Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Química

Desarrollo de un electrodo de carbono modificado con óxidos de titanio y lantano para la detección del colorante sintético de rojo allura en muestras de alimentos

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Anthony Brayam VARGAS VALERA

ASESOR

Dr. Edgar Orlando NAGLES VIDAL

Lima, Perú

2025



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Vargas, A. (2025). *Desarrollo de un electrodo de carbono modificado con óxidos de titanio y lantano para la detección del colorante sintético de rojo allura en muestras de alimentos*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Anthony Brayam Vargas Valera
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	75749655
URL de ORCID	https://orcid.org/0009-0002-2766-0837
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Edgar Orlando Nagles Vidal
Tipo de documento de identidad	Carné Extranjería
Número de documento de identidad	000731661
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-2957-2817
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Eduardo H Montoya Rossi
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	10342886
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Carlo Felipe Tovar Taboada
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	44866530
Datos de investigación	

Línea de investigación	Química Analítica
Grupo de investigación	Química Analítica Aplicada al Medio Ambiente y Alimentos
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento
Ubicación geográfica de la investigación	Lima
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2024-2025
URL de disciplinas OCDE	Química analítica http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.07

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA
Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Dr. Eduardo H Montoya Rossi** (Presidente), el **Mg. Carlo Felipe Tovar Taboada** (Miembro) y el **Dr. Edgar Orlando Nagles Vidal** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS,** titulada **"Desarrollo de un electrodo de carbono modificado con óxidos de titanio y lantano para la detección del colorante sintético de rojo allura en muestras de alimentos"** después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborado por el Bachiller en Química: **Anthony Brayam Vargas Valera;** para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **QUÍMICO,** acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

QUINCE 15

(LETRA) **(NÚMERO)**

Ciudad Universitaria, 28 de enero de 2025.

Mg. CARLO FELIPE TOVAR TABOADA
MIEMBRO

Dr. EDUARDO H MONTOYA ROSSI
PRESIDENTE

Dr. EDGAR ORLANDO NAGLES VIDAL
ASESOR

Dr. JOSÉ LUIS PAZ ROJAS
Director de la E.P. de Química

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA
Facultad de Química e Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE
SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Edgar Orlando Nagles Vidal en mi condición de asesor acreditado con la Resolución Decanal N° 000205-2025-D-FQIQ/UNMSM de la tesis, cuyo título es **"Desarrollo de un electrodo de carbono modificado con óxidos de titanio y lantano para la detección del colorante sintético de rojo allura en muestras de alimentos"**, presentado por el bachiller **ANTHONY BRAYAM VARGAS VALERA** para optar el título de **QUÍMICO**.

CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante la plataforma PIDS, el documento evaluado cuenta con el 14% de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado/ título/ especialidad correspondiente.

Lima, 16 de abril de 2025

Firma del Asesor Edgar Nagles

Nombres y Apellidos del asesor: Edgar Orlando Nagles Vidal

DNI C40007366

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo de tesis a mi madre, pues ella siempre me apoyo y ayudó en cada momento para lograr mis objetivos. Me enseñó a no darme por vencido y seguir luchando por cumplir mis sueños. Muchas gracias, mamá, este trabajo te lo dedico de todo corazón.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer a mi universidad, por brindarme una formación de calidad y permitir cumplir mi sueño de ser un Químico profesional, al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento de la tesis a través del proyecto tipo PCONFIGI código C23070161. A mi asesor de tesis, el profesor Edgar Nagles Vidal, por sus enseñanzas y apoyo total para realizar mi proyecto. A mi madre, por toda su dedicación y amor para cumplir un logro más en mi vida. Gracias por el apoyo incondicional y confiar en mí en mi camino hacia el éxito profesional.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Dedicatoria ii
Agradecimientos iii
Índice de contenido iv
ÍNDICE DE TABLAS vi
ÍNDICE DE FIGURAS vii
RESUMEN viii
ABSTRACT ix
I. INTRODUCCIÓN 10
II. MARCO TEÓRICO 13
2.1. ROJO ALLURA 13
2.2. ÓXIDO DE LANTANO 13
2.3. ÓXIDO DE TITANIO 14
2.4. ELECTRODOS DE CARBONO 14
2.4.1. Electrodo de pasta de carbono 14
2.4.2. Electrodo de carbono vítreo 15
2.4.3. Electrodo de nanotubo de carbono 15
2.5. MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS 16
2.5.1. Voltamperometría cíclica (CV) 17
2.5.2. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV) 18
2.5.3. Impedancia electroquímica (EIS) 18
III. JUSTIFICACIÓN 19
IV. HIPOTESIS 20
V. OBJETIVOS 20
5.1 OBJETIVO GENERAL 20
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20
VI. MATERIALES Y MÉTODOS 21
6.1. REACTIVOS, EQUIPOS E INSTRUMENTOS 21
6.1.1. REACTIVOS 21
6.1.2. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS 21

6.1.3. SOFTWARES 21
6.2 METODOLOGÍA DE TRABAJO 22
6.2.1. PREPARACION DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA 22
6.2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS 23
6.2.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ROJO ALLURA CON EL ELECTRODO MODIFICADO 24
6.2.4. BÚSQUEDA DE VALOR DE pH ÓPTIMO 24
6.2.5. ELABORACIÓN DE CURVAS DE CALIBRADO Y PARÁMETROS ESTADÍSTICOS 24
6.2.6. VALIDACIÓN E INTERFERENCIAS DE LA METODOLOGÍA. 25
6.2.7. ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ALIMENTOS 25
VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES 26
7.1. CARACTERIZACION DEL ELECTRODO DE CARBONO MODIFICADO CON La_2O_3 y TiO_2. 26
7.1.1. CALCULO DE LA SUPERFICIE DE AREA ACTIVA 26
7.1.2. ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA 28
7.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROACTIVA DE ROJO ALLURA CON ELECTRODOS DE CARBONO MODIFICADOS CON La_2O_3 y TiO_2. 30
7.2.1. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROACTIVA DE ROJO ALLURA POR VOLTAMPEROMETRIA CICLICA. 30
7.2.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROACTIVA DE ROJO ALLURA POR VOLTAMPEROMETRIA DE ONDA CUADRADA 31
7.2.3. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE OXIDACION DEL ROJO ALLURA EN FUNCIÓN DEL pH. 33
7.2.4. ELABORACIÓN DE CURVAS DE CALIBRADO Y PARÁMETROS ESTADÍSTICOS 35
7.2.5 ESTUDIO DE INTERFERENCIAS 37
7.2.6. ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ALIMENTOS 38
IIX. CONCLUSIONES 40
BIBLIOGRAFÍA 41
ANEXO 42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 10
Tabla 2 10
Tabla 3 26
Tabla 4 28
Tabla 5 35
Tabla 6 38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del rojo allura 12
Figura 2. Estructura cristalina del óxido de lantano 12
Figura 3. Estructura cristalina del óxido de titanio (Rutilo) 13
Figura 4. Estructura del carbono (grafito).....13
Figura 5. Electrodo de carbono vítreo.....14
Figura 6. Electrodo de nanotubo de carbono 15
Figura 7. Instrumento electrocatalítico (potenciostato) 16
Figura 8. Señal de excitación CV 17
Figura 9. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV) 17
Figura 10. Celda electroquímica con electrodos.....21
Figura 11. Preparación del electrodo modificado 22
Figura 12. Voltamperogramas cíclicos 25
Figura 13. Diagrama de Nyquist.....28
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de rojo allura 29
Figura 15. Voltamperogramas de onda cuadrada de rojo allura 30
Figura 16. Voltamperogramas de RA.....32
Figura 17. Curva del cambio de potencial de oxidación de RA vs pH para rojo allura. 32
Figura 18. Voltamperogramas de onda cuadrada y curva de calibrado de RA.....34
Figura 19. Efecto de otros colorantes sobre la corriente de oxidación de RA….....36
Figura 20. Voltamperogramas y curva de calibrado para la muestra real 37

RESUMEN

El presente trabajo de investigación busca aprovechar las potenciales propiedades electroactivas de los óxidos de metales para aprovecharlo en la modificación de electrodos de carbono que mejore sus propiedades electroactivas hacia la oxidación de colorantes sintéticos, en este caso, rojo allura (AR) por sus siglas en inglés, o rojo 40. El alcance de la investigación permitió el desarrollo de una nueva metodología para detectar este colorante en diferentes alimentos con resultados muy aceptables comparado con otras técnicas analíticas usadas con el mismo propósito.

Electrodo de pasta de carbono (CPE) por sus siglas en inglés, fue modificado con la mezcla de los óxidos de lantano y titanio (La-Ti_{OX}/CPE). Los primeros resultados mostraron que el potencial estándar (E^o) para la oxidación de AR fue obtenido después de evaluar la relación entre el potencial en voltios (V) y pH de la solución, donde se obtuvo una relación lineal cuya ecuación de la recta fue: potencial (V) = -0,038pH + 0,922, donde la intersección en el eje de potencial (V) es igual al potencial estándar. Además, la corriente máxima de oxidación o anódica para AR aumentó casi un 160% en comparación con el electrodo de pasta de carbono en ausencia de la mezcla de óxidos de titanio y lantano. Este aumento de corriente de oxidación nos permitió obtener un límite de detección de 0,09 µmol/L de AR. El área de superficie activa del electrodo modificado La-Ti_{OX}/CPE se reporta por primera vez en esta tesis, esta área aumentó en casi un 200% en comparación con los electrodos de pasta de carbono sin la presencia de óxidos de lantano y titanio. La utilidad del nuevo método se comprobó analizando alimentos reales muestras con resultados aceptables

Palabras claves: rojo allura, óxidos de lantánido y titanio, pasta de carbono, electrodos modificados.

ABSTRACT

The present research work seeks to take advantage of the potential electroactive properties of metal oxides to take advantage of it in the modification of carbon electrodes that improves its electroactive properties towards the oxidation of synthetic dyes, in this case, allura red (AR) for its acronym in english, or red 40. The scope of the research allowed the development of a new methodology to detect this coloring in different foods with very acceptable results compared to other analytical techniques used for the same purpose.

Carbon paste electrode (CPE) for its acronym in english, was modified with the mixture of lanthanide and titanium oxides (La-TiOX/CPE). The first results showed that the standard potential (E^o) for the oxidation of AR was obtained by evaluating the relationship between potential in volts (V) and pH of the solution, where a linear relationship was obtained whose regression equation was: potential (V) = -0.038pH + 0.922, where the intersection on the potential axis (V) is equal to the standard potential. In addition, the maximum oxidation or anodic current for AR increased by almost 160% compared to the carbon paste electrode in the absence of the mixture of titanium and lanthanide oxides. This increase in oxidation current allowed us to obtain a detection limit of 0.09 µmol/L of AR. The active surface area of the modified La-Ti_{OX}/CPE electrode is reported for the first time in this thesis, this area increased by almost 200% compared to carbon paste electrodes without the presence of lanthanide and titanium oxides. The usefulness of the new method was verified by analyzing real food samples with acceptable results.

Keywords: behavior, allura red, lanthanum and titanium oxides, carbon paste, modified electrode.

I. INTRODUCCIÓN

Los colorantes de origen sintético como el rojo allura, son utilizados en la industria de los alimentos y se pueden encontrar en postres, gelatinas, jugos de frutas comerciales, aperitivos, entre otros. [1]

El rojo allura conocido también como rojo 40 con número E 129, es un colorante alimentario sintético que contiene el grupo azoico (-N=N-). La Ingesta Diaria Admisible (IDA) recomendado por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (ESFA por sus siglas en inglés) es de 7mg/kg de peso corporal por día. [2]. Por otro lado, el consumo elevado de este colorante tiene efectos adversos a la salud humana, como alergias, intolerancia alimentaria, cáncer, esclerosis múltiple, trastorno por déficit de atención e hiperactividad, daños cerebrales, náuseas, enfermedades cardíacas y asma, debido a la reacción de los compuestos aromáticos azoicos. [3]

Las técnicas más utilizadas para la determinación del colorante rojo allura es la espectrofotometría [4,5] y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), sin embargo, son instrumentos muy complejos y costosos. [6]. En la tabla 1 se observan las diferentes técnicas analíticas para la determinación del rojo allura.

La información resumida en la tabla 1 muestran la gran variedad de muestras que pueden ser usadas con estas técnicas para detectar rojo allura. Aunque es muy versátil, lamentablemente no se puede evitar el trabajo en la preparación de las muestras, lo que incrementa considerablemente el tiempo de análisis y aumento de dinero en reactivos y materiales.

Tabla 1. Técnicas analíticas para la determinación de rojo allura en diversas muestras de alimentos.

Métodos	Muestra	Referencia
HPLC	Patatas fritas, galletas, bebidas, postres, caramelos, helados, mermeladas, pasteles y aperitivos varios.	[7]
UHPLC-MS/ MS-DuoSpray	Bebida	[8,9]
LC-UV	Bebidas no alcohólicas, productos de confitería a base de azúcar y gelatina	[10]
LC-PDA	Bebidas con sabor a fruta, bebidas alcohólicas, mermeladas, productos de confitería y dulces	[11]
Espectrofotómetro UV-visible	Agua	[12]

Las técnicas electroanalíticas son una gran alternativa debido a que son más baratas y rápidas y en los últimos años se han incrementado su aplicación debido al gran avance en los nuevos materiales. La sensibilidad es casi similar a los reportes donde usan otras técnicas como HPLC y espectroscopia.

En la tabla 2 se resumen algunos materiales usados para detectar rojo allura y el potencial de oxidación de RA. El rango de potencial para la oxidación de rojo allura observa entre 0.68 y 0.91 V [13-18]. También es posible observar la reducción del colorante usando un electrodo con película de antimonio [19]. Los materiales más usados son los nanotubos de carbono de pared múltiple y el electrodo soporte más usado son a base de carbono.

Tabla 2. Lista de electrodos modificados para detectar rojo allura

Electrodos modificados	Potencial de oxidación (V)	Referencia
CME/MWNT	0.68	[13]
MWCNT/GCE	0.72	[14]
CoNP/CPE	0.85	[15]
GCE con CPB	0.91	[16]
SbF/SPCE	-0.68	[17]
IL-CPE	0.72	[18]

Por otro lado, otras sustancias utilizadas en la modificación de electrodos para la detección de AR son cationes metálicos como óxidos, tales como; Co_3O_4, NiO, MoO_3 y Mn_3O_4 [20,21], también como nanopartículas metálicas [22, 23] y como complejos metálicos [23, 24]. Además, cobalto y titanio se han utilizado como óxidos combinados con grafeno para detectar AR, donde los autores reportaron un límite de detección de 0,05 μmol/L [25]. Sin embargo, no se ha reportado capacidad del oxido de titanio para detectar AR combinado con La_2O_3. El uso de óxido de lantano en la modificación de electrodos ha aumentado en los últimos años debido a las propiedades electroquímicas de los orbitales vacíos de la capa exterior, que permiten el movimiento de electrones en la capa cristalina [26]. Además, Se han utilizado electrodos modificados con lantano, como $LaFeO_3$ para la detección de piroxicano [27], La_2O_3 para detectar guanina junto con ácido úrico y detección de timerosal [28, 29] y COOLa combinado con grafeno para la detección de dopamina [30, 31]. Estos reportes confirman las propiedades como catalizador del lantano en la modificación de electrodos. El uso combinado de óxido de titanio y óxidos de lantano ha sido reportado en el desarrollo de ánodos de baterías de iones de litio. [32], donde la modificación con óxido de La y Ti mejora la reversibilidad y conductividad de la batería. En el desarrollo de sensores electroquímicos se ha informado que los compuesto $La_4Ti_9O_{24}$-La_2O_3 ha sido utilizado para detectar nitrito sobre carbono vitreo (GCE), por sus siglas en ingles [33]. También se ha utilizado los óxidos de La y Ti para detectar tartrazina y amarillo ocaso en pasta de carbono [34]. Además, la interacción entre los dos óxidos aumenta la superficie activa del electrodo [35], y el efecto catalítico del TiO_2 se incrementa en la presencia de óxido de Lantano [36].

II. MARCO TEÓRICO

2.1. ROJO ALLURA

El colorante sintético rojo allura (E129), también conocido como rojo alimentario 7 o FD&C Rojo N°40, es perteneciente al grupo de los colorantes azoicos. Es una sal disódica que se encuentra en forma de un polvo color rojo oscuro. [37]

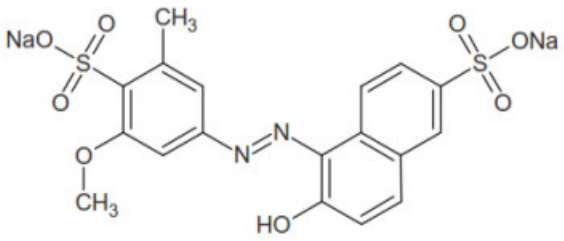


Figura 1. Estructura química del rojo allura [37]

2.2. ÓXIDO DE LANTANO

El óxido de lantano cuya fórmula es La_2O_3 y peso molecular es de 325.82 g/mol [38], es utilizado tanto como óxidos mixtos como también como compuestos de alta pureza, en las industrias de vidrio, cerámica, electrónica, química y nuclear; esto es debido a que estos óxidos son térmicamente estables [39].

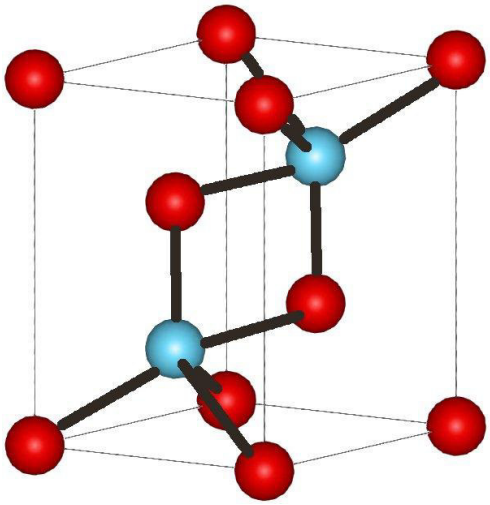


Figura 2. Estructura cristalina del óxido de lantano [40]

2.3. ÓXIDO DE TITANIO

El óxido de titanio cuya fórmula es TiO_2 y peso molecular es de 79.90 g/mol [41], es un semiconductor tipo *n* que posee propiedades fotocatalíticas y fotoconductoras, que se asocia a su morfología y estructura característico que lo constituye [42].

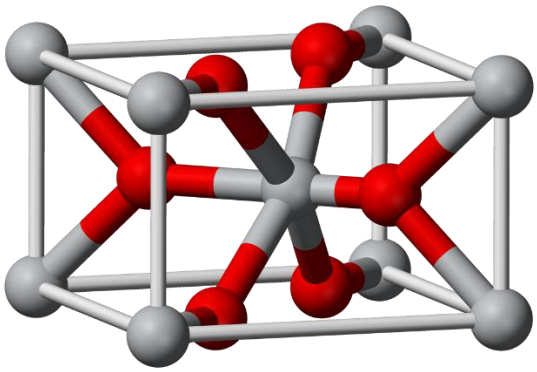


Figura 3. Estructura cristalina del óxido de titanio (Rutilo) [43]

2.4. ELECTRODOS DE CARBONO

2.4.1. Electrodo de pasta de carbono

Los electrodos de pasta de carbono (EPC) fueron diseñados con el propósito de obtener un electrodo de superficie renovable que se pueda usar en diferentes intervalos de potenciales positivos. El EPC es una mezcla de polvo de grafito (principal componente) con un líquido para poder darle la consistencia a la pasta del electrodo. [44]

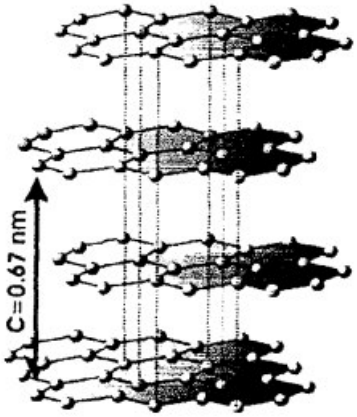


Figura 4. Estructura del carbono (grafito) [44]

2.4.2. Electrodo de carbono vítreo

El carbono vítreo es una clase de carbono no grafítico, que es utilizado como material para electrodos en electroquímica [45], debido a sus propiedades como la resistencia a altas temperaturas, la resistencia extrema del ataque química y la impermeabilidad de gases y líquidos [46]. El electrodo de carbono vítreo (GCE) es un electrodo ideal debido a que el carbono vítreo es químicamente inerte y tiene una baja resistencia eléctrica [47] y además de las propiedades antes mencionadas.



Figura 5. Electrodo de carbono vítreo [47]

2.4.3. Electrodo de nanotubo de carbono

El electrodo de nanotubo de carbono (NTC) son del tipo de material fulerenos (alótropo de carbono). El cual posee muchas ventajas como su costo reducido, conductividad eléctrica favorable, rango de potencial extenso, actividad electro-catalítica en muchas reacciones redox, y poseen relativa inercia electroquímica.

Los NTC generalmente se dividen en dos grupos, de pared simple (NTCPS, o "single-walled carbon nanotubes" SWNTs) y de pared múltiple (NTPM o "multiwalled carbon nanotubes" MWNTs) como se visualiza en la figura 6A y 6B respectivamente [48]

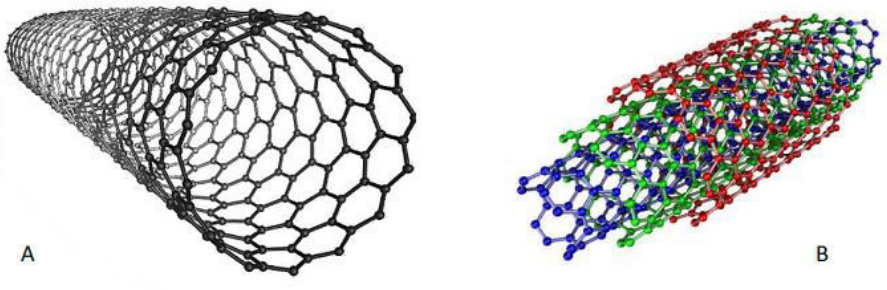


Figura 6. A. Electrodo de nanotubo de carbono de pared simple B. Electrodo de nanotubo de carbono multipared. [48]

2.5. MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

Los métodos electroanalíticos se encarga de estudiar las propiedades eléctricas de una disolución en la celda electroquímica. Estos métodos se caracterizan por una elevada sensibilidad, gran selectividad y excelente precisión. El límite de detección puede ser inferior a 10^{-10} M. [49]



Figura 7 Instrumento electrocatalítico (potenciostato) [50]

La voltamperometría abarca un grupo de técnicas electroquímicas que se fundamentan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución analizada, para garantizar la polarización de este electrodo sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se evalúan las variaciones de la corriente, como función del potencial aplicado por medio de la celda electrolítica. El proceso comprende la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual implica, reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. [51]

2.5.1. Voltamperometría cíclica (CV)

En la voltamperometría cíclica (CV), la señal de forma triangular provoca la variación de potencial en un electrodo estacionario situado en una disolución no agitado como se observa en la figura 8. El potencial varía linealmente desde Eo hasta Ef, una vez obtenido este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial retorna a su valor original Eo, este ciclo de excitación puede repetirse las veces que requiera el experimento. El intervalo de potenciales de cambio para un experimento es aquel donde tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. De acuerdo con el tipo de análisis, la dirección del barrido inicial puede ser positiva o negativa. [51]

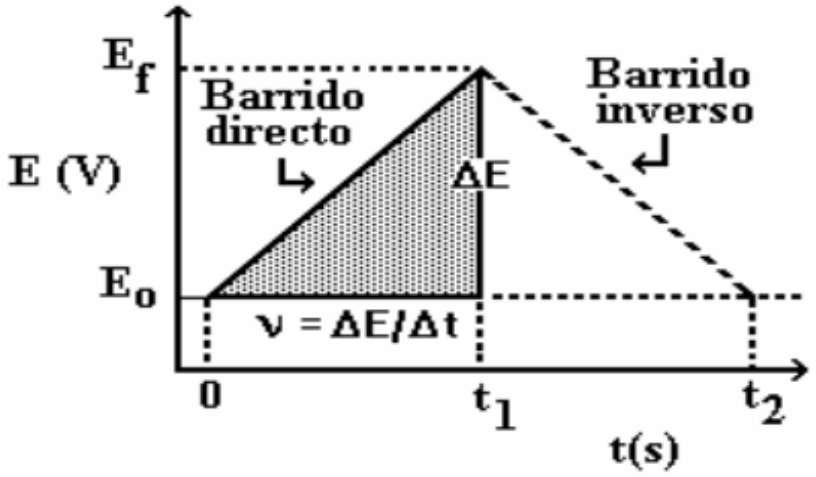


Figura 8. Señal de excitación CV [51]

2.5.2. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)

La voltamperometría de onda cuadrada se basa que durante cada impulso catódico hay una aparición brusca del analito que se reduce en la superficie del electrodo. Posterior a ello, durante el impulso anódico del analito se vuelve a oxidar, generando así un ciclo de reacciones redox que presenta forma de colina con superposiciones, si se realiza un acercamiento se observa una forma de escalera debido a las múltiples lecturas del equipo.

De manera general, la voltamperometría de onda cuadrada es llevada a cabo en un electrodo estático y las múltiples lecturas dan como resultado una forma de onda, experimentalmente muchas de estas formas de ondas se solapan. En el proceso de pre-electrólisis y pulso tienen el mismo periodo, lo que le da forma regular al voltamperograma final. [52]

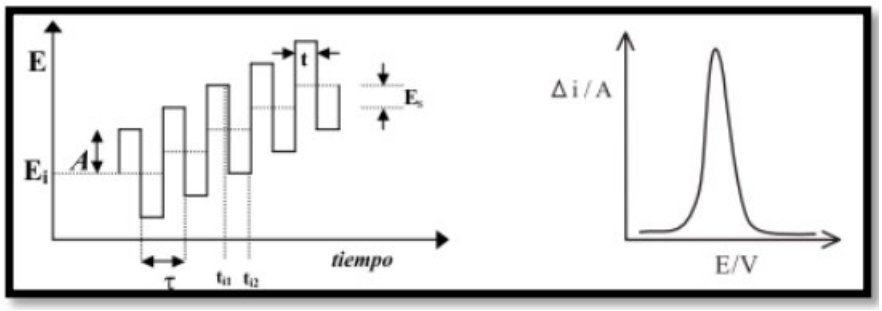


Figura 9. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV) [53]

2.5.3. Impedancia electroquímica (EIS)

La Impedancia electroquímica (EIS) estudia el método electroquímico que permite la caracterización de las propiedades de los materiales y sistemas electroquímicos. Este método se basa en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial de frecuencia variable al material estudiado, por lo que se registra la respuesta de esta corriente (otra señal sinusoidal), dentro de una celda electrolítica. [54]

III. JUSTIFICACIÓN

De acuerdo con artículos estudiados y citados en esta tesis, confirman la toxicidad del colorante rojo allura, indicando principalmente los daños citológicos que causa este colorante, y en algunos casos generando metabolitos precursores de cáncer [2].. Los antecedentes acerca de la toxicidad del rojo allura, en especial niños y que, pese a eso, se siga usando en alimentos de consumo masivo incremente y justifica el desarrollo de nuevas metodologías analíticas baratas y sensibles para su detección.

IV. HIPOTESIS

Se plantea evaluar la actividad electroquímica de rojo allura para el desarrollo de un sensor práctico para su detección en muestras de alimentos. De ser posible, el rojo allura debe presentar actividad electroquímica hacia los electrodos de carbono modificados, en este caso con óxidos de La y Ti con una relación de respuesta lineal.

V. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un electrodo modificado con oxido de titanio y lantánido que presente actividad hacia la electro-oxidación de rojo allura que permita ser usado para la detección en muestras de alimentos.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterización de la superficie del electrodo utilizando los óxidos de lantano y titanio como agentes modificadores.
2. Evaluar la actividad de rojo allura con el electrodo modificado.
3. Estudiar el proceso de oxidación del rojo allura en función al pH.
4. Desarrollar curvas de calibrado.
5. Estudio de interferencias
6. Aplicación en muestras reales
7.

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1. REACTIVOS, EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1.1. REACTIVOS

Óxidos de lantano y titanio, como La_2O_3 y TiO_2, pasta de carbono, rojo allura (AR) y otros colorantes, como tartrazina (TZ) y amarillo crepúsculo (SY), se obtuvieron de Sigma–Aldrich. Solo 50 mL de soluciones estándar a 5,0 mmol/L para AR se utilizó durante todo el estudio. Agua tipo HPLC fue obtenida también de Sigma-Aldrich. H_3PO_4, NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 obtenidos de Merck fueron usados para la preparación de las disoluciones buffer entre pH 2,0 y 7,0.

6.1.2. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS

Un potenciostato automático PGSTAT204 de AUTOLAB se utilizó para desarrollar todas las mediciones de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de onda cuadrada (SWV) e impedancia electroquímica (EIS). Un medidor de pH/mV digital Orion–430 equipado con un medidor de pH combinado fue usado para las mediciones de pH. Una balanza analítica OHAUS con sensibilidad de 0.0001 g fue usada para pesar las masas de todos los reactivos. El electrodo de referencia fue uno de plata cloruro de plata (Ag/AgCl saturado con KCl) y un electrodo auxiliar (alambre de platino) fueron obtenidos de Chi-instruments.

6.1.3. SOFTWARES

El programa Origin ver. 7.1 fue usado para el tratamiento y desarrollo de todas las curvas voltamperométricas y gráficos. El programa NOVA 2.1 fue usado para controlar el potenciostato PGSTAT204

6.2 METODOLOGÍA DE TRABAJO

6.2.1. PREPARACION DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

La celda electroquímica se preparó añadiendo 9,5 mL de agua tipo HPLC, 0,50 ml de solución electrolítica de 0,010 mol/L (buffer fosfato), 0.25 mL de AR (1,0 mmol/L). Los voltamperogramas cíclicos de midieron entre 0,1 y 1,0 V a una velocidad de barrido de 0,1 V/s. los voltamperogramas de onda cuadrada se agregó entre 10,0 y 100,0 µL de AR (0,1 mmol/L) mediante una frecuencia de 10 Hz y una amplitud de pulso de 0,05 V a 0,0 V durante 10 s. La composición de la celda electroquímica se muestra en la figura 10.

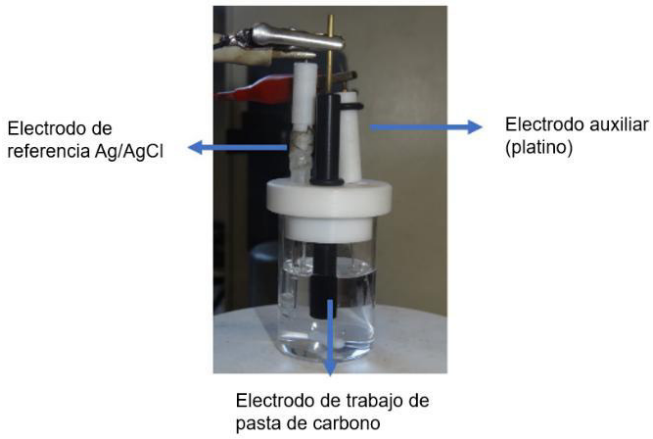


Figura 10. Celda electroquímica con electrodos

6.2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Lo más importante en este trabajo de investigación es la preparación y caracterización de los electrodos modificados, el cual se realizó con oxido de titanio (TiO_2) y oxido de lantano La_2O_3 como agentes modificadores. Los electrodos preparados son tres: el primero de pasta de carbono, donde se pesará 20.0 mg de pasta de carbono y se compactara con 10 µL de aceite mineral dentro de un tubo de PVC que tiene un alambre de acero como conductor. El segundo electrodo será modificado con 20.0 mg de pasta de carbono mezclado con 5.0 mg de TiO_2 compactado con la misma cantidad de aceite mineral dentro de un tubo hueco de PVC y un alambre de acero como conductor. Finalmente, el tercer electro se mezcló 20.0 mg de pasta de carbono, 5 mg de TiO_2 y 5.0 mg de La_2O_3 y se completara con el mismo procedimiento que se hizo a los otros dos electrodos. La figura 11 muestra de manera grafica la preparación Esta metodología ha sido reportada previamente para otros analitos [58]. La superficie se caracterizó con hexacianoferrato $K_3/K_4Fe(CN)_6$ y la superficie de área activa será calculada con la ecuación de Randles-Sevcik. Las propiedades conductoras como resistencia y carga de los electrodos se evaluará usando impedancia electroquímica

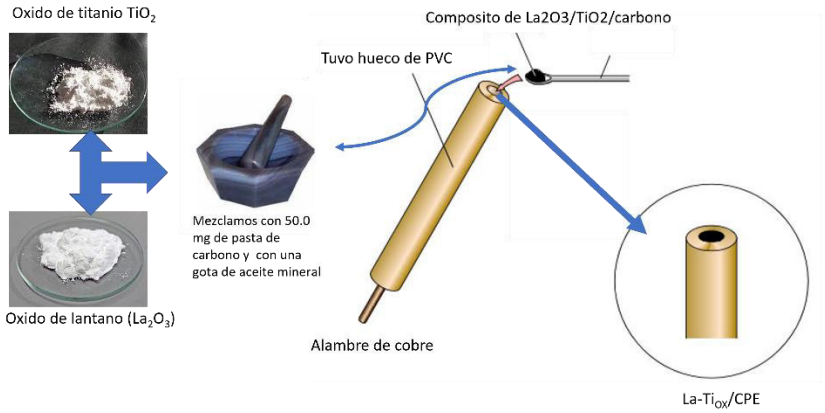


Figura 11. Preparación del electrodo modificado

6.2.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ROJO ALLURA CON EL ELECTRODO MODIFICADO

Se preparó disoluciones estándar de rojo allura para evaluar su actividad electroquímica de oxidación usando los electrodos caracterizados en la sección 6.2.1. Las técnicas usadas fueron voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada. Se espera que la actividad de oxidación para rojo allura sea observable a valores de concentración entre 10,0 y 100,0 µmol/L, la señal debe ser observable a valores de potencial entre 0,40 y 0,90V para evitar interferencia de otros colorantes sintéticos.

6.2.4. BÚSQUEDA DE VALOR DE pH ÓPTIMO

El pH, es uno de los parámetros importantes que se deben evaluar porque están directamente relacionados con la sensibilidad, la cual se desarrolló en la etapa de acumulación de la técnica de voltamperometría de onda cuadrada. Es necesario su optimización. Este se logra con un electrodo ya optimizado en la sección 6.2.1. En este caso, se midió directamente el analito y se observó el aumento de la corriente en función del pH. La señal de corriente más alta en función del pH se eligió como óptimo. Por otro lado, si las condiciones del material son alteradas no es relevante ya que ese cambio mejora la señal.

6.2.5. ELABORACIÓN DE CURVAS DE CALIBRADO Y PARÁMETROS ESTADÍSTICOS

Con el mejor electrodo optimizado, se procedió a la elaboración de curvas de calibrado, usando disoluciones estándar de analito de 0.5 mmol/L. Los cálculos se desarrollaron con el método Miller-Miller [59]. Los límites de detección optimo debe ser igual o menor 1.0 µmol/L y rangos de linealidad superiores a 20 µmol/L. La reproducibilidad como la desviación estándar relativa menor o igual al 5 %. De esta manera se estudió la precisión, repetitividad y rugosidad del sensor.

6.2.6. VALIDACIÓN E INTERFERENCIAS DE LA METODOLOGÍA.

La validación es un parámetro importante donde obtenemos la exactitud del método. Esta se estudiará y calculará con el uso de disoluciones estándar de rojo allura de concentración conocida a niveles de los µmol/L. El dato teórico y el dato experimental serán comparados y se espera una diferencia menor o igual al 10.0%. El estudio de interferencia se desarrollará con el estudio de la actividad electroactiva de otros colorantes como tartrazina y amarillo crepúsculo, que se usan de manera simultánea con rojo allura en alimentos, con electrodo modificado y caracterizado en las secciones 6.2.2 a la 6.2.5. Es posible que estos colorantes también sean activos sobre el electrodo modificado, pero esto debe suceder a otro valor de potencial diferente al observado para rojo allura en la parte 6.2.3

6.2.7. ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ALIMENTOS

Se analizaron muestras de alimentos como gelatina, jugos y refrescos de soda, obtenidos en algún supermercado de lima, usando el electrodo y los parámetros obtenidos en las secciones 6.2.2 a la 6.2.5. Las muestras escogidas deberán contener solo rojo allura y otras que contengan otros colorantes con tartrazina y amarillo crepúsculo junto con el rojo allura. Aunque normalmente, los fabricantes no reportan la concentración de colorantes agregado, los resultados serán comparados con los valores reportados por otros autores.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE CARBONO MODIFICADO CON La_2O_3 y TiO_2.

7.1.1. CÁLCULO DE LA SUPERFICIE DE ÁREA ACTIVA

Para poder tener una evidencia medible de la efectividad del uso de los óxidos de lantano y titanio en la modificación del electrodo de pasta de carbono se calculó el área superficie activa del electrodo modificado. Los resultados mostraron un incremento en la superficie de área en la presencia de los dos óxidos. Además, el valor del área de superficie activa para esta combinación de los óxidos con pasta de carbón se investigó por primera vez en este informe. Los voltamogramas y la curva de corriente en amperios (A) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido $(\nu)^{1/2}$ entre 0.01 y 0.14 V/s usando $K_4/K_3Fe(CN)_6$ (5,0 mmol/L) se muestran en las Fig. 12A y 12B, y los resultados del área activa de cada electrodo se resumen en la Tabla 3.

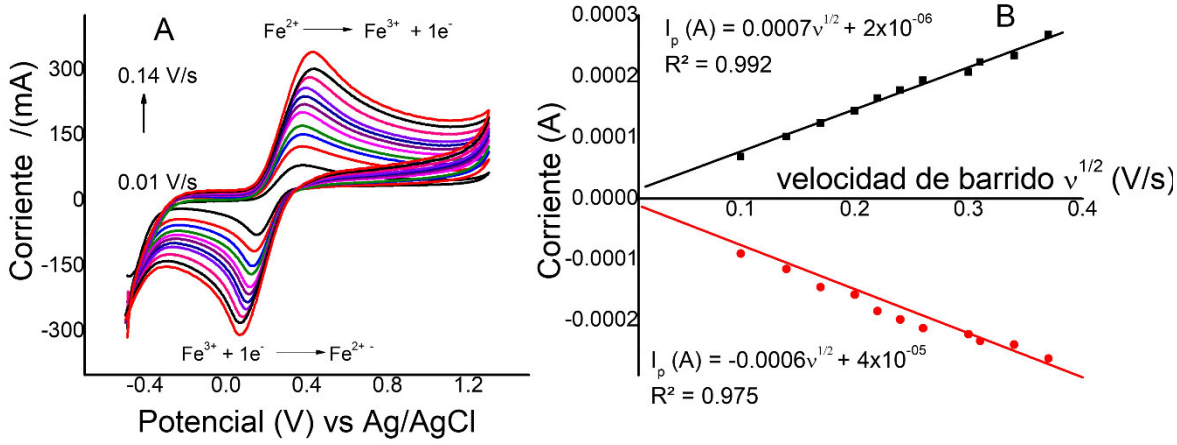


Figura 12: (A) voltamperogramas cíclicos de $K_4/K_3Fe(CN)_6$ (5.0 mmol/L) a velocidades de barrido 0.01-0.14 V/s usando La-Ti_{OX}/CPE; y (B) curva de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido vs pico de corriente anódica y catódica para $K_4/K_3Fe(CN)_6$

Estos datos de área (A) en cm^2 se calcularon utilizando la ecuación de Randles-Sevcik, de la siguiente manera [19]:

$$I_p = (2{,}69\times10^5)\, n^{3/2} D^{1/2} C \nu^{1/2} A$$

Donde: $2{,}69\times10^5$ = Constante de Randles-Sevcik

n (electrones) = $1e^-$

D (coeficiente de difusión para $K_4/K_3Fe(CN_6)$ = $7{,}6\times10^{-6}$ cm^2s^{-1}

A = área (cm^2)

C (concentración de $K_4/K_3Fe(CN_6)$) = 5,0 x 10^{-6} mol cm^{-3},

$Ip/\nu^{1/2}$ = pendiente que se obtiene del valor de la pendiente de la curva de cada electrodo.

Tabla 3. Valores de las áreas activas de los electrodos calculada por VC

Electrodo	**pendiente ($I_p/\nu^{1/2}$)**		**Area (cm^2)**		**Area total (cm^2)**	**Ref.**
	I_{pa}	**I_{pc}**	**A_a**	**A_c**		
CPE	0.00018	-1×10^{-5}	0.044	0.0047	0.049	[18]
Ti_{OX}/PCE	0.0003	-0.0001	0.090	0.030	0.12	
La-Ti_{OX}/PCE	0.0007	-0.0006	0.210	0.180	0.39	

Ipa; corriente de pico anódica; Ipc: Corriente de pico catódica; A_a: área anódica; A_b: área catódica

Los voltamogramas de la Fig.12 muestran que la corrientes anódicas y catódicas aumentan proporcionalmente con aumentos de la velocidad de barrido para $K_4/K_3Fe(CN_6)$ indicando un sistema de cinética rápida, además de un sistema altamente cuasi-reversible en todo el rango de velocidades de barrido, con una diferencia de corriente anódica y catódica promedio (ΔIp) igual a 0,9 µA. Este valor, casi de 1,0 indica que las corrientes anódicas y catódicas son casi iguales, ideal para un sistema reversible. Por otro lado, el cambio de potencial catódico y anódico (ΔV) fue igual a 0,2 V. este valor, superior a 0.1 V, indica una diferencia de potencial común para un sistema quasi-reversible. Por lo tanto,

tenemos un sistema reversible en función de corriente, pero un sistema quasi-reversible por potencial. Estos resultados muestran que la transferencia de carga sobre esta superficie modificada es rápida y que la especie oxidada no migra hacia el seno de la disolución. Por otro lado, los valores de área resumidos en la **Tabla 3** muestra claramente un aumento en el área activa de casi el 90% entre el electrodo de pasta de carbono y el electrodo de pasta de carbono modificado con oxido de lantano y titanio.

Además, en comparación con otros electrodos modificados para detección de AR, se observó un valor de área relativa más alto, algunos son; Titanio/grafeno electroreducido con un área de 0,13 cm^2 [23], serigrafiados con nanotubos de carbono con Mn_3O_4 con un área de 0,049 cm^2 y pasta de carbón con líquidos iónicos con un área de 0,11 cm^2. Por lo tanto, El aumento en el área activa del electrodo modificado puede ayudar a que la concentración de rojo allura aumente en la superficie del electrodo y esto incremente la corriente de oxidación, mejorando la sensibilidad.

7.1.2. ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

El análisis implicó el uso de espectroscopia de impedancia electroquímica. (EIS) por sus siglas en inglés, en los electrodos modificados solo cono oxido de titanio (Ti_{OX}/CPE) y oxido de titanio combinado con oxido de lantano (La-Ti_{OX}/CPE) utilizando KCl 0,1 mol/L como electrolito de soporte para evaluar el comportamiento de transferencia de electrones en las superficies de los dos electrodos modificados. Los resultados se muestran en la Fig. 13, que presenta el diagrama de Nyquist. y los elementos del circuito equivalente presentes son el soporte resistencia del electrolito (Rs), resistencia de transferencia de carga (Rct_1) y (Rct_2), condensador (C), impedancia tipo Warburg (W) y la constante fase para el electrodo de pasta de carbono (CPE). Los valores obtenidos son Rs = 90,4 Ω, Rct_1= 2455,8 Ω y Rct_2 = 6085,6 Ω para el primer electrodo de Ti_{OX}/CPE y Rs = 113,8 Ω, Rct_1 = 304,1 Ω y Rct_2 = 1342 Ω para el segundo electrodo que combina los dos óxidos, La-Ti_{OX}/CPE. Los resultados de los elementos medidos se resumen en la tabla 4. Los resultados mostraron una clara disminución en Rct_1 y Rct_2, la cual se debe a la modificación de la superficie de electrodo con oxido de titanio (Ti_{OX}-CPE) con oxido de lantano, lo que indica

una mejora en la transferencia de electrones. Este resultado indica que el electrodo La-Ti_{OX}/CPE presentó una mejor conductividad, además de una mayor superficie de área y por eso la corriente para el sistema $K_4/K_3Fe(CN)_6$, discutida en la sección 7.1.1 fue más alta. Estos resultados fueron similares a los reportados por A.A. Cárdenas Riojas et. al, y E. Nagles et al., en los años 2018 y 2019 respectivamente. Donde se usaron electrodos de carbono con otros óxidos. [60,61]. Por lo tanto, los óxidos de cationes mejoran las propiedades conductoras de los electrodos de carbono.

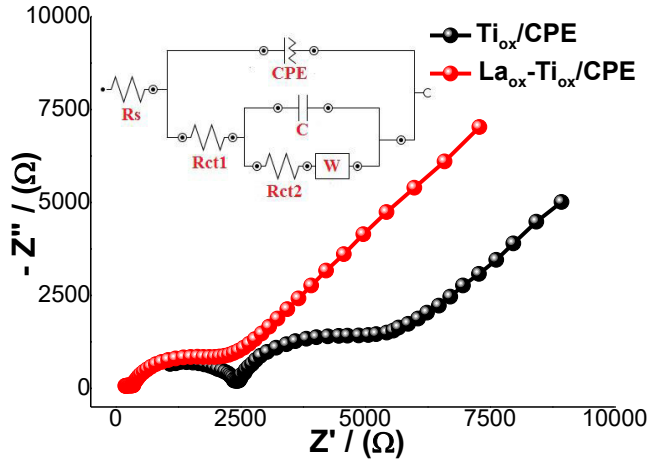


Figura 13. Diagrama de Nyquist (medido entre frecuencias de 0.1 Hz - 100k Hz y una amplitud 10 m V) para Ti_{OX}/CPE y La-Ti_{OX}/CPE en KCl 0.1 mol/L.

Tabla 4. Valores obtenidos del circuito equivalente de la electroquímica impedancia de Ti_{OX}/CPE y La-Ti_{OX}/CPE

Elemento	Ti_{ox}/CPE	Error (%)	La-Ti_{ox}/CPE	Error (%)
Rs	90.4	20.2	113.8	6.19
C	3.80×10^{-6}	6.07	1.27×10^{-6}	7.14
R_{ct1}	2455.8	0.98	304.1	4.90
R_{ct2}	6085.6	3.77	1342	5.66
W	3747.7	3.10	4736.4	4.08

7.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROACTIVA DE ROJO ALLURA CON ELECTRODOS DE CARBONO MODIFICADOS CON La_2O_3 y TiO_2.

7.2.1. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROACTIVA DE ROJO ALLURA POR VOLTAMPEROMETRIA CICLICA.

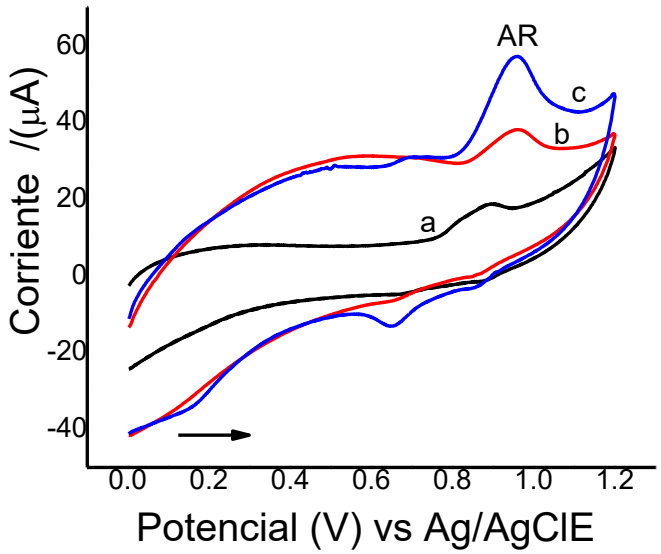


Figura 14: Voltamperogramas ciclicos de rojo allura (0,15 mmol/L) con velocidades de barrido 0.10 V/s usando (A) pasta de carbono (CPE), (B) pasta de carbono con oxido de titantio (Ti_{OX}/CPE) y (C) pasta de carbono con oxido de titantio y oxido de lantano (La-Ti_{OX}/CPE) todos con buffer fosfato pH 3.0

La actividad electroactiva de rojo allura, usando una disolución de rojo allura 0,15 mmol/L fue evaluada con el uso de tres electrodos de carbono diferentes, uno con pasta de carbono sin modificar (CPE), y con dos electrodos modificados, uno con oxido de titatio (Ti_{OX}/CPE) y otro combinado de óxido de titanio y lantano (La-Ti_{OX}/CPE). Los resultados de la electro-oxidación de rojo allura sobre los tres electrodos con un barrido de potencial entre 0.0 y 1.2V y con velocidad de barrido de 0,10 V/s se muestran en la figura 13. Los resultados muestran claramente que

AR (0,12 mmol/L) se oxidó a 0,85 V (Figura 14) usando CPE, TiOX/CPE y La-TiOX/CPE, donde se observó que estos electrodos requieren más energía para oxidar AR comparado con reportes previos donde se oxida a valores menores de potencial [17-18], pero el aumento en la corriente anódica es muy significativo con La-TiOX/CPE (curva c), donde el aumento de la corriente máxima anódica en comparación con CPE (curva a) y TiOX/CPE (curva b) es casi del 160%. Este aumento fue de 15,5 a 50,77 µA. Además, el cambio en el potencial anódico fue sólo 0,04 V. Por otro lado, utilizando voltamperometría de onda cuadrada (SWV) (Figura 15), se observa el mismo efecto para AR en valores de concentración más bajos (9,0 µmol/L), donde el aumento de la corriente máxima anódica también fue casi del 170%. Este efecto posiblemente se deba a interacciones electrostáticas. entre los óxidos AR y La-Ti, como se informó anteriormente con otros óxidos. [11,21,23]

7.2.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROACTIVA DE ROJO ALLURA POR VOLTAMPEROMETRIA DE ONDA CUADRADA

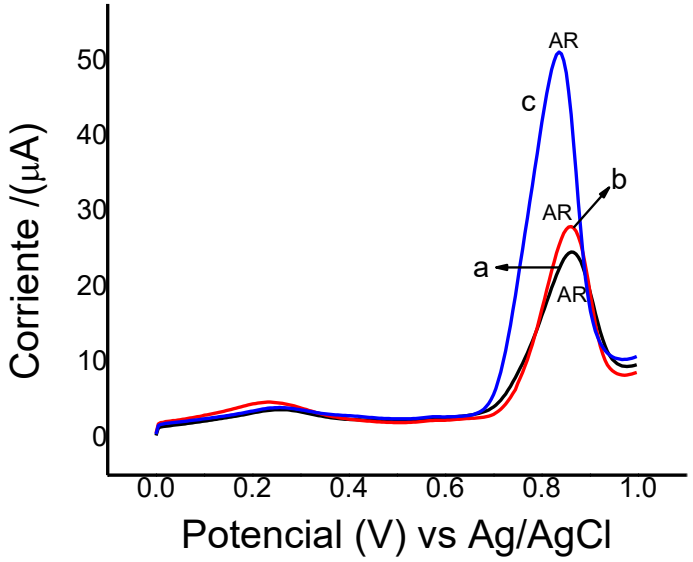


Figura 15: Voltamperogramas de onda cuadrada de rojo allura (15,0 µmol/L) con velocidades de barrido 0.10 V/s usando (A) pasta de carbono (CPE), (B) pasta de carbono con oxido de titantio (Ti_{OX}/CPE) y (C) pasta de carbono con oxido de titantio y oxido de lantano (La-Ti_{OX}/CPE) todos con buffer fosfato pH 3.0

La actividad electroactiva de rojo allura, también se estudió con voltamperometría de onda cuadrada usando una disolución de rojo allura de menor concentración (15,0 μmol/L). También fue evaluada, usando los tres electrodos, empleados en la sección 7.2.1. Uno con pasta de carbono sin modificar (CPE), y con dos electrodos modificados, uno con oxido de titanio (Ti_{OX}/CPE) y otro combinado de óxido de titanio y lantano (La-Ti_{OX}/CPE). Los voltamperogramas de onda cuadrada se muestran en la figura 14. Con un potencial de barrido entre 0,0 y 1,2 V, con frecuencia de 15,0 Hz y una amplitud de 0,05 V. Los resultados muestran claramente el mismo efecto observado por voltamperometría cíclica, pero en valores de concentración más bajos (9,0 μmol/L), donde el aumento de la corriente máxima anódica también fue casi del 170%.

7.2.3. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE OXIDACION DEL ROJO ALLURA EN FUNCIÓN DEL pH.

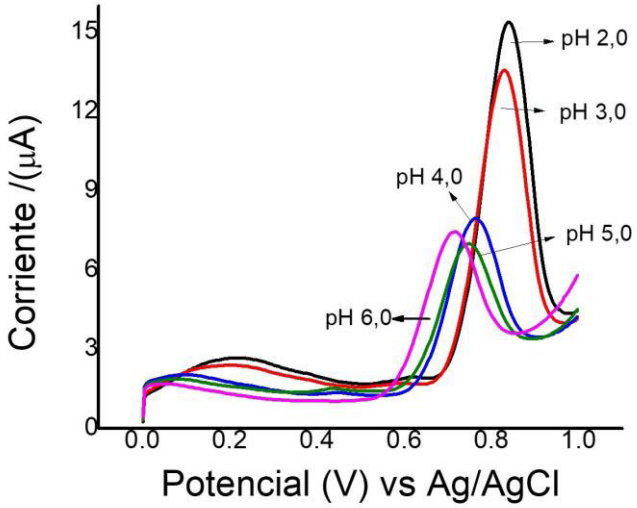


Figura 16: Voltamperogramas de RA 15,0 µmol/L a valores de pH (2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0) con buffer fosfato usando un electrodo de pasta de carbono modificado con oxido de titanio y lantano (La-Ti_{OX}/CPE) por voltamperometría de onda cuadrada.

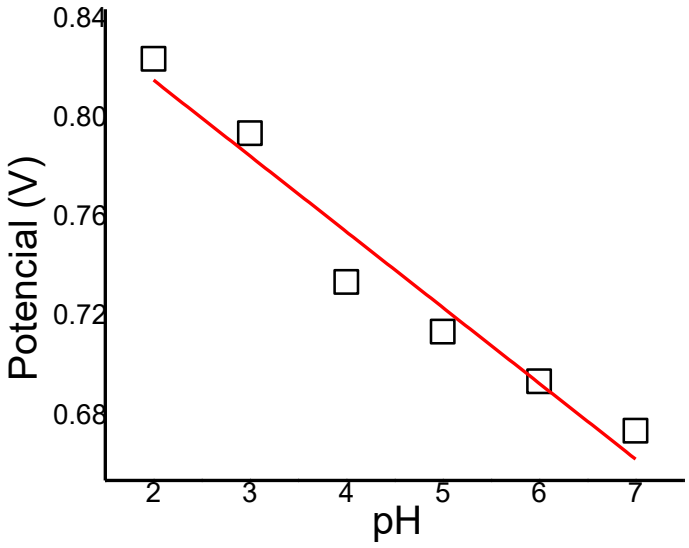


Figura 17: Curva del cambio de potencial de oxidación de RA vs pH para rojo allura usando un electrodo de pasta de carbono modificado con oxido de titanio y lantano (La-Ti_{OX}/CPE). Valores obtenidos de la figura.

Con de objetivo de verificar el efecto del pH sobre la corriente y potencial de oxidación de rojo allura, se evalúo por voltamperometría cíclica usando una disolución de rojo allura 15,0 mmol/L con el electrodo que mejor actividad hacia la oxidación de rojo allura presento en la sección 7.2.1 y 7.2.2, el cual fue el electrodo de pasta de carbono modificado con oxido de titanio y lantano (La-Ti_{OX}/CPE). Los resultados se muestran en la figura 15. Se observa que el pico anódico, el potencial se desplazó a valores potenciales menos positivos al aumentar el valor del pH. La curva de potencial (V) vs pH (figura 16), presentó una ecuación de regresión E(V) = -0.038pH + 0.928, donde el valor de la pendiente Ep(V)/pH es casi la mitad del valor teórico de 0,059.

7.2.4. ELABORACIÓN DE CURVAS DE CALIBRADO Y PARÁMETROS ESTADÍSTICOS

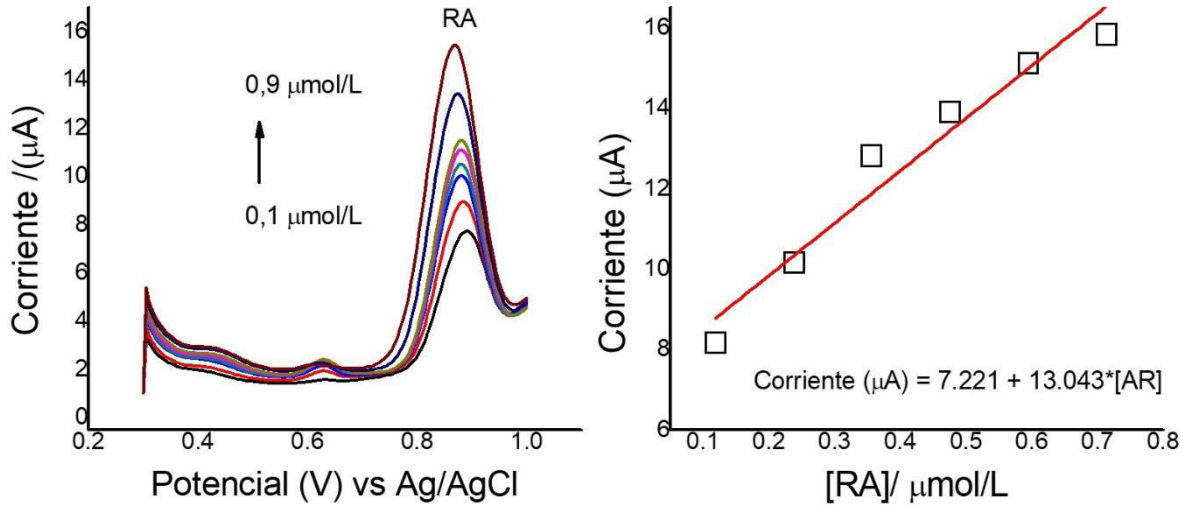


Figura 18. Voltamperogramas de onda cuadrada y curva de calibrado de RA entre 0,1 y 0,8 µmol/L usando La-Ti_{OX}/CPE. Condiciones: pH 2,0 (solución tamponada con fosfato) a 0,0 V durante 30 s. Frecuencia, 15 Hz; amplitud, 0,05 V; e incremento de potencial, 0,01 V

Teniendo ya el mejor electrodo caracterizado en la sección 7.1 y el mejor valor de pH en sección 7.2.3, hacia la oxidación de rojo allura, se procedió al desarrollo de curvas de calibrado para determinar la sensibilidad y el límite de detección de este electrodo hacia la detección de rojo allura. Las mediciones se desarrollaron por voltamperometría de onda cuadrada usando rojo allura entre 0,10 y 0,78 µmol/L. Los voltamperogramas y la curva de calibrado se muestran en la figura 18. los resultados muestran claramente que la corriente aumento proporcionalmente con el aumento de la concentración. La ecuación de la recta de la curva de calibrado fue Ip(µA) = 7.80+16.0$C_{AR.}$ la curva presento un error estándar de 0.25 y el límite de detección fue de 0.046 µmol/L.

La tabla 5 resume algunos electrodos usados para la detección de rojo allura con otros electrodos que complemente la información de la tabla 2. Los resultados muestran que estos otros electrodos tienen límites de detección más bajos al reportado en esta tesis, pero usan electrodos más complejos de fabricar como la combinación de grafeno con polímeros, nanotubos de carbono y líquidos iónicos.

Tabla 5: electrodos modificados para la detección de rojo allura voltamperometría.

Electrodo modificado	**Técnica**	**Límite de detección (µmol/L)**	**Aplicación**	**Ref.**
PDDA-Gr-Ni	DPV	0.008	sodas	11
MWCNT	DPV	0.050	sodas	12
MWCNT	DPV	0.014	Bebidas electrolitos	13
IL	SWV	0.0009	Refresco en polvo	15
IL	DPV	0.001	soda	14
CPB	SWV	0.032	alimentos	42
TiO_2/ErGO	DPV	0.050	lácteos	23
Co_3O_4	SWV	0.050	Bebidas electrolitos	16
In^{3+}/NiO		0.004	sodas	17
La-Ti_{OX}/CPE	SWV	0.046	Sodas y electrolitos	Esta tesis

PDDA: Poli-dialildimetilamonio; Gr: grafeno; MWCNT: nanotubos de carbono de pared múltiple; IL: liquido iónico; CPB; bromuro de cetilperidinio; DPV: voltamperimetria de onda cuadrada; SWV: voltamperometría de onda cuadrada.

7.2.5 ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

Con el objetivo específico de evaluar las posibles interferencias para la detección de AR en muestras de alimentos, se estudió el efecto de varios colorantes sintéticos tales como; tartrazina (TZ), amaranth (AM), sudan (SD), ponceaut 4-R (P-4R) y amarillo crepúsculo (SY) en la presencia de AR y con los electrodos modificado con óxidos de lantano y titanio. Los resultados se muestran en la figura 19. Se observa claramente que la corriente para AR 9.0 µmol/L de 15.0 uA se mantuvo casi constante después de la adición de estos colorantes a la celda. Este resultado indica que estos colorantes no presentan actividad con el electrodo modificado y no afectan la detección de AR en muestras de alimentos que contengan estos colorantes combinados con AR.

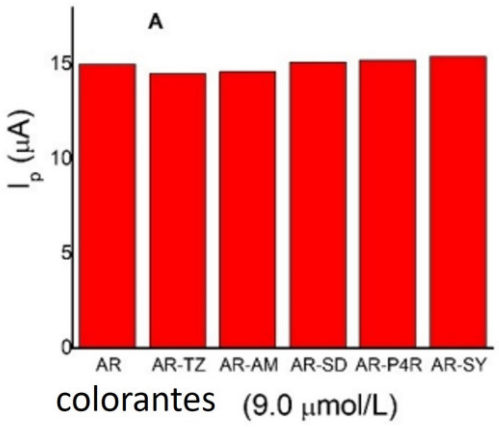


Figura 19 Efecto de la presencia de otros colorantes sobre la corriente de oxidación de RA.

7.2.6. ANÁLISIS EN MUESTRAS DE ALIMENTOS

Se eligieron muestras que presentaban otros tintes en su composición, así como simultáneamente con AR, como TZ y SY. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Los valores de las pendientes de las curvas de calibración se resumieron para verificar la estabilidad del sensor. Estos valores de pendiente fueron muy similares en las Curvas de calibración. Por otra parte, los voltamogramas de las muestras más complejas debido a la presencia de SY y TZ se muestran en la Figura 20 junto con la curva de calibración. Se observa claramente que la presencia de otros colorantes como tartrazina en las muestras reales no afectaron la selectividad del sensor, Las señales no se superponen con la señal AR. Por otro lado, la Figura 20 muestra que las señales se observan a valores menos positivos de potenciales para SY y AR, que pueden deberse a un efecto de la matriz de la muestra. Los valores detectados fueron muy similares a aquellos reportados usando otros electrodos modificados y otras técnicas como HPLC.

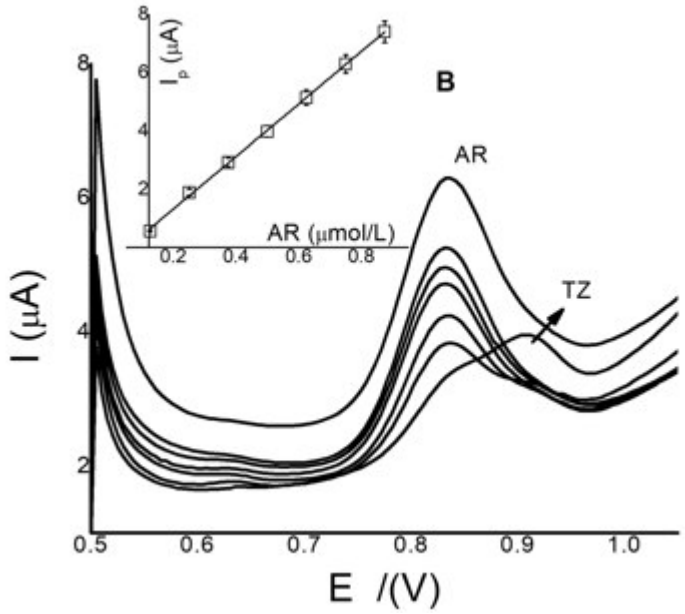


Figura 20. Voltamperogramas y curva de calibrado para la muestra (gelatina sabor fresa).

Valores calculados resumido en la tabla 6

Tabla 6. Cálculo de RA detectado en muestras reales

Muestra	**agregado (µmol/L)**	**Detectado (µmol/L)**	**Detectado (µmol/L)**	**Pendiente (m)**	**% recuperado**
jugo de naranja	- 2.0	0.55 -	2.6	9.008 10.01	109
*gelatina de fresa	- 2.0	3.70	6.0	14.18 15.60	108
Powerade	- 2.0	4.00	6.3	13.57 14.12	105

*voltamperogramas y curva de calibrado mostrados en la figura 20

IIX. CONCLUSIONES

El sensor electroquímico desarrollado en esta tesis, La-Ti_{OX}/CPE, presentó una robustez adecuada con límite de detección de 0,09 µmol/L y alta selectividad en presencia de diversas interferencias, detectando el colorante AR. El electrodo LaTi_{OX}/CPE presentó una mejor transferencia de electrones en la superficie, donde se oxida el colorante rojo allura a comparación del electrodo de pasta de carbono sin modificar. Adicionalmente, se presencia un incremento de la superficie del área activa del electrodo. Finalmente, el sensor fue evaluado en muestras reales, presentando así; un porcentaje de recuperación del 105-109%, por lo que detectar el colorante AR se analiza de forma rápida y fiable. La selectividad hacia AR fue muy alta en comparación con TZ, lo que permite la detección de AR en presencia de TZ.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ensuncho AE, López JM, Robles J. Reactividad Química de los Azoico Colorantes Amarillo Anaranjado y Rojo Allura mediante Descriptores Globales y la Función de Fukui. CIT Inform Tecnol [Internet]. 2012 [citado el 23 de mayo de 2022];23(6):3–12.

   Recuperado de:

   https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S071807642012000600002&script=sci_arttext

2. Vorhees CV, Butcher RE, Brunner RL, Wootten V, Sobotka TJ. Developmental toxicity and psychotoxicity of FD and C red dye No. 40 (allura red AC) in rats. Toxicology [Internet]. 1983;28(3):207–17.

   Recuperado de:

   https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300483X8390118X

3. Rovina K, Siddiquee S y Shaarani SM (2016) Extracción, métodos analíticos y avanzados para la detección de Allura Red AC (E129) en productos alimenticios y bebidas [Internet].

   Recuperado de:

   https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2016.00798/full

4. F. Turak, M. Ustun Ozgur "Validated Spectrophotometric Methods for Simultaneous Determinantion of Food Colorants and Sweeteners" (2013) Journal of Che.mistry, 127847,
   Recuperado de:
   http://dx.doi.org/10.1155/2013/127847.

5. N. Pourreza, M. Ghomi "Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determinantion of carmoisine and brilliant bule FCF in food samples" (2011) Talanta 84: 240-243

6. K. Yamjal, M. Subramania Nainar, N. Rao Ramisetti "Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry-A review" (2016) Food Chemistry 192:813-824
7. Lok, K. Y. W., Chung, W. Y., Benzie, I. F., y Woo, J. (2010). Colour additives in snack foods consumed by primary school children in Hong Kong. Food Addit. Contam. 3, 148-155.
   Recuperado de:
   doi: 10.1080/19393210.2010.509815

8. Gosetti, F., Chiuminatto, U., Mazzucco, E., Calabrese, G., Gennaro, M. C., y Marengo, E. (2012). Identification of photodegradation products of Allura Red AC (E129) in a beverage by ultra high performance liquid chromatography- quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. Anal. Chim. Acta 746, 84-89.
Recuperado de:
doi: 10.1016/j.aca.2012.08.020

9. Gosetti, F., Chiuminatto, U., Mazzucco, E., Calabrese, G., Gennaro, M. C., y Marengo, E. (2013). Cribado no objetivo de productos de fotodegradación de Allura Red AC en una bebida mediante cromatografía líquida de ultra alto rendimiento acoplada a espectrometría de masas híbrida de triple cuadrupolo/trampa iónica lineal. Food Chem. 136, 617-623.
Recuperado de:
doi: 10.1016/j.foodchem.2012.08.019

10. Wu, D., Yan, J., Wang, J., Wang, Q., y Li, H. (2015). Caracterización de la interacción entre el colorante alimentario Allura red AC y la albúmina de suero humano: análisis multiespectral y simulaciones de acoplamiento. Food Chem. 170, 423- 429.
Recuperado de:
doi: 10.1016/j.foodchem.2014.08.088.

11. Minioti, K. S., Sakellariou, C. F., y Thomaidis, N. S. (2007). Determinación de 13 colorantes alimentarios sintéticos en alimentos solubles en agua mediante cromatografía líquida de alto rendimiento en fase inversa acoplada a un detector de matriz de diodos. Anal. Chim. Acta 583, 103-110.
Recuperado de:
doi: 10.1016/j.aca.2006.10.002

12. Soylak, M., Unsal, Y. E., y Tuzen, M. (2011). Determinación espectrofotométrica de niveles de trazas de rojo de alura en muestras de agua tras su separación y preconcentración. Food Chem. Toxicol. 49, 1183-1187.
Recuperado de:
doi: 10.1016/j.fct.2011.02.013

13. Zhang Y, Zhang X, Lu X, Yang J, Wu K. Multi-wall carbon nanotube film-based electrochemical sensor for rapid detection of Ponceau 4R and Allura Red. Food Chem [Internet]. 2010;122(3):909–13.
Recuperado de:
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610003092

14. Charles V. Vorhees, Richard E. Butcher, Robert L. Brunner, Virginia Wootten, Thomas J. Sobotka, Developmental toxicity and psychotoxicity of FD and C red dye no. 40 (Allura red AC) in rats, Toxicology,Volume 28, Issue 3,1983, Pages 207-217, ISSN 0300-483X,
Recuperado de:
https://doi.org/10.1016/0300-483X(83)90118-X.

15. Sierra-Rosales, P.; Toledo-Neira, C.; Ortúzar-Salazar, P.; Squella, J.A. MWCNT-modified Electrode for Voltammetric Determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in Isotonic Sport Drinks. Electroanalysis 2019, 31, 883–890.

16. Penagos-Llanos, J.; García-Beltrán, O.; Calderón, J.A.; Hurtado-Murillo, J.J.; Nagles, E.; Hurtado, J.J. Simultaneous determination of tartrazine, sunset yellow and allura red in foods using a new cobaltdecorated carbon paste electrode. J. Electroanal. Chem. 2019, 852, 113517.

17. Nagles, E.; Garcia-Beltran, O. Determination of Allura Red in the Presence of Cetylpyridinium Bromide by Square-wave Adsorptive Stripping Voltammetry on a Glassy Carbon Electrode. Anal. Sci. 2018, 34, 1171–1175.
18. Rodríguez, J.A.; Juárez, M.G.; Galán-Vidal, C.; Miranda, J.; Barrado, E. Determination of allura red and tartrazine in food samples by sequential injection analysis combined with voltammetric detection at antimony film electrode. Electroanalysis 2015, 27, 2329–2334.
19. Zhang, J.; Zhang, S.; Wang, X.; Wang, W.; Chen, Z. Simultaneous determination of Ponceau-4R and Allura Red in soft drinks based on the ionic liquid modified expanded graphite paste electrode. Int. J. Environ. Anal. Chem. 2015, 95, 581–591, doi:10.1080/03067319.2015.1046055.
20. J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, J.A. Calderón, E. Nagles, J.J. Hurtado, ELECTROANALYSIS, 2019, 31, 695- 703.
21. K. Zhang, H. Zeng, J. Feng, Z. Liu, Z. Chu, W. Jin, Food Chem. Toxicol., 2022, 162, 112908.
22. L. Yu, M. Shi, X. Yue, L. Qu, Sens actuators B. 2016, 225, 398-404.
23. M. Cui, M. Wang, B. Xu, X. Shi, D. Han, J. Guo, Int. J. Environ. Anal. Chem., 2016, 96, 1117-1127.
24. J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, J. Calderón, J., Hurtado-Murillo, E. Nagles, J.J. Hurtado, Electroanal. chem., 2019, 852, 113517.
25. R. Darabi, M. Shabani-Nooshabadi, Food Chem., 2021, 339, 127841.
26. R. Darabi, M. Shabani-Nooshabadi, Food chem., 2021, 339, 127841.
27. G. Li, J. Wu, H. Jin, Y. Xia, J. Liu, Q. He, D. Chen, Nanomaterials, 2020, 10, 307.
28. A. Yamuna, N. Karikalan, J. Na T. Yoon Lee, J. Hazar. Mater., 2022, 437, 129415.
29. I. Lopes de Macedo, M. Fernandes Garcia, A. Ribeiro de Souza, Curr. Pharm. Anal., 2018, 14, 271-276.
30. Y. Kumar, S. Pradhan, S. Pramanik, R. Bandyopadhyay, D. Kumar Das, P. Pramanik, J. Electroanal. Chem., 2018, 830–831, 95-105.

31. J. Penagos-Llanos, J. Calderón, E. Nagles, J.J. Hurtado, J. Electroanal. Chem., 2019, 833, 536-542.
32. F. Ye, C. Feng, J. Jiang, S. Han, Electrochim. Acta. 2015, 182, 935-945.
33. F. Ye, C. Feng, N. Fu, H. Wu, J. Jiang, S. Han, Applied Surface Sci., 2015, 357, 1251-1259.
34. T. Yi, Y. Xie, Q. Wu, H. Liu, L. Jiang, M. Ye, R. Zhu, J. Power Sources, 2012, 214, 220-226.
35. M.A. Mansoor, V. McKee, F.B. Yusof, S.P. Lim, M.N.M Zubir, H.N. Ming, M. Mazhar, Polyhedron, 2018, 156, 332-341.
36. E. Nagles, M. Ceroni, J. Hurtado, J. Electrochem. Sci. Technol., 2020, 11, 421-429
37. Espinoza, R. R., Méndez, J. F. R., & Bobadilla, J. L. M. (2021). Evaluación de colorantes sintéticos en bebidas comercializadas en la ciudad de Trujillo en el periodo 2018-2019. Revista de Investigación Científica y Tecnológica Alpha Centauri, 2(3), 124-139.
38. (S/f). Merckmillipore.com. Recuperado el 4 de diciembre de 2023, de https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/LanthanumIII-oxide,MDA_CHEM-112220
39. Kilbourn, B. T. (1991). Lanthanide Oxides. En R. J. Brook (Ed.), Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials (pp. 276–278). Elsevier.
40. Wyckoff, GTR (1963). Crystal Structures: Inorganic Compounds RXn, RnMX2, RnMX3. Nueva York: Interscience Publishers.
41. (S/f). Merckmillipore.com. Recuperado el 4 de diciembre de 2023, de https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/TitaniumIV-oxide,MDA_CHEM-100808
42. Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (s/f). CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO OBTENIDO MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO Y ANODIZADO ELECTROQUÍMICO. Scielo.org. Recuperado el 4 de diciembre de 2023, de https://ve.scielo.org/pdf/rfiucv/v30n1/art19.pdf
43. R. W. G. Wyckoff (1963) Second edition. Interscience Publishers, New York, New York. Crystal Structures 1, 239-444 CIF retrieved from The American Mineralogist Crystal Structure Database

44. T. Ortega, J. M., Laura, L., & Méndez Gutiérrez, D. C. (s/f). NUEVO ELECTRODO DE CARBÓN EN PASTA MODIFICADO CON P-ROSANILINA-FORMALDEHÍDO UTILIZADO PARA LA DETECCIÓN DE SULFITOS.
Recuperado de:
http://bdigital.ula.ve/storage/pdf/31790.pdf
45. McNaught, AD; Wilkinson, A.; Tiza, SJ, eds. (2019) [1997]. "Carbón parecido al vidrio". Compendio de terminología química (el "Libro de oro") (Informe) (segunda edición en línea). Unión internacional de Química Pura Aplicada.
Recuperado de;
doi: 10.1351/libro de oro
46. Pal, M., & Khan, R. (2019). Biosensor platforms for detection of cardiovascular disease risk biomarkers. En Functional Polysaccharides for Biomedical Applications (pp. 397–431). Elsevier.
47. Análisis de trazas de metales con electrodos de estado sólido – Parte 5. (2022, abril 20).
Recuperado de:
https://www.metrohm.com/es_es/discover/blog/20-21/trace-metal-analysis-with-solid-state-electrodes---part-5.html

48. Carbono Y Nitrocompuestos"., "electrodos Modificados Con Nanotubos. (s/f). PROGRAMA DOCTORADO EN QUÍMICA.
Recuperado de:
https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/137908/Electrodos-modificados-con-nanotubos-de-carbono-y-nitrocompuestos.pdf
49. Gómez-Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M.. (2002). Análisis electroquímico. Revista de Diagnóstico Biológico, 51(1), 18-27.
Recuperado de:
http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-79732002000100005&lng=es&tlng=es.
50. Potenciostatos/galvanostatos – línea compacta. (s/f). Scancotec.com; Scanco - Equipos analiticos de laboratorio.
Recuperado de:
https://scancotec.com/productos/potenciostatosgalvanostatos-linea-compacta/
51. Parte, I. I., Ortíz, R., Martínez, Y., & Hernández, R. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS.
52. Ramírez Cofré, E. I. (2021). Estudio de sensores electroquímicos para la determinación de Dopamina (Doctoral dissertation, Universidad Andrés Bello).
53. M. Litter, M. Armienta y S. Farías, IBEROARSEN: Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, Argentina: CYTED, 2009.
54. Vázquez Gutiérrez, JL. (2007). Empleo de la técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr Mo.
Recuperado de:
http://hdl.handle.net/10251/12346
55. J.F. Borzelleca, J.W. Olson, F.E. Reno, Lifetime toxicity/carcinogenicity study of FD & C Red No. 40 (Allura Red) in Sprague-Dawley rats, Food and Chemical Toxicology, Volume 27, Issue 11, 1989, Pages 701-705, ISSN 0278-6915.
Recuperado de:
https://doi.org/10.1016/0278-6915(89)90074-4.

56. J.F. Borzelleca, J.W. Olson, F.E. Reno, Lifetime toxicity/carcinogenicity studies of FD & C Red No. 40 (allura red) in mice, Food and Chemical Toxicology,
Volume 29, Issue 5, 1991, Pages 313-319, ISSN 0278-6915,
Recuperado de:
https://doi.org/10.1016/0278-6915(91)90202-I.

57. Khayyat LI, Essawy AE, Sorour JM, Soffar A. 2018. Sunset Yellow and Allura Red modulate Bcl2 and COX2 expression levels and confer oxidative stress-mediated renal and hepatic toxicity in male rats. PeerJ 5689
Recuperado de:
https://doi.org/10.7717/peerj.5689

58. Nagles, E., Ceroni, M., Villanueva Huerta, C., & Hurtado, J. J. (2021). Simultaneous Electrochemical Determination of Paracetamol and Allura Red in Pharmaceutical Doses and Food Using a Mo (VI) Oxide-Carbon Paste Microcomposite. Electroanalysis, 33(11), 2335-2344.

59. Y. Zhang, X. Zhang, X. Lu, J. Yang, K. Wu, Food Chem. 2010, 122, 909.

60. A.A. Cárdenas Riojas, A. Wong, G.A. Planes, M.D.P.T. Sotomayor, A. La Rosa-Toro AM. Baena-Moncada Sens. Actuators B, 2019, 287, 544–50.

61. E. Nagles, O. García-Beltrán**, ANAL. SCI., 2018**, 4, 1171- 1175.

Anexo 1. Primera página de la publicación de la tesis

ChemistrySelect

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing



Volume 8, Issue 5
February 3, 2023
e202204737

Research Article

Detection of Allura Red in Food Samples Using Carbon Paste Modified with Lanthanum and Titanium Oxides

Anthony Vargas-Varela, Dr. Andy A. Cardenas-Riojas, Prof. Edgar Nagles, Prof. John Hurtado

First published: 02 February 2023 | https://doi.org/10.1002/slct.202204737 | Citations: 2

Read the full text > PDF TOOLS SHARE

Graphical Abstract

A novel method for the detection of allura red in food samples using a simple paste carbon electrode decorated with lanthanum and titanium oxides is reported in this work. This method allowed a detection limit less than 1.0 µmol/L. The results for this method are interesting due to its potential application in the commercial food industry.

