4} mol L⁻¹. Despejando E'' , se obtiene la siguiente ecuación:

$$E'' = E_{celda} + 29.58 \log[C_0]$$

$$E'' = -24.5 \text{ mV} + 29.58 \text{ mV} \log[1 \times 10^{-4}]$$

Resultando

$$E'' = -142.82 \text{ mV}$$

Dado que el valor obtenido es constante, permanece invariable en cualquier momento de la valoración y se emplea en las ecuaciones siguientes.

APE

Antes del punto de equivalencia, el potencial de celda no solo depende de la concentración inicial y del volumen inicial de Cr(VI), sino que también de la concentración y volumen de plomo añadido. Además, depende del volumen final resultante de las adiciones de plomo. La ecuación para esta etapa es la siguiente:

$$E_{celda} = E'' - 29.58 \log\left[\frac{V_0 C_0 - VC}{V_0 + V}\right] \quad \text{Ec. 6.3}$$

PE

En el punto de equivalencia, el potencial de celda está determinado por la concentración de Cr(VI) en la solución, dada la siguiente ecuación:

$$E_{celda} = E'' - 29.58 \log[\text{Cr(VI)}''] \quad \text{Ec. 6.4}$$

Esta concentración se calcula utilizando la ley de acción de masas aplicada a la reacción de precipitación del cromato de plomo y considerando su constante de solubilidad, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$[\text{Cr(VI)}''] = \sqrt{10^{-13.75}} \quad \text{Ec. 6.5}$$

DPE

Después del punto de equivalencia, el potencial de celda también depende de la concentración de Cr(VI) en solución, tal como se describe en la ecuación 6.4. En este caso, la concentración se calcula por la ley de acción de masas. La concentración de Cr(VI) depende de la constante de solubilidad de la reacción de precipitación del cromato de plomo y de la concentración de plomo en solución, por tanto, se tiene la siguiente ecuación:

$$[\text{Cr(VI)}'] = \frac{V_0 + V}{10^{13.75} (V_C - V_0 C_0)} \quad \text{Ec. 6.6}$$

Al valor obtenido se le restó el valor del potencial del electrodo de referencia utilizado (Ag/AgCl) que es de 190 mV. En la Figura 6.4 se muestra la comparación entre las curvas de valoración teórica y experimental. Se observa una variación significativa entre estas ambas curvas, especialmente en la zona inicial, aunque coinciden después del punto de equivalencia. Asimismo, se presenta un salto en el potencial de aproximadamente 160 mV en estas curvas. Las desviaciones observadas en la curva experimental en comparación con la teórica pueden deberse a efectos cinéticos o a errores del potencial que hay en un modelo real. Apesar de estas diferencias, las curvas se asemejan lo que permite concluir que el electrodo ISE- β CD-CS₂-8 puede utilizarse como electrodo indicador en valoraciones de soluciones problemas que contengan Cr(VI) en forma de cromatos.

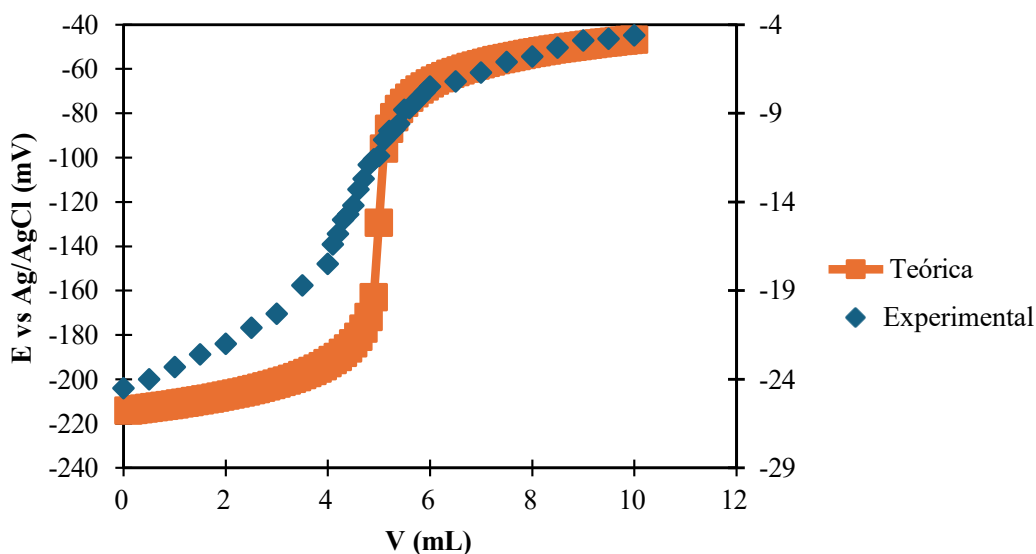


Figura 6.4 Curvas de valoración potenciométrica de precipitación de $\text{PbCrO}_4 \downarrow$ teórica y experimental.

También se calculó el punto de equivalencia de las curvas obtenidas y se empleó el método de la primera derivada para determinarlo. En la Figura 6.5 se muestran las curvas de la primera derivada teórica y experimental donde se observa que la derivada alcanzó un valor máximo en 5 mL en ambas curvas lo que indica que este es el punto de equivalencia para ambas. Además, se puede observar que los datos en la curva experimental están más dispersos y con un pico más ancho en comparación con la curva teórica, lo que debe a los errores cometidos durante la realización de la valoración.

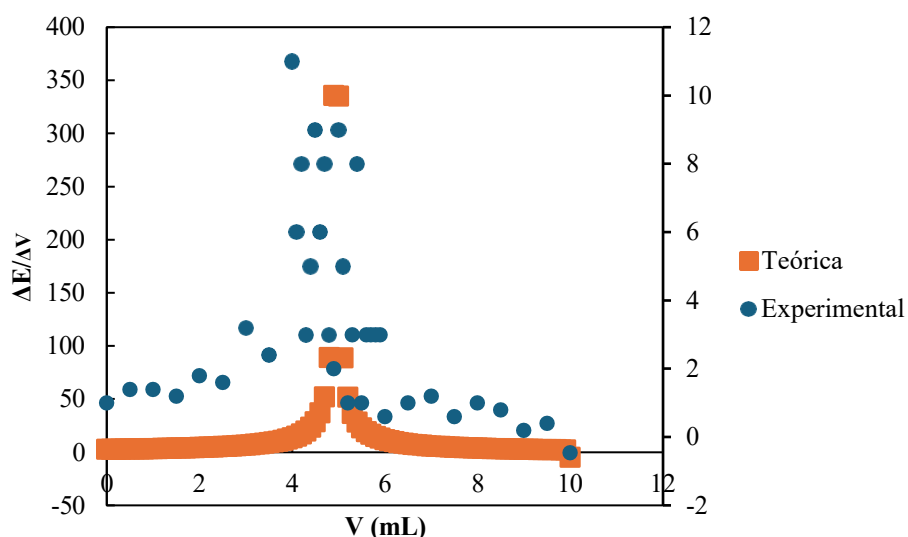


Figura 6.5 Curvas de la primera derivada teórica y experimental para la valoración potenciométrica de precipitación de $\text{PbCrO}_4\downarrow$.

6.3.2 Comparación con la literatura

En la Tabla 6.2, se muestran algunos ISE propuestos en la literatura para la detección de Cr(VI). Se puede observar que el límite de detección del electrodo construido en este estudio es comparable con los electrodos descritos en la literatura, además se observa que el intervalo lineal en algunos casos supera los obtenidos por estos electrodos. Este electrodo presenta una alta selectividad al ser selectivo en un intervalo de 10^{-7} a 10^{-4} mol L^{-1} y de manera general todos trabajan adecuadamente

en un intervalo de pH ácido. Además, presenta ventajas sobre la fabricación del electrodo de carbón vítreo por la facilidad de modificarlo con los CQDs y la membrana de β -CD. Incluso la síntesis de los CQDs de la flor de Jamaica resultó sencilla, de bajo costo y libre de dañar el medio ambiente en comparación con otros CQDs reportados. Además, en la Tabla 6.2 se detalla la composición de la membrana selectiva utilizada por cada electrodo mencionado para la detección de Cr(VI). Por tales razones se considera que el electrodo construido en este estudio es una buena alternativa para la detección de Cr(VI) en solución acuosa.

6.4 Discusión de resultados

Se logró realizar la valoración potenciométrica de precipitación del $\text{PbCrO}_4\downarrow$, empleando diagramas de zonas predominio para comprender que especies están presentes y así optimizar las condiciones experimentales. Se establecieron valores de pPb' y pH para evitar la formación del $\text{Pb(OH)}_2\downarrow$ en la valoración de precipitación del $\text{PbCrO}_4\downarrow$. Además, el uso del buffer de amonio/amoniaco empleado para mantener constante el pH requirió ajustes en la concentración de amoniaco para evitar la formación de un complejo con el plomo. Los diagramas de zonas de predominio y las curvas de valoración teórica y experimental proporcionan información valiosa, a pesar de las variaciones notables debido a errores cinéticos y experimentales. A pesar de eso, las curvas coincidieron lo suficiente para confirmar que el electrodo ISE- β CD-CS₂-8 es efectivo como electrodo indicador en valoraciones de Cr(VI) en forma de cromatos.

Finalmente, el electrodo desarrollado en este estudio demostró ser una alternativa viable para la detección de Cr(VI) en soluciones acuosas, destacando por su selectividad, facilidad de fabricación y bajo costo en comparación con otros electrodos reportados en la literatura. La metodología utilizada, junto con las ventajas presentadas en el electrodo, sugiere que este puede ser utilizado para detectar esta especie en soluciones acuosas en aplicaciones ambientales y control de calidad.

Tabla 6.2 Electrodoos propuestos en la literatura para la detección de Cr(VI).

Ref.	Pendiente (mV decada ⁻¹)	LD (mol L ⁻¹)	IL (mol L ⁻¹)	Tiempo de respuesta /s	Intervalo de pH	Selectividad*	Materiales
61	27	2.4x10 ⁻⁴	-	-	-	-	Ácido cromotrópico, polianilina, cromato de potasio y tetraetoxisilano.
62	27	0.5x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻¹	80	6-8	K ^{Pot} : Cl ⁻ (5.7x10 ⁻⁴); NO ₃ ⁻ (7.7x10 ⁻³); NO ₂ ⁻ (5.2x10 ⁻³); HCO ₃ ⁻ (8.1x10 ⁻³); SCN ⁻ (2.9x10 ⁻³); CH ₃ COO ⁻ (2.6x10 ⁻²); H ₂ PO ₄ ⁻ (4.3x10 ⁻⁴); SO ₄ ²⁻ (4.1x10 ⁻³); SO ₃ ²⁻ (2.1x10 ⁻³); ClO ₄ ⁻ (8.6x10 ⁻³); I ⁻ (4.7x10 ⁻⁴); S ₂ O ₃ ²⁻ (1.9x10 ⁻³); MnO ₄ ⁻ (1.3x10 ⁻³)	Polipirrol
63	53	2.1x10 ⁻⁶	1.16x10 ⁻⁶ - 1.0x10 ⁻¹	1	-	K ^{Pot} : Cl ⁻ (5.62x10 ⁻³); NO ₂ ⁻ (2.82x10 ⁻²); NO ₃ ⁻ (0.27); SO ₄ ²⁻ (1.82x10 ⁻⁴); HCO ₃ ⁻ (0.389); I ⁻ (4.69); SCN ⁻ (2.40).	PVC, N,N,N,N-tetrakis(3-aminopropil)- 1,4-butanediamina y o- nitrofenil octil éter.
64	62	6.2x10 ⁻⁷	1.0x10 ⁻⁷ - 1.0x10 ⁻²	10	1	logK ^{Pot} : Citrato (-3.3); CH ₃ COO ⁻ (-3.7); HSO ₄ ⁻ (-3.0); F ⁻ (-3.4); Br ⁻ (-0.8); ClO ₄ ⁻ (-2.5); NO ₃ ⁻ (-3.4); HCOO ⁻ (-3.3); SCN ⁻ (+1.1).	PVC y calix[4]areno.

65	29.7	3.1×10^{-7}	$7.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$	10	3-5	logK ^{Pot} : ClO ₄ ⁻ (-1.38); CN ⁻ (-3.29); Cl ⁻ (-2.8); HPO ₄ ²⁻ (-3.91); SO ₄ ²⁻ (-2.46); CO ₃ ²⁻ (-2.26); S ₂ O ₃ ²⁻ (-1.92); NO ₃ ⁻ (3.0); AsO ₃ ³⁻ (-2.1).	Nanoclinoptilolita y hexadeciltrimetilamonio
Este estudio	66.0	5.2×10^{-7}	$5.2 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-2}$	40	0-3	Hg (II): 1.0×10^{-4} mol L ⁻¹ , Ag (I): 2.5×10^{-3} mol L ⁻¹	CQDs, β-CD modificada

Conclusión general

Se desarrolló y optimizó un ISE basado en β -CD modificada con grupos donadores de azufre y CQDs, con el objetivo de mejorar su selectividad para la detección de Cr(VI) en soluciones acuosas. La electropolimerización de β -CD en el electrodo de carbón vítreo se llevó a cabo con éxito, como lo demostraron los voltamperogramas cíclicos, confirmando la formación de una membrana polimérica y su estabilidad en el tiempo. La posterior modificación con grupos donadores de azufre permitió incrementar la afinidad del electrodo hacia Cr(VI), lo que se evidenció mediante caracterización por difracción de rayos X y análisis potenciométrico. La incorporación de CQDs pudo haber aumentado la superficie electroactiva, optimizando su respuesta voltamperométrica. La caracterización por SEM confirmó la presencia de especies que se forman a partir de los CQDs en la superficie del electrodo, observándose su aglomeración en estructuras esféricas. La optimización del electrodo mediante un diseño factorial permitió identificar las condiciones ideales para su construcción y uso, obteniendo un electrodo con una pendiente de (66.2 ± 2.0) mV década⁻¹ y un límite de detección de $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, para la curva de calibración de la intensidad como función de la concentración del Cr(VI).

Los estudios de selectividad mostraron que el electrodo responde específicamente a Cr(VI) en un intervalo de concentración de 10^{-7} a 10^{-4} mol L⁻¹, con interferencias significativas únicamente para Hg(II) y Ag(I) a concentraciones elevadas, lo cual se atribuye a la afinidad de los grupos donadores de azufre por estos cationes. En contraste, los aniones evaluados no afectaron su desempeño, lo que confirma su potencial para la detección específica de Cr(VI) en medios acuosos. Además, el electrodo fue aplicado con éxito en valoraciones potenciométricas de precipitación de PbCrO₄↓, validando su utilidad en análisis cuantitativos. Los diagramas de predominio y las curvas teóricas y experimentales permitieron establecer condiciones óptimas para minimizar interferencias y mejorar la precisión de la valoración.

El electrodo desarrollado representa una alternativa viable, económica y eficiente para la detección de Cr(VI), con ventajas significativas en términos de estabilidad, reproducibilidad y facilidad de fabricación. Su desempeño sugiere que puede ser utilizado para la detección de esta especie en solución acuosa, además de contribuir al desarrollo de métodos electroquímicos más accesibles y sostenibles para el análisis de contaminantes.

Anexos

1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica muy popular y utilizada mayormente en la investigación de los procesos óxido-reducción de especies moleculares⁶⁶. Esta técnica consiste en el barrido del potencial de un electrodo inmerso en una solución y midiendo la corriente resultante. La configuración experimental más común para la voltamperometría cíclica consiste en una celda electroquímica que contiene tres electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo o electrodo auxiliar, todos inmersos en una solución y conectado a un potenciostato que establece la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo⁶⁷. El potencial aplicado a través del electrodo de referencia y del electrodo de trabajo se considera como señal de excitación, la cual para la voltamperometría cíclica es un escaneo de potencial lineal de forma de onda triangular (Figura 1.1). Dicha señal de excitación de potencial triangular barre el potencial del electrodo entre dos valores llamado cambio de potencial o inversión del potencial. La señal de excitación en la Figura 1.1 hace que el potencial inicialmente se desplace de E_1 a E_2 con respecto al electrodo de referencia. Al alcanzar E_2 , la dirección del barrido se invierte, haciendo que el potencial regrese de E_2 a E_1 , donde E_1 corresponde al potencial inicial. Un segundo ciclo se muestra con las líneas punteadas. Un voltamperograma cíclico es una representación de la corriente en el eje Y contra el potencial en el eje X, la cual se obtiene al medir la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido del potencial⁶⁸.

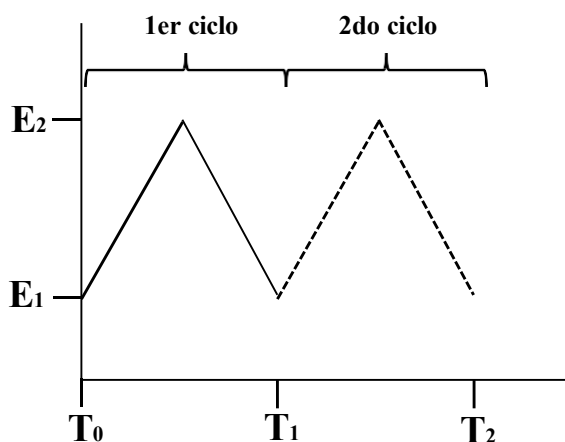


Figura 1.1 Señal de excitación característica para la voltamperometría cíclica. Modificado de Kissinger y col.⁶⁸

Los electrodos utilizados en la voltamperometría cíclica:

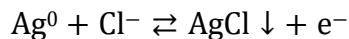
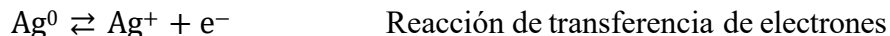
Electrodo de trabajo:

Es el electrodo donde ocurre el proceso de interés. Los más utilizados son los de disco incrustado con área bien definida como los de platino, oro, grafito, carbón vitreo, entre otros. El criterio principal para seleccionar el tipo de electrodo a utilizar es la ventana de potencial, la cual debe ajustarse a los requisitos de la investigación. Los electrodos sólidos, necesitan de un pretratamiento especial, donde su superficie debe ser limpiada y pulida hasta obtener como un espejo brillante, esto por medio de un polvo abrasivo como alúmina. A veces para obtener resultados reproducibles es necesario hacer una activación electroquímica por medio de un ciclado de un potencial en un intervalo apropiado con el electrodo en una solución apropiada, como por ejemplo el ácido sulfúrico diluido⁶⁷.

Electrodo de referencia:

Los más comunes de utilizar son basados en Hg y Ag como Hg/HgCl, Hg/Hg₂SO₄ y Ag/AgCl que se pueden obtener de manera comercial o pueden ser fácilmente preparados en el laboratorio. Del electrodo de referencia, del tipo que sea, se conoce su potencial y permanece constante; esto le permite controlar el potencial de un electrodo de trabajo (voltamperometría) o de la medición de un electrodo indicador (potenciometría). La ecuación de Nernst describe la relación entre el potencial eléctrico de una celda Electroquímica, en equilibrio termodinámico, y las concentraciones (o, formalmente, actividades) de los iones involucrados en este caso en la reacción redox.

De manera particular, el funcionamiento del electrodo de Ag/AgCl se basa en una reacción de transferencia iónica y la posterior precipitación de AgCl, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Esto conduce a la siguiente ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^0} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}\downarrow}} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde E es el potencial del electrodo; E° , es el potencial estándar del electrodo; R, es la constante universal de los gases; T, la temperatura en escala absoluta; F, la constante de Faraday y n, el número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico. En este caso, dado que Ag^0 y AgCl son sólidos, su actividad es 1. Por lo tanto, la ecuación final dependerá únicamente de la actividad de ion cloruro:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Por ende, este electrodo puede ser indicador para la medición del ion cloruro, o de referencia si su actividad permanece constante durante las mediciones⁶⁷.

Sin embargo, en la práctica no se emplean las actividades, sino las concentraciones molares. Se utiliza la aproximación de soluciones diluidas, bajo la cual se asume que la actividad es equivalente a la concentración molar. Por lo tanto, en este estudio, se trabaja con las concentraciones molares en la ecuación de Nernst.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo:

Normalmente se utiliza una lámina de platino o un alambre platino o titanio como contraelectrodo. Es utilizado únicamente en un sistema de tres electrodos, donde la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, lo que protege al electrodo de referencia de cambios producidos por reacciones electroquímicas. Además, es recomendado que el área del contraelectrodo sea mayor a la del electrodo de trabajo, esto para que el contraelectrodo no afecte la medición de la corriente debido a pasivación, desactivación y bloqueo de la superficie⁶⁷.

2. Electrodo selectivo a iones

Los sensores potenciométricos basados en electrodos selectivos a iones o ISEs son un subgrupo de sensores electroquímicos que pueden ser quimiosensores modificados con un polímero o biosensores modificados con materia química y biológica. Su fundamento fisicoquímico se basa en la selectividad de paso o transporte de especies cargadas entre dos soluciones separadas por una membrana especial, induciendo una diferencia de potencial entre ambas soluciones en contacto con tal membrana. Por tanto, el estudio de su mecanismo se basa en el potencial de frontera y el potencial de difusión^{69,70, 71}.

Principios de un ISE convencional

La Figura 2.1 muestra una configuración para la medición de los ISEs. Una membrana selectiva a iones se coloca entre dos fases acuosas, entre una muestra y una solución interna. Se coloca un electrodo de referencia en Ag/AgCl en la solución interna del electrodo, la cual contiene iones a los que este electrodo responde. Un electrodo de referencia externo se coloca en la muestra. Generalmente este electrodo tiene un puente salino para evitar la contaminación de la muestra y del electrodo de referencia externo. La membrana del electrodo selectivo puede estar hecha de vidrio, material cristalino, líquidos inmiscibles en agua e incluso polímeros. Las membranas selectivas, el transporte iónico y la generación de un potencial selectivo dependen de los equilibrios establecidos entre la muestra, la membrana y la solución interna. Estos equilibrios varían según la composición y el mecanismo de acción de la membrana. Las membranas pueden incorporar portadores o intercambiadores iónicos para facilitar el reconocimiento y el transporte selectivo de ciertos iones. Un portador es una molécula, ya sea neutra o cargada, que se une selectivamente a un ion específico, facilitando su paso a través de la fase orgánica (la membrana). Un intercambiador iónico, por otro lado, es una especie cargada (positiva o negativa) que se encuentra absorbida en la membrana y que favorece el equilibrio iónico mediante la compensación de cargas y el mantenimiento de electroneutralidad. Los equilibrios que ocurren en tres clases de membranas selectivas a iones se muestran en la Figura 2.2. En la membrana con portador neutro e intercambiador de cationes (arriba) es utilizada para detectar cationes; el portador neutro se une al ion y lo transporta, mientras el intercambiador compensa la carga. En el caso de la membrana con portador cargado e intercambiador de aniones (centro), esta es adecuada para aniones; el portador

(cargado negativamente) forma un complejo electroneutro con el catión del intercambiador para transportar el anión objetivo. Y finalmente en el tipo de membrana con solo intercambiador de cationes (abajo), no emplea portadores, sino que permite el intercambio directo de cationes con base en afinidad selectiva del intercambiador⁷². En la ecuación de Nernst para los ISEs, dado que no interviene un proceso redox, el valor de n se reemplaza por z , que corresponde a la carga del ion específico.

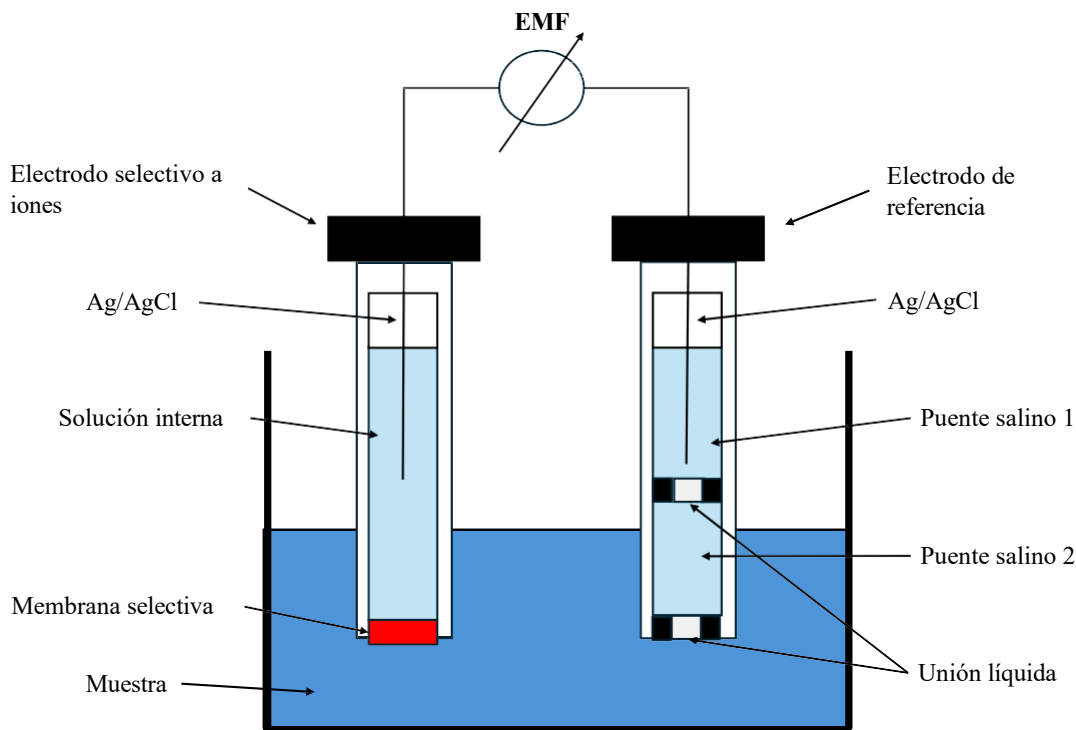


Figura 2.1 Diagrama de un circuito de medición de electrodos de membranas selectivas.

Modificado de Makarychev-Mikhailov y col.; y Lindner y col.^{72,73}

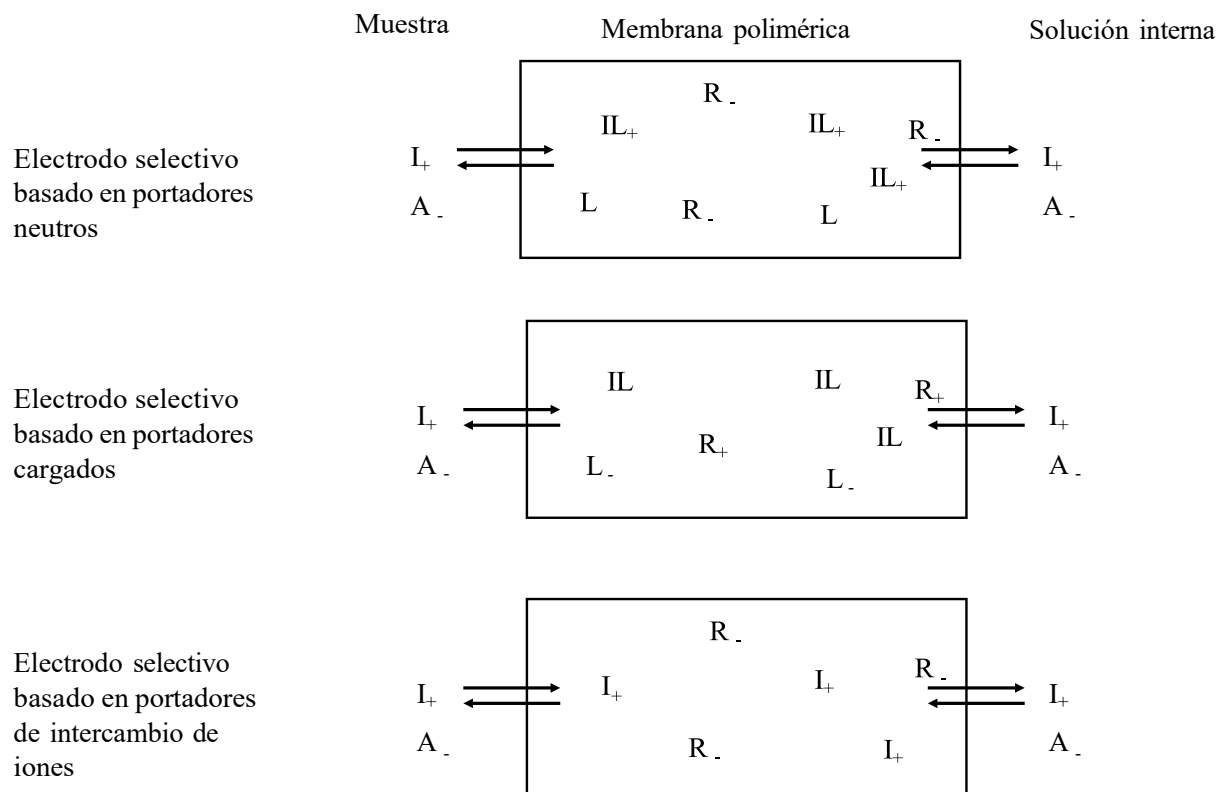


Figura 2.2 Representación de los equilibrios entre la muestra, la membrana selectiva y la solución interna para tres clases de membranas selectivas de iones. Arriba: portador eléctricamente neutro (L) e intercambiador de cationes lipofílico (R-); centro: portador cargado (L-) e intercambiador de aniones (R+); y abajo: intercambiador de cationes (R-). Modificado de Makarychev-Mikhailov y col.⁷²

Modelo de membrana

Una membrana es una fase que separa a otras dos fases. En los ISEs las membranas separan la muestra de la solución interna o contacto sólido del electrodo. Este modelo se basa en las siguientes suposiciones:

1. La membrana es una pieza casi plana y paralela que conduce iones, donde los cambios sólo ocurren en el eje x, de manera perpendicular al plano de la membrana, siendo un sistema unidimensional.
2. No hay gradientes de presión ni temperatura en el sistema.

3. Las interfaces entre la membrana y las soluciones están en equilibrio y el sistema en su conjunto se encuentra en un estado estacionario^{69,70}.

Potencial de membrana

Los potenciales eléctricos en las interfases entre dos fases se originan debido a la partición de electrolitos, la adsorción de especies cargadas o la orientación de dipolos en ausencia de iones. Sin embargo, en sistemas que contienen electrolitos, solo los potenciales generados por la partición de estos son estables, ya que dependen del equilibrio de distribución de los iones entre ambas fases, mientras que los originados por adsorción u orientación de dipolos pueden fluctuar con cambios en la composición del medio. En un escenario ideal, una solución acuosa de un electrolito neutro con una distribución uniforme de iones genera un campo eléctrico macroscópico nulo. Al contacto con un disolvente orgánico inmiscible, los iones se distribuyen entre ambas fases en cantidades casi equivalentes, pero con pequeñas desviaciones iniciales de electroneutralidad debido a diferencias en la energía de Gibbs entre hidratación y solvatación^{69,70}.

Los solventes básicos de Lewis favorecen a cationes, mientras que los ácidos favorecen a aniones, impulsando una distribución desigual de iones en la interfaz. La distribución desigual de iones en la interfase da lugar a la formación de una doble capa eléctrica. En esta estructura, los iones no necesariamente se organizan en una monocapa uniforme, sino que se distribuyen de acuerdo con el equilibrio electrostático y las interacciones con la superficie, generando un campo eléctrico que compensa la diferencia de potencial inicial. Este equilibrio da lugar a un potencial interfacial que refleja cómo la separación de cargas genera un campo eléctrico en la interfaz, mientras que en el volumen de las fases los campos se compensan. Las cargas accidentales, como las producidas por fricción no afectan significativamente la distribución de los electrolitos ni el valor del potencial interfacial. Estos principios se aplican a interfases entre soluciones acuosas y materiales inorgánicos^{69,70}.

El potencial de frontera entre una solución acuosa y un electrodo es definido como la diferencia del potencial eléctrico que equilibra las diferencias de potencial químico de una especie cargada (I) en ambas fases. En equilibrio electroquímico, el potencial electroquímico (μ_I) de la especie es

igual en solución y en el electrodo. El potencial electroquímico se combina con el potencial eléctrico (ϕ) de la región:

$$\tilde{\mu}_I = \mu_I + z_I F \phi \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde F corresponde a la constante de Faraday y z_I es la carga de ion. El potencial eléctrico es uniforme en una región y afecta a todas las especies igualmente.

La ecuación del potencial de frontera (ϕ) se obtiene al combinar estas relaciones:

$$\phi_b = \Phi_{electrodo} - \Phi_{solución} = - \frac{\mu_I^{electrodo} - \mu_I^{solución}}{z_I F} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Este potencial refleja cómo la diferencia de potencial eléctrico compensa las diferencias en los potenciales químicos entre las dos fases.

El potencial químico de una especie se define como la derivada parcial de la energía de Gibbs respecto a la cantidad de sustancia de esa especie, manteniendo constantes la presión, temperatura y la cantidad de sustancia de las demás especies. La energía de Gibbs no tiene un valor absoluto, pero se expresa como la diferencia (ΔG) entre el estado actual y un estado estándar. Por lo tanto, el potencial químico también se expresa en relación con un estado estándar:

$$\mu_I = \mu_I^0 + RT \ln a_I \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde μ_I^0 es el potencial químico en el estado estándar, R es la constante de los gases, T la temperatura en escala absoluta y a_I es la actividad de la especie que está relacionada con su concentración a través de un coeficiente de actividad (γ_I):

$$a_I = \gamma_I C_I \quad \text{Ec. 2.4}$$

Y la actividad es definida como:

$$a_I = \exp\left(\frac{\mu_I - \mu_I^0}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Al combinar las ecuaciones 2.2 y 2.3, se obtiene una relación entre el potencial de frontera y los parámetros termodinámicos, vinculando la diferencia de potencial eléctrico con las propiedades químicas de las especies en el sistema. Como se mencionó en la sección 1 de los anexos, la

ecuación de Nernst describe la relación entre el potencial de frontera y las actividades de una especie iónica entre las dos fases:

$$\varphi_b = \Phi_{electrodo} - \Phi_{solución} = - \frac{\mu_I^{0,electrodo} - \mu_I^{0,solución}}{z_I F} - \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_I^{electrodo}}{a_I^{solución}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Cuando la actividad del ion en la fase del electrodo es constante, se simplifica la ecuación 2.6:

$$\mu = \mu^0 + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{solución} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde μ^0 incluye las constantes relacionadas con los potenciales químicos estándar y la actividad en el electrodo. El potencial del electrodo depende de la actividad del ion en la solución, lo que permite utilizar el electrodo como sensor para tal especie iónica^{69,70}.

Potencial de difusión

Los potenciales de difusión surgen dentro de fases homogéneas con distribución no uniforme de electrolitos, a diferencia de los potenciales interfaciales, que ocurren en interfaces de fases en equilibrio. Cuando los cationes y aniones de una solución electrolítica tienen diferentes coeficientes de difusión y movilidades, se genera una separación de cargas durante la difusión lo que da lugar a un pequeño potencial de difusión. Este proceso ocurre en estados fuera de equilibrio.

A diferencia de los potenciales interfaciales, que son estables en estados de equilibrio, los potenciales de difusión se estabilizan en estados estacionarios, donde los flujos de materia son constantes y la fuerza impulsora es uniforme en el tiempo. Un ejemplo de estado estacionario es el flujo constante de líquido a través de un embudo que se mantiene estable mientras haya equilibrio entre el flujo de entrada y salida, aunque este equilibrio no puede mantenerse indefinidamente. Mientras que un ejemplo de estado de equilibrio sería el de un recipiente con agua y hielo en el que la temperatura se mantiene constante a 0°C. En este sistema, la cantidad de hielo que se derrite es igual a la cantidad de agua que se congela, manteniendo una proporción estable entre ambas fases sin que haya cambios netos en el tiempo.

El potencial de difusión puede describirse matemáticamente utilizando la ecuación de Nernst-Planck, que relaciona el flujo de una especie cargada con su movilidad (u_i), su concentración (C_i)

y el gradiente de su potencial electroquímico a lo largo de un eje x. En condiciones de corriente nula (I=0), el potencial de difusión diferencial se expresa mediante la ecuación:

$$d\Phi = - \frac{RT}{F} \sum_{n=1}^k \frac{z_n u_n C_n}{z_n u_n C_n} d \ln a_n \quad \text{Ec. 2.8}$$

Y su valor total se obtiene integrando a lo largo de la dirección de difusión. Sin embargo, esta integración requiere conocer los perfiles de concentración y actividad de todas las especies cargadas, lo cual no siempre es posible. A pesar de que hay modelos avanzados que permiten simulaciones numéricas bajo ciertas condiciones, los valores de los potenciales de difusión e interfaciales solo pueden aproximarse, porque no es posible medirlos de forma rigurosa. Para casos especiales, se pueden simplificar las ecuaciones y obtener soluciones analíticas lo que facilita su aplicación en estudios teóricos y experimentales^{69,70}.

Potencial de membrana total

El potencial total de una membrana es la diferencia de potencial entre dos soluciones separadas por ella. Este potencial es cero en sistemas simétricos con soluciones idénticas y membranas uniformes, pero se genera cuando las soluciones o la membrana son no uniformes. Este potencial se divide en tres componentes: dos potenciales de frontera en las interfaces membrana solución y un potencial de difusión dentro de la membrana (Figura 2.3). Los potenciales frontera (ϕ_b^1 y ϕ_b^2) ocurren en las regiones de carga espacial a ambos lados de la membrana, con caídas de potencial pronunciadas, mientras que el potencial de difusión (ϕ_d) se representa como una pendiente suave en el interior de la membrana. Las regiones de carga espacial son muy delgadas, de unos pocos nanómetros en lado acuoso y hasta 100-300 nm en membranas poliméricas. Los potenciales de frontera suelen tener signos opuestos y se compensan parcialmente, lo que hace que el potencial total de la membrana (ϕ_m) sea mucho menor que cualquiera de los potenciales de frontera^{69,70}.

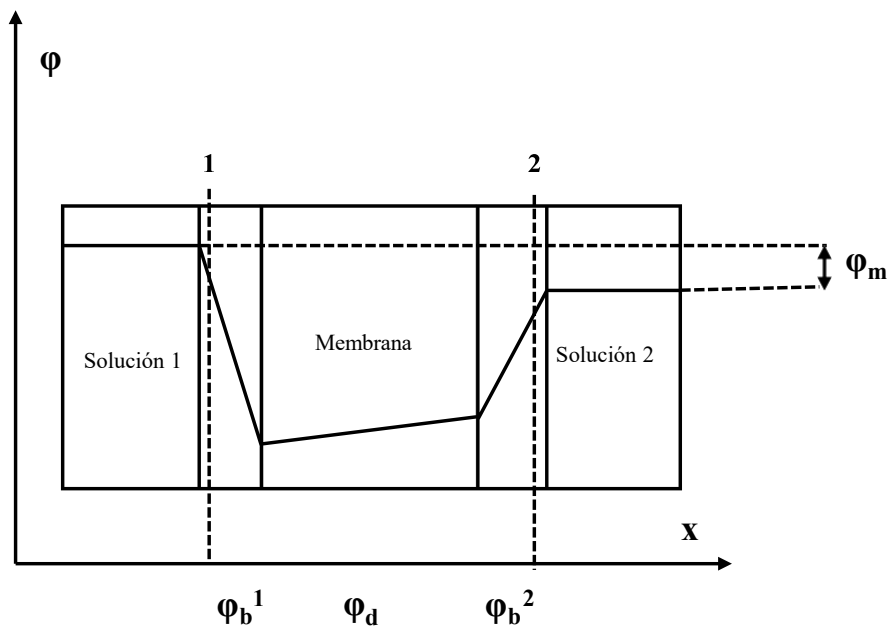


Figura 2.3 Modelo segmentado del potencial total de membrana. Modificado de Mikhelson y col.⁷⁰

Electrodos de contacto sólido

El eliminar la solución interna de los ISEs convencionales, ha permitido dar lugar al desarrollo de los electrodos de contacto sólido. La Figura 2.4 muestra una configuración para la medición de ISEs de contacto sólido. Este tipo de electrodos presentan ventajas significativas en comparación con los ISEs convencionales como una mayor durabilidad y una facilidad superior para su miniaturización. Para garantizar la estabilidad del potencial de estos electrodos, es fundamental lograr una transducción rápida y reversible de iones a electrones en estado sólido, evitando la interferencia de reacciones secundarias no deseadas. La estabilidad mejorada del potencial de los electrodos de contacto sólido se ha logrado mediante el uso de materiales electroactivos con conductividad mixta, tanto electrónica como iónica, que actúan como transductores entre el conductor electrónico y la membrana selectiva. Entre los materiales electroactivos disponibles, surgen los polímeros conductores, que, gracias a su conductividad mixta y su capacidad de formar contactos óhmicos con materiales como carbono, oro y platino, son ideales como transductores de ion a electrón en electrodos de contacto sólido. Pueden fabricarse por electropolimerización y otros métodos, ofreciendo flexibilidad en su producción y sus propiedades se pueden personalizar

mediante funcionalización. Los ISEs con polímeros conductores ha sido utilizados en la detección de iones orgánicos e inorgánicos con límites de detección a niveles nanomolares. Estos materiales suelen basarse en derivados de pirrol, tiofeno y anilina, polimerizados químicamente o por electropolimerización⁶⁹.

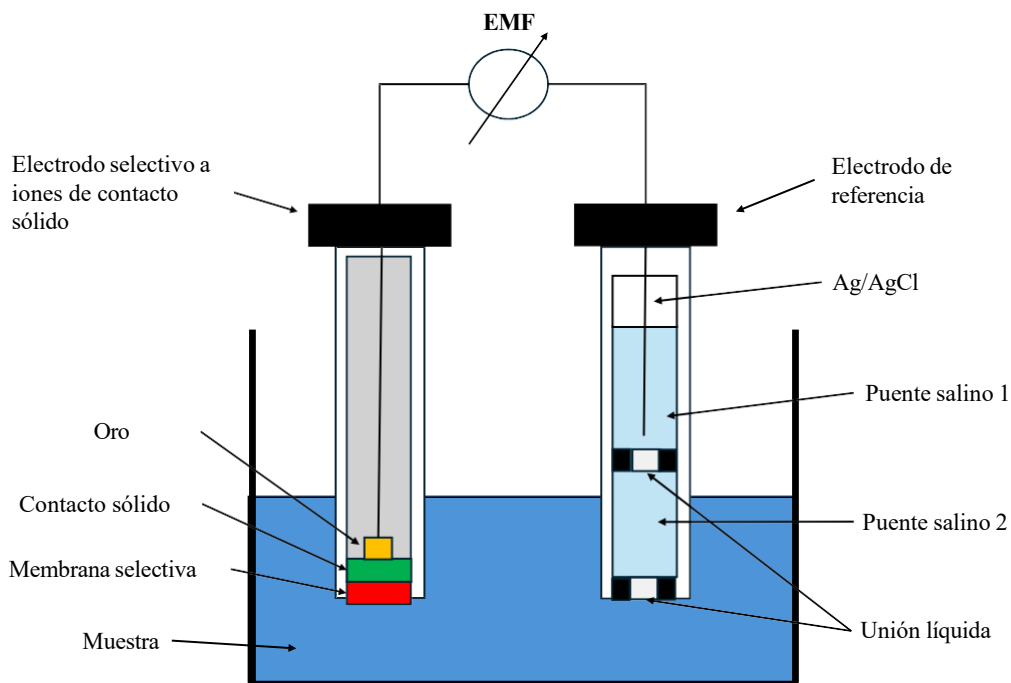


Figura 2.4 Diagrama de un circuito de medición de electrodos selectivos de contacto sólido. Modificado de Rousseau y col.⁷⁴

3. Tipos de electrodos potenciométricos

Electrodos de primera clase

Son electrodos metálicos que son sensibles a las actividades de los iones del metal que están hechos. Implica la siguiente reacción:



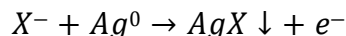
Para calcular su potencial, la ecuación de Nernst depende solo de la concentración del ion en la solución:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{1}{[M^{+z}]} \right] \quad \text{Ec. 3.1}$$

Algunos ejemplos de esta clase de electrodos son los cobre, mercurio y plata^{75,76}.

Electrodos de segunda clase

Son electrodos metálicos donde el metal forma un complejo estable o una sal insoluble con un anión en solución y estos responden a la concentración del anión, por lo tanto, el potencial depende de este mismo. Algunos ejemplos de estos son los de calomelanos y de Ag/AgCl.



X puede ser cualquier halógeno. Para calcular su potencial la ecuación de Nernst depende de la concentración del anión^{75,76}:

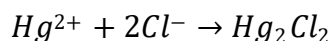
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln [[M^{x-}]] \quad \text{Ec. 3.2}$$

Electrodos de tercera clase

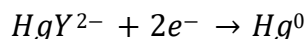
En estos electrodos, el catión del electrodo forma un complejo o una sal insoluble con otro catión presente en la solución, de modo que el potencial del electrodo depende de la concentración de este segundo catión. Un ejemplo de este tipo de electrodo es el electrodo de mercurio, utilizado para determinar la concentración de calcio en presencia de EDTA (Y^{4-}).

Las reacciones involucradas son las siguientes:

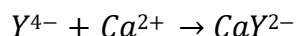
El mercurio(II) reacciona con los iones cloruro (Cl^-) para formar un precipitado de cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2):



El ion complejo HgY^{2-} , formado entre el mercurio y el EDTA (Y^{4-}), se reduce a mercurio metálico (Hg^0) en la superficie del electrodo:



El ion calcio (Ca^{2+}) en la solución se une al EDTA, formando el complejo CaY^{2-} , lo que influye en el equilibrio del sistema y, por lo tanto, en el potencial del electrodo:



El potencial de este electrodo se calcula mediante la ecuación de Nernst^{75,76}:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[[\text{Ca}^{2+}]] \quad \text{Ec. 3.3}$$

Indicadores metálicos redox

Consiste en un electrodo metálico inerte como de platino, oro, paladio, etc., y no participa en la reacción redox, sino solo permite el intercambio de electrones. Este tipo de electrodos se sumergen en una solución que contiene el par redox que sufre la reacción. Algunos ejemplos de éstos son el electrodo de Ce(IV)/Ce(III) y el de quinhidrona^{75,76}.

Electrodos selectivos de membrana

Electrodos de vidrio

Son los más antiguos, en su mayoría son para mediciones de pH, aunque también hay análisis de Na^+ , K^+ , Li^+ y Ag^+ . La sensibilidad a los protones es una membrana de vidrio que está en la base del electrodo en la parte más externa e interna del mismo. Se desarrolla un potencial límite a través de la membrana, entre dos interfases: 1. Vidrio/solución interna de referencia y 2. Vidrio/solución problema externa. La ecuación de Nernst para este es^{70,75,76}:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \text{pH} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Electrodos de membranas cristalinas

Este tipo de electrodos se dividen en monocristalinos como el electrodo selectivo a F^- con una membrana de LaF_3 monocristal dopado con EuF_2 con el fin de crear defectos cristalinos en la red que aseguren la conductividad iónica mediante el transporte del F^- por su pequeño tamaño y gran movilidad iónica. La ecuación de Nernst es la siguiente:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[[F^-]] \quad \text{Ec. 3.5}$$

Y el otro tipo en que se dividen son policristalinos que contienen mezclas de sales de plata poco solubles como $Ag_2S + AgX$ (halogenuros o cianuros). Estos son adecuados para análisis de X^- incluso para el S^{2-} . Otro grupo está compuesto por Ag_2S en combinación con sulfuros de metales poco solubles, formando compuestos $Ag_2S + MeS$ ^{70,75,76}.

Electrodos de membranas poliméricas

Las membranas poliméricas con ionóforos, constituyen al grupo más numeroso. Los ionóforos son sustancias lipofílicas que pueden ser especies neutras o cargadas que se unen selectivamente a los iones.

Los ionóforos pueden ser clasificados en cargados o neutros. Los ionóforos cargados interactúan mediante intercambio iónico, contribuyendo directamente a la capacidad de intercambio de la membrana. Mientras que los ionóforos neutros son lipofílicos, que forman complejos selectivos con iones específicos sin aportar capacidad de intercambio iónico, por lo que las membranas con este tipo de ionóforos requieren intercambiadores iónicos para asegurar eficiencia y selectividad⁷⁰.

Los ionóforos en la membrana de los ISEs constituyen entre el 0.5 – 2 % de su masa, mientras que la mayor parte está formada por un polímero. Los polímeros deben ser elásticos, procesables, químicamente inertes insolubles en agua y resistentes a la hidrólisis hasta un pH de 8 a 9. En los ISEs de contacto sólido, los polímeros conductores, como derivados de pirrol, tiofeno y anilina son utilizados como transductores ion electrón, permitiendo tener límites de detección nanomolares. El cloruro de polivinilo (PVC) es el polímero más popular por su estabilidad y compatibilidad^{69,70}.

4. Cromo(VI)

El cromo está presente naturalmente en rocas, animales, plantas y suelos. Las especies más comunes de este elemento son el Cr(0), Cr(III) y Cr(VI), de las cuales las últimas dos son las únicas formas de importancia en toxicología, aunque el Cr(III) en cantidades pequeñas es necesario para el cuerpo humano. Tanto el Cr(III) como el Cr(VI) son utilizados en colorantes y pigmentos, curtido de pieles, conservación de la madera, además en la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, industria textil e incluso en el tóner de copiadoras. El agua como el aire pueden ser contaminados por el Cr(VI) debido a quema de carbón y petróleo, la producción de acero, la soldadura de acero inoxidable, al igual que por la manufactura de productos químicos y uso de productos con cromo. El Cr(VI) cuenta con un potencial estándar en el convenio de la IUPAC muy grande (de 1.33 V) y se reduce rápidamente a Cr(III) en el agua o en el suelo cuando entra en contacto con materia orgánica^{77,78}.

La exposición al Cr(VI) ocurre principalmente en entornos laborales donde se manipulan compuestos que lo contienen, como en procesos de cromado, soldadura de acero inoxidable o fabricación de pigmentos. Sin embargo, también puede producirse fuera del ámbito laboral debido a la contaminación del agua y del aire por actividades industriales que liberan esta especie química al ambiente. La exposición a Cr(VI) puede generar diversos efectos adversos en la salud, dependiendo de la vía de entrada al organismo. Por inhalación, puede causar irritación del tracto respiratorio, dificultad para respirar e incluso daño pulmonar a largo plazo. En caso de ingestión, puede provocar úlceras en el sistema digestivo, anemia por afectación en la sangre y daño renal. Además, se ha documentado su potencial para afectar el sistema reproductor masculino. Debido a estos efectos, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) clasifica al Cr(VI) como un agente cancerígeno para los seres humanos, con evidencia sólida de que puede causar cáncer en los sistemas respiratorio y digestivo⁷⁹.

Las regulaciones que tiene la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) para el Cr(VI) en agua potable es de 0.1 mg/L o 100 ppb como límite permisivo para cromo total en agua, incluyendo todas las formas de cromo donde entra también el Cr(VI). Estas regulaciones las basan en posibles efectos dermatológicos a lo largo de los años⁸⁰. Mientras que la OSHA

(Occupational Safety and Health Administration) tiene como límite permisible de cromo en el aire $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio durante 8 horas de trabajo⁸¹.

Métodos de detección

Por lo tanto, se busca alcanzar límites de detección bajos, por lo que los métodos tradicionales para determinar Cr(VI) cumpliendo este objetivo son espectrofotometría, cromatografía de intercambio iónico y el más utilizado que es la espectroscopía de absorción atómica. A pesar de que por medio de estos métodos se alcancen límites de detección bajos de hasta 17.0 ppb, estos son muy costosos por su instrumentación y los compuestos químicos necesarios para su ejecución. Debido a esto, la comunidad científica se esfuerza por encontrar mejores métodos para la cuantificación de cromo en soluciones acuosas^{71,82}. Dentro de tales esfuerzos, se ha encontrado que los electrodos potenciométricos son otra alternativa para de detección de Cr(VI) presentando diversas ventajas a los métodos tradicionales como bajo costo de fabricación, simplicidad, selectividad, tiempos de respuesta cortos, además de adecuada precisión y exactitud, donde se destaca los destacan los ISE⁸³.

5. Límite de detección

El límite de detección de los ISEs se puede definir como la concentración mínima de un ion que el electrodo puede detectar con una respuesta confiable. Para calcularlo, se siguen las instrucciones de acuerdo con lo recomendado por la IUPAC: en una curva de calibración de un ISE se extienden dos líneas rectas, una en el segmento Nernstiano y la otra en el segmento de no respuesta de la curva. Finalmente, el límite de detección se determina por la concentración en el punto de intersección de estas dos líneas (Figura 5.1)⁸⁴.

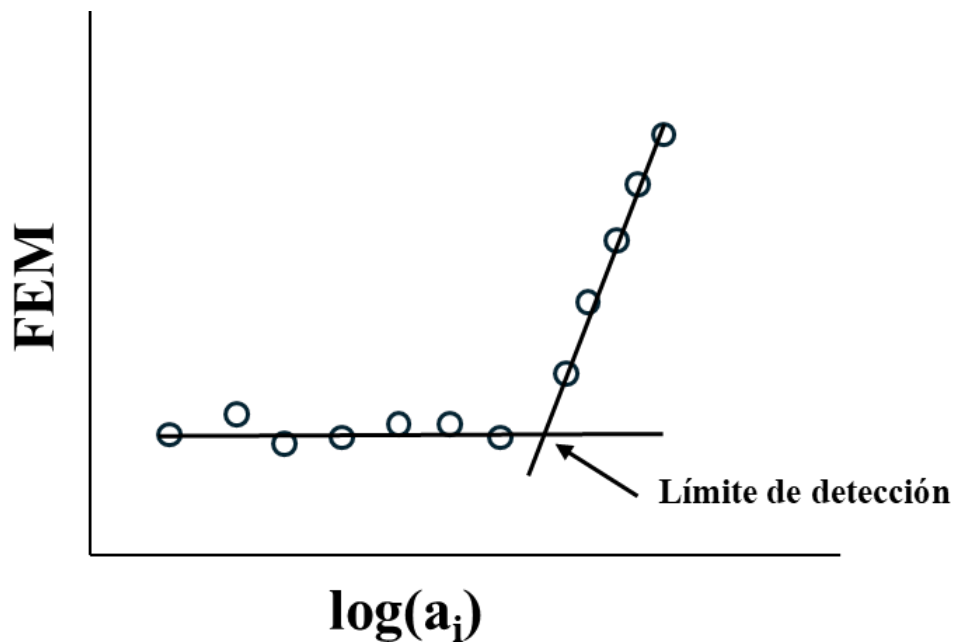


Figura 5.1 Curva de calibración de un ISE y determinación de su límite de detección. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Buck y col.⁸⁴

6. Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta de un ISE se define como el intervalo de tiempo transcurrido desde que un ISE y un electrodo de referencia entran en contacto con una solución de muestra, o desde que se modifica la actividad del ion principal en la solución y hasta que la pendiente (t_{resp}) alcanza un valor límite predefinido; por ejemplo, 0.6 mV/min, pero el valor de esa derivada debe ser determinado en función de las condiciones experimentales o los requisitos de precisión (Figura 6.1)⁸⁴.

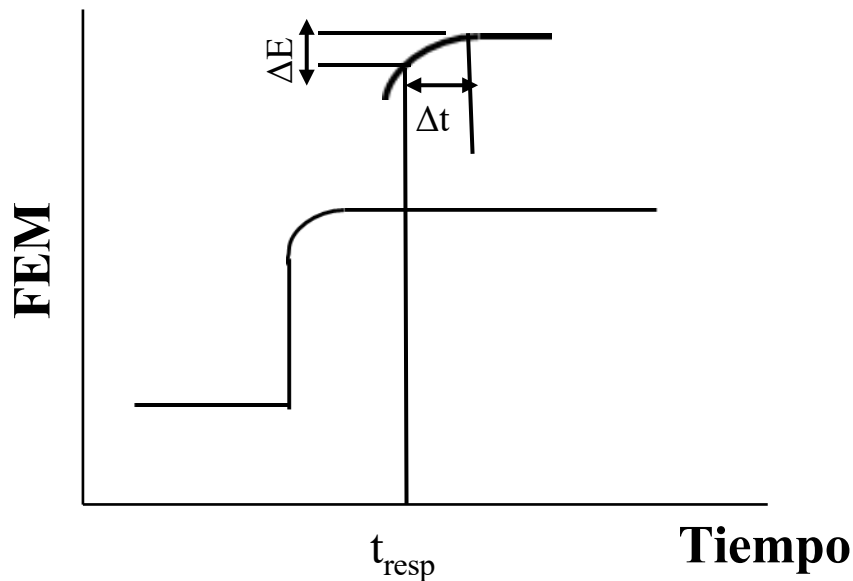


Figura 6.1 Determinación del tiempo de respuesta, ejemplo de 0.6 mV/min. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Buck y col.⁸⁴

7. Selectividad de los ISE

La selectividad potenciométrica de un electrodo es su capacidad para responder exclusivamente al ion principal en presencia de iones interferentes. Idealmente, si la actividad del ion objetivo es constante, el potencial del electrodo y el potencial medido deberían ser iguales, independientemente de la composición de la muestra. Sin embargo, tal comportamiento no se da necesariamente a una concentración constante y en la práctica no se alcanza una selectividad ideal. La selectividad se cuantifica al aplicar la ecuación de Nikolsky-Eisenman modificada por la IUPAC (Ecuación 7.1) y el coeficiente de selectividad es la medida utilizada.

$$E_{ISE} = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[\sum_i a_i + K_{ij}^{Pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad \text{Ec. 7.1}$$

Donde E_{ISE} es el potencial del electrodo selectivo, E^0 el potencial estándar, a_i y a_j corresponden a la actividad del ion principal y la del ion interferente respectivamente, K_{ij}^{Pot} es el coeficiente de selectividad y finalmente z_i y z_j son las cargas del ion principal y el ion interferente.

El coeficiente de selectividad es un parámetro constante para un electrodo específico cuando se observan pendientes de respuesta Nernstianas para el ion principal como para el interferente. Esta característica lo convierte en un factor crucial para los ISEs, debido a que proporciona información sobre la capacidad de la membrana sensora para discriminar de manera efectiva entre el ion principal y el ion interferente. Además, la aplicación de la ecuación de Nikolsky-Eisenman que involucra al coeficiente de selectividad, se da cuando solo el ion principal y el interferente tienen la misma carga^{70,85}.

8. Métodos para medir el coeficiente de selectividad de los ISE

Método de soluciones separadas

Es la técnica que predomina entre las que miden el coeficiente de selectividad. Esta consiste en preparar una serie de soluciones del ion principal de concentración creciente y otra serie de soluciones del ion interferente de concentración creciente. Al medir el potencial de estas soluciones puras del ion principal y la del ion interferente, de acuerdo con la ecuación de Nikolsky-Eisenman (Ecuación 7.1) el potencial sigue las siguientes ecuaciones:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln [a_i] \text{ (ion principal)} \quad \text{Ec. 8.1}$$

$$E_j = E^0 + \frac{RT}{z_j F} \ln [K_{i,j}^{Pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}] \text{ (ion interferente)} \quad \text{Ec. 8.2}$$

En las ecuaciones 8.1 y 8.2 la pendiente de la recta es la misma, porque el electrodo es construido para responder al ion principal, por lo que se considera igualar los potenciales de los dos electrodos (Figura 8.1) obteniendo la siguiente ecuación:

$$\frac{RT}{z_i F} \ln [a_i] = \frac{RT}{z_j F} \ln [K_{i,j}^{Pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}] \quad \text{Ec. 8.3}$$

Se observa que el término $\frac{RT}{z_i F}$ está presente en ambos lados de la ecuación. Por lo tanto, se divide cada lado de la igualdad por este término. Además, dado que ambos lados contienen un logaritmo natural, se aplica la función exponencial (e) a ambos lados para eliminarlos. Obteniendo como resultado:

$$a_i = K_{i,j}^{Pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \quad \text{Ec. 8.4}$$

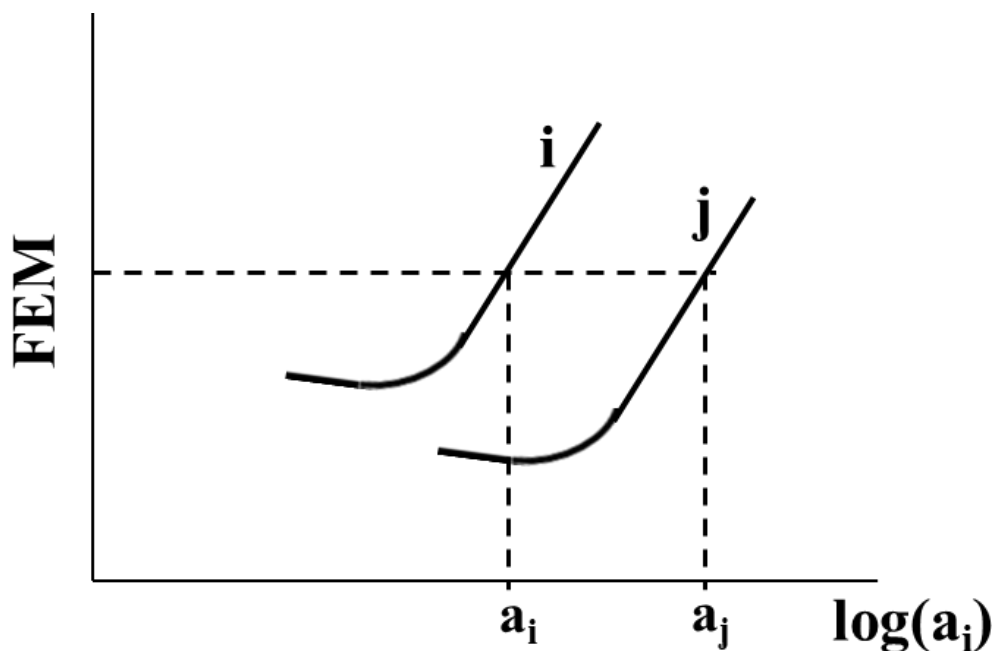


Figura 8.1 Método de las soluciones separadas para el cálculo del coeficiente de selectividad, igualando potenciales. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Pingarrón y col.⁷⁵

Al utilizar aproximaciones de dilución se considera que las actividades de los iones son iguales a la concentración molar. Por lo tanto, el coeficiente de selectividad de acuerdo con la ecuación 8.4 se puede calcular de la siguiente manera⁷⁰:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{[M_i^{+z_i}]^{z_j/z_i}}{[M_j^{+z_j}]^{z_i/z_j}} \quad \text{Ec. 8.5}$$

Método de soluciones mezcladas

Este método puede ser realizado por dos maneras:

1. Con una concentración variable del ion principal y una concentración constante de ion interferente.

2. Con una concentración variable del ion interferente y una concentración constante del ion principal.

Consiste en medir el potencial de las soluciones de la manera a realizar que se elija y se obtiene una curva de calibración del potencial contra el logaritmo de la concentración como en la Figura 8.2.

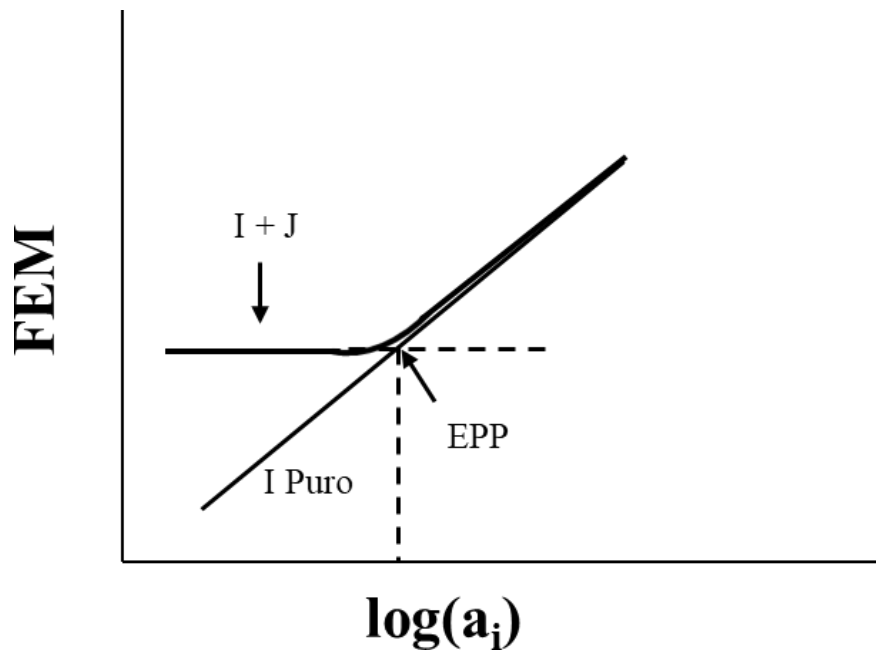


Figura 8.2 Curva de calibración del método de las soluciones mezcladas. FEM representa la diferencia de potencial, que en el contexto de un electrodo se denomina potencial de electrodo. Modificado de Mikhelson y col.⁷⁰

Se observan dos líneas una correspondiendo al de una solución del ion principal puro y la otra a una solución donde están presentes el ion principal y el interferente.

En la intersección de estas dos líneas está un punto equipotencial (EPP, por las siglas en inglés) que hace referencia a valores iguales del potencial para una solución del ion interferente y una solución mixta con $a_i \ll K_{ij}^{Pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}$.

En tal punto se tienen a partir de la ecuación de Nikolsky-Eisenman las ecuaciones siguientes:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln[a_i^{epp}] \text{ (ion principal)} \quad \text{Ec. 8.6}$$

$$E_j = E^0 + \frac{RT}{z_j F} \ln[K_{ij}^{Pot} a_j] \text{ (ion interferente)} \quad \text{Ec. 8.7}$$

Igualando los potenciales de las dos fórmulas y tomando en cuenta la aproximación de dilución para utilizar concentración molar, se obtiene una ecuación final para determinar el coeficiente de selectividad⁷⁰:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{[M_i^{+z_i}]^{epp}}{[M_j^{+z_j}]} \quad \text{Ec. 8.8}$$

Método de potencial acoplado

Este método se basa en un proceso de medición de diferencias de potencial causadas por el aumento del analito objetivo en la solución y el aumento de la actividad del ion interferente. Se selecciona una solución con una concentración cercana al límite inferior de detección. Luego se mide el cambio de potencial causado por el aumento de la actividad del ion principal. Después se coloca el electrodo en una solución idéntica y se añade el ion interferente hasta tener el mismo cambio de potencial. El coeficiente de selectividad se calcula como⁷⁰:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{\Delta[M_i^{+z_i}]}{\Delta[M_j^{+z_j}]} \quad \text{Ec. 8.9}$$

Protocolo de Bakker

Los coeficientes de selectividad de los ISEs varían según las condiciones de medición, especialmente las concentraciones de los iones en solución. Este fenómeno que no es constante se debe en parte a la inadecuación de ecuaciones como la de Nikolsky-Eisenman. Además, el intercambio iónico en la interfase membrana/solución provoca desviaciones en la composición de la solución cerca de la membrana afectando el potencial del electrodo. Esto es más notorio cuando el electrodo tiene una alta selectividad a los iones principales. Los métodos tradicionales para medir el coeficiente de selectividad como son el de las soluciones separadas y el de las soluciones

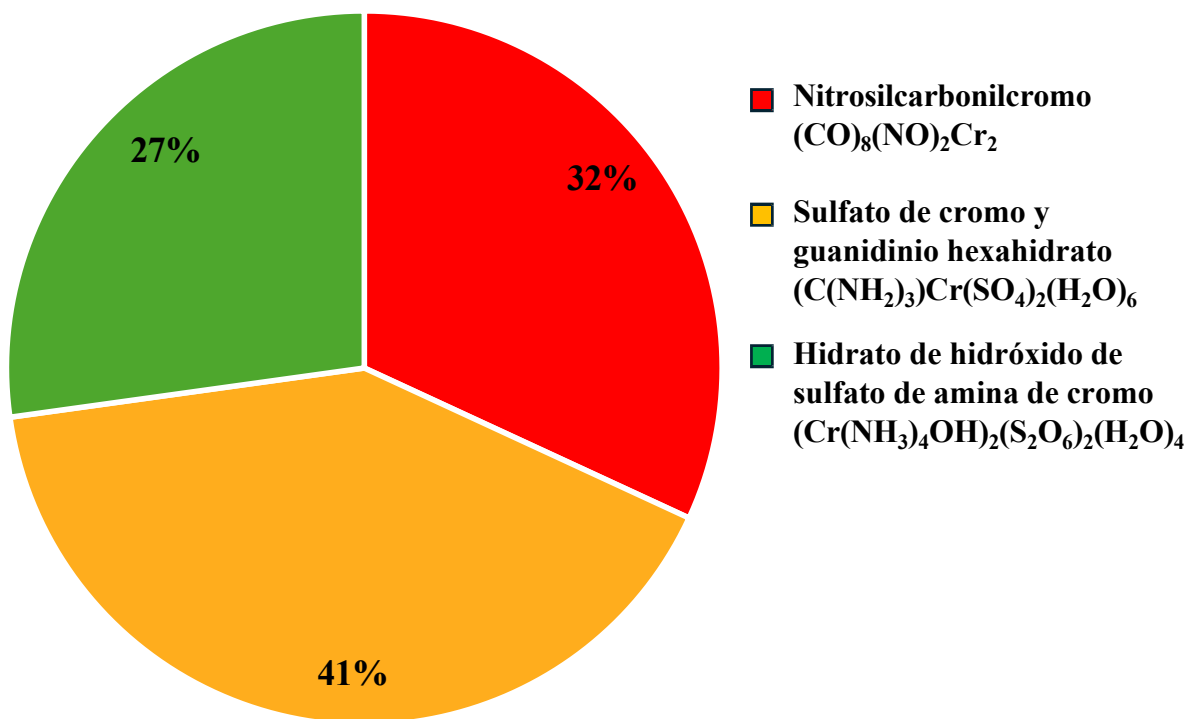
mezcladas, son afectadas por estos efectos, particularmente a los electrodos con membranas poliméricas que contaminan la solución por el flujo transmembrana de iones.

Por este tipo de casos, Bakker propuso un protocolo de medición de los coeficientes de selectividad no sesgados, utilizando las membranas poliméricas de los electrodos, pero sin los iones principales. Para realizar las mediciones es necesario hacerse en dos etapas, utilizando dos electrodos con la misma configuración de la membrana.

La primera etapa de este protocolo es realizar el mismo procedimiento del método de las soluciones separadas para diversos iones interferentes. Por medio de esta etapa se proporciona el orden de los iones organizados de acuerdo con su interferencia en comparación con el ion principal, de los iones más interferentes al menos interferente. Esto de acuerdo con la pendiente que muestren en la curva de calibración. En la segunda etapa se toma otro electrodo con la misma configuración de la membrana que no tenga el ion principal y se prueba en una solución con el ion menos interferente de la etapa anterior. Estas pruebas se realizan con soluciones de diferentes concentraciones de iones interferentes y luego con soluciones del ion principal. Con esto se construyen las curvas de calibración del ion menos interferente hasta el más interferente. Por medio de esto, se eliminan los efectos de intercambio iónico y transmembrana, obteniendo así coeficientes de selectividad más precisos y consistentes con los parámetros termodinámicos que describen la afinidad de los iones hacia la fase acuosa y la membrana. Por lo tanto, al emplear este protocolo permite obtener coeficientes de selectividad no dependientes de la concentración de iones, mejorando así la precisión de las mediciones⁷⁰.

9. Distribución porcentual de compuestos de cromo en el electrodo modificado

Se presenta la distribución porcentual de los componentes en el electrodo modificado y tratado con Cr(VI), según la base de datos Match 3 del difractómetro D500 Siemens con geometría $\theta 2\theta$. Esta información se obtuvo a partir de los difractogramas de rayos X, los cuales confirman la formación de compuestos de cromo con azufre. Estos resultados también respaldan la hipótesis sobre la interacción de la membrana selectiva con los iones de Cr(VI).



10. Resultados del análisis de varianza por RStudio

La Figura 10.1 se ilustran los efectos individuales de los factores considerados en el diseño factorial sobre la pendiente. Se observa que los ciclos tienen un impacto mínimo en la pendiente, ya que solo presentan un ligero aumento en su valor. En contraste, el pH si influye, ya que valores elevados de pH conducen a una disminución notable en la pendiente. Por otro lado, los CQDs tienen un efecto considerable al incrementar el valor de la pendiente. Sin embargo, se realizaron pruebas adicionales para confirmar que estos factores afectan de manera significativa la pendiente.

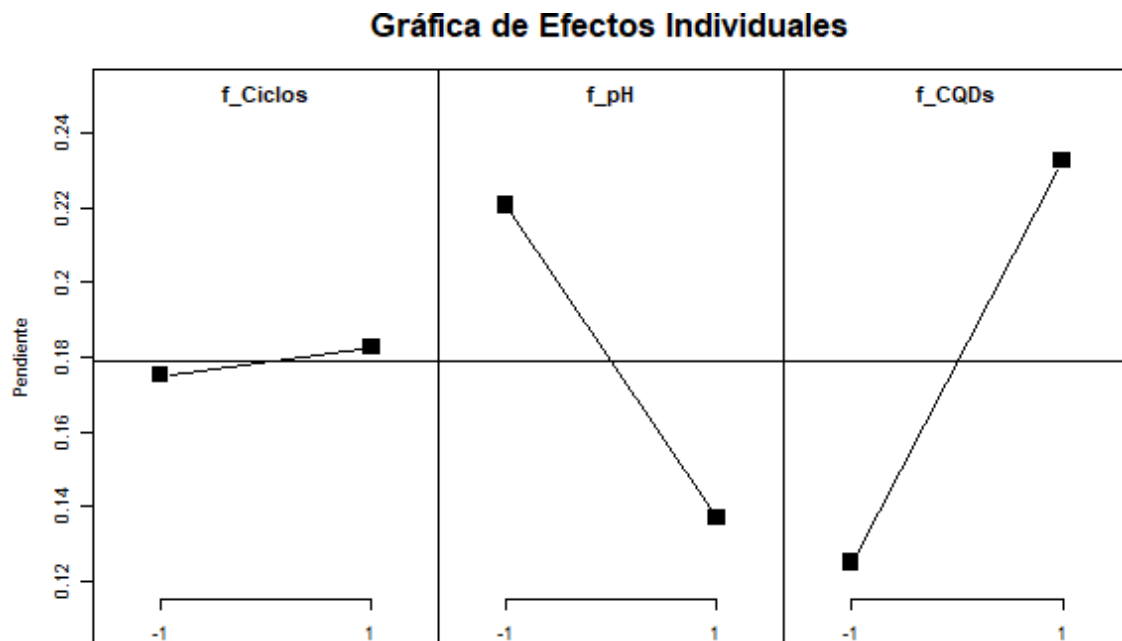


Figura 10.1 Gráfica de efectos individuales de los factores utilizados en el diseño factorial sobre el valor de la pendiente (Ciclos/ciclos en la electropolimerización de la β -CD; pH/pH utilizado en la misma electropolimerización; CQDs= la presencia o ausencia de los CQDs).

La Figura 10.2 presenta las interacciones que hay entre los factores y como afectan al valor de la pendiente. En esta imagen se observa que la interacción de los tres factores es significativa, ya que en todos los casos las líneas tienden a cruzarse o no son paralelas. Esto indica que el efecto de cada factor sobre la respuesta no es independiente, sino que está fuertemente influenciado por los niveles de los otros factores.

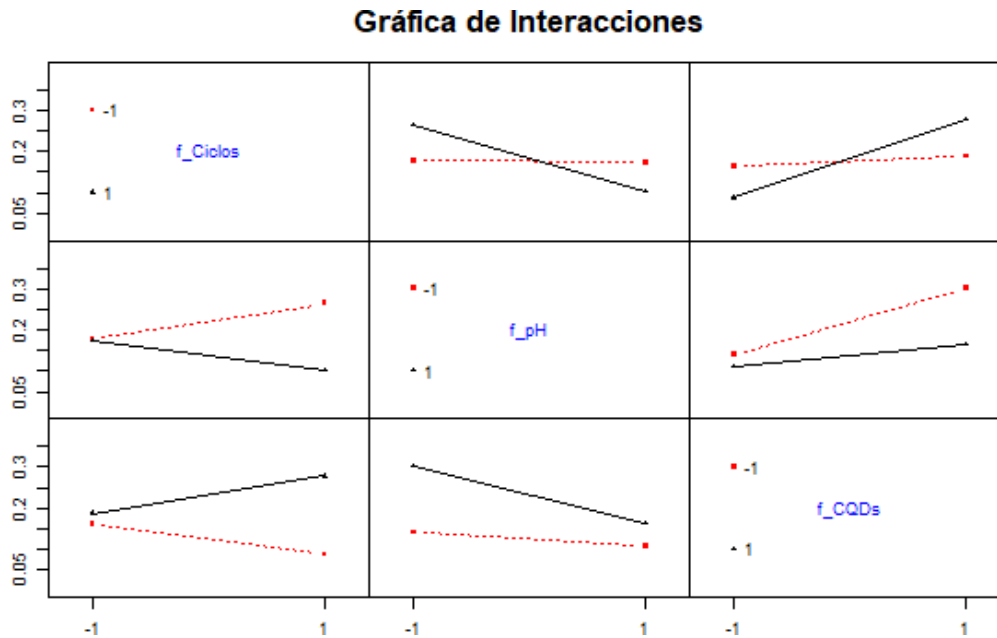


Figura 10.2 Gráfica de efectos de interacción de los factores utilizados en el diseño factorial sobre el valor de la pendiente (Ciclos/ciclos en la electropolimerización de la β -CD; pH/pH utilizado en la misma electropolimerización; CQDs= la presencia o ausencia de los CQDs).

La tabla 10.1 presenta los resultados del ANOVA para los factores y sus interacciones. Los datos revelan que el sistema estudiado está dominado principalmente por la interacción de los tres factores, siendo esta la única estadísticamente significativa, con un valor de p de 0.0242, menor al nivel de significancia de 0.05. Esto sugiere que el proceso no puede optimizarse considerando los factores de manera independiente, ya que ninguno de los efectos principales resultó significativo por sí solo.

Tabla 10.1 Tabla ANOVA obtenida por RStudio (Ciclos/ciclos en la electropolimerización de la β -CD; pH/pH utilizado en la misma electropolimerización; CQDs= la presencia o ausencia de los CQDs).

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor de F	Valor p
Ciclos	1	0.00033	0.00033	0.018	0.8961
pH	1	0.04208	0.04208	2.255	0.1526
CQDs	1	0.06953	0.06953	3.726	0.0715

Ciclos*CQDs	1	0.03762	0.03762	2.016	0.1748
Ciclos*pH	1	0.04112	0.04112	2.203	0.1571
pH*CQDs	1	0.01620	0.01620	0.868	0.3653
Ciclos*pH*CQDs	1	0.11570	0.11570	6.200	0.0242*
Residuales	16	0.29857	0.01866		

La Figura 10.3 muestra una gráfica Q-Q para evaluar la normalidad de los datos. Se observa que, si bien unos valores se desvían notoriamente de la línea de referencia, especialmente en los extremos, la mayoría de los datos siguen un patrón cercano a la normalidad, particularmente en la región central. Esto sugiere que los datos presentan una tendencia hacia la normalidad, aunque con ciertas desviaciones que podrían indicar la presencia de valores atípicos o una ligera asimetría.

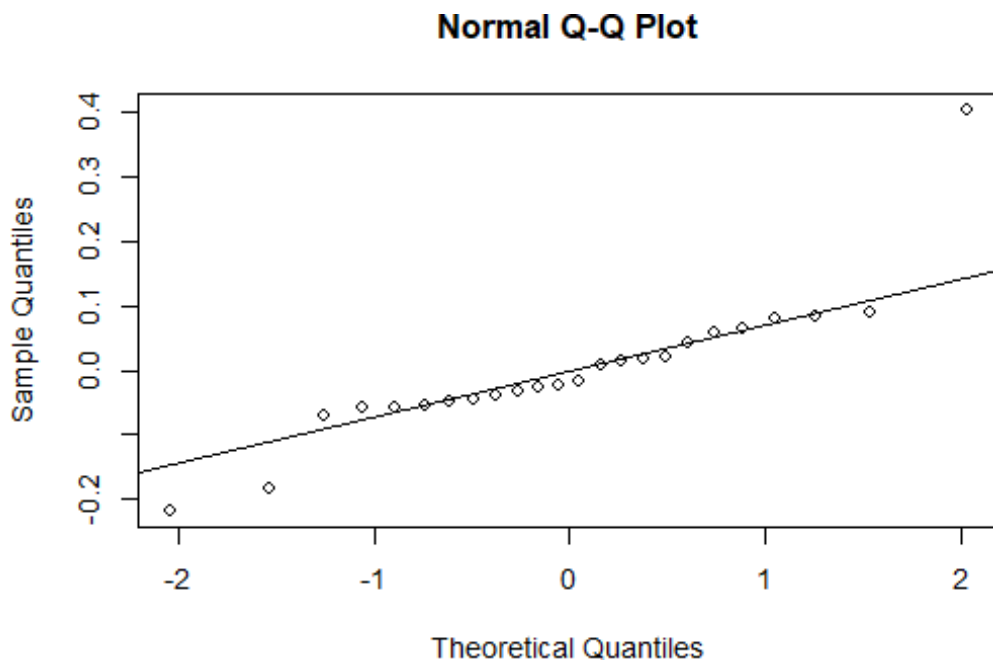


Figura 10.3 Gráfica Q-Q Normal obtenida con RStudio.

La Figura 10.4 muestra la relación entre los valores predichos y los residuos, lo que permite evaluar la homocedasticidad del modelo. Se observa que los residuos no siguen un patrón sistemático evidente, aunque se identifican algunos valores atípicos. En la región donde se concentra la mayoría de las observaciones, la varianza de los residuos parece mantenerse relativamente constante. Por lo tanto, el modelo cumple razonablemente bien con el supuesto de homocedasticidad en la región principal de los datos.

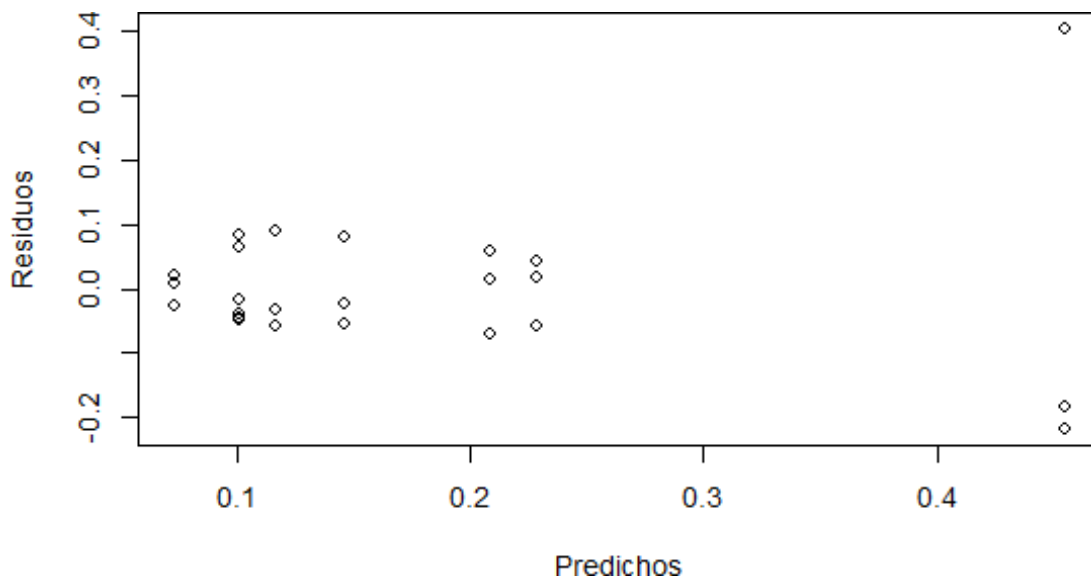


Figura 10.4 Gráfica de residuos y predichos obtenida con RStudio.

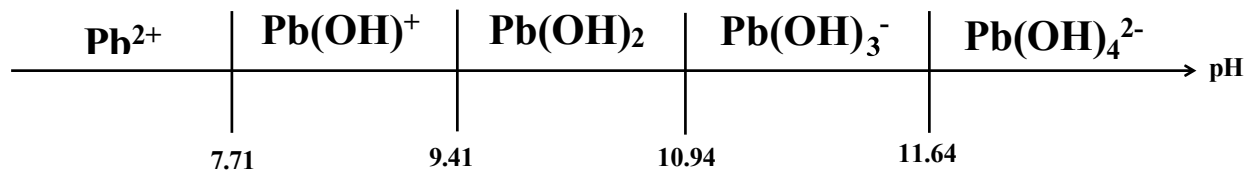
11. Cálculos realizados para construir el diagrama de zonas de predominio del sistema Pb(II)/H₂O

A continuación, se describe el procedimiento utilizado para realizar la construcción de los diagramas de zonas de predominio del sistema. Como punto de partida, se estableció el equilibrio generalizado del sistema:



Posteriormente, se construyeron los diagramas de zonas de predominio lineales en función del pH, utilizando las constantes de formación sucesivas para las especies del sistema, como se muestra a continuación:

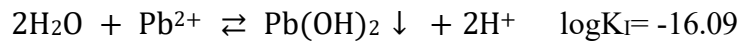
Diagrama de zonas de predominio Pb²⁺



Después, se establecen los intervalos de pH para determinar los equilibrios representativos en cada uno de ellos. Utilizando las constantes de formación y aplicando la ley de Hess, se calcula el valor de log K para cada equilibrio representativo en cada intervalo de pH. A partir de estos valores de log K, y empleando la ley de acción de masas, se obtiene una ecuación para calcular el valor de pPb²⁺ para cada valor de pH. De esta manera, cada valor de pPb²⁺ se asocia con un valor específico de pH. Finalmente, con estos valores de pPb²⁺ y pH, se construye el diagrama de zonas de predominio en un sistema de coordenadas, visualizando la dependencia entre ambas variables. A continuación, se presentan los cálculos que se realizaron para cada intervalo de pH:

Intervalo de pH

$$\text{pH} \leq 7.71$$



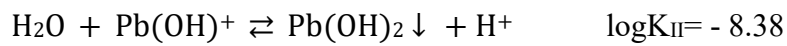
Eq. representativo

$$K_{\text{I}} = 10^{-16.09} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$\text{pPb}' = \log K_{\text{I}} + 2\text{pH} = -16.09 - 2(7.71) = -0.67$$

Intervalo de pH

$$7.71 \leq \text{pH} \leq 9.41$$



Eq. representativo

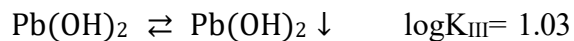
$$K_{\text{II}} = 10^{-8.38} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2][\text{H}^+]}{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}$$

$$\text{pPb}' = \log K_{\text{II}} + \text{pH} = -8.38 - 7.71 = -0.67$$

$$\text{pPb}' = \log K_{\text{II}} + \text{pH} = -8.38 - 9.41 = 1.03$$

Intervalo de pH

$$9.41 \leq \text{pH} \leq 10.94$$



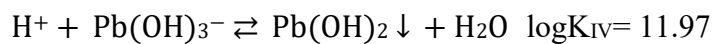
Eq. representativo

$$K_{\text{III}} = 10^{1.03} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}$$

$$\text{pPb}' = \log K_{\text{III}} = 1.03$$

Intervalo de pH

$$10.94 \leq \text{pH} \leq 11.64$$



Eq. representativo

$$K_{\text{IV}} = 10^{11.97} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{H}^+][\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}$$

$$\text{pPb}' = \log K_{\text{IV}} - \text{pH} = 11.97 - 10.94 = 1.03$$

$$\text{pPb}' = \log K_{\text{IV}} - \text{pH} = 11.97 - 11.64 = 0.33$$

Intervalo de pH

$$11.64 \leq \text{pH} \leq 14.0$$



$$K_v = 10^{23.61} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{H}^+]^2 [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}]}$$

$$\text{pPb}' = \log K_v - 2\text{pH} = 23.61 - 2(11.64) = 0.33$$

$$\text{pPb}' = \log K_v - 2\text{pH} = 23.61 - 2(14.0) = -4.39$$

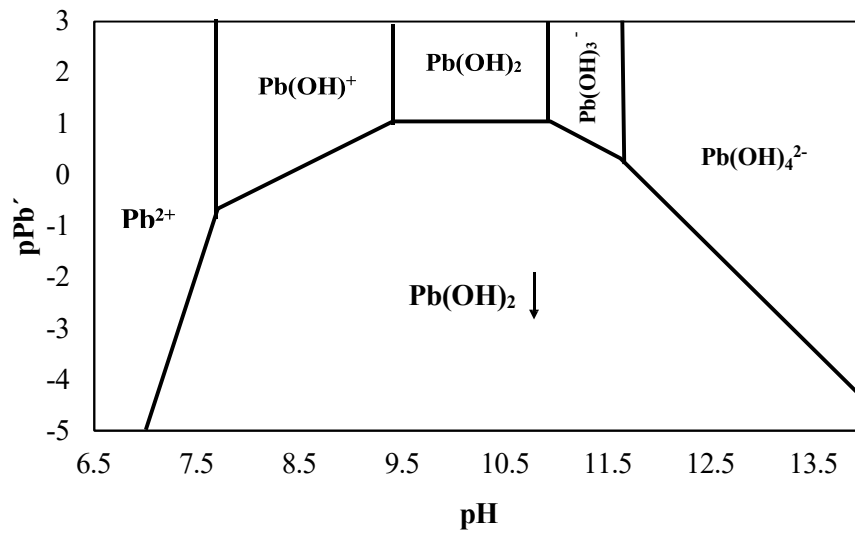


Figura 11.1 Diagrama de zonas predominio del sistema de Pb(II)/H₂O.

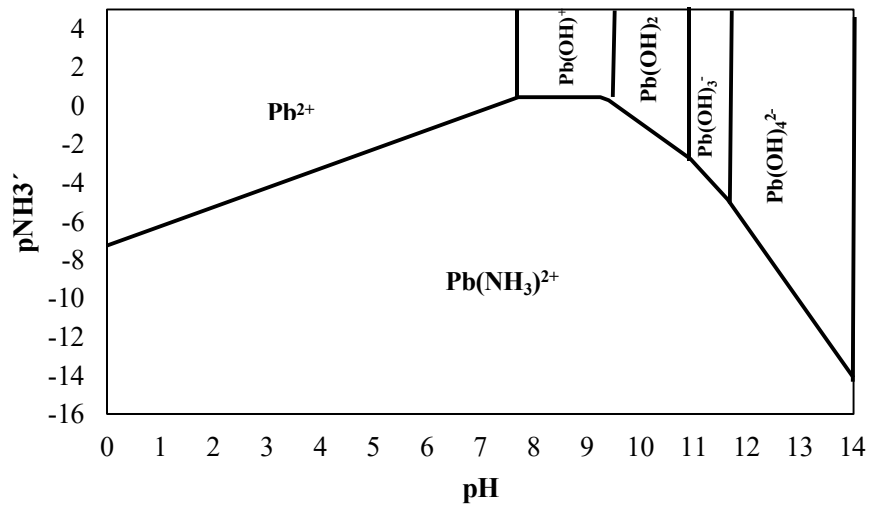


Figura 12.1 Diagrama de zonas predominio del sistema de Pb(II)/NH₃/H₂O.

12. Cálculos realizados para construir el diagrama de zonas de predominio del sistema Pb(II)/NH₃/H₂O

A continuación, se describe el procedimiento utilizado para realizar los cálculos necesarios para la construcción de los diagramas de zonas de predominio de este sistema. Como punto de partida, se estableció el equilibrio generalizado del sistema:



Posteriormente, se construyeron los diagramas de zonas de predominio lineales en función del pH, utilizando las constantes de formación sucesivas para las especies del sistema, como se muestra a continuación:

Diagrama de zonas de predominio Pb[′]

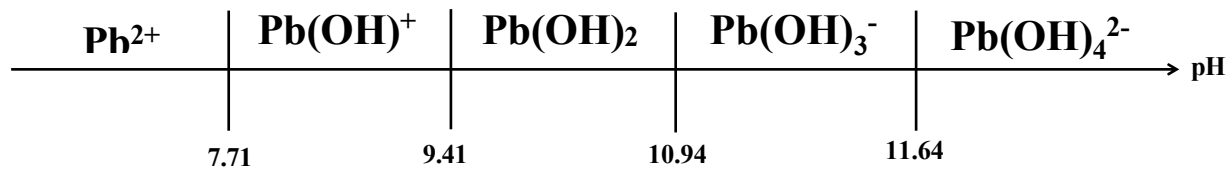


Diagrama de zonas de predominio NH₃[′]

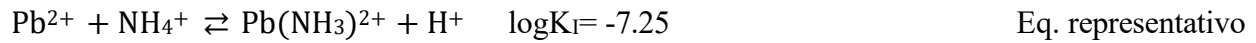


Después, se establecen los intervalos de pH para determinar los equilibrios representativos en cada uno de ellos. Utilizando las constantes de formación y aplicando la ley de Hess, se calcula el valor

de logK para cada equilibrio representativo en cada intervalo de pH. A partir de estos valores de logK, y empleando la ley de acción de masas, se obtiene una ecuación para calcular el valor de pNH₃' para cada valor de pH. De esta manera, cada valor de pNH₃' se asocia con un valor específico de pH. Finalmente, con estos valores de pNH₃' y pH, se construye el diagrama de zonas de predominio en un sistema de coordenadas, visualizando la dependencia entre ambas variables. A continuación, se presentan los cálculos que se realizaron para cada intervalo de pH:

Intervalo de pH

$$0 \leq \text{pH} \leq 7.71$$



$$K_{\text{I}} = 10^{-7.25} = \frac{[\text{Pb}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{Pb}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Pb}^{2+}]10^{-7.25}}$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{\text{I}} + \text{pH} = -7.25 + 0 = -7.25$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{\text{I}} + \text{pH} = -7.25 + 7.71 = 0.46$$

Intervalo de pH

$$7.71 \leq \text{pH} \leq 9.25$$



$$\text{pNH}_3' = \log K_{\text{II}} = 0.46$$

Intervalo de pH

$$9.25 \leq \text{pH} \leq 9.41$$



$$K_{\text{I}} = 10^{9.71} = \frac{[\text{Pb}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{H}^+][\text{Pb}(\text{OH})^+][\text{NH}_3]}$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{\text{III}} - \text{pH} = 9.71 - 9.25 = 0.46$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{\text{III}} - \text{pH} = 9.71 - 9.41 = 0.3$$

Intervalo de pH

$$9.41 \leq \text{pH} \leq 10.94$$



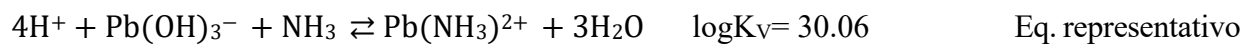
$$K_I = 10^{19.12} = \frac{[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{Pb}(\text{OH})_2] [\text{NH}_3]}$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{IV} - 2\text{pH} = 19.12 - 2(9.41) = 0.3$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{IV} - 2\text{pH} = 19.12 - 2(9.41) = -2.76$$

Intervalo de pH

$$10.94 \leq \text{pH} \leq 11.64$$



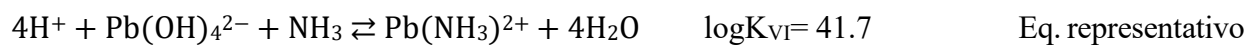
$$K_I = 10^{30.06} = \frac{[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^3 [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] [\text{NH}_3]}$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_V - 3\text{pH} = 30.06 - 3(10.94) = -2.76$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_V - 3\text{pH} = 30.06 - 3(11.64) = -4.86$$

Intervalo de pH

$$11.64 \leq \text{pH} \leq 14.0$$



$$K_I = 10^{41.7} = \frac{[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^3 [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}] [\text{NH}_3]}$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{VI} - 4\text{pH} = 41.7 - 4(11.64) = -4.86$$

$$\text{pNH}_3' = \log K_{VI} - 4\text{pH} = 41.7 - 4(14.0) = -14.3$$

13. Cálculos realizados para curva teórica

Para calcular la curva de valoración teórica se parte de la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{Cr(VI)''/Cr(VI)'}} + \frac{RT}{zF} \log \left(\frac{[\text{Cr(VI)''}]}{[\text{Cr(VI)'}]} \right)$$

Donde:

$E^{\circ}_{\text{Cr(VI)''/Cr(VI)'}}$: Es el potencial estándar de las especies Cr(VI)' correspondiendo al Cr(VI) en la membrana y Cr(VI)'' correspondiendo al Cr(VI) en solución.

R: constante de los gases ideales

T: la temperatura estándar en Kelvin

z: la carga del ion

F: la constante de Faraday

$\frac{[\text{Cr(VI)''}]}{[\text{Cr(VI)']}}$: el cociente de las concentraciones de Cr(VI)'' y Cr(VI)'.

Además, se consideran los demás potenciales presentes:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{Cr(VI)''/Cr(VI)'}} + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{[\text{Cr(VI)''}]}{[\text{Cr(VI)']}} \right) - E_{\text{ref}} + E_{\text{error}}$$

Donde

E_{ref} : es el potencial de referencia

E_{error} : es el potencial de error.

Estos potenciales al igual que el potencial estándar son iguales, por lo que se agrupan en una sola constante que será E' .

$$E' = E_{Cr(VI)''}^{\circ} - E_{ref} + E_{error} = cte$$

También hay otro factor que es constante, que en este caso es la concentración de Cr(VI) en la membrana $[Cr(VI)']$ por lo que se agrupa en una nueva constante llamada E'' .

$$[Cr(VI)'] = cte$$

$$E_{celda} = E' - \frac{RT}{zF} \log[Cr(VI)'] + \frac{RT}{zF} \log[Cr(VI)']$$

Resultando

$$E_{celda} = E'' + \frac{RT}{zF} \log[Cr(VI)']$$

El valor de $\frac{RT}{F}$ corresponde a 59.16 mV y tomando en cuenta que el Cr(VI) está presente en forma de cromatos, el valor de z es de -2, por lo que el 59.16 mV se divide entre -2, lo que resultaría en un valor de -29.58 mV y se sustituye en la ecuación, obteniéndose:

$$E_{celda} = E'' - 29.58 \log[Cr(VI)']$$

Como se mencionó en el Capítulo 6, el valor de E'' se calculó a partir de la ecuación 6.2. Despejando E'' , se obtiene la siguiente ecuación:

$$E'' = E_{celda} + 29.58 \log[C_0]$$

Al inicio de la valoración, el potencial de celda inicial fue de -24.5 mV, con una concentración inicial de Cr(VI) era de 1×10^{-4} mol L⁻¹.

$$E'' = -24.5 \text{ mV} + 29.58 \text{ mV} \log[1 \times 10^{-4}]$$

Resultando

$$E'' = -142.82 \text{ mV}$$

Referencias

- ¹ Jenkins, G. M., and K. Kawamura. "Structure of glassy carbon." *Nature* 231.5299 (1971): 175-176.
- ² Jenkins, Gwyn Morgan, and Kiyoshi Kawamura. *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char*. Cambridge University Press, 1976.
- ³ Harris, Peter JF. "New perspectives on the structure of graphitic carbons." *Critical reviews in solid state and materials sciences* 30.4 (2005): 235-253.
- ⁴ Yi, Youngmi, et al. "Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode." *Catalysis Today* 295 (2017): 32-40.
- ⁵ Odutemowo, Opeyemi Shakirah, et al. "Changes in the mechanical, structural and electrical properties of glassy carbon due to strontium and silver co-implantation and annealing." *Applied Surface Science* 537 (2021): 147929.
- ⁶ Dekanski, Aleksandar, et al. "Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation." *Carbon* 39.8 (2001): 1195-1205.
- ⁷ Kurkov, Sergey V., and Thorsteinn Loftsson. "Cyclodextrins." *International journal of pharmaceuticals* 453.1 (2013): 167-180.
- ⁸ Gaidamauskas, Ernestas, et al. "Deprotonation of β -cyclodextrin in alkaline solutions." *Carbohydrate research* 344.2 (2009): 250-254.
- ⁹ Lenik, Joanna, and Renata Łyszczek. "A Potentiometric Sensor for Ketoprofen Based on a β -Cyclodextrin Derivative." *Journal of Analytical Chemistry* 77.2 (2022): 246-256.
- ¹⁰ Lenik, Joanna, and Renata Łyszczek. "Functionalized β -cyclodextrin based potentiometric sensor for naproxen determination." *Materials Science and Engineering: C* 61 (2016): 149-157.
- ¹¹ Lenik, Joanna. "A new potentiometric electrode incorporating functionalized β -cyclodextrins for diclofenac determination." *Materials Science and Engineering: C* 45 (2014): 109-116.
- ¹² Roa Morales, Gabriela, Teresa Ramírez Silva, and Laura Galicia. "Carbon paste electrodes electrochemically modified with cyclodextrins." *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (2003): 355-360.
- ¹³ Pereira, Arnaldo César, Ana Elisa Ferreira Oliveira, and Guilherme Braga Bettio. " β -Cyclodextrin electropolymerization: mechanism, electrochemical behavior, and optimization." *Chemical Papers* 73 (2019): 1795-1804.
- ¹⁴ Heryanto, Rudi, et al. "Potentiometric sensor for chromium (VI) using a composite of diphenylcarbazine-natural zeolite-modified membrane electrodes." *ScienceAsia* 48.4 (2022).
- ¹⁵ Korany, Mohamed Ali, and Rehab K. Mahmoud. "A new approach for determination of water soluble hexavalent chromium in real cement and industrial water samples using Ni-Fe layered double hydroxides/urea/glycerol nanocomposite based potentiometric sensor." *Microchemical Journal* 171 (2021): 106890.
- ¹⁶ Lim, Shi Ying, Wei Shen, and Zhiqiang Gao. "Carbon quantum dots and their applications." *Chemical Society Reviews* 44.1 (2015): 362-381.
- ¹⁷ Baker, Sheila N, and Gary A Baker. "Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights." *Angewandte Chemie (International ed. in English)* vol. 49,38 (2010): 6726-44. doi:10.1002/anie.200906623.
- ¹⁸ Rivera-Álvarez, Andrea, Arianna Quesada, and Sergio A. Paniagua. "Síntesis, propiedades y aplicaciones de puntos cuánticos a base de carbono." (2022).
- ¹⁹ Kumar, Pawan, et al. "A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics." *RSC advances* 12.8 (2022): 4714-4759.
- ²⁰ Jelinek, Raz. "Carbon quantum dots." *Carbon quantum dots*. Springer International Publishing, Cham (2017): 29-46.
- ²¹ Mukerjee, Rahul, and CF Jeff Wu. *A modern theory of factorial design*. Springer Science & Business Media, 2007.
- ²² Gutiérrez Pulido, Humberto, Román de la Vara Salazar. 3a ed, McGraw-Hill/Interamericana, 2012.

-
- ²³ Uskoković, Vuk. "A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications." *Carbon Trends* 5 (2021): 100116.
- ²⁴ Chen, Chao, et al. "A novel dopamine electrochemical sensor based on a β -cyclodextrin/Ni-MOF/glassy carbon electrode." *Microchemical Journal* 194 (2023): 109328.
- ²⁵ Wang, Rong, et al. "An electrochemical sensor based on electropolymerization of β -Cyclodextrin on glassy carbon electrode for the determination of fenitrothion." *Sensors* 23.1 (2022): 435.
- ²⁶ Healy, Bronach, et al. "Electrochemical determination of acetaminophen at a carbon electrode modified in the presence of β -cyclodextrin: role of the activated glassy carbon and the electropolymerised β -cyclodextrin." *Journal of Solid State Electrochemistry* 25 (2021): 2599-2609.
- ²⁷ Karim-Nezhad, Ghasem, et al. "Electropolymerized β -cyclodextrin as an Efficient Recognition Element Toward a Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Sumatriptan." *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* 10.4 (2023): 375-385.
- ²⁸ Zhou, Yu, et al. "Surface optimization of glassy carbon electrode with graphitized and carboxylated multi-walled carbon nanotubes@ β -cyclodextrin nanocomposite for electrochemical determination of methyl parathion." *International Journal of Electrochemical Science* 17.6 (2022): 220653.
- ²⁹ Nikhil, S., et al. "A selective and sensitive electrochemical determination of catechol based on reduced graphene oxide decorated β -cyclodextrin nanosheet modified glassy carbon electrode." *Advanced Powder Technology* 32.7 (2021): 2148-2159.
- ³⁰ Sharma, Pooja, et al. "Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction." *Bioengineered* 13.3 (2022): 4923-4938.
- ³¹ Azeez, Nazeer Abdul, et al. "Nano-remediation of toxic heavy metal contamination: Hexavalent chromium [Cr (VI)]." *Chemosphere* 266 (2021): 129204.
- ³² Cheong, Yi Heng, Liya Ge, and Grzegorz Lisak. "Highly reproducible solid contact ion selective electrodes: Emerging opportunities for potentiometry—A review." *Analytica Chimica Acta* 1162 (2021): 338304.
- ³³ Luger, Sebastian, et al. "Development of Ion-selective Electrodes for Tropane, Atropine, and Scopolamine—A Concept for the Analysis of Tropane Alkaloids." *Electroanalysis* 34.10 (2022): 1579-1586.
- ³⁴ Luan, Liping, et al. "Selective capture of Hg (II) and Ag (I) from water by sulfur-functionalized polyamidoamine dendrimer/magnetic Fe₃O₄ hybrid materials." *Separation and Purification Technology* 257 (2021): 117902.
- ³⁵ Fernández-Maestre, Roberto y Colpas-Castillo, Fredy. "Adsorción de mercurio y cadmio en carbón subbituminoso oxidado-xantado, sulfonado o activado y resina sintética comercial." *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica* 18.1 (2015): 241-250.
- ³⁶ Bradshaw, Jerald S., and Reed M. Izatt. "Crown ethers: the search for selective ion ligating agents." *Accounts of chemical research* 30.8 (1997): 338-345.
- ³⁷ Alp, Hakan, et al. "New heavy metal ion-selective macrocyclic ligands with nitrogen and sulfur donor atoms and their extractant properties." *Separation Science and Technology* 42.4 (2007): 835-845.
- ³⁸ Gohdes, Joel W., et al. "Preparation of water-soluble polymers modified with sulfur donors for recovery of heavy metals." *Separation Science and Technology* 36.12 (2001): 2647-2658.
- ³⁹ Soleymani-Babadi, Susan, et al. "Synthesis, Structural Characterization, Photophysical Properties, and Antibacterial Assessment of Silver (I)-Thione Coordination Polymers Based on a Competition between Nitrate Anion and Coanions CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, and SbF₆⁻." *Crystal Growth & Design* 19.9 (2019): 4934-4948.
- ⁴⁰ Kaur, Ajaypal, et al. "Nanocomposites of carbon quantum dots and graphene quantum dots: environmental applications as sensors." *Chemosensors* 10.9 (2022): 367.
- ⁴¹ Tian, Lin, et al. "Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis." *Journal of Energy Chemistry* 55 (2021): 279-294.
- ⁴² Nazri, Nur Afifah Ahmad, et al. "Carbon quantum dots for optical sensor applications: A review." *Optics & Laser Technology* 139 (2021): 106928.

-
- ⁴³ Hakiem, Ahmed Faried Abdel, et al. "Carbon Nano-Dots based potentiometric sensor for the assay of the antiviral agent; Valacyclovir: In-Depth DFT Calculations, application to the pharmaceutical formulation and greenness assessment." *Microchemical Journal* 206 (2024): 111423.
- ⁴⁴ Rojas-Valencia, O. G., et al. "Synthesis of blue emissive carbon quantum dots from Hibiscus Sabdariffa flower: Surface functionalization analysis by FT-IR spectroscopy." *Materialia* 19 (2021): 101182.
- ⁴⁵ Sanati, Mahnaz, et al. "Employment of Optimal Mixture Design to Optimize Selective and Sensitive Manganese (II) Potentiometric Sensor in Environmental and Biological Samples." *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* 15.6 (2023): 428-443.
- ⁴⁶ Khoshnood, Razieh Sanavi, et al. "Sensitive and Selective Potentiometric Sensor Based on Carbon Paste Electrode for Determining Cerium (III) Ions in Soil and Water Samples; Simplex Lattice Mixture Design Application." *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* 14.10 (2022): 953-967.
- ⁴⁷ Finšgar, Matjaž, and Barbara Rajh. "A Factorial Design and Simplex Optimization of a Bismuth Film Glassy Carbon Electrode for Cd (II) and Pb (II) Determination." *Chemosensors* 11.2 (2023): 129.
- ⁴⁸ Draz, Mohammed E., et al. "Quality-by-design ecofriendly potentiometric sensor for rapid monitoring of hydroxychloroquine purity in the presence of toxic impurities." *Scientific Reports* 14.1 (2024): 6869.
- ⁴⁹ Draz, Mohammed E., et al. "Experimentally designed potentiometric sensor for green real-time and direct assay of hazardous bromate in bakery products." *Food Chemistry* 406 (2023): 135042.
- ⁵⁰ Teekayupak, Kanyapat, et al. "Large-scale fabrication of ion-selective electrodes for simultaneous detection of Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ in biofluids using a smartphone-based potentiometric sensing platform." *Microchimica Acta* 190.6 (2023): 237.
- ⁵¹ Özbek, Oğuz. "A novel potentiometric sensor for the determination of Pb (II) Ions based on a carbothioamide derivative in PVC matrix." *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry* 9.3 (2022): 651-662.
- ⁵² Özbek, Oguz, et al. "Synthesis and sensor properties of a phenol derivative molecule: potentiometric determination of silver (I) ions." *Electrocatalysis* 13.4 (2022): 486-493.
- ⁵³ Özbek, Oguz, et al. "New solid state contact potentiometric sensor based on a thiosemicarbazone derivative molecule for determination of copper (II) ions in environmental samples." *Polyhedron* 252 (2024): 116878.
- ⁵⁴ Pietrzak, Karolina, et al. "Metal oxide nanoparticles as solid contact in ion-selective electrodes sensitive to potassium ions." *Talanta* 243 (2022): 123335.
- ⁵⁵ Dalkıran, Berna, et al. "Chromate-selective electrodes prepared by using calix [4] arenes for the speciation of Cr (VI) and Cr (III)." *Ionics* 23 (2017): 2509-2519.
- ⁵⁶ Chávez-Ramos, Kenia, and Dalia Bonilla-Martínez. "La formación de precipitados bajo el efecto de la acidez en el método de Mohr." *Educación química* 25.4 (2014): 440-445.
- ⁵⁷ Chikunova, A. S., and V. I. Vershinin. "Determining the Total Base Number of Engine Oils Using Potentiometric Titration." *Inorganic Materials* 57.14 (2021): 1440-1446.
- ⁵⁸ Hassan, Abeer ME, et al. "Two Versatile Pencil Graphite–Polymer Sensor Electrodes Coupled with Potentiometry and Potentiometric Titration Methods: Profiling Determinations of Vitamin V in Tablets and Urine Samples." *Sensors* 22.23 (2022): 9128.
- ⁵⁹ Trejo Córdova, Gabriel, et al. *Diagramas De Zonas De Predominio Aplicados Al Análisis Químicos*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 1993.
- ⁶⁰ Ringbom, Anders. *Formación de complejos en química analítica*. Alhambra, 1979.
- ⁶¹ Shibaev, A. Yu, et al. "Potentiometric sensor for chromium (VI) determination." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1611. No. 1. IOP Publishing, 2020.
- ⁶² Ansari, Reza, Ali Fallah Delavar, and Ali Mohammad-khah. "A solid state Cr (VI) ion-selective electrode based on polypyrrole." *Microchimica Acta* 178 (2012): 71-79.
- ⁶³ Choi, Young-Woo, Norihiko Minoura, and Seung-Hyeon Moon. "Potentiometric Cr (VI) selective electrode based on novel ionophore-immobilized PVC membranes." *Talanta* 66.5 (2005): 1254-1263.
- ⁶⁴ Dalkıran, Berna, et al. "Chromate-selective electrodes prepared by using calix [4] arenes for the speciation of Cr (VI) and Cr (III)." *Ionics* 23 (2017): 2509-2519.

-
- ⁶⁵ Hashemi, Somayeh, and Alireza Nezamzadeh-Ejhi. "A novel chromium selective electrode based on surfactant-modified Iranian clinoptilolite nanoparticles." *Desalination and Water Treatment* 57.7 (2016): 3304-3314.
- ⁶⁶ Elgrishi, Noémie, et al. "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry." *Journal of chemical education* 95.2 (2018): 197-206.
- ⁶⁷ Scholz, Fritz. *Electroanalytical methods*. Vol. 1. Berlin: Springer, 2010.
- ⁶⁸ Kissinger, Peter T., and William R. Heineman. "Cyclic voltammetry." *Journal of chemical education* 60.9 (1983): 702.
- ⁶⁹ Bobacka, Johan, Ari Ivaska, and Andrzej Lewenstam. "Potentiometric ion sensors." *Chemical reviews* 108.2 (2008): 329-351.
- ⁷⁰ Mikhelson, Konstantin N. *Ion-selective electrodes*. Vol. 81. Berlin: Springer, 2013.
- ⁷¹ Zhang, Junfei, and Shili Li. "Sensors for detection of Cr (VI) in water: a review." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 101.8 (2021): 1051-1073.
- ⁷² Makarychev-Mikhailov, S., A. Shvarev, and Eric Bakker. "New trends in ion-selective electrodes." *Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications*. 2008. 71-114.
- ⁷³ Lindner, Ernő, and Bradford D. Pendley. "A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: An analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; Tutorial." *Analytica chimica acta* 762 (2013): 1-13.
- ⁷⁴ Rousseau, Celeste R., and Philippe Bühlmann. "Calibration-free potentiometric sensing with solid-contact ion-selective electrodes." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 140 (2021): 116277.
- ⁷⁵ Pingarrón Carrazón, José Manuel, and Pedro Sanchez Batanero. *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*. Síntesis, 1999.
- ⁷⁶ Gómez-Biedma, S., E. Soria, and M. Vivó. "Análisis electroquímico." *Revista de Diagnóstico Biológico* 51.1 (2002): 18-27.
- ⁷⁷ Montoya, Nancy Molina, Patricia Aguilar Casas, and Clemencia Cordovez Wandurraga. "Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana." *Ciencia y Tecnología para la salud visual y ocular* 8.1 (2010): 77-88.
- ⁷⁸ Lu, Songhua, et al. "The removal mechanism of Cr (VI) by calcium titanate: Insight into the role of surface reduced Cr (III) in removal process." *Applied Surface Science* 601 (2022): 154235.
- ⁷⁹ Cromo, Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 2012.
- ⁸⁰ Environmental Protection Agency (EPA), National primary drinking water regulations; final rule, Fed. Regist, 56, 1991, 3536-3537.
- ⁸¹ Small Entity Compliance Guide for Hexavalent Chromium Standards, Occupational Safety and Health Administration (OSHA).
https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/OSHA_small_entity_comp.pdf, 2006.
- ⁸² Guertin, Jacques, James A. Jacobs, and Cynthia P. Avakian. *Chromium (VI) handbook*. CRC press, 2004.
- ⁸³ Koryta, Jirm, and Karel Stulik. "Ion-selective electrodes." (1983).
- ⁸⁴ Buck, Richard P., and Erno Lindner. "Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994)." *Pure and Applied Chemistry* 66.12 (1994): 2527-2536.
- ⁸⁵ Lindner, Ernő, and Yoshio Umezawa. "Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro-and microfabricated ion-selective electrodes (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry* 80.1 (2008): 85-104.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00127

Matrícula: 2231802441

Diseño de un nuevo electrodo potenciométrico para la detección de Cr(VI) en solución acuosa.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 3 del mes de junio del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ERIKA RODRIGUEZ SEVILLA
DRA. LAURA GALICIA LUIS
DRA. DAFNE SARAHIA GUZMAN HERNANDEZ

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: MANUEL OCHOA PEREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobat

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



MANUEL OCHOA PEREZ
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTA

DRA. ERIKA RODRIGUEZ SEVILLA

VOCAL

DRA. LAURA GALICIA LUIS

SECRETARIA

DRA. DAFNE SARAHIA GUZMAN
HERNANDEZ