

DESARROLLO DE ELECTRODOS POTENCIOMÉTRICOS SELECTIVOS A IONES BASADOS EN ELECTRODOS SERIGRAFIADOS EPOXI-GRAFITO.

DEVELOPMENT OF ION-SELECTIVE POTENTIOMETRIC ELECTRODES BASED ON EPOXY-GRAPHITE SCREEN-PRINTED ELECTRODES.

Lic. Leodanis Correa Fajardo leodanis.correa@fq.uh.cu, Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba.

DrC. Abel Ibrahim Balbín Tamayo ibrahim@fq.uh.cu, Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba.

DraC. Yusleydi Enamorado Horrutiner yusleidy@fq.uh.cu, Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba

Resumen.

La escasa adquisición e importación de Electrodo Selectivos a Iones (ESI) comerciales, ha limitado la realización de análisis potenciométricos en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química, Universidad de la Habana. El no poder realizar este tipo de análisis incide negativamente en diferentes áreas de trabajo, en especial la enseñanza y la evaluación-detección de analitos (contaminantes) de interés medioambiental en laboratorios de investigación en Cuba.

El objetivo del este trabajo es contribuir al desarrollo de la práctica docente universitaria en la disciplina Química Analítica a través del uso de electrodos impresos por serigrafía, basados en una mezcla conductora epoxi-grafito, con respuesta potenciométrica y selectivos a iones.

Se desarrolló un método de impresión de electrodos serigrafiados y su modificación con membranas de PVC. Con esta metodología, de tecnología nacional, se fabrican novedosos electrodos selectivos a iones, económicamente competitivos, que satisfacen las demandas docentes y que pueden sustituir la importación de electrodos convencionales.

Palabras claves: electrodo impreso, serigrafía, epoxy-grafito, Electrodo Selectivos a Iones, potenciometría, prácticas docentes.

Summary.

The scarce acquisition and importation of commercial Ion Selective Electrodes (ESI) has limited the performance of potentiometric analysis in the Department of Analytical Chemistry of the Faculty of Chemistry, University of Havana. Not being able to perform this type of analysis has a negative impact on different areas of work, especially teaching and the evaluation-detection of analytes (pollutants) of environmental interest in research laboratories in Cuba.

The objective of this work is to contribute to the development of university teaching practice in Analytical Chemistry discipline through the use of screen-printed electrodes, based on an epoxy-graphite conductive mixture, with potentiometric response and selective to ions.

A method for printing screen-printed electrodes and their modification with PVC membranes was developed. With this methodology, of national technology, novel ion-selective electrodes are manufactured, economically competitive, that satisfy the demands of teachers and that can substitute the import of conventional electrodes.

Keywords: printed electrode, screen printing, epoxy-graphite, ion selective electrodes, potentiometry, teaching practices.

Introducción

Los métodos potenciométricos basados en electrodos selectivos a iones, se imparten en la asignatura Química Analítica Básica (QAB) del currículo base desde el plan de Estudio D (2009), en la carrera de Química. Estos métodos son considerados dentro de la QAB como una técnica cuantitativa instrumental sencilla, necesaria en la formación del licenciado en química para su desempeño en el eslabón base, en correspondencia con el modelo del profesional (Modelo del Profesional Plan de Estudio D. Programas Analíticos. Carrera Licenciatura en Química, Universidad de La Habana 2017). En el actual plan de estudios E se profundiza en esta temática, al desaparecer los Métodos Electrométricos como asignatura e integrarse sus contenidos a la QAB en las determinaciones directas y valoraciones potenciométricas.

El Grupo de Análisis y Electroanálisis Aplicado conjuntamente con el colectivo de la asignatura Química Analítica Básica, en la Universidad de La Habana, adquirió un grupo de potenciómetros a través de un crédito concedido por el gobierno de China, por valor de 3660 USD. Sin embargo, el empleo de este equipamiento en la docencia e investigación se ha visto afectado por la falta de insumos gastables como son los electrodos selectivos a iones y el tiempo vida de los mismos. En el mercado internacional se ofertan ESI convencionales y electrodos serigrafados, para ser modificados según convenga. El costo promedio de un ESI convencional oscila entre los 1000 y 2000 USD (S.A., 2023), más los costos por importación; mientras el costo de un electrodo serigrafado, para ser modificado con membranas selectivas a iones, oscila sobre los 2 y 0,60 USD (Supplier, 2023). Considerando estas cifras, el desarrollo de electrodos serigrafados con tecnología nacional, manteniendo las mismas prestaciones, puede representar un ahorro de hasta un 50% con respecto a un electrodo serigrafado en el mercado internacional, y con respecto a un electrodo convencional hasta un 90%. Las carencias antes expuestas, afectan el cumplimiento de los objetivos docentes metodológicos dentro de la Disciplina Química Analítica, en especial en la asignatura QAB, desde hace algunos cursos académicos. Además, el aumento de las matrículas, que requiere un mayor número de electrodos, ha restringido la realización de prácticas individuales que le permita al estudiante una mejor adquisición de habilidades de laboratorio.

El Grupo de Análisis y Electroanálisis Aplicado del Departamento de Química Analítica en la Universidad de la Habana, obtuvo una patente (Tamayo, 2019) sobre una mezcla conductora epoxi-grafito para el desarrollo de electrodos de diferentes formatos, que incluye los electrodos impresos serigrafados. Por otra parte, el grupo de Sensores Químicos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, en colaboración con el Laboratorio de Síntesis Orgánica de la Facultad de Química, dirige sus investigaciones al desarrollo de sensores electroquímicos de estado sólido modificados con membranas de PVC selectivas a iones, basadas en derivados de tiourea (Arada-Pérez, Nápoles-

Florián, Rodríguez-Acebal, Yazdani-Pedram, & Lazo-Fraga, 2022; Bustamante-Sánchez et al., 2021; Pérez et al., 2005; Viltres-Portales, Lazo-Fraga, Díaz-García, Plutín-Stevens, & Ramos-Cairo, 2017). Estas experiencias permitieron el desarrollo de los novedosos electrodos (selectivos a iones, en formatos impresos y modificados con membranas de PVC) destinados a la enseñanza, investigación y desarrollo de la Química Analítica en Cuba.

El objetivo del este trabajo es contribuir al desarrollo de la práctica docente universitaria en la disciplina Química Analítica a través del uso de electrodos impresos por serigrafía, basados en una mezcla conductora epoxi-grafito, con respuesta potenciométrica y selectivos a iones.

Desarrollo

Métodos:

Para la preparación de las tintas de carbono se mezclaron adecuadamente resina epoxi y endurecedor con diferentes por cientos de grafito. Durante la preparación de estas tintas, se usó 1-butanol y alcohol bencílico en diferentes relaciones v/v, hasta lograr la viscosidad adecuada para realizar las impresiones.

Una vez preparada las tintas, se procedió a realizar el proceso de serigrafiado sobre láminas de PET y hojas de acetato, con el empleo de un marco para serigrafía con la plantilla de los electrodos (ver figura 1, anexo 1).

Se estudiaron diferentes composiciones de las membranas de PVC, las cuales se depositaron manualmente, con ayuda de micropipetas de flujo positivo sobre los electrodos impresos que exhibieron un mejor comportamiento electroquímico en el sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. (ver figura 1, anexo 1).

Caracterización electroquímica de los electrodos serigrafiados.

La voltamperometría cíclica como técnica electroanalítica permitió la caracterización electroquímicamente los electrodos serigrafiados antes de su modificación con la membrana de PVC. Para ello se usó un sistema de tres electrodos: uno de referencia (Ag/AgCl), uno auxiliar (electrodo de Platino) y el electrodo de trabajo (electrodo serigrafiado epoxi-grafito). Para obtener la señal analítica utilizó el Software PSTrace 5.9 acoplado a un potenciostato marca Palm Sens, en el cual se aplicó un barrido de potencial triangular entre -2.0 V y 2.0 V, con incrementos de 4 mV, a una velocidad de barrido de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una disolución redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{(3-/4-)}$.

Para la activación de los electrodos, las membranas depositadas se pusieron en contacto con una disolución de iones nitrato a $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 24 horas.

El proceso de calibración de los electrodos consistió en medir el potencial del equilibrio en el tiempo, usando como técnica electroanalítica Potencial a Circuito Abierto. Las variaciones de potencial que se generan en la celda electroquímica están asociados a cambios en la actividad de la especie que se determina, tal como expresa la ecuación de Nernst. Después de cada adición se midió el potencial (E) que se originó en la celda, el cual se graficó en función del log a, con ayuda del paquete de programas de ORIGIN 9.0, para determinar la pendiente respuesta del sensor mediante la regresión lineal de la zona nernstiana de la curva.

Estas metodologías responde a un diseño de trabajo ya establecido por el Grupo de Sensores Electroquímicos, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (Arada, 2003).

Los aspectos estudiados sobre la construcción, caracterización y evaluación de los electrodos, fundamentaron la elaboración una práctica de laboratorio, con un enfoque nuevo, en el tema potenciometría directa; con un diseño metodológico que abarca varias actividades docentes.

Resultados:

En la Facultad de Química, de forma artesanal se prepararon 4 tintas de carbono empleando grafito micrométrico y nanométrico, con las cuales se imprimieron electrodos.

Se realizaron impresiones con las diferentes tintas preparadas, en búsqueda de una mejor impresión y respuesta electroquímica. A partir del análisis visual bajo un estereomicroscopio, de los electrodos obtenidos, se puede afirmar que la distribución de las tintas es homogénea en todos los casos y la imagen de la impresión C+, que se corresponde con los electrodos impresos con la tinta que contiene grafito nanométrico, tienen menos defectos respecto al resto de las tintas. (ver figura 2, anexo 1).

Caracterización electroquímica de los electrodos impresos.

En la figura 3 anexo 1, se muestran los voltamperogramas de 4 electrodos de las impresiones A, B, C y C + grafito nanométrico, para el sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en PBS a pH=6.9. La señal analítica se obtuvo aplicando un barrido de potencial triangular entre -2.0 y 2.0 V, a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

De la figura 3 anexo 1 se puede apreciar que al aumentar el por ciento de grafito (fase conductora) se define mejor la respuesta electroquímica. En la comparación de los electrodos impresos (impresión A, B, C y C+) se observó una mejor respuesta electroquímica para la tinta C+ grafito manométrico, dado que los voltamperogramas cíclicos muestran mejor definición de los picos y menor diferencia de potencial entre estos.

Calibración de los sensores potenciométricos

La respuesta de tres electrodos impresos con membranas de PVC se estudió en un intervalo de actividades del ion NO_3^- a determinar entre $10^{-9} - 10^{-2} \text{ mol/L}$ (figura 4), y posteriormente se procede a realizar la regresión lineal para determinar la pendiente de la zona nernstiana de la curva de E_{ca} vs $\log a(\text{NO}_3^-)$. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5 anexo 1.

En la tabla 1 anexo 2 se muestran los valores de los diferentes parámetros de calibración. Los resultados obtenidos permiten apreciar el comportamiento de la respuesta de cada sensor a ion nitrato. Se puede observar que los electrodos presentan pendientes superiores al valor teórico reportado por Nernst para un ion monovalente (59 mV/dec).

La caracterización y evaluación de los electrodos obtenidos, responden a los cambios de concentración de la especie NO_3^- , las curvas de calibración obtenidas a partir de los gráficos de potencial a circuito abierto evidencian una buena reproducibilidad de acuerdo a los valores de las pendientes obtenidas.

Se obtuvieron electrodos selectivos a iones nitrato en formato impreso, con potencialidades para el análisis de muestras medioambientales. Con estos fundamentos se realizó la defensa de dos trabajos de diploma en la carrera Licenciatura en Química, que fundamentaron el desarrollo metodológico de una práctica de laboratorio (Anexo III y IV) con enfoque medioambiental, así como la elaboración de un plan de clases que facilitará la implementación de una forma novedosa de abordar estos contenidos en la disciplina QAB en el resto de las universidades cubanas. A su vez, el trabajo desarrollado encuentra su continuidad en las asignaturas “Voltamperometría I y II” y “Sensores potenciométricos y voltamétricos”, que imparten en los cursos optativo y de postgrado respectivamente en la Facultad de Química de la Universidad de La Habana.

Conclusiones,

La construcción y evaluación de los electrodos selectivos a iones modificación con membranas de PVC, mostraron una alta sensibilidad a iones nitrato.

Se implementó una nueva práctica de laboratorio docente haciendo uso de los electrodos impresos desarrollados en el grupo de investigación.

Bibliografía

- Arada-Pérez, M. d. I. Á., Nápoles-Florián, K. Y., Rodríguez-Acebal, J. M., Yazdani-Pedram, M., & Lazo-Fraga, A. R. (2022). Determinación de nitrato en muestras de aguas naturales por potenciometría con electrodo selectivo a iones. *Revista Cubana de Química*, 34(2), 242-262.
- Arada, M. (2003). Comportamiento de algunos parametros de calibracion de electrodos selectivos a nitrato, a diferentes concentraciones de Ionoforo y del disolvente mediador.
- Bustamante-Sánchez, M., Lazo-Fraga, A. R., Viltres-Portales, M., González-Quintela, M., Sánchez-Díaz, G., Díaz-García, A., & Estévez-Hernández, O. (2021). Derivados de tiourea como receptores en sensores de Pb (II): descripción teórica y experimental. *Revista Cubana de Química*, 33(2), 91-112.
- Pérez, M. d. I. A. A., Fraga, A. R. L., Yazdani-Pedram, M., María, A. P., Estevez, O., & Bustamante, M. (2005). RESPUESTA A NITRATO DE UNA MEMBRANA LIQUIDA SELECTIVA A PLOMO CON LA 1-FUROIL-3, 3-DIETILTIOUREA (FDET). *Revista Cubana de Química*, 17(1), 21.
- S.A., J. (2023). Kit de Sonda y Reactivos para Nitrato por Ion Selectivo Hach. 2023, from (<https://store.jenck.com/shop/product/iseno3181ap-kit-de-sonda-y-reactivos-para-nitrato-por-ion-selectivo-858?category=561>),
- Supplier, A. (2023). Screen Printed Electrodes Biosensor, Flexible Plastic Medical Disposables Printed Agcl Electrode for Electrochemical.
- Tamayo, A. B. (2019). Cuba Patent No.
- Viltres-Portales, M., Lazo-Fraga, A. R., Díaz-García, A., Plutín-Stevens, A. M., & Ramos-Cairo, R. (2017). Estudio preliminar en la miniaturización de electrodos selectivos a iones Pb (II) basados en derivados de tiourea. *Revista Cubana de Química*, 29(3), 379-389.

Anexos.

Anexo I: Figuras

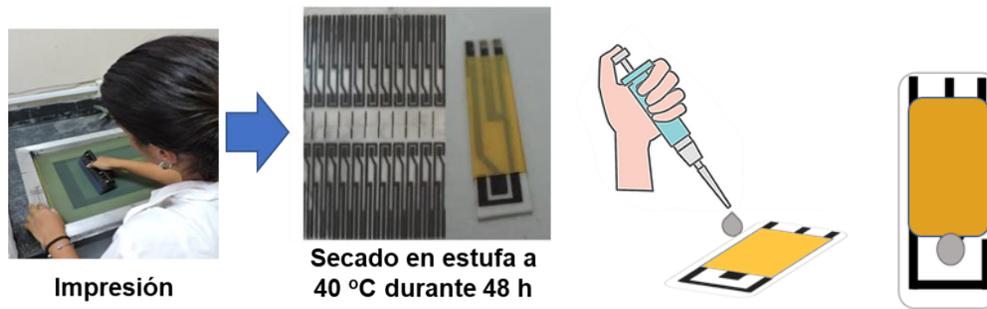


Figura 1: Construcción del electrodo modificado con membrana de PVC. (Electrodo impreso; definición del área del electrodo de trabajo; modificación manual; electrodo impreso selectivo a iones)

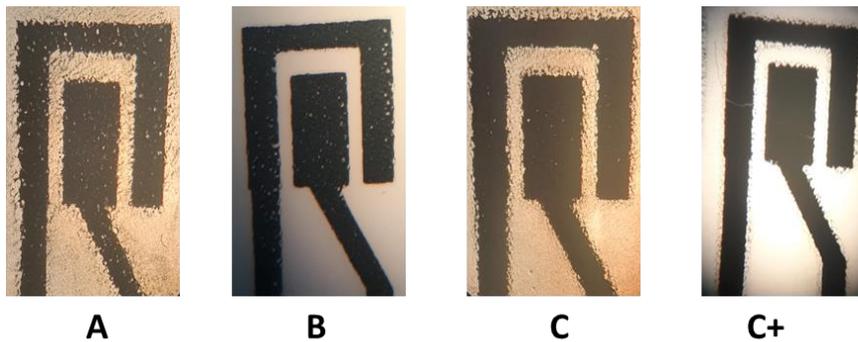


Figura 2: Imágenes de los electrodos impresos con: Tinta A(50,8% de grafito micrométrico), B(61,4% de grafito micrométrico), C (76% de grafito micrométrico) y C+ (C + 10% grafito nanométrico) obtenidas bajo un estereomicroscopio campo claro.

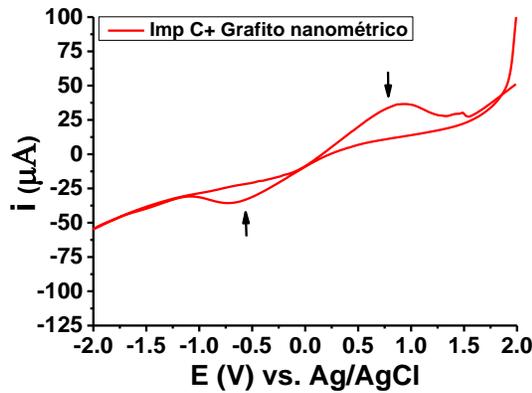
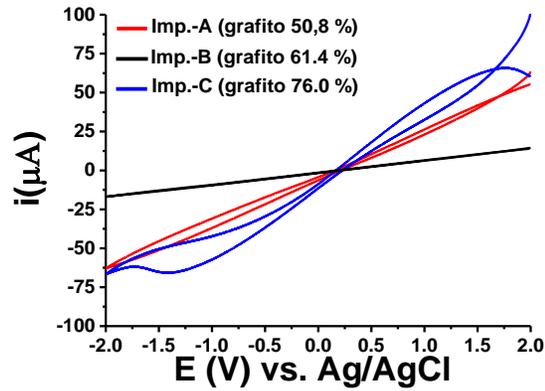


Figura 3: Voltamperogramas de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ($2 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹) en PBS a pH=6.9, para los electrodos de la impresión A, B, C y C+.

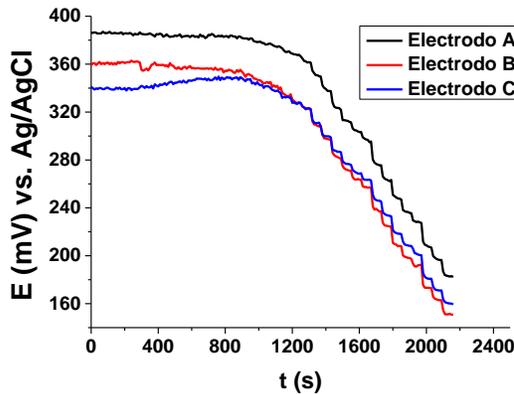


Figura 4: Diferencia de Potencial vs tiempo (cronopotenciometría)

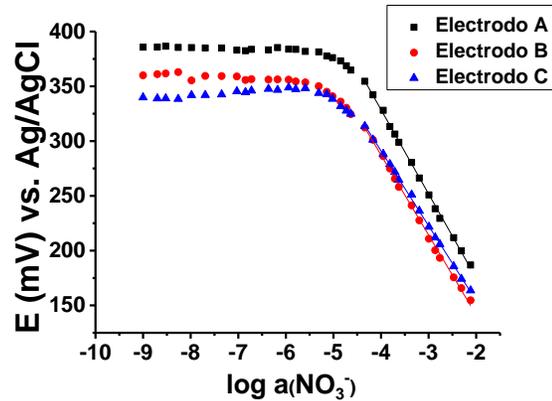


Figura 5: Curva de calibración obtenida para los 3 electrodos y ajuste lineal de los valores de potencial en la zona nernstiana.

Anexo II: Tablas

Tabla 1 Parámetros de calibración para la evaluación de tres electrodos

Parámetros	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3
------------	-------------	-------------	-------------

Sensibilidad (S) mV/dec	-76,9	-73,1	-68,4
Ajuste lineal (R²)	0,9980	0,9970	0,9990
Desviación estándar (Sd)	0,7	0,1	0,5

Anexo III: Diseño metodológico para actividades prácticas. Tema: Potenciometría Directa



Anexo IV: Plan de clase práctica de laboratorio

PRACTICA DE LABORATORIO No 4

Determinación de la concentración de iones nitrato con electrodos serigrafados epoxi-grafito selectivos a iones

Duración 3h

OBJETIVO: Determinar la concentración de iones nitrato en una disolución acuosa mediante potenciometría directa con un ESI serigrafado, aplicando el procedimiento del gráfico de calibración.

Introducción

Los electrodos selectivos a iones (ESI), de acuerdo con la definición propuesta por la comisión de la IUPAC son un tipo de sensor químico, que se basa en películas delgadas o membranas permeoselectivas como elemento de reconocimiento, las que de manera selectiva, responden a un ion o compuesto químico y generan una señal eléctrica, que depende de la concentración del ion.

Los ESI propuestos para este trabajo son del tipo “all-solid-state”, basados en la formación *in situ* de una membrana de PVC, directamente depositada sobre un material

sólido conductor, en el cual no existe disolución de referencia interna. El electrodo de trabajo a utilizar fue obtenido mediante una técnica de serigrafiado nacional, desarrollada en la facultad de Química, UH.

La membrana líquida de este tipo de electrodo, pertenece a las denominadas de portador móvil neutro, formando parte de los sensores electroquímicos de naturaleza potenciométrica. Su funcionamiento se basa en el establecimiento de un potencial de unión líquida que se forma entre la interfase membrana/disolución, a causa de la interacción del analito con el elemento de reconocimiento, que se encuentra confinado en el seno de membrana. La membrana está constituida básicamente por tres componentes: el receptor o ionóforo, la matriz y el disolvente mediador o plastificante.

La calibración de los electrodos es la experiencia que más se repite a lo largo de un trabajo investigativo, la cual consiste en medir la variación de potencial que se origina en la celda electroquímica, cuando cambia la actividad o concentración de una especie dada. Esta diferencia de potencial es linealmente dependiente del logaritmo de la actividad del ion a determinar en la disolución, o sea presenta un comportamiento Nernstiano, según:

$$E = E^{\circ} + S \log a_i$$

donde:

E: potencial de la celda (mV)

E° : potencial estándar (mV)

a_i : actividad del ion que se analiza

S: pendiente de la curva nernstiana, involucra el término: $S = (2.303 RT / ZiF)$

R: constante de los gases ($8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

F: constante de Faraday ($9.648670 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

T: temperatura (K)

Z_i : carga del ion

La IUPAC define como sensibilidad de un ESI a la pendiente de la curva de calibración. La curva de calibración de los sensores potenciométricos es la representación gráfica del potencial, E, y el logaritmo de la actividad, a_i , o concentración de una especie dada. Se conoce que para un ion monovalente el valor teórico correspondiente es de 59.16 mV/dec.

Materiales, reactivos y equipos

Potenciómetro, Electrodo impreso selectivo a NO_3^- ; Electrodo de referencia Ag/AgCl; Agitador magnético con barra de agitación; Volumétricos de 100 mL; Vaso de precipitado de 50 mL; Pipeta de 1; 5; 10 y 25 mL; disolución patrón de $\text{K}(\text{NO}_3)$ (0,1 mol/L)

Técnica operatoria

1. A partir de la disolución patrón de $K(NO_3)$ 0,1 mol/L, preparar por dilución, disoluciones de concentración 10^{-2} ; 10^{-3} y 10^{-4} mol/L en volumétricos de 100 mL.
2. Tome 25 mL de cada una de las disoluciones preparadas y trasvase en vasos de precipitado independientes de 50 mL (celda de trabajo).
3. Adicione 1 mL de buffer de pH= 5 a cada disolución.
4. Mida el potencial de cada una de las celdas, manteniendo una agitación constante.
5. Repita los pasos 2 a 4 para el análisis de la muestra problema.
6. Registre los resultados obtenidos en una tabla con los valores de C, Log C y ΔE .

Trabajo con los resultados

- Construya el gráfico de ΔE vs Log C y reporte la pendiente obtenida a partir de dicho gráfico.
- Calcule la concentración de nitrato en la muestra problema.