

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y DETECCIÓN SENSIBLE DE ROJO ALLURA SOBRE GCE/MWCNTs

A. Serna Riojas, M. Galicia García, J. Torres Pérez

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Instituto de Ciencias Biomédicas



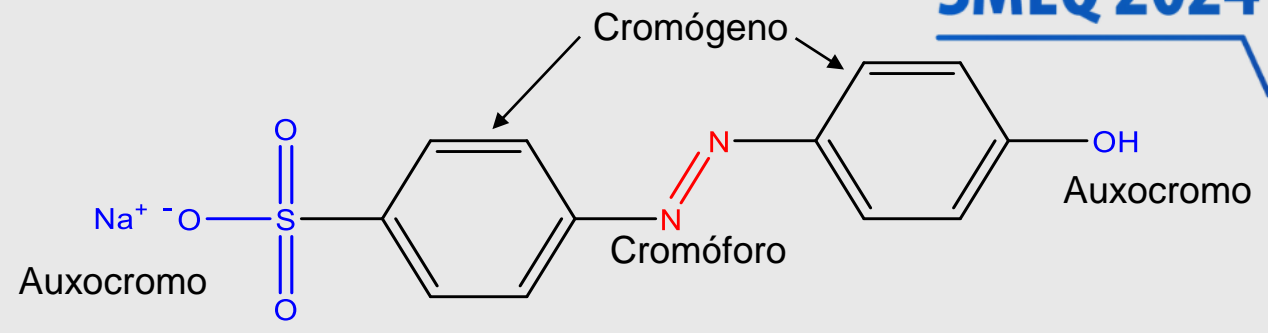


VS.

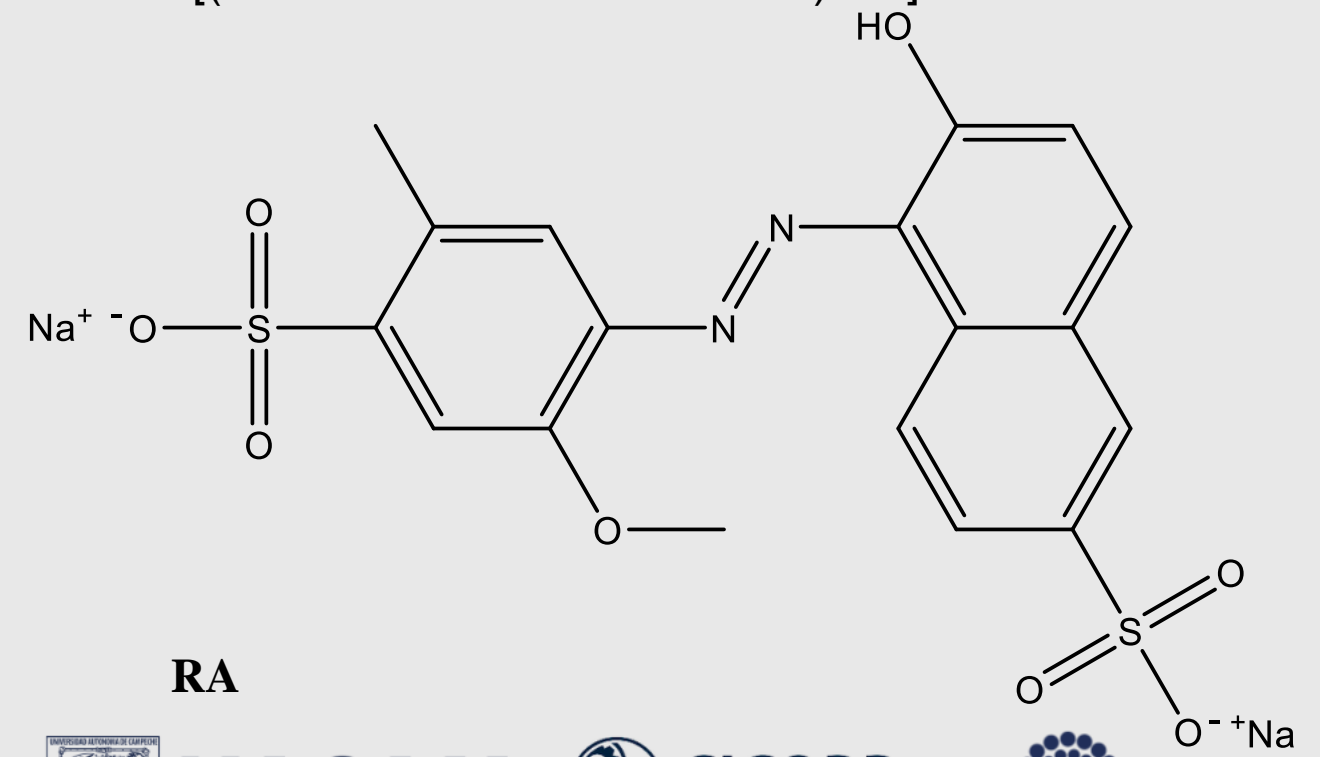


Introducción

SMEQ 2024



Ácido 6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo]-2-naftalensulfónico

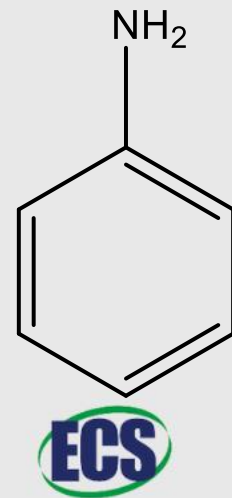
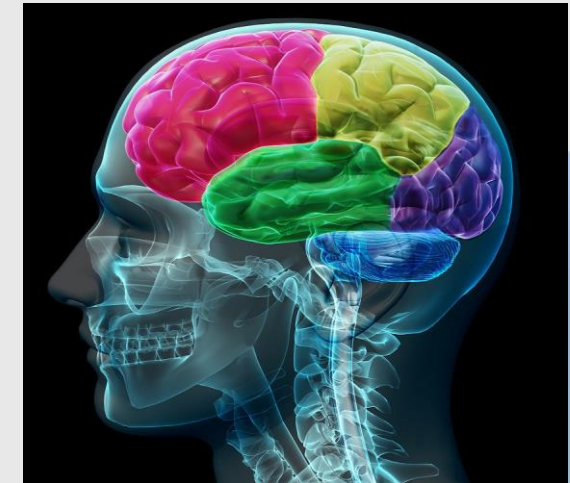
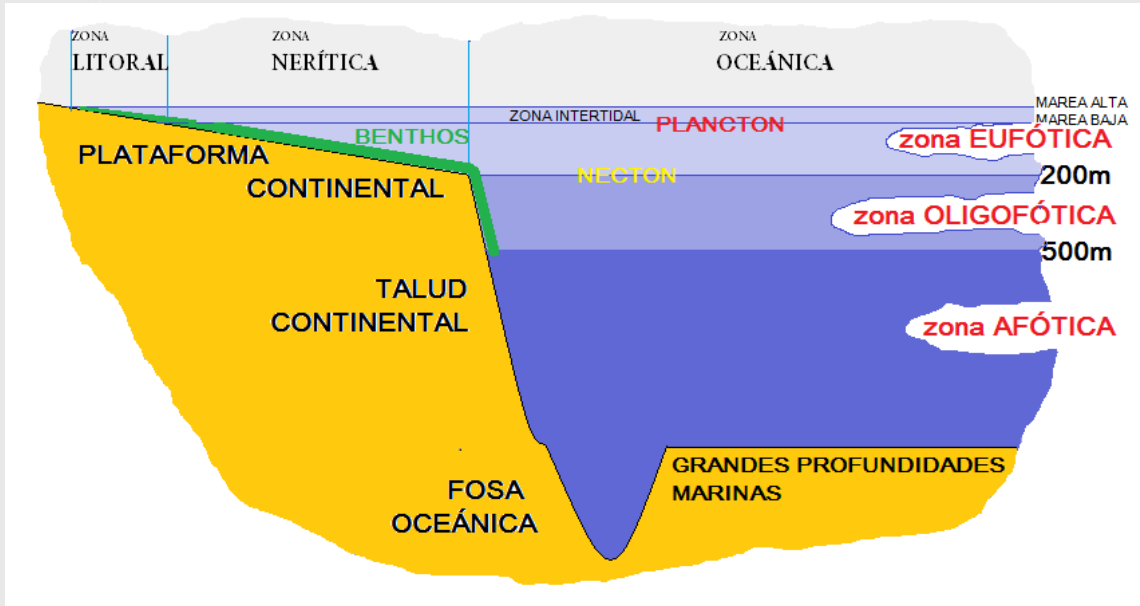


RA

Introducción

Sociedad Mexicana
de Electroquímica

SMEQ 2024



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



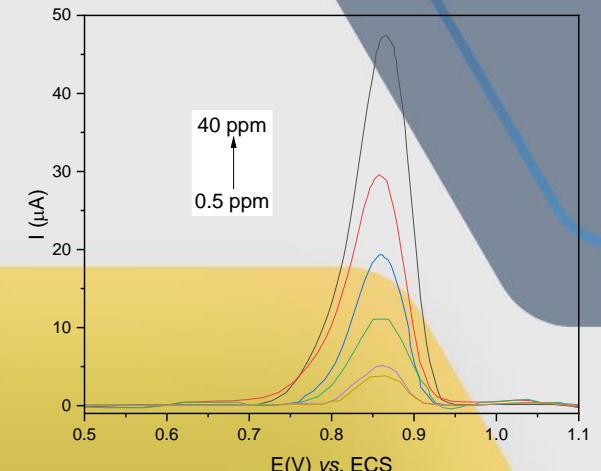
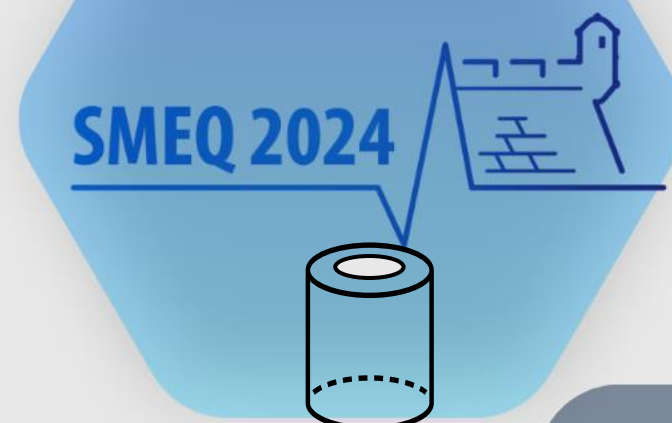
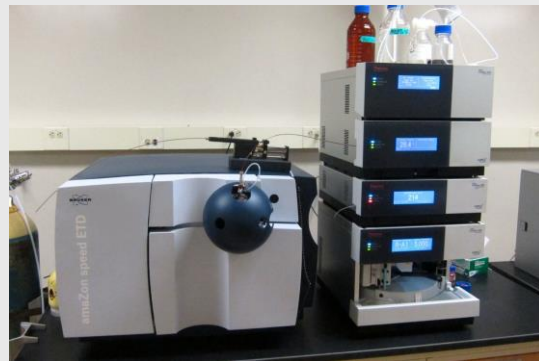
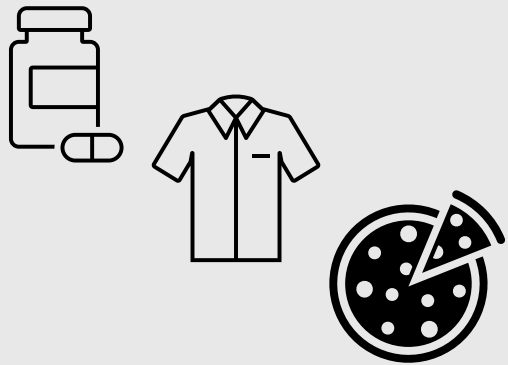
CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche

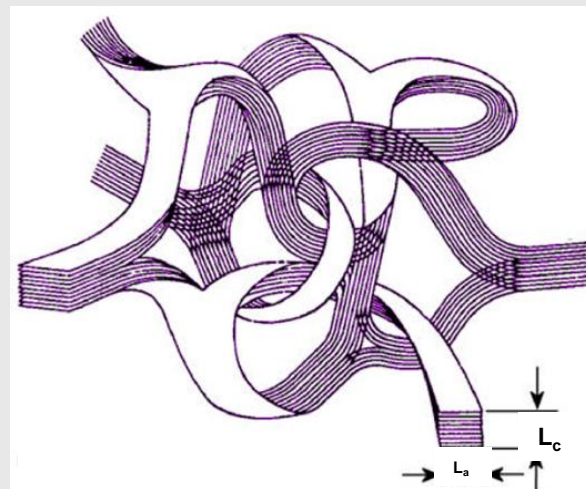


CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGADORES
CIENTÍFICOS Y PROFESIONALES

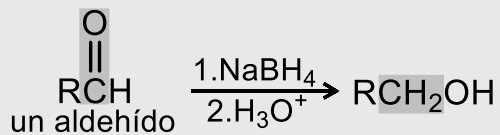
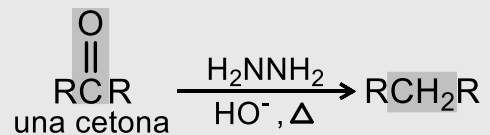
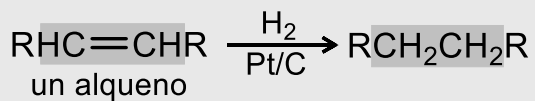


Introducción

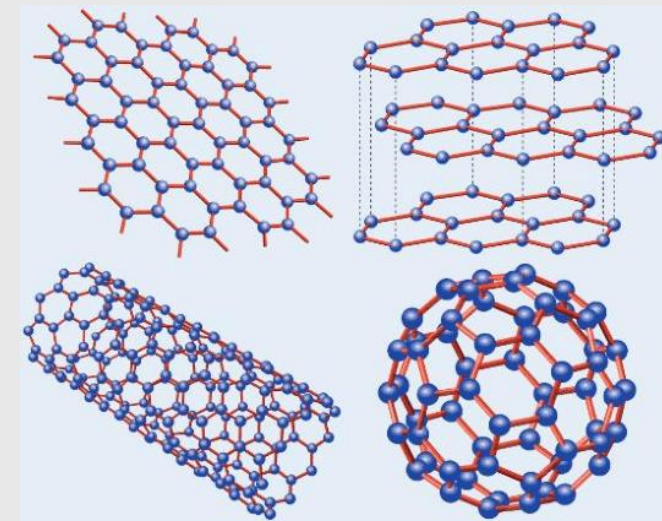
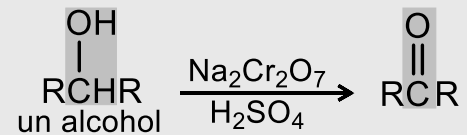
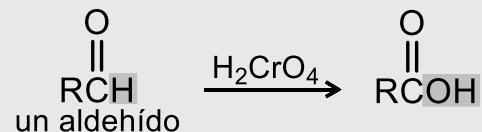
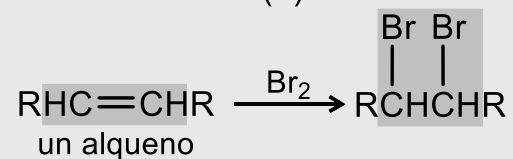




(a)



(b)



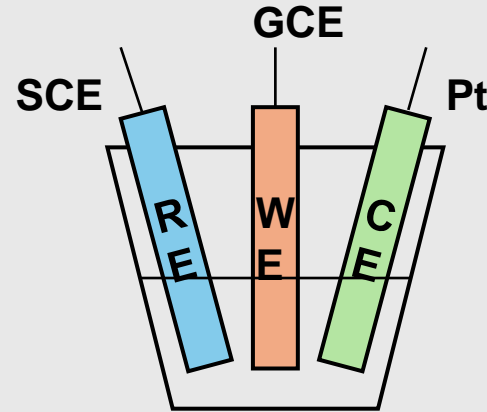
Condiciones experimentales

SMEQ 2024

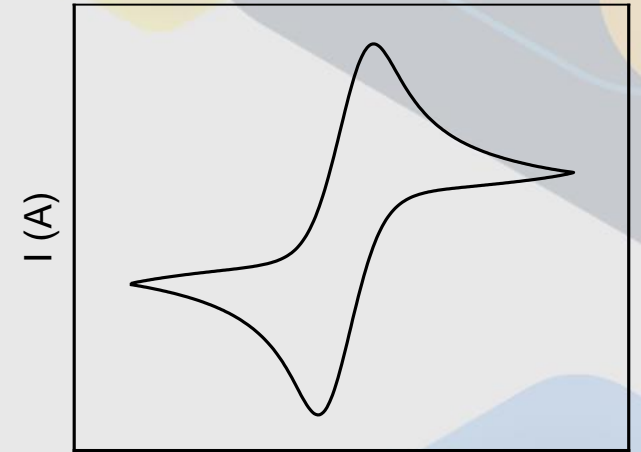


Elección del electrolito soporte y adsorción

EC-Lab[®] V.11.52

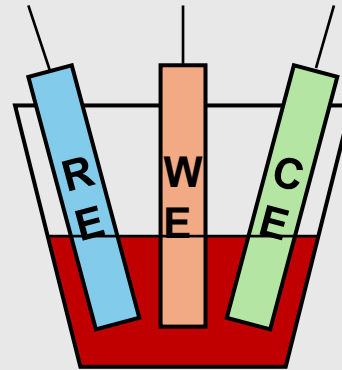


CV →

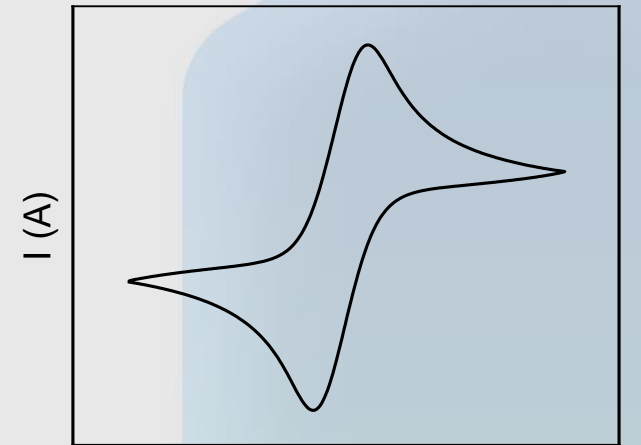


E (V)

Muestra	Electrolito soporte
1	HCl 0.1 M
2	H ₂ SO ₄ 0.1 M
3	PBS 0.1 M; pH 7
4	ABS 0.1 M; pH 4



CV
nc = 10



E (V)

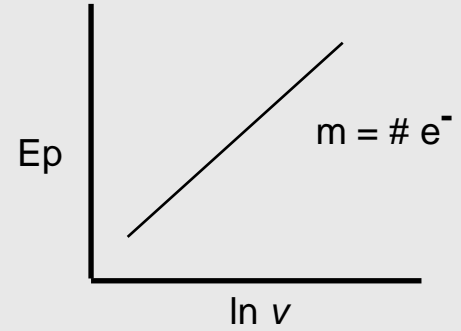
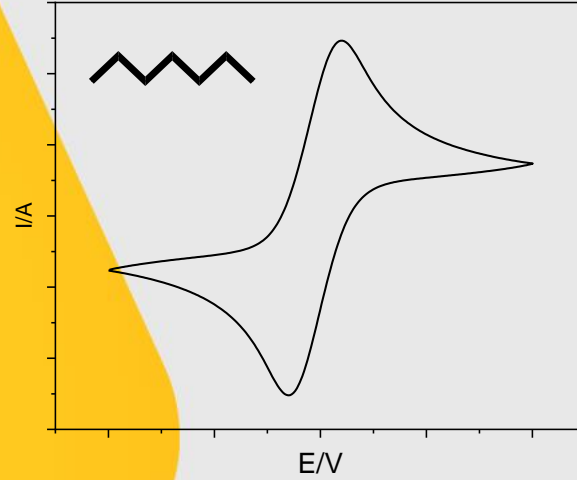
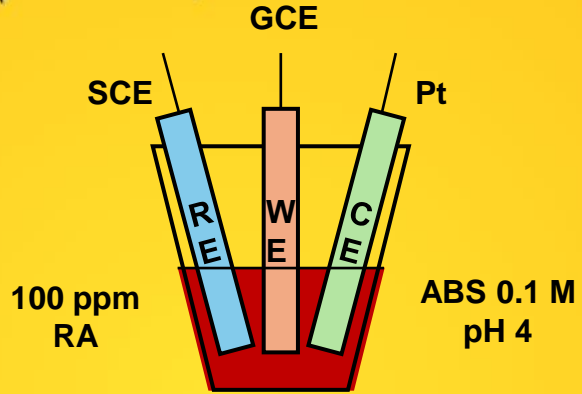
Condiciones experimentales

SMEQ 2024

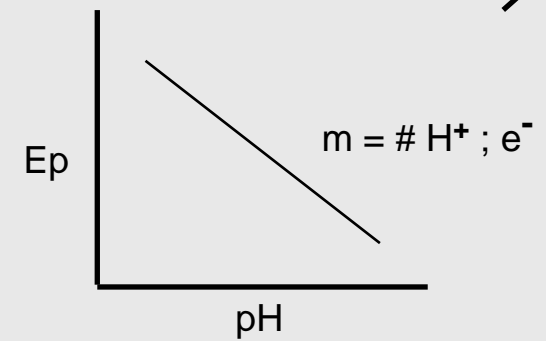
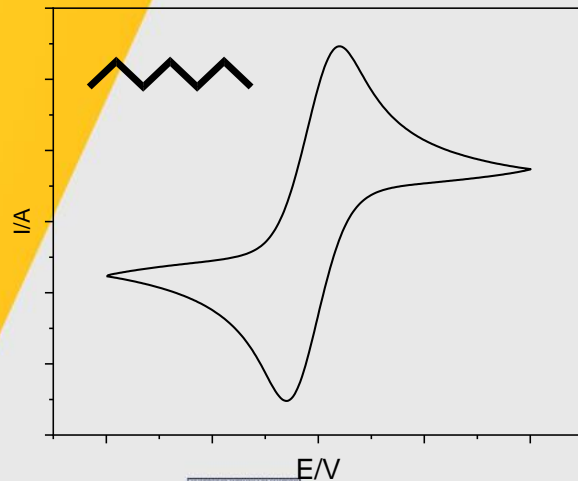
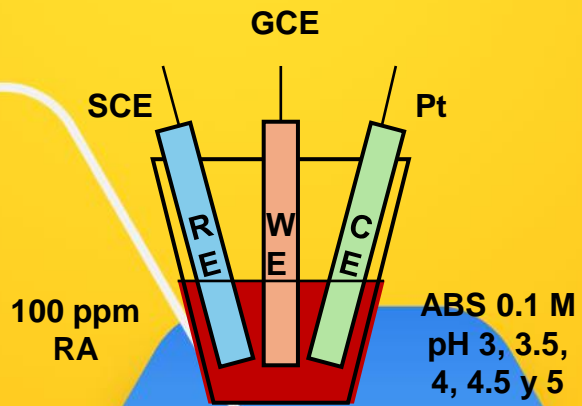


Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Efecto de la velocidad de barrido



Efecto del pH

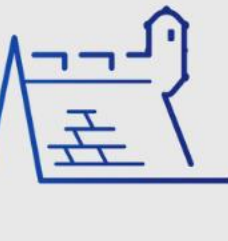


Rxn ox
EQ RA



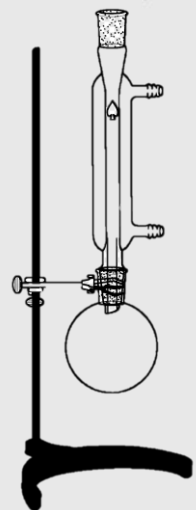
Condiciones experimentales

SMEQ 2024



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Funcionalización de MWCNTs y modificación del GCE con MWCNTs

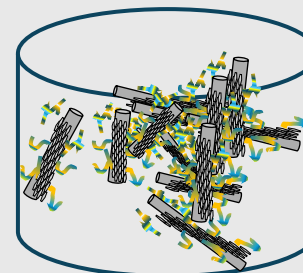


HNO_3 3 M
Reflujo 6 h



Enjuagues hasta pH 7
(secar y mantener en
dsecador)

0.5% Chit en 10 mL
 CH_3COOH 2 M

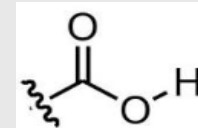


Solución MWCNTs/Chit
 2.5 mg mL^{-1}



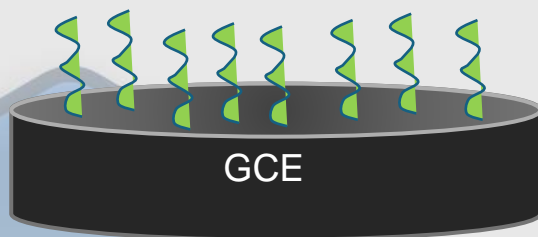
Chit

MWCNTs



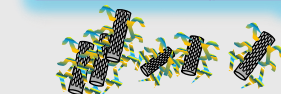
H_2SO_4 0.1 M
 100 mV s^{-1}

20 nc de -0.6 a 2 V
vs. SCE

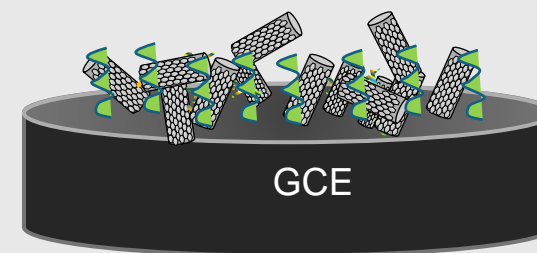


GCE

Solución
MWCNTs-Chit



20 nc de -0.5 a 1.5 V
vs. SCE
 50 mV s^{-1}



GCE

[32-36]



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



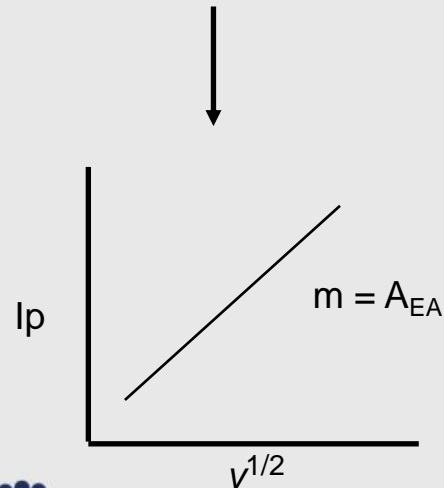
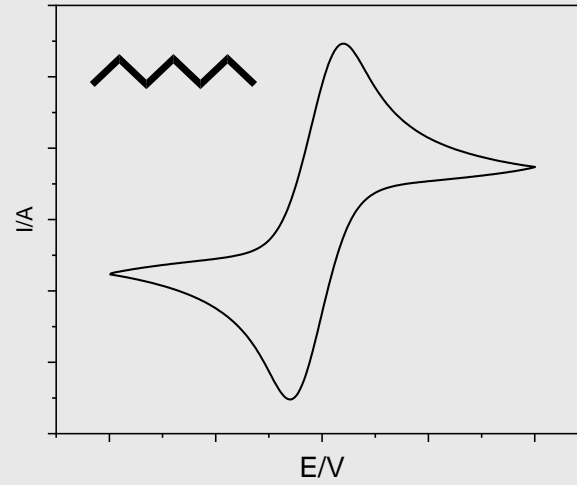
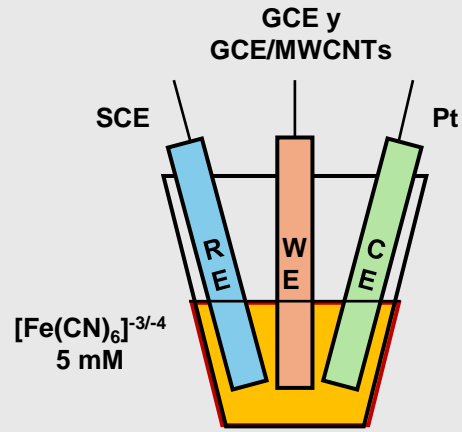
CONAHCYT



Condiciones experimentales

Caracterización electroquímica del GCE/MWCNTs

SMEQ 2024



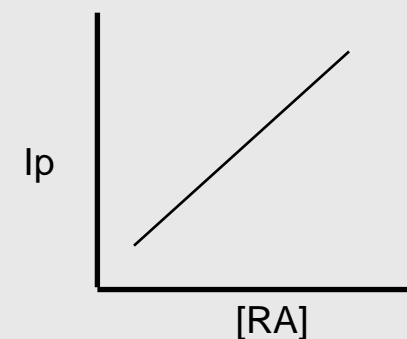
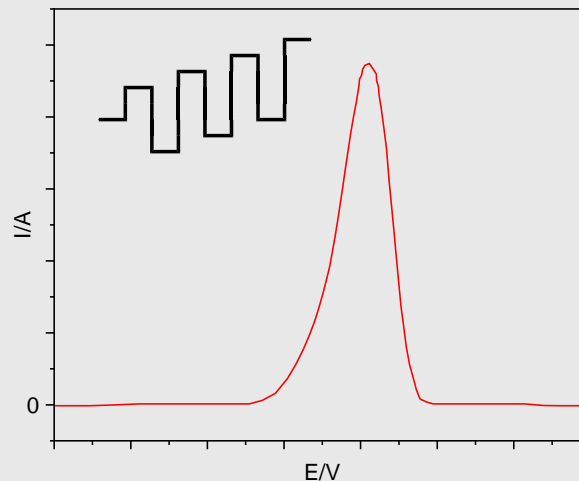
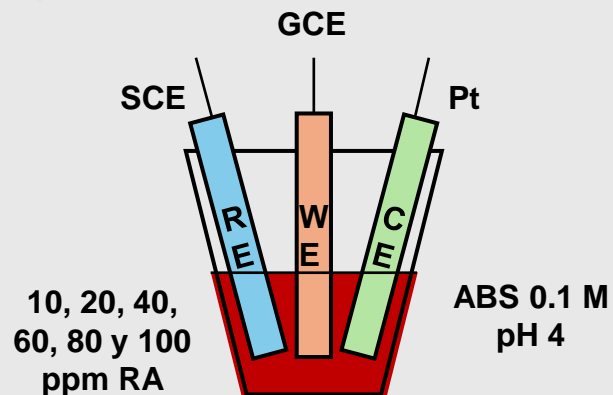
R_{tc}

Condiciones experimentales

SMEQ 2024

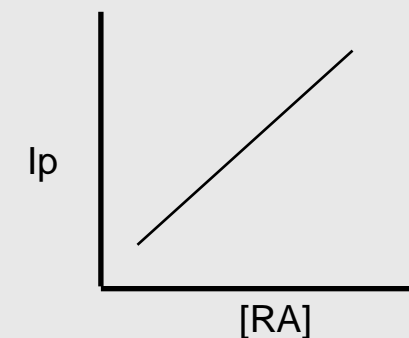
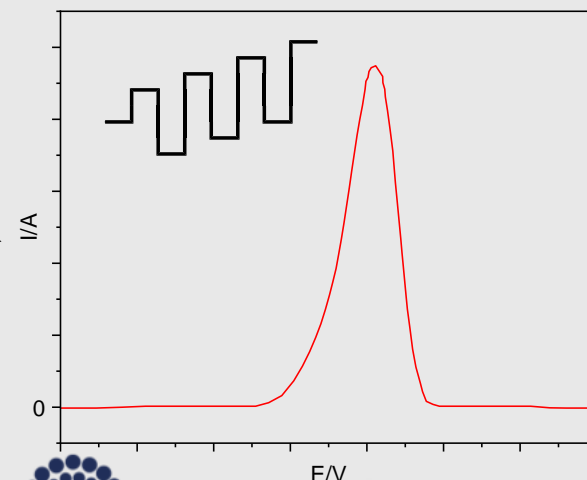
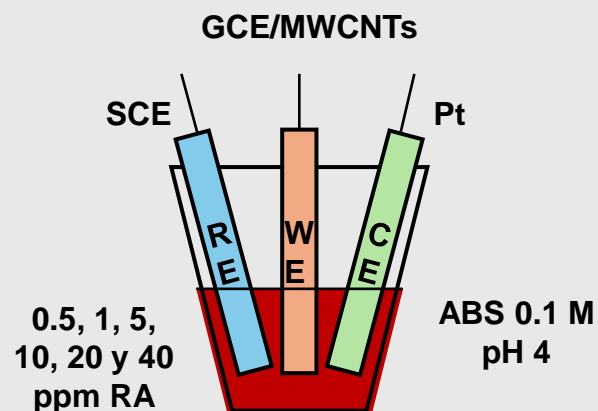


Curva de calibración con GCE



LOD
LOQ

Curva de calibración con GCE/MWCNTs



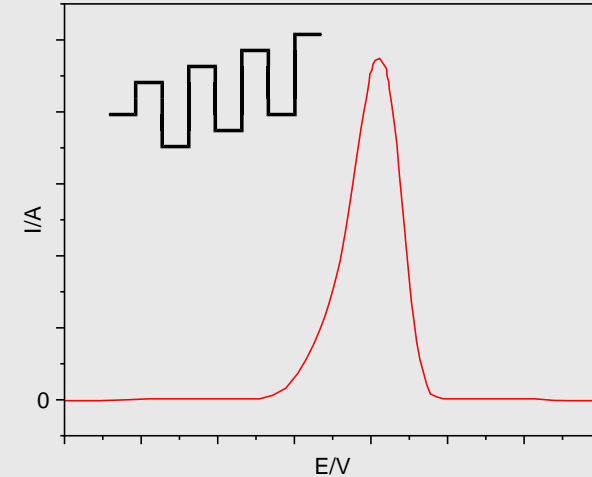
LOD
LOQ



Estudio de interferencias

Especie	Concentración
Inorgánicas	10X
Orgánicas	5X
Colorantes	2X

SBA 0.1 M pH 4

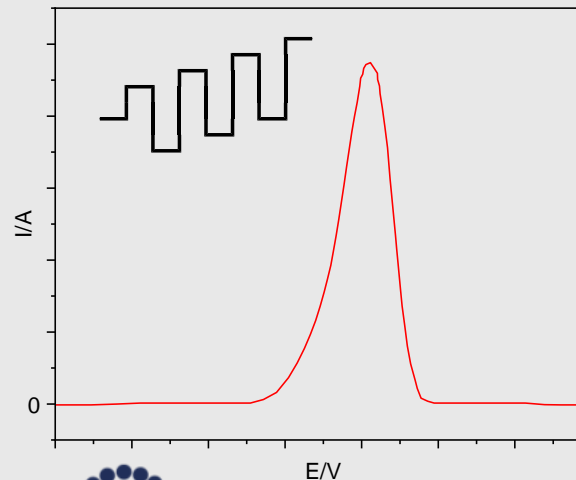


Aplicación en muestras reales



3 muestras

1 mL muestra
SBA 0.1 M pH 4

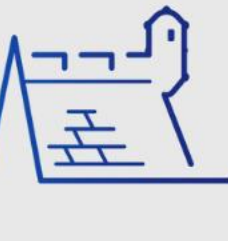


Adición 10 ppm de estándar

%Recuperación
RSD

Condiciones experimentales

SMEQ 2024



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Análisis de datos



$$\alpha = 0.05$$

$$\text{LOD} = \frac{3\text{SD}}{m}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10\text{SD}}{m}$$



Resultados y discusión

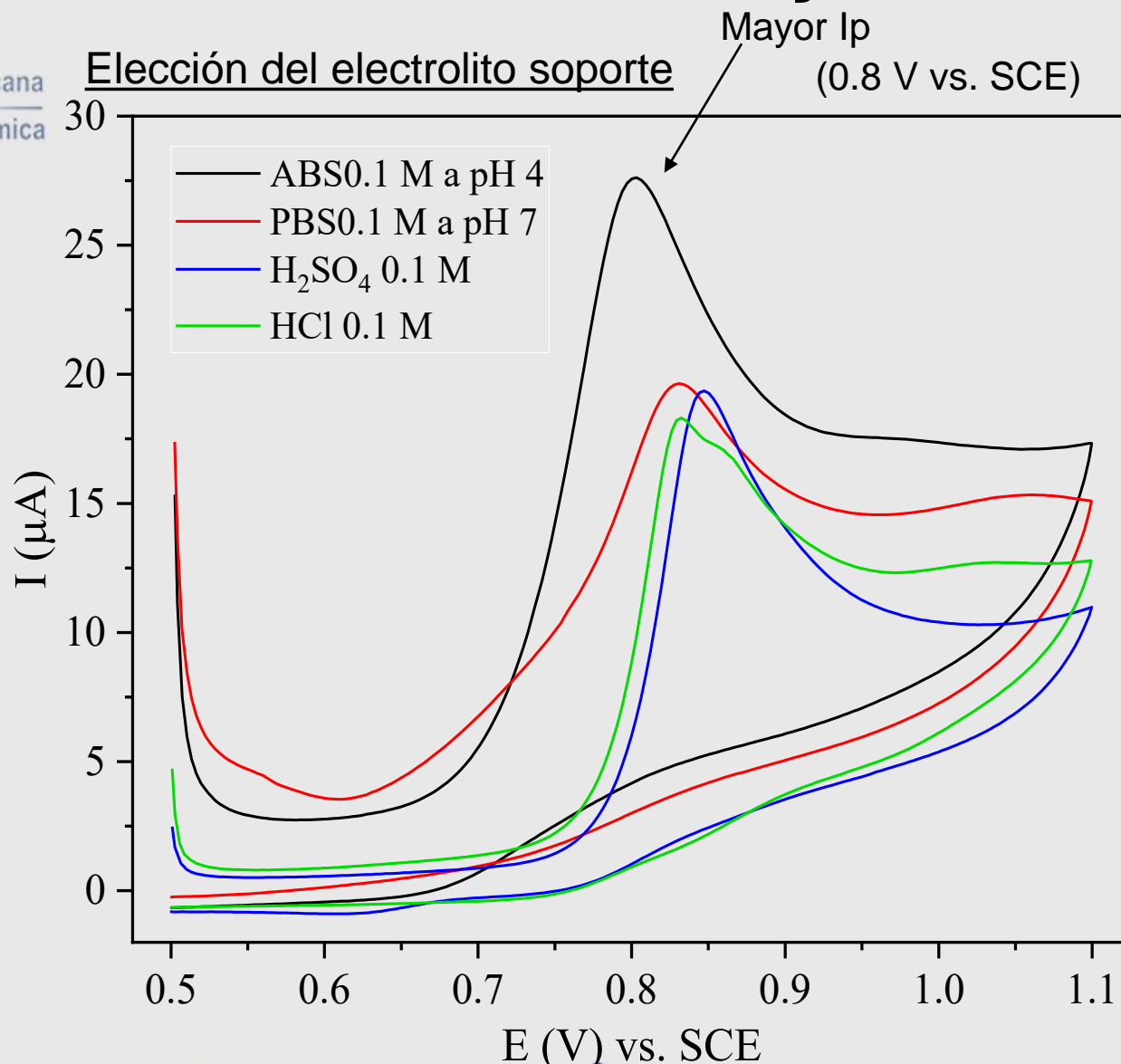


Figura 1. Potencial de oxidación del RA por CV a 100 ppm con cuatro diferentes electrolitos soporte: ABS 0.1 M a pH 4, PBS 0.1 M a pH 7, H₂SO₄ 0.1 M y HCl 0.1 M.

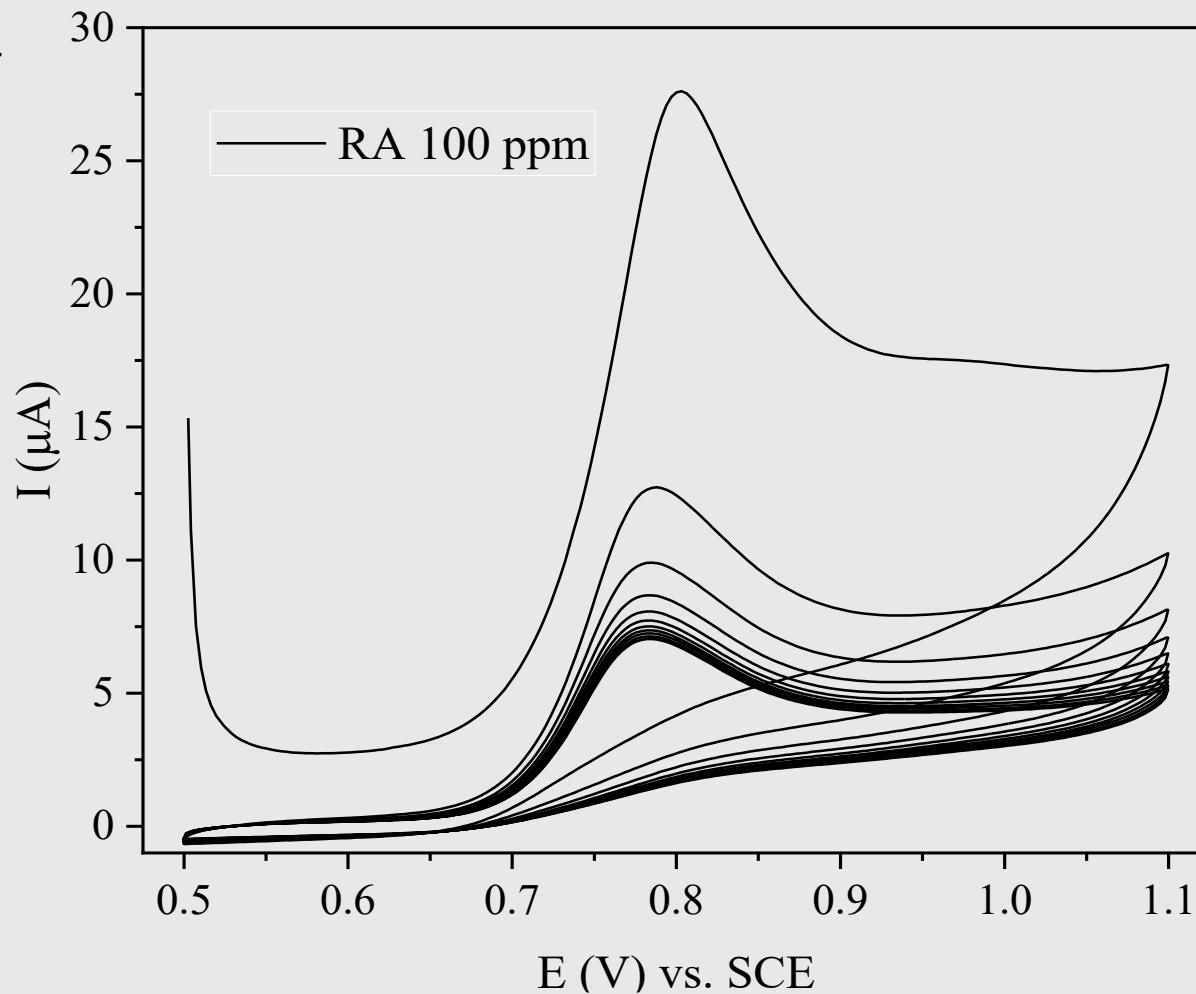


Figura 2. Barridos sucesivos (10) de CV en 100 ppm de RA en ABS 0.1 M pH 4 sobre GCE. Advértase que la corriente (I) disminuye en cada ciclo.

Resultados y discusión

SMEQ 2024

Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Efecto de la velocidad de barrido

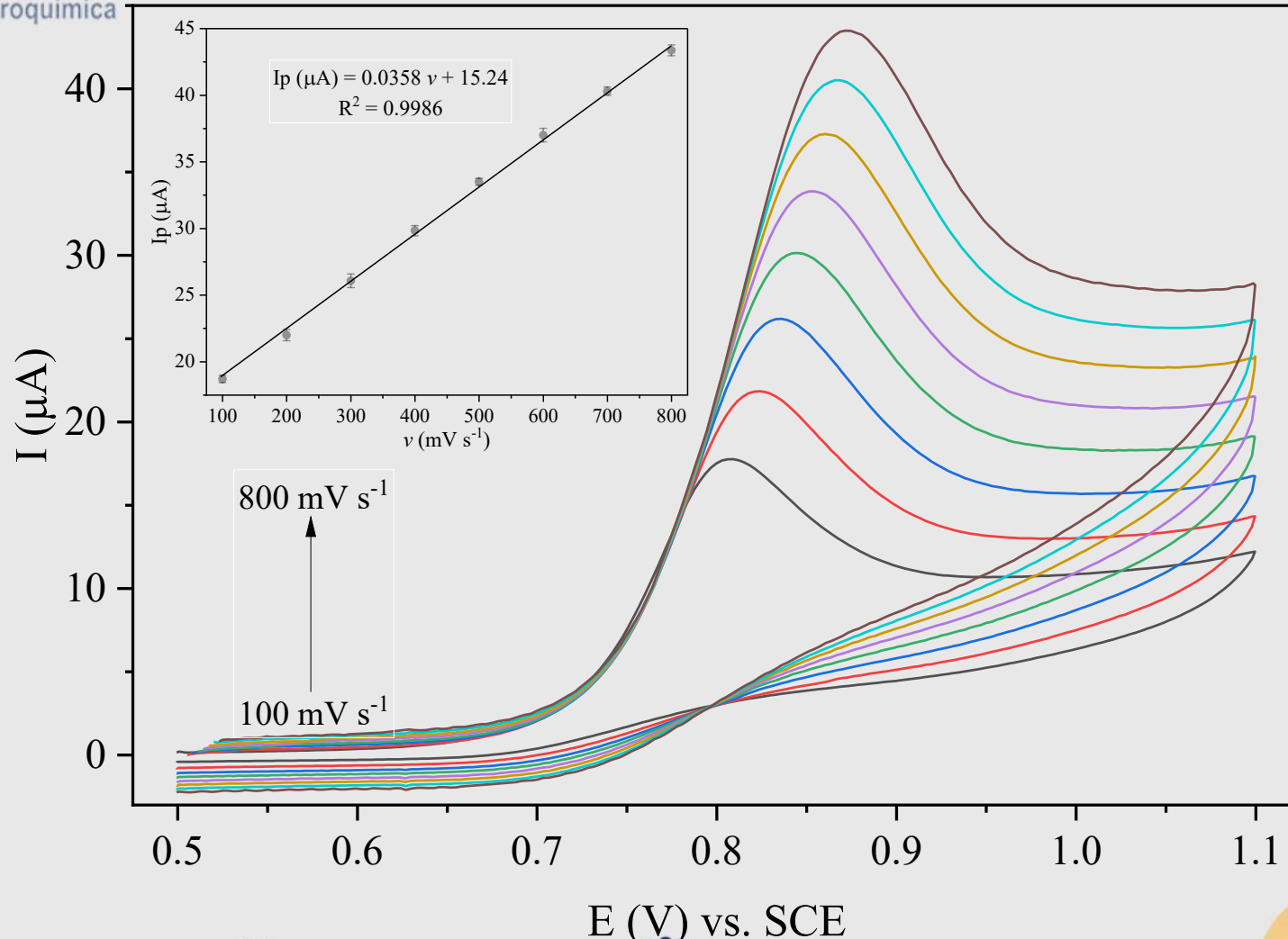


Figura 3. Efecto de la v en la oxidación del RA (100 ppm) en GCE de 100 mV s^{-1} a 800 mV s^{-1} con incrementos de 100 mV s^{-1} en ABS 0.1 M a pH 4 con CV. Inseto: relación lineal entre I_p y v .

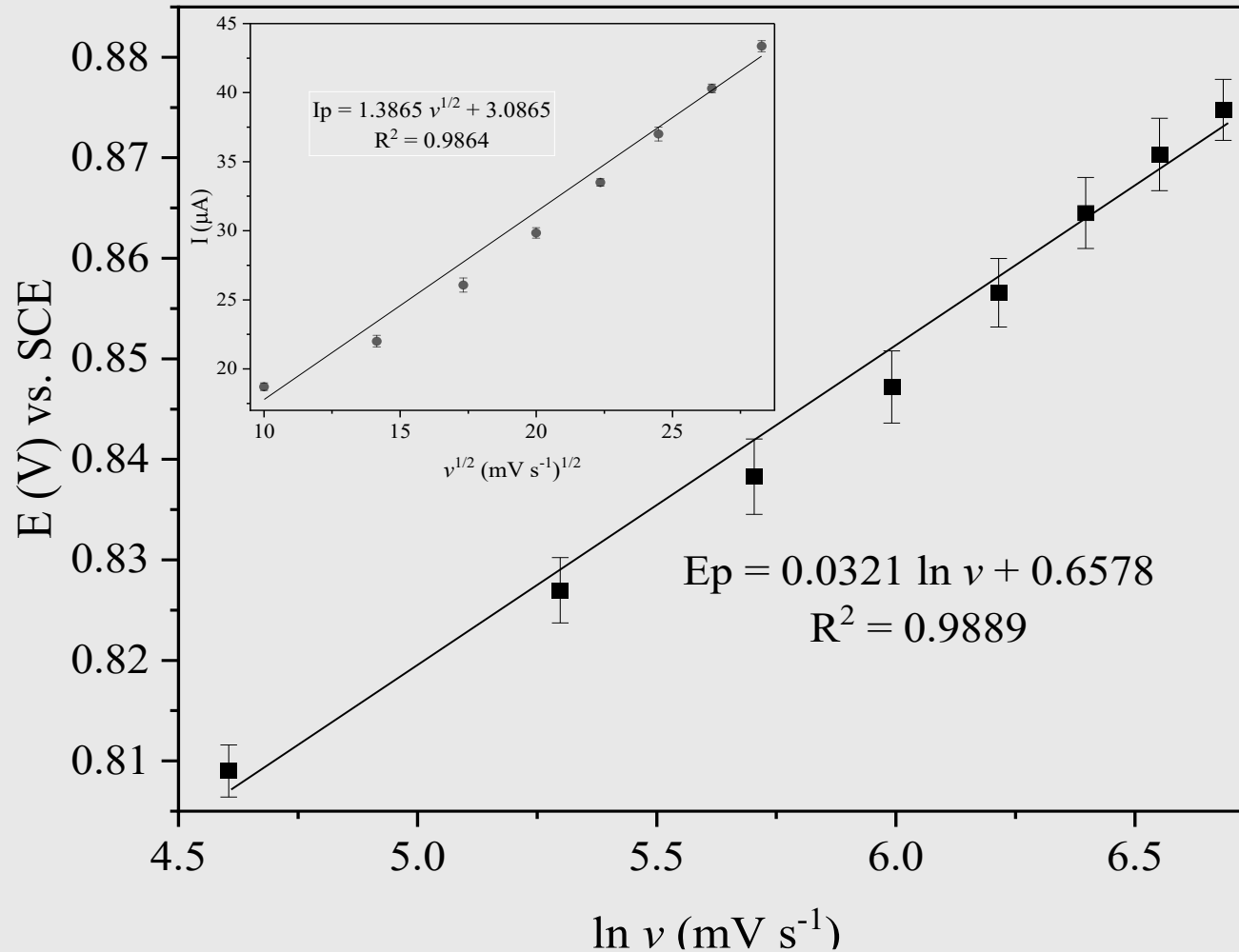
Resultados y discusión

SMEQ 2024



Sociedad Mexicana de Electroquímica

Efecto de la velocidad de barrido



$$m = \frac{RT}{2\alpha nF}$$

$$n = \frac{RT}{2\alpha mF} \approx 0.8$$

1 electrón

Figura 4. Relación del potencial (V) respecto al ln de la velocidad de barrido (mV s^{-1}) del RA en GCE. Inseto: relación entre I_p y $v^{1/2}$.



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



Resultados y discusión

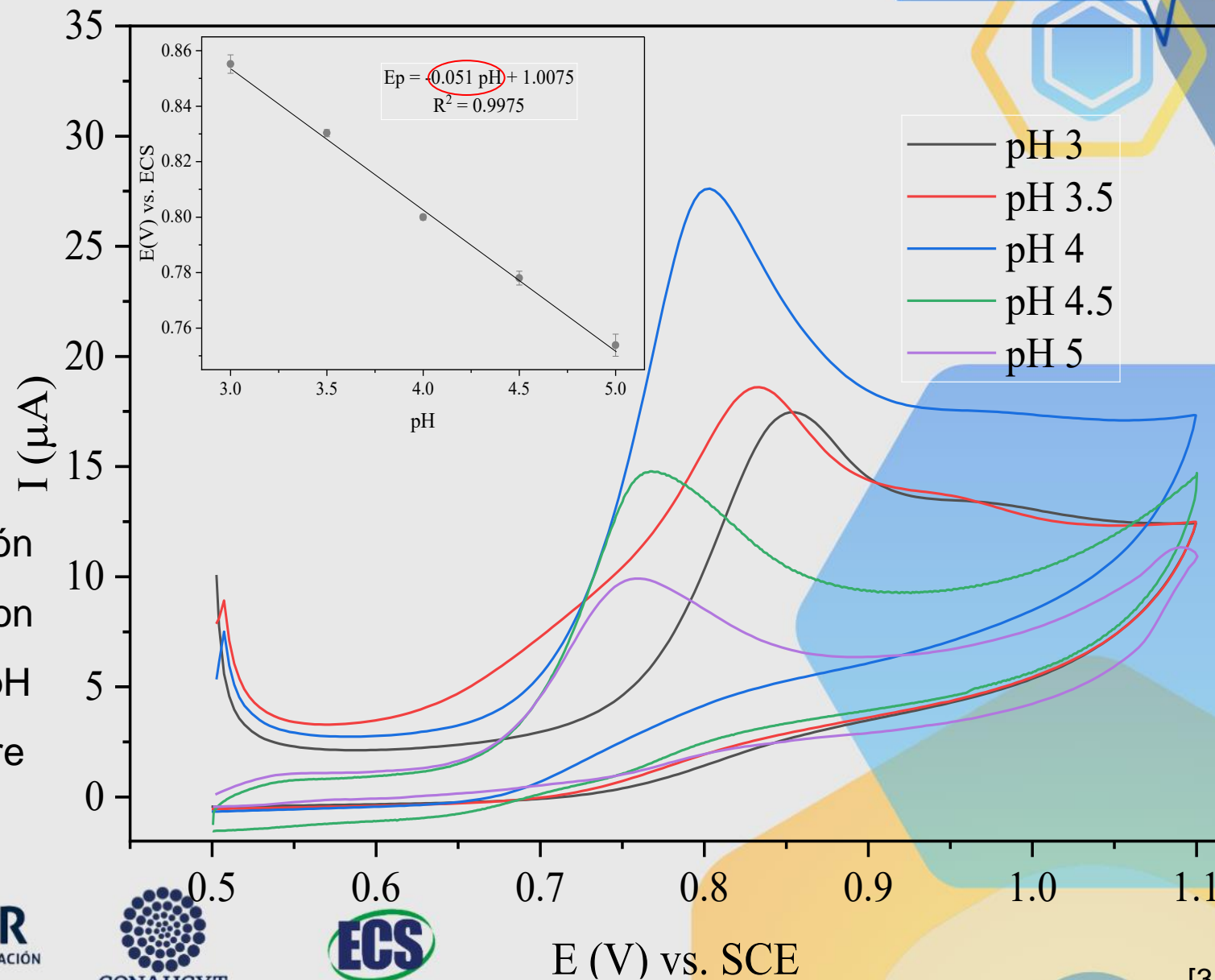


Figura 5. Efecto del pH en la oxidación del RA (100 ppm) en GCE de 3 a 5 con incrementos de 0.5 en ABS 0.1 M a pH 4 con VC. Inseto: relación lineal entre E_p por cada valor de pH.

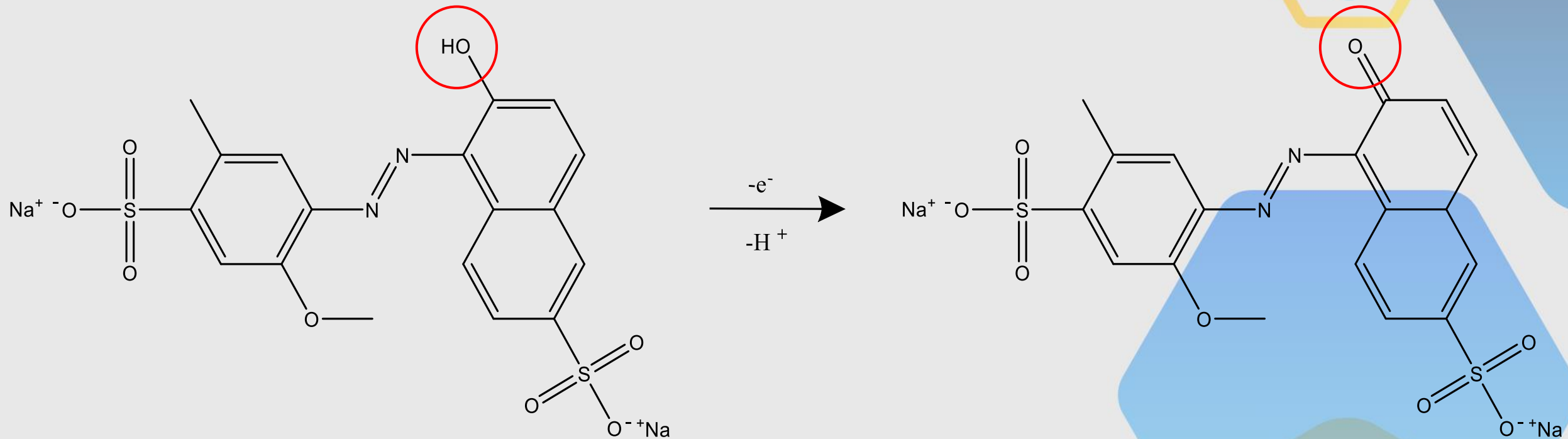


Figura 6. Reacción general de oxidación propuesta del RA sobre la superficie del GCE.

Resultados y discusión



Caracterización electroquímica del GCE/MWCNTs

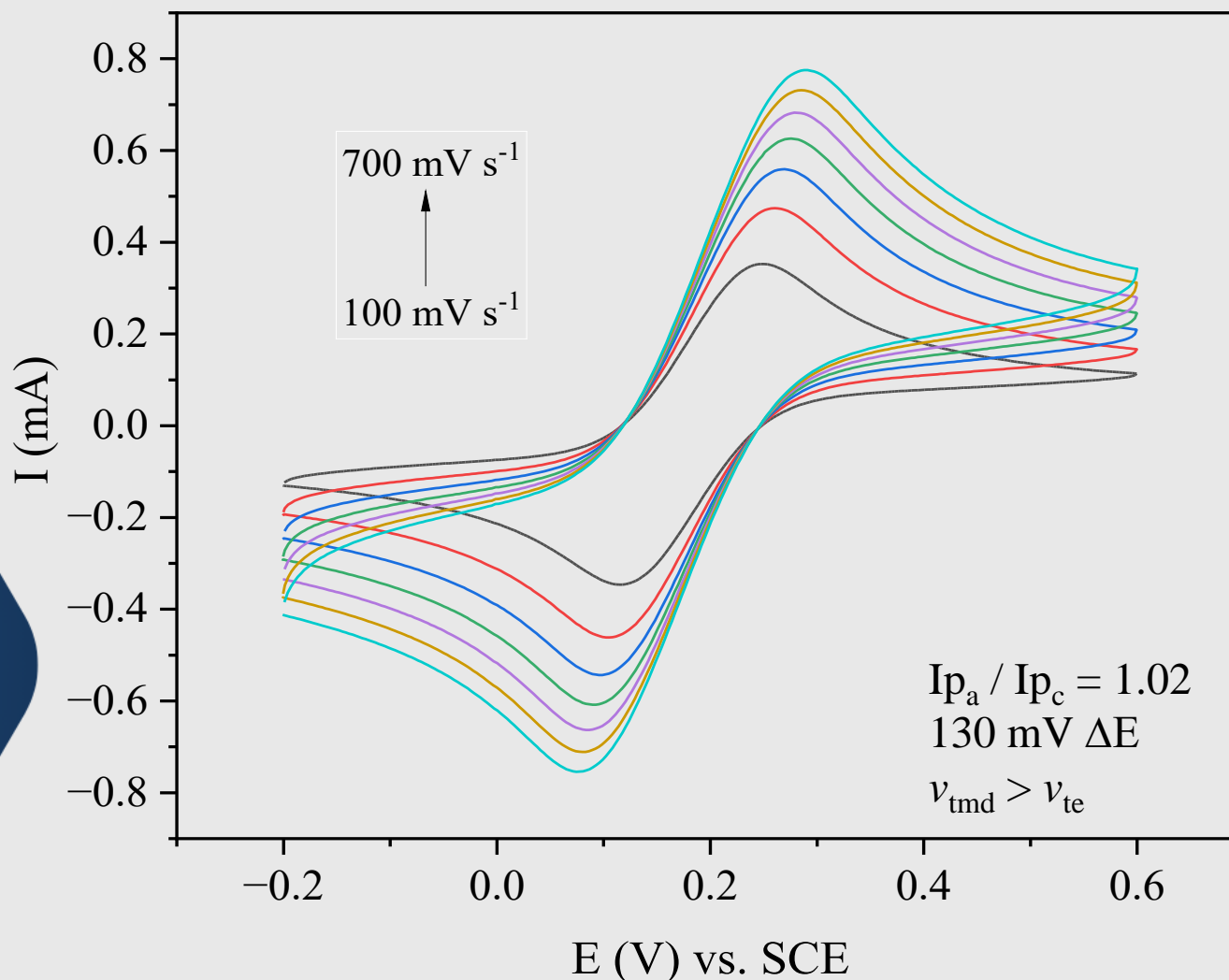


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos con velocidades de barrido de 100 a 700 mV s^{-1} en el sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ 5 mM en KCl 0.1 M empleando al GCE/MWCNTs como WE.

Resultados y discusión

SMEQ 2024



Caracterización electroquímica del GCE/MWCNTs

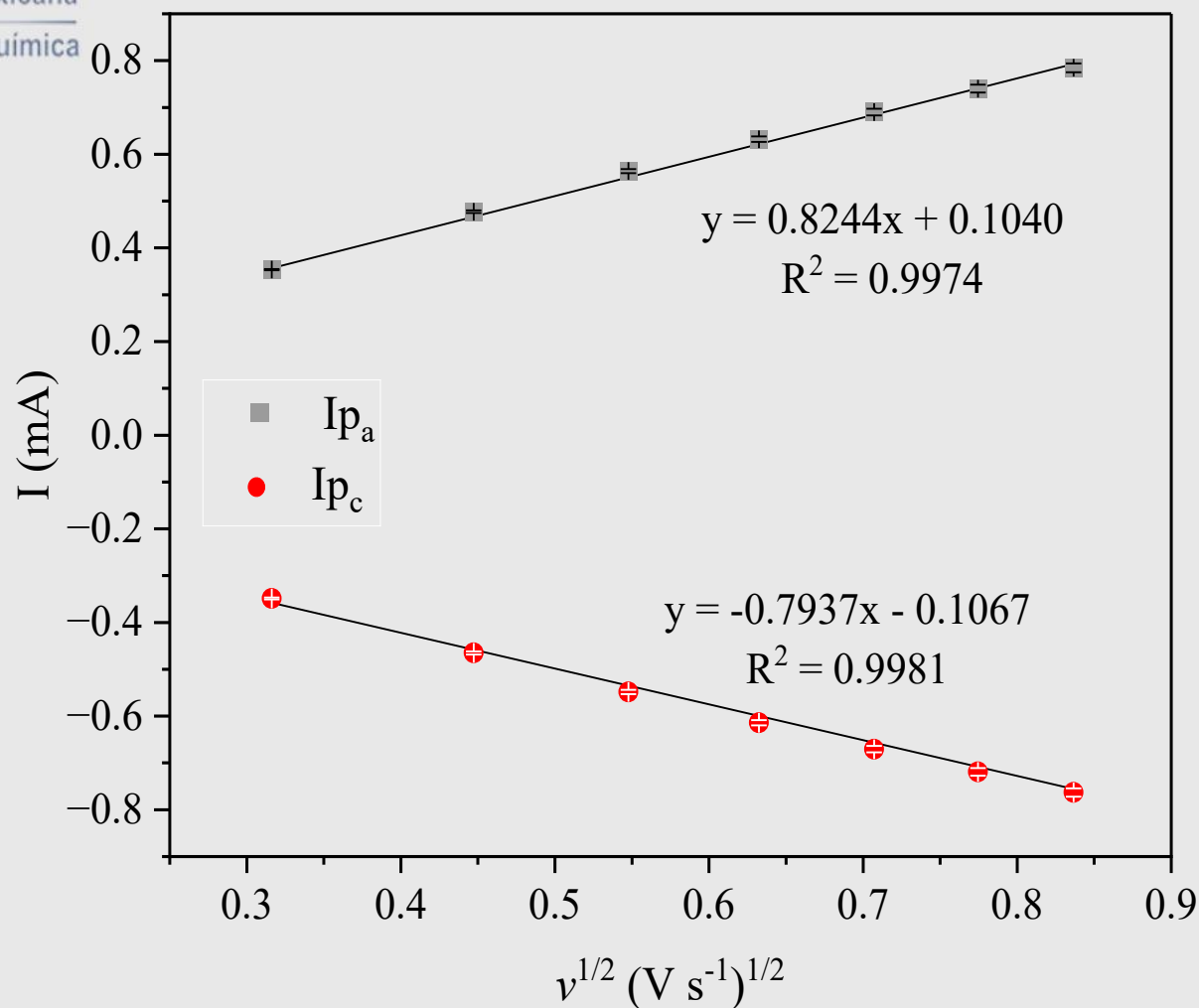


Figura 8. Curvas de calibración de la $v^{1/2}$ respecto a la corriente en el sistema $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ 5 mM en KCl 0.1 M usando al GCE/MWCNTs.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

$$m = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2}$$

$$A_{EA} = 0.2284 \text{ cm}^2 \quad A_G = 0.1963 \text{ cm}^2$$

Resultados y discusión

Caracterización electroquímica del GCE/MWCNTs

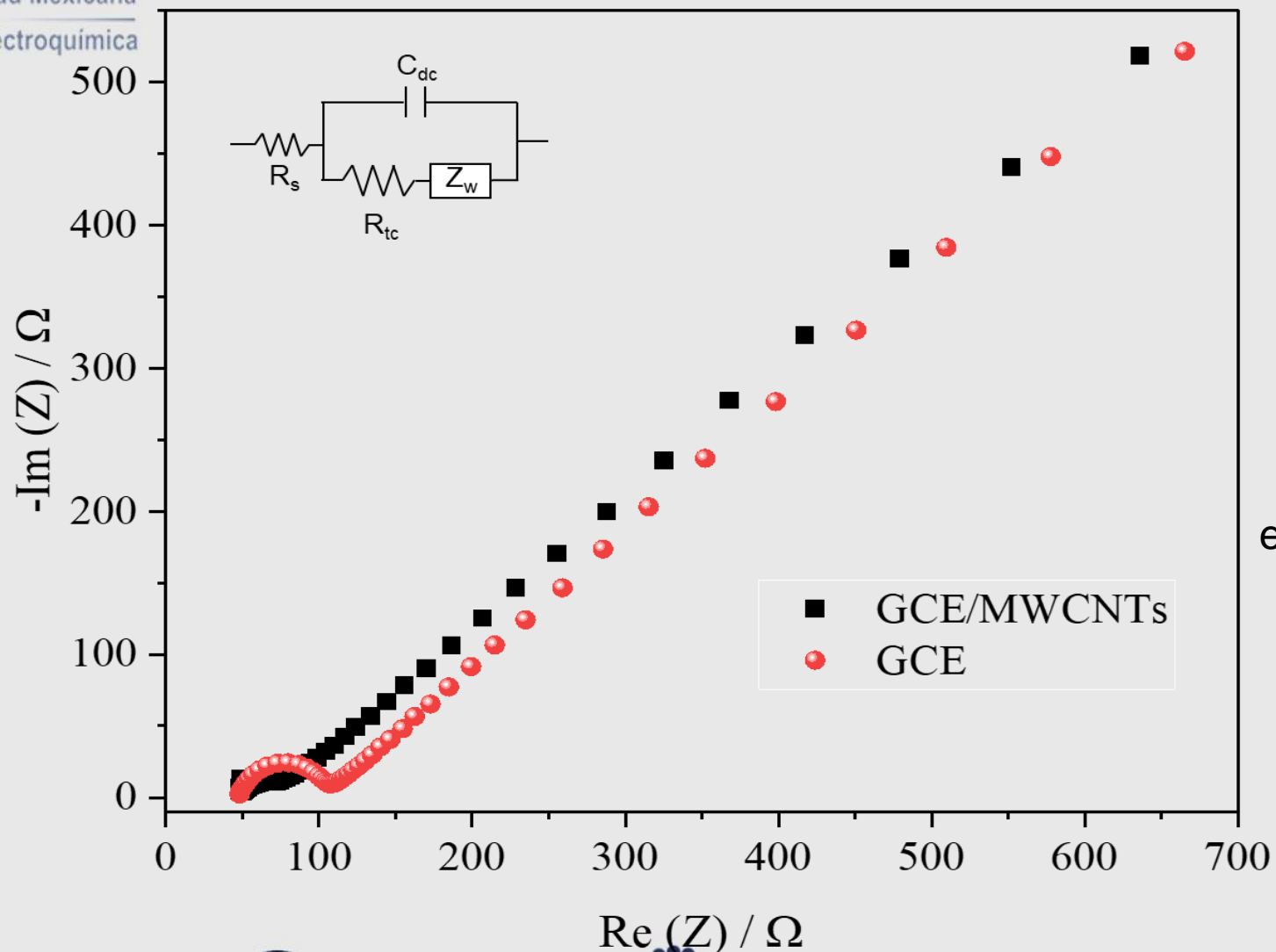


Figura 9. Espectros de impedancia electroquímica del sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ 5 mM en KCl 0.1 M con GCE y GCE/MWCNTs como WE. Inserto: circuito de Randles equivalente a los espectros de impedancia.

Resultados y discusión

Caracterización electroquímica del GCE/MWCNTs

SMEQ 2024



Tabla I. Parámetros de circuito eléctrico determinados por ajuste de un circuito equivalente para los espectros de impedancia electroquímica de GCE y GCE/MWCNTs.

Electrodo	R_s (Ω)	C_{dc} (μF)	R_{tc} (Ω)	Z_w ($k\Omega s^{-1/2}$)
GCE	45.00	0.10×10^{-5}	60.00	140.00
GCE/MWCNTs	50.00	5.5×10^{-5}	20.00	140.00

GCE: electrodo de carbono vítreo; GCE/MWCNTs: electrodo de carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono de capa múltiple; R_s : resistencia de la disolución; C_{dc} : capacitancia de la doble capa; R_{tc} : resistencia a la transferencia de carga; Z_w : impedancia de Warburg.



Curva de calibración con GCE

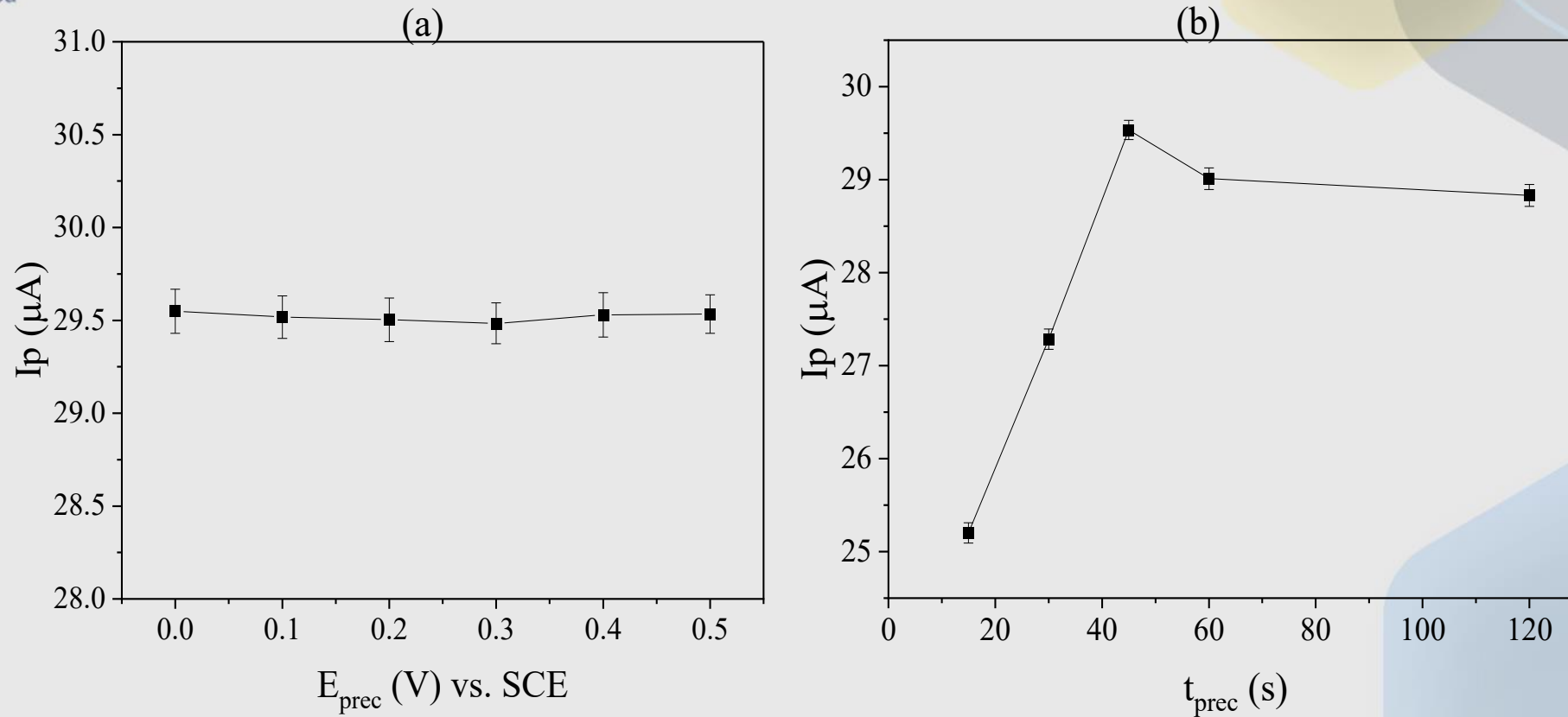


Figura 10. Optimización del (a) potencial de preconcentración (E_{prec}) y (b) tiempo de preconcentración (t_{prec}) para el análisis por SWV de 100 ppm de RA en ABS 0.1 M a pH 4.

Resultados y discusión

SMEQ 2024



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Curva de calibración con GCE

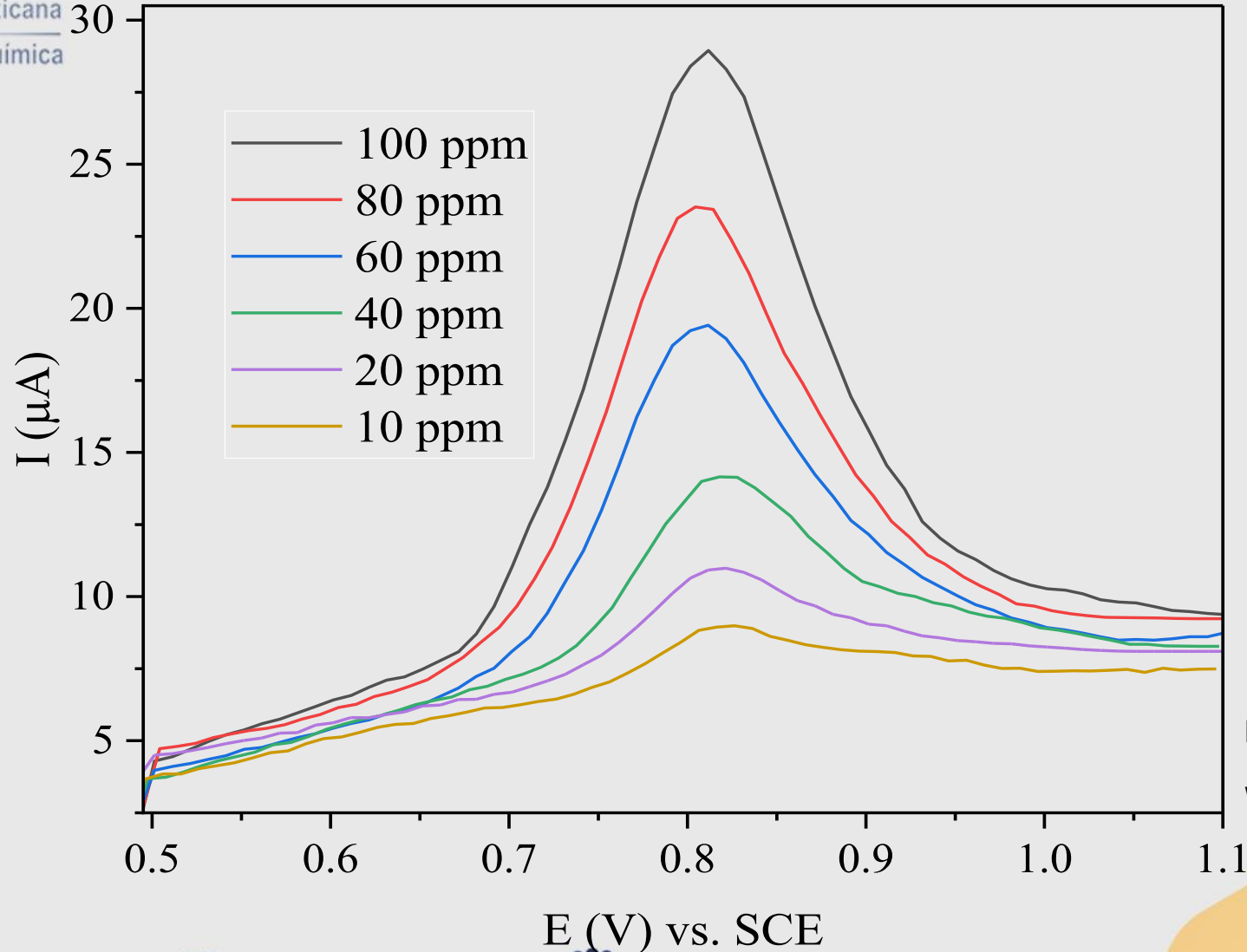


Figura 11. Efecto de la concentración de RA (rango lineal de 10 ppm a 100 ppm) sobre la I_p registrada empleando al GCE como WE en ABS 0.1 M a pH 4 con SWV.



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

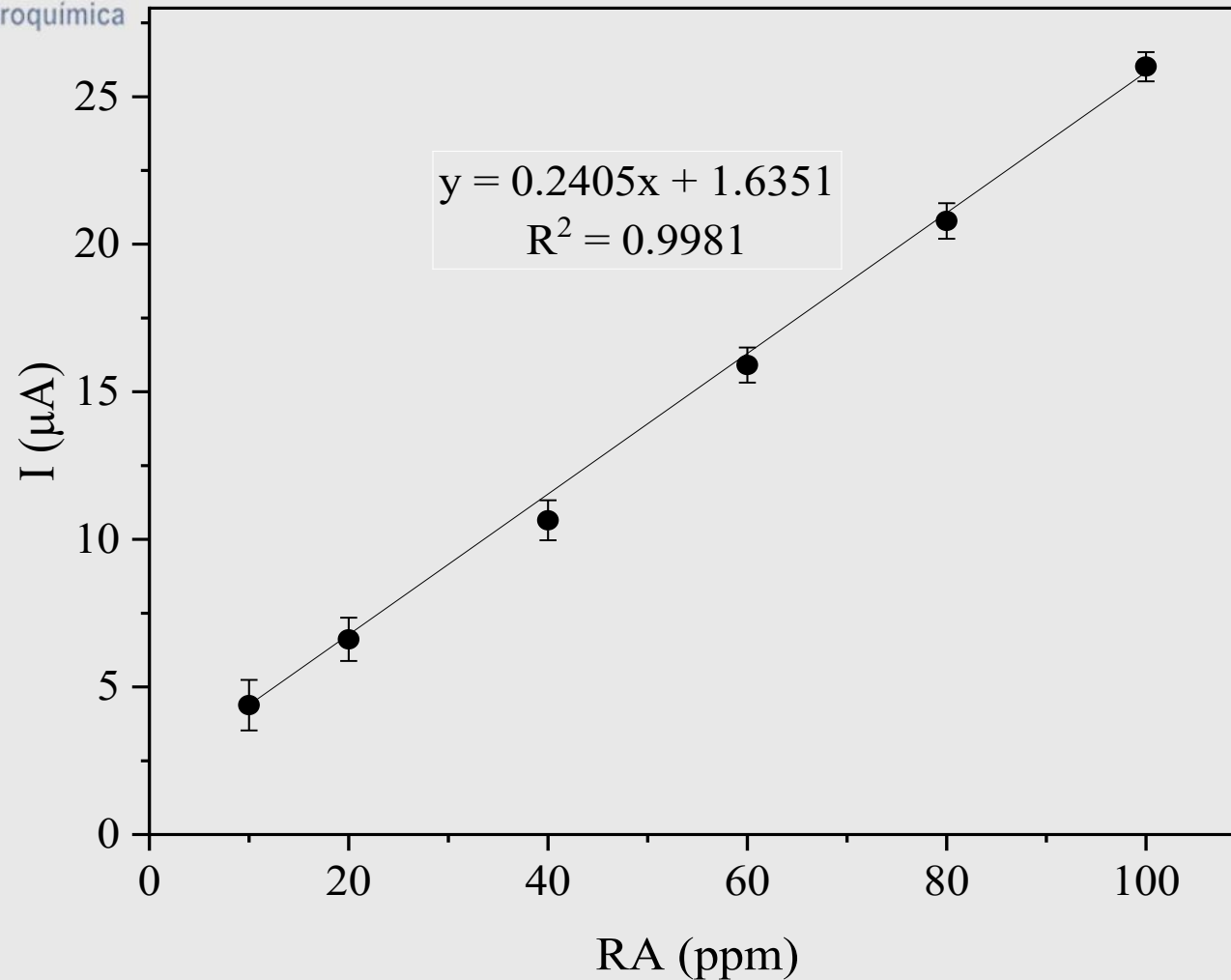


Resultados y discusión

SMEQ 2024



Curva de calibración con GCE



LOD = 5.07 ppm

LOQ = 16.89 ppm

Figura 12. Curva de calibración de RA en el intervalo lineal de 10 a 100 ppm por SWV empleando al GCE en ABS 0.1 M a pH 4.

Resultados y discusión

SMEQ 2024



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Curva de calibración con GCE/MWCNTs

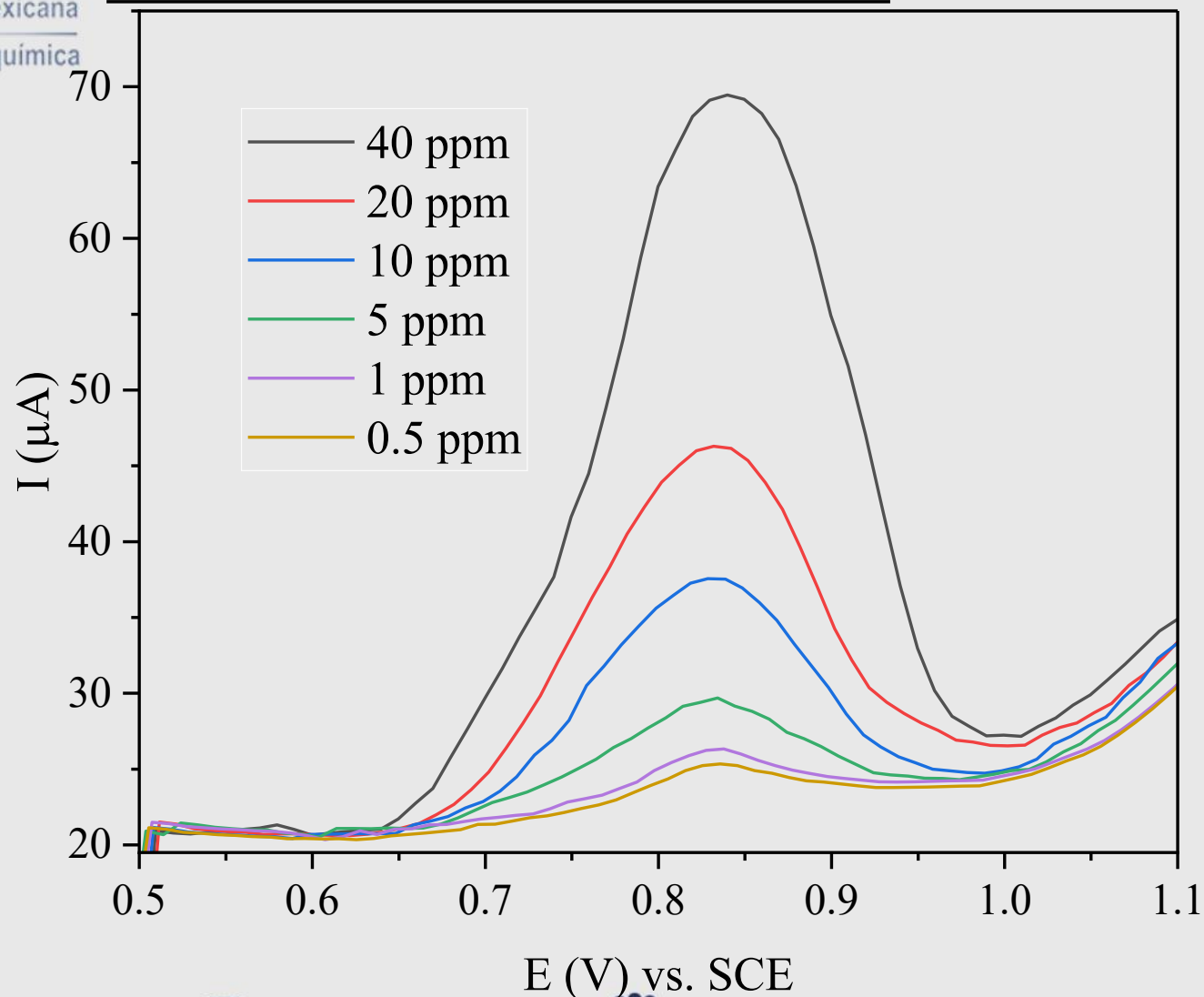


Figura 13. Voltamperogramas de onda cuadrada a distintas concentraciones de RA (0.5 ppm a 40 ppm) empleando al GCE/MWCNTs como WE en ABS 0.1 M a pH 4.



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

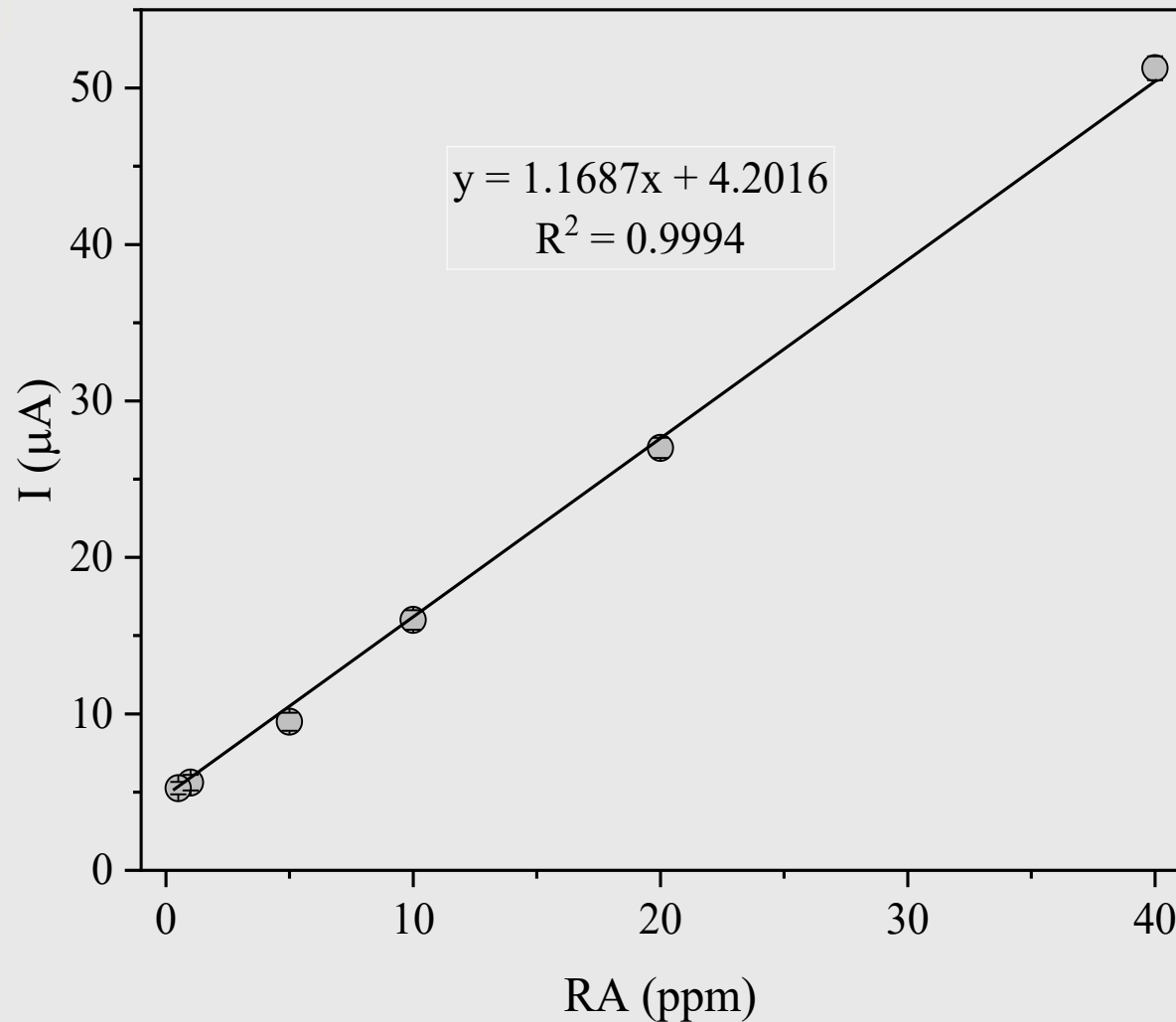


Resultados y discusión

SMEQ 2024



Curva de calibración con GCE/MWCNTs



LOD = 1.29 ppm

LOQ = 4.30 ppm

Figura 14. Curva de calibración de 0.5 a 40 ppm del RA por SWV empleando como ET a GCE/MWCNTs en ABS 0.1 M a pH 4.

Resultados y discusión

SMEQ 2024



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Estudio de interferencias

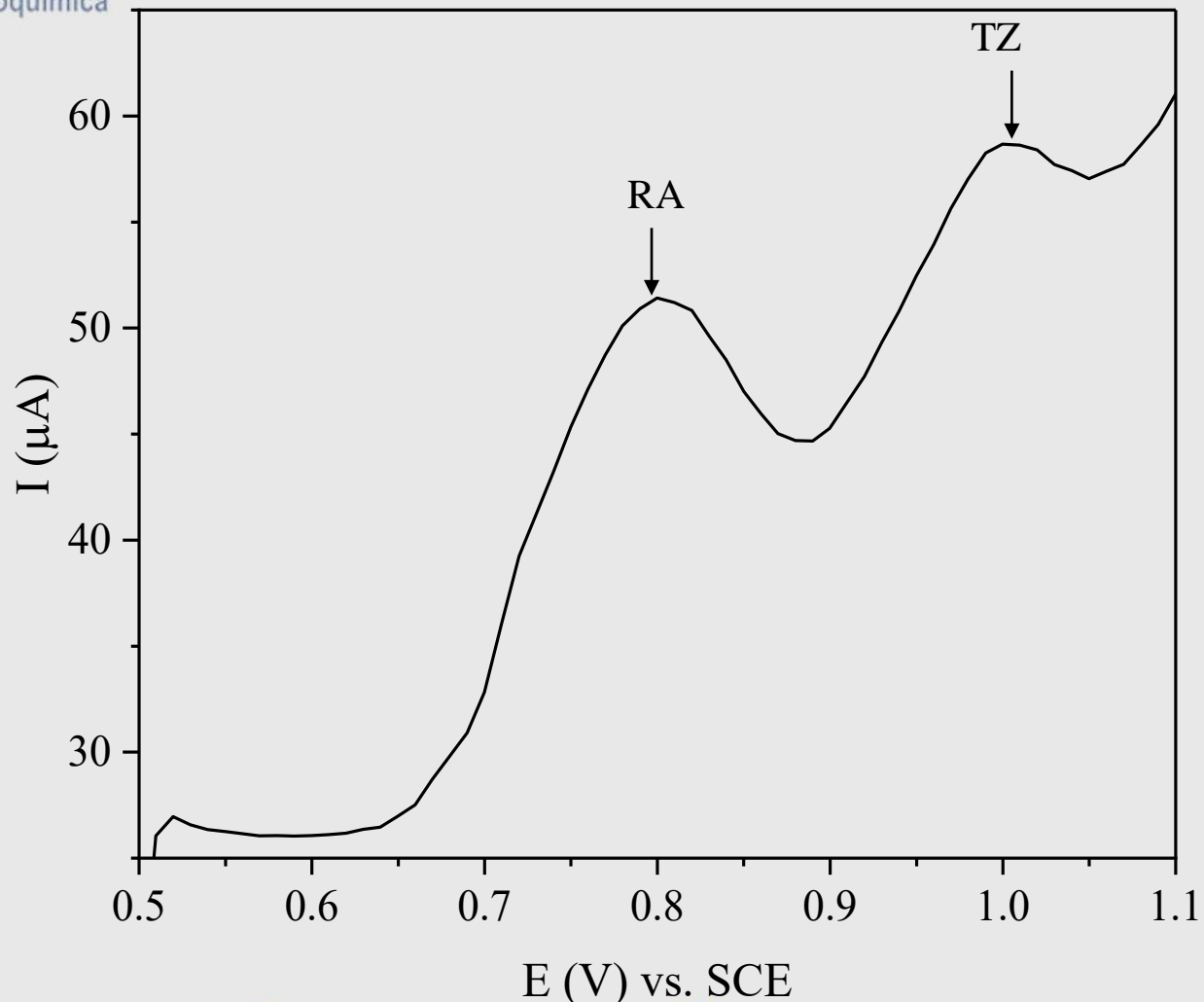


Figura 15. Efecto de algunas especies interferentes en la determinación de 20 ppm de RA en ABS 0.1 M a pH 4.



Aplicación en muestras reales

Tabla II. Determinación cuantitativa de RA en muestras reales con GCE/MWCNTs.

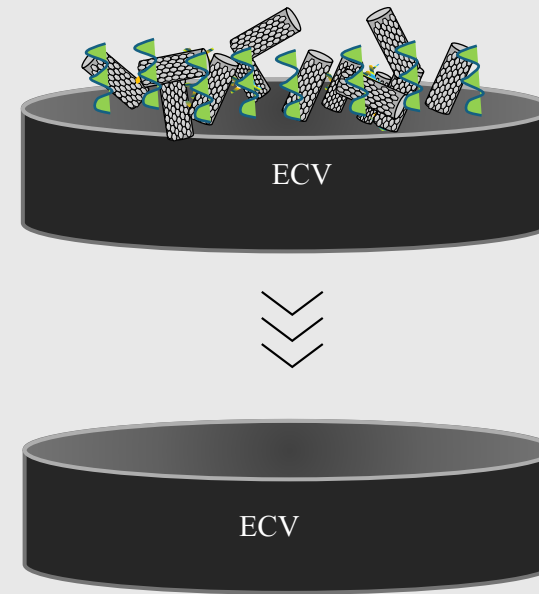
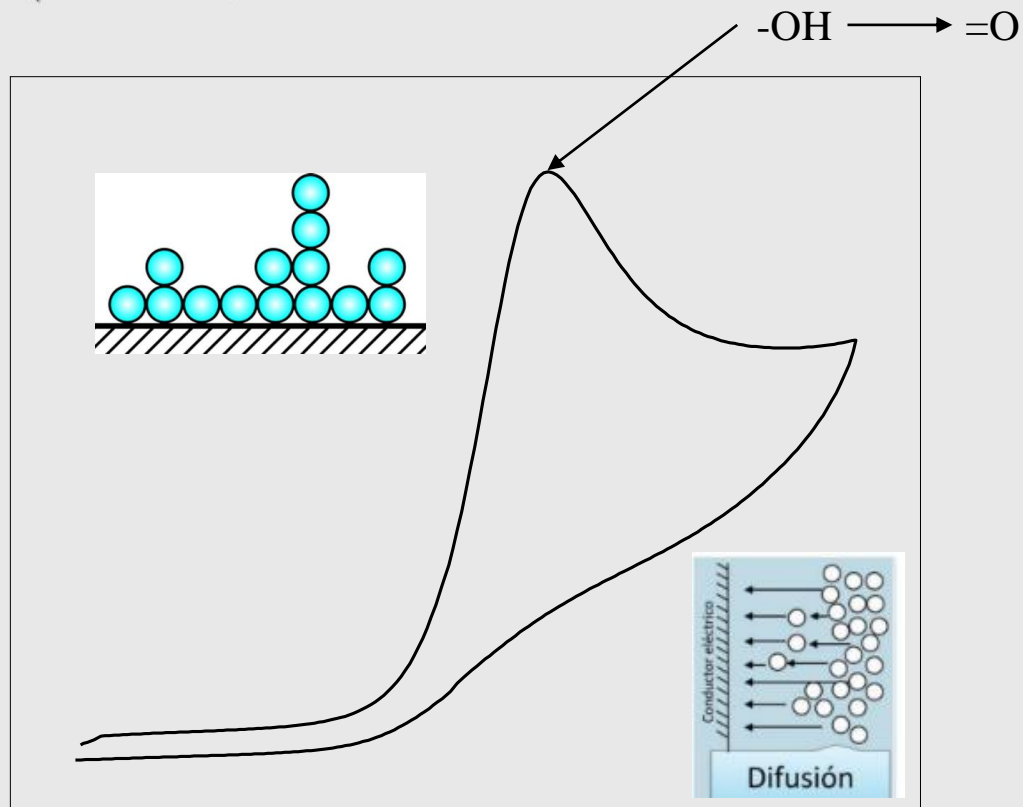
Bebida	Detectado (ppm)	Añadido (ppm)	Encontrado (ppm)	DER%	Recuperación (%)
A	100.40 ± 2.98	10	109.96 ± 3.49	3.18	95.65
B	83.52 ± 2.33	10	93.20 ± 1.99	2.14	96.85
C	49.92 ± 2.84	10	59.54 ± 2.18	3.59	96.24

Valores medios ± SD. RSD%: desviación estándar relativa ($[(SD/medio) \cdot 100]$; $n = 3$);
%Recuperación: ($[(Encontrado - Detectado)/Añadido] \cdot 100$).

Todas por debajo del LMP (300 ppm)



Conclusiones



SMEQ 2024

$R_{tc} < 3X$ MWCNTs

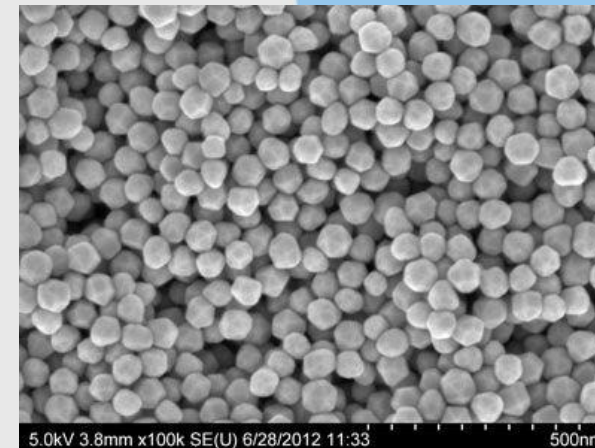
$AE > 1.1 X$ MWCNTs

LD y LC 4X MWCNTs

%Recuperación $> 95\%$

RSD $< 5\%$

Perspectivas





UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

SMEQ 2024



¡Gracias por su atención!





Referencias



- [1] J. N. Chakraborty, *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, p. 12, Woodhead Publishing India, India, (2014).
- [2] N. N. Mahapatra, *Textile Dyes*, p. 1, Woodhead Publishing India, India, (2016).
- [3] S. Dey and B. H. Nagababu, *Food Chemistry Advances*, **1**, 100019, (2022).
- [4] M. M. Ramadan, A. A. Moneer, N. M. El-Mallah, M. S. Ramadan and A. M. Shaker, *SN Applied Sciences*, **5**, 116, (2023).
- [5] S. Siddiquee and A. M. S. Shafwanah, *Safety Issues in Beverage Production*, **18**, 335, (2020).
- [6] G. G. Bessegato, M. F. Brugnera and M. V. B. Zanoni, *Current Opinion in Electrochemistry*, **16**, 134, (2019).
- [7] O. I. Lipskikh, E. I. Korotkova, Y. P. Khristunova, J. Barek and B. Kratochvil, *Electrochimica Acta*, **260**, 974, (2018).
- [8] K. T. Chung, *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, **34**, 233, (2016).
- [9] A. Thiam, I. Sirés, F. Centellas, P. L. Cabot and E. Brillas, *Chemosphere*, **136**, 1, (2015).
- [10] K. Bevziuk, A. Chebotarev, D. Snigur, Y. Bazel, M. Fizer and V. Sidey, *Journal of Molecular Structure*, **1144**, 216, (2017).
- [11] M. Leulescu, G. Iacobescu, M. Bojan and P. Rotaru, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **138**, 2091, (2019).
- [12] C. Boyles and S. J. S. Sobeck, *Food Chemistry*, **315**, 126249, (2020).



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS



Referencias



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

SMEQ 2024



[13] S. Damodaran and K. Parkin, *Fennema's Food Chemistry*, p. 682-683, CRC Press Taylor & Francis Group, United States,

(2017).

[14] S. Esmaeili, M. R. Ashrafi-Kooshk, K. Khaledian, H. Adibi, S. Rouhani and R. Khodarahmi, *Food Chemistry*, **213**, 494,

(2016).

[15] M. M. Silva, F. H. Reboredo and F. C. Lidon, *Foods*, **11**, (2022).

[16] Q. Hu, W. Sun, L. Xiao, Z. Yang, M. Yang, X. Gong and J. Han, *Journal of Food Measurement and Characterization*, **16**,

4716, (2022).

[17] X. Zhou, K. Qiao, H. Wu and Y. Zhang, *Molecules*, **28**, (2023).

[18] M. Savin, A. Vrkatić, D. Dedić, T. Vlaški, I. Vorgučin, J. Bjelanović and M. Jevtic, *International Journal of Environmental*

Research and Public Health, **19**, (2022).

[19] D. P. R. Ardila, N. R. Pardo y A. Pataquiva-Mateus, *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, **27**, 431, (2019).

[20] P. B. Deroco, R. A. Medeiros, R. C. Rocha-Filho and O. Fatibello-Filho, *Food Chemistry*, **247**, 66, (2018).

[21] M. Kamali, F. Fazlpour, F. Karimi, A. Rezaee, F. Sadri and S. F. Hosseini, *Middle East Journal of Rehabilitation and*

Health Studies, **10**, e130751, (2023).



Referencias



[22] M. Wang and J. Zhao, *J. Journal of The Electrochemical Society*, **162**, H321, (2015).

[23] K. Yamjala, M. S. Nainar and N. R. Ramiseti, *Food Chemistry*, **192**, 813, (2016).

[24] N. P. Shetti, D. S. Nayak and S. J. Malode, *Vacuum*, **155**, 524, (2018).

[25] T. D. Nguyen, M. T. Nguyen, J. Lee. *Inorganics*, **11**, (2023).

[26] A. H. Alghamdi, *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, **88**, 1387, (2005).

[27] M. C. Leech and K. Lam, *Nature Reviews Chemistry*, **6**, 275, (2022).

[28] L. Fotouhi, A. B. Hashkavayi and M. M. Heravi, *Journal of Experimental Nanoscience*, **8**, 947, (2013).

[29] K. Li, Y. Li, L. Wang, L. Yang and B. Ye, *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, 2732, (2019).

[30] T. A. Silva, A. Wong and O. Fatibello-Filho, *Talanta*, **209**, (2020).

[31] L. Yu, M. Shi, X. Yue and L. Qu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **225**, 398, (2016).

[32] R. Dubey, D. Dutta, A. Sarkar P. Chattopadhyay, *Nanoscale Advances*, **3**, 5722, (2021).

[33] M. Galicia, X., Li and H. Castaneda, H. *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, H751, (2014).

[34] T. Vural, F. Kuralay, C. Bayram, S. Abaci and E. B. Denkbas, *Applied Surface Science*, **257**, 622, (2010).



Referencias

[35] N. Gupta, S. M. Gupta and S. K. Sharma, *Carbon Letters*, **29**, 419, (2019).

[36] Q. T. Tran, T. T. Phung, Q. T. Nguyen, T. G. Le and C. Lagrost, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **411**, 7539, (2019).

[37] N. Y. Stozhko, E. I. Khamzina, M. A., Bukharinova, A. V. Tarasov, V. Y. Kolotygina, N. V. Lakiza and E. D. Kuznetcova, *Nanomaterials*, **12**, 4197, (2022).

[38] S. Uruc, O. Gorduk and Y. Sahin, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2021).

[39] S. W. Abeykoon and R. J. White, *ACS Measurement Science Au*, **3**, 1, (2023).

[40] F. R. Simões and M. G. Xavier, *Nanoscience and its Applications. A volume in Micro and Nano Technologies*, 155, (2017).

[41] E. Nagles and O. García-Beltrán, *O. Analytical Sciences: The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, **34**, 1171, (2018).

[42] S. Rivera, *Desarrollo de un sensor electroquímico a base de carbono/polímero/nanopartículas de oro, para la detección de Tartrazina y Rojo Allura*, p. 49-50, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, (2021).

[43] A. J. Bard, L.R. Faulkner and H. S. White, *H. S. Electrochemical methods: fundamentals and applications*, p. 19, John Wiley & Sons, United Kingdom, (2022).

[44] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku and Y. Kitazumi, *Y. Electrochemistry*, **90**, 102005, (2022).



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



Referencias



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

SMEQ 2024



[45] M. Haerifar and S. Azizian, *S. Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 8310, (2013).

[46] P. Sierra-Rosales, C. Toledo-Neira and J. A. Squella, *J. A. Sensors and Actuators B: Chemical*, **240**, 1257, (2017).

[47] R. Guidelli, R G. Compton, J. M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler and S. Trasatti, *Pure and Applied Chemistry*, **86**, 245, (2014).

[48] G. Li, J. Wu, H. Jin, Y. Xia, J. Liu, Q. He and D. Chen, *Nanomaterials*, **10**, 237, (2020).

[49] K. Pliuta, A. Chebotarev, A. Pliuta and D. Snigur, *Electroanalysis*, **33**, 987, (2021).

[50] P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, p. 340, Pearson Education, United States, (2016).

[51] C. Sandford, M. A. Edwards, K. J. Klunder, D. P. Hickey, M. Li, K. Barman, M. S. Sigman, H. S. White and S. D. Minter, *Chemical Science*, **10**, 6404, (2019).

[52] A. M. Abdel-Aziz, H. H. Hassan and I. H. A. Badr, *ACS Omega*, **7**, 34127, (2022).

[53] H. Chen, Y. Li, Y. Feng, P. Lv, P. Zhang and W. Feng, *Electrochimica Acta*, **60**, 449, (2012).

[54] P. Mishra and R. Jain, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 22394, (2016).

[55] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, *ACS Measurement Science*, **3**, 162, (2023).

[56] M. Mehrban, T. Madrakian, A. Afkhami and N. R. Jalal, *Scientific Reports*, **13**, 1, (2023).



UACAM
Universidad Autónoma de Campeche



CICORR
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN CORROSIÓN
Universidad Autónoma de Campeche



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS



Referencias



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

SMEQ 2024



[57] O. Hammerich and B. Speiser, *Organic electrochemistry*, p. 846, CRC Press, United States, (2016).

[58] M. Moyo, J. O. Okonkwo and N. M. Agyei, *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, 4807, (2014).

[59] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, p.11, Elsevier, United Kingdom, (2007).

