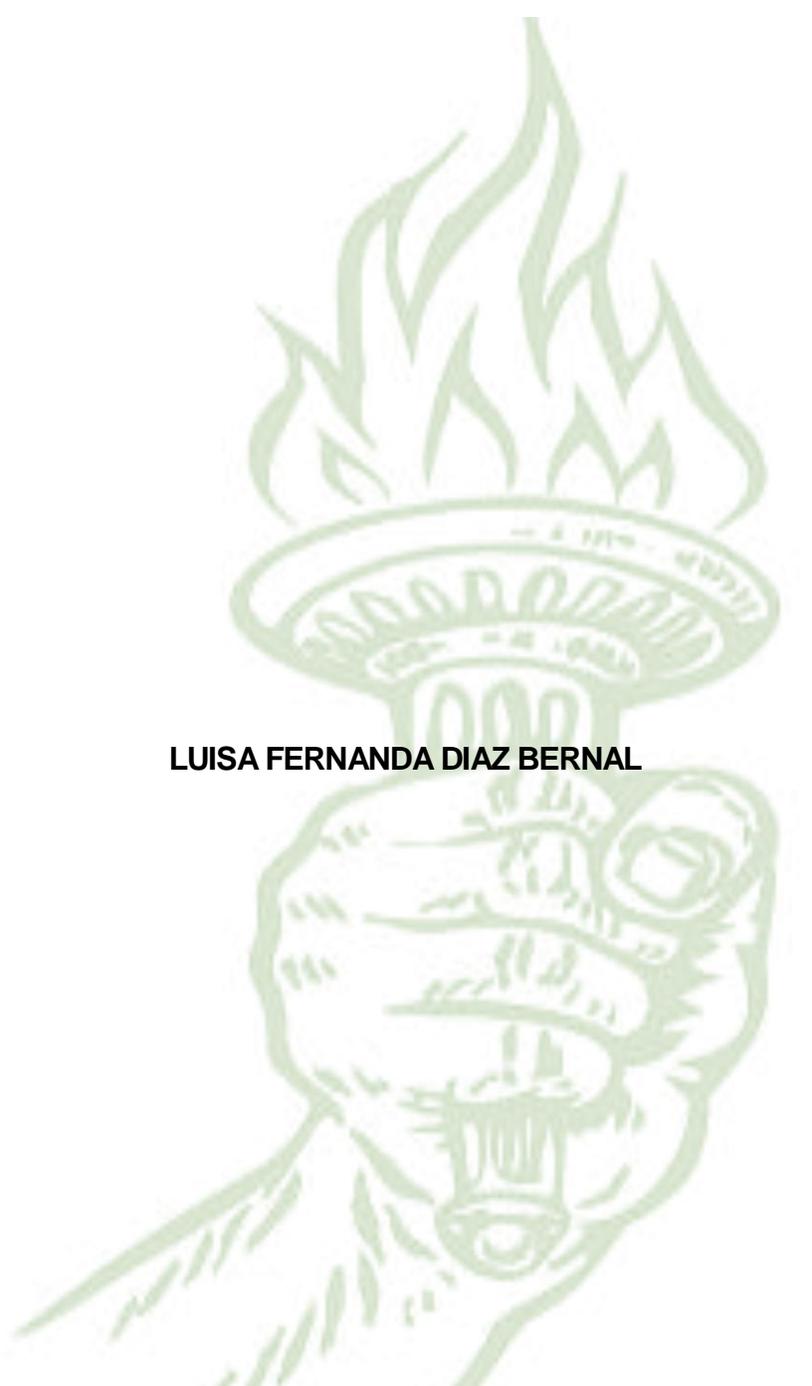


**DESARROLLO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES BASADOS EN LOS
IONÓFOROS SALEN Y SALCN**



LUISA FERNANDA DIAZ BERNAL

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
POPAYAN
2019**

**DESARROLLO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES BASADOS EN LOS
IONÓFOROS SALEN Y SALCN**

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

LUISA FERNANDA DIAZ BERNAL

**Director:
Dr. GERMAN CUERVO OCHOA
Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL)**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
POPAYAN
2019**

Notas de Aceptación

Director _____

German Cuervo Ochoa, Dr.

Jurado _____

Andrea Cabanzo, Dr.

Jurado _____

Jackeline Muñoz Z., Dr.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por su apoyo incondicional, a mi madre por su fortaleza, por ser ejemplo de persistencia y entereza. A mi abuelita por su apoyo, amor incondicional, quien es mi moto y ejemplo de vida.

A mis amigos por ofrecerme sonrisas y buenas memorias. Por enseñarme que la familia no siempre lleva tu sangre, que las alegrías y logros también se comparten y se sienten propios.

Al Dr. German Cuervo, por su colaboración, dedicación y buenos consejos.

¡Muchas gracias!

CONTENIDO

LISTA DE ACRONIMOS.....	II
LISTA DE ECUACIONES	III
LISTA DE TABLAS.....	IV
LISTA DE FIGURAS	V
1 INTRODUCCION	1
2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
3 OBJETIVO GENERAL	3
3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
4 MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	4
4.1 SALEN.....	4
4.1.1 Utilidad de Salen	4
4.2 COMPUESTOS TIPO SALEN COMO IONÓFOROS	5
4.3 ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES.....	6
5 METODOLOGIA.....	11
5.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES	11
5.1.1 Reactivos	11
5.1.2 Disolventes	11
5.1.3 Equipos.....	12
5.2 Síntesis de los ligandos Salen y Salcn en medio acuoso.....	12
5.3 Preparación de la membrana	13
5.4 Montaje de la membrana en el electrodo.....	14
5.5 Medida del potencial.....	15
5.5.1 Efecto del pH de la solución.....	15
5.5.2 Respuesta de iones metálicos	16
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
6.1 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS.....	17
6.2 COMPOSICION DE LA MEMBRANA	21
6.3 COMPORTAMIENTO DE LAS MEMBRANAS	22
6.3.1 Efecto del pH de la solución.....	22
6.3.2 Respuesta a iones metálicos.	28
8 CONCLUSIONES	46
9 RECOMENDACIONES.....	47
10 BIBLIOGRAFIA.....	48

LISTA DE ACRONIMOS

ACN	Acetonitrilo
Amb.	Ambiente
AO	Ácido oleico
BrSalcn	<i>N, N'</i> -Bis (5-Bromo- saliciden)-ciclihexanodiiminato
BrSalen	<i>N, N'</i> -Bis (5-Bromo- saliciden)-etilendiiminato
DMSO	Dimetilsulfoxido
E	Potencial
ESI	Electrodo selectivo de iones
ESIs	Electrodo selectivo de iones de contacto solido
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
MES	Acido 2-N-morfilino etanosulfónico
NaTFB	Tetrafenilborato de Sodio
NDBBD	<i>N, N'</i> -Bis-(4-dimetilamino-bencildeno)-bencen-1,2-diamina
o- NPOE	<i>orto</i> -Nitrofeniloctiléter
PCV	Policloruro de vinilo
Salcn	<i>N, N'</i> -Bis (saliciden)-ciclihexanodiiminato
Salen	<i>N, N'</i> -Bis (saliciden)-etilendiiminato
t	Tiempo
T	Temperatura
TBAP	Perclorato de tetrabutilamonio
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-visible

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación tipo Nernst para electrodos selectivos de iones con comportamiento ideal, donde K contante, z es la carga del ion analito y a_i es la actividad del ion.	7
Ecuación 2. Actividad de un ion, donde C_i es la concentración del ion analito y γ_i es el coeficiente de actividad.	7
Ecuación 3. Ecuación de Nikolsky - Eisenman ⁷ para electrodos selectivos de iones de comportamiento real.	7
Ecuación 4. Método de interferencia fija, para determinar el coeficiente de selectividad. ...	8
Ecuación 5. Método de dos soluciones, para determinar el coeficiente de selectividad.	9
Ecuación 6. Método de potencial emparejado, determinación de coeficiente de selectividad.	9
Ecuación 7. Método de soluciones separadas ($a_A = a_B$) (SSM), para determinar del coeficiente de selectividad.	10
Ecuación 8. Método de soluciones separadas ($E_A = E_B$), [SSM ($E_A = E_B$)].....	10
Ecuación 7. Relación Molar entre NaTFB y H ₂ Salen ⁶	14
Ecuación 8. Calculo mV/década a partir de una curva, donde m es el valor de la pendiente y z_i es la carga del ion metálico.	27

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de las membranas con los diferentes ionóforos empleados.	13
Tabla 2. Volumen de la membrana disuelta en THF agregado al electrodo, necesario para variar el espesor de la membrana.....	14
Tabla 3. Punto de Fusión de los compuestos sintetizados.	17

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura general de un ligando tipo salen. Entre los grupos azometinos pueden existir grupos etilo (Salen), propilo (Salpr), también grupos cíclicos como el ciclohexen (Salhex o Salcn) o aromáticos como bencil (Salofen).	4
Figura 2. Estructura del compuesto Salofen y los complejos formados con los iones metálicos Al (III) y Zr (IV).....	5
Figura 3. Estructura de NDBBD usado como ionóforo para determinar Ni (II).	6
Figura 4. Reacción de formación de SALEN en medio acuoso. A partir de etilendiamina y salicilaldehído, usando como catalizador acetato de sodio.	12
Figura 5. Montaje de los electrodos selectivos de iones.	15
Figura 6. Espectro IR de ligando Salen	17
Figura 7. Espectro IR del ligando Br-Salen.....	18
Figura 8. Espectro IR del ligando Salcn.....	19
Figura 9. Espectro IR del ligando Br-Salcn.....	19
Figura 10. Espectro UV-Vis para los compuestos tipo Salen y Salcn, disueltos en DMSO.	20
Figura 11. Membrana M6 usando AO con H ₂ Salen como ionóforo. A la izquierda se presenta la membrana antes de medir las soluciones de Cu ²⁺ y a la derecha posterior a las mismas.....	22
Figura 12. Potencial de membrana con ionóforo Salen (M2) al variar la actividad del ion H ⁺ mediante la adición de HCl.	23
Figura 13 Comportamiento de la membrana M2 (Salen) al variar el pH haciendo uso de diferentes ácidos y al Na ⁺	24
Figura 14. Potencial de membrana al variar la actividad de H ⁺ , usando Br-Salen (M7).....	24
Figura 15. Potencial de membrana al variar la actividad de H ⁺ , usando Salcn (M13).....	25
Figura 16. Potencial de membrana al variar la actividad de H ⁺ , usando Br-Salcn (M17)..	26
Figura 17. Respuesta normalizada de la variación de potencial de membrana de un ESI usando como ionóforos: Salen (M2), Br-Salen (M7), Salcn (M13) o Br-Salcn (M17) al cambio de pH de la solución.	27

Figura 18. Respuesta potenciométrica de la membrana M2 a diferentes iones metálicos. Grafica normalizada con Salen 1% como ionóforo. A) Cu ²⁺ (pH 4), Hg ⁺ (pH 1), Pb ²⁺ y Ag ⁺ (pH 6) y en B) Los iones Au ³⁺ (pH 4), Mn ²⁺ y Ni ²⁺ (pH 6). Se midió 10 ⁻⁶ M, 10 ⁻³ M y 10 ⁻² M de cada ion.	29
Figura 19. Respuesta potenciométrica de las membranas M1, M2 y M3 a Ag ⁺ , con Salen como ionóforo.	30
Figura 20. Membrana M7 (BrSalen) antes y después de estar en contacto con la solución de Au ³⁺	31
Figura 21. Respuesta del electrodo indicador a Ag ⁺ con Salen como ionóforo (M2), A. Se evaluó el E (mV) vs t (s) B. grafica E (mV) vs -pAg.....	31
Figura 22. Potencial de membrana al variar el grosor de la membrana M2, usando Salen como ionóforo.	32
Figura 23. Potencial de membrana al variar el grosor de la membrana M7, con BrSalen como ionóforo.	33
Figura 24. Respuesta potenciométrica de la membrana M7 (BrSalen) a diferentes soluciones de iones metálicos en MES 0,01M y KNO ₃ 0,1M, en A) se muestra los iones metálicos Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ y en B) Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ y Ni ²⁺ . Se midió en primer lugar la solución de 10 ⁻⁷ M, 10 ⁻⁵ M y por último 10 ⁻³ M del ion metálico y se realizó un segundo ciclo siguiendo el mismo orden.	34
Figura 25. Membrana M7 expuesta a las soluciones de Fe ²⁺ , se observó cambio en la coloración de amarillo a naranja.	35
Figura 26. Respuesta potenciométrica de la membrana M7 (Br-Salen) a los iones metálicos Cu ²⁺ (pH 4) y Co ²⁺ (pH 6). Se midió 10 ⁻⁷ M, 10 ⁻⁵ M, 10 ⁻³ M y nuevamente 10 ⁻⁷ M del ion metálico.	36
Figura 27. Respuesta potenciométrica de las membranas M1 a M6 con Salen como ionóforo al ion Cu ²⁺ , a pH 4.	37
Figura 28. Respuesta potenciométrica de las membranas M7 a M10 para el ion Cu ²⁺ con Br-Salen como ionóforo.	37
Figura 29. Potencial de membrana de las soluciones del ion Cu ²⁺ , variando el % NaTFB.	38
Figura 30. Aspecto de las membranas con Br-Salen como ionóforo, variando el porcentaje de o-NPOE, entre 40 y 70%.	39
Figura 31. Potencial de membrana de las soluciones del ion Cu ²⁺ , variando el porcentaje de o-NPOE. El ionóforo empleado fue Br-Salen.	40

Figura 32. Respuesta del electrodo indicador a Cu^{2+} con Br-Salen como ionóforo (M7), representadas en A. potencial (mV) en función del tiempo (s) y además B. El potencial de membrana (mV) frente a -pCu.	41
Figura 33. Respuesta potenciométrica de las soluciones con diferente actividad del ion Cu^{2+} , al usar diferentes ionóforos en la composición de las membranas (M7 BrSalen; M13 Salcn; M17 BrSalcn).....	42
Figura 34. Respuesta potenciométrica de las soluciones con diferente actividad del ion Ag^+ , al variar el ionóforo en la composición de la membrana.	42
Figura 35. Respuesta de la membrana M2 a las soluciones con Ag^+ con el ion Cu^{2+} como interferente, por el método de interferencia fija.	43
Figura 36. Apariencia de las membranas M2 (Salen) después de medir las soluciones de diferente actividad del ion Ag^+ usando como ion interferente Cu^{2+} o Pb^{2+}	44
Figura 37. Respuesta de la membrana M2 a las soluciones con diferente actividad de Ag^+ con el ion Pb^{2+} como interferente, por el método de interferencia fija.	44
Figura 38. Respuesta de la membrana M7 (BrSalen) a las soluciones de diferente actividad del ion Cu^{2+} con el ion Co^{2+} como interferente por el método de interferencia fija.	45

1 INTRODUCCION

Los electrodos de iones selectivos son dispositivos que responden de forma selectiva al cambio de actividad de un determinado ion en solución. Su principio de funcionamiento permite determinar y medir la concentración de iones específicos presentes en una solución, ya que al introducir el electrodo junto con un electrodo de referencia en soluciones de diferente concentración genera una diferencia en el potencial, proporcional a la actividad del ion que se pretende cuantificar. En un sistema ideal el dispositivo solo responde al ion de interés; sin embargo, existe la posibilidad de que generen respuesta a iones que actúan como interferentes.

Se han fabricado gran cantidad de electrodos selectivos para los diferentes iones orgánicos e inorgánicos conocidos, tanto aniones como cationes. Un electrodo de ion selectivo consta de un electrodo de referencia y un electrodo de trabajo, este último es quien detecta selectivamente el analito de interés por medio del ionóforo.

El ionóforo es una especie química encargada de interactuar con el ion de interés y es quien confiere la selectividad al dispositivo. En su estructura posee heteroátomos con pares electrónicos libres que pueden formar enlaces covalentes coordinados con la especie de interés, en este caso iones metálicos.

Los compuestos tipo Salen o Salcn son bases de Schiff obtenidas por reacción de condensación de una amina primaria y un aldehído, que actúan como ligandos tetradentados y pueden formar complejos con iones metálicos, por lo cual pueden servir como ionóforo en electrodos selectivos de iones.

En este trabajo se fabricaron dispositivos basados en ligandos tipo Salen y Salcn. Se determinó su comportamiento en cuanto a la variación del potencial de membrana en función de la composición, pH, espesor de la membrana y afinidad con diferentes iones metálicos.

PALABRAS CLAVE: Electrodo selectivo de iones, Salen, Salcn, Selectividad, Ionóforos.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los compuestos tipo Salen y Salcn presentan estructuras que les permiten formar complejos con iones metálicos; especialmente se han empleado como catalizadores en reacciones de epoxidación, cuando el ion unido al ligando es Mn^{2+} . Dada su estructura, este tipo de ligandos puede formar complejos con diferentes tipos de metales, lo cual les confiere la posibilidad de participar en sistemas de reconocimiento y cuantificación de ese tipo analitos. Sin embargo, no se conocen estudios acerca de la selectividad de los compuestos tipo Salen o Salcn hacia diferentes iones metálicos, por lo cual son escasos los trabajos en los cuales se ha explorado la posibilidad de emplearlos como ionóforos en sensores electroquímicos. En este trabajo se propone determinar la selectividad y el comportamiento analítico de sensores potenciométricos de contacto solido construidos a partir de ligandos tipo Salen y Salcn empleados como ionóforos. Construir un dispositivo con selectividad conocida, facilita medir en una muestra el analito de interés aún en presencia de diversos iones. Con los resultados que se esperan en este trabajo, se facilitará el diseño de sensores electroquímicos basados en los compuestos Salen y Salcn, pues se conocerá su comportamiento como ionóforos.

Estos dispositivos son de especial interés debido a su eficacia y uso simple, no requiere la adición de reactivos tóxicos o nocivos, por ello se considera una técnica amigable con el medio ambiente.

3 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de electrodos selectivos de iones (ESI), usando como ionóforos Salen y Salcn.

3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Conocer el efecto de la composición y del espesor de la membrana, sobre el comportamiento de los ESI básicos usando ionóforos tipo Salen y Salcn
2. Establecer la selectividad del ligando Salen y Salcn hacia diferentes iones metálicos (Au^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+})
3. Determinar los parámetros analíticos de calidad de sensores potenciométricos basados en ionóforos Salen y Salcn

4 MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1 SALEN

Las bases de Schiff o iminas (también llamadas azometinas) tiene como fórmula general $C=N-R$, donde $-R$ hace referencia a un grupo alquilo o arilo. Son productos de la condensación de una amina primaria y un aldehído, las bases de Schiff derivadas de aldehídos aromáticos son más estables que las que provienen de aldehídos alifáticos, ya que la aromaticidad permite la conjugación en la estructura imínica¹.

Los compuestos tipos Salen, son bases de Schiff que presentan una estructura característica (Figura 1), la cual está formada por el grupo diamino y el salicilaldehído; Según la diamina escogida para la síntesis se tendrá el compuesto tipo Salen deseado. La palabra Salen es un acrónimo dado a la familia de bisiminas que tienen una estructura derivada del compuesto (N, N'-bis (saliciden) etilendiamina) $[H_2Salen]$ siendo el precursor amino la etilendiamina. Para el compuesto Salcn (N, N'-bis (salicilaldehído) ciclohexanodiamino) / N, N'-ciclohexilen-bis-(salicilaldiamina), sería a partir de la ciclohexanodiamina.

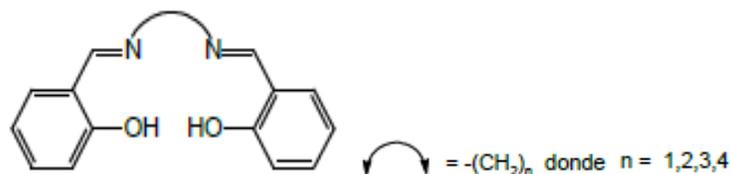


Figura 1. Estructura general de un ligando tipo salen. Entre los grupos azometinos pueden existir grupos etilo (Salen), propilo (Salpr), también grupos cíclicos como el ciclohexen (Salhex o Salcn) o aromáticos como bencil (Salofen).

4.1.1 Utilidad de Salen

Los compuestos tipo Salen son bases de Schiff que actúan como ligandos tetra dentados, por lo cual forman complejos estables. El Mn-Salen es un complejo de uso catalítico relevante, debido a su intervención en la epoxidación de alquenos¹. Pueden formar complejos debido a la presencia de heteroátomos (N y O) en su estructura, los cuales poseen pares electrónicos libres que pueden formar enlaces covalentes con iones metálicos.

Estos compuestos son de alto interés debido a su fácil preparación y versatilidad, además de la posibilidad de obtener estructuras con diferentes sustituyentes, debido a la diversidad de aminas y derivados de salicilaldehído que se pueden emplear. La estabilidad de los complejos depende de varios factores, entre ellos, los sustituyentes en los anillos aromáticos del ligando.

Los compuestos tipo salen se han usado como catalizadores, en varias reacciones como en la oxidación de alcoholes y compuestos inorgánicos como haluros y óxido de azufre, en epoxidación enantioselectiva de alquenos y alquil alcoholes, y la conversión de sulfuros en sulfóxidos y sulfonas¹.

En estudios previos realizados por GIPEL, se estudió el comportamiento catalítico del complejo Mn (II) con ligandos tipo Salen en la electrooxidación de neral/geranial¹.

4.2 COMPUESTOS TIPO SALEN COMO IONÓFOROS

Se conocen pocos complejos de ligandos tipo Salen usados como ionóforos, se han empleado los complejos Al (III) y Zr (IV)-Salofen en la determinación del ion flúor², donde fabrican una membrana compuesta por 1% del ionóforo que en este caso es un complejo, PVC/ o-NPOE en relación 1:2 y variando los aditivos KTFPB entre 10 - 20 % con respecto al ionóforo, encontraron que el compuesto con t- butil en posición 5 del saliciladehído, mostró variación de -52 mV/década, muy cercana a la Nernstiana. Sin embargo, el dispositivo mencionado requiere solución de relleno interno NaCl / MES / 0,001 M NaF 0,01 M. Se determinó además que entre pH 4,5 – 6,0 presenta la mayor selectividad hacia iones fluoruro².

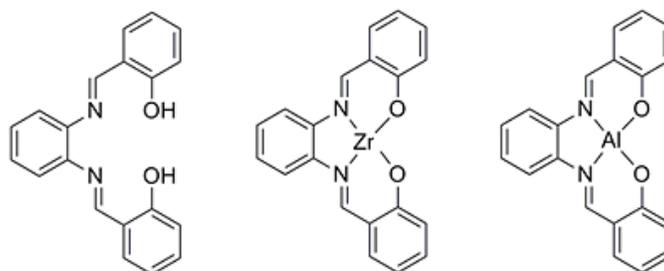


Figura 2. Estructura del compuesto Salofen y los complejos formados con los iones metálicos Al (III) y Zr (IV).

Se encontró también que se han usado ionóforos Salen con sustitución en posiciones 3, 4 o 5 del anillo aromático con el grupo metilo, en los cuales se evaluó el efecto de la posición del grupo sustituyente sobre la selectividad de la membrana. Los resultados reportados indicaron que no se encontró discrepancia en la selectividad de la membrana al variar estructura. Este estudio también mostró que la membrana con la composición idónea concurre en 55% NPOE, 31% PVC, 4% ionóforo y 10% AO, obteniendo 29 mV/década para los iones Cu²⁺, en un rango de concentración entre 1,0 x10⁻¹ a 1,0 x10⁻⁵ M la cual corresponde a un comportamiento Nernstiano^{3, 4}.

En el trabajo de Mashhadizadeh y colaboradores⁴, se expone el comportamiento de una base de se Schiff como componente de un sensor potenciométrico selectivo a Ni (II). En la membrana propuesta se usa como ionóforo el *N, N'*-Bis-(4-dimetilamino-bencildeno)-bencen-1,2-diamina (NDBBD) con una pendiente Nernstiana se 30 mV/década en un

rango de concentración de $1,0 \times 10^{-2}$ a $2,0 \times 10^{-7}$ M, al usar una composición de 29% de PVC, 61,9% de DBT (dibutil ftalato), 5,1% de NDBBD y 4% de NaTFB. Ag/AgCl | solución interna (1×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) | membrana de PVC | solución de prueba | Ag/AgCl⁵.

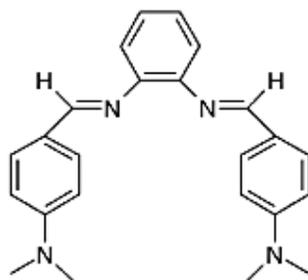


Figura 3. Estructura de NDBBD usado como ionóforo para determinar Ni (II).

4.3 ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

Los electrodos selectivos de iones (ESI) son dispositivos analíticos que permiten la detección del ion analito de manera rápida y eficaz. Están conformados por un electrodo que posee un elemento, que le confiere la selectividad hacia el ion de interés. Este elemento selector puede ser vítreo, liquido o compuesto⁶. Existen ESI de contacto líquido que poseen un electrodo de referencia interno y el material selectivo está en contacto con la solución de referencia interna y con la solución de trabajo. También se fabrican electrodos selectivos de iones de contacto sólido (ESIs), en los cuales el elemento responsable del reconocimiento del analito se deposita sobre una superficie sólida, generalmente un metal. En algunos casos la fase metálica se cubre por una capa de polímero activo electroquímicamente, para facilitar la formación de una referencia interna^{6,7}.

En el electrodo selectivo de iones de contacto sólido (ESIs), la membrana iónicamente conductora se une a un electrodo metálico, es decir que no se hace uso de solución interna de referencia. La membrana debe ser un material con superficie homogénea que retenga una pequeña cantidad de analito. Un ionóforo es un compuesto capaz de formar complejos receptor-analito, donde las especies se complementan especialmente por su tamaño y su carga. Estas particularidades permiten la selectividad de iones o moléculas frente a las interferencias, ya que el ionóforo actúa como una cavidad receptora con características especiales⁸.

En los ESI, la membrana selectiva de iones está constituida por un polímero hidrófobo, un plastificante, un intercambiador iónico y un ligando que se une selectivamente al ion de interés. La membrana es neutra eléctricamente, pero contiene: aniones hidrófobos, ion analito complejado con el ionóforo e ionóforo libre. En la superficie exterior de la membrana (inmediatamente adyacente) se produce un exceso de carga debido a la diferencia de actividades entre el interior y el exterior de la membrana, lo cual crea una diferencia de potencial eléctrico. Internamente se encuentra un electrodo sólido de platino,

el cual está conectado a un potenciómetro para medir el diferencial de potencial, denominado potencial de membrana⁶.

La diferencia de potencial eléctrico E (voltaje, mV) a través de la membrana se mide entre un electrodo de referencia y uno indicador.

$$E = K + \frac{0,05916}{z} \text{Log} (a_i) \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ecuación 1. Ecuación tipo Nernst para electrodos selectivos de iones con comportamiento ideal, donde K contante, z es la carga del ion analito y a_i es la actividad del ion.

Los ESI responden a la ecuación de Nernst, sin involucrar procesos redox, por ello el comportamiento de los electrodos que cumple esta condición se le denomina Nernstiano, el cual es un comportamiento ideal de un ESI. A temperatura ambiente (25 °C) la pendiente de la curva E vs Log (a_i) (a_i , es la actividad del ion analito) debe ser de 59,16 mV/ década de concentración para iones monovalentes y de 29,58 mV/década para iones divalentes. La ecuación de Nernst indica que el potencial generado por el dispositivo depende únicamente de la actividad del ion analito en la solución; por tanto, al controlar la fuerza iónica de la disolución, el potencial de ESI es proporcional a la concentración del ion a analizar, según la teoría de los electrolitos en solución donde se relaciona la concentración con la actividad de la solución (ver **Ecuación 2**).

$$a_i = \gamma_i C_i$$

Ecuación 2. Actividad de un ion, donde C_i es la concentración del ion analito y γ_i es el coeficiente de actividad.

La respuesta de un ESI real es generalmente Nernstiana, y es descrita de forma más aproximada por la ecuación de Nikolsky - Eisenman (**Ecuación 3**) donde el potencial de celda se determina considerando el electrodo indicador (electrodo de trabajo) como cátodo, y al electrodo de referencia como ánodo. Asimismo el potencial de celda será la suma de potenciales del electrodo de referencia, indicador y del potencial de membrana⁷. No obstante, la variación principal se presenta en el potencial de membrana debido a la variación de la actividad del ion de interés en la solución de trabajo.

$$E = K + (2,303) \frac{RT}{z_i F} \log \left[A_i + k_{i,x} (A_x)^{\frac{z_i}{z_x}} + k_{i,y} (A_y)^{\frac{z_i}{z_y}} + \dots \right]$$

$$E = K + \frac{0,05916}{z_i} \log \left[A_i + k_{i,x} (A_x)^{\frac{z_i}{z_x}} + k_{i,y} (A_y)^{\frac{z_i}{z_y}} + \dots \right] \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Ecuación 3. Ecuación de Nikolsky - Eisenman⁷ para electrodos selectivos de iones de comportamiento real.

Donde, **2,303** es el factor de conversión de ln a Log, **K** es una constante, **R** es la constante de los gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹), **T** es temperatura absoluta, **F** es la constante de Faraday (96485 J mol⁻¹V⁻¹), **z_i** es la carga del ion de interés **k** es el coeficiente de selectividad potenciométrico, **A_x** y **A_y** son las actividades de los iones interferentes. Como F, T y R son valores establecidos, se reemplaza los valores considerando temperatura constante a 298,15 K y multiplicado por el factor de conversión 2,303 , se obtiene el valor 0,05916 ⁶.

El electrodo indicador, será selectivo a la actividad de la especie **i**, en presencia de otras especies que no son de interés (**x, y, ...**). Esta ecuación es una modificación de la ecuación de Nernst la cual se conoce como ecuación de Nikolsky, que considera el ion de interés y demás especies iónicas que puedan contribuir al potencial, debido a que el electrodo no es específico. Las constantes **k_{i,x}** y **k_{i,y}** son los coeficientes de selectividad potenciométricos del ESI, respecto a las especies interferentes ⁷.

En un electrodo ideal el ionóforo reacciona solo al ion analito, pero en realidad el ionóforo tiene cierta afinidad con otros iones interferentes. El coeficiente de selectividad permite vislumbrar la respuesta relativa del electrodo a diferentes especies de igual carga, cuando más bajo sea el valor de este parámetro, más selectivo será el electrodo con el analito de interés ^{4,9}.

La determinación del coeficiente de selectividad se puede realizar por varios métodos, separados en dos grupos: métodos de solución mixta y método de solución separada. Entre ellos, uno de los más aceptados por los investigadores en el área, es el método de interferencia fija, que pertenece al método de soluciones mixtas¹⁰.

Los métodos de soluciones separadas son: Métodos de soluciones separadas SSM y SSM (E_A=E_B)

Los métodos de solución mixtas son: método de interferencia fija, método de ion primario fijo, método de dos soluciones, método de potencial emparejado.

El método de interferencia fija

Consiste en medir las soluciones con los electrodos, indicador y de referencia, manteniendo fija la actividad del ion interferente a_B y variando la actividad del ion de interés, a_A. Se grafica el potencial de membrana respecto al logaritmo de la actividad del ion principal. Donde al extrapolar la curva se determina el valor de la actividad del ion primario a_A, y al usar la **Ecuación 4** permite calcular el coeficiente de selectividad potenciométrico, k_{A,B}¹⁰.

$$k_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{z_A/z_B}}$$

Ecuación 4. Método de interferencia fija, para determinar el coeficiente de selectividad.

El método de dos soluciones

En este método se mide el potencial de las soluciones, en principio E_A de la solución con el ion analito puro (a_A) y seguidamente E_{A+B} con una solución que contenga la mezcla de los iones principal e interferente. Se calcula la diferencial de potencial entre las dos soluciones y se calcula el coeficiente de selectividad con la siguiente ecuación ¹⁰:

$$k_{A,B}^{pot} = \frac{a_A e^{(\Delta E z_A F / RT)} - 1}{(a_B)^{z_A/z_B}}$$

Ecuación 5. Método de dos soluciones, para determinar el coeficiente de selectividad.

El método de potencial emparejado

Este método no depende de la ecuación de Nicolsky-Eisenman, el coeficiente de selectividad potenciométrico se determina al medir el potencial del ion interferente en condiciones idénticas al ion primario o de interés, es decir, a una solución de referencia que contienen el ion analito con una actividad conocida (a_A'), se agrega una actividad del ion primario (a_A) y se consigna el valor del diferencial de potencial generado. Después a la solución de referencia antes mencionada se le agrega el ion interferente (a_B) hasta obtener el mismo valor del diferencial de potencial, que se obtuvo en la primera medida ¹⁰.

$$K_{A,B}^{pot} = (a_A' - a_A)/a_B$$

Ecuación 6. Método de potencial emparejado, determinación de coeficiente de selectividad.

Método de solución separada

El método de solución separada ($a_A = a_B$) (SSM)

El potencial de celda dado por el electrodo indicador y el electrodo de referencia para las soluciones separadas, donde, la primera solución, la cual contiene el ion principal A con actividad a_A (sin el ion interferente B), y la segunda solución con el ion B con la misma actividad del ion principal ($a_A = a_B$), sin contener el ion analito. Se mide el potencial de cada solución, obteniendo E_A y E_B .

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) z_A F}{RT \ln 10} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A$$

O

$$K_{A,B}^{pot} = a_A^{(1-z_A/z_B)} e^{(E_B - E_A) z_A (F/RT)}$$

Ecuación 7. Método de soluciones separadas ($a_A = a_B$) (SSM), para determinar del coeficiente de selectividad.

El método soluciones separadas ($E_A = E_B$), [SSM ($E_A = E_B$)]

Los potenciales del ion principal (E_A) y del ion interferente B (E_B), se miden de manera independiente, donde se establece una a_A y a_B (pueden ser diferentes), en que los potenciales de los iones adquieran el mismo valor de potencial ($E_A = E_B$).

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}$$

Ecuación 8. Método de soluciones separadas ($E_A = E_B$), [SSM ($E_A = E_B$)]

5 METODOLOGIA

5.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES

5.1.1 Reactivos

Todos los compuestos químicos utilizados fueron de grado analítico y se usaron sin purificación previa.

- Acetato de sodio, hidratado. (Merck)
- Ácido clorhídrico, grado analítico (37%). (Sigma Aldrich)
- Acido 2-N-morfilino etanosulfónico (MES) (Merck)
- Ácido nítrico (65%) (Merck)
- Agar estándar (Merck)
- Bromuro de potasio para espectroscopia (Merck)
- 5-Bromo-benzaldehído (Maybridge Chemical)
- Bromuro de tetrabutilamonio 95% (Aldrich)
- Cloruro de manganeso tetrahidratado (Merck)
- Etilendiamina 99,5% (Merck)
- Fosfato de tetrabutilamonio (TBAP)
- Hidróxido de sodio, (Merck)
- Nitrato de cadmio tetrahidratado (Sigma Aldrich)
- Nitrato de cobalto hexahidratado (Sigma Aldrich)
- Nitrato de plata (Sigma Aldrich)
- Nitrato de plomo (Sigma Aldrich)
- Nitrato de potasio 99% (Merck)
- o-Nitrofenil octil éter, (o-NPOE)
- Policloruro de vinilo, baja densidad (Sigma Aldrich)
- Salicilaldehído 95% grado CG-MS (Sigma Aldrich)
- Sulfato de zinc heptahidratado (Merck)
- Sulfato de cobre pentahidratado (Merck)
- Sulfato de níquel hexahidratado (Merck)
- Sulfato de mercurio (Merck)
- Sulfato ferroso heptahidratado (Merck)

5.1.2 Disolventes

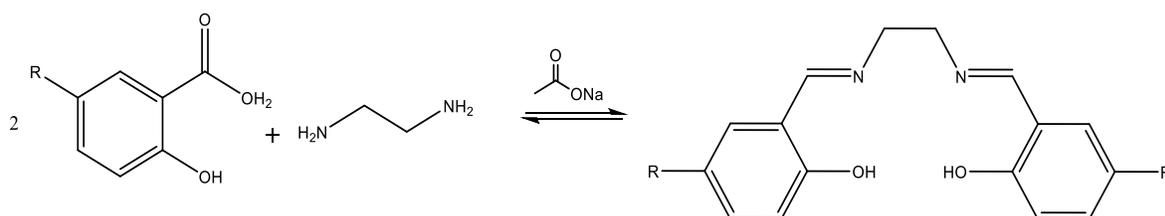
- Agua Grado HPLC (Departamento de Química, Universidad del Cauca)
- Alcohol etílico absoluto P.A. (Fischer Scientific)
- Alcohol Isopropílico grado analítico (Merck)
- Tetrahidrofurano (THF) grado analítico (Merck)

5.1.3 Equipos

- Balanza Analítica, Precisa XT 220^a, (220 g / 0.0001 g) (GIPEL, Departamento de Química, Universidad del Cauca)
- Espectrofotómetro IR con transformada de Fourier Thermo Electron Nicolet iS10 (Unidad de análisis Industriales, Departamento de Química, Universidad del Cauca)
- Fusiómetro, Electrothermal 9100 (Departamento de Química, Universidad del Cauca)
- pH metro (ORION Star A211, pH meter) (Departamento de Química, Universidad del Cauca)
- Plancha (CORNING Strirrer/hot Plate, Model: PC-420) (GIPEL, Departamento de Química, Universidad del Cauca)

5.2 Síntesis de los ligandos Salen y Salcn en medio acuoso

La síntesis de los ligandos se llevó a cabo según la metodología descrita por Portilla O. y cols¹. En un recipiente con agua desionizada, se agregó etilendiamina para los ligandos Salen, a concentración 1,8 mM junto con acetato de sodio 3,7 mM, con agitación magnética fuerte. Cuando se observó total disolución de los componentes, se adicionó salicilaldehído hasta 3,7 mM. Todo el proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente y con agitación constante. Trascurridos 45 minutos, se procedió a filtrar por gravedad, lavar repetidamente con agua desionizada y secar a 70°C por 12 horas¹.



R: H o Br.

Figura 4. Reacción de formación de SALEN en medio acuoso. A partir de etilendiamina y salicilaldehído, usando como catalizador acetato de sodio.

Para la síntesis de Salen se utilizó etilendiamina y salicilaldehído, para la síntesis de 5-Br-Salen se usó etilendiamina y 5-Br-Salicilaldehído, y para la síntesis de 5-Br-Salcn se empleó 1,2-ciclohexanodiamona y 5-bromo-salicilaldehído, siguiendo el proceso antes descrito y guardando las proporciones estequiométricas según la **Figura 4**.

Para recrystallizar, se agregó etanol en un recipiente y se calentó a ebullición. Se agregó el compuesto sintetizado manteniendo el calentamiento hasta disolución completa. Posteriormente se filtró por gravedad, se descartó el precipitado, y el filtrado se dispuso en un baño de hielo hasta formación de cristales. A continuación, se filtró y se secó a

70°C por 12 horas. La estructura del compuesto sintetizado se verificó por espectrofotometría IR y se comparó con los datos espectrales reportados.

5.3 Preparación de la membrana

La membrana se conformó de policloruro de vinilo (PVC), *o*-nitrofeniloctil éter (*o*-NPOE), Salen, Brsalen, Salcn y BrSalcn como ionóforos y tetrafenilborato de sodio (NaTFB) como intercambiador iónico. Estos compuestos se mezclaron en cantidades establecidas y se disolvieron en tetrahidrofurano (THF). Las proporciones de cada compuesto se establecieron en porcentajes y así le otorgaron diferentes características a la membrana.

En principio se usaron las siguientes proporciones: PVC 30 a 34%, *o*-NPOE 55 a 63%, NaTFB 2,5 a 10% y Salen 0,5 a 2%. Para determinar la cantidad de ionóforo a usar según la literatura especializada^{6,3}, la respuesta de los ESI obedece más a la relación molar entre el intercambiador iónico y el ionóforo que a la sola concentración del ionóforo, por lo cual se establecieron diferentes relaciones molares (Ecuación 9) entre el NaTFB y el ionóforo. Se realizó el cálculo para preparar 0,5 g de membrana. Las cantidades de los componentes pesados o medidos en volumen se mezclaron y luego se diluyeron en 1,5 mL de THF.

Tabla 1. Composición de las membranas con los diferentes ionóforos empleados.

Membrana	PVC %	<i>o</i> -NPOE %	NaTFB %	Salen %	BrSalen %	Salcn %	BrSalcn %	R _M NaTFB / Ionóforo
Blanco	34,3	63,3	2,4	-	-	-	-	-
m _A	32,2	60,7	4,8	2,0	-	-	-	2,0
m _B	33,0	61,2	4,8	0,9	-	-	-	4,0
m _C	31,5	58,4	9,2	0,9	-	-	-	8,0
M 1	33,5	62,2	2,4	1,9	-	-	-	1,0
M 2	33,8	62,8	2,5	1,0	-	-	-	2,0
M 3	34,0	63,0	2,5	0,5	-	-	-	4,0
M 4	33,5	62,2	2,4 *	1,9	-	-	-	-
M 5	31,0	55,0	10,0 *	4,0	-	-	-	-
M 6	34,0	62,5	2,5 *	1,0	-	-	-	-
M 7	33,8	62,8	2,4	-	1,0	-	-	3,0
M 8	33,8	61,8	2,4	-	2,0	-	-	1,5
M 9	32,8	60,8	2,4	-	4,0	--	-	0,7
M10	33,8	63,3	2,4	-	0,5	-	-	6,0
M11	34,1	63,1	1,8	-	1,0	-	-	2,2
M12	33,8	62,2	3,0	-	1,0	-	-	3,7
M13	33,8	62,8	2,4	-	-	1,0	-	2,3
M14	56,6	40,0	2,4	-	1,0	-	-	3,0
M15	46,6	50,0	2,4	-	1,0	-	-	3,0
M16	26,6	70,0	2,4	-	1,0	-	-	3,0
M17	33,8	62,8	2,4	-	-	-	1,0	3,4

*A.O. Ácido oleico; *TBAP. Fosfato de Tetrabutilamonio, en sustitución a NaTFB en la composición de la membrana.

$$R_{M(NaTFB/SALEN)} = \frac{\text{moles NaTHF}}{\text{moles H}_2\text{SALEN}}$$

Ecuación 9. Relación Molar entre NaTFB y H₂Salen ⁸

Los componentes disueltos en THF, se conservaron en un vial sellado y se mantuvieron en refrigeración antes de su uso.

En la tabla 1 se muestran los porcentajes del plastificante (o- NPOE), polímero, la sal de intercambio (Sea NaTBF, AO o TBAP) y de ligando (sea Salen, BrSalen, Salcn o BrSalcn) usados para cada membrana.

Donde las membranas **m_A** a **m_C** fueron las primeras membranas en prepararse, encontrando que el contenido de NaTFB era muy alto, haciendo que precipitara en la superficie la membrana impidiendo su uso, por ello se emplea como primera membrana M1, la cual permitió medir la diferencial de potencial en las diferentes soluciones. En las siguientes membranas propuestas, se variaron los porcentajes de los componentes buscando que la membrana tuviera el mejor comportamiento a los iones metálicos.

Las membranas M4, M5 y M6, se propusieron como composición alterna a reemplazar la sal NaTFB, el comportamiento que presentó se mostrará más adelante en el texto,

5.4 Montaje de la membrana en el electrodo

Se empleó electrodo de platino de 2mm de diámetro, el cual se pulió rigurosamente, se limpió en paño con alúmina (r-Al₂O₃) de 0,3 μm y 0,05 μm. Sobre el electrodo pulido en posición vertical se agregó 25uL de la solución de membrana en THF, dispersando uniformemente, para obtener una membrana delgada (150 μm)^{11,12}. Se dejó en reposo por 3 horas, hasta evaporación completa del disolvente.

Tabla 2. Volumen de la membrana disuelta en THF agregado al electrodo, necesario para variar el espesor de la membrana.

Grosor de la Membrana	Volumen adicionado de solución de membrana
50 μm	10 μL
150 μm	25 μL
260 μm	40 μL

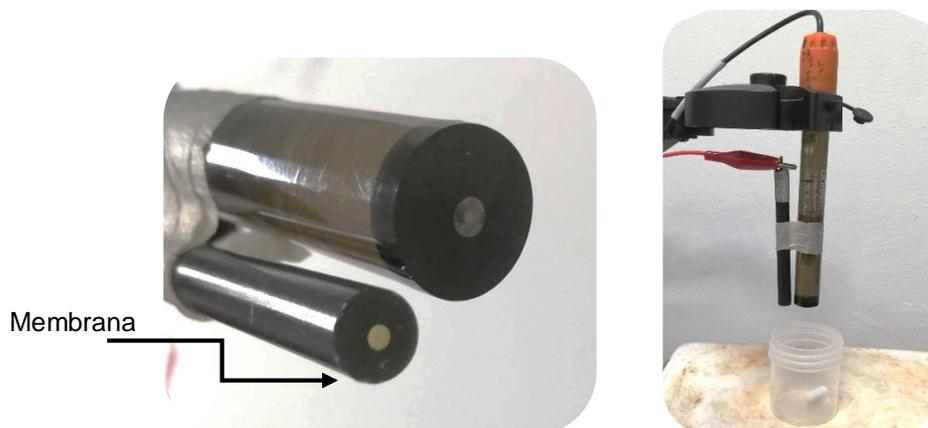


Figura 5. Montaje de los electrodos selectivos de iones.

Pretratamiento para la membrana: con la membrana seca dispuesta sobre el electrodo, se lavó con abundante agua desionizada, se secó con un paño y se sumergió en una solución que contenía el electrolito soporte (KNO_3 0,1M) y el buffer a usar, durante 1 hora previa a la medición^{9,13}. En otra serie de experimentos, el dispositivo (electrodo-membrana) se sumergió en solución del ion metálico que serviría como analito, en concentración 10^{-2} M con el fin de saturar la membrana con esa especie y comparar la respuesta del electrodo en función del pretratamiento realizado.

5.5 Medida del potencial

En una celda de reacción se agregó 10 mL de solución del ion metálico a medir, se introdujeron los electrodos, indicador y de referencia y se agitó suave y constantemente. Este proceso se siguió con todas las soluciones, siempre iniciando con la de menor concentración. Se midió el potencial generado entre los electrodos en las soluciones de menor a mayor concentración durante dos o más ocasiones.

La celda empleada se construyó con un electrodo de CALOMEL (Hg/HgCl_2) como electrodo de referencia y el electrodo con la membrana adherida como electrodo indicador. Los dos electrodos se conectaron a un pH metro (ORION Star A211, pH meter) como potenciómetro, la agitación se realizó con plancha (CORNING Strirrer / hot Plate, Model: PC-420).

Se colectaron los datos de potencial obtenidos en el ordenador usando el programa “**Star Com**” de Orion.

5.5.1 Efecto del pH de la solución

Se preparó solución buffer (MES 0,01M / KNO_3 0,1M) a pH 6,0. Se sumergieron los electrodos de referencia e indicador en esta solución y se midió el potencial generado durante 20 minutos. A continuación, se agregó HCl para disminuir el pH a 5,0 y se

continuó midiendo el potencial durante 20 minutos. Este proceso se repitió para valores de pH de 4,0, 3,0, 2,0 y 1,0, midiendo siempre la variación del potencial con cada adición de ácido.

5.5.2 Respuesta de iones metálicos

Se sumergió un electrodo recién preparado en solución de electrolito soporte en MES a pH 6,0. A continuación, se sumergió el electrodo indicador junto con el electrodo de CALOMEL en solución del ion metálico de interés (Au^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), a concentración de 10^{-7} M, con agitación magnética suave y constante. Se inició la colección de datos en "Star Com" se esperó a que estabilizara el potencial durante 20 minutos. Se repitió el proceso con soluciones de 10^{-5} M a 10^{-3} M del ion metálico.

Las soluciones de Au^{3+} se midieron a pH 4,0 al igual que las de Cu^{2+} , mientras que las soluciones de Fe^{2+} y Hg^{2+} a pH 1,0 ya que a pH superior estos iones metálicos forman compuestos insolubles en soluciones acuosas.

Con los datos de potencial obtenidos para cada valor de concentración, se construyeron curvas de potencial en función de la concentración con el fin de verificar la aplicabilidad de los dispositivos construidos como ESI.

Con las curvas construidas se determinó la selectividad de cada dispositivo hacia los iones metálicos estudiados.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante su punto de fusión y se obtuvieron espectros IR en KBr en una concentración próxima al 10%, en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

En la **Tabla 3** se reportan los puntos de fusión de los ligandos obtenidos, los cuales coinciden con los reportados en estudios anteriores realizados por el grupo GIPEL¹.

Tabla 3. Punto de Fusión de los compuestos sintetizados.

Base de Schiff	Punto de Fusión (°C)
Salen	125.0 - 128.9
BrSalen	192.6 - 195.5
Salcn	116.9 - 120.4
BrSalcn	156.3 – 159.0

Para la confirmación por IR, el KBr y los compuestos se secaron y posteriormente se mantuvieron en el desecador, hasta el momento de toma de muestra. En las **Figura 6** a **Figura 9** se presentan los espectros IR para los diferentes ligandos sintetizados

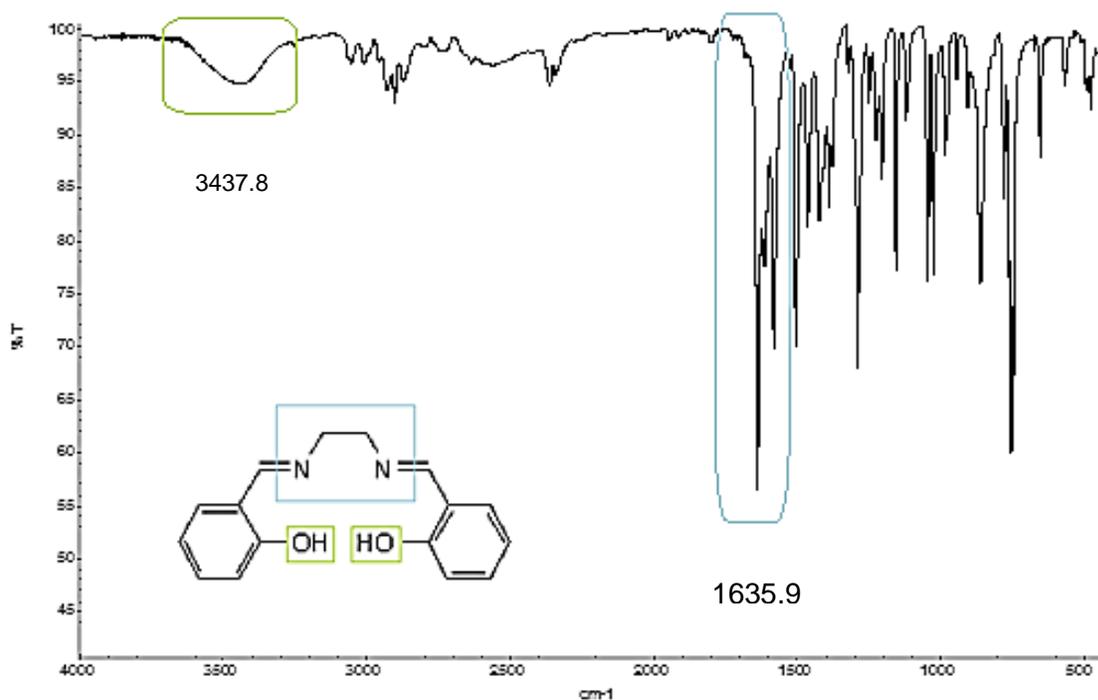


Figura 6. Espectro IR de ligando Salen

En la Figura 6 se presenta el espectro infrarrojo del compuesto Salen. Se observa a 3450 cm^{-1} una banda ancha característica del grupo hidroxilo, entre 2930 y 2850 cm^{-1} se relaciona esta señal con las vibraciones -C-C- , a 1498 cm^{-1} señales de intensidad media la cuales se atribuye al estiramiento de enlaces C=C , a 1635 cm^{-1} se encuentra la vibración de estiramiento característica del enlace -C=N , atribuida a los enlaces imino del compuesto, y a 757 cm^{-1} vibración fuera del plano =C-H- del grupo aromático¹⁴.

En la Figura 7 se observa el espectro IR del BrSalen. Se encontraron las bandas características de este tipo de compuestos donde lo son enlaces -C-OH , -C=N son los de mayor trascendencia, no se observó desplazamiento en las bandas, y adicionalmente se observó -C-Br a 548 cm^{-1} , confirmando la presencia del bromuro como sustituyente en el compuesto sintetizado.

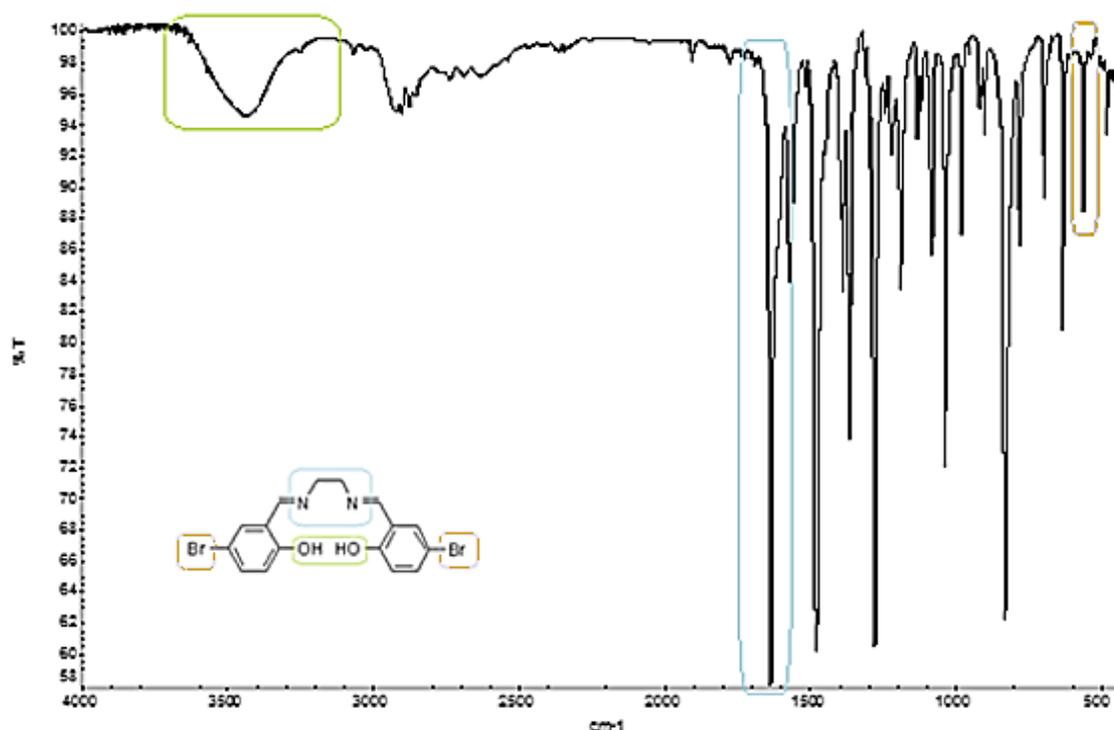


Figura 7. Espectro IR del ligando BrSalen.

En la Figura 8 se observan las bandas características del compuesto Salcn, similares al compuesto Salen. Se observa con claridad las señales principales como el grupo hidroxilo y el grupo imino, en este compuesto también se observan las bandas características del ciclohexano entre 3000 a 3300 cm^{-1} . Las señales coinciden con los espectros reportados en las referencias por Portilla y colaboradores¹, por lo cual se confirma que la síntesis generó los compuestos deseados.

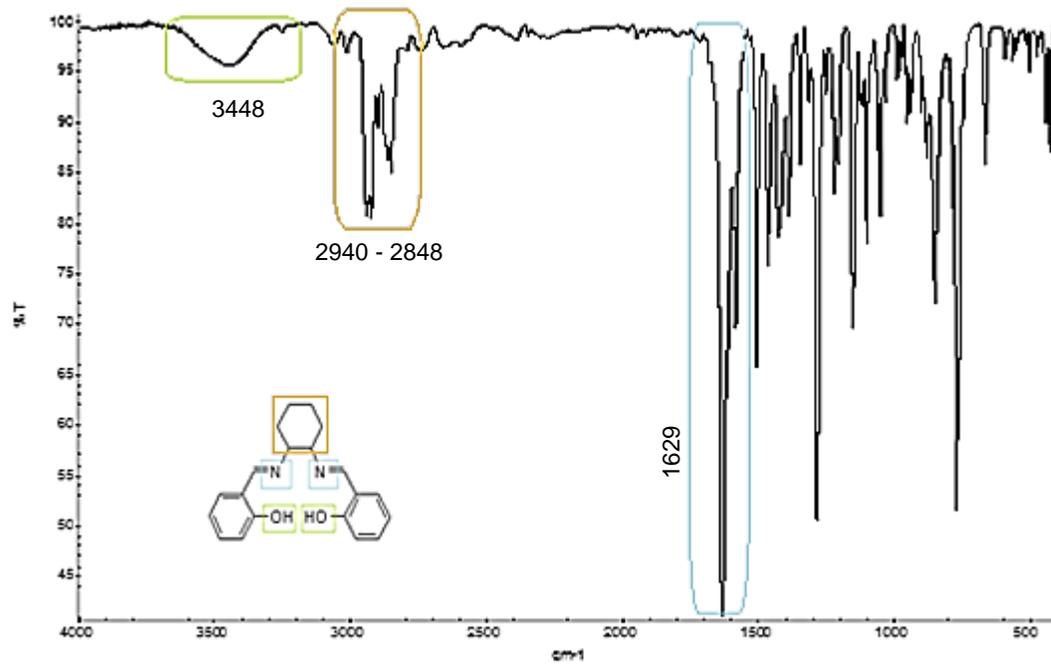


Figura 8. Espectro IR del ligando Salcn.

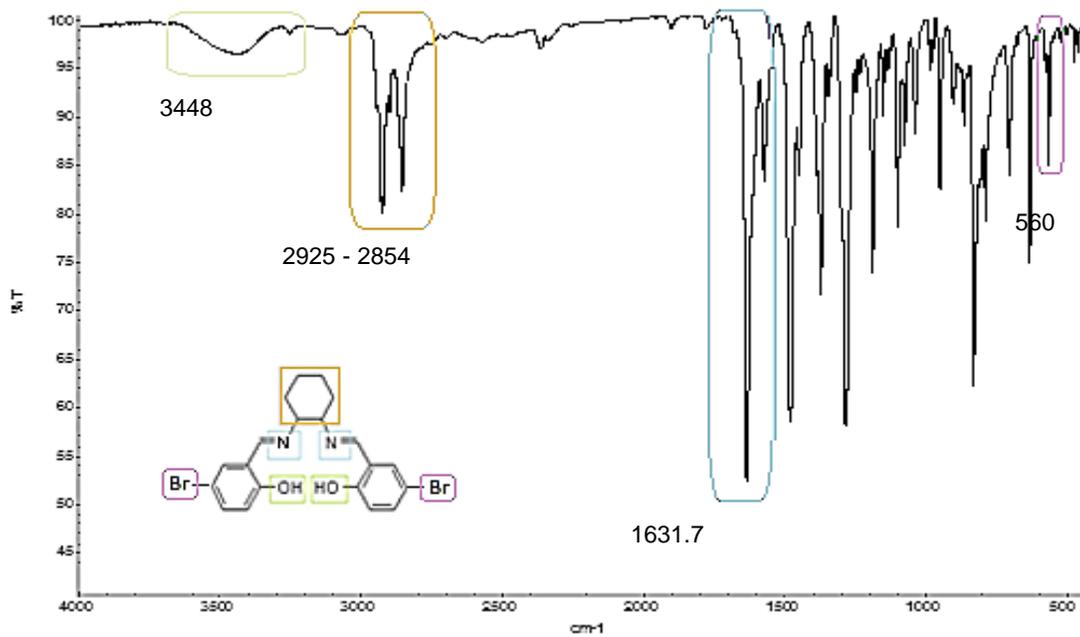


Figura 9. Espectro IR del ligando Br-Salcn.

En el espectro de infrarrojo de la **Figura 9**, se observó la presencia de las señales características reportadas para el compuesto, a 3448 cm^{-1} la banda relativa a $-\text{OH}$, Br-Salcn la señal atribuida al enlace $-\text{C}-\text{Br}$, confirmando la síntesis del compuesto propuesto.

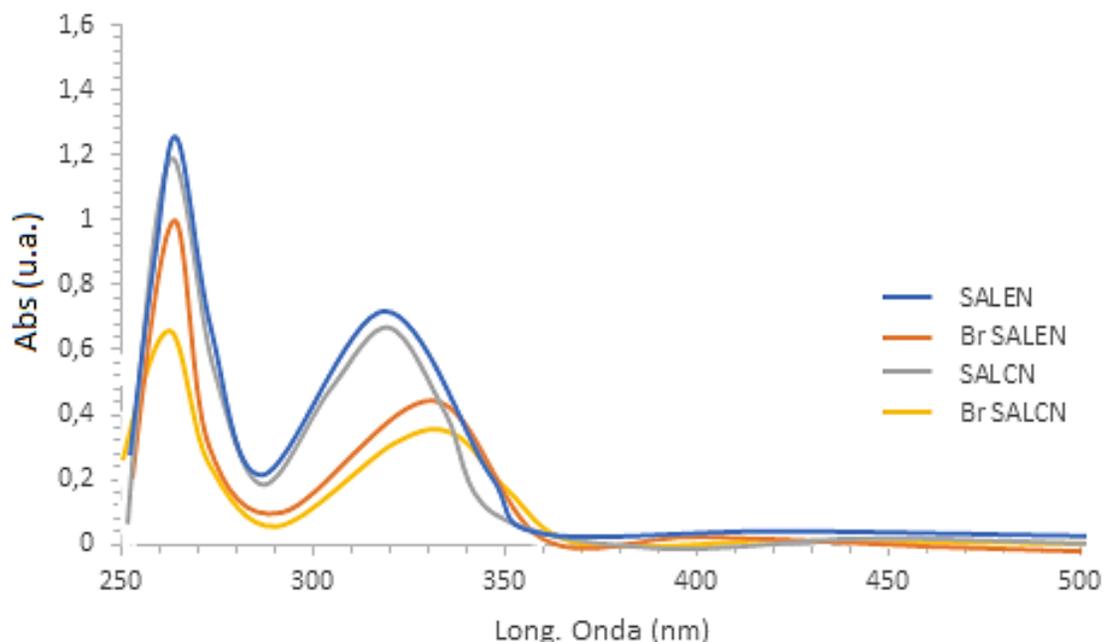


Figura 10. Espectro UV-Vis para los compuestos tipo Salen y Salcn, disueltos en DMSO.

En el espectro UV-Vis de la Figura 10 se observan las absorciones relacionadas con los dobles enlaces del grupo imino y el sistema π de los grupos aromáticos, se da la transición $n \rightarrow \pi^*$ que corresponde a la transición de los electrones no enlazantes y los orbitales π^* antienlazantes de grupo $-\text{C}=\text{N}$, en los ligandos sustituidos con el halogenuro se observa una disminución en la absorción entre 260 y 280 nm, debido a que los grupos bromuro en posición 5,5' del anillo aromático, serían responsables de la pérdida de densidad electrónica en el anillo aromático.

En el rango de longitud de onda de 310 a 330 nm se observa la absorción correspondiente al anillo aromático, donde se presentan las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, entre los electrones de enlace y antienlace de los anillos aromáticos, debido a que existe conjugación electrónica se facilita la transición, apareciendo a longitudes de onda superiores, por ende, son menos energéticas. Al agregar los sustituyentes bromo se ve el desplazamiento de la banda de absorción, relacionado con el efecto desactivante del sustituyente en posición 5,5'.

6.2 COMPOSICION DE LA MEMBRANA

Las membranas estuvieron compuestas por una parte polimérica aportada por el PVC, el plastificante o-NPOE, una sal de intercambio NaTFB y el ionóforo, fuese Salen, BrSalen, Salcn o BrSalcn.

En principio se usó la composición descrita en la Tabla 1. Estos valores se establecieron tomando en cuenta los rangos usados para la producción de membranas en múltiples publicaciones de la literatura especializada⁶.

En las primeras membranas (m_A a m_C) se observó que las membranas presentaban cristales en la superficie, por ello no son composiciones idóneas; se determinó la cantidad suficiente de NaTFB, para no saturar la membrana y evitar así que la sal precipite dentro de la estructura. Se encontró que una membrana de 0.56 g, puede soportar una cantidad máxima de 0.0128 g de NaTFB que es equivalente a 2,4% en composición. Cantidades superiores de la sal precipitan y fracturan la membrana; impidiendo su uso en cualquier aplicación.

Después de establecer este valor se calculó la cantidad de ionóforo, usando la Ecuación 9 para determinar la relación molar, a R_M 1, 2 y 4 para las membranas M1, M2 y M3 respectivamente, usando el ionóforo Salen y M7, M8 y M9 para BrSalen (ver Tabla 1).

Para las membranas M5 y M6 se cambió NaTFB por ácido oleico (AO) y en M4 por fosfato de tetrabutilamonio (TBAP), los cuales han sido reportados como alternativas en reemplazo de NaTFB como sal de intercambio³.

La membrana M4 presentó alta fluctuación en el potencial para una actividad dada del ion metálico mayor a 8 mV / min, no se estabilizó el potencial de membrana al transcurso del tiempo, por ello esta composición no fue tomada en cuenta para posteriores análisis.

En las membranas M5 y M6 se reemplazó el NaTFB por el AO, la membrana M5 contenía 10% de AO, No obstante, luego de depositar la solución de membrana sobre el electrodo, se observó una consistencia oleosa, y al lavarla se desprendió con facilidad del electrodo, lo cual impidió la correcta medida de potencial, por ello se redujo el porcentaje de este compuesto a 2,5. La membrana M6 mantuvo la apariencia oleosa, pero permitió medir las soluciones, adicionalmente se observó la formación de sólidos en la superficie del electrodo indicador (ver **Figura 11**) y el potencial de membrana varió fuertemente, por lo cual el AO se descartó como componente de este tipo de membranas. La membrana M5 y M6 no presentaron coloración inicialmente, posterior a la medida se tornaron azules en la superficie, debido a la formación de complejos con el ion metálico Cu^{2+} .

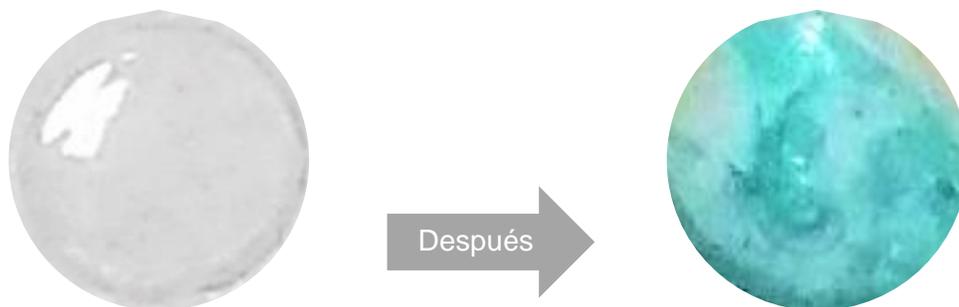


Figura 11. Membrana M6 usando AO con Salen como ionóforo. A la izquierda se presenta la membrana antes de medir las soluciones de Cu^{2+} y a la derecha posterior a las mismas.

6.3 COMPORTAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

6.3.1 Efecto del pH de la solución

Las respuestas de las membranas a la variación del pH de la solución de trabajo evidenciaron que los compuestos Salen y Salcn pueden interactuar eficientemente con el ion hidronio y por lo tanto generan variación en el potencial de membrana al variar la concentración de H^+ en la solución.

En la **Figura 12** y la **Figura 14** se muestran los potenciales de membrana obtenidos al medir durante 20 min a diferentes concentraciones de H^+ , en membranas que contenían Salen (M2) y BrSalen (M7) como ionóforo.

Todas las membranas desde M1 a M4 y M7 a M14, respondieron a la actividad del ion H^+ .

Al observar el comportamiento de Salen como ionóforo vemos (**Figura 12**) que al variar la actividad del ion hidronio, el potencial presentó variación entre 20 y 40mV, acorde a un ESI.

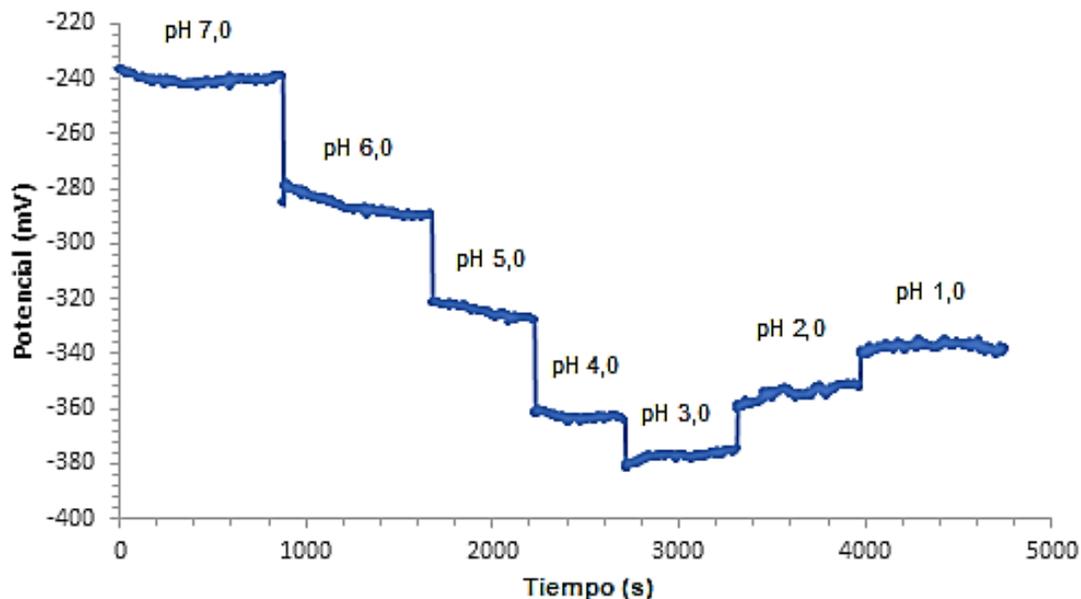


Figura 12. Potencial de membrana con ionóforo Salen (M2) al variar la actividad del ion H^+ mediante la adición de HCl.

En la **Figura 12** se aprecia que para un pH inicial de 7,0 el valor de potencial de membrana (para M2) es cercano a -240 mV. Al variar instantáneamente el pH de la solución a un valor de 6,0, el potencial de membrana cambió a un valor cercano a -280 mV; es decir una variación de 40 mV/década de concentración (es decir, que la concentración varía en un orden de magnitud). Esta variación se mantiene con el aumento de la concentración de ion hidronio en la solución hasta 10^{-4} M (pH 4,0). Al disminuir a pH 3,0, la variación de potencial es menor de 40 mV y a valores de pH 2,0 y 1,0, el comportamiento se invierte hacia potenciales menos negativos.

El comportamiento descrito sugiere que a medida que aumenta la concentración de H^+ en la solución se genera transferencia constante de este mismo ión hacia el interior de la membrana, generando por la diferencia de actividades del ión entre la solución y la membrana. Sin embargo, el flujo de carga parece invertirse a las concentraciones más altas de H^+ (pH 2,0 y 1,0) indicando la salida de cargas positivas desde la membrana a la solución. Lo anterior sugiere que el ionóforo protonado es susceptible de ser lixiviado de la membrana, lo cual limita su aplicación a valores bajos de pH.

Experimentos con diferentes tipos de ácidos (HCl, HNO_3 , $HClO_4$) para variar el pH de la solución mostraron los mismos resultados, indicando que la respuesta no depende del anión que acompaña al ion hidronio. El mismo experimento variando la concentración de NaCl no generó variación del potencial, con lo cual se confirma que la respuesta depende solo de la concentración de H^+ (ver Figura 13). La lixiviación del ligando a valores de pH bajos es un aspecto que se debe confirmar en trabajos posteriores.

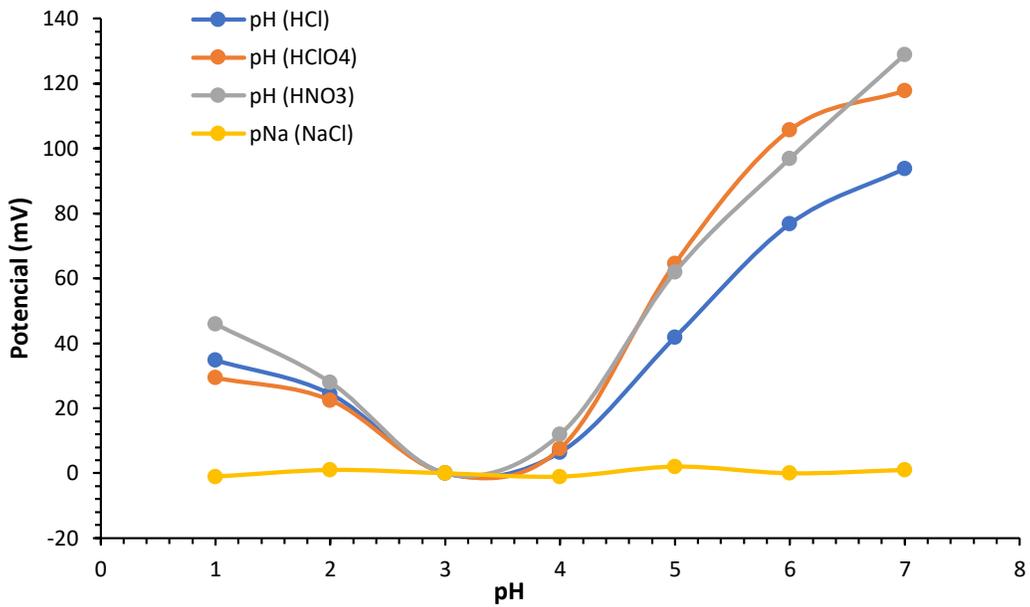


Figura 13 Comportamiento de la membrana M2 (Salen) al variar el pH haciendo uso de diferentes ácidos y al Na⁺.

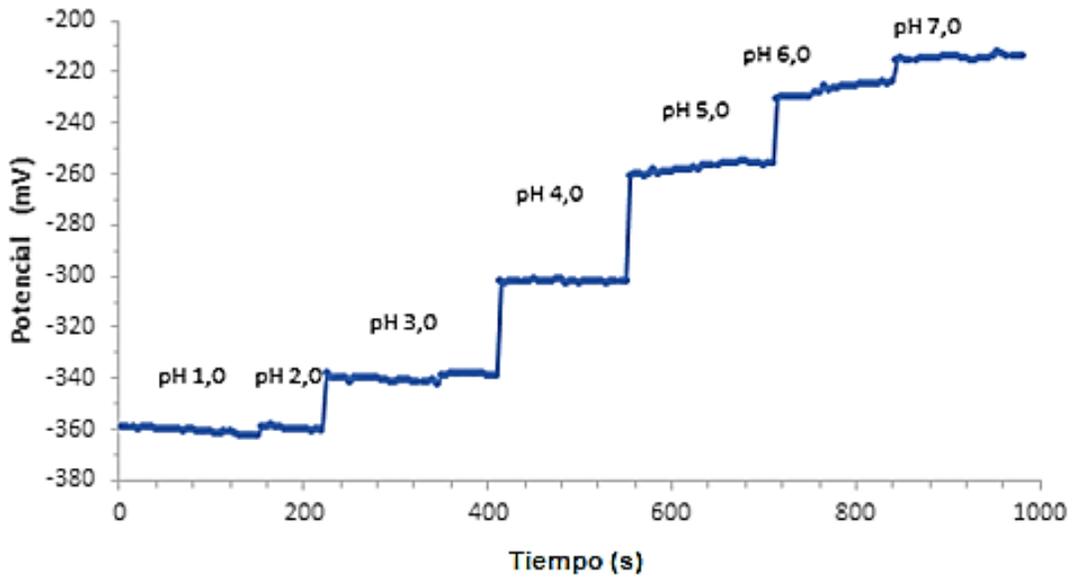


Figura 14. Potencial de membrana al variar la actividad de H⁺, usando BrSalen (M7).

El comportamiento de la membrana que contenía BrSalen (**Figura 14**) difiere significativamente del comportamiento descrito para la membrana con Salen. En primer lugar, la variación máxima del potencial de 40 mV/década se presenta solo al cambiar el valor de pH de 5,0 a 4,0 y se hace más pequeña a medida que se varia en ambos sentidos, siendo apenas de un valor cercano a 5 mV entre valores de pH 7,0 y 6,0 y cercano a 3 mV/década entre 2,0 y 1,0.

En segundo lugar, la presencia del sustituyente -Br en el anillo aromático del ligando parece (como es predecible) retirar carga del anillo, y este a su vez volver menos básicos los grupos hidroxilo evitando una fácil protonación, por ello no se observa inversión del transporte de carga a valores bajos de pH.

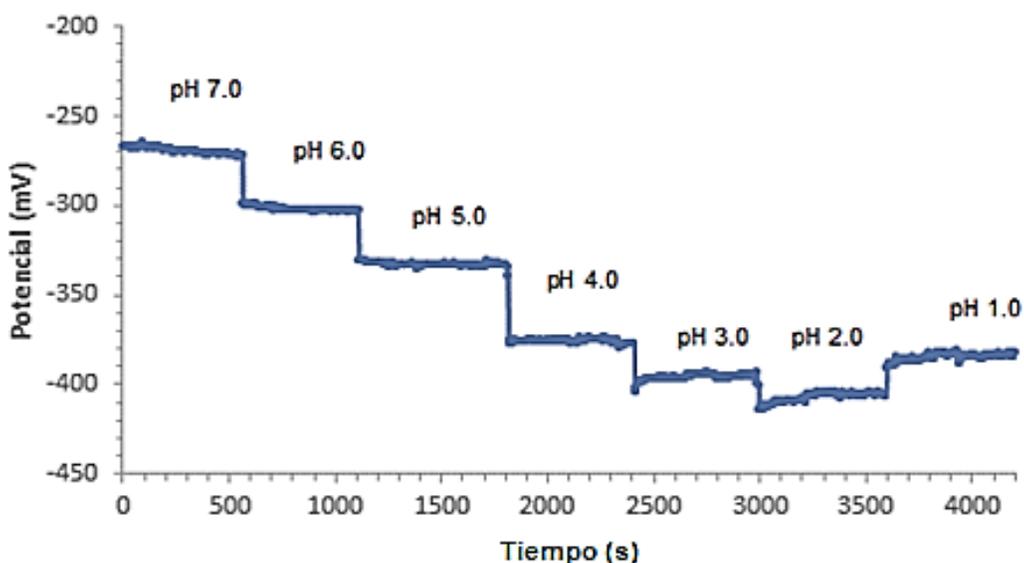


Figura 15. Potencial de membrana al variar la actividad de H⁺, usando Salcn (M13).

El comportamiento de la membrana que contenía Salcn como ionóforo (**Figura 15**) al variar la actividad del ion hidronio en la solución a medir mostró mejor comportamiento a pH bajos en comparación al ligando Salen, esta membrana mantiene un comportamiento lineal de valores de pH entre 2 y 7, en la figura se observa que el potencial de membrana varía entre los pH 4 y 7 en 37 mV/década, mientras que a pH entre 2 y 4 es de 15 mV/década y a pH 1 se da una inversión en el potencial lo cual sugiere la salida de cargas positivas de la membrana.

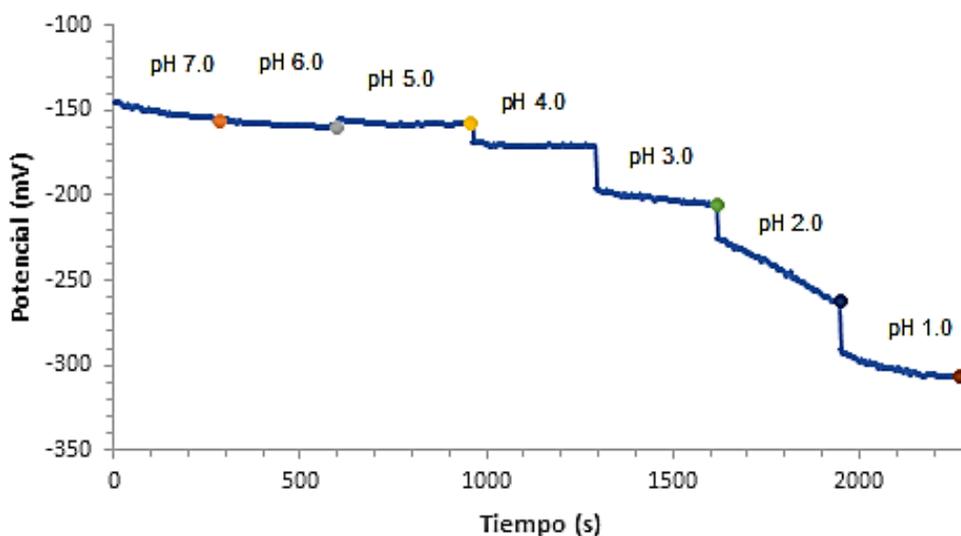


Figura 16. Potencial de membrana al variar la actividad de H^+ , usando Br-Salcn (M17).

En la **Figura 16** se muestra el cómo varía el potencial de membrana al variar la actividad de H^+ , usando Br-Salcn como ionóforo. Se observa que entre los pH 7.0 a 5.0, el potencial se mantiene estable, con 5 mV/ década, este intervalo de pH sería idóneo para medir actividad de un ion metálico analito, pues la presencia de H^+ en la solución no influiría en la medida potenciométrica. A pH más bajos se observa variación en el potencial, donde entre pH 4.0 y 3.0 la pendiente es de 30 mV/década y entre pH 3,0 a 1,0 es de 50 mV/década, con un comportamiento muy cercano al Nernstiano. En este caso podemos suponer que la presencia del bromuro como sustituyente evita la fácil protonación del grupo hidroxilo presentes en el anillo, evitando la inversión del potencial de membrana.

La **Figura 17** muestra las respuestas de las membranas con los diferentes ionóforos al variar la actividad del ion H^+ en la solución. Los valores registrados en la **Figura 17** se obtuvieron al extraer los datos de potencial para cada valor de pH de las **Figura 12** a la **Figura 16**. Potencial de membrana al variar la actividad de H^+ , usando Br-Salcn (M17)., cuando la variación máxima fue de 0,5 mV/minuto.

El comportamiento mostrado en la **Figura 17** muestra que los dispositivos fabricados con ligandos Salen (M2), BrSalen (M7), Salcn (M13) y BrSalcn (M17) pueden funcionar como ESI para H^+ en un intervalo de pH entre 2 y 6, con una respuesta de 30 y 40 mV/década de pH (por la **Ecuación 10**, donde m es la pendiente y z_i es la carga del ion), este valor de pendiente es cercano a la mitad del que predice la ecuación de Nernst y parece estar relacionado con la simultaneidad en la entrada de iones hidronio a la membrana con la salida de ionóforo protonado hacia la solución, lo cual reduce o compensa paralelamente la variación de potencial generada por el aumento de la actividad de H^+ en la solución.

$$m = \frac{59,16 \text{ mV}}{z_i} = \frac{59,16 \text{ mV}}{1} = 59,16 \frac{\text{mV}}{\text{década}}$$

Ecuación 10. Calculo mV/década de concentración a partir de una curva, donde m es el valor de la pendiente y z_i es la carga del ion metálico.

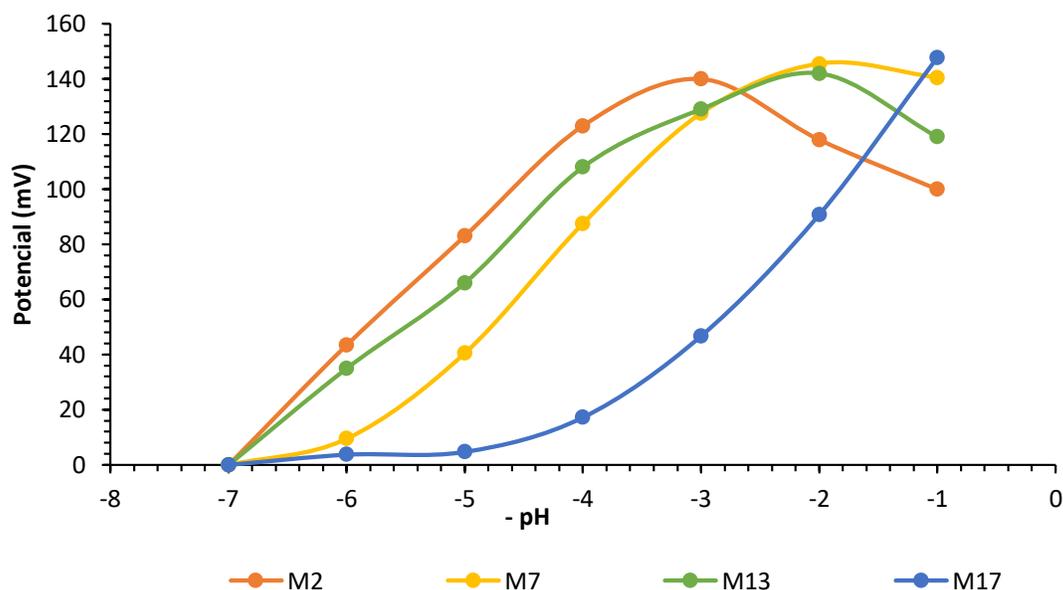


Figura 17. Respuesta normalizada de la variación de potencial de membrana de un ESI usando como ionóforos: Salen (M2), BrSalen (M7), Salcn (M13) o Br-Salcn (M17) al cambio de pH de la solución.

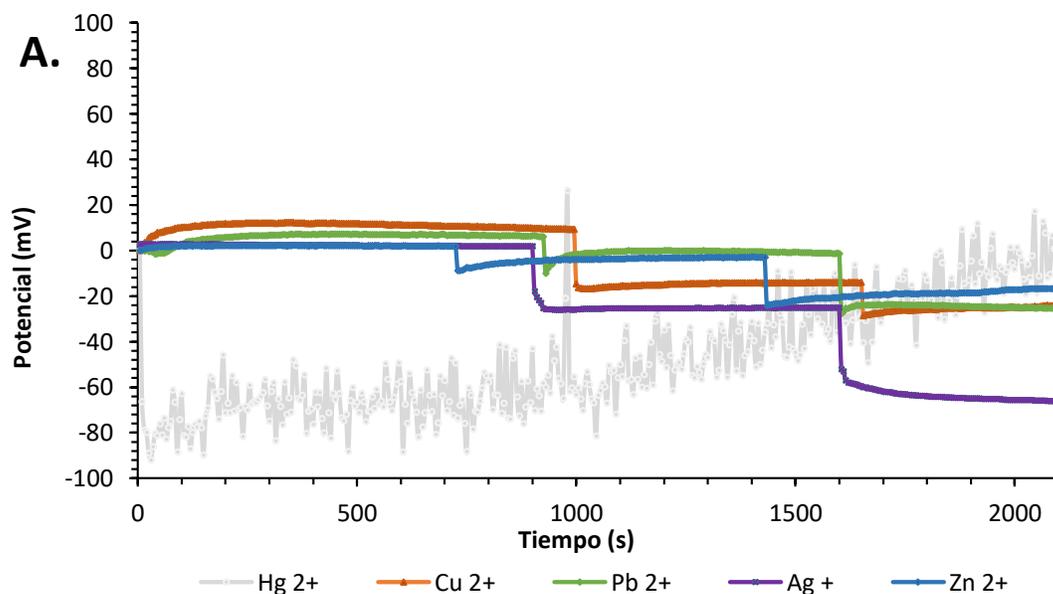
En la **Figura 17** se observa que al usar Salen como ionóforo (M2), el ESI fabricado presenta un rango lineal entre el pH 3.0 y 7.0 con 35 mv/década, y al utilizar el BrSalen como ionóforo (M7) presenta un intervalo lineal de pH menos amplio, entre 3.0 y 6.0 con una pendiente subNernstiana de 39.3 mv/década, con Salcn como ionóforo (M13) 20 mV/década en valores de pH entre 7.0 y 4.0 y por último Br-Salcn (M17) con una pendiente de 50 mV/década entre pH 3.0 A 1.0, con el comportamiento más próximo al Nernstiano. Al comparar su comportamiento como ionóforo, se puede vislumbrar que, al incluir el bromuro como sustituyente del anillo aromático, tanto como en el BrSalen como en el BrSalcn, mantiene una conducta análoga, donde no se da la inversión de potencial de membrana, sin embargo, el BrSalcn tiene un menor rango de trabajo, aunque con mayor pendiente con respecto al ion H^+ . El BrSalcn no afectaría la medida de los iones metálicos entre los pH 4.0 a 7.0, debido a que en este intervalo no es sensible al ion hidronio.

Debido a la sensibilidad de la membrana al pH de la solución se decide medir las soluciones de iones metálicos a pH 6,0, con el fin de evitar posible interferencia del ion H^+ , Se exceptuaron algunos casos donde el ion metálico precipita a este valor de pH (Cu^{2+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{2+}).

6.3.2 Respuesta a iones metálicos.

6.3.2.1 Salen como ionóforo

Las membranas depositadas sobre electrodos de platino presentaron diversas respuestas de potencial en función de la presencia y la concentración de cada tipo de ion metálico. En la **Figura 18** se presenta la variación del potencial de la membrana M2 respecto a la variación de la actividad de diferentes iones metálicos. Las curvas presentadas muestran que para el ion Ag^+ se genera una diferencia de potencial mayor respecto a los demás iones analizados, cuando se varió la actividad del ion metálico. En menor proporción, para los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} también se observó respuesta a la variación de la actividad.



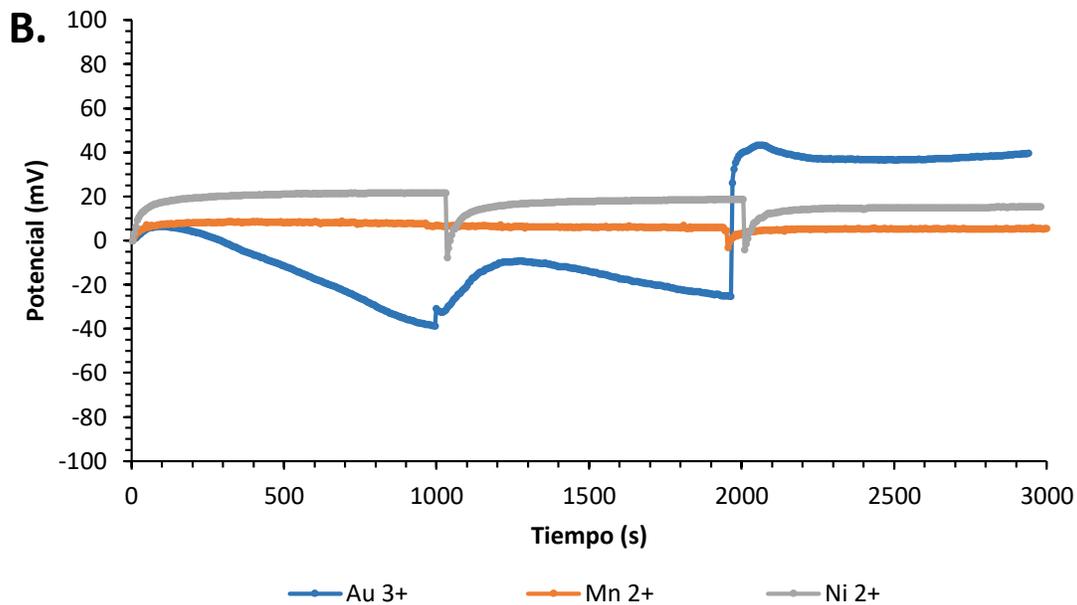


Figura 18. Respuesta potenciométrica de la membrana M2 a diferentes iones metálicos. Grafica normalizada con Salen 1% como ionóforo. **A)** Cu^{2+} (pH 4), Hg^+ (pH 1), Pb^{2+} y Ag^+ (pH 6) y en **B)** Los iones Au^{3+} (pH 4), Mn^{2+} y Ni^{2+} (pH 6). Se midió 10^{-6} M, 10^{-3} M y 10^{-2} M de cada ion.

Los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} no generaron respuesta o cambios significativos de potencial en los ESIs fabricados. El potencial de membrana se mantuvo estable a pesar de cambiar la actividad del ion metálico. Lo anterior sugiere que esos dos iones metálicos interactúan fuertemente con el ligando, es decir que presentan una constante de formación relativamente alta, lo que les impide ser liberados de nuevo a la disolución bloqueando así la respuesta del dispositivo. No obstante, lo anterior no fue confirmado en el presente trabajo. Este proceso se evidenció físicamente debido a que al retirar la membrana del electrodo, esta había cambiado de color amarillo claro a rosa pálido con el ion Mn^{2+} , mientras que con Ni^{2+} , la membrana se tornó más opaca con subtonos blancos. Estos iones poseen uno de los menores radios iónicos de los metales analizados, 78 y 80 nm respectivamente, por lo que este factor puede tener algún efecto sobre la retención de los mismos iones en el espacio tetraédrico que forma el ligando.

La membrana M2 no mostró selectividad a Hg^{2+} . En la **Figura 18A**, se exponen los potenciales obtenidos para el intervalo de concentración mencionado, donde este ion no expresa una tendencia clara en los datos obtenidos. Las soluciones de diferentes actividades de este metal fueron medidas a pH 1,0, puesto que a pH mayor se da la formación de compuestos los cuales son insolubles en medio acuoso. Adicionalmente y como se había mencionado el pH afecta el potencial dado que el ion hidronio es permeable a la membrana y arroja respuesta al ESI, haciendo poco clara y eficiente la determinación de Hg^{2+} .

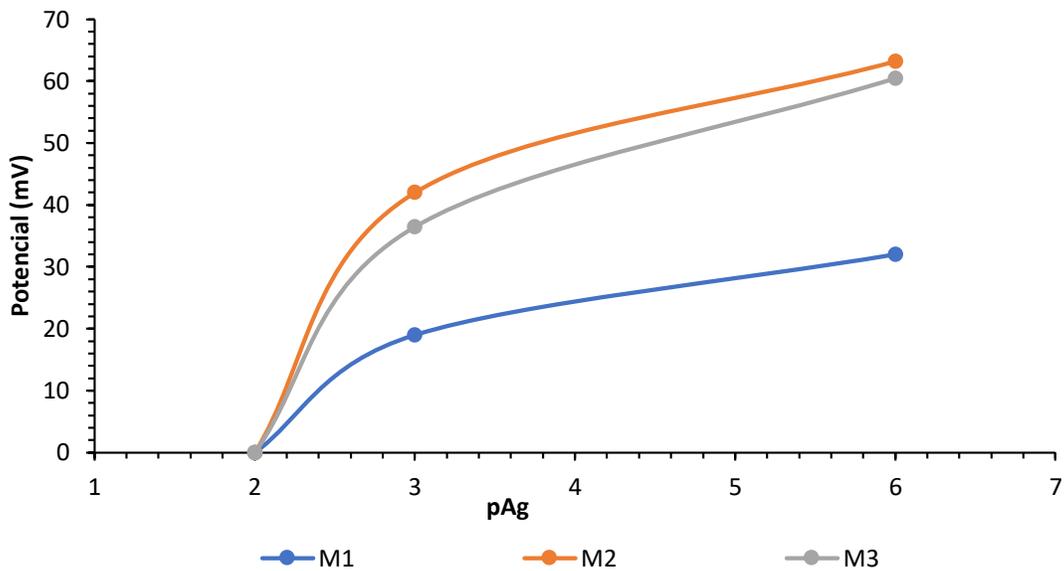


Figura 19. Respuesta potenciométrica de las membranas M1, M2 y M3 a Ag^+ , con Salen como ionóforo.

En la **Figura 19** se pueden observar las respuestas de potencial de las membranas con diferentes porcentajes del ligando Salen como ionóforo hacia el ion Ag^+ . Se aprecia que la M1 concerniente al 2% del ionóforo tiene la menor respuesta, medida como el valor de pendiente de la curva de potencial vs $-\text{Log } a_{\text{Ag}}$, mientras que las membranas M2 y M3 poseen un mejor comportamiento con respecto a la primera membrana, con 20 mV / década aproximadamente, sin embargo, la membrana M2 presentó mayor diferencia en el valor de potencial, y estabilizó con mayor facilidad en menor tiempo que M3. La membrana M2 nos ofrece un mejor comportamiento hacia iones Ag^+ .

La respuesta al ion Au^{3+} mostró variación continua del potencial, después de variar su actividad. Lo anterior sugiere que se genera transporte del ion metálico al interior de la membrana. Teniendo en cuenta el valor de potencial no se mantiene constante durante el tiempo de medición, se puede inferir que el metal es transportado por el ionóforo en el interior de la membrana lo que lleva a suponer que la membrana pudiera servir más para extracción de Au^{3+} que para su determinación. La membrana usada durante la medición cambió su coloración de amarillo claro a morado oscuro, característico de complejos de oro con NaTFB, ver **Figura 20**. Es probable que, en este caso, los cambios de potencial tengan una alta contribución de iones hidronio presentes en la solución, pues este metal se analizó a pH 4 para evitar la precipitación del metal. Por las razones mencionadas el electrodo indicador no presentó comportamiento de ESI para Au^{3+} , ya que la retención del metal en la membrana es fuerte.

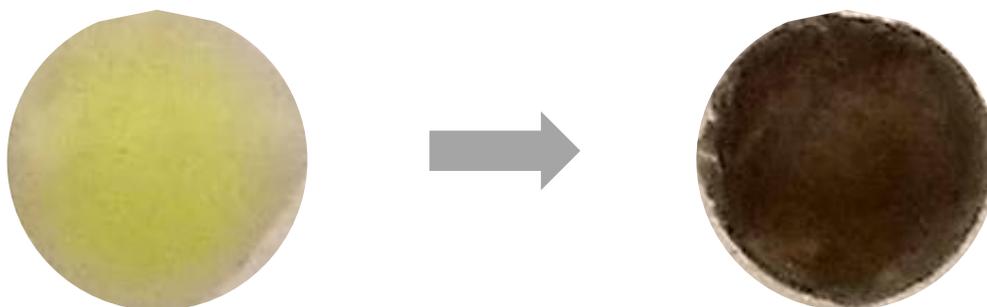


Figura 20. Membrana M7 (BrSalen) antes y después de estar en contacto con la solución de Au^{3+}

Debido a que la membrana M2 tuvo buena respuesta hacia Ag^+ , se prosiguió con la medición de una mayor cantidad de soluciones con diferentes concentraciones, entre 10^{-7} y 10^{-2} M, obteniendo la **Figura 21**.

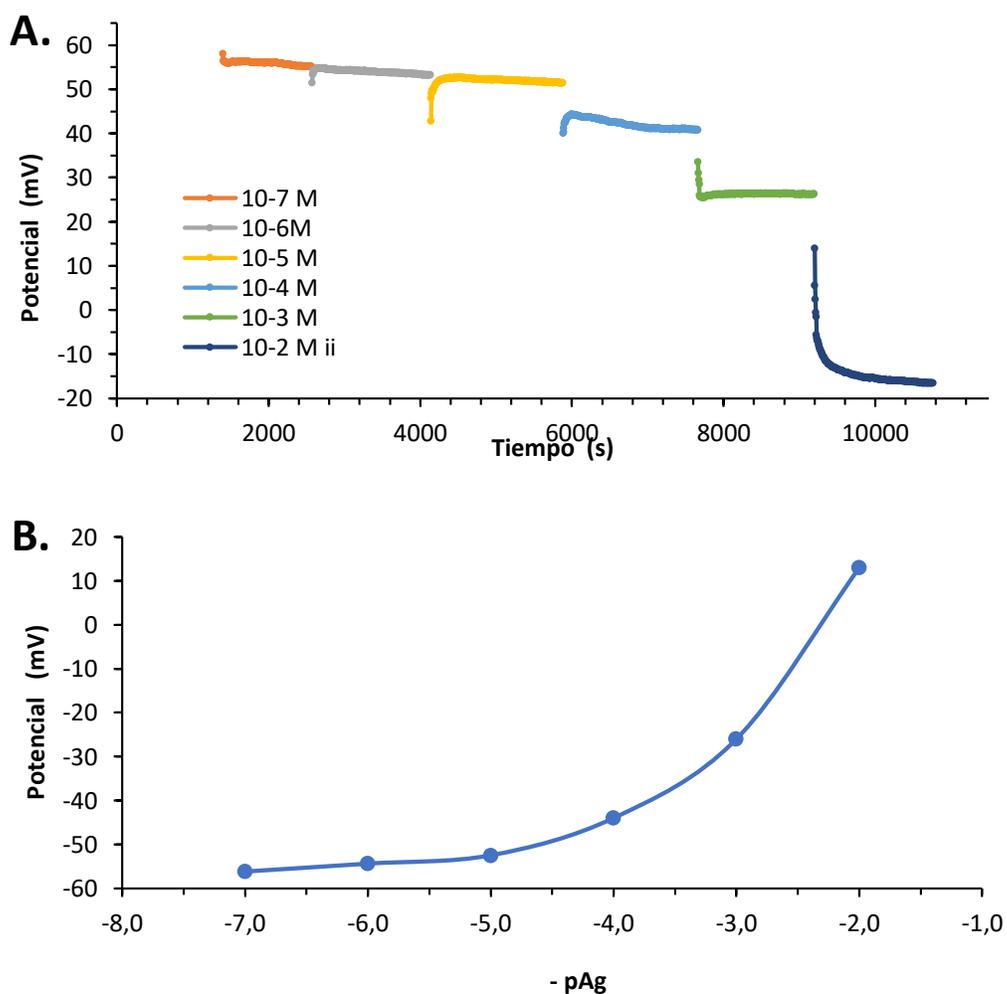


Figura 21. Respuesta del electrodo indicador a Ag^+ con Salen como ionóforo (M2), **A.** Se evaluó el E (mV) vs t (s) **B.** grafica E (mV) vs -pAg

En la membrana M2 se midieron los potenciales de membrana a diferentes actividades a pH 6,0, se observó que pAg presenta un intervalo lineal entre 4.0 y 2.0 con 30 mV / década, (ver **Figura 21 B.**) cercano a la mitad de la pendiente que predice la ecuación de Nernst. También se observó que el potencial se estabiliza con rapidez.

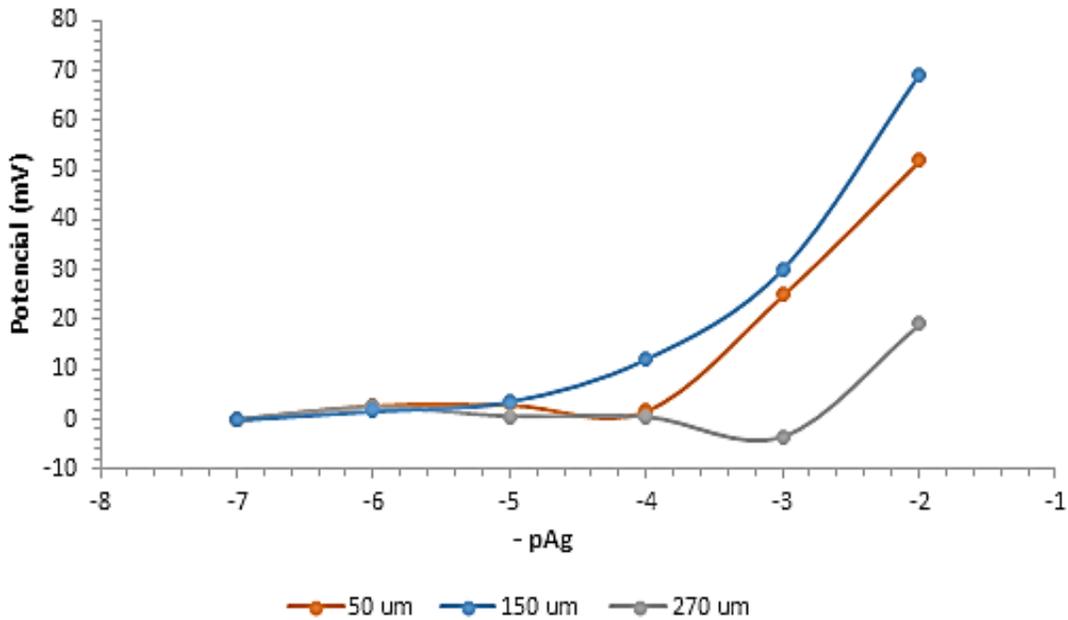


Figura 22. Potencial de membrana al variar el grosor de la membrana M2, usando Salen como ionóforo.

Al modificar el grosor de la membrana M2 se observó que la sensibilidad al ion metálico Ag^+ decayó. En la **Figura 22** se puede observar con claridad el potencial de membrana al cambiar la actividad del ion metálico. En membranas con 50 μm de espesor se observó que la pendiente de la curva potenciométrica disminuyó a 24 mV/década, posiblemente por la disminución de sitios activos en la membrana apaciguando la sensibilidad, aunque mantiene el rango de trabajo entre 10^{-4} a 10^{-2} M. Con una membrana más gruesa con 270 μm se obtuvo resultados desfavorables donde el rango de trabajo se redujo a 10^{-3} a 10^{-2} M Ag^+ y la pendiente pasó de 30 mV/década (M2) a 16 mV/década.

La desmejora de la respuesta al disminuir y aumentar el espesor indica que la respuesta de la membrana al ion Ag^+ es un fenómeno superficial, con baja penetración del ion en la membrana. Por ello, en membranas gruesas la difusión es muy pequeña y en membranas muy delgadas, hay rápida saturación, por tanto, la mejor respuesta se consigue con un espesor intermedio (150 μm).

6.3.2.2 BrSalen como ionóforo

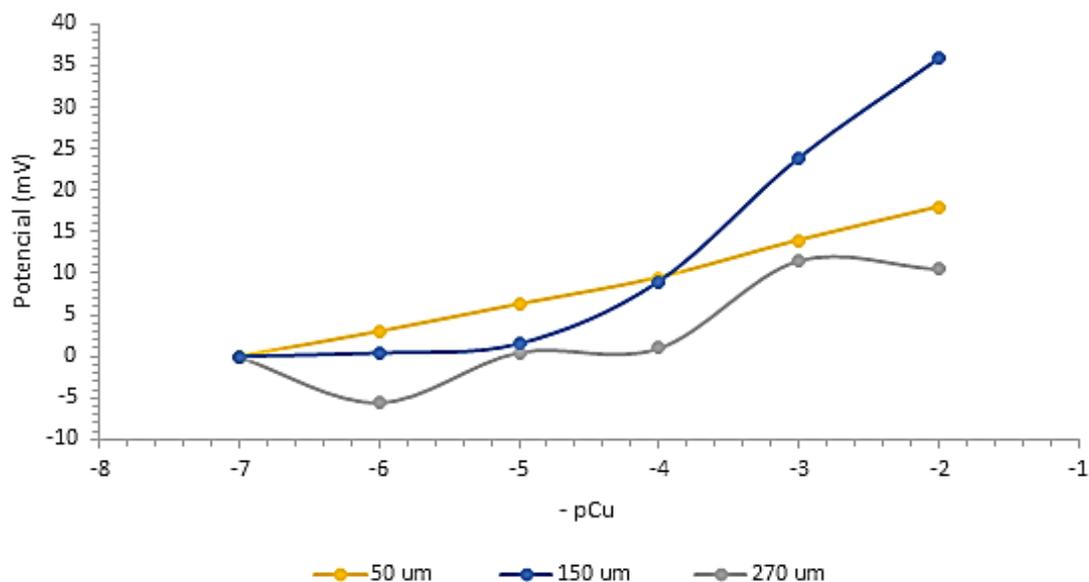


Figura 23. Potencial de membrana al variar el grosor de la membrana M7, con BrSalen como ionóforo.

Al variar el grosor de la membrana M7, la cual contenía el ionóforo BrSalen, se obtuvo que al aumentar el espesor a 270um la membrana pierde el comportamiento de electrodo selectivo ion, podría pensarse que se favorece la formación del complejo Cu-BrSalen, en mayor proporción que la movilidad del ion metálico dentro de la membrana. Con la membrana más delgada con 50 um de espesor, el dispositivo responde a las diferentes actividades, sin embargo, el diferencial de potencial generado es muy bajo, donde la pendiente decae a 4 mV / década, por lo cual la mejor opción fue la membrana M7 con 150 um de espesor, y 13,5 mV/ década de concentración del ion Cu^{2+} , entre los valores pCu 4,0 a 2,0.

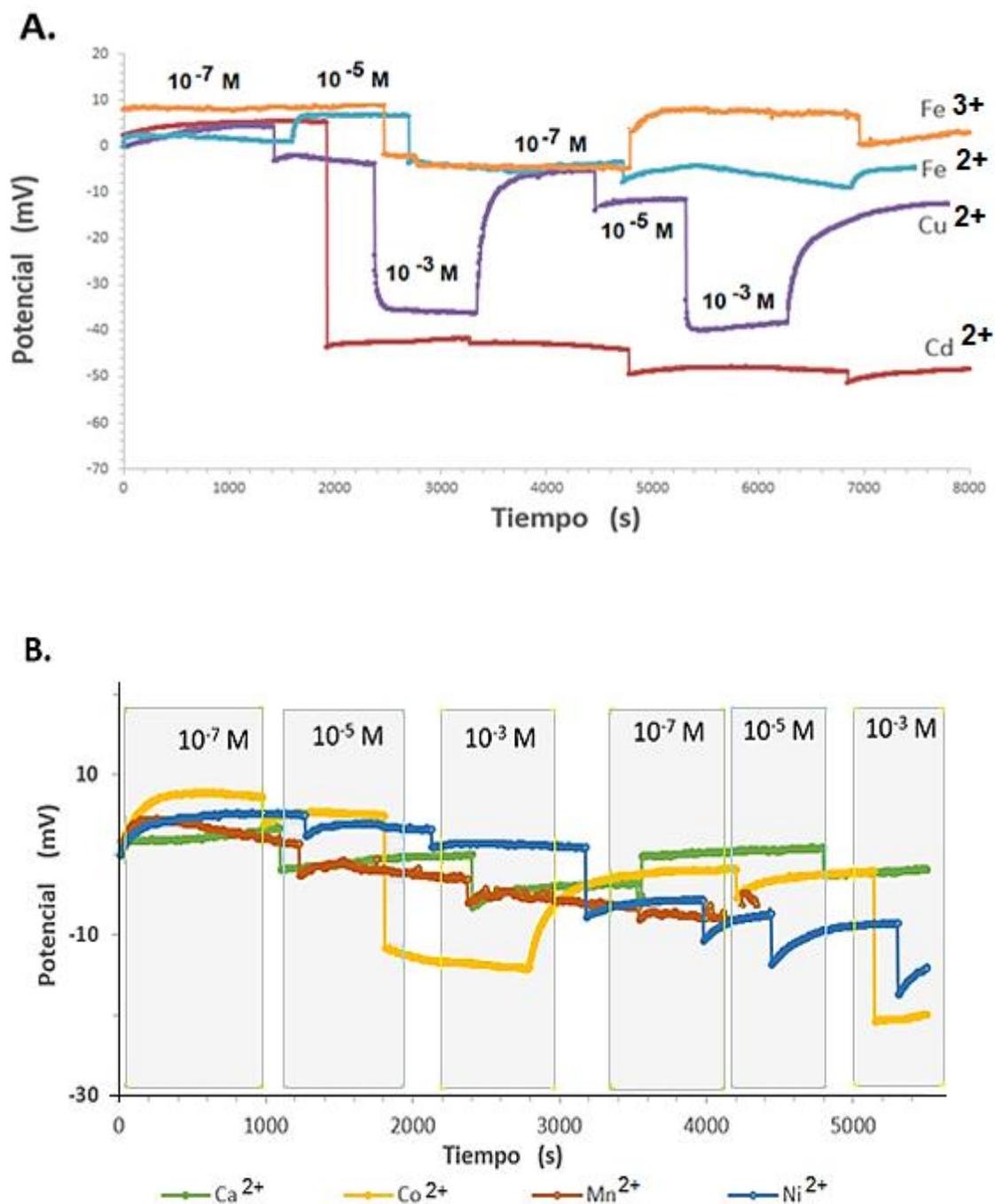


Figura 24. Respuesta potenciométrica de la membrana M7 (BrSalen) a diferentes soluciones de iones metálicos en MES 0,01M y KNO₃ 0,1M, en **A)** se muestra los iones metálicos Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ y en **B)** Ca²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Ni²⁺. Se midió en primer lugar la solución de 10⁻⁷ M, 10⁻⁵ M y por último 10⁻³ M del ion metálico y se realizó un segundo ciclo siguiendo el mismo orden.

En la **Figura 24 A)** y **B)** se observa el comportamiento de la membrana M7 con respecto a las soluciones de iones metálicos. Se observó que la membrana no genera respuesta

significativa a los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Cd^{2+} , pues no se evidencia cambio importante en el diferencial de potencial, aun al cambi6 de la concentraci6n en dos 6rdenes de magnitud. Los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , al parecer fueron retenidos en la membrana ya que su coloraci6n cambi6 de amarillo claro a naranja ver **Figura 25**.

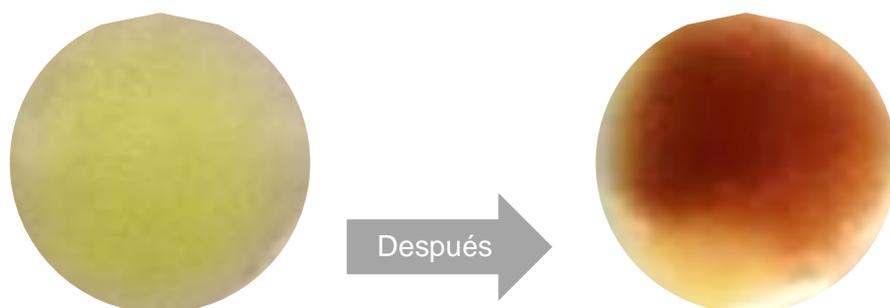


Figura 25. Membrana M7 expuesta a las soluciones de Fe^{2+} , se observ6 cambio en la coloraci6n de amarillo a naranja.

Al observar las curvas correspondientes a los iones Ni^{2+} y Ca^{2+} , se advirti6 un peque6o cambio en el potencial, es decir que el n6quel migra al interior y al exterior de la membrana en una peque6a cantidad, pero este comportamiento no es apto para suponerse como posibles iones analitos debido a que el diferencial de potencial generado es muy peque6o 5 mV/d6cada. La baja respuesta de potencial de membrana para diferentes concentraciones de ion met6lico no permite que el dispositivo se considere como un ESI para ese ion en espec6fico.

El Cadmio en un inicio mostr6 buena respuesta de 40 mV entre la soluci6n de 10^{-7} y 10^{-5} M, pero al variar las concentraciones de las soluciones se observ6 que el potencial se estabiliz6 en el tiempo. Lo anterior puede explicarse indicando que el ion met6lico ingresa en la membrana, pero es fuertemente retenido por el ion6foro BrSalen, sin permitir la posterior migraci6n del ion Cd^{2+} , ver **Figura 24 A**.

El cobalto mostr6 mejores resultados al igual que el ion cobre, los cuales presentan diferencia de potencial mayor o igual a 10 mV/d6cada de concentraci6n.

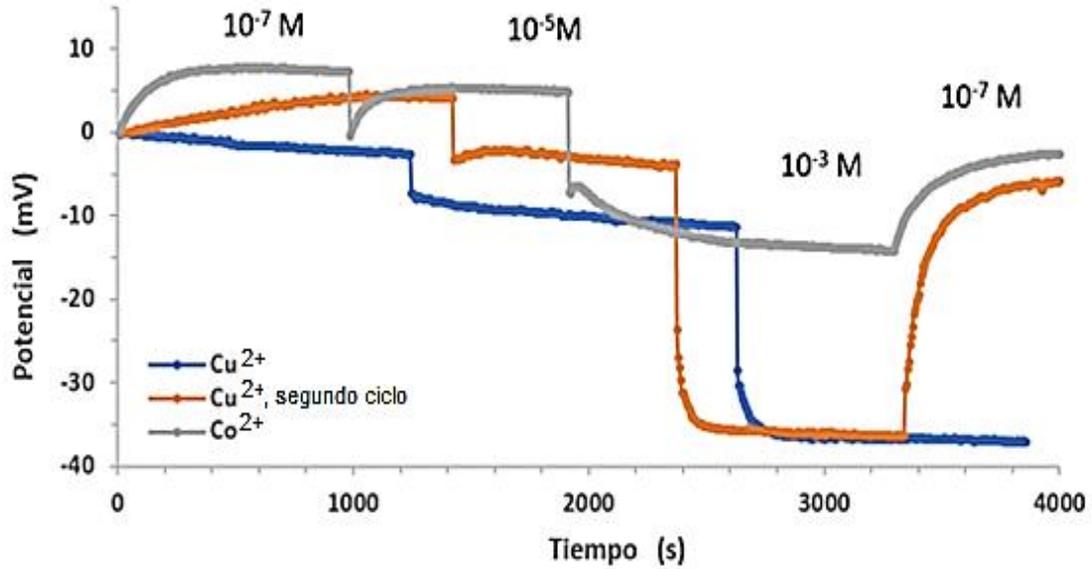


Figura 26. Respuesta potenciométrica de la membrana M7 (BrSalen) a los iones metálicos Cu²⁺ (pH 4) y Co²⁺ (pH 6). Se midió 10⁻⁷ M, 10⁻⁵ M, 10⁻³ M y nuevamente 10⁻⁷ M del ion metálico.

En

la

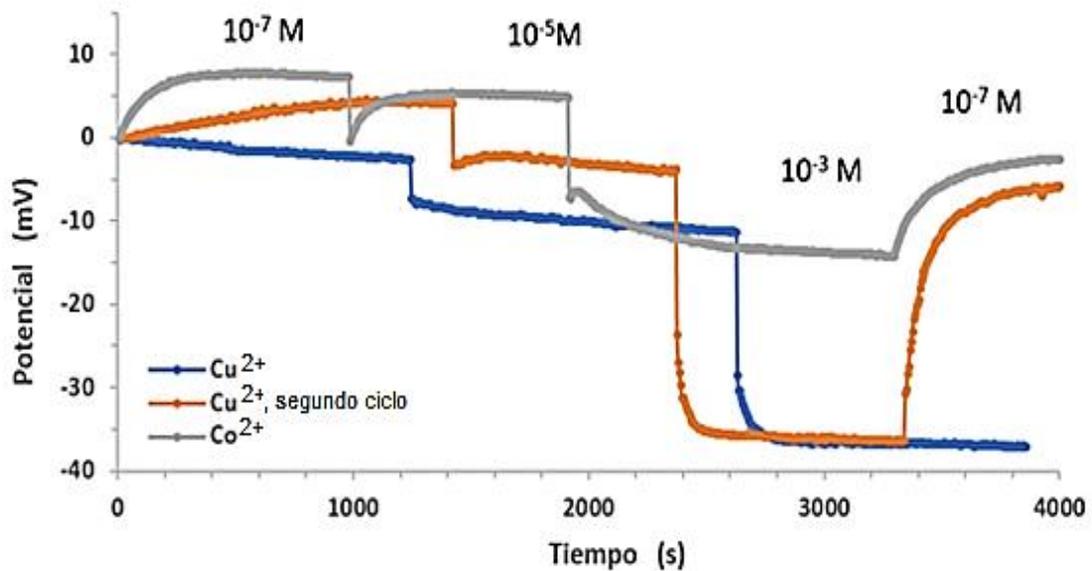


Figura 26 se observa que la membrana compuesta por el BrSalen presenta buenos resultados para los iones Co²⁺ y Cu²⁺, siendo este último el de mejor comportamiento. El

ion Cu^{2+} , mostró variaciones de potenciales entre 10 y 30 mV/década, a diferencia del cobalto quien genera cambios de 10 mV a diferentes concentraciones. En la

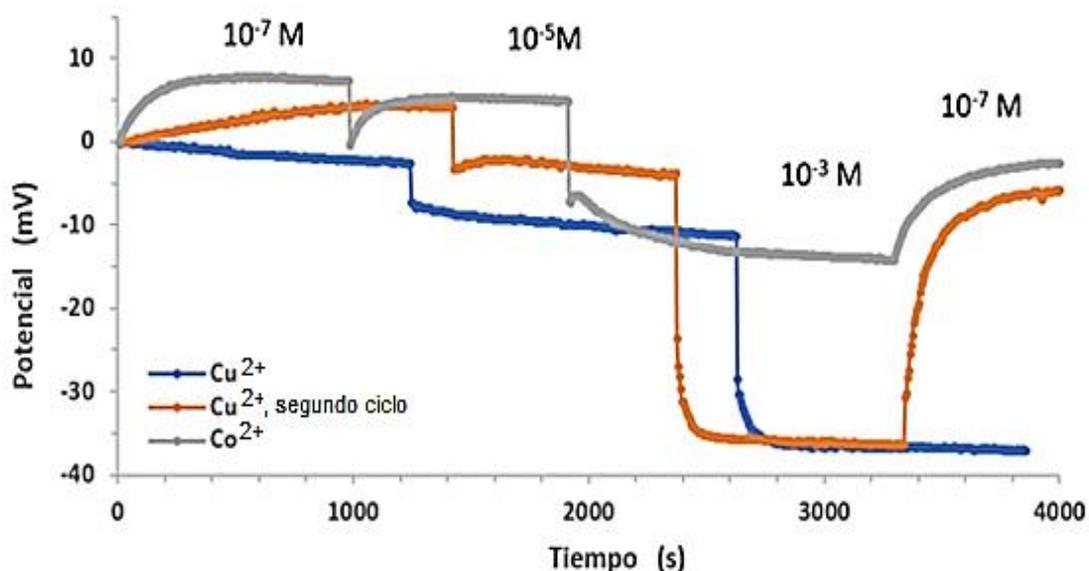


Figura 26 se puede observar que el ionóforo permite la liberación de Cu^{2+} ya que se observó que al reducir la actividad de ion metálico de 10^{-3} a 10^{-7} M cambia el sentido de variación del potencial. El electrodo indicador mantiene el comportamiento de ESI, aunque pierde un poco de sensibilidad.

Al comparar las respuestas a la actividad del ion Cu^{2+} , según la composición de la membrana, se observa que en las membranas M1, M4 y M5 la variación de potencial es baja con respecto a la concentración del ion analito. En la **Figura 27** se puede observar que la membrana M6 presentó potenciales variables en cortos periodos de tiempo, sin variar la concentración de solución. Las membranas M2 y M3 presentaron los mejores comportamientos; sin embargo, las pendientes de las gráficas de potencial son significativamente pequeñas (9,25 mV/década y 8 mV/década respectivamente).

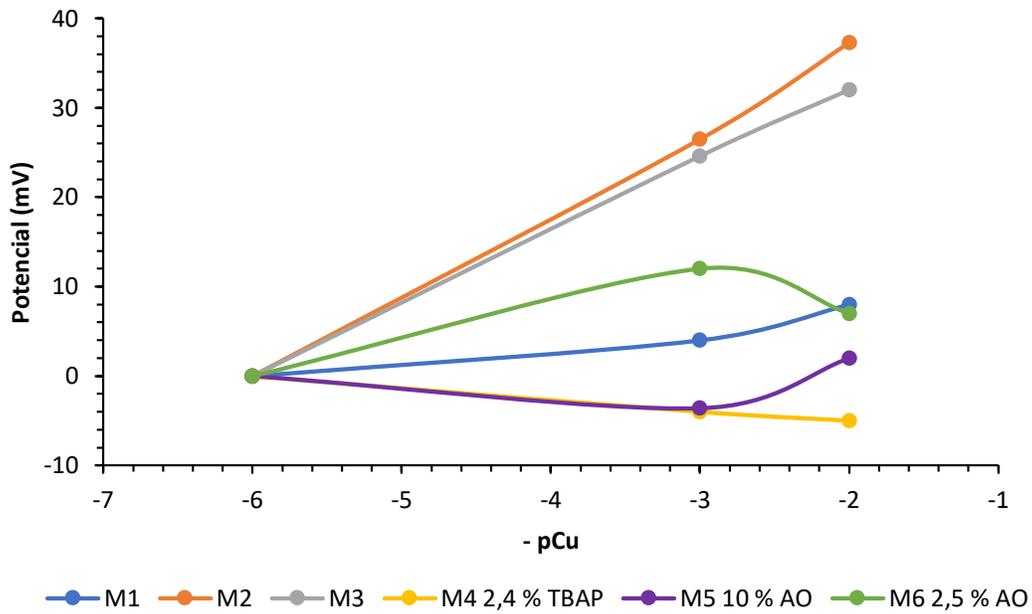


Figura 27. Respuesta potenciométrica de las membranas M1 a M6 con Salen como ionóforo al ion Cu^{2+} , a pH 4.

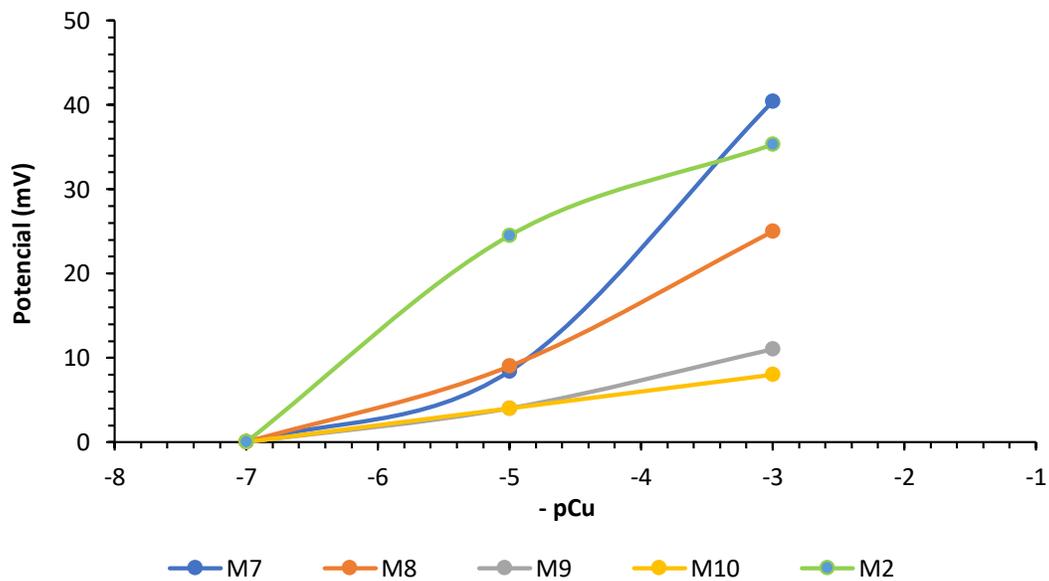


Figura 28. Respuesta potenciométrica de las membranas M7 a M10 para el ion Cu^{2+} con BrSalen como ionóforo.

Las membranas M8, M9 y M10 no mostraron comportamiento ESI, no presentan una diferencia marcada de potenciales de membrana al variar la actividad del ion Cu^{2+} , como se presenta en la **Figura 28**. La membrana M7 presentó una mejor conducta como electrodo indicador, con 10 mV/década. Al comparar la membrana M2 y M7 se observa que esta última mostró mejor comportamiento hacia el ion Cu^{2+} . Con lo anterior se evidencia que también para BrSalen, la mejor respuesta hacia Cu^{2+} se obtiene con una concentración de 1% del ionóforo en la membrana y con relación molar NaTFB / ionóforo de 3, es decir M7.

Para confirmar que el porcentaje de NaTFB es el apropiado, se prepararon las membranas M11 y M12 y se determinó su comportamiento frente al ion Cu^{2+} . Las membranas M11 y M12 contenían 1,8 y 3,0% de NaTFB respectivamente.

En la **Figura 29** se observa el comportamiento del electrodo indicador, donde se modificó el porcentaje de la sal de intercambio (NaTFB), sabiendo que el porcentaje óptimo del ionóforo en la membrana es 1%. La membrana M7 con 2,4 % de NaTFB, tuvo nuevamente el mejor comportamiento en cuanto a la pendiente obtenida, siendo de 10 mV/década. La membrana M12 la cual contenía 3% de NaTFB presentó partículas superficialmente las cuales corresponden al exceso de la sal. Se observa en la **Figura 29** que la sensibilidad del electrodo indicador al ion metálico se afectó de forma negativa, disminuyendo el potencial de membrana. La respuesta de la membrana M11 al Cu^{2+} también fue menos eficiente que la respuesta de M7.

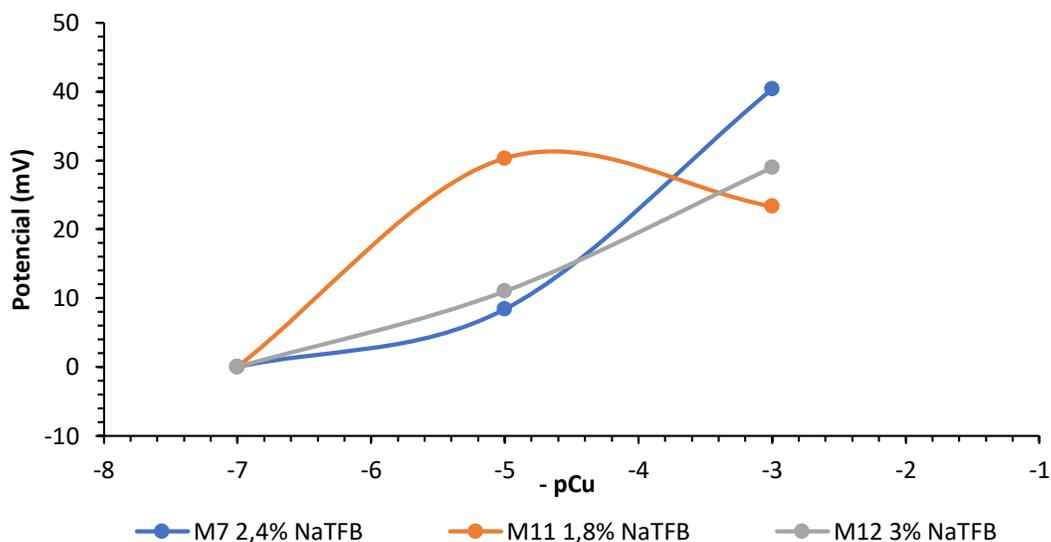


Figura 29. Potencial de membrana de las soluciones del ion Cu^{2+} , variando el % NaTFB.

En la **Figura 30** a la derecha, se observan las membranas M14 que contenía 40%, M15 con 50% y M16 con 70% de o-NPOE, sin variar el porcentaje de ionóforo y NaTFB (sal de

intercambio); en las cuales se puede observar que a mayor porcentaje de o-NPOE, se disminuye la polaridad, por lo cual el NaTFB tiende a cristalizar en la superficie de la membrana. Este comportamiento se evidencia en la **Figura 30** a la izquierda, donde se muestra que en la superficie de la membrana se formaron cristales de gran tamaño indicando que la sal ya no es soluble en la membrana hidratada.



Figura 30. Aspecto de las membranas con BrSalen como ionóforo, variando el porcentaje de o-NPOE, entre 40 y 70%.

En la **Figura 31** se observa el comportamiento del potencial que presentó la membrana al variar su composición en función del porcentaje de o-NPOE, encontrando que al aumentar la composición a 70% del plastificante (M16) la membrana perdió sensibilidad, obteniendo una pendiente de 5 mV/década de concentración de Cu^{2+} , lo cual es consecuente, ya que al haber pérdida de la sal de intercambio es probable que los iones metálicos no tengan movilidad dentro de la membrana, quedando retenidos y favoreciendo la formación de complejos Cu-BrSalen. Lo anterior se evidencia en el cambio de coloración de la membrana de amarillo claro a rosa. Los potenciales de membrana de M14 la cual contenía el menor porcentaje de o-NPOE (40%) fluctuaron contantemente y mostró 6 mV/década, es decir que perdió sensibilidad, la membrana M15 (50% o-NPOE) con 4 mV/década, mientras que la membrana M7 (62%) presentó 12 mV/década, al contrastar los resultados se escoge la membrana M7 como el porcentaje idóneo del plastificante, al mostrar la mejor pendiente.

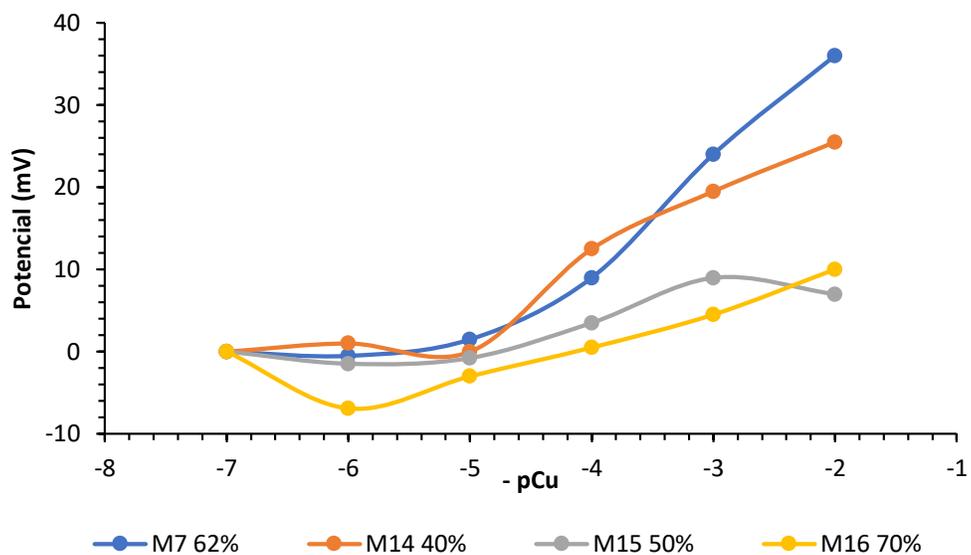
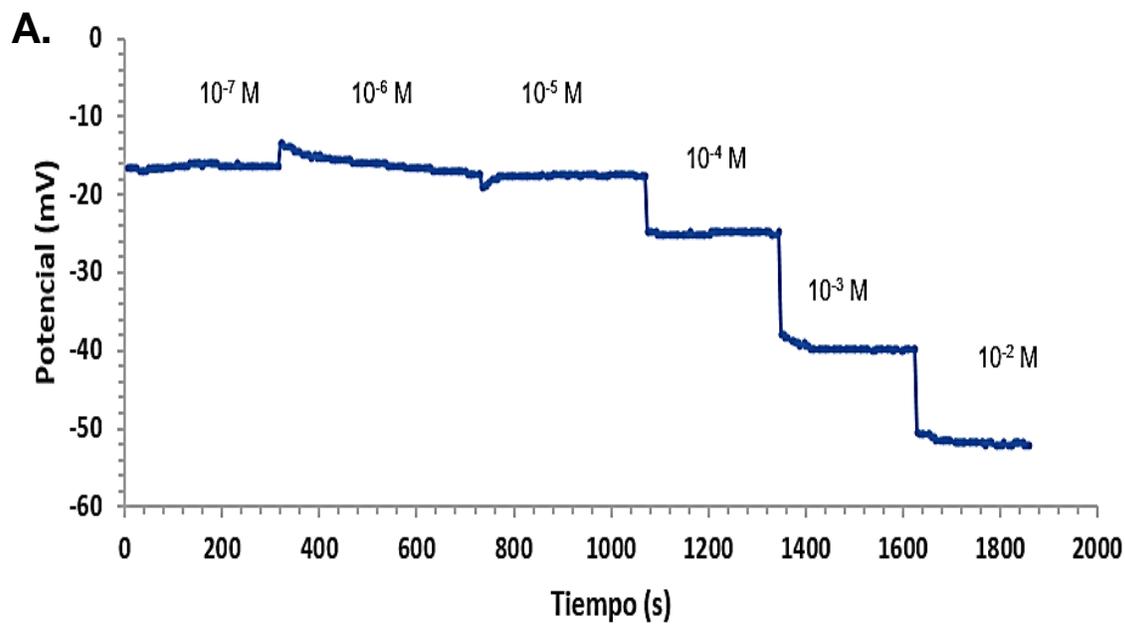


Figura 31. Potencial de membrana de las soluciones del ion Cu^{2+} , variando el porcentaje de *o*-NPOE. El ionóforo empleado fue BrSalen.



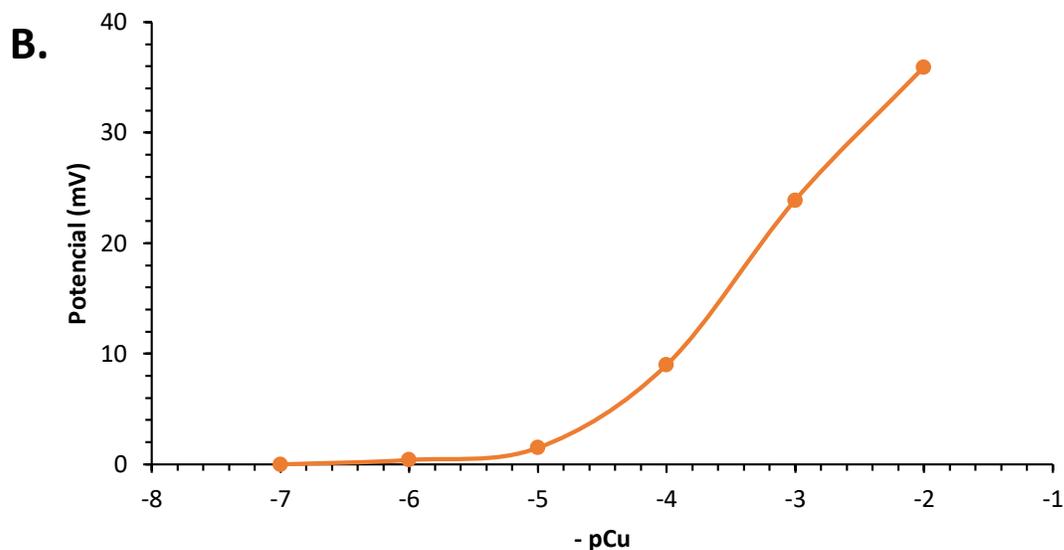


Figura 32. Respuesta del electrodo indicador a Cu^{2+} con BrSalen como ionóforo (M7), representadas en **A.** potencial (mV) en función del tiempo (s) y además **B.** El potencial de membrana (mV) frente a -pCu.

En la **Figura 32** se observa el comportamiento del potencial de membrana al variar la actividad del ion Cu^{2+} al usar como ionóforo el BrSalen (M7), donde a bajas actividades del ion analito, es decir entre pCu de 7 a 5, el ESI no es sensible ya que no se genera un diferencial de potencial apreciable, entre pCu 4 y 5 es 8 mV / década y de pCu de 4 a 2 se observa un comportamiento sub Nernstiano con 13,5 mV / década de concentración de Cu^{2+} .

En la **Figura 33** se compara la respuesta de las membranas con diferentes ionóforos en su composición a diferentes actividades del ion Cu^{2+} , se observó que la membrana M13 la cual tenía como ionóforo 1% de Salcn, no muestra comportamiento de ESI para el ion metálico, los potenciales de membrana no difieren de manera apreciable al variar la actividad del ion Cu^{2+} se vio un leve incremento a mayores actividades con 5 mV/década, por ello no se considera como un electrodo selectivo de iones Cu^{2+} . Al cambiar en la membrana el ionóforo a BrSalcn en la misma proporción (M17), se observó que había mayor diferencia en el potencial de membrana que con el ionóforo antes mencionado, sin embargo, el potencial de membrana generado no es idóneo para considerarse como un ESI, su pendiente es de 5 mV/ década. Con ello se determinó que entre los ionóforos analizados, el BrSalen es quien mantiene un comportamiento de ESI aun cuando presentó un comportamiento sub Nernstiano.

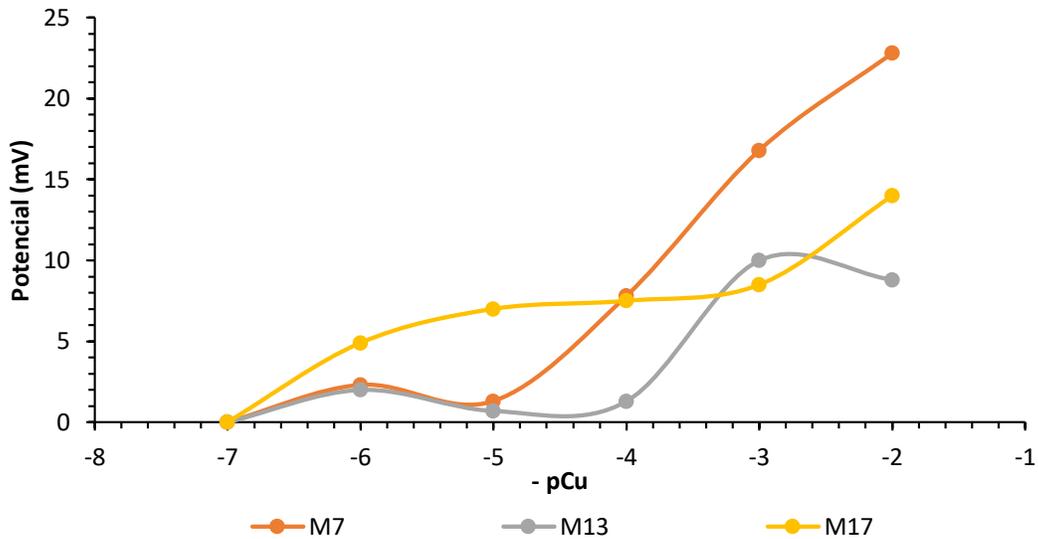


Figura 33. Respuesta potenciométrica de las soluciones con diferente actividad del ion Cu^{2+} , al usar diferentes ionóforos en la composición de las membranas (M7 BrSalen; M13 Salcn; M17 BrSalcn).

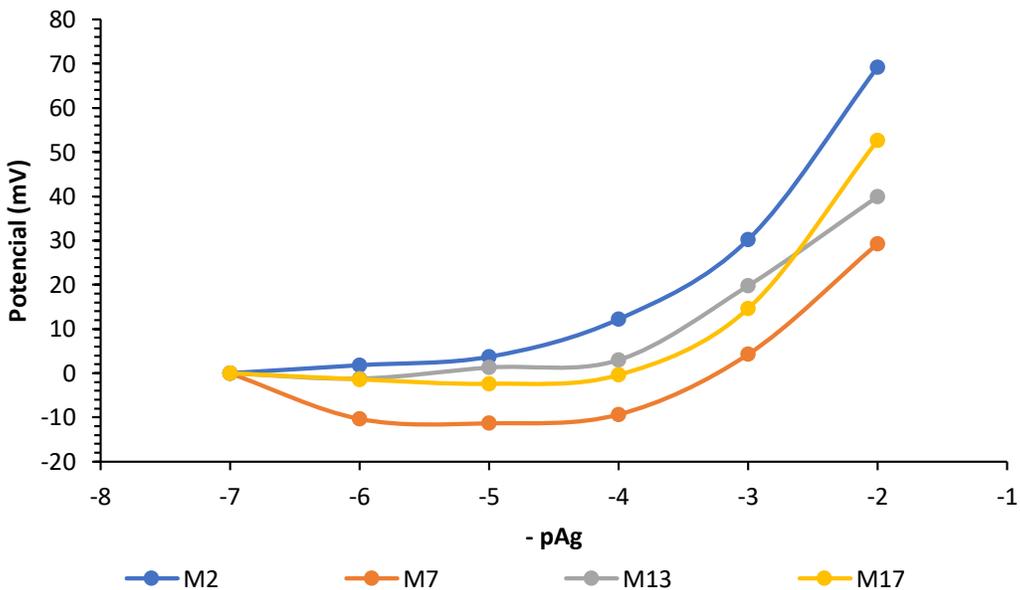


Figura 34. Respuesta potenciométrica de las soluciones con diferente actividad del ion Ag^+ , al variar el ionóforo en la composición de la membrana.

Al comparar las membranas de igual composición con diferentes ionóforos se observó (ver Figura 34), que para el ion metálico Ag^+ a pAg entre 7 y 4 no mostraron respuesta potenciométrica en ninguna de las membranas, a mayores actividades del ion metálico se

generó diferencia en el potencial de membrana. La membrana M13 (Salcn) presentó la menor selectividad al ion metálico con 20 mV/década de concentración de Ag^+ en un intervalo de concentración entre 10^{-3} a 10^{-2} M. Al usar BrSalen (M7) como ionóforo en el mismo intervalo de actividad mencionado anteriormente, se obtuvo un valor de pendiente superior de 25 mV/década, y aun mayor con la membrana M17 (BrSalcn) con 38 mV/década. La membrana M2 la cual contenía Salen como ionóforo al 1% presentó la mayor selectividad a Ag^+ con 39 mV/década muy similar a la membrana M17.

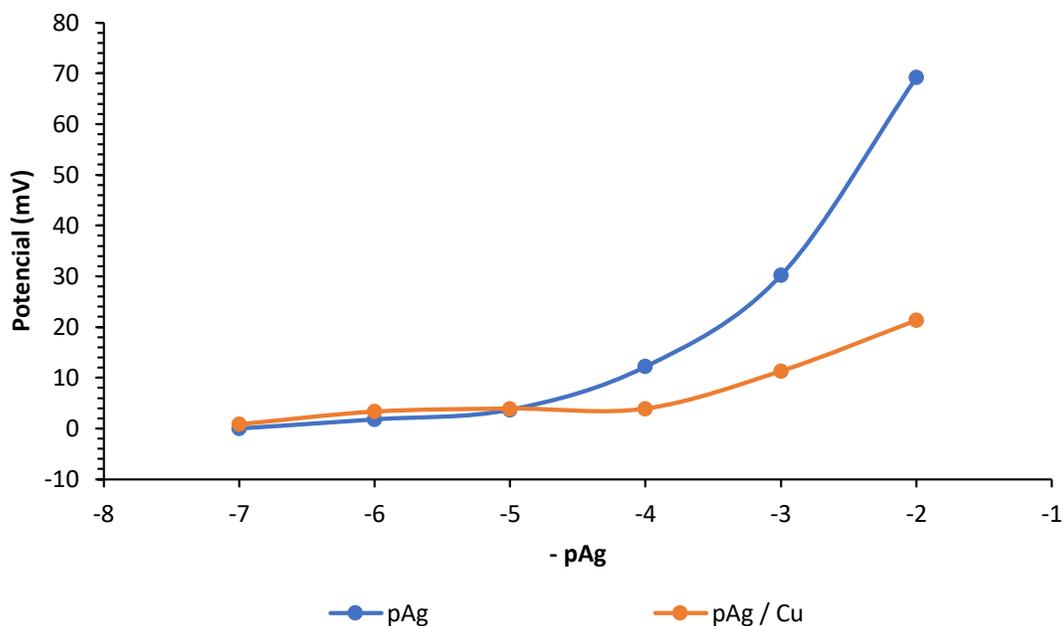


Figura 35. Respuesta de la membrana M2 a las soluciones con Ag^+ con el ion Cu^{2+} como interferente, por el método de interferencia fija.

Al agregar el ion metálico Cu^{2+} a la solución con diferentes actividades de Ag^+ , se observó (ver **Figura 35**) que la sensibilidad del dispositivo se apaciguó, este comportamiento se puede atribuir a que los iones de cobre ocupen los sitios activos de la membrana, donde se da la formación del complejo Cu-Salen, el cual presentó menor movilidad en la membrana, con ellos se tienen que los iones metálicos Ag^+ no tendrían total disponibilidad del ligando Salen, ya que muchos de esos sitios estarían ocupados por iones Cu^{2+} . Al realizar los cálculos de coeficiente de selectividad siguiendo el método de interferencia fija, donde la ecuación a utilizar fue la **Ecuación 4**. Se obtuvo que $K_{\text{Ag}/\text{Cu}}$: 0,87 indicando que el cobre actúa como interferente en soluciones Ag^+ para ESI con Salen como ionóforo, debido a que esta toma un valor muy cercano a 1.



Figura 36. Apariencia de las membranas M2 (Salen) después de medir las soluciones de diferente actividad del ion Ag^+ usando como ion interferente Cu^{2+} o Pb^{2+} .

En la **Figura 36** se puede observar con claridad que la membrana expuesta a las soluciones dopadas con Cu^{2+} , cambia de su color característico amarillo claro a rosa claro, con lo cual se confirma la formación del complejo Cu-Salen dentro de la membrana, y las membranas expuesta a la solución con el ion metálico Pb^{2+} la coloración de la membrana se torna blanquecina.

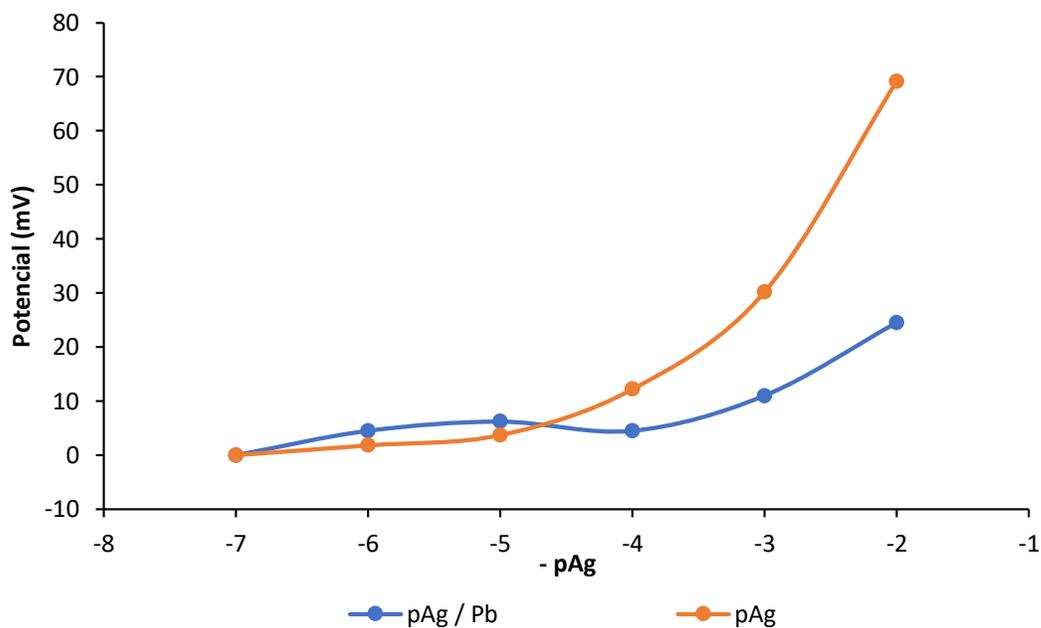


Figura 37. Respuesta de la membrana M2 a las soluciones con diferente actividad de Ag^+ con el ion Pb^{2+} como interferente, por el método de interferencia fija.

En la **Figura 37** se muestra el comportamiento del potencial al agregar una interferencia, en este caso el ion metálico Pb^{2+} , también se observó atenuación en la respuesta del dispositivo. Se calculó el coeficiente de selectividad potenciométrica por el método de

interferencia fija, obteniendo $K_{Ag/Pb}$: 1, donde este valor me indica que el ion Pb^{2+} si interfiere, en el potencial de membrana, por ello para realizar un buen análisis este ion no debe estar presente en la solución.

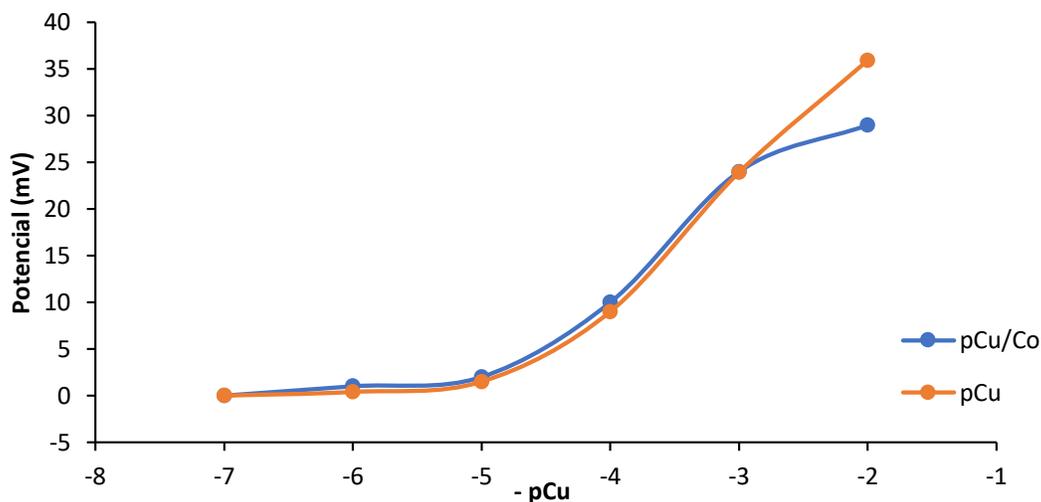


Figura 38. Respuesta de la membrana M7 (BrSalen) a las soluciones de diferente actividad del ion Cu^{2+} con el ion Co^{2+} como interferente por el método de interferencia fija.

Para la membrana compuesta con BrSalen, la cual respondió como ESI al ion Cu^{2+} , se le calculó el coeficiente de selectividad potenciométrico por el método de interferencia fija, donde se obtuvo que $K^{Pot}_{Cu/Co}$: 0,1; este valor indica que el Co^{2+} no representa una interferencia al dispositivo conformado con el ionóforo BrSalen. Al contemplar la **Figura 38** se advierte que el comportamiento del ESI no varía al agregar el Co^{2+} , se aprecia que el potencial de membrana no se altera de manera considerable, obteniendo curvas superpuestas, solo se aprecia una disminución de potencial entre pCu de 3 a 2, donde se podría atribuir a la saturación de la membrana con los iones metálicos, con ello la migración simultanea de dichos iones al exterior de la membrana.

8 CONCLUSIONES

El pH es un parámetro importante que considerar por la afectación que pueda causar a la membrana en cuanto a modificaciones estructurales, cambios de color o reacción con algún o algunos de sus componentes. En este estudio se observó que los compuestos Salen, empleados como ionóforos, mostraron respuesta al ion H^+ , variando el potencial de membrana en cerca de 34 mV/década de concentración, el cual se acerca al comportamiento típico de un ESI hacia un ion divalente. La razón de la generación de este valor de pendiente tan bajo hacia el ion hidronio debe ser estudiada más ampliamente en futuros trabajos. Las medidas potenciométricas para los iones metálicos propuestos se realizaron a pH 6,0 para evitar así la probable interferencia del ion hidronio.

Se comprobó que la selectividad de la membrana depende del tipo de ionóforo usado. Se observó en los resultados obtenidos que, al modificar la estructura del compuesto, aun de manera simple, puede alterar la selectividad del electrodo indicador. Este fue el comportamiento observado al emplear un ligando tipo Salen con sustituyente bromuro en el anillo aromático. Se encontró que el ionóforo Salen es más afín al ion Ag^+ , mientras que el BrSalen presentó mayor afinidad al ion Cu^{2+} . Debido a que el grupo sustituyente es electro atractivo, se infiere que altera la densidad electrónica del ionóforo, por lo cual cambia la interacción ion - ionóforo, alterando la velocidad de intercambio del ion Cu^{2+} entre la solución de trabajo y la membrana.

Los datos de potencial de membrana obtenidos sugieren que los ligandos Salen y Salcn presentan constantes de estabilidad bastante grandes con los iones metálicos estudiados, por lo cual se hace difícil la reversibilidad de la reacción de formación del complejo metal-ligando, necesaria para lograr una respuesta Nernstiana del dispositivo. No obstante, la respuesta mejora cuando al ligando Salen o Salcn se incorporan un grupo electroatrayente en el anillo aromático. Por lo anterior se infiere que, con modificaciones adicionales, pueden obtenerse respuestas variadas en cuanto a selectividad y mejorar el comportamiento Nernstiano de los dispositivos construidos.

Otro factor influyente en la selectividad y en la eficiencia del electrodo indicador es el porcentaje de los compuestos que constituyen la membrana. Se logró determinar una composición con la cual se obtuvo la mejor respuesta del potencial de membrana y con ello la respuesta del electrodo indicador. Las membranas de mejor respuesta fueron las que contenían 2,4% de NaTFB, 33,8% de PVC, 62,8% de o-NPOE y 1% de ionóforo tipo H_2 Salen (sea Salen, BrSalen, Salcn o BrSalcn), obteniendo así los mejores resultados posibles.

9 RECOMENDACIONES

Aunque en este estudio se logra que los electrodos indicadores sugeridos muestren comportamientos de ESI, no se logró un comportamiento Nernstiano, por ello se sugiere seguir ahondando en el desarrollo de estos dispositivos, modificando las estructuras de los compuestos H₂SALEN y comprobar su eficiencia como ionóforos, de manera que se logre mejorar sus características, en especial su respuesta a la variación de la actividad del ion de interés.

10 BIBLIOGRAFIA

1. Portilla-Zúñiga, O., Mosquera-Ramírez, M. F., Martín-Franco, J., Hoyos-Saavedra, O. L. & Cuervo-Ochoa, G. Epoxidation of neral/geranial using a Jacobsen-Katsuki Mn catalyst by chemical and electrochemical methods. *J. Mex. Chem. Soc.* **60**, 3–12 (2016).
2. Górski, Ł., Matusevich, A., Parzuchowski, P., Łuciuk, I. & Malinowska, E. Fluoride-selective polymeric membrane electrodes based on Zr(IV)- and Al(III)-salen ionophores of various structures. *Anal. Chim. Acta* **665**, 39–46 (2010).
3. Fakhari, A. R., Raji, T. A. & Naeimi, H. Copper-selective PVC membrane electrodes based on salens as carriers. *Sensors Actuators, B Chem.* **104**, 317–323 (2005).
4. Górski, Ł., Saniewska, A., Parzuchowski, P., Meyerhoff, M. E. & Zbieta Malinowska, E. Zirconium(IV)-salophens as fluoride-selective ionophores in polymeric membrane electrodes. *Anal. Chim. Acta* **551**, 37–44 (2005).
5. Mashhadizadeh, M. H., Sheikhshoae, I. & Saeid-Nia, S. Nickel(II)-selective membrane potentiometric sensor using a recently synthesized Schiff base as neutral carrier. *Sensors Actuators, B Chem.* **94**, 241–246 (2003).
6. Inzelt, G., Lewenstam, A. & Scholz, F. *Handbook of Reference Electrodes*. (2013).
7. Baeza Reyes en C Arturo de Jesús García, A. M. & Baeza Arturo García Abreviaturas, A. Principios de electroquímica analítica. in UNAM (2011).
8. Harris, D. Análisis químico cuantitativo, 3ra Ed. in 800 (2015).
9. Lindner, E. & Pendley, B. D. A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: An analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; Tutorial. *Anal. Chim. Acta* **762**, 1–13 (2013).
10. Umezawa, Y., Umezawa, K., Tohda, K. & Amemiya, S. COMMISSION ON ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY * POTENTIOMETRIC SELECTIVITY COEFFICIENTS OF ION-SELECTIVE ELECTRODES PART I . INORGANIC CATIONS (Technical Report) Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part I . Inorganic Cations. *Electroanal. Chem.* **72**, 923–994 (2000).
11. Bartoszewicz, B., Dąbrowska, S., Lewenstam, A. & Migdalski, J. Calibration free solid contact electrodes with two PVC based membranes. *Sensors Actuators, B Chem.* **274**, 268–273 (2018).
12. Jasínsky, A., Guzínski, M., Lisak, G., Bobacka, J. & Boché Nska, M. Solid-contact lead(II) ion-selective electrodes for potentiometric determination of lead(II) in presence of high concentrations of Na(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II) and Mg(II). *Sensors Actuators B. Chem.* **218**, 25–30 (2015).
13. Hu, J., Stein, A. & Bühlmann, P. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes. **76**, 102–114 (2015).

14. Silverstein, R. M. & Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc. (1996).