



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA – UNIDAD IZTAPALAPA

**Diseño y caracterización de Electroodos de Pasta
de Carbono modificados con ciclodextrinas:
Aplicación en la determinación de metales
pesados y determinación de
sus complejos de inclusión.**

TESIS QUE PRESENTA LA
M.en C. GABRIELA ROA MORALES
PARA OBTENER EL GRADO DE
Doctora en Ciencias

ASESORAS:

DRA. LAURA GALICIA LUIS.

DRA. MA. TERESA RAMÍREZ SILVA.

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Índice.

	Pag
Agradecimientos	i
Dedicatorias	iii
Resumen	v
Introducción General	vi
Abreviaturas	x
Capítulo 1. Electrodo Modificados y Ciclodextrinas.	1
1. Introducción.	2
1.1 Electrodo Modificados	2
1.1.1 Modificación superficial de electrodo	4
1.2 Ciclodextrinas.	8
1.2.1. Propiedades físicas y químicas.	10
1.2.2. Solubilidad.	12
1.2.3. Ciclodextrinas Modificadas.	15
1.3 Objetivos	17
1.3.1. Objetivos Generales.	17
1.3.2. Objetivos Particulares.	17
Capítulo 2 Estudios termodinámicos de la ciclodextrina.	19
2.1 Introducción.	20
2.1.1. Técnicas utilizadas para determinación de complejos de inclusión superficiales	24
2.2 Determinación de constantes de inclusión superficiales.	27

2.2.1 Estudio electroquímico	27
2.2.2 Determinación de la constante de formación de CDs con Pb(II).	31
2.2.3 Cálculo de una constante de formación entre Pb(II)-CDs.	37
2.3 Estudio en solución.	42
2.3.1 Estudio termodinámico.	43
2.3.2 Diseño experimental.	44
2.3.3 Análisis de Varianza del diseño experimental 2 ⁴ .	45
2.3.4. Determinación de la constante de formación del complejo de inclusión de Pb(II) con β -CD.	51
2.4 Conclusiones.	55
Capítulo 3. Formación de electrodos modificados.	58
3.1 Introducción	59
3.2 CPE modificado con α -CD	60
3.2.1. Caracterización del CPE en el electrolito soporte.	60
3.2.2 CPE modificado electroquímicamente con α -CD en medio ácido.	62
3.2.3 CPE modificado electroquímicamente con β -CD en medio ácido.	64
3.2.4 CPE modificado electroquímicamente con γ -CD en medio ácido.	65
3.3 Caracterización del proceso de electropolimerización de 0.01 M CD en 1 M HClO ₄ sobre un CPE. Estudio de potencial de inversión E_{λ} .	68
3.3.1. E_{λ} anódico	68
3.3.1.1 α -CD.	68
3.3.2.2. β -CD.	70
3.4 Caracterización de los CPE modificados con CD.	71
3.4.1. Estudio de estabilidad	71
3.4.2 Estudio de velocidades	73

3.4.2.1. CPE _{α-CD}	73
3.4.2.2. CPE _{β-CD} .	75
3.4.2.3. CPE _{γ-CD}	77
3.5. Comparación de los tres CPE modificados	79
3.6 Estudio de potencial de inversión E_{λ} para la caracterización de los proceso electroquímicos de los CPE modificados.	80
3.6.1. CPE _{α-CD} .	80
3.6.2. CPE _{β-CD} .	81
3.7. Mecanismo de modificación	83
3.7.1 Propuesta de mecanismo de modificación en función de q_c vs No. de ciclo.	84
3.8. Estudios de Impedancia para los CPE modificados.	88
3.9 Estudio morfológico por (AFM) para electrodos modificados con CDs	94
3.10 Conclusiones	96

Capítulo 4. Aplicación de los electrodos modificados para la determinación de metales. 97

4.1. Introducción	98
4.2 Plomo	101
4.2.1 Caracterización por VC de Plomo con los electrodos modificados.	101
4.2.1.1 CPE _{β-CD} .	101
4.2.1.2 CPE _{α-CD} .	102
4.2.1.3 Estudio de E_{λ} catódico para los CPE modificados.	103

4.2.2 Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Plomo.	105
4.2.2.1 Estudio del electrodos modificados.	105
4.2.2.2 Estudio por redisolución anódica.	106
4.3 Cadmio	109
4.3.2 Caracterización por VC de Cd(II) con los electrodos modificados	109
4.3.3 Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Cadmio	110
4.3.4 Estudio por Redisolución anódica	111
4.4. Mercurio	114
4.4.1 Caracterización electroquímica de Hg(II) por Voltamperometría cíclica.	114
4.4.2 Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Mercurio.	116
4.4.3 Estudio por Redisolución anódica	117
4.5 Determinación simultánea de Pb y Cd	120
4.5.1 Caracterización de Pb y Cd con un CPE y un CPE modificado.	120
4.5.1.1. $CPE_{\alpha-CD}$	120
4.5.1.2 $CPE_{\beta-CD}$	122
4.5.2. Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Plomo y Cadmio	125
4.5.2.1 Optimización de las condiciones de trabajo para Cd y Pb con los CPE modificados.	125
4.5.2.2 Estudio del electrodo $CPE_{\alpha-CD}$	125
4.5.2.3 Determinación de Pb y Cd para el $CPE_{\alpha-CD}$	127

4.5.3. Estudio del $CPE_{\beta-CD}$	130
4.5.4 Determinación de Pb y Cd para el $CPE_{\beta-CD}$	131
4.5.5. Efecto de las interferencias sobre la respuesta analítica de los electrodos modificados.	134
4.6 Determinación simultánea de Pb, Cd y Hg	137
4.6.1 Caracterización de Pb(II), Cd(II) y Hg(II) en un medio de $HClO_4$.	137
4.6.2 Determinación simultánea de Pb(II), Cd(II) y Hg(II)	140
4.6.2.1 $CPE_{\alpha-CD}$.	140
4.6.2.2 $CPE_{\beta-CD}$.	143
4.7. Conclusiones	146
Conclusiones Generales	148
REFERENCIAS	151
ANEXO A. DESARROLLO EXPERIMENTAL	158
ANEXO B. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	166
ANEXO C. SQUAD	170
ANEXO D. DISEÑO EXPERIMENTAL	173

AGRADECIMIENTOS

Al **CONACYT**, por la beca económica otorgada para la realización de los estudios de Posgrado, así como al proyecto **CONACYT** Número **400200-5-32576-E**

A la **UAM-Iztapalapa**, por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de para realizar los estudios de Posgrado.

A **M en C. Elizabeth Garfies García** de la **UAM-Azcapotzalco** Depto. de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), **Área Ciencia de Material** por la ayuda atorgada en los estudios de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

A **Dr. Mario A. Romero Romo** por su apoyo en la traducción de los artículos publicados y a la **Dra. María Villa** por todas sus observaciones en la revisión de los artículos.

A **M en C Román Cabrera** de la **UAM-Iztapalapa** Depto de Química, **Área de Electroquímica** por la ayuda atorgada en los estudios Impedancia.

Al Departamento de Química, **Áreas de Electroquímica y Analítica** por brindarme un lugar para el desarrollo de este trabajo.

A mis queridas asesoras: Dra. **Laura Galicia Luis** y Dra. **Ma. Teresa Ramírez Silva**, por toda su paciencia y por sus sabias aportaciones en la realización de este trabajo. Gracias por todo su apoyo.

Al comité del Jurado: Dra. **Laura Galicia Luis**, Dra. **Elsa M. Arce Estrada**, Dr. **Ignacio González Martínez**, Dr. **Mario Alberto Romero Romo**, y Dr. **Carlos A. Galán Vidal**. Por el tiempo que dedicaron en la revisión y por sus sugerencias para mejorar este trabajo de tesis.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar este trabajo especialmente a una personita que aun no tengo en mis brazos, sin embargo me ha acompañado todo el tiempo, en esta etapa de mi carrera. A mi **Hijo (a)** con todo mi cariño.

A **Ulises Lina**, por que has compartido conmigo los momentos importantes desde que nos conocimos, por todo tu apoyo y comprensión . **Te amo.**

A mis padres: **Hermenegildo** y **Virginia**, con todo mi cariño, por darme la vida, por que siempre me han apoyado, por su amor y confianza.

A mis hermanos **Guillermo**, **Armando**, **Andrea** y **Mauricio**, por el apoyo que he recibido de ustedes y por que creen en mi. También a **Blanca** y **Ale** por que ser parte de nuestra familia. Y a mis pequeños sobrinos **Brenda**, **Alan**, **Iván**, **Citlalli** y **Vanesa**.

Los quiero mucho.

A **Tere Ramírez**, por brindarme tu amistad incondicional y por permitirme entrar a tu hogar. También a **Manuel** y a **Carlitos**.

A **Laurita**, por todo su apoyo y su amistad .

Al **Dr. Alberto Rojas**, por estar al pendiente de todos nosotros, los estudiantes.

A mis amigas y amigos: Dalia, Angélica, Maguncia, Almita, Pastora, Lulú, Eve, Norma, Ara, Martín, Víctor V., Arturo, Patty, Nacho. Por todos los momentos tan lindos.

A los integrantes de la sección de Electroquímica: Yara, Román, Ma Luisa, Rosendo, Alicia, Nora e Isaura.

A los integrantes de la sección de Química Analítica: Gina, Silvia, Bere Jorge, Gaby Valdez, Ale, Dámaris, Roberto, Dra Gloria Saravia y Memo.

Y también a Dios, por darme la oportunidad de conocer a personas tan bellas y por darme fuerzas para seguir adelante.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de un tipo de modificación llevada a cabo sobre electrodos de pasta de carbono (CPE) preparados con aglomerante no conductor, que corresponde a la formación de un compuesto superficial producido por la oxidación-reducción cíclica de diferentes tipos de ciclodextrinas (CDs). A pesar de que no se presentan argumentos suficientes para establecer con claridad el tipo de compuesto formado sobre la superficie del electrodo, se presentan resultados experimentales discutidos sucintamente, que permiten establecer las propiedades de adsorción hacia los iones metálicos de plomo, mercurio y cadmio. Esta propiedad es utilizada para pre-concentrar estos iones sobre la superficie de los electrodos modificados, mejorando la señal de redisolución anódica del ion metálico previamente reducido. De esta manera es posible proponer un método de determinación de iones de metales pesados, con límites de detección y sensibilidad similares a los métodos que utilizan electrodos de gota colgante de mercurio (HMDE). Por lo tanto, el método propuesto en este trabajo de investigación presenta una alternativa menos contaminante para la detección de iones metálicos. Esta sería una de las aportaciones de este trabajo y la otra y más importante, es la de obtención de un electrodo modificado con un compuesto adherente y estable formado directamente con ciclodextrinas.

La formación de nuevas especies químicas por la inclusión de los iones metálicos en las cavidades de las CDs, las cuales no habían sido reportados.

Introducción General.

El hombre ha contribuido a la contaminación que existe en el medio ambiente, desde su aparición en la tierra, y ésta se ha incrementado, con los desechos y tratamientos que se implementan en los grandes desarrollos tecnológicos e industriales, entre los cuales se pueden considerar los residuos peligrosos, que se pueden generar durante la producción de ciertos objetos. Entre los principales contaminantes se encuentran los metales pesados como Plomo, Cadmio y Mercurio entre otros; ya que son especies químicas altamente tóxicas para los organismos vivos, y que se encuentran en los desechos de diferentes industrias tales como; la minera, alfarera, vidriera, entre otras.

Dentro de la búsqueda para proponer una solución en el análisis de estos metales, se han diseñado técnicas analíticas con métodos capaces de cuantificar desde mg hasta ultratrazas. Así mismo, se han realizado diversas investigaciones para poder determinar estos metales en diferentes afluentes, tanto naturales o sintéticos.

Una de las técnicas más utilizadas para la detección de metales es la voltamperometría de redisolución anódica (anodic stripping voltammetry ASV). Esta técnica ha utilizado por muchos años el electrodo de gota de mercurio (HDME), sin embargo, este electrodo es altamente tóxico. Por tal motivo, se ha propuesto la sustitución de HDME con electrodos modificados con diferentes especies químicas capaces de detectar estos metales.

Dentro de las especies químicas que se han utilizado para modificar electrodos se encuentran a los éteres corona, compuestos organotiolados, criptandos entre otros; que han logrado alcanzar límites de detección cercanos a los obtenidos con el electrodo de mercurio.

Por lo tanto, en este trabajo se pretende obtener un electrodo de pasta de carbono modificado con Ciclodextrinas (CDs), ya que estas especies químicas son capaces de formar complejos de inclusión iones metálicos.

Las CDs generalmente forman complejos de inclusión con compuestos orgánicos, existiendo un gran número de publicaciones al respecto; sin embargo, para el estudio de iones metálicos, existen muy pocos trabajos reportados. En general se han encontrado estudios con La(III), Ni(II), Cu(II) entre otros; mientras que con metales pesados no hay estudios. Esto se debe a que la forma molecular de la CD es de cono con una cavidad con características hidrofóbicas y un plano hidrofílico, que están formadas con diferente número de unidades de D-glucopiranosas, favoreciendo la inclusión de compuestos orgánicos.

El objetivo principal de este trabajo es obtener electrodos modificados con CD para la determinación de metales pesados; por tal motivo es necesario hacer un estudio fundamental para conocer si las CD son capaces de formar complejos de inclusión con dichos metales, para esto se modificó la hidrofobicidad de las CDs y el entorno químico de los iones metálicos para favorecer la inclusión de éstos en la cavidad de las CDs.

Por lo tanto, en este trabajo se divide en dos partes. En la primera, se estudia la formación de complejos de inclusión y en la segunda se presenta la determinación de metales pesados por ASV sobre electrodos de pasta de carbono modificados con CDs

El estudio de la determinación de las constantes de formación de complejos de inclusión se realizó utilizando el sistema Pb(II)-CD. Se caracterizaron los complejos de inclusión superficiales por voltamperometría cíclica en un medio electrolítico de HClO₄ para modificar la hidrofobicidad de las CDs y en solución en un medio electrolítico de acetato de sodio para modificar el entorno químico del

metal, en este caso se emplearon las técnicas de voltamperometría cíclica, así como, la de espectrofotometría UV-Vis.

Una vez que se comprueba que los metales pueden formar complejos de inclusión con las CDs, se obtuvieron los de electrodos de pasta de carbono (CPE) modificados electroquímicamente con CDs.

Se encontraron las condiciones óptimas para la modificación de la superficie de los CPE con CDs naturales (α , β y γ), y determinar su estabilidad de ésta por técnicas electroquímicas. Además se propuso un posible mecanismo de reacción electroquímica para la modificación de la superficie del CPE.

Los electrodos modificados que presentaron mayor estabilidad fueron los CPE modificados con α -CD y β -CD ($CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$).

Posteriormente, los $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ se aplicaron en la determinación de metales pesados principalmente Pb(II), Cd(II) y Hg(II). La respuesta electroquímica de este tipo de materiales está asociada con la formación de complejos de inclusión entre estas especies metálicas con las CDs, este tipo de compuestos han sido poco estudiados de ahí surge el interés de seguir su formación y caracterización. Estos tipos de electrodos pueden ser una buena alternativa para la determinación de metales pesados y son buenos candidatos para sustituir al electrodo convencional de gota de mercurio (HDME). Es importante señalar que una gran ventaja de los CPE modificados con CDs es que son inocuos y biodegradables.

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de los metales pesados sobre los $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ fue necesario realizar un estudio con voltamperometría cíclica y posteriormente la determinación de los metales pesados aplicando la técnica de redisolución anódica, por lo que se realizó un estudio en la optimización de los parámetros de tiempo de depósito (t_d) y velocidad de barrido

(v) para encontrar las condiciones experimentales idóneas. Los CPE modificados presentaron una buena respuesta analítica para cada uno de los iones metálicos.

También se realizó un estudio para la determinación simultánea con Pb, Cd y Hg, obteniéndose una buena resolución de picos sobre estos electrodos, así como una buena respuesta analítica para cada uno de los iones estudiados.

Es importante mencionar que se encontraron límites de detección del orden de 1×10^{-7} M, estos valores son comparables con los de algunos CPE modificados con otras especies químicas utilizadas para la determinación de metales pesados e incluso en el HDME.

Es importante mencionar que los CPE modificados con CDs presentan características conductoras, que no habían sido reportado en la literatura, además de que la propiedades redox de las CDs no se habían sido estudiadas.

Estas son algunas de las contribuciones originales al conocimiento que se presentan en esta tesis.

ABREVIATURAS

CDs	Ciclodextrinas
α -CD	α -Ciclodextrina
β -CD	β -Ciclodextrina
γ -CD	γ -Ciclodextrina
Bas-100W	Potenciostato
SSE	Electrodo Sulfato Meruroso saturado con K_2SO_4 (0.64 V vs ENH)
Ag/AgCl	Electrodo de Plata/Cloruro de Plata saturado con KCl (0.195 V vs ENH)
CPE	Electrodo de Pasta de Carbono (Carbon Paste Electrode)
CPE $_{\beta$ -CD adsorbida	CPE Modificado por β -CD adsorbida
CPE $_{\beta$ -CD	CPE Modificado por electropolimerización de β -CD
CPE $_{\alpha$ -CD	CPE Modificado por electropolimerización de α -CD
CPE $_{\gamma$ -CD	CPE Modificado por electropolimerización de γ -CD
M	Molaridad
VC	Voltamperometría cíclica
ASV	Volamperimetría de redisolución anódica (Anodic Stripping Voltammetry)
E	Potencial en Volts
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{i=0}	Potencial de corriente nula
E _λ	Potencial de inversión
E _{eq}	Potencial de equilibrio
V	Volts
i	Corriente en μA o A
A	Amperes
μA	Microamperes
v	Velocidad de barrido en Vs^{-1}
i _{pa}	Corriente de pico anódico
i _{pc}	Corriente de pico catódico

q	Carga en C o μC
q_a	Carga anódica
q_c	Carga catódica
C	Culombio
μC	Microculombio
r_1	i_p catódico para HClO_4
o_1	i_{pa} de polimerización de CD
r_2	i_p de polimerización de CD
o_2	i_{pa} de polimerización de CD
o_3	i_{pa} de polimerización de CD
r_3	i_p de polimerización de CD
R_s	Resistencia de la solución
R_{p1}	Resistencia del polímero 1
C_{p1}	Capacitancia del polímero 1
R_{p2}	Resistencia del polímero 2
C_{p2}	Capacitancia del polímero 2
R_{dc}	Resistencia de la doble capa
C_{CPE}	Capacitancia de la CPE
r_4	i_{pc} de Pb(II)/Pb(0)
o_4	i_{pa} de Pb(0)/Pb(II)
r_5	i_{pc} de Cd(II)/Cd(0)
o_5	i_{pa} de Cd(0)/Cd(II)
r_6	i_{pc} de Hg(II)/Hg(I)
o_6	i_{pa} de Hg(I)/Hg(II)
r_7	i_{pc} de Hg(I)/Hg(0)
o_7	i_{pa} de Hg(0)/Hg(I)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
A	Absorbancia
λ	Longitud de onda en nm.
nm	Nanómetros

Capítulo 1

Electrodos Modificados y Ciclodextrinas.

Capítulo I

1. Introducción.

Electrodos Modificados y Ciclodextrinas.

1.1 Electrodos modificados

El desarrollo del electroanálisis basado en técnicas amperométricas, ha estado restringido por los materiales disponibles para construir electrodos indicadores: como el electrodo de gota de mercurio (HME), metales sólidos o electrodos de carbono. Por otra parte, los electrodos de pasta de carbono y de película de mercurio pueden ser considerados como el primer paso de una nueva era en el electroanálisis, ya que tienen la ventaja de modificar la superficie del electrodo [1]. La estructura de la interfase electrodo/electrolito es importante para el estudio de una reacción de electrodo. Utilizando el electrodo modificado se pone a prueba un gran control sobre las características del electrodo no sólo directamente al aplicar el potencial, sino también sobre la superficie reactiva. Esto se logra al aplicar una capa delgada de material sobre la superficie del electrodo. La inmovilización de un reactivo apropiado, “específico”, se puede lograr en una interfase electrodo/electrolito. En una aproximación que es similar al desarrollo de electrodos selectivos a iones para potenciometría, el material modificado es selectivo y específico a un analito en particular. La aplicación de los electrodos modificados es potencialmente amplia, y sus características únicas son explotadas en diversas áreas, tales como, almacenamiento de energía [2, 3], electrocromismo [4,5], catálisis redox [6,7], conversión de energía solar [8,9] y almacenamiento de información [10,11]. En el caso particular del electroanálisis, los procesos redox

ocurren entre el electrodo modificado y el analito en solución debido a la intervención de la película aplicada. El número de especies modificadoras es amplio, comprende desde el depósito de metales y capas de óxidos metálicos, hasta el empleo de materiales orgánicos, enzimas o polímeros. Además, se cuenta con diversos métodos de síntesis que permite obtener materiales de electrodo tradicional con propiedades similares a un material que le permite ser específico, para los requerimientos de una aplicación en particular. La capa modificada podría permitir comunicación electroquímica entre la superficie del material de electrodo y la solución que contiene al analito. Esto se logra con frecuencia insertando uno o varios grupos electroactivos sobre la capa, tales como las quinonas [12], iridatos [13], hexaciano compuestos [14] y otros complejos metálicos de transición [15.], así como polímeros electrónicamente conductores [16.]. El enlace de estos centros mediadores se logra siguiendo una variedad de caminos, por ejemplo, incorporando grupos electroactivos sobre la matriz polimérica, por enlaces electrostáticos químicos. Hoy la síntesis y aplicación de microestructuras químicas sobre electrodos no es solamente una de las nuevas áreas de la electroquímica, sino que es una promesa para los avances en química.

La aplicación electroanalítica de los electrodos modificados está basada en lograr un cierto grado de selectividad, la cual puede ser acoplada con una alta sensibilidad para el análisis instrumental. La selectividad puede obtenerse por un efecto de preconcentración específica de analito o seleccionando las propiedades de la capa para catalizar una reacción específica. La catálisis específica de un analito es la base de los electrodos de glucosa, donde la presencia de una enzima inmovilizada en la superficie permite la determinación de la glucosa [17].

Hay que considerar problemas tales como las interferencias y efectos de matriz para el buen funcionamiento de los electrodos modificados.

Es importante considerar la forma de preparar y caracterizar el electrodo modificado. Subsecuentemente, se considera la teoría de la estructura involucrada en la mediación del transporte de carga a través de las capas modificadas. Aunque la química completa y procesos de mediación que están involucrados en la película del electrodo no siempre han sido totalmente comprendidos, existe un gran número de modelos que describen la actividad electroquímica de una película delgada. En estos modelos se estudian los efectos de parámetros, tales como el potencial electroquímico, el grosor y morfología de las películas aplicadas sobre la respuesta electroquímica. A continuación se describen los diferentes tipos de electrodos modificados para la aplicación electroanalítica.

1.1.1 Modificación superficial de electrodos

Los métodos más importantes utilizados para la modificación de superficies de electrodos se resumen de la siguiente manera:

- 1) Adsorción
- 2) Ataque covalente
- 3) Recubrimiento polimérico

Dentro del método de adsorción se tiene, la técnica de Langmuir-Blodgett [4] que consiste en preparar monocapas en interfases aire-agua y transferirlas a un soporte sólido (figura 1.1). Se caracterizan por la disposición y densidad de las moléculas anfifílicas (moléculas con una parte hidrofóbica y otra hidrofílica) bien definida. Sin embargo, el problema fundamental en el uso generalizado de esta técnica, consiste en la ausencia de estabilidad mecánica producto de la débil adsorción de la molécula sobre el sustrato.

Estas películas se han utilizado en la preparación de sensores a iones simulando canales proteicos de intercambio iónico de membranas biológicas [19,20].

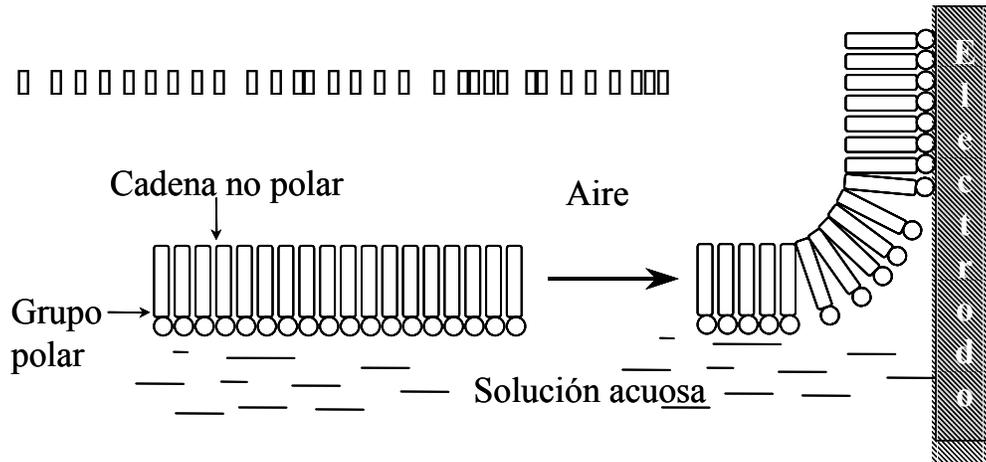


Figura 1.1. Esquema de preparación y estructura de películas Langmuir-Blodgett.

La construcción de superficies modificadas químicamente con adsorbatos orgánicos sobre soportes sólidos es simple; sin embargo, el método de preparación puede variar con las características del diseño. Tal modificación de superficies es prometedora para el desarrollo de nuevas clases de interfases disponibles para ser utilizadas en la prevención de la prevención de corrosión, desarrollo de materiales electrónicos, separación y química de sensores. Numerosos estudios han sido presentados sobre la adsorción de compuestos organotiolados sobre superficies de un metal bien conocido, algunos de ellos describen propiedades de la superficie resultante del ensamblaje de organotioles sobre oro son por mucho las mejor caracterizadas. Esta gran riqueza de conocimientos acerca de las superficie Au/organotiol ha permitido desarrollar aplicaciones prácticas [21].

Esta técnica ha sido muy utilizada y perfeccionada en los últimos años y se le ha nombrado como la técnica de formación de monocapas autoenzambladas (Self-

Assembled Monolayers SAMs) [22,23]. Esta técnica está basada en la adsorción de un compuesto activo sobre la superficie de un sustrato que, como consecuencia de una reacción química superficial, resulta en una monocapa orgánica de organización y empaquetamiento bien definido (Figura 1.2). La afinidad química entre el sustrato y uno de los grupos funcionales del compuesto activo controla la formación del recubrimiento orgánico, su estructura, empaquetamiento, orientación, tal que las propiedades químicas y fisicoquímicas superficiales que se encuentran íntimamente ligadas con las tres regiones que conforman la estructura molecular del compuesto activo, las cuales son: el grupo funcional, el grupo espaciador y el grupo de anclaje [24]

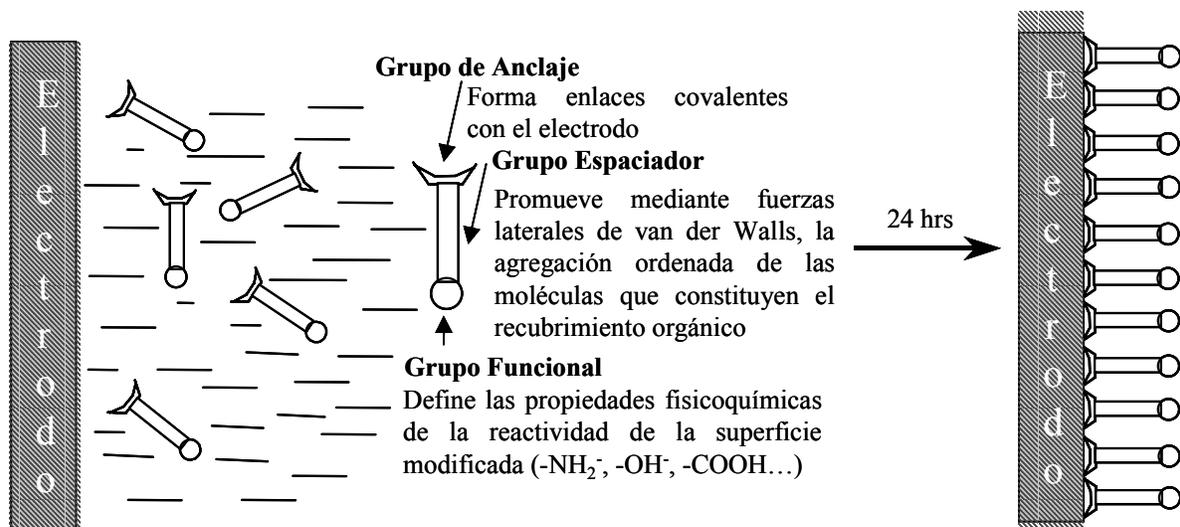


Figura 1.2. Esquema de preparación y estructura de películas SAMs [24].

Así, la naturaleza química del grupo funcional puede constituir por ejemplo la región activa en un sensor electroquímico. La región espaciadora promueve fuerzas laterales de van der Waals, la agregación ordenada de las moléculas que constituyen el recubrimiento orgánico. El grupo de anclaje es importante ya que confiere una cierta estabilidad mecánica al sistema formando enlaces covalentes

con el sustrato. Con este procedimiento se obtiene un electrodo modificado con monocapas por adsorción química (Fig 1.3), con características de selectividad a reacciones electroquímicas que son caracterizadas por voltamperometría cíclica. [22, 25-27].

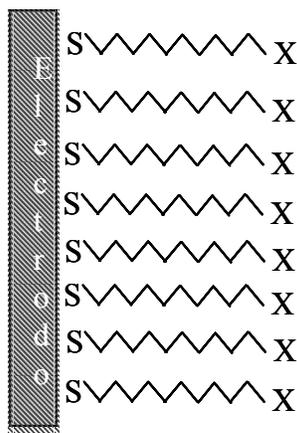


Figura 1.3. Electrodo modificado con 1(10-Mercaptodecil) Timina [26].

También se ha utilizado la modificación electroquímicamente asistida, la cual es una técnica relativamente nueva para modificar electrodos de carbono, mediante la generación de radicales de una solución con especies químicas que posean grupos funcionales como aminas, hidroxilos y ácidos carboxílicos entre otros [28-29]. Los radicales se generan aplicando una perturbación de potencial suficientemente positiva para lograr la modificación del sustrato.

Estas técnicas nos ofrecen diferentes alternativas para la obtención de electrodos modificados en distintos tipos de sustratos de acuerdo con el propósito de la investigación.

Para mejorar la estabilidad y selectividad de estos electrodos se han utilizado diversas moléculas capaces de interactuar con fuerzas de enlace de tipo de van der Waals; las especies químicas que han sido más utilizadas para modificar electrodos son las moléculas a las que se denominan Anfitrión las cuales poseen

una cavidad donde pueden aceptar una molécula a la que se denomina Huésped. Se pueden citar: éteres corona [30,31], calixerenos [32], criptandos [33], rotaxanos [34], y ciclodextrinas [35], entre otras nuevas moléculas que se han sintetizado para este fin. Las ventajas de las ciclodextrinas en comparación con los demás compuestos anfitriones es su capacidad de formar complejos de inclusión en solución acuosa y en estado sólido. Se consideran como las mejores por tener una verdadera cavidad.

1.2 Ciclodextrinas.

Las ciclodextrinas (CDs) pertenecen a la familia de los oligosacáridos cíclicos y están constituidas por n unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces (1-4) glucosídicos (Fig 1.4) [35].

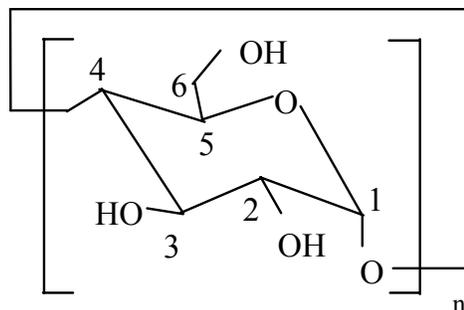


Figura 1.4. D-Glucopiranosas, unidad fundamental de las CDs n-Ciclodextrinas.

La nomenclatura más aceptada para identificar a las CDs, consiste en proporcionar el nombre de acuerdo al número de unidades de D-glucopiranosas; de seis (Fig. 1.5), siete y ocho unidades de D-glucopiranosas respectivamente (α , β y γ -CDs). Estas CDs también son conocidas como ciclooligoamilosas y se denominan como ciclohexaamilosa (CA6), cicloheptaamilosa (CA7) y ciclooctaamilosa (CA8). La

estructura geométrica, de las CDs no es completamente cilíndrica, ya que presentan una forma de cono o canasta [35-36]

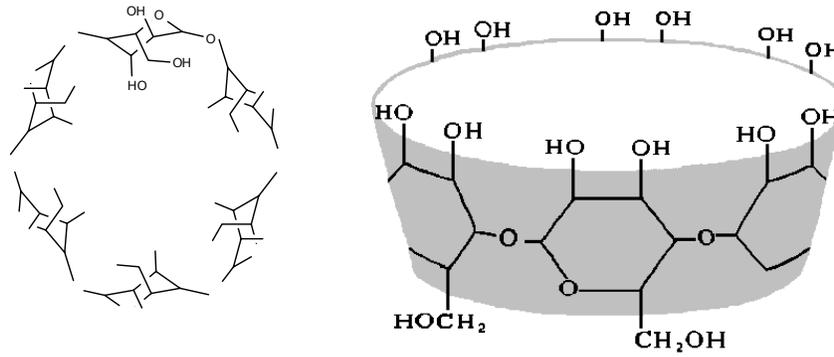


Figura 1.5. α -Ciclodextrina formada por seis unidades de D-glucopiranososa.

La estructura de las unidades sacáridas de las CDs, presenta un mínimo energético en la conformación 4C_1 [37]. En el borde superior se encuentran todos los grupos hidroxilo secundarios de C-2 y C-3; en torno al borde inferior están colocados los primarios de C-6 (Fig. 1.4 y 1.5) [35-38]. La cavidad está estructurada por un anillo de átomos de hidrógeno (enlazados a C-5), un anillo de átomos de oxígeno del enlace D-glucosídico y otro anillo de átomos de hidrógeno (enlazado a C-3), haciendo la cavidad relativamente apolar. Los pares de electrones no enlazados del oxígeno glucosídico están direccionados hacia el interior de la cavidad, produciendo una alta densidad electrónica, proporcionando a éstas algunas características de base de Lewis.

El segundo anillo de hidrógeno está formado por los grupos hidroxilo de C-2-OH de una unidad D-glucopiranososa y C-3-OH de la unidad D-glucopiranososa adjunta, estabilizando la molécula de CD. En la estructura de la β -CD este anillo

secundario intramolecular, es bastante rígido, lo que causa probablemente que la β -CD sea la menos soluble de todas las CDs.

Para la α -CD el anillo de hidrógeno está incompleto, por que una unidad D-glucopiranososa está en una posición distorsionada. En consecuencia, en lugar de seis enlaces de hidrógeno posibles, solamente cuatro se pueden estabilizar totalmente. La γ -CD tiene una estructura no coplanar, más flexible, por lo tanto, ésta es la más soluble de las tres CDs.

Actualmente se conoce la existencia de las δ , ε -CD que contienen nueve y diez unidades D-glucopiranososa, también se han encontrado CDs más grandes de 14 a 26 unidades de D-glucopiranososa. La δ -CDs no tienen la estructura común, ya que tiene una forma de cilindro colapsado y su cavidad es más pequeña en comparación con las tres CDs mencionadas.

1.2.1. Propiedades físicas y químicas.

Las CDs son compuestos cristalinos, homogéneos, no higroscópicos. Además por ser un carbohidrato tiene actividad óptica ya que son moléculas quirales dextrorrotatorias, debido a los centros asimétricos que se encuentra en el carbono 2. Esta propiedad es muy útil para separar moléculas de inclusión que tengan propiedades ópticas y se encuentren en una mezcla racémica [35].

En la figura 1.6, se muestran la forma y dimensiones geométricas de las CDs. así como en la tabla 1, se presentan la propiedades físicas más importantes. [36]

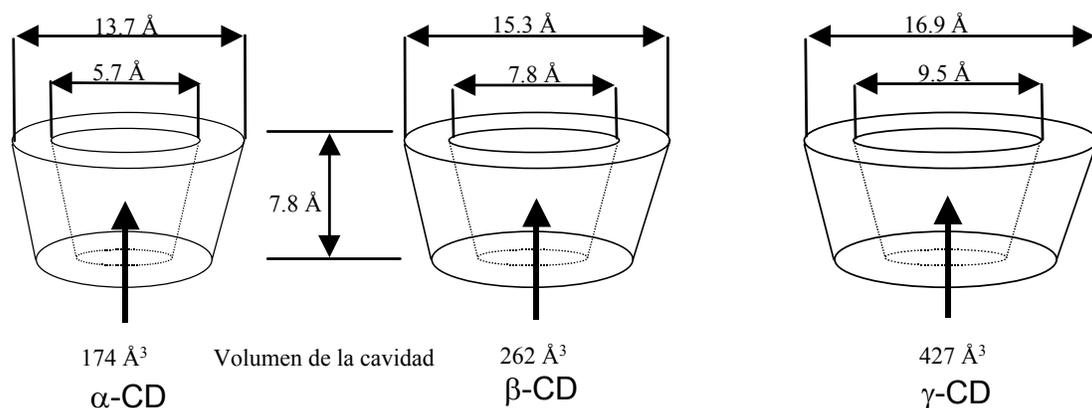


Figura 1.6. Estructura y dimensiones geométricas aproximadas de α , β y γ CDs.

Tabla 1. Dimensiones y propiedades físicas de CDs.[36]

Propiedades y dimensiones	$\alpha\text{-CD}$	$\beta\text{-CD}$	$\gamma\text{-CD}$
No. De unidades de glucosa	6	7	8
Peso molecular (g/mol)	972	1134	1296
Solubilidad en agua (g/100mL) a 25 C	14.5	1.85	23.2
Diámetro interno (Å)	4.7 - 5.3	6.0 - 6.5	7.5 - 8.3
Diámetro externo (Å)	14.6-15.0	15.4-15.8	17.5-17.9
Altura (Å)	7.8	7.8	7.8
Vol. Aprox.de la cavidad, (Å ³)	174	262	427
Vol. Aprox.de la cavidad en un mol de CD, (mL)	104	157	256
pKa (por potenciometría) a 25 °C	12.332	12.202	12.081
Rotación específica [α] D(°)	+150.5° ± 0.5°	+162.5° ± 0.5°	+177.4° ± 0.5°
Punto de fusión (°C)	No reportada	290	300
Punto de descomposición (°C)	No reportada	300	No reportada
Forma cristalina	Hexagonal o agujas	Láminas rectangulares	Láminas cuadradas

1.2.2. Solubilidad.

Una de las propiedades más importantes de las CDs, está relacionada con la distribución de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Los grupos hidroxilo hidrofílicos ocupan ambos extremos del cono, favorecen la solubilidad en agua de las CDs. La parte interna de la cavidad, es hidrofóbica, por estar cubierta de hidrógenos C-3-H, C-5-H y C-6-H₂ y de oxígenos O-4 del enlace glucosídico. Por esta razón la cavidad provee una matriz hidrofóbica en solución acuosa, la cual permite el término de “ambiente microheterogéneo” (Fig. 1.7) [37]

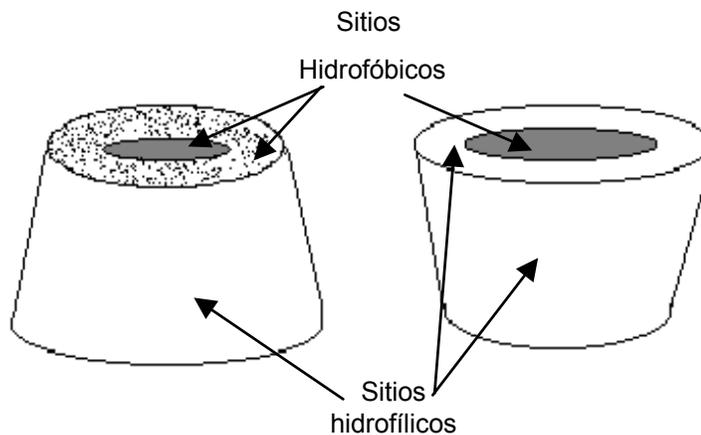


Figura 1.7. Representación de las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas de las CDs.

El interés por estudiar la solubilidad de las CDs, se debe a que conociendo su estructura en solución acuosa se podrá dilucidar con mayor precisión el tipo de interacciones que participan en la formación de los complejos de inclusión, así como su estequiometría.

En la tabla 1, se muestran los valores de la solubilidad en agua para las CDs, siendo la α -CD y la γ -CD sustancialmente más solubles que la β -CD. La

solubilidad de las CDs en presencia de diferentes solventes utilizados como precipitantes para la separación selectiva de CDs, se presentan en la tabla 2 [39].

En general las CDs son muy solubles en solventes polares apróticos (medio adecuado para la síntesis de CD modificadas, tales como dimetilsulfóxido (DMS), dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida y piridina, mientras que son poco solubles en disolventes como etanol, metanol y gliceroles [40].

Tabla. 2. Solubilidad en diferentes solventes utilizados para precipitación selectiva de CDs [36].

Precipitantes	α -CD (g/100mL)	β -CD (g/100mL)	γ -CD (g/100mL)
Éter de petróleo	No reportado	0.120	No reportado
Aceite mineral	No reportado	0.030	No reportado
Ciclohexano	0.15	0.060	No reportado
Benceno	0.80	0.070	No reportado
Cloroformo	0.80	0.070	No reportado
Tricloroetileno	0.26	0.030	0.03
Tetracloroetileno	0.70	0.004	0.01
Anilina	No reportado	\approx 0.300	0.40
Tolueno	0.90	0.060	0.04

También se ha reportado la solubilidad de las CDs en cosolventes o mezclas de solventes orgánicos-agua, los que se han utilizado con el propósito de aumentar la solubilidad de las CDs, por ejemplo, acetonitrilo, tetrahidrofurano y alcoholes en

diferentes proporciones con agua. Los sistemas de mezclas de solventes son ampliamente utilizados en los estudios de complejación para la determinación del tamaño de la cavidad de las ciclodextrinas, así mismo, son utilizadas como fase móvil en cromatografía de líquidos (HPLC); método utilizado para estimar las constantes de equilibrio de los complejos, entre otros objetivos [40-42].

Las CDs forman un tipo particular de compuestos denominados “**complejos de inclusión**”, los cuales están formados por una molécula denominada “huésped”, que se aloja en la cavidad de la molécula denominada “anfitrión” como las CDs. Las interacciones predominantes en los complejos de inclusión son las fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno y efectos estéricos, las cuales provocan cambios importantes en las propiedades de las CD, tales como aumentar su solubilidad, reactividad química, conformación estructural, en solución disminuyen la volatilidad del solvente, entre otras. Por estas razones, las CD tienen una gran aplicación en la industria química, por ejemplo, en la industria farmacéutica como sistema de liberación y solubilización de fármacos, en la industria alimentaria como preservativo de olores y sabores, en el área biológica para mimetizar sitios activos de enzimas, e imitar de algún modo los mecanismos de reconocimiento molecular que forman parte importante de los procesos bioquímicos en la catálisis enzimática que se lleva a cabo en los organismos vivos. También se han utilizado las CDs en la fabricación de biosensores, entre otras aplicaciones [35, 43-46].

El estudio de la modificación de las CDs se ha incrementado por los múltiples beneficios que se obtienen con éstas, pues conservan su capacidad de formar complejos de inclusión, y algunas propiedades son mejoradas, como la solubilidad, reactividad química y la selectividad.

La estrategia que se emplea en la modificación depende del propósito del producto final. La modificación de las CDs consiste en sustituir los grupos OH ubicados en los carbonos 2, 3 y 6 de la molécula, por un grupo funcional de interés, como grupos sulfonilos [47] alquilos [48], fosforilos [49], sales de ácidos carboxílicos [50], entre otros.

Dentro de la información obtenida se encontró que se han sintetizado polímeros a partir de CDs sustituidas. A continuación se presentan algunos polímeros de CD y su obtención.

Los polímeros de ciclodextrinas (PCD) están clasificados dentro de las ciclodextrinas modificadas, ya que su obtención se hace a partir de un enlazamiento de CD con epíclorohidrina en solución básica [51-54].

De los estudios realizados con polímeros de CD se encontró que los formados con α -CD y β -CD, mantienen su habilidad de formar complejos de inclusión, (las moléculas neutras están enlazadas principalmente por interacción hidrofóbica), además son solubles en agua (PCDS), en estado sólido son amorfos y estables en solución [52-55].

Para el β -PCDS se conoce que el contenido de β -CD es de 58.0% y tiene un peso molecular de 9000 g/mol; mientras que para el α -PCDS se tiene un 55.0% de α -CD.

También se encontró que el β -PCDS se separa en dos fracciones por cromatografía, la fracción pequeña (β -PCDS-P) que tiene un peso molecular promedio de 1600g/mol y un contenido de β -CD de 51.0% y de la fracción grande (β -PCD-G) se determinó que es el polímero real con un peso molecular promedio de 9000g/mol y su aparente contenido de β -CD de 51.4 % [55].

Ya que estos polímeros conservan su capacidad de formar complejos de inclusión, se han reportado estudios acerca de encapsulación de fármacos de su liberación in situ. Por otro lado los estudios realizados con electrodos modificados con polímeros de CD (PCD) [56], se preparan colocando una película del polímero que se forma por el entrelazamiento de PCDS y dialdehído glutárico en solución acuosa acidificada (10mM HCl). La película formada es insoluble en agua y solventes orgánicos. Estos electrodos pueden ser utilizados en el análisis cuantitativo o para encontrar las condiciones adecuadas de trabajo (pH, estabilidad, potencial) para la liberación de las moléculas incluidas en el polímero por ejemplo las moléculas de fármacos. Cabe mencionar que existe un polímero comercialmente disponible (β -PCD-25) y es distribuido por Chinoin Pharmaceutical Works Ltd., Budapest.

Hasta el momento no se ha encontrado información a cerca de síntesis de la polímeros de CDs con métodos electroquímicos, solo se encontro información de CD modificadas para sintetizar polímeros por métodos químicos. Por lo tanto, en este trabajo se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo para obtener electrodos modificados electroquímicamente con CDs y emplearlos en la determinación de metales pesados.

Por otro lado, realizar un estudio fundamental para determinar la capacidad de las CDs para formar complejos de inclusión con metales pesados por ser contaminantes altamente tóxicos y que han sido pocos estudiados con estas especies químicas, y proponer una alternativa en la detección de metales pesados en los posibles afluentes.

Para alcanzar esta meta se plantearon los siguientes objetivos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVOS GENERALES.

- * Determinar la capacidad e las CDs para formar complejos de inclusión y determinar las constante de formación de complejos de inclusión de β -CD con Pb(II).
- * Obtener y caracterizar electrodos de pasta de carbono (CPE) modificados a partir de ciclodextrinas, mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica.
- * Obtener las respuestas electroquímicas de voltamperometría de redisolución anódica para determinar metales pesados.

1.7.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar la capacidad de la CDs para formar complejos de inclusión con Pb(II) cambiando la hidrofobicidad de la CDs.
- Determinar la capacidad de la β -CD para formar complejos de inclusión con Pb(II) al cambiar su entorno químico.
- Obtener las condiciones óptimas de para la modificación de los CPE con las CDs
- Caracterizar los CPE por Voltamperometría cíclica, así como, determinar su estabilidad y su morfología.
- Caracterizar el proceso electroquímico de los metales pesados con los electrodos modificados, y encontrar las mejores condiciones de trabajo para su determinación por voltamperometría de redisolución anódica.

Capítulo 2

Estudios termodinámicos de la ciclodextrina.

Capítulo 2

2 Estudios termodinámicos de la ciclodextrina.

2.1 Introducción.

En los últimos años el estudio de las ciclodextrinas (CDs) se ha ido incrementando día a día debido a que son moléculas con características muy interesantes y con capacidad de formar complejos de inclusión [1-3].

Los complejos de inclusión son especies químicas que consisten de dos o más moléculas asociadas en la cual una de las moléculas, “el anfitrión”, forma o posee una cavidad en la cual puede admitir una molécula “huésped” en su interior, resultando de esto una asociación estable sin la formación de enlaces covalentes (Fig. 2.1).

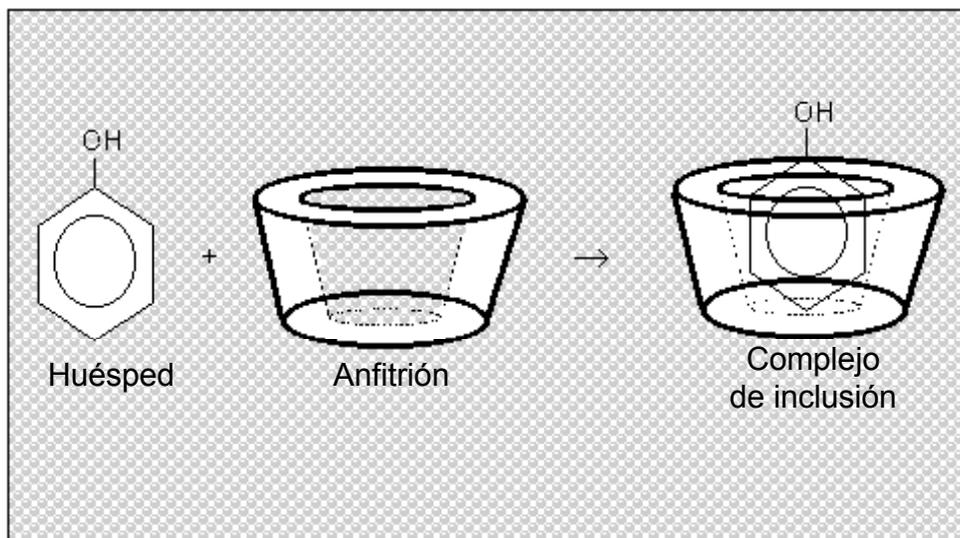


Figura 2.1. Representación de la formación de un complejo de inclusión entre una molécula huésped con una CD.

La capacidad de las CDs (α , β y γ) para formar complejos de inclusión es atribuida a su estructura molecular de cono truncado con una cavidad, ya que están formadas de unidades de D-glucopiranososa en forma cíclica, que pueden interaccionar fácilmente con moléculas (huésped). Estas interacciones se pueden llevar a cabo en dos diferentes niveles uno en la cavidad hidrofóbica y otro en el plano hidrofílico por los grupos OH de la CD [4].

Las ventajas comparativa de las ciclodextrinas respecto de los demás compuestos anfitriones es su capacidad de formar complejos de inclusión en solución acuosa y en estado sólido, se consideran como las mejores por tener una verdadera cavidad.

Schardinger [3] fue el primero en descubrir esta propiedad, posteriormente Freundenberg y colaboradores [1] realizaron sus primeras interpretaciones sobre estos compuestos, y la consideración de cómo estos complejos de inclusión molecular se forman en la cavidad de las CDs. Freundenberg, también sugirió que las fuerzas hidrofóbicas podrían ser las responsables de la unión entre las moléculas dentro de la cavidad. Broser y Loutsch [5] determinaron la estequiometría 1:1 de los complejos de inclusión con las CDs. La primera evidencia molecular de la formación de un complejos de inclusión se realizó por difracción de rayos X [2].

La capacidad de formar complejos de inclusión, se atribuye a que la cavidad es hidrofóbica y en la forma hidratada la CD tiene un estado de alta energía, por lo que la cavidad presenta características de receptor, y puede capturar fácilmente moléculas orgánicas hidrofóbicas y compuestos inorgánicos. Cabe mencionar que debido a los distintos tamaños de las cavidades de cada una de las ciclodextrinas, éstas interaccionan con moléculas de diferente tamaño con las que formarán complejos, razón por la que son muy selectivas [1,6,7].

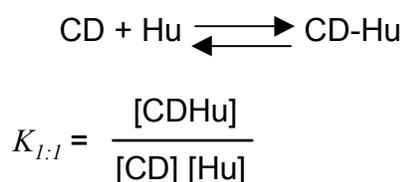
La estequiometría de los complejos de inclusión más común es la de 1:1, sin embargo, existen evidencias de la asociación 2:1, 1:2, 2:2 o más complicadas con un alto orden de equilibrio. [8]

La formación de complejos de inclusión es debida a las interacciones débiles que intervienen en los procesos de asociación. Las cuales se pueden dividir en básicamente cinco categorías:

1. Interacciones electrostáticas: ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-inducido por dipolo entre otros términos de orden más alto.
2. Puentes de hidrógeno.
3. Fuerzas de Van der Waals.
4. Efecto hidrofóbico.
5. Interacciones π - π .

Es importante resaltar que cada interacción es débil por lo que en general no es suficiente para mantener la asociación de dos moléculas. Por lo tanto, la asociación molecular puede lograrse mediante la cooperación simultánea de varias interacciones débiles. [8]

El complejo de inclusión puede ser aislado como sustancia cristalina estable. En la disolución del complejo, se establece un equilibrio para las especies asociadas (CD-Hu) y disociadas (CD y huésped Hu), que está definido por la constante de estabilidad del complejo (K_c), representando por el siguiente equilibrio termodinámico:



Las interacciones entre un huésped poco soluble y una CD en solución acuosa provoca los siguientes efectos:

* La concentración del huésped en fase acuosa se incrementa significativamente, mientras la concentración de la CD disuelta disminuye. Este último no siempre es cierto, ya que los huéspedes ionizados o compuestos estabilizados con enlaces de hidrógeno podrían favorecer que la solubilidad de las CDs se incremente.

* Las propiedades espectroscópicas del huésped están modificadas; por ejemplo, los cambios químicos de los átomos aparecen anisotrópicamente modificadas en el espectro RMN. También cuando un huésped quiral se inserta en la cavidad quiral de la CD, cambian la actividad óptica, y muestran un efecto Cotton fuertemente inducido sobre el espectro de dicroísmo circular. Algunas veces el máximo de un espectro UV-Vis está desplazado varios nm. La fluorescencia se incrementa, esto es atribuido a la reducción en colisiones del huésped sobre su fijación dentro de la CD.

* La reactividad de las moléculas incluidas se modifica. En muchos casos la reactividad decrece, por ejemplo, el huésped se estabiliza, y se comporta como una enzima artificial, acelerando varias reacciones y modificando el campo de reacción.

* La difusión y la volatilidad (en caso de sustancias volátiles) del huésped incluido, disminuyen fuertemente.

* Los complejos pueden ser más hidrofílicos y su movilidad en cromatografía es modificada.

Y en estado sólido:

* La sustancia complejada está molecularmente dispersa en una matriz de carbohidratos, formando una fase macrocristalina o amorfa, aun con moléculas gaseosas incluidas.

* Los complejos están protegidos eficientemente contra algún tipo de reacción, excepto para los grupos hidroxilo de la CD, en donde pueda catalizar reacciones con ellos.

* La sublimación y volatilidad está reducida a un nivel muy bajo.

*El complejo es hidrofílico, fácilmente humedecido y de rápida solubilidad.

Por esta razón, las ciclodextrinas tienen una gran aplicación en la industria química, por ejemplo, en la industria farmacéutica como sistemas de liberación y solubilización de fármacos [9, 10], en la industria alimenticia, como preservativo de olores y sabores [11], en el área biológica se han utilizado para mimetizar sitios activos de enzimas [12], para imitar de algún modo los mecanismos de reconocimiento molecular que forman parte importante de los procesos bioquímicos en la catálisis enzimática y como biosensores, entre otras aplicaciones [1-4,6].

Para determinar las constantes de formación de los complejos de inclusión se han empleado todas las técnicas descritas arriba de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas de cada molécula huésped. También es importante resaltar que en lo que concierne al estudio del área de los sensores se han aplicado técnicas electroquímicas para determinar constantes de formación superficiales.

2.1.1. Técnicas utilizadas para determinación de complejos de inclusión superficiales

Se ha observado que las ciclodextrinas funcionalizadas (modificadas) mejoran la solubilidad y la selectividad. Recientes investigaciones[13-15], muestran que al modificar a la CD con grupos tioles forman monocapas sobre electrodos de Au por adsorción química, obteniendo un electrodo modificado y

selectivo a reacciones electroquímicas que son caracterizadas por voltamperometría cíclica (Fig 2.2). Mediante un modelo matemático adecuado se puede obtener las constantes de formación de complejos de inclusión con los analitos de interés en particular de moléculas orgánicas como el ferroceno y derivados. [13-16].

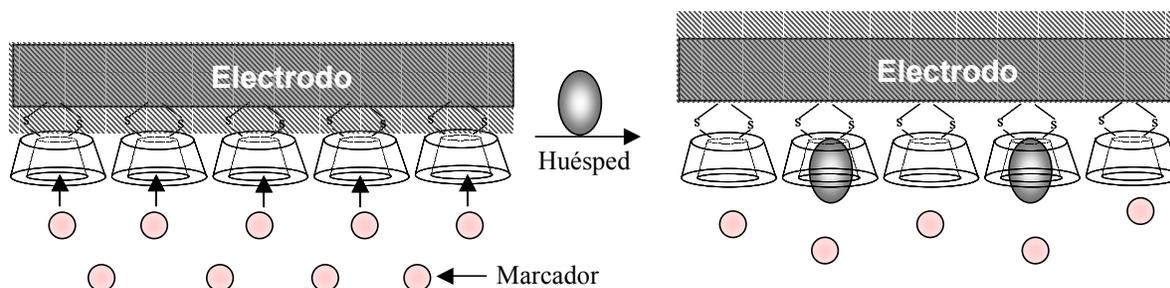


Figura 2.2. Esquema de un electrodo modificado y su interacción con una molécula huésped.

Los electrodos modificados con CD se pueden caracterizar empleando una molécula electroactiva que forme complejos de inclusión débil con la CD, al que se le llama marcador. Con este sistema se obtiene un voltamperograma cíclico, posteriormente se adiciona el analito de interés y se observa una disminución en la corriente. La constante K puede ser determinada utilizando la ecuación de adsorción de Langmuir [17].

Finalmente se deduce que el recubrimiento de β -CD es igual al recubrimiento del marcador incluido en la cavidad de la β -CD, haciendo la comparación sobre un electrodo en ausencia de CD [15]

Otra técnica electroquímica utilizada para determinar el área recubierta es la impedancia que utiliza la ecuación de Sabatini y Rubinstein [18] Estas técnicas se han utilizado en estudios de reconocimiento molecular, tal como con el ferroceno que suele utilizarse para la síntesis de enzimas del tipo oxirreductasas [19]. En ocasiones se utiliza como base y se funcionaliza con cadenas largas de hidrocarburos tioladas para modificar a las CDs y mediante la adsorción química

modificar la superficies de un electrodo de Au, los cuales se emplean como receptores artificiales para explicar algunos mecanismos de enzima-sustrato. [15-19].

Otras investigaciones, se han enfocado a analizar el efecto de aniones tales como ClO_4^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , F^- y Cl^- con las CDs. Se ha comprobado que en algunas ocasiones estos aniones favorecen la solubilidad de las CD y a la formación de complejos de inclusión. Los resultados de estos estudios muestran que los iones pequeños como el Cl^- es más polar y por lo tanto disminuye la solubilidad de hidrocarburos, mientras que iones grandes como ClO_4^- es menos polar e incrementa la solubilidad de los hidrocarburos en agua. De estos estudios se han calculado constantes de complejos de inclusión ternarios, es decir, que existe una interacción entre CD- anión - huésped. [20-21]

Con toda la información obtenida, es evidente que la mayor parte de las referencias de los complejos de inclusión, se refiere generalmente a moléculas orgánicas, y son mínimas las investigaciones que se han encontrado hasta el momento del estudio de complejos inclusión con iones metálicos, por ejemplo Con Ni(II), La(I), Cu(II), Ca(II), Na(I) y han comprobado su importancia en la aplicación como agentes en la liberación de fármacos o en procesos de reconocimiento molecular [22,23]. También se encontró que para favorecer la formación de complejos de inclusión con metales, se han utilizado complejos de coordinación del metal para favorecer la formación del complejo de inclusión [22].

Con base a la información bibliografía en este trabajo se propone hacer un estudio para determinar, si es posible, la formación de complejos de inclusión CD-metal

Por lo tanto, en este capítulo se presenta un estudio de la formación de complejos de inclusión Pb(II)-CD: a) superficiales modificando la hidrofobicidad

de la CD con el medio electrolítico y: b) en solución cambiando el entorno químico del Pb(II).

2.2 Determinación de constantes de inclusión superficiales.

Para la caracterización de Pb(II) se preparó una solución a una concentración 1×10^{-4} M en un medio 1 M HClO₄ y una solución de Pb(II) y β -CD a una concentración de 1×10^{-4} y 0.01 M respectivamente. Los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron en un intervalo de potencial de -1.5 a 0.6 V/SSE a una velocidad de barrido (ν) 0.1 Vs^{-1} iniciando del potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) -0.055 el barrido de potencial en sentido negativo.

2.2.1 Estudio electroquímico

En la figura 2.3 se presentan los voltamperogramas cíclicos de las soluciones del electrolito soporte, de una solución Pb(II) y una solución Pb(II) con β -CD obtenidos con un CPE. La figura 2.3a presenta el comportamiento electroquímico del medio electrolítico 1 M HClO₄ con el CPE donde se observa el muro de reducción en el límite de los potenciales negativos. El espectro electroquímico de Pb(II) se presenta en la figura 2.3b, donde se observa el comportamiento típico redox de plomo sobre el CPE. Se presenta un pico catódico (r_4) que se asocia al proceso de reducción de $\text{Pb(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Pb(0)}$ a un $E = -1.23$ V/SSE con una corriente de pico catódica (i_{pc}) de $43.03 \mu\text{A}$ y al invertir el sentido del potencial se observó un cruce que es característico de un depósito de Pb(0) sobre el CPE durante la reducción, por lo que la superficie modificada favorece que Pb(II) se siga reduciendo. Posteriormente se observó un segundo cruce el cual suele asociarse con el potencial de equilibrio (E_{eq}) en -0.928 V/SSE [24] y por último se

obtuvo un pico anódico (o_4), el cual corresponde al proceso de oxidación de $Pb(0) \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ en un $E = -0.865$ V/SSE y una corriente de pico anódica (i_{pa}) $35.7 \mu A$ característico de un proceso de redisolución del metal [17].

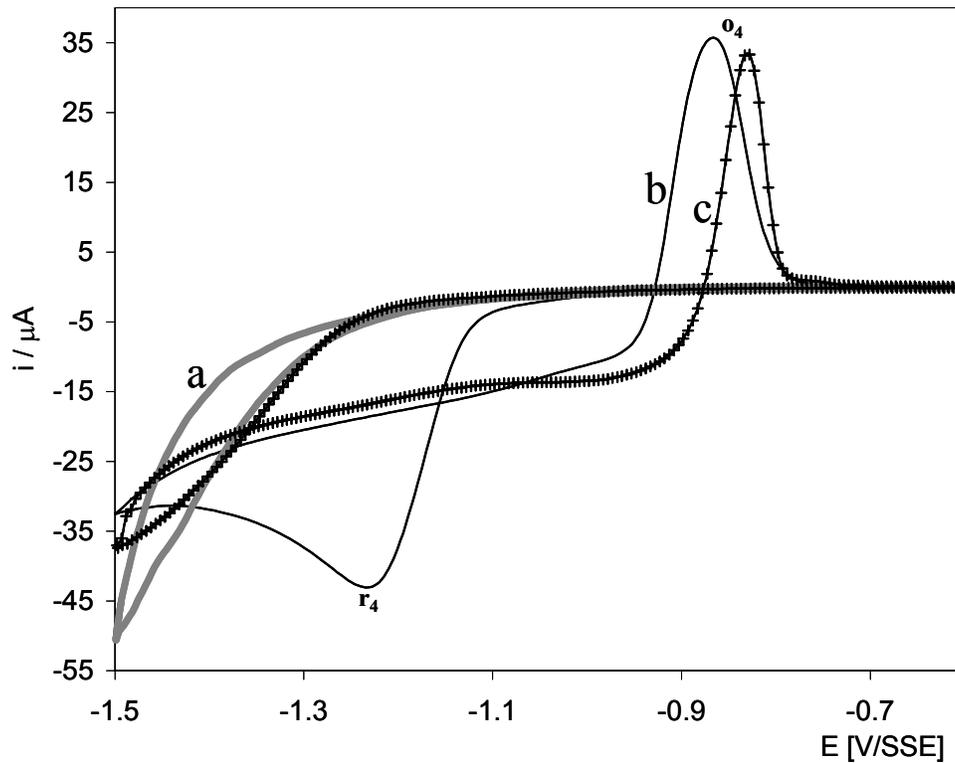


Figura 2.3. Voltamperogramas cíclicos de un CPE a) electrolito soporte 1 M $HClO_4$. y de soluciones $Pb(II)$ 1×10^{-4} M b) libre de β -CD y c) con 0.01 M β -CD Barridos de potencial iniciando a potenciales negativos a una $v = 0.1$ Vs^{-1} .

El voltamperograma cíclico obtenido para $Pb(II)$ en presencia de β -CD se muestra en la figura 2.3c. En este caso se observa que el proceso de reducción se desplaza a potenciales más negativos y al invertir el sentido del potencial aún se presenta el primer cruce también desplazado y el segundo cruce se presenta a un E_{eq} de -0.878 V/SSE. El pico de oxidación se presenta bien definido en un potencial de -0.828 V/SSE con una $i_p = 33.28 \mu A$.

Con los resultados obtenidos es evidente que la respuesta electroquímica de Pb(II) se afecta con la presencia de la β -CD en la solución, lo cual indica que es probable que exista una interacción entre estas especies sobre la superficie del CPE posiblemente asociado a la formación de un complejo de inclusión.

Es probable que durante el barrido de potencial la β -CD se estimule para la adsorción sobre el CPE. Así que considerando esta posibilidad se decidió realizar un experimento de preconcentración del CPE que consistió en sumergir el CPE en una solución 0.01 M β -CD en 1 M HClO₄ a diferentes tiempos (5, 10, 15, 20 y 30 min) a circuito abierto sin agitar la solución y posteriormente realizar voltamperogramas cíclicos en una solución 1×10^{-4} M Pb(II) en 1 M HClO₄. Los CPE preconcentrados con β -CD fueron denominados CPE- β -CD_{adsorbida}.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos se presentan en la figura 2.4. Al comparar el voltamperograma de referencia de Pb(II) con los obtenidos con el CPE- β -CD_{adsorbida} se observa que el proceso de reducción del Pb(II) sufre un desplazamiento de potencial desde -1.23 V hasta -1.39 V/SSE, una disminución en la ipc y un desplazamientos en los valores del segundo potencial de cruce de -0.928 hasta -0.875 V/SSE a medida que se incrementa el tiempo de preconcentración..

El comportamiento del proceso de oxidación también se afecta por la modificación superficial. En este caso se observa que la oxidación de Pb(0) a Pb(II) es más difícil para el CPE- β -CD_{adsorbida}, ya que este proceso aparece desplazado a potenciales menos negativos (-0.845 V/SSE) que el potencial de oxidación de Pb⁰ sobre CPE (-0.865 V/SSE). Además la corriente de pico anódico disminuye al incrementar el tiempo de preconcentración.

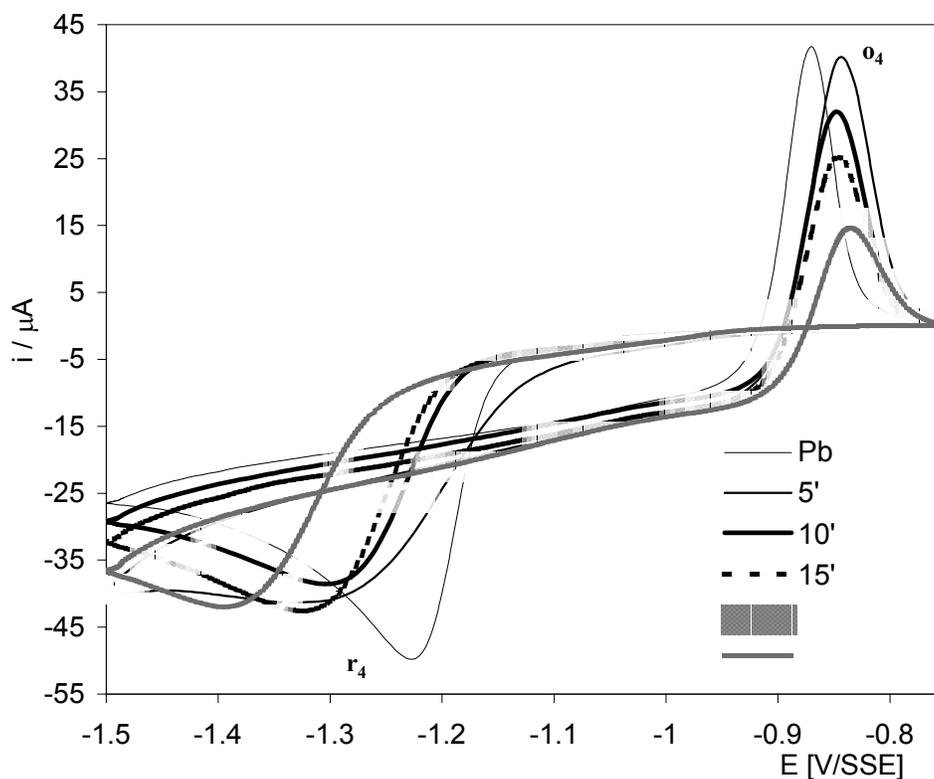


Figura 2.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos una solución 1×10^{-4} M Pb(II) en un medio HClO_4 1 M sobre un CPE y CPE preconcentrando a diferentes tiempos (5, 10, 15, 20 y 30 min) con una solución 0.01 M β -CD en 1 M HClO_4 . Barridos de potencial iniciando a potenciales negativos a una $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$.

Con estos resultados se comprueba que el β -CD es capaz de modificar la superficie del CPE por adsorción y debido a este hecho existe una interacción entre Pb(II) y β -CD que depende del grado de recubrimiento del sustrato. Todos los cambios observados en el comportamiento electroquímico de Pb(II) sugieren la formación de un complejo de inclusión.

Hasta el momento se ha comprobado que el β -CD se adsorbe en la superficie del CPE siendo mayor la interacción cuando el β -CD se encuentra en la solución ya

que la perturbación de potencial favorece la adsorción generando probablemente un arreglo bien definido.

A partir de la evidencia de la interacción Pb(II)- β -CD se propone realizar un estudio para obtener una constante de formación del complejo de inclusión tomando en cuenta la consideración de que la CD modifica la superficie del CPE.

2.2.2 Determinación de la constante de formación de CDs con Pb(II).

A 25 mL una solución de 0.01 M β -CD en un medio electrolítico 0.1 M HClO₄ se le realizaron adiciones sucesivas de 12.5 μ L de una solución 0.1 M Pb(II), registrando los voltamperogramas cíclicos después de cada adición, aplicando un programa de potencial de -1.5 a 0.6 V que inició en $E_{i=0} = -0.05$ V a una $v = 0.1$ Vs⁻¹.

En la figura 2.5, se presenta la ampliación en la zona donde aparecen los picos anódicos en los voltamperogramas cíclicos para las soluciones 0.01 M β -CD (2.5a) y 0.01 M α -CD (2.5b). Se observa que a medida que se incrementa la concentración de Pb(II) en el sistema las corrientes de pico anódico (i_{o4}) aumentan proporcionalmente. En ambos casos, el potencial de pico anódico de Pb(II) se desplaza a potenciales menos negativos (-0.813 V para β -CD y -0.810 V α -CD, con respecto a una solución libre de CD: es importante mencionar que el potencial de pico catódico también se desplaza a potenciales más negativos.

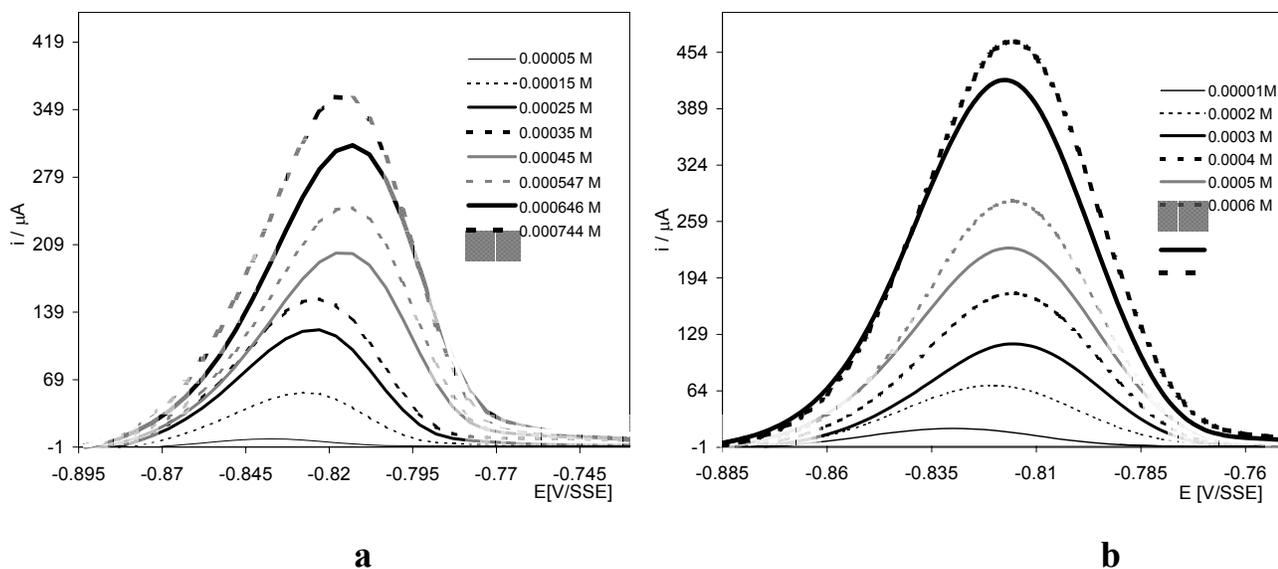


Figura.2.5. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones 0.01 M CD en HClO_4 1 M, cuando se realizan adiciones de $12.5 \mu\text{L}$ de una solución 0.1 M Pb(II) a una $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. a) sistema β -CD y b) α -CD.

Por lo tanto, debido a los desplazamientos de potencial de pico que se presentan en el estudio electroquímico de estos sistemas, se considera que hay una interacción entre $\text{Pb(II)-}\beta$ -CD y $\text{Pb(II)-}\alpha$ -CD, considerando que el Pb(II) se reduce sobre la superficie de un CPE con β -CD y α -CD adsorbidas.

La figura 2.6, muestra un gráfico de corriente de pico anódico en función de la variación en la concentración de Pb(II) para β -CD y α -CD, que se obtienen a partir de los resultados de los voltamperogramas de la figura 2.5.

En este gráfico se observa con mayor claridad la relación lineal entre el i_{pa} y la concentración de Pb(II) , y como lo confirma el análisis estadístico, la r^2 tiene un valor de 0.997 para β -CD y de 0.997 α -CD. Las ecuaciones que representan estas rectas son las siguientes:

$$i_{pa} = (-4.19 \pm 3.44)\mu\text{A} + (500827.6 \pm 6532.44) \mu\text{AM}^{-1} [\text{Pb(II)}] \quad \beta\text{-CD}$$

$$i_{pa} = (-28 \pm 3.5) \mu\text{A} + (534000 \pm 6943) \mu\text{AM}^{-1} [\text{Pb(II)}] \quad \alpha\text{-CD}$$

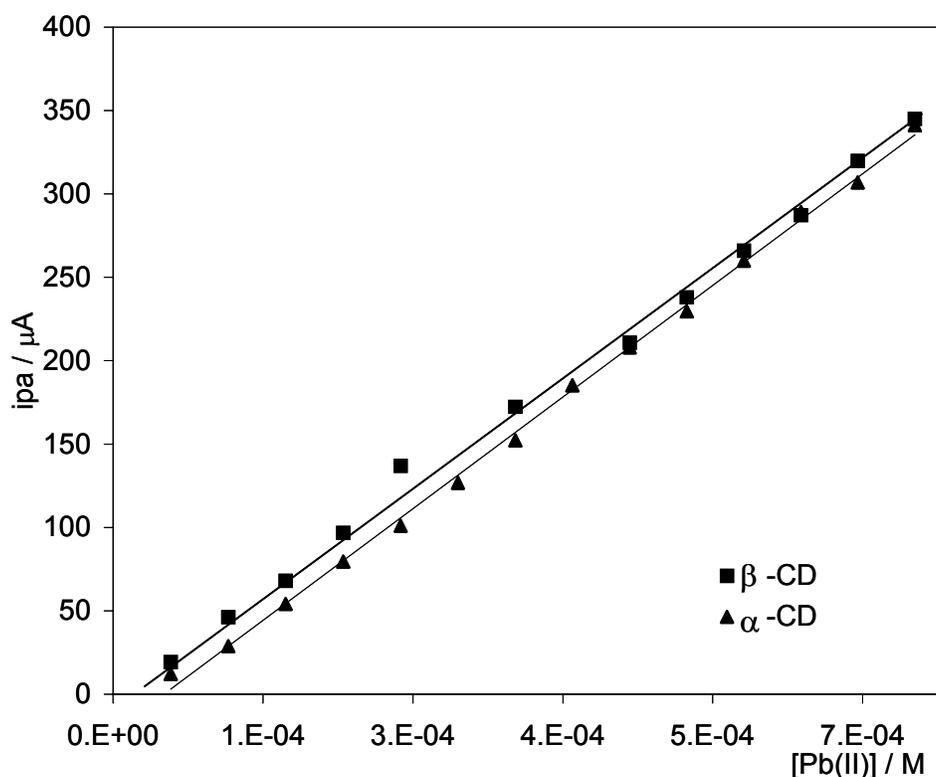


Figura 2.6 Relación de corriente de pico anódico (i_{pa}) en función de la $[\text{Pb(II)}]$ para las soluciones $\beta\text{-CD}$ y $\alpha\text{-CD}$ 0.01 M en un medio electrolítico 1 M HClO_4 , adicionando 12.5 μL de una solución 0.1 M Pb(II) .

El comportamiento de los dos sistemas es muy similar: las pendientes muestran muy poca diferencia lo cual se puede atribuir al tamaño de las moléculas, pues la $\alpha\text{-CD}$ es más pequeña que la $\beta\text{-CD}$.

Por otro lado, para confirmar la interacción de $\text{Pb(II)-}\beta\text{-CD}$ y $\text{Pb(II)-}\alpha\text{-CD}$, se preparó un sistema de referencia de Pb(II) en ausencia de las CD en una solución de electrolito soporte 1 M HClO_4 a la que se le realizaron adiciones sucesivas de Pb(II) .

En la figura 2.7a, se presenta el gráfico de la relación de i_{pa} en función de la variación de $[\text{Pb(II)}]$ para los sistemas: Pb(II) , $\text{Pb(II)-}\beta\text{-CD}$ y $\text{Pb(II)-}\alpha\text{-CD}$;

podemos observar que para el Pb(II) se obtiene una tendencia lineal pues la r^2 tiene un valor de 0.992, y la ecuación que representa a esta relación lineal está dada por:

$$i_{pa} = (-27.208 \pm 11.05) + (1038505 \pm 2611) [\text{Pb}^{2+}] \quad \text{Pb(II)}$$

Haciendo una comparación entre las ecuaciones de la recta de las dos especies de CDs y de Pb(II), se observa que la pendiente para Pb(II) es aproximadamente lo doble que las obtenidas con las CDs.

En el caso de la figura 2.7b, se muestra el gráfico de potencial de pico anódico (E_{pa}) en función de la variación en la concentración de Pb(II); se puede observar que el Pb(II) tiene un E_{pa} en -0.86 ± 0.01 V. El E_{pa} para el sistema de Pb(II)-β-CD es de -0.84 ± 0.02 V y para Pb(II)-α-CD es de -0.82 ± 0.02 V. La diferencia de potencial entre estos sistemas es de 0.05 V.

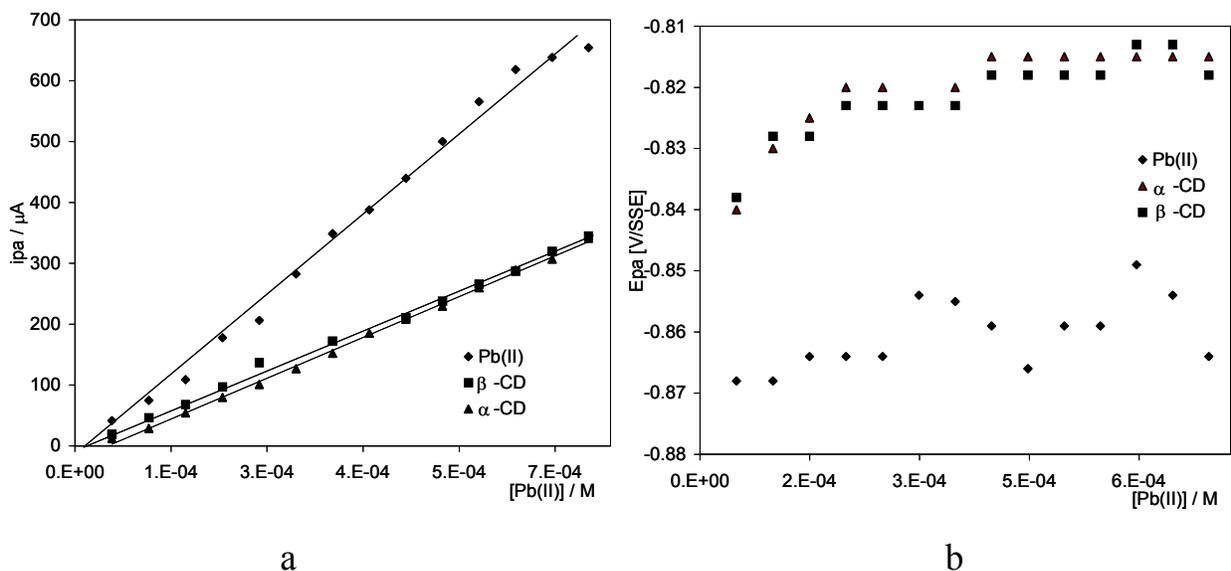


Figura 2.7 a) Relación de corriente de pico anódico (i_{pa}) en función de la $[\text{Pb(II)}]$ y b) Relación de potencial de pico anódico (E_{pa}) en función de la $[\text{Pb(II)}]$, para las sistema Pb(II), Pb(II)-β-CD y Pb(II)-α-CD

De acuerdo a los resultados obtenidos de corriente de pico y Epa en función de la $[Pb(II)]$, se confirma la formación de un complejo de inclusión entre Pb(II) con la α -CD y β -CD.

Como se mencionó anteriormente, el proceso electroquímico de Pb(II) presenta dos puntos de cruce, donde el segundo cruce en el voltamperograma cíclico se asocia al (E_{eq}) del par $Pb(II)/Pb^0$ [24]. Por lo tanto, en la figura 2.8 se muestra el gráfico de E_{eq} en función de la $[Pb(II)]$ para el sistema Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD y Pb(II). Se puede observar que para el sistema de Pb(II) libre de CD, el E_{eq} se mantiene constante en -0.9125 ± 0.0125 V/SSE con la variación de la $[Pb(II)]$, mientras que para Pb(II)- β -CD al incrementar la $[Pb(II)]$ el E_{eq} tiende a disminuir hasta llegar a alcanzar un valor constante (0.894 V). El comportamiento del E_{eq} sugiere que de acuerdo a la concentración de Pb(II) podrían existir en la solución dos especies de Pb(II)-CD en el sistema. Una cuyo E_{eq} dependa de la $[Pb(II)]$ y otra que es independiente de la concentración en el sistema. Este comportamiento pudo atribuirse a los siguientes factores:

- Cuando la adición de Pb(II) es pequeña, los complejos de inclusión se encuentran en la fase de la solución pero para realizar la transferencia de electrones, éstos tienen que difundir al electrodo o del electrodo a la solución; por esta razón, esto sugeriría la dependencia del E_{eq} en función de la $[Pb(II)]$.
- Cuando se ha adicionado una cantidad suficiente de Pb (II), éste puede llegar a interaccionar con la CD que se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo y la transferencia de carga se efectúa con esta especie que de alguna manera satura a la superficie del electrodo, por lo que el E_{eq} se mantiene constante independientemente de la concentración.

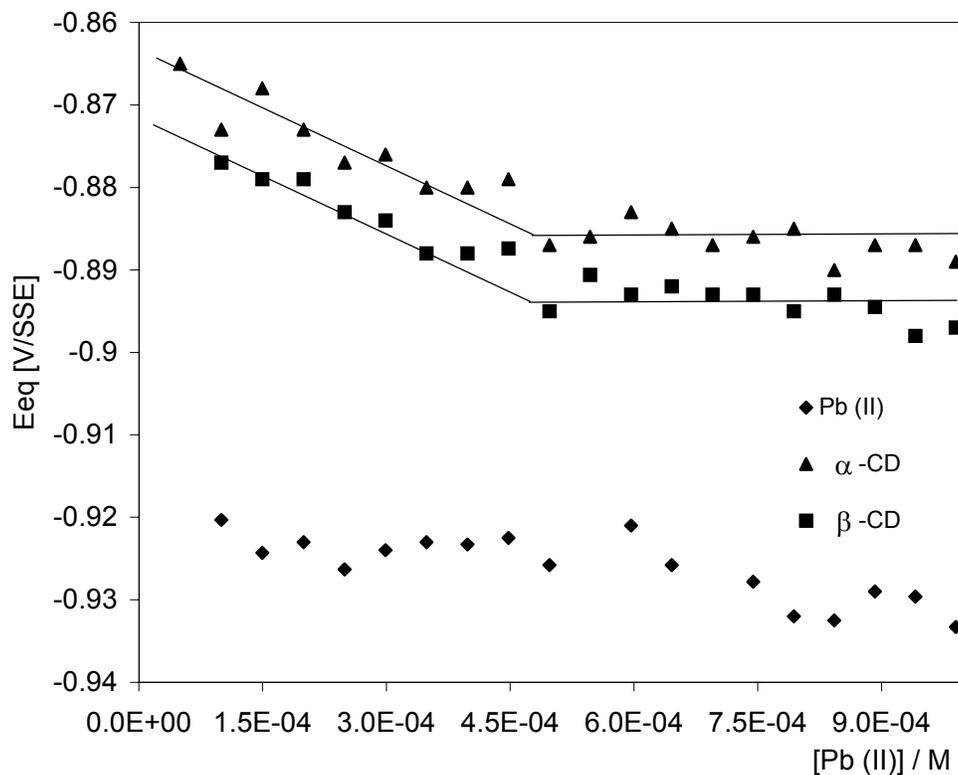


Figura 2.8 Relación de potencial de equilibrio (Eeq) en función de la variación en la concentración de Pb(II).

Con toda esta información se confirma la formación de un complejo de inclusión, por lo que es importante encontrar el valor de la constante de formación para confirmar la interacción. En la siguiente sección se realiza el cálculo cuantitativo de la constante de formación del complejo de inclusión entre Pb(II) y β -CD.

2.2.3 Cálculo de una constante de formación del complejo de inclusión entre Pb(II)-CDs.

Con el análisis de los datos obtenidos hasta el momento se afirma la formación de un complejo de inclusión entre Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD.

Para realizar el tratamiento matemático correspondiente al cálculo de la constante de formación del complejo de inclusión para Pb(II)-CD, se amplió el intervalo de [Pb(II)], hasta llegar a la saturación de la superficie, es decir, que los valores de ipa se mantuvieran constantes. En la figura 2.9, se muestra el gráfico de ipa en función de la [Pb(II)]: para este caso se observa que a 1.4×10^{-3} M [Pb(II)] empieza una meseta indicando la saturación de la superficie del CPE. En la figura 2.9 también se presenta el mismo gráfico para el sistema de γ -CD.

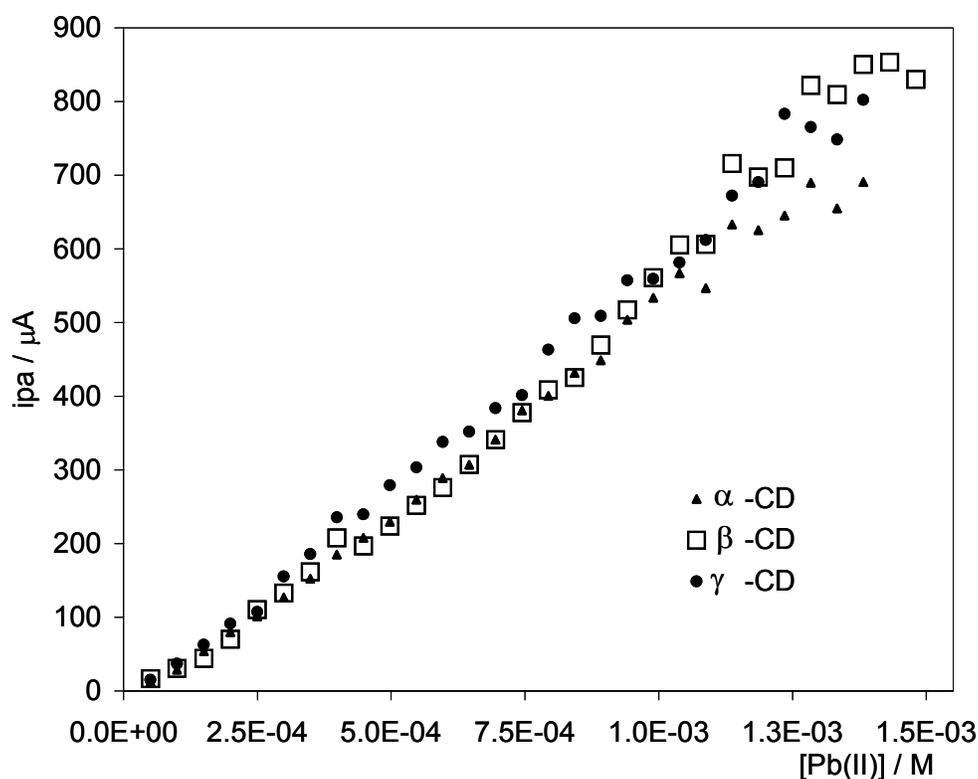


Figura 2.9 Relación de corriente de pico anódico (ipa) en función de la [Pb(II)] para los sistema de 25 mL 1 M HClO₄ en presencia de CDs, adicionando 12.5 μL de una solución de Pb(II) 0.1 M.

A partir de los resultados obtenidos ipa, se determinó la ipa correspondiente a la saturación y con esta información se aplica una metodología similar a la

propuesta por D'Annibale [25] para calcular una constante de formación del complejo de inclusión considerando las siguientes ecuaciones:

$$[\text{CD}_{\text{tot}}]_{\text{ads}} = [\text{CD}]_{\text{ads}} + [\text{CDPb}]_{\text{ads}} \quad (\text{ec. 1})$$

donde $[\text{CD}_{\text{tot}}]_{\text{ads}}$ es la concentración total de CD adsorbida sobre la superficie del CPE y, $[\text{CD}]_{\text{ads}}$, y $[\text{CDPb}]_{\text{ads}}$ son las concentraciones de CD libre y la del complejo adsorbidas sobre la superficie del CPE. Si el complejo tiene una estequiometría 1:1, al llegar a la saturación de la superficie se considera la siguiente ecuación:

$$[\text{CD}_{\text{tot}}]_{\text{ads}} = [\text{CD}]_{\text{ads}} + [\text{CDPb}]_{\text{ads}} \cong [\text{CDPb}]_{\text{ads}} \quad (\text{ec. 2})$$

por lo tanto:

$$i_{\text{sat}} = k_{\text{PbCD}} [\text{CDPb}]_{\text{ads}} = k_{\text{PbCD}} [\text{CD}_{\text{tot}}]_{\text{ads}} \quad (\text{ec. 3})$$

donde i_{sat} es la corriente de pico anódico del complejo CDPb en la saturación y k_{PbCD} es una constante de proporcionalidad. Cuando aún no hay saturación en la superficie del complejo se representa con la ecuación 4:

$$i_n = k_{\text{PbCD}} [\text{CDPb}]_{\text{ads}} \quad (\text{ec. 4})$$

donde i_n es la corriente de pico anódico del complejo y n es el número de alícuota adicionada de Pb(II). Para encontrar una expresión matemática que describa a la $[\text{CDPb}]_{\text{ads}}$, cuando no hay saturación, se realizan las siguientes consideraciones:

1. Cuando la CD se encuentra saturando la superficie del CPE, la relación de sitios ocupados se puede expresar con la ecuación 5:

$$k_{\text{CD}} = \frac{[\text{CD}_{\text{tot}}]_{\text{ads}}}{[\text{CD}]_{\text{sol}}} \quad (\text{ec.5})$$

donde, k_{CD} es una constante de adsorción que relaciona a la $[CD_{tot}]_{ads}$ y la $[CD]_{sol}$,

2. La constante de formación del complejo de inclusión K_{inc} está representada por la ecuación 6

$$K_{inc} = \frac{[CDPb]_{ads}}{[CD][Pb(II)]} \quad (ec.6)$$

donde, $[CD]$ y $[Pb(II)]$ en solución. Despejando a la $[CDPb]_{ads}$:

$$[CDPb]_{ads} = K_{inc}[Pb(II)] [CD] \quad (ec.7)$$

3. Tomando en cuenta, que $n_{Pb(II)} \ll n_{CD}$ (n es el número de moles de cada especie), entonces:

$$[CD_{tot}]_{ads} \cong [CD]_{sol} = \frac{[CD_{tot}]_{ads}}{k_{CD}} \quad (ec. 8)$$

Por lo tanto sustituyendo la ecuación 8 en 7 se obtiene:

$$[PbCD]_{ads} = \left[\frac{K_{in}}{k_{CD}} [CD_{tot}]_{ads} [Pb(II)] \right] \quad (ec.9)$$

Así que sustituyendo la ecuación 9 en 4

$$i_n = k_{PbCD} \left[\frac{K_{in}}{k_{CD}} [CD_{tot}]_{ads} [Pb(II)] \right] \quad (ec.10)$$

Realizando la siguiente operación:

$$\frac{i_{sat} - i_n}{i_{sat}} = \left[1 - \frac{K_{inc}}{k_{CD}} [Pb(II)] \right] = \left[1 - K_{inc}^{sup} [Pb(II)] \right] \quad (ec.11)$$

donde K_{inc}^{sup} , es una constante de formación del complejo de inclusión superficial que se obtiene de forma directa de la pendiente de la ecuación 11.

En la figura 2.10, se muestra el gráfico de $i_{sat} - i_n / i_{sat}$ en función de la $[Pb^{2+}]$. Se observa que existe una relación lineal, ya que el análisis estadístico reporta una $r^2 = 0.994$ para Pb(II)- β -CD y para α -CD-Pb(II) un $r^2 = 0.998$ y las constantes de formación obtenidas se exponen en la tabla 1:

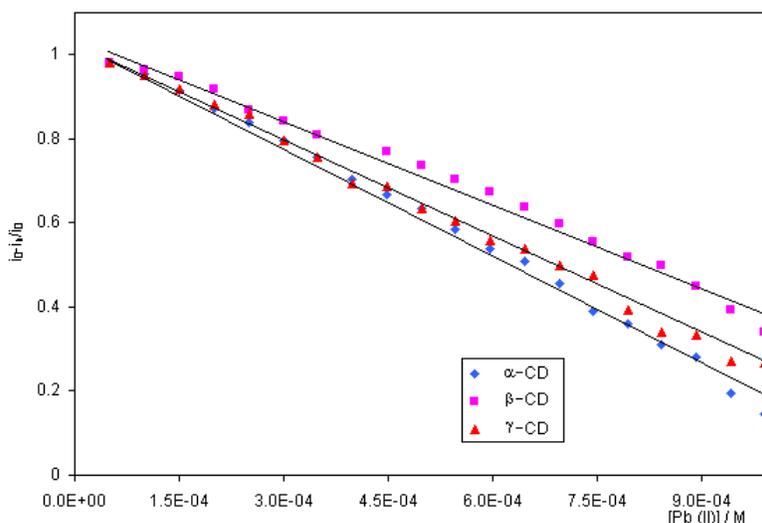


Figura 2.10 Gráfico de $(i_{sat} - i_n) / i_{sat}$ en función de la $[Pb(II)]$ para el cálculo de la constante de formación del complejo de inclusión con α , β y γ -CD.

Tabla 1. Valores de las constantes de formación entre Pb(II)-CD.

Pb(II)	K / M^{-1}
α -CD-Pb	883.7 ± 13.63
β -CD-Pb	727.5 ± 20.17
γ -CD-Pb	782 ± 10.7

Considerando el valor de las constantes de formación y los potenciales de equilibrio, se puede establecer que la α -CD es estable a Pb (II) que la β -CD γ -CD-Pb(II).

Las constantes de formación obtenidas están asociadas a una interacción 1:1, sin embargo, la información en la literatura menciona la posible formación de complejos con diferente estequiometría [8].

Es importante mencionar que el complejo que se encuentra en la solución es capaz de difundir a la superficie del electrodo modificándolo por sí mismo, o que el complejo formado en solución es llevado a la interfase donde se efectúa la transferencia de carga a la superficie modificada.

Hasta el momento se comprobó que existe la formación del complejo de inclusión en un medio ácido, con técnicas electroquímicas cambiando la hidrofobicidad de la cavidad, sin embargo para comparar si los complejos de inclusión de Pb(II) con CD también se pueden formar en otro medio electrolítico, en el siguiente apartado se estudia la posible formación de complejos de inclusión cambiando el entorno químico del ion metálico. El estudio de la formación de complejos de inclusión entre Pb-CD utilizando un agente complejante como acetatos y EDTA en un medio de acetatos a pH 6.2. La finalidad de utilizar un agente complejante es para favorecer la formación de complejos de inclusión con metales de acuerdo a la información encontrada en la literatura [22]. Para este estudio se propuso utilizar espectrofotometría de UV-Vis y voltamperometría cíclica.

2.3 Estudio en solución.

En los estudios de la formación de complejos de inclusión, es común encontrar pequeñas variaciones en la respuesta química del sistema Anfitrión-Huésped en comparación a la respuesta obtenida con la especie química original [1, 8] y es debido a que las interacciones que rigen los complejos de inclusión son

débiles [1,8]. Por lo que es necesario asegurar que dichos cambios no estén relacionados con errores aleatorios o experimentales.

Las condiciones de optimización para diferentes experimentos tales como: cromatografía de líquidos, electroforesis del capilar [26-33], la validación de métodos analíticos [34-37], identificación de factores que influyen ampliamente en la reversibilidad de reacciones del redox [38] entre otros, han sido bien estudiados utilizando métodos estadísticos como el diseño experimental y optimización del diseño experimental factorial, porque ellos son capaces de dar información relevante con un número limitado de experimentos.

Por las razones mencionadas arriba, para confirmar que los cambios en las respuestas químicas están relacionados directamente a las interacciones químicas del analito con el β -CD, el objetivo del trabajo es estudiar este sistema utilizando un diseño factorial. La evaluación de los factores se llevó a cabo con un estudio espectrofotométrico para el sistema de [Pb(II)], variando su ambiente químico modificando la esfera de coordinación en orden de favorecer la interacción entre la cavidad hidrófoba de la CD y el huésped, para incrementar la estabilidad del complejo de inclusión.

Las especies a estudiar son Pb(II) con Acetatos (Ac^-) y EDTA en presencia de CD en un medio electrolítico de acetatos a $\text{pH} = 6.2$. Por lo tanto es importante realizar un estudio termodinámico de las posibles soluciones a estudiar para conocer las especies que pueden estar presentes en las soluciones estudiadas.

2.3.1 Estudio termodinámico.

La existencia de complejos de Pb(II) con los iones acetato y EDTA ha sido reportado [39-40]. Con esta información se obtuvo el diagrama de distribución de especies químicas utilizando el programa MEDUSA [41].

La figura 2.11 muestra que las especies predominantes son $[\text{PbAc}]^+$ y $[\text{PbEDTA}]^{1-2}$ al $\text{pH} = 6.2$ en un medio de los acetatos 0.024 M . Una de las razones por al que se utiliza este pH es para formar el complejo de $[\text{PbAc}]^+$ ya que es una de las especie que se quiere estudiar.

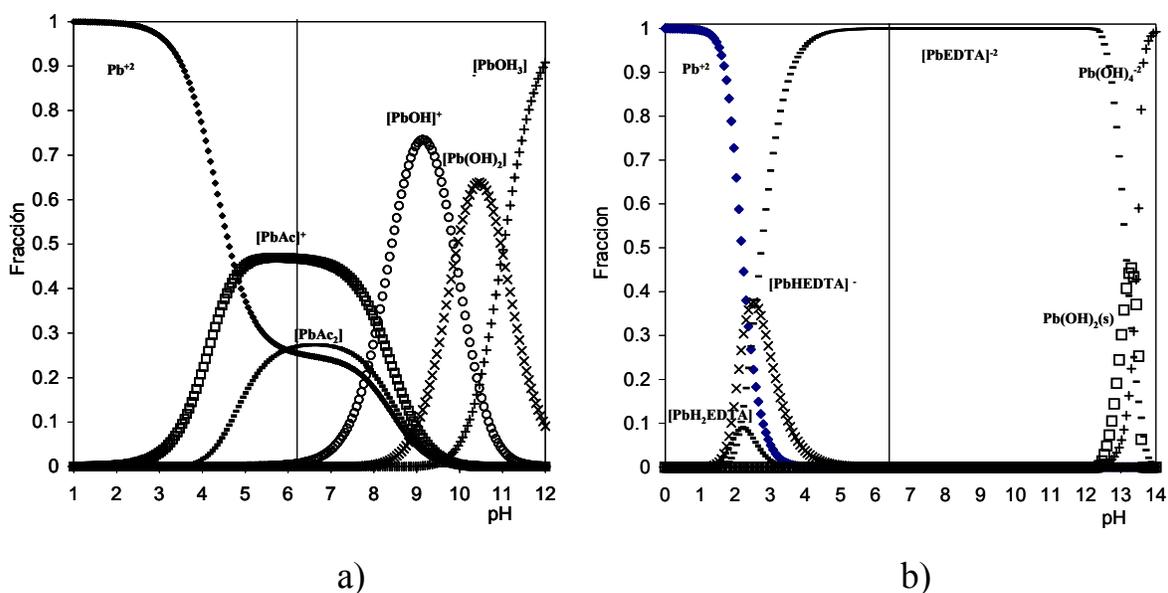


Figura 2.11. Diagramas de distribución de las especies de a) Pb(II) y b) Pb(II) con EDTA en un medio electrolítico 0.024 M acetato.

Es importante mencionar que se utilizará una la concentración de acetatos impuesta de 0.1 M . Por lo que los diagramas de distribución (que no se presentan), muestran que las especies predominantes a esta concentración son $[\text{PbAc}_2]$ y $[\text{PbEDTA}]^{1-2}$.

4.3.2 Diseño experimental.

El diseño experimental factorial utilizado fue 2^4 , donde la base indica los dos niveles de trabajo, uno bajo (-1) y uno alto (+1); en este caso la concentración para todos los factores. Los 4 indican los factores o variables a estudiar, como: las

concentraciones de [Pb(II)], [β -CD], [Ac⁻] y [EDTA]. En la tabla 2 se muestran las concentraciones seleccionadas, y las repuestas obtenidas a una longitud de onda de 241 nm (A^{241}) que es donde se obtuvo el máximo de absorbancia para el Pb(II) con EDTA, en el estudio espectrofotométrico para cada solución. En todos los experimentos se realizaron por duplicado a pH constante en 6.2.

Tabla 2. Diseño factorial 2^4 para el estudio de complejos de inclusión.

Factores				Valores Experimentales	
[Pb(II)]	[β -CD]	[Ac ⁻]	[EDTA]	Respuesta (R)	A^{241} nm
-1	-1	-1	-1	y1	0.9649
+1	-1	-1	-1	y2	1.2953
-1	+1	-1	-1	y3	1.0037
-1	-1	+1	-1	y4	0.9520
-1	-1	-1	+1	y5	1.0875
-1	-1	+1	+1	y6	1.0025
+1	-1	-1	+1	y7	1.9409
-1	+1	+1	-1	y8	0.9670
+1	+1	-1	-1	y9	1.2268
+1	-1	+1	-1	y10	1.3803
-1	+1	-1	+1	y11	1.0679
+1	+1	+1	-1	y12	1.4170
+1	+1	-1	+1	y13	1.8831
+1	-1	+1	+1	y14	1.8259
-1	+1	+1	+1	y15	0.9914
+1	+1	+1	+1	y16	2.1956

Factor	Nivel (-1)	Nivel (+1)	Factor	Nivel (-1)	Nivel (+1)
[Pb(II)] M	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M	[Ac ⁻]	0.024 M	0.1 M
[β -CD] M	1×10^{-3} M	1×10^{-2} M	[EDTA]	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M

En la tabla 2 del Anexo D se presentan todas las posibles combinaciones entre factores.

2.3.3 Análisis de Varianza del diseño experimental 2⁴.

A partir de los resultados obtenidos del estudio espectrofotométrico se realizó el análisis de varianza para el diseño factorial, donde se utilizó el algoritmo de Yates [42,43]. A estos datos se aplicó la prueba F, obteniendo F calculada (F_{cal}) para cada factor y la de las interacciones, y se comparó con la F crítica que se obtiene de tablas, generalmente al 95 % de confiabilidad [42].

Los efectos de los factores principales y los efectos de interacciones entre factores se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Efectos principales e interacciones de los factores para el diseño factorial a partir de las repuestas de A^{241nm}

Factor/Respuesta	F_{cal}	F_{crit}
Efectos principales		2.352
[Pb(II)]	326.429	
[CD]	32.306	
[EDTA]	136.664	
Interacciones entre dos factores		
[Pb][Ac]	6.330	
[Pb][EDTA]	91.110	
[CD][Ac]	4.070	
Interacciones entre tres factores		
[Pb][CD][Ac]	4.576	
[Pb][CD][EDTA]	2.669	

De acuerdo a los resultados espectrofotométricos obtenidos y a partir de los valores de F_{cal} se encontró que los factores que tiene efecto significativo asociado a los factores son: todos los que se presentan en la tabla 3.

Como se puede observar en la tabla 3, los valores de F_{cal} más grandes corresponden a $[Pb(II)]$ y $[EDTA]$ en comparación con la F_{crit} . Esto está asociado con las interacciones que se presentan entre estos factores.

Las interacciones de factores más importantes están asociadas a los complejos de $[Pb][Ac]$ y $[Pb][EDTA]$, donde el valor de F_{cal} para $[Pb][EDTA]$ es más grande que para $[Pb][Ac]$. Si comparamos estos resultados con lo que se conoce en la literatura, se encuentra una concordancia en la interacción química de las especies (medida a través de las constantes de formación) ya que F_{cal} para $[Pb][EDTA]$ es de 91.1 y $pK_c = 18.1$, mientras que para $[Pb][Ac]$ presenta un valor de $F_{cal} = 6.33$ y su $pK_c = 2.68$, lo que muestra que F_{cal} se puede asociar con la fuerza de interacción química de las especies [28].

En cuanto a la interacción entre $[Ac][CD]$, se tiene información de la literatura de que existe la interacción [44] entre estas especies aunque en este caso el resultado indique la menor interacción..

Las interacciones entre los tres factores, se encontró que $[Pb][EDTA][CD]$ y $[Pb][Ac][CD]$ son significativos a los cambios en la respuesta química. Se puede observar que la F_{cal} para estas interacciones son solo un poco más grande que la F_{crit} y se pueden asociar a la formación de un complejo de inclusión.

Con el fin de poner en evidencia estas últimas interacciones, a continuación se presentan resultados experimentales.

Para el análisis de los resultados se prepararon diferentes soluciones que fueron necesarias para tener un punto de comparación para las respuestas obtenidas en el diseño factorial.

Los resultados obtenidos para el complejo $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ en ausencia y presencia de $\beta\text{-CD}$, se muestra en la figura 2.12. Los espectros de absorción muestran una banda de absorción bien definida con un máximo de longitud de onda en 242 nm que corresponde al complejo de $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ (figura 2.12 a) y en presencia de $\beta\text{-CD}$ el máximo de la banda de absorción se incrementa, este comportamiento comúnmente es asociado con la formación de un complejo de inclusión [22], por lo que se comprueba la formación de un complejo de inclusión $\beta\text{-CD}$.

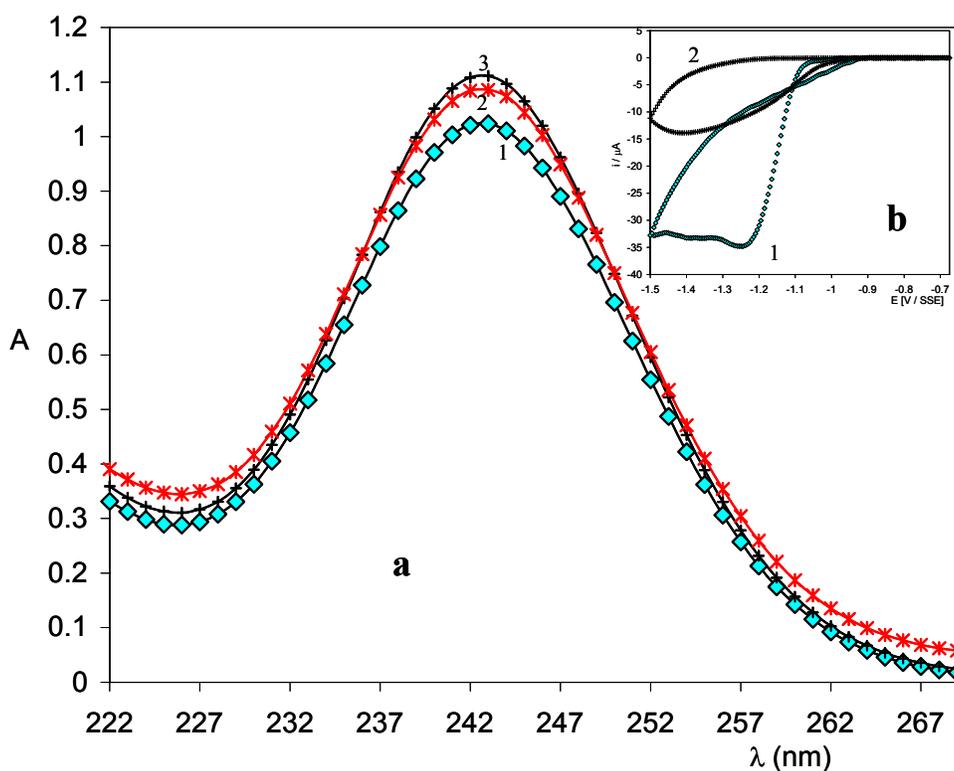


Figura 2.12. A) Espectros de absorción de las soluciones de 1) 1×10^{-4} M $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ en ausencia y 2) y 3) presencia de $\beta\text{-CD}$ y B) VC de las soluciones. Barrido catódico a una v 0.1 Vs^{-1} . 1) $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ y 2) $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ en presencia de $\beta\text{-CD}$ respectivamente.

Otra forma de poner en evidencia la interacción de $[Pb][EDTA]$ con $[CD]$ se muestra en los VC de la figura 2.12 B corresponden a la respuesta electroquímica de una solución de $[PbEDTA]^{-2}$; esta especie química presenta onda de reducción irreversible en un valor de -1.25 V. En presencia de β -CD 1×10^{-3} M se observa que la onda de reducción se desplaza a potenciales más negativos y cuando la concentración de β -CD 1×10^{-2} M prácticamente desaparece este proceso. El desplazamiento del proceso de reducción se atribuye a la interacción de Pb(II) con la β -CD.

Para poner en evidencia la interacción química entre el $[PbAc]^+$ con β -CD, en la figura 2.13 se presentan los espectros de absorción y los voltamperogramas cíclicos de soluciones de $[PbAc]^+$ en presencia y ausencia de β -CD. Los espectros de absorción se muestran en la figura 2.13 A donde se observa la presencia de una banda de absorción en un máximo de longitud de onda de 228 nm característica del complejo de $[PbAc]^+$. En presencia de β -CD, el máximo de la banda de absorción de $[PbAc]^+$ se desplaza ligeramente (2 nm) hipsocrómicamente con un incremento en la absorbancia.

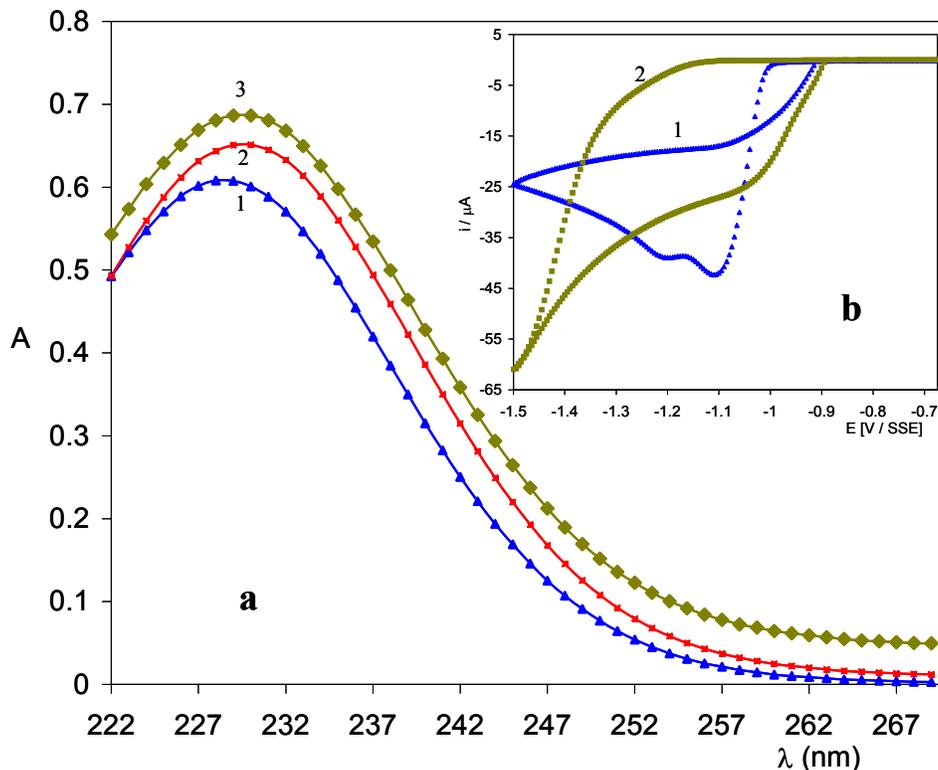


Figura 2.13. A) Espectros de absorción de soluciones 1) $[\text{PbAc}]^+$ en ausencia y 2) y 3) presencia de $\beta\text{-CD}$, en un medio de acetatos 0.024 M pH = 6.2. B) VC de la solución $[\text{PbAc}]^+$ en ausencia y presencia de $\beta\text{-CD}$. 1) $[\text{PbAc}]^+$ y 2) $[\text{PbAc}]^+$ en presencia de $\beta\text{-CD}$ Barrido catódico a una v 0.1 Vs^{-1}

En la figura 2.12 B se presentan los voltamperogramas. para la solución $[\text{PbAc}]^+$, se observan dos ondas de reducción en -1.1 V y -1.18 V. Cuando las soluciones de $[\text{PbAc}]^+$ se encuentran en presencia de $\beta\text{-CD}$ se puede observar que los picos de reducción se desplazan a potenciales más catódicos, esto es una evidencia de que existe una interacción entre Pb(II) y la $\beta\text{-CD}$.

Por lo tanto, la interacción entre $[\text{Pb}][\text{Ac}][\text{CD}]$ y $[\text{Pb}][\text{CD}][\text{EDTA}]$ quedan confirmadas y hay que considerar que es importante resaltar que los valores de F_{cat} para estos complejos es sólo un poco mayor que la F_{crit} , lo cual es de esperarse ya que las fuerzas que intervienen en la formación de los complejos de inclusión son por interacciones débiles, las cuales fueron mencionadas anteriormente.

Es posible que la interacción del complejo de Pb(II) con la CD se lleve a cabo a través de los grupos carboxilo de los ligantes, ya que dentro de los resultados estadísticos del diseño se encontró que las especies Ac y CD interaccionan. Sin embargo en el caso de EDTA y CD en el estudio de espectrofotometría no se obtuvo un valor significativo que indicara que estas especies interactúan. No obstante en el estudio electroquímico de las soluciones blanco de EDTA en acetatos en ausencia o presencia de CD existen cambios significativos, en la figura 2.13 se presentan los voltamperogramas cíclicos de estas soluciones. Se puede observar que el EDTA presenta una onda de oxidación y en presencia de β -CD 1×10^{-3} M se desplaza ligeramente a potenciales más pequeños con una disminución en la corriente y cuando la concentración de la β -CD es de 1×10^{-2} M prácticamente las ondas de oxidación desaparecen debido a un desplazamiento a potenciales más positivos.

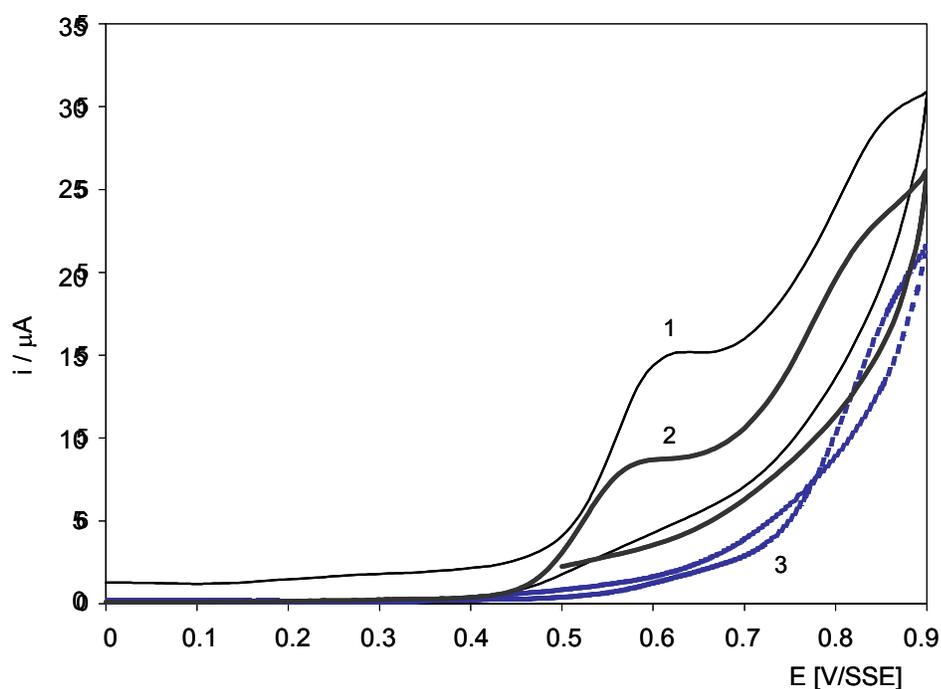


Figura 2.13. VC de las soluciones 1) 1×10^{-4} M EDTA , 2) 1×10^{-4} M EDTA y 1×10^{-3} M β -CD y 3) 1×10^{-4} M EDTA y 1×10^{-2} M β -CD todas en solución 0.024 M Ac. Barrido catódico a una v 0.1 Vs^{-1}

Por lo tanto estos cambios en corriente y en desplazamiento de potencial indican que el EDTA y la β -CD interactúan.

De acuerdo a los valores de F_{cal} obtenidas para los factores principales de [Pb(II)] y [EDTA] son los de mayor magnitud que el resto de las interacciones, y es probable que de acuerdo a estos valores, la interacción de [Pb][EDTA] tenga uno de los valores más grandes y puede ser que estos valores tan grandes no logren dejar ver la respuesta a otras interacciones como la de [CD][EDTA].

Para corroborar los resultados obtenidos se llevó a cabo la determinación del valor de las constantes de inclusión de los complejos para [PbAc]⁺ y [PbEDTA]⁻².

2.3.4. Determinación de la constante de formación del complejo de inclusión de Pb(II) con -CD.

Para determinar la interacción entre Pb-ligando y β -CD, se prepararon dos soluciones en el electrolito soporte de acetatos 0.024 M al pH = 6.2. La primera fue concentración a de Pb(II) 1×10^{-4} M y la segunda a una concentración Pb(II) y EDTA de 1×10^{-4} M. A esta soluciones se agregaron alícuotas sucesivas de β -CD 4×10^{-3} M y a cada adición se obtuvieron los espectros de absorción que se presentan en la figura 2.14.

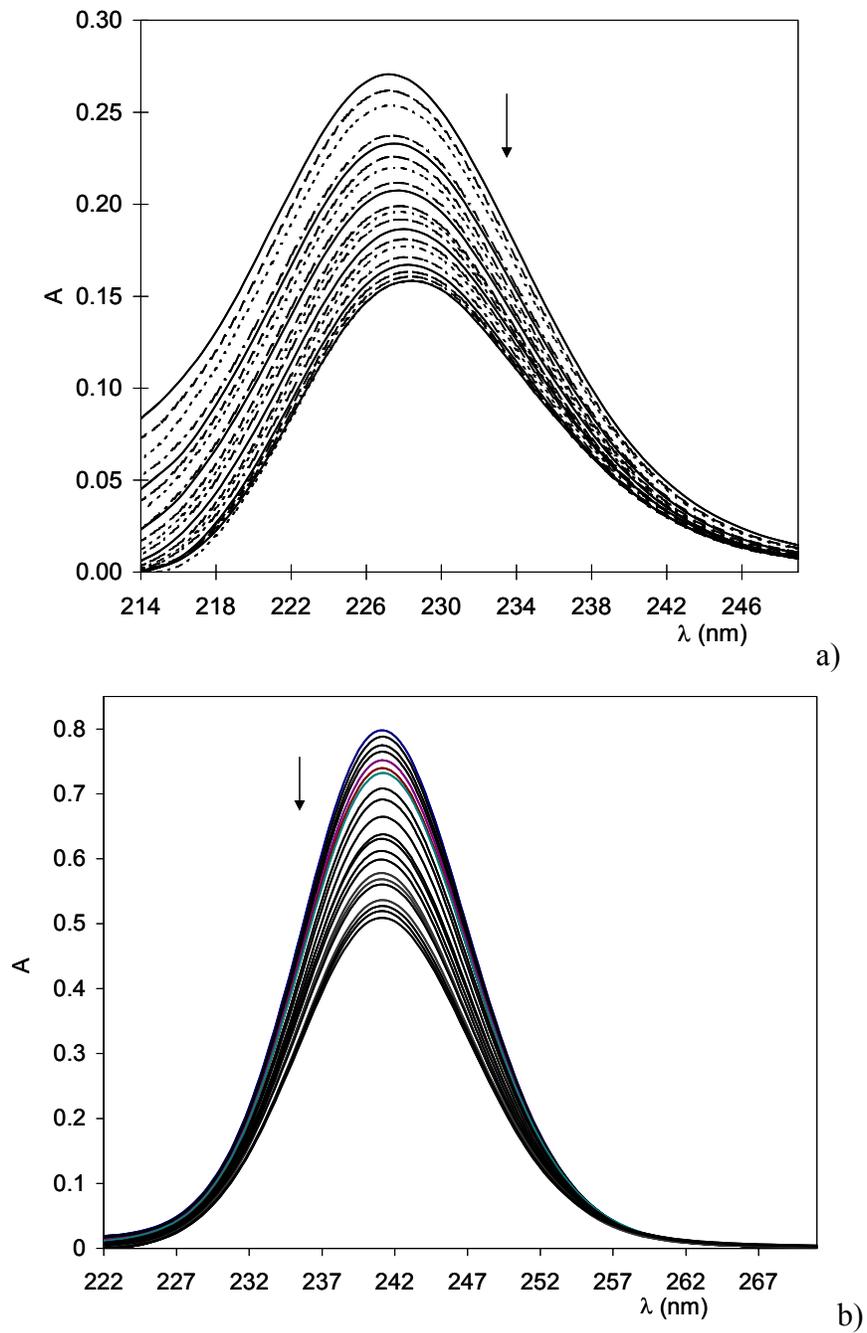


Figura 2.14. Espectros de absorción de las soluciones a) 1×10^{-4} M Pb(II) adiciones sucesivas de $\beta\text{-CD}$ y b) 1×10^{-4} M $[\text{PbEDTA}]^{-2}$ adiciones sucesivas de $\beta\text{-CD}$ en un medio de acetatos 0.024 M pH 6.2

Con los espectros obtenidos y con el programa computacional SQUAD [45-48] fue posible calcular un $\log \beta$ de formación de los complejos de la inclusión. El programa fue alimentado con 24 espectros de absorción entre 210-250 nm.

El mejor refinamiento se observó con un equilibrio estequiométrico 1:1. El valor para las constantes de la formación se reportan en la tabla 4.

Table 4. Constantes de formación de los complejos de la inclusión.

Equilibrio	Log β	σ	U^b
$[\text{PbAc}]^+ + \beta\text{-CD} \leftrightarrow [\text{PbAc}]^+\text{-}\beta\text{-CD}$	$3.21(\pm 3.1 \times 10^{-2})$	6.73×10^{-3}	3.1×10^{-2}
$[\text{PbEDTA}]^{2+} + \beta\text{-CD} \leftrightarrow [\text{PbEDTA}]^{2+}\text{-}\beta\text{-CD}$	$2.56(\pm 3.1 \times 10^{-2})$	5.33×10^{-3}	3.1×10^{-2}

σ es la desviación estándar. U^b es la suma de cuadrados

Algunas veces un buen modelo de refinamiento no asegura un buen ajuste a los resultados experimentales, por consiguiente los espectros de absorción para ambos complejos fueron simulados utilizando las constantes de formación y los coeficientes de absorción obtenidos por el programa Squad. Los espectros de absorción simulados y experimentales para ambos complejos de inclusión se presentan en la figura 2.15. Los datos teóricos se adoptan propiamente a los experimentales, por consiguiente las constantes obtenidas son confiables

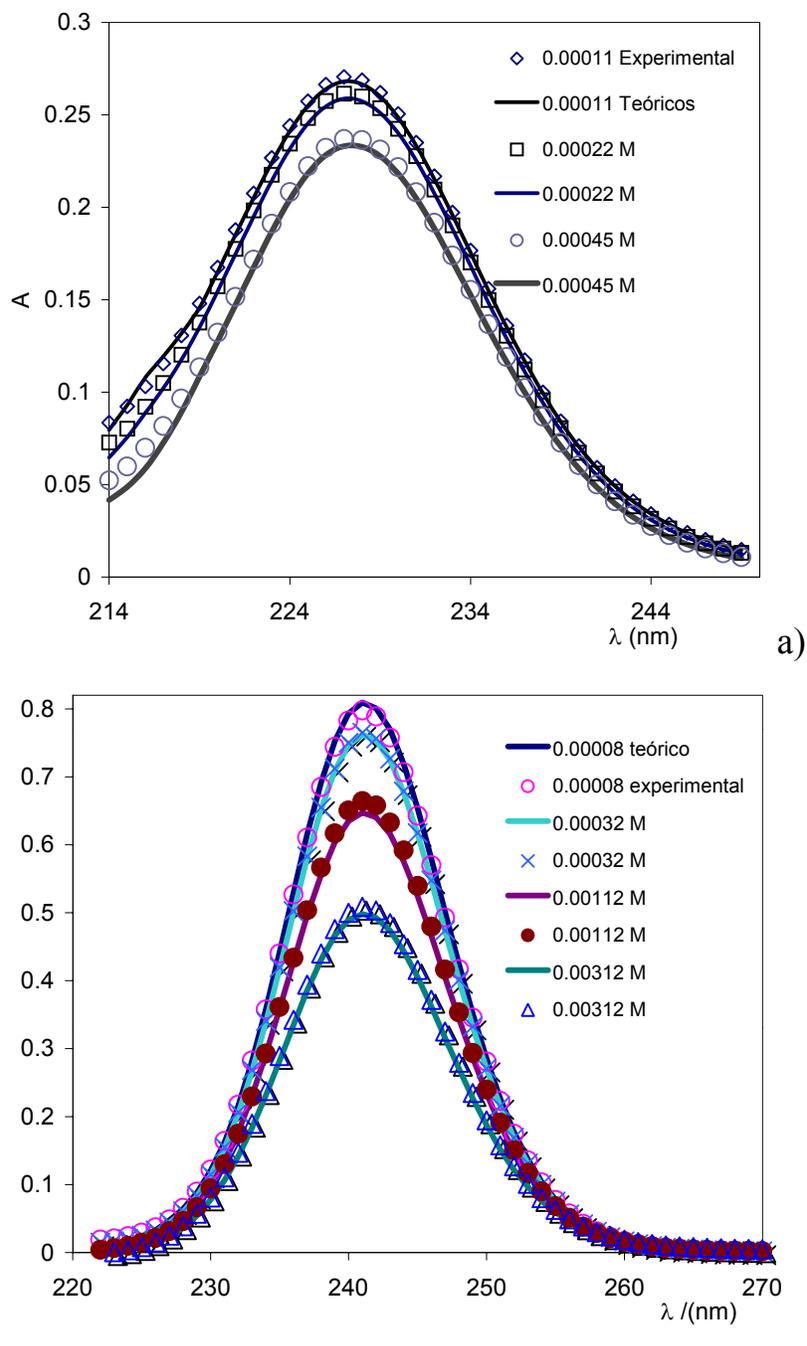


Figura 2.15. Espectros de absorpci3n simulados (-) y experimentales (con simbolos) para las soluciones a) $[PbAc]^+$ 1×10^{-4} M con diferentes concentraciones de β -CD y b) $[PbEDTA]^{2-}$ 1×10^{-4} M con diferentes concentraciones de β -CD. En un medio de acetatos 0.024 M a pH = 6.2.

De la comparaci3n de las constantes obtenidos para $[PbAc]^+-\beta$ -CD y $[PbEDTA]^{2-}\beta$ -CD con el F_{cal} calculado para el $[Pb][Ac][CD]$ y $[Pb][EDTA][CD]$

se observa una concordancia. El F_{cal} para $[Pb][Ac][CD]$ fue de 4.576 y la $pK_{inc} = 1.6 \times 10^3 \pm 1.07$ y F_{cal} para $[Pb][EDTA][CD]$ fue de 2.669 y una $pK_{inc} = 3.7 \times 10^2 \pm 1.07$. Los resultados confirman que la F_{cal} puede asociarse al tipo de interacción química y que en este caso los valores son bajos debido a que los complejos de inclusión son interacciones débiles.

2.5 Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que el Pb(II) y la β -CD pueden interaccionar dependiendo de la relación de concentraciones en que se encuentran. En el caso en que el Pb(II) en exceso la disminución de en la corriente de pico anódico se puede atribuir a la formación de un complejo de inclusión, por lo que al adsorber la β -CD gradualmente se da mayor oportunidad al Pb(II) de incluirse en su cavidad y por lo tanto el plomo ya no se encuentra expuesto en la solución. Por otro lado en el caso del sistema con β -CD en solución podemos decir que la interacción entre estas especies también está dada por la formación de un complejo de inclusión, haciendo la comparación entre el sistema β -CD-Pb(II) y el sistema Pb(II) libre de β -CD, es evidente que al ir incrementando la concentración de Pb (II) la corriente de pico también se incrementa, sin embargo, en el sistema β -CD-Pb(II) la corriente de pico es aproximadamente la mitad que la del sistema Pb(II) libre de β -CD, además de que existe un desplazamiento en los potencial de pico entre 0.04 V en estos sistemas.

La formación del complejo de inclusión se confirma a partir de las E_{qe} que se encontraron en este trabajo, estos experimentos permitieron llegar a la determinación del valor de una constante de formación, la cual es comparable con los valores de otras constantes de formación reportados en la literatura.[10].

Por otro lado, con el apoyo del diseño experimental fue posible evidenciar la formación de los complejos de inclusión de Pb(II) con diferentes entornos químicos.

Los resultados obtenidos del análisis de varianza empleando los resultados de la parte espectrofotométrica y con las observaciones que se realizaron con la técnica electroquímica, se confirmó que los factores que son significativos a los cambios presentados en la respuesta química son: [Pb][Ac], [Pb][EDTA], [Ac][CD], [Ac][CD][Pb] y [Pb][CD][EDTA] y si existe la interacción de un complejo de inclusión entre β -CD con el complejo de [PbEDTA]²⁻. Es importante mencionar que aunque los cambios de absorbancia son pequeños proporcionan la evidencia experimental que se ha formado el complejo de inclusión, debido a que se aumenta la probabilidad de interacción entre luz incidente–especies complejadas de Pb(II), lo cual es de esperarse ya que los complejos de inclusión anfitrión-huésped se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas, de Van der Waals, puentes de hidrógeno, entre otras [1].

Por lo tanto, se encontró que las soluciones que presentaron un mejor comportamiento en la propiedad química, son las soluciones que tienen concentraciones equimolares en el nivel bajo de Pb(II) y EDTA con β -CD, debido a que en la solución predomina el complejo de [PbEDTA]²⁻ y el comportamiento espectrofotométrico y electroquímico muestran cambios asociados a la interacción entre β -CD y [PbEDTA]²⁻.

En todos los estudios realizados se obtuvo que la relación estequiométrica para todos los complejos de Pb(II)- β -CD es una relación 1:1. Por lo que se comprueba que si es posible la formación de complejos de inclusión con iones metálicos.

Se encontraron complejos de inclusión de iones metálicos con la CD que no han sido reportados, utilizando dos tipos de modificaciones; una cambiando la hidrofobicidad de la cavidad para favorecer la formación del complejo y cambiando el entorno químico de la CD.

Con base a estos resultados se puede esperar que un electrodo de pasta de carbono modificado superficialmente con CD es capaz de formar complejos de inclusión con iones metálicos siguiendo algunos mecanismos de formación.

Una vez que se conoce que las CDs pueden formar complejos de inclusión, en los siguientes capítulos se pretende diseñar un CPE modificado electroquímicamente con CD naturales y aplicarlos en la determinación de metales pesados.

Capítulo 3

Formación de electrodos modificados.

Capítulo 3

3. Formación de electrodos modificados.

3.1. Introducción.

En las últimas décadas se ha incrementado el interés en la obtención de materiales no contaminante y económico con aplicaciones tecnológicas para la conversión directa de energía eléctrica a energía mecánica [1],

Como una alternativa se encuentran a los polímeros conductores que han sido sujetos de gran interés, no sólo desde el punto de vista científico, sino también por el interés práctico en aplicaciones funcionales [2], como en el desarrollo de nervios y músculos artificiales, susceptibles de implantarse sin rechazo en el cuerpo humano, de baterías recargables y ligeras, y en la obtención de nuevos materiales para electrodos en la tecnología de sensores [1,3,4]. Esto es debido a que presentan propiedades químicas adecuadas para conducir la electricidad además de interesantes propiedades ópticas y mecánicas [2].

Los polímeros conductores se han sintetizado por polimerización química, polimerización en fase vapor (PFV) y polimerización electroquímica [5]. Las ventajas que se han encontrado aplicando los métodos electroquímicos con respecto a los químicos, es la obtención directa de películas poliméricas formadas sobre un sustrato (electrodo), controlando el crecimiento de éstas, por lo que el producto es de alta pureza y pueden ser directamente utilizados por ejemplo en dispositivo electrónico [5,6].

Las técnicas electroquímicas empleadas para la síntesis por electropolimerización son: potencioestática, galvanostática, voltamperometría

de disco rotatorio (VDR) y voltamperometría cíclica (VC), mismas que ofrecen además información acerca de los procesos electroquímicos involucrados que permite caracterizar la cinética y mecanismo de reacción con el complemento de algunas técnicas espectroscópicas [7,8,9].

Las películas obtenidas por las técnicas electroquímicas pueden ser empleadas como sensores con alta sensibilidad, aun que modesta selectividad.

En este trabajo se realizó el estudio de la modificación electroquímica de un electrodo de pasta de carbono (CPE) con α , β y γ -CDs, ya que presentan propiedades muy interesantes mencionadas con anterioridad[10-15].

3.2 CPE modificado con CDs

3.2.1. Caracterización del CPE en el electrolito soporte.

Para estudiar el comportamiento electroquímico de las CDs se utilizó como electrolito soporte una solución 1 M HClO₄ empleando un CPE como electrodo de trabajo y se determinó el dominio de electroactividad. Es importante mencionar que se eligió este medio electrolítico, ya que en estudios previos se encontró un mejor comportamiento electroquímico con las CDs.

Inicialmente se obtuvo un voltamperograma cíclico de una solución 1 M HClO₄ con el CPE con la finalidad de caracterizar el comportamiento electroquímico de este sistema, aplicando un programa de 30 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1.35 a -0.85 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido (v) de 0.1 Vs⁻¹, iniciando el barrido en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) de 0.4 V en dirección positiva, invirtiendo el barrido al llegar al límite de oxidación.

En la figura 3.1 se puede observar que existe una onda de reducción (r_1) en un potencial de 0.9 V vs Ag/AgCl característico del CPE en 1 M HClO₄ con una magnitud máxima de corriente de 6 μ A, esto puede estar asociado a la interacción entre los grupos funcionales que contienen el grafito con el HClO₄. En los límites de potenciales negativos se observa el muro de potencial que la corriente aumenta con el número de ciclo y en tanto que el muro de oxidación permanece prácticamente constante.

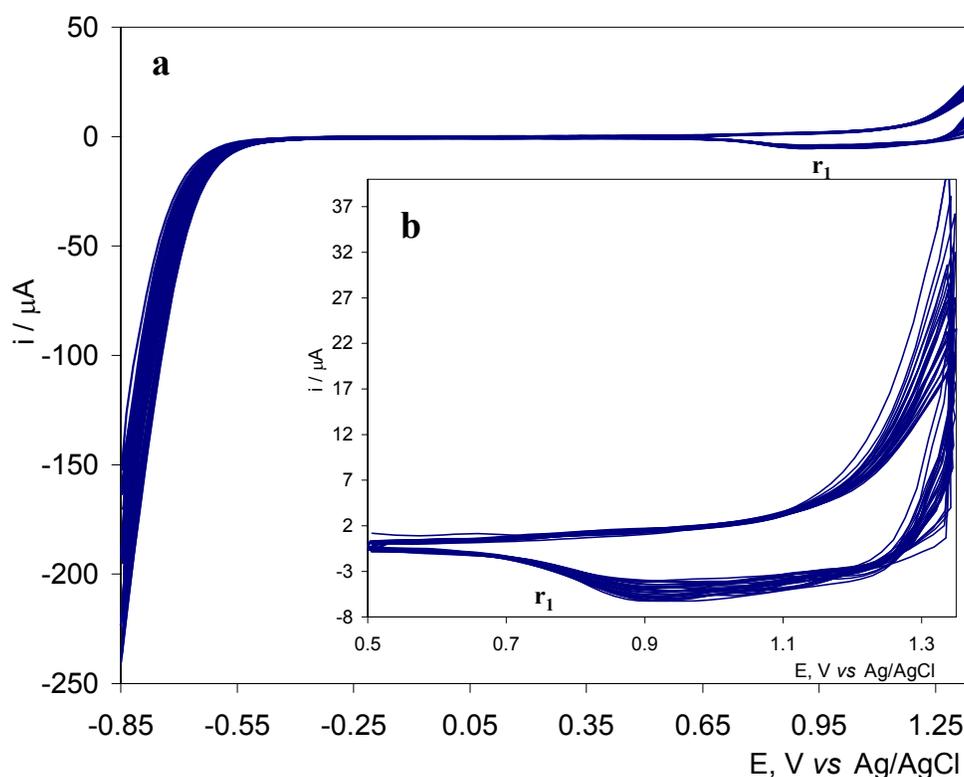


Figura 3.1. Voltamperograma cíclico de una solución 1 M HClO₄ sobre CPE en un intervalo de a) 1.3 V a -0.85 V y b) Ampliación de la zona del pico de reducción r_1 . El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = 0.4$ V en dirección anódica a una $v = 0.1$ Vs⁻¹.

Como se puede observar en este voltamperograma solo existe el proceso r_1 asociado a la sobre oxidación del CPE en el electrolito soporte.

3.2.2 CPE modificado electroquímicamente con α -CD en medio ácido.

La modificación del CPE con α -CD se obtuvo por voltamperometría cíclica a partir de una solución 0.01 M α -CD en 1M HClO₄ aplicando un programa de 30 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1.35 a -0.85 V *vs* Ag/AgCl a una v de 0.1 Vs⁻¹, iniciando el barrido en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) de 0.35 V *vs* Ag/AgCl en dirección anódica.

En la figura 3.2 se muestra el voltamperograma cíclico de la α -CD sobre un electrodo de CPE. Se puede observar que los voltamperogramas presentan tres las ondas de oxidación (o_1 , o_2 y o_3) en los potenciales de 0.528, 0.8 y 1.0 V respectivamente. Las ondas o_1 y o_2 tienen una forma ensanchada, sólo el pico o_3 esta bien definido. También se observaron dos picos de reducción, el primer pico r_2 en un potencial -0.45 V se observa como una onda ensanchada y el segundo pico r_3 en los potenciales 0.67 V muestra un pico bien definido. Las i_p catódico y anódico (i_{pc} y i_{pa}) presentan un aumento de la altura de pico al ir incrementando el número de ciclos. Lo que indica que se está depositando la α -CD sobre el CPE, ya que es la única especie en la solución. Los voltamperogramas de la figura 3.2 muestran la existencia de fenómenos asociados a modificaciones de la superficie del sustrato, y la corriente no faradáica también incrementada al aplicar el programa de ciclos sucesivos de potencial, este comportamiento se puede asociar a la formación de un recubrimiento ordenado de especies adsorbidas sobre la superficie de pasta de carbono ya que al aplicar un mayor número de ciclos los voltamperogramas conservan los mismos procesos electroquímicos.

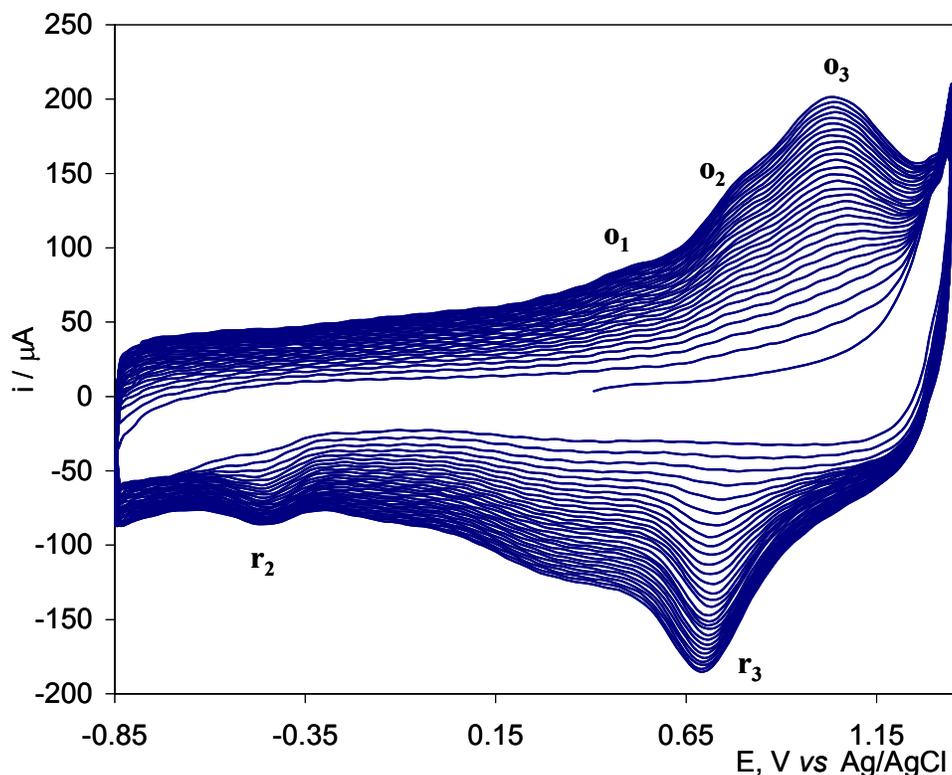


Figura 3.2. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de α -CD 0.01 M sobre un CPE en un medio electrolítico 1 M HClO_4 . Realizando 30 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1.35 a -0.85 V, iniciando en $E_{i=0} = 0.35$ V a una v de 0.1 Vs^{-1} .

Una vez obtenido la respuesta electroquímica para α -CD se aplica este mismo procedimiento para la obtención de CPE modificado con β -CD.

3.2.3 CPE modificado electroquímicamente con β -CD en medio ácido.

La figura 3.3, muestra el comportamiento electroquímico de los voltamperogramas cíclicos durante el tratamiento aplicado con α -CD, para lograr modificar el CPE con una solución 0.01 M β -CD en 1 M HClO_4 . En este caso se observan los procesos electroquímicos similares a los observados en la figura 3.2, con la diferencia de que la forma de las ondas de oxidación o_2

y o_3 y la onda de reducción r_3 están menos definidas, y los picos o_1 y r_2 están mejor definidos en comparación con α -CD. Los potenciales en los que se localizan estos procesos electroquímicos para β -CD son 0.450, 0.83 y 1.050 V para o_1 , o_2 y o_3 respectivamente y para r_2 y r_3 en -0.450 y 0.730 V respectivamente. La i_p de todos estos procesos se incrementa al aumentar el número de ciclo, por lo que en también se asocian a la presencia de la β -CD en solución. Este comportamiento se puede asociar a la formación de un recubrimiento de especies adsorbidas sobre la superficie de pasta de carbono.

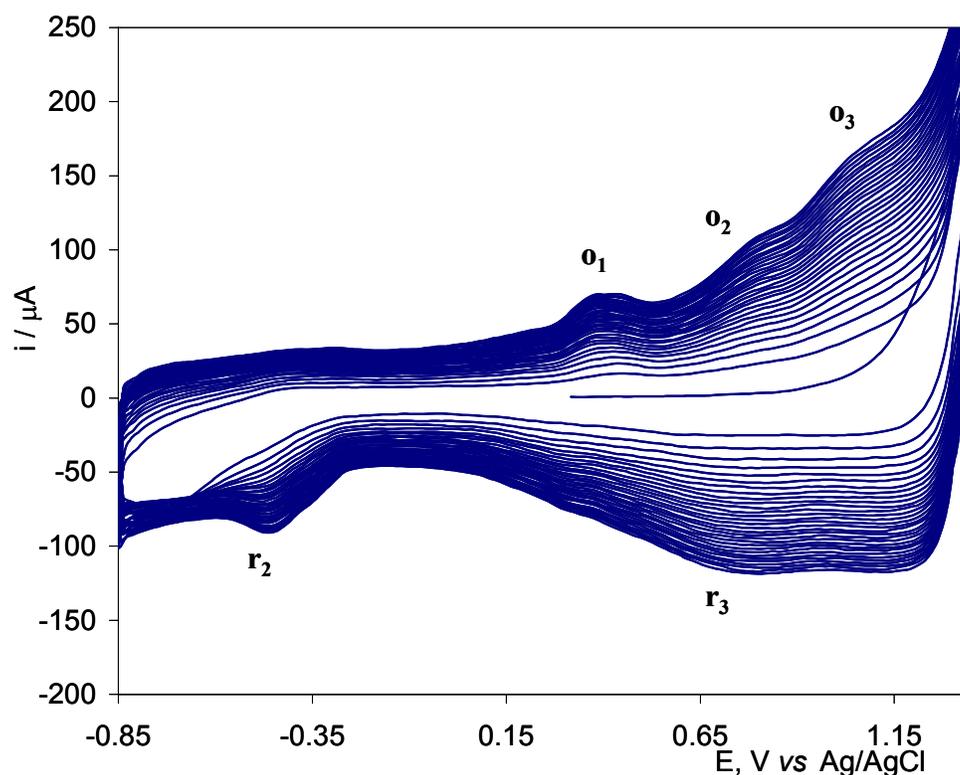


Figura 3.3. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de β -CD 0.01 M sobre un CPE en un medio de HClO_4 1 M. Realizando 30 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1.35 a -0.85 V, iniciando en $E_{i=0} = 0.31$ V a una v de 0.1 Vs^{-1} .

También se estudio la modificación de un CPE con γ -CD aplicando el mismo procedimiento para la obtención de modificado con α -CD y β -CD.

3.2.4 CPE modificado electroquímicamente con γ -CD en medio ácido.

En la figura 3.4 se muestra el voltamperograma cíclico para lograr modificar el CPE con una solución 0.01 M γ -CD en 1 M HClO₄, donde se observa que la corriente aumenta al incrementar el número de ciclo. Se presenta las dos ondas de reducción (r_2 y r_3) en los potenciales de -0.35 y 0.85 V respectivamente y tres ondas de oxidación (o_1 , o_2 y o_3) en los potenciales de 0.25 1.01 y 1.18 V respectivamente. Estos procesos electroquímicos se pueden asociar a la modificación del CPE con la γ -CD. Es importante mencionar que en este caso, los procesos electroquímicos están menos definidos en comparación con los obtenidos en la figura 3.2 y 3.3. También es necesario mencionar que durante la modificación del CPE hubo desprendimiento de pasta de carbono. Esto puede ser asociado a que en el límite catódico utilizado en la formación de la película, ya que se presenta el muro de reducción del electrolito soporte; otra posibilidad es que exista mayor carga por el tamaño de la CD por masa molecular.

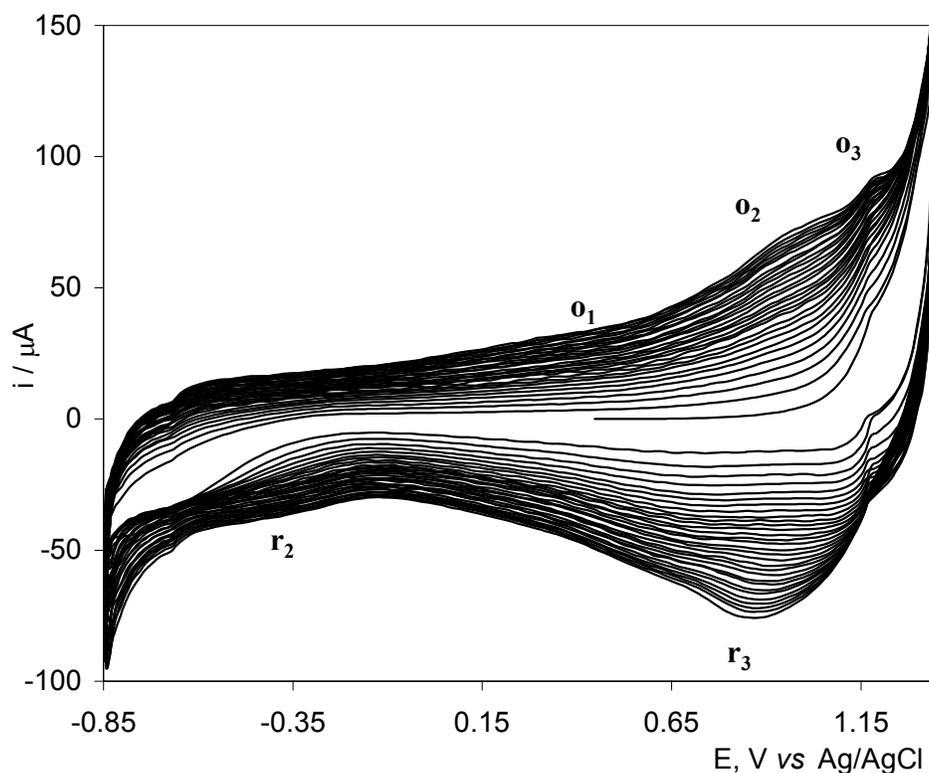


Figura 3.4. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de γ -CD 0.01 M sobre un CPE en un medio de HClO_4 1 M. Realizando 30 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1.3 a -0.85 V iniciando en $E_{i=0} = 0.5$ V a una v de 0.1 Vs^{-1} .

Por lo anteriormente mencionado se decidió reducir el límite de potencial catódico a -0.45 V ya que la onda r_2 prácticamente no crece.

La figura 3.5 presenta los voltamperogramas cíclicos de la modificación de un CPE obtenidos aplicando un intervalo de potencial de 1.35 a 0.45 V de una solución 0.01 M γ -CD en 1 M HClO_4 . Se puede observar que la corriente aumenta al incrementar el número de ciclo. En este caso también se presenta la onda de reducción (r_3) en un potencial de 0.80 V y las dos ondas de oxidación (o_2 y o_3) en un potencial de 1.1 y 1.28 V respectivamente; además en un potencial de 0.422 V se presenta otra onda de oxidación (o_1).

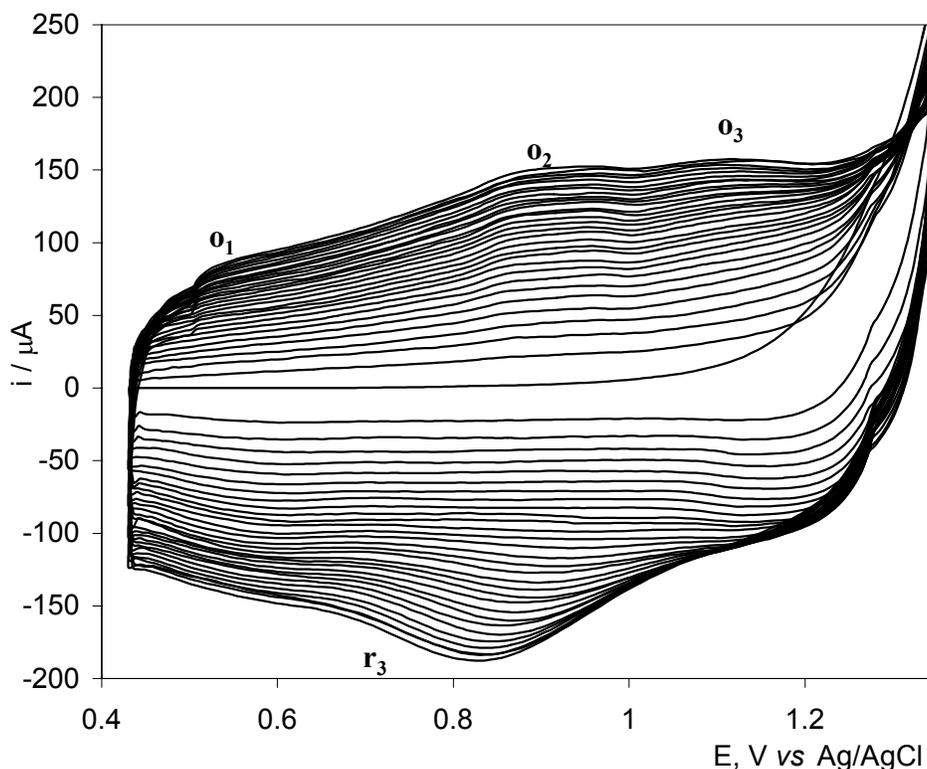


Figura 3.5. Voltamperograma cíclico típico de una solución 0.01 M γ -CD sobre un CPE en un medio 1 M HClO_4 . Realizando 30 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1.3 a 0.45 V iniciando en $E_{i=0} = 0.5$ V a una v de 0.1 Vs^{-1} .

Los procesos electroquímicos se encuentran desplazados a potenciales más positivos y puede deberse a la perturbación de potencial que fue aplicado en este experimento o a la especie que se tiene en solución.

Es necesario mencionar que el comportamiento electroquímico de la modificación del CPE con las CDs, es similar a la de un polímero conductor, y la mayoría de estos requieren de un potencial de oxidación para su formación [8]. Por lo que se sugiere que las CDs son capaces de oxidarse y de formar una película polimérica.

Y para reafirmar que las condiciones experimentales para la obtención de las películas modificadas son las óptimas se procede a realizar un estudio de potencial de inversión anódico (E_λ), para determinar si los picos del

proceso electroquímico encontrados, están afectados por la amplitud de potencial de perturbación. Este estudio se realizó solo para α -CD y β -CD debido a que estas especies presentan un mejor comportamiento electroquímico.

3.3 Caracterización del proceso de electropolimerización de 0.01 M CD en 1 M HClO₄ sobre un CPE. Estudio de potencial de inversión E_{λ} .

Para este estudio se utilizaron las mismas condiciones experimentales mencionadas para la modificación del CPE para α -CD y β -CD y solo se varió el límite de potencial anódico y manteniendo el límite de potencial catódico.

3.3.1. E_{λ} anódico

3.3.1.1 α -CD.

En la figura 3.6 se presentan los voltamperogramas cíclicos de la modificación de un CPE con α -CD a diferente potenciales anódicos. Se encontró que esta variación si afecta el proceso electroquímicos de la α -CD, ya que se observa una disminución en la corriente de pico de los procesos electroquímicos observados en la figura 3.2, en función de la variación de E_{λ} anódico, lo que sugiere que la formación de la película de α -CD sobre el sustrato está menos favorecida a potenciales menores de 1.25 V, y ya no aparecen los picos o_3 y r_3 , debido a que no se le aplica un potencial suficientemente anódico para oxidar al monómero etapa determinante para la formación de la película polimérica. Además las especies formadas por este

proceso pueden establecer una interacción fuerte con los grupos funcionales propios del sustrato favoreciendo el depósito del polímero.

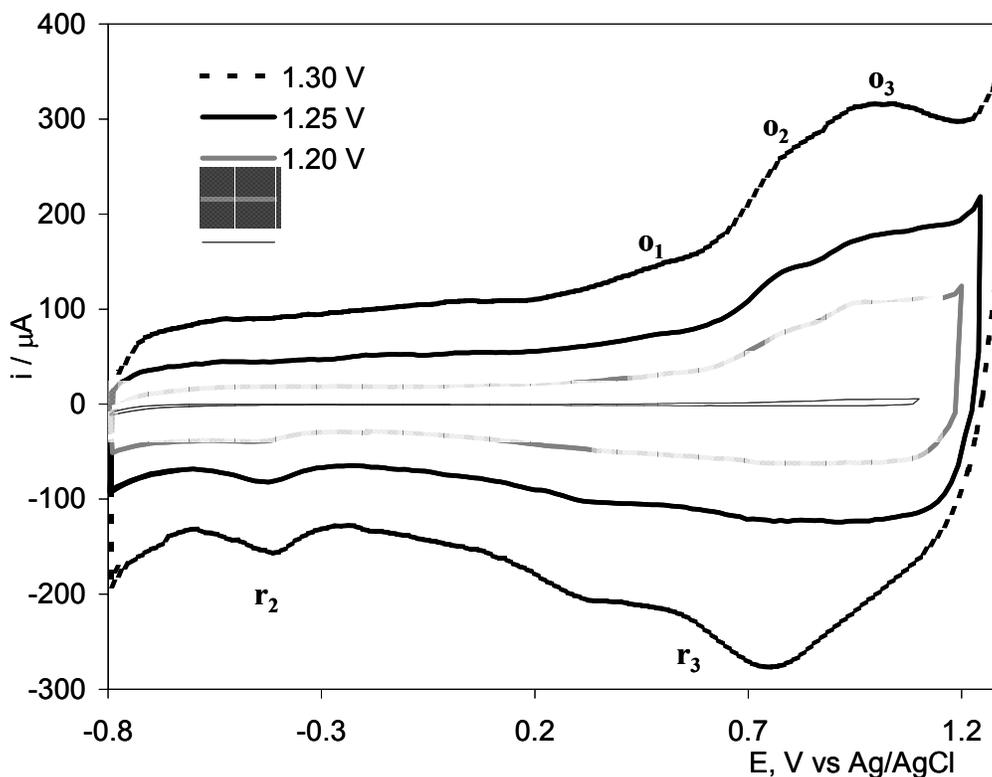


Figura 3.6. Voltamperogramas cíclicos típico de una solución 0.01 M α -CD sobre un CPE en un medio electrolítico 1 M HClO_4 . Realizando barridos sucesivos de potencial aplicando un intervalo de 1.35 a -0.85 V variando el potencial de oxidación, iniciando en $E_{i=0} = 0.35$ V a una v de 0.1 Vs^{-1} .

Este estudio se realizó para β -CD y a continuación se presentan los resultados obtenidos para esta CD.

3.3.2.2. β -CD.

En la figura 3.7 se presentan los voltamperogramas cíclicos de la modificación de un CPE con β -CD a diferente potenciales anódicos. Se observa que al reducir el valor del potencial anódico existe una disminución en la i_p de los procesos electroquímicos característicos para la modificación un CPE con β -CD. Cuando solo se llega a un potencial de 1.15 V prácticamente ya no hay un crecimiento significativo y desaparecen totalmente los procesos electroquímicos.

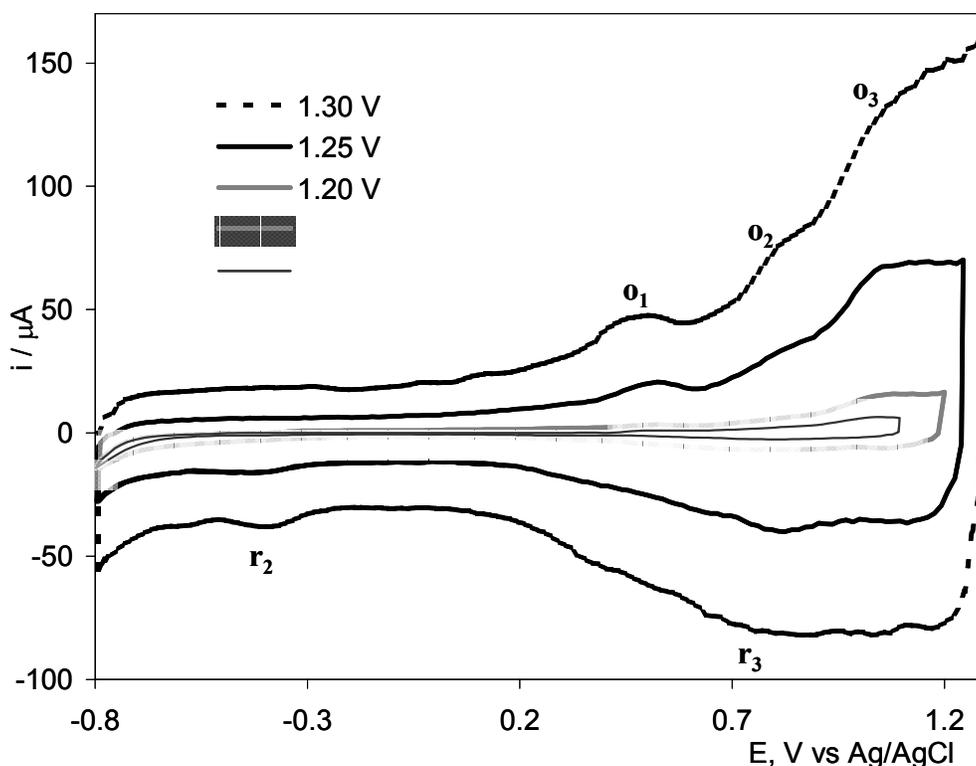


Figura 3.7. Voltamperogramas cíclicos típico de una solución de 0.01 M β -CD sobre un CPE en un medio electrolítico 1 M HClO_4 . Realizando barridos sucesivos de potencial aplicando un intervalo de 1.35 a -0.85 V variando el potencial de oxidación, iniciando en $E_{i=0} = 0.31$ V a una v de 0.1 Vs^{-1} .

Con los resultados obtenidos con este estudio se confirma que es necesario aplicar un potencial lo suficientemente positivo para que se modifique la superficie del CPE y a estos electrodos se denominaron como: $CPE_{\alpha-CD}$, $CPE_{\beta-CD}$ y $CPE_{\gamma-CD}$ de acuerdo a la CD utilizada.

3.4 Caracterización de los CPE modificados con CD.

3.4.1. Estudio de estabilidad

Para determinar la estabilidad de las películas obtenidas se realizaron voltamperogramas cíclicos de los CPE modificados en el medio electrolítico soporte 1M $HClO_4$ libre de CDs.

En la figura 3.8, se puede observar que las curvas de corriente (i) en función del potencial (E) obtenidas para los $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$, son prácticamente iguales a las registradas en el último ciclo de potencial aplicado durante su formación. Es importante resaltar que los procesos redox (o_1 , o_2 , o_3 , r_2 y r_3) observados durante la formación de los electrodos se mantienen en el voltamperograma cíclico de control.

En el caso del $CPE_{\gamma-CD}$ se observa que la corriente disminuye en comparación con la obtenida en el último ciclo de su preparación, debido a que el electrodo presenta inestabilidad. Sin embargo, aun se observa la presencia de los procesos de oxidación y una corriente capacitiva que indica que el EPC aun tiene parte del depósito original.

Este comportamiento indica que el material depositado sobre el CPE no es removido cuando se obtiene el voltamperograma cíclico de control en una solución libre de CDs.

Y por último haciendo una comparación de todos los voltamperogramas cíclicos de control de los CPE modificados y de un CPE si modificar se

observa que existe gran diferencia en cuanto a los procesos electroquímicos que presentan las CDs.

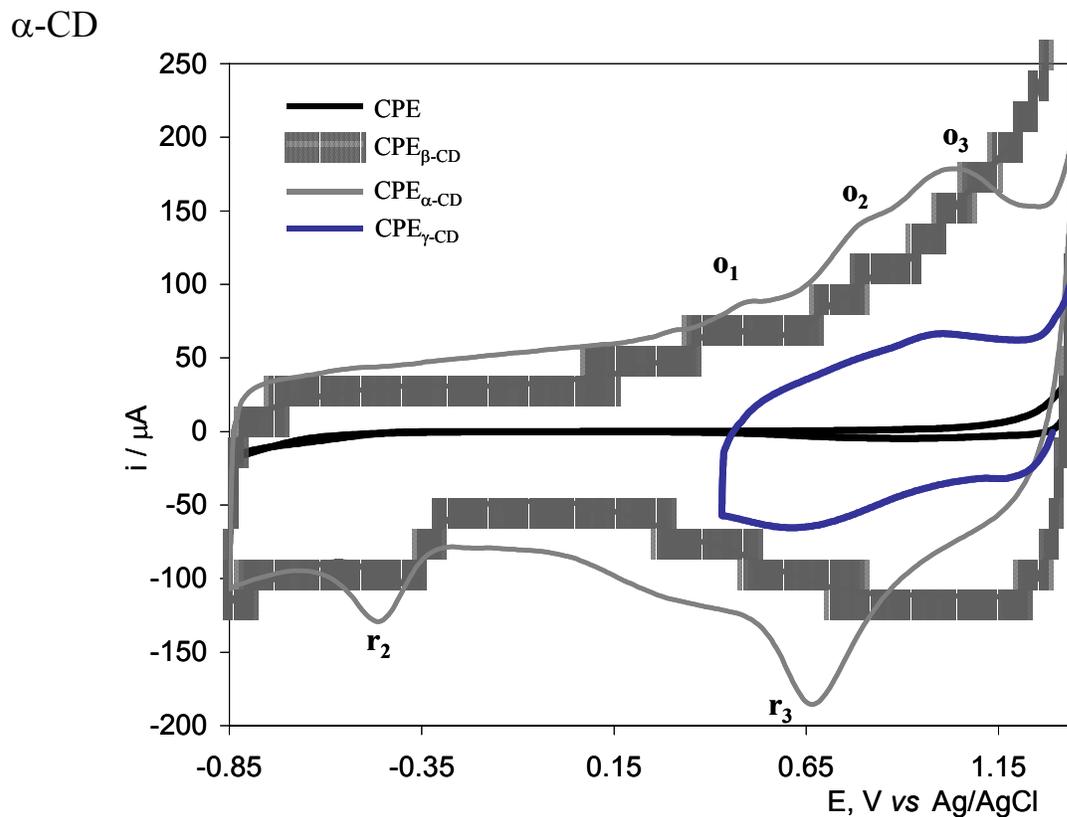


Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de control para un CPE, CPE $_{\alpha}$ -CD, CPE $_{\beta}$ -CD y CPE $_{\gamma}$ -CD sobre una solución electrolítica 1 M HClO₄ libre de CD. Barridos anódicos iniciando de E_{i=0}, a una v=0.1 Vs⁻¹.

Otra prueba de caracterización para los CPE modificados fue con la variación de la v utilizando sólo el electrolito soporte 1M HClO₄.

3.4.2 Estudio de velocidades

Para este estudio se aplicó un programa de barrido triangular de potencial a diferentes v desde 0.020 hasta 0.5 Vs^{-1} , para los tres electrodos modificados.

3.4.2.1. $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$.

En la figura 3.9 se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos del comportamiento electroquímico del $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ a diferentes v , en sentido anódico. Se observa que la i_p crece a medida que se incrementa la v de potencial para los tres electrodos modificados.

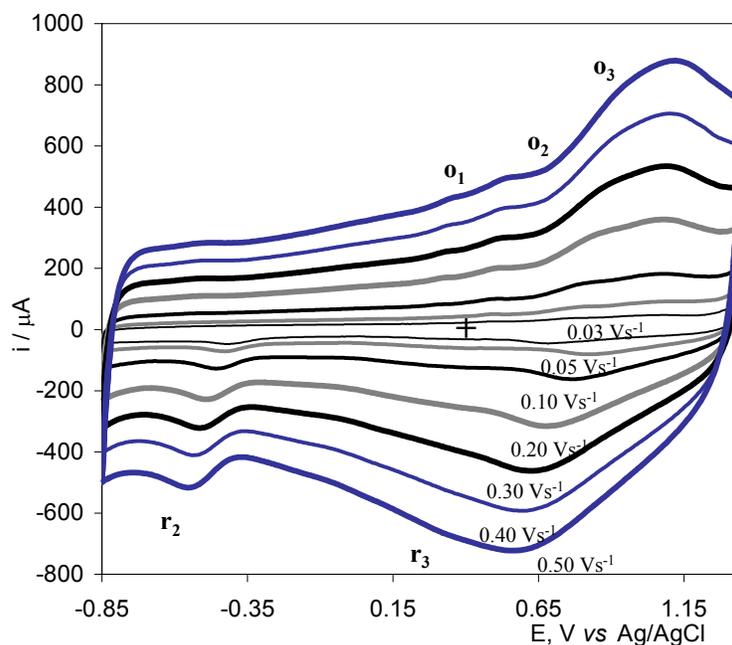


Figura 3.9. Voltamperograma cíclico de $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ sobre una solución electrolítica 1 M HClO_4 libre de CD. Barridos anódicos iniciando de $E_{i=0} = 0.45 \text{ V}$ a diferentes v .

A partir de los voltamperogramas cíclicos de la figura 3.9 se obtuvieron los valores de i_{pa} fijando el potencial en 0.58 V y se realizó un gráfico de la i_{pa} en función de la v que se presenta en la figura 3.10. Se observa que incrementa la i_{pa} al aumentar la v . El análisis estadístico obtenido con estos datos, indica que existe una tendencia lineal con un coeficiente de correlación lineal (r^2) de 0.9998. Los resultados estadísticos se muestran en la tabla 1.

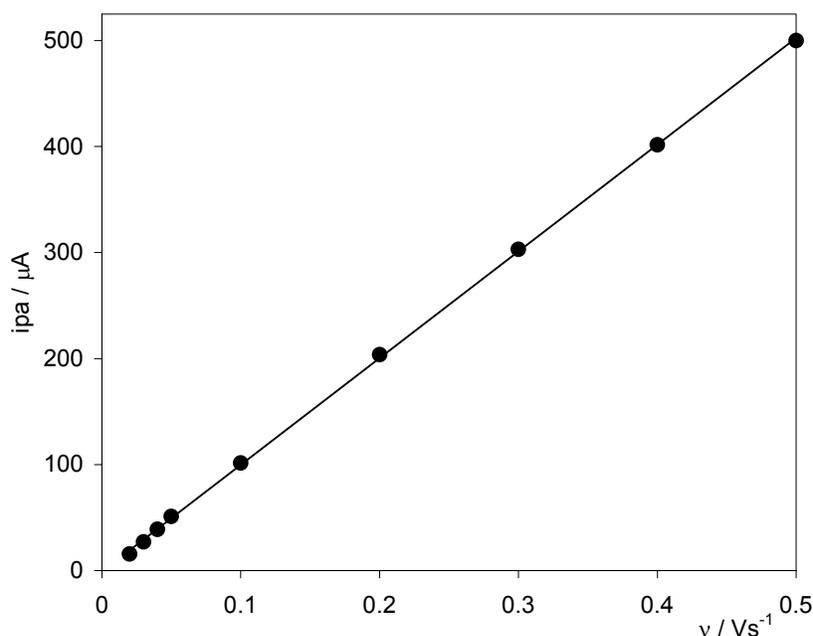


Figura 3.10 Gráfico de i_{pa} en función de v para el $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$.

Tabla 1. Resultados del análisis estadístico del estudio i_{pa} en función de la v ($n=9$).

Electrodo	$b / \mu\text{A}$	Pendiente / μAsV^{-1}	r^2
$\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$	$-1.0723(\pm 1.25)$	$1007.2(\pm 5.04)$	0.9998

3.4.2.2. CPE _{β -CD}.

En la figura 3.11, se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos del comportamiento electroquímico del CPE _{β -CD} a diferentes v . Se observa que la i_p crece a medida que se incrementa con la velocidad de barrido de potencial.

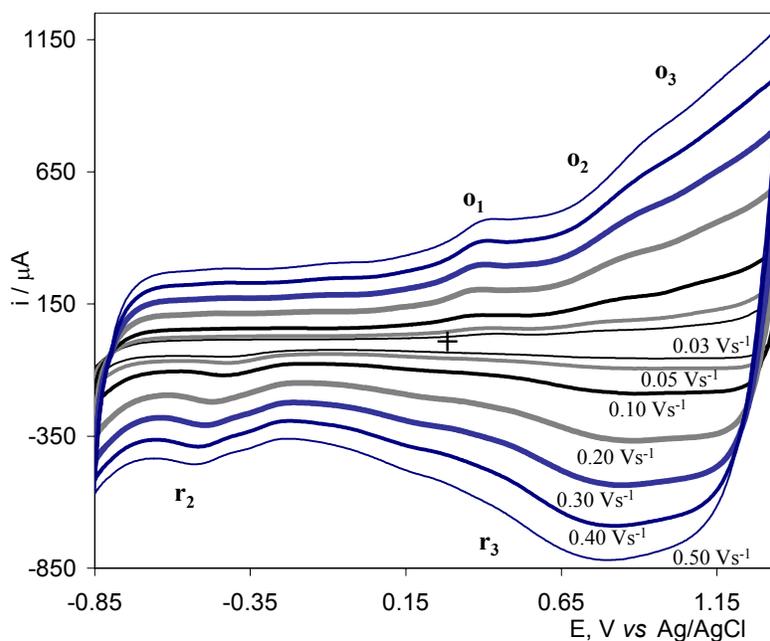


Figura 3.11. Voltamperograma cíclico de CPE _{β -CD} sobre una solución electrolítica 1 M HClO₄ libre de CD. Barridos anódicos iniciando de $E_{i=0} = 0.35$ V a diferentes v .

A partir de los voltamperogramas cíclicos de la figura 3.11 se obtuvieron los valores de i_p fijando el potencial en 0.58 V y se realizó un gráfico i_p en función de la v que se presenta en la figura 3.12. Se observa el incremento de la i_p al aumentar v . El análisis estadísticos obtenidos con estos datos indica que existe una tendencia lineal ya que el $r^2 = 0.998$. Los resultados estadísticos se muestran en la tabla 2.

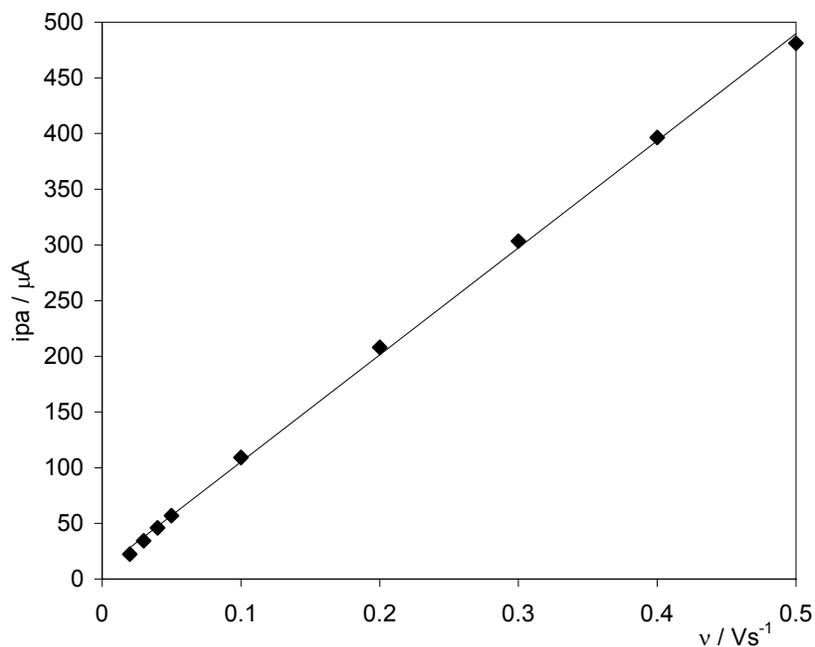


Figura 3.12. Gráfico de ipa en función de la velocidad de barrido para el CPE $_{\beta}$ -CD.

Tabla 2. Resultados del análisis estadístico del estudio ipa en función dev (n=9).

Electrodo	b / μ A)	Pendiente (μ AsV ⁻¹)	r ²
CPE $_{\beta}$ -CD	9(\pm 2.8)	961.6(\pm 11.3)	0.998

3.4.2.3. CPE $_{\gamma}$ -CD.

En la figura 3.13, se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos del comportamiento electroquímico del CPE $_{\gamma}$ -CD a diferentes v. Se observa que la ip crece a medida que se incrementa la v.

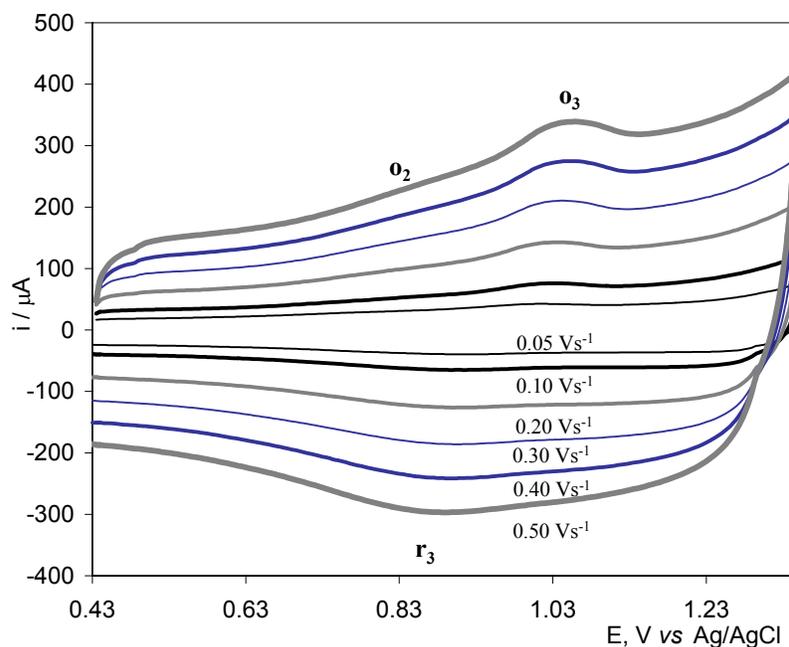


Figura 3.13. Voltamperograma cíclico de $CPE_{\gamma-CD}$ sobre una solución electrolítica 1 M $HClO_4$ libre de CD. Barridos anódicos iniciando de $E_{i=0} = 0.43$ V a diferentes v .

En la figura 3.14 se presenta el gráfico de ipa en función de la v , construido a partir de los valores de obtenidos de los voltamperogramas cíclicos de la figura 3.13. Se observa un incrementa de la ipa al aumentar la v . El análisis estadísticos obtenido con estos datos indica que existe una tendencia lineal de acuerdo al $r^2 = 0.997$. Los resultados estadísticos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis estadístico del estudio ipa en función de la v . ($n=9$).

Electrodo	b (μA)	Pendiente ($\mu A s V^{-1}$)	r^2
$CPE_{\gamma-CD}$	$12.9(\pm 1.32)$	$652.5(\pm 5.3)$	0.9994

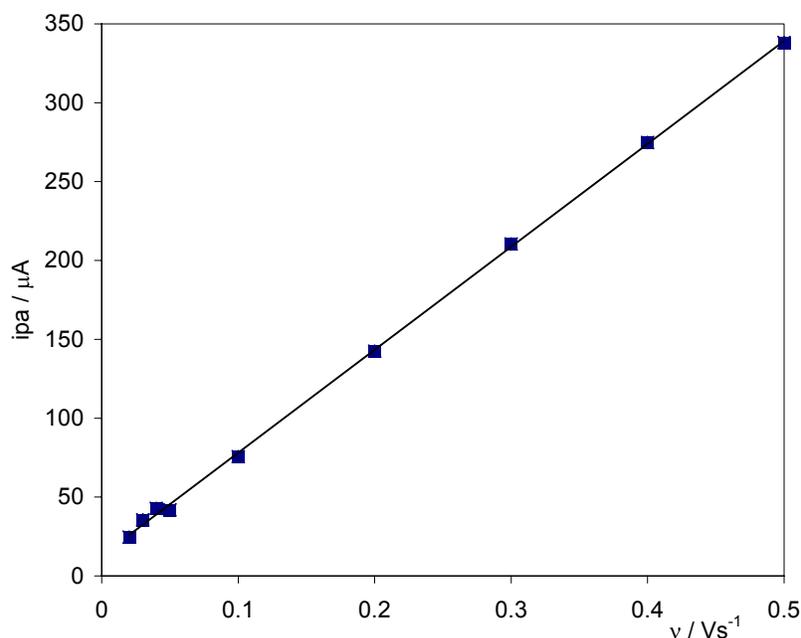


Figura 3.14. Gráfico de ipa en función de la velocidad de barrido para el CPE γ -CD.

De acuerdo a los resultados obtenidos, de la ordenada al origen (b) se sugiere que las CDs se encuentra formando una película sobre el CPE, ya que el valor de b es cercano a cero [16], lo cual indica, que el proceso responsable del pico de oxidación analizado se encuentra en la interfase y que los procesos electroquímicos de esta no involucran especies en solución.

Con los datos experimentales obtenidos hasta el momento a continuación se realiza una comparación entre los tres CPE modificados con las CDs

3.5. Comparación de los tres CPE modificados

Como se ha podido observar los procesos electroquímicos que se presentan durante la modificación de los CPEs con las CDs son similares principalmente entre α -CD y β -CD. La variación observada es en los

potenciales donde se ubican dichos procesos, presentan desplazamientos a valores más positivos en función del tamaño de CD utilizada. En la tabla 4 se muestran los valores de potencial para cada proceso y CPE modificado.

Con respecto a los procesos electroquímicos observados durante la modificación del CPE con γ -CD, no se presentó el proceso de reducción r_2 como en α -CD y β -CD en el intervalo de potencial de -0.9 a 1.3 V. Sin embargo, los demás procesos (o_1 , o_2 , o_3 y r_3) sí están presentes, aunque están poco definidos y muy desplazados a potenciales más positivos.

Tabla 4. Potenciales de picos asociados a los procesos electroquímicos de los electrodos modificados con CDs.

Electrodo	Ep o_1 (V vs Ag/AgCl)	Ep r_2 (V vs Ag/AgCl)	Ep o_2 (V vs Ag/AgCl)	Ep o_3 (V vs Ag/AgCl)	Ep r_3 (V vs Ag/AgCl)
CPE $_{\alpha}$ -CD	0.528	-0.450	0.80	1.000	0.670
CPE $_{\beta}$ -CD	0.450	-0.450	0.83	1.050	0.730
*CPE $_{\gamma}$ -CD	0.422	—	1.10	1.278	0.830

* El barrido de potencial sólo se llevó a cabo de 1.35 a 0.43 V.

De manera general es posible sugerir que de acuerdo al tamaño de la CD utilizada para modificar los CPE se va a obtener un desplazamiento a potenciales más positivos y una cierta estabilidad del CPE ya que de acuerdo a los valores de potencial de la tabla 4 y a los estudios de caracterización, el CPE modificado que presenta mayor estabilidad y menor desplazamiento de potencial es α -CD seguido de β -CD y por último γ -CD.

Los electrodos que han presentado mejores resultados de estabilidad son los obtenidos con α -CD y β -CD, por lo tanto, los siguientes estudios de se realizaran sólo con estas dos CDs.

Para asociar los procesos de oxidación y reducción presentes durante la formación de los CPE, se realizó un estudio de E_λ para los electrodos modificados.

3.6 Estudio de potencial de inversión E_λ para la caracterización de los proceso electroquímicos de los CPE modificados.

Una vez obtenidos los $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ se realizó un estudio de E_λ , en una solución 1M $HClO_4$ libre de CD.

3.6.1. $CPE_{\alpha-CD}$.

La figura 3.15a presenta los voltamperogramas cíclicos de un $CPE_{\alpha-CD}$ sobre en una solución de 1 M $HClO_4$ libre de $\alpha-CD$, en el cual se varió él E_λ anódico. Se observa que a medida de que se disminuye el potencial los procesos o_3 y r_3 desaparecen gradualmente y la ipc del proceso r_2 disminuye pero no desaparece. En cuanto a los procesos de oxidación o_1 y o_2 se mantienen constantes en potencial y corriente.

La figura 3.15b presenta los voltamperogramas cíclicos de un $CPE_{\alpha-CD}$ sobre en una solución de 1 M $HClO_4$ libre de $\alpha-CD$, en el cual se varió él E_λ catódico. En este caso todos los procesos electroquímicos (o_1 , o_2 , o_3 y r_3) que presenta el $CPE_{\alpha-CD}$, no se ven afectados con la variación del potencial catódico, excepto el pico r_2 que desaparece gradualmente.

Tal parece que los procesos que pueden estar asociados son los picos o_3 y r_3 ya que son los únicos se ven afectados con el cambio del limite de potencial anódico.

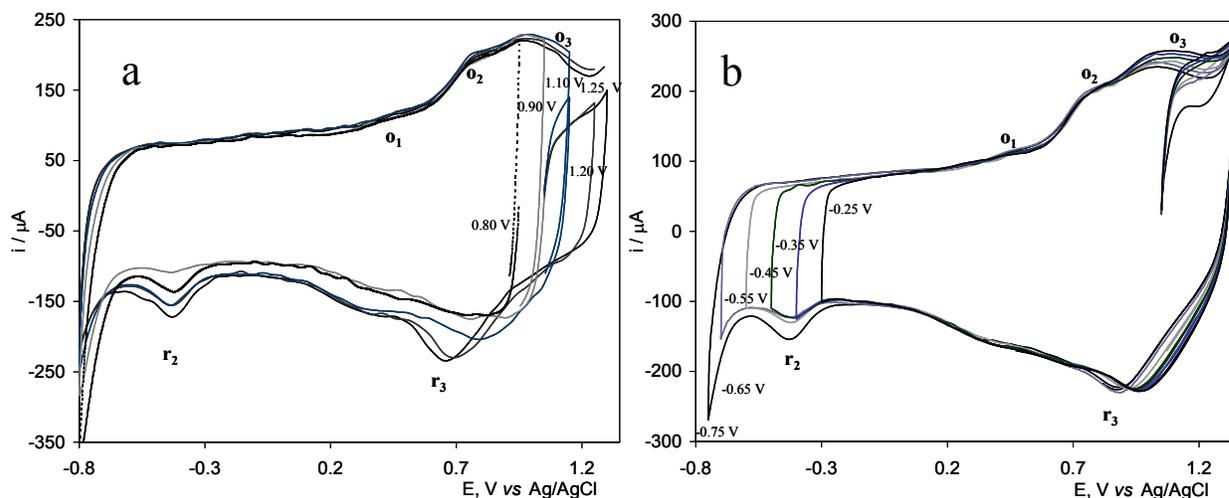


Figura 3.15. Voltamperograma cíclico para un $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ sobre una solución electrolítica 1 M HClO_4 libre de CD. a) E_{λ} anódicos y b) E_{λ} catódicos. Barridos anódicos iniciando de $E_{i=0}$, a una $v=0.1 \text{ Vs}^{-1}$.

Este estudio se realizó también para el $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$, a continuación se presentan los resultados obtenidos para este electrodo.

3.6.2. $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$.

La figura 3.16a presenta los voltamperogramas cíclicos de un $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ sobre en una solución de 1 M HClO_4 libre de $\beta\text{-CD}$, en el cual se varió el E_{λ} anódico. Se observa que a medida de que se disminuye el potencial hasta 1.15 V, los picos o_3 y r_3 desaparecen, mientras que los picos o_2 , o_3 y r_2 disminuyen en corriente, sin embargo no desaparecen.

La figura 3.16b presenta los voltamperogramas cíclicos de un $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ sobre en una solución de 1 M HClO_4 libre de $\beta\text{-CD}$, en el cual se varió el E_{λ} catódico. Se observa que a medida de que se disminuye el límite del potencial, el único proceso que desaparece es la onda r_2 los demás procesos se presentan independientemente de la variación del potencial.

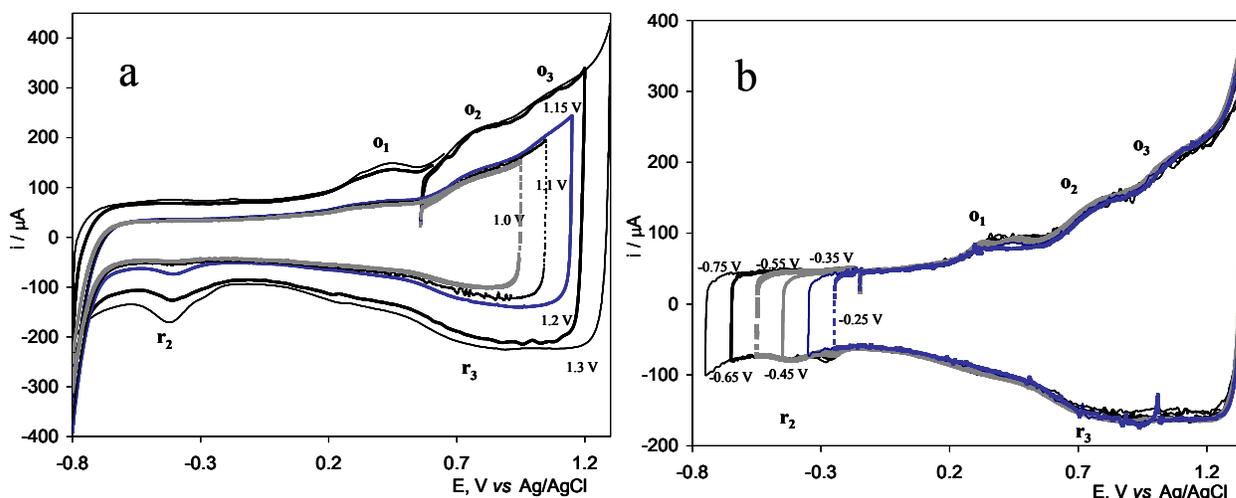


Figura 3.16. Voltamperograma cíclico para un $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ sobre una solución electrolítica 1 M HClO_4 libre de CD. a) E_{λ} anódicos y b) E_{λ} catódicos. Barridos anódicos iniciando de $E_{i=0}$, a una $v=0.1 \text{ Vs}^{-1}$.

Con los resultados de este estudio con los $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ y $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ se observó que el comportamiento de los picos o_3 y r_3 son similares al disminuir el E_{λ} anódico y la corriente del muro de reducción crece. En cuanto al variar el E_{λ} catódico sólo el proceso r_2 se ve afectado.

Por otro lado también es muy importante mencionar que no se ha encontrado evidencia alguna de que las CDs naturales (α , β y γ) presenten este tipo de respuesta electroquímica al aplicar una perturbación de potencial, por tal motivo es de gran interés conocer que tipo de reacciones ocurren durante la modificación de los CPE. En el siguiente apartado se realizó un estudio para determinar el mecanismo de electromodificación de los CPE.

3.7. Mecanismo de modificación

En la literatura se encontró que es posible oxidar a los carbohidratos en el grupos OH primarios de los C-6 y en los secundarios en la posición C-2 y C-3 de la D-glucosa (figura 3.17), lo cual origina residuos de carbonilos en la división C-C de la unidad glucosa. En pocos casos, la oxidación puede ser limitada a los grupos OH primarios, resultando en poliglucoronatos. [17].

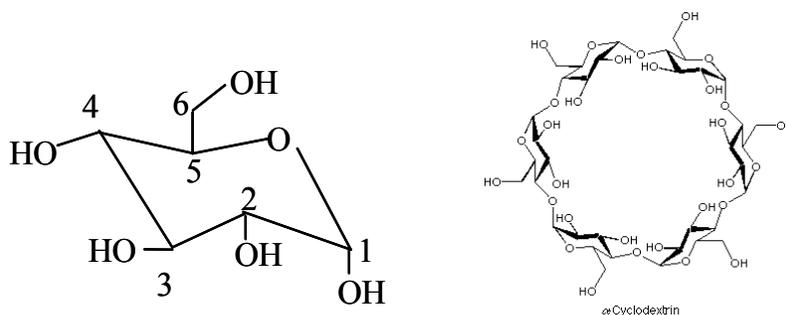


Figura 3.17. Estructuras de la Glucosa y CD

La CD tienen grupos OH primarios y secundario que puede ser susceptibles a ser oxidados y generar una acumulación sobre el CPE. Por lo tanto se propone un mecanismo de modificación de los CPE con las CD.

3.7.1 Propuesta de mecanismo de modificación en función de q_c vs No. de ciclo.

El comportamiento electroquímico para ambas α -CD y β -CD de acuerdo con las figuras 3.2 y 3.3 presenta procesos redox comunes (los picos o_1 y r_2) que debido a los valores de potenciales donde aparecen ambos pueden ser evidencia del mismo proceso redox, que favorece la adsorción del CD en el CPE debido a que son los primeros procesos que aparecen durante la

modificación, mientras que los picos o_2 , o_3 y r_3 del α -CD es posible que correspondan a un cierto tipo de arreglo tal como la formación de una capa superficial donde la CD oxidada interacciona con otras unidades de CD oxidada dando lugar a un arreglo polimérico.

La figura 3.18 es el resultado del estudio de la variación de la carga catódica (q_c) en función del número de ciclos de los voltamperogramas presentados en las dos figuras 3.2 y 3.3. En el gráfico se pueden observar dos regiones lineales para la α -CD asociadas a la formación de una película de CD sobre el CPE. Sin embargo, la β -CD exhibió una dispersión más grandes de los datos experimentales con respecto a la α -CD, ambas en función del número de los ciclos de potencial aplicado. Estas diferencias pueden estar asociadas al tamaño de la CD, debido a que la α -CD es más pequeña que la β -CD, y puede llegar con mayor facilidad a la superficie del CPE e iniciar su acumulación en mayor cantidad.

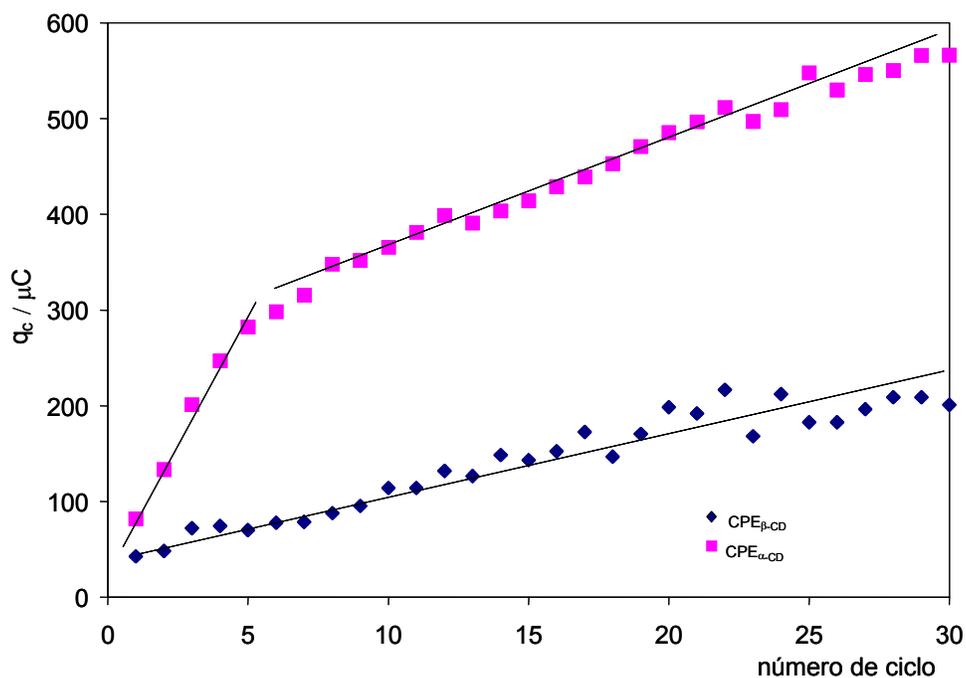


Figura 3.18. Gráfico de q_c en función del número de ciclos, para α -CD y β -CD.

El comportamiento presentado por CPE modificado con α -CD, puede asociarse a un cambio en el mecanismo cinético que gobierna el crecimiento de la película sobre el CPE. Por lo que es necesario explicar las dos etapas observadas durante la modificación del electrodo en función del número de ciclos.

Etapla 1. La modificación de CPE con CD esta ligada a las interacciones de los grupos polares, principalmente los grupos primarios del OH del CD con la superficie del substrato, la cual parece ser favorecidos por la perturbación potencial cíclica. Se ha reportado en la literatura que cuando se aplica un potencial suficientemente anódico es posible oxidar parcialmente el CD [18], para provocar la polarización de la molécula, y así generar radicales de la especie que puede adherir a la superficie del CPE; la figura 3.19 sugiere un posible mecanismo por el que la modificación de la superficie del electrodo puede ser formada, por lo menos durante una etapa inicial.

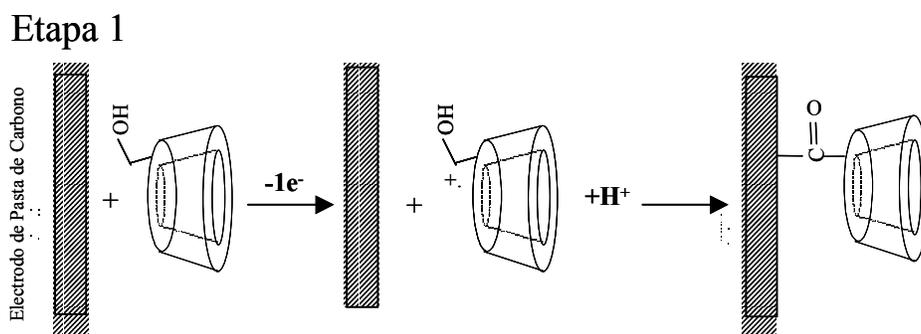


Figura 3.19. Etapla 1 de la modificación del CPE con CD

Etapla 2. La consideración de que la CD puede ser oxidada y que los grupos OH primarios de la CD son más susceptibles hacia la oxidación dando lugar a la formación de un aldehído [19] y porque la estimulación electroquímica del

radical de la especie formada durante la aplicación de los potenciales de la oxidación en ciclos sucesivos puede reaccionar con la otro CD y formar un dímero con la subsecuente liberación del agua, debido a la repetición del proceso durante n-ciclos (Fig 3.20), favorece la formación de oligómeros que pueden precipitarse sobre el CPE, por lo tanto formando una película electroactiva.

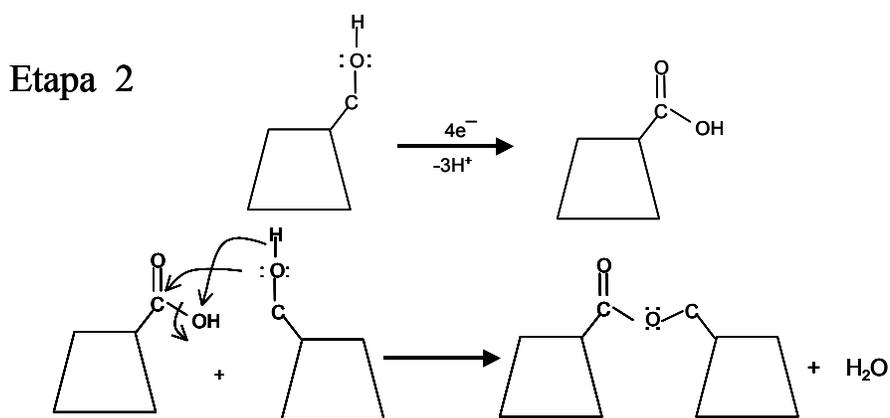


Figura 3.20. Etapa 2 de la modificación del CPE con CD

Además, para justificar los procesos observados de las respuestas obtenidas como resultado del estímulo electroquímico con la modificación superficial del CPE se utilizó un método de preconcentración para determinar si la modificación superficial de CPE se realiza vía interacciones de fisión. El tratamiento del CPE consistió en sumergirlo en una solución de β -CD durante 20 minutos a circuito abierto. Para determinar la adsorción de la β -CD, se realizó un voltamperograma cíclico con este electrodo modificado ($\text{CPE}_{\beta\text{-CDads}}$) en una solución 1 M HClO_4 libre de β -CD. El voltamperograma obtenido se comparó con los primeros ciclos obtenidos para el $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$, según lo demuestra la figura 3.3. La respuesta electroquímica para el $\text{CPE-}\beta\text{-CD}_{\text{ads}}$ nos indica que no existe un proceso redox dentro del intervalo electroactivo

estudiado, y solamente hay un ligero aumento en la corriente capacitiva (Fig. 3.21). Estos resultados indican que el β -CD se ha adsorbido débilmente en la superficie de CPE. Comparando ambas respuestas, del $\text{CPE}\beta\text{-CD}_{\text{ads}}$ y del $\text{CPE}\beta\text{-CD}$ puede ser considerado que las especies electroquímicamente activas están ancladas en la superficie del $\text{CPE}\beta\text{-CD}$, y facilitando adición de una mayor cantidad de especies oxidadas de CD favoreciendo la acumulación de estas especies sobre el CPE produciendo una posible polimerización con la CD.

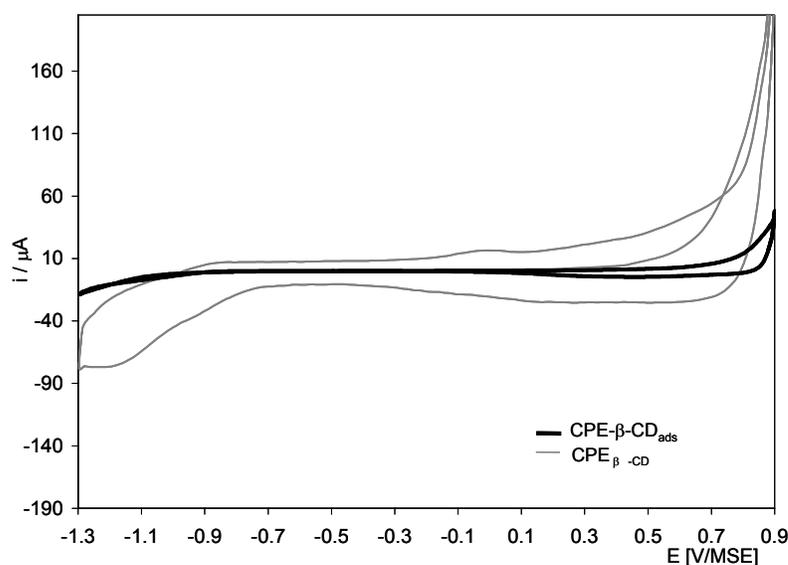


Figura 3.21. Voltamperograma cíclico con HClO_4 1 M usando un $\text{CPE}\beta\text{-CD}_{\text{ads}}$ preconcentrado en una solución $\beta\text{-CD}$ de 0.01 M durante 20 minutos. El barrido de potencial se inició en $E_{i=0} = -0,05$ V a una $v = 0.1$ V.

Con los resultados obtenidos para los dos electrodos modificados, tanto por preconcentración como por inducción electroquímica se puede decir que el mecanismo de modificación es diferente, ya que el $\text{CPE}\beta\text{-CD}_{\text{ads}}$ no presenta ningún proceso electroquímico, de hecho la forma del voltamperograma cíclico es muy similar al que se muestra en la figura 3.1 para el CPE.

Por lo tanto, se propone que los procesos electroquímicos (r_1 y r_2 , r_3 y r_3) de los CPE modificados con CDs están asociados a la reacción de los grupos OH de las CDs con el CPE, y que estos procesos se favorecen cuando se aplica una perturbación de potencial suficientemente anódico.

Como ya se mencionó anteriormente el comportamiento electroquímico durante la modificación de los CPE con las CDs son similares a las de un polímero conductor, por lo que se realizaron estudios de impedancia para determinar por medio de esta técnica las características de la doble capa de los electrodos modificados.

3.8. Estudios de Impedancia para los CPE modificados.

Los diagramas de impedancia fueron obtenidos utilizando un Solartron FRA 1260 con analizador de respuesta a frecuencias y un potenciostato EG&G PAR 283. Los experimentos fueron obtenidos a temperatura ambiente aplicando una señal sinusoidal con amplitud de 10 mV en un intervalo de frecuencia desde 10 KHz a 1 Hz o 100mHz.

Los electrodos utilizados para este estudio fueron :CPE, $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$. Las modificaciones de los electrodos se realizaron como se indica en el apartado 3.2. Las medidas de impedancia se tomaron utilizando sólo el medio electrolítico 1 M $HClO_4$. Las condiciones de trabajo que se aplicaron fueron para el CPE todo el intervalo de bajas y altas frecuencias

En la figura 3.22 se presenta los diagramas de impedancia que muestran un comportamiento altamente capacitivo (Fig. 22b Diagrama de Nyquist), por los altos valores de Z_{real} y Z_{imag} . Por otro lado, en el diagrama de Bode (Fig. 22a), es posible observar la presencia de al menos 2 constantes de tiempo, debido a que existe la formación de 2 máximos, con ángulos de fase cercanos

a 90° . Es importante mencionar, que estas características, están de acuerdo una respuesta típica de un material semiconductor, como lo es el grafito.

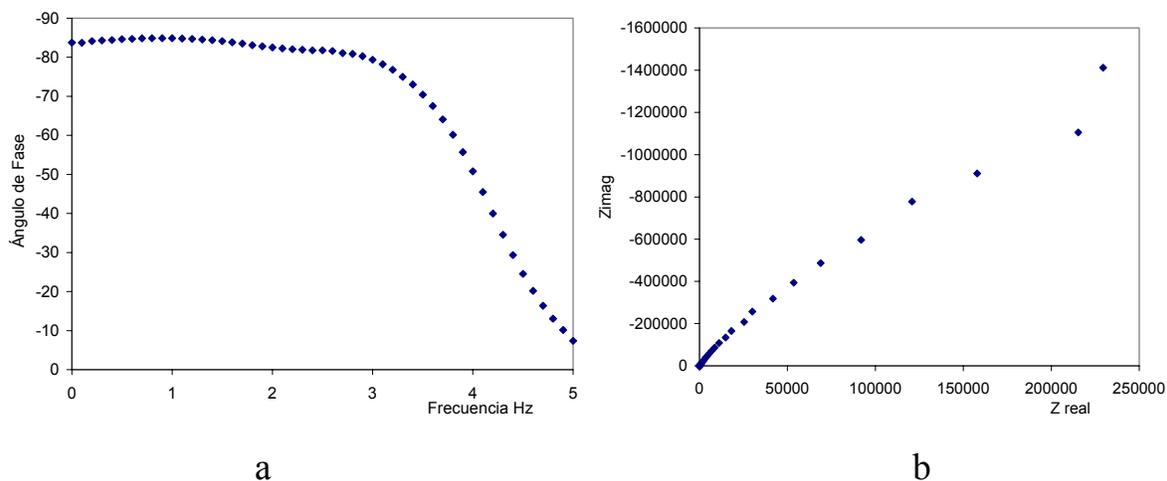


Figura. 3.22. Diagramas a) Bode y b) Nyquits para un CPE en una solución 1 M de HClO_4 a 0.175 V vs Ag/AgCl

En el caso de los CPE modificados los diagramas de Bode y Nyquist se presentan en la figura 3.23. En estas figuras se observa que las magnitudes de impedancia, en comparación con las obtenidas con el puro substrato, están disminuidas por la presencia de una película de CD con características conductoras. Confirmando, la presencia de ésta en la superficie o la formación del electrodo modificado. En estos diagramas (Fig 3.23b), la presencia de un efecto capacitivo a bajas frecuencias, es predominante para los diferentes electrodos modificados (alfa y beta). Mientras que en la parte de altas frecuencias, es posible observar, la formación de un semicírculo (Fig 3.23c), así como una región en el diagrama de Bode (Fig 3.23a) con un ángulo de fase diferente de cero ($f > 1$ KHz). El comportamiento electroquímico, de ambos electrodos modificados, se observa mejor en la región de frecuencia intermedias (entre 10 Hz y 1 K Hz), para la α -CD en comparación con la β -

CD, también la α -CD presentó la formación de una constante de tiempo adicional. Además de que en el diagrama de Nyquist, existe una variación, en este mismo intervalo de frecuencias, por un ligero desplazamiento en la formación del semicírculo. Sin embargo, esta diferencia se puede asociar a la película polimérica de α -CD presenta dos procesos, que probablemente se asocia a dos tipos de ordenamiento entre las CDs depositadas sobre el CPE.

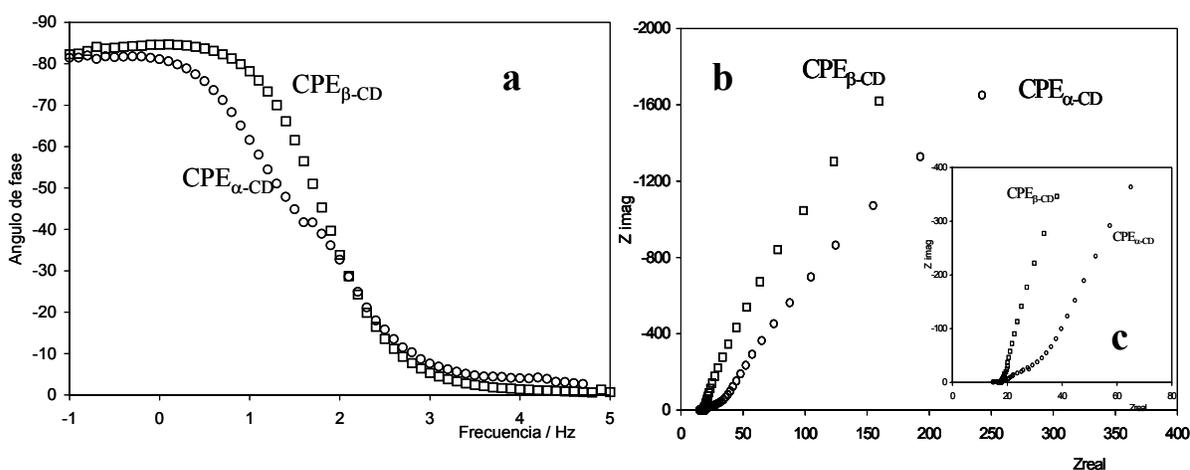


Figura. 3.23. Diagramas a) Bode, b) Nyquits y c) ampliación de Nyquits para los CPE modificados en 1 M de HClO₄.

También se realizó un estudio de CPE modificados preparados a diferentes E_{λ} , la preparación de estos electrodos se presentó en el apartado 3.3.

Los resultados obtenidos de los diagramas de Bode y Nyquist para todos los CPE modificados, tanto para los α -CD y β -CD, presentaron una tendencia similar a la obtenida con el CPE $_{\beta}$ -CD. En la tabla 5 se presentan los valores de los parámetros del circuito equivalente que se muestra en la figura 3.24 que ajustan los diagramas de impedancia. Este circuito, ha sido utilizado en la

literatura para describir el comportamiento electroquímico de electrodos parcialmente cubiertos, en diversos medios acuosos.

Los parámetros se designaron de la siguiente forma: R_s es la resistencia del electrolito, R_p es la resistencia asociada al polímero, C_p es la capacitancia del polímero, R_{dc} y C_{CPE} , es la resistencia de la doble capa y capacitancia del CPE.

Como se puede observar los valores de la capacitancia, relacionados al polímero de α -CD y β -CD se incrementan al aumentar el valor del potencial de oxidación utilizado para modificar el CPE, mientras que las resistencias presentan una tendencia a dominar.

Tabla 5. Valores de los parámetros del circuito equivalente que se muestra en la figura 3.22. para los electrodos modificados (área geométrica del CPE 0.196 cm²).

E_λ V vs Ag/AgCl	R_s	$R_{p\alpha-CD} / \Omega$	$C_{p\alpha-CD} / \mu F$	R_{CPE} / Ω	$C_{CPE\alpha} / \mu F$
1.05	12.66	39.52	0.7986	23866000	0.531
1.10	12.96	207.24	0.9	19628000	0.295
1.15	12.7	2.93	16.5052	333215	20.477
1.20	21.95	8.9	25.7833	309200	18.63
1.25	23.38	6.49	105.7102	818050	131.73
1.30	17.456	2.34	163.72	147086	366.14
	R_s	$R_{p\beta} / \Omega$	$C_{p\beta} / \mu F$	R_{CPE} / Ω	$C_{CPE} / \mu F$
1.05	19.64	29.46	1.17	3787250	2.50
1.10	28.72	169.70	2.16	3757950	2.13
1.15	7.24	18.08	2.41	2719750	2.70
1.20	8.25	58.41	5.75	786595	7.42
1.25	11.74	37.71	24.30	263567.5	38.01
1.30	17.49	50.64	54.75	105091	40.57
1.35	17.10	1.99	43.25	134564.5	136.57

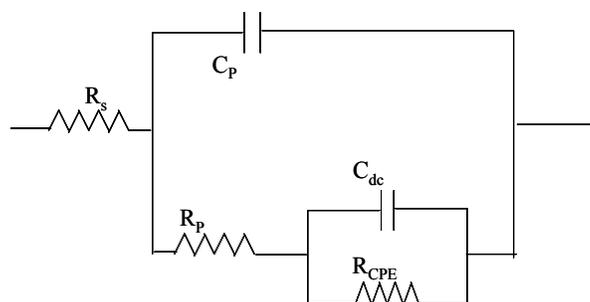


Figura 3.24. Circuito equivalente para simular los espectros de impedancia de los CPE modificados.

La variación encontrada para las capacitancias en especial para la α -CD, presenta un comportamiento muy diferente que el obtenido con la β -CD. Esto se debe a que existe un aumento importante en los valores de capacitancia, para los electrodos modificados obtenidos a potenciales de 1.20 y 1.25 V, con respecto a los valores de capacitancia obtenidos para los electrodos formados a potenciales menores. Los electrodos modificados con β -CD presentaron el mismo comportamiento descrito anteriormente. Esto es importante, debido a que cuando la formación de la película se lleva a cabo a 1.35 V, la presencia de una constante de tiempo adicional es observada (Fig 3.23a), como ya se mencionó anteriormente. Ese hecho, se puede estar relacionado con la estructura del polímero formado. Realizando un análisis, de los diagramas de impedancia obtenidos y utilizando un circuito equivalente muy parecido, al anterior y considerando la constante de tiempo adicional es posible discutir los resultados.

Solo el $CPE_{\alpha-CD}$ preparado a un potencial de oxidación de 1.35 V se ajusta a un circuito equivalente que se presenta en la figura 3.25. Los valores de los parámetros obtenidos para este electrodo se presentan en la Tabla 6. Se puede observar que en este caso existe una tercera contribución que se asocia a otra tipo de estructura que presenta la α -CD durante la formación de la

película preparada a este potencial, $R_{P\alpha 2}$ y $C_{P\alpha 2}$, es la resistencia y capacitancia de la segunda estructura del polímero de α -CD.

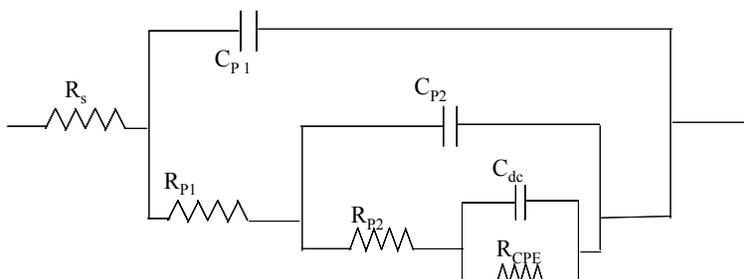


Figura 3.25. Circuito equivalente para simular los espectros de impedancia de los $CPE_{\alpha-CD}$.

Los valores obtenidos para C_{P1} y C_{P2} son muy similares y una disminución en los valores de la resistencia a este potencial es observada. La similitud en los valores de capacitancia permiten proponer que se trata de un mismo polímero, pero con diferente estructura.

Tabla 6. Valores de los parámetros del circuito equivalente que se muestra en la figura 3.23 para el $CPE_{\alpha-CD}$ (área geométrica del CPE 0.196 cm^2).

E_λ V vs Ag/AgCl	R_s Ω	R_{P1} Ω	C_{P1} μF	R_{P2} Ω	C_{P2} μF	R_{CPE} Ω	C_{CPE} μF
1.35	9.16	5.44	104.55	26.47	100.17	512450	305.7

Con los resultados obtenidos se puede justificar la presencia de dos ordenamientos o mecanismos de polimerización para el $CPE_{\alpha-CD}$ y sólo un mecanismo de modificación para el $CPE_{\beta-CD}$. Es importante señalar que los electrodos modificados presentan características conductoras.

Dentro del estudio de los electrodos modificados se encuentra la caracterización topográfica de las películas, para lo cual se puede utilizar la

técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy AFM). En este trabajo se modificaron CPE, sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados en la caracterización superficial sobre este sustrato, por lo tanto, la caracterización morfológica se realizó sobre placas de vidrio conductor de oxido de indio y estaño (ITO) formando electroquímicamente una película de CDs

3.9 Estudio morfológico por (AFM) para electrodos modificados con CDs

Los electrodos de ITO fueron modificados en una solución 0.01 M de α -CD y β -CD en 1 M HClO₄ aplicando un programa de potencial en un intervalo de 1.95 a -0.85 V *vs* Ag/AgCl durante 30 ciclos, barrido catódico a una *v* de 0.1 Vs⁻¹.

Los depósitos formados fueron caracterizados *ex situ* mediante microscopía de fuerza atómica con un microscopio Digital SPM Multimode, Nanoscope IIIA utilizando la técnica de “tapping”.

En la Figura **3.24** se presentan imágenes AFM 5X5 μ m obtenidas de la superficie del electrodo ITO con y sin modificar con las CDs. La figura **3.24a** muestra la imagen tridimensional del sustrato sin modificar, donde se observa una dispersión de nanoestructuras de forma ovalada, asociadas a los óxidos del sustrato. Las dimensiones de las partículas son las siguientes: distancias horizontal 53.1 nm y distancias vertical 97.6 nm.

La figura **3.24b** muestra la imagen tridimensional del ITO con α -CD se puede observar dos tipos zonas, una donde existe una mayor acumulación de nanoestructuras pequeñas con una dimensión en la distancia vertical de 101.1 nm, y otra zona con nanoestructuras con dimensiones mayores; la distancia

horizontal de 617 nm y la vertical de 60 nm. La figura 3.24c presenta la imagen del electrodo de ITO con β -CD, donde se observa prácticamente en todo el campo nanoestructuras pequeñas similares a las observadas en el ITO con α -CD. Las dimensiones de las nanoestructuras son: la distancia horizontal 242.2 nm y la vertical de 60 nm. Es importante mencionar que existen nanoestructura de forma cilíndricas dispersas en todo el campo, con una distancia horizontal 1.29 μm y la vertical 139.1 nm.

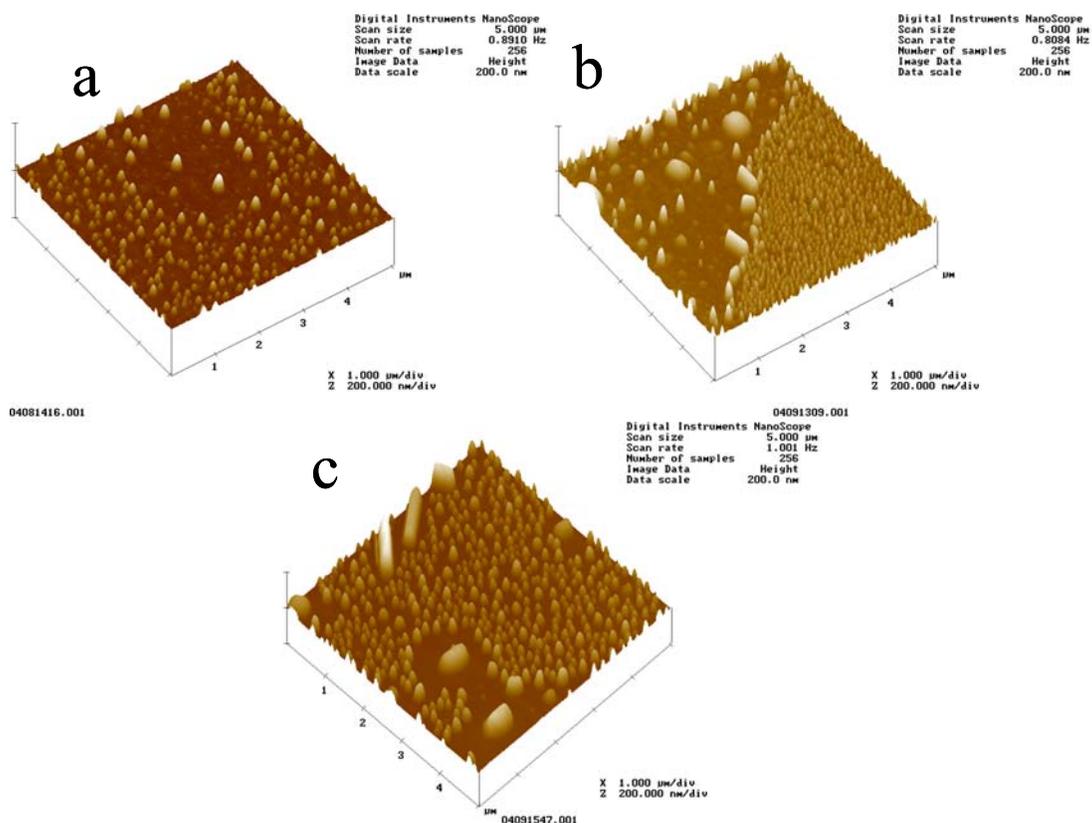


Figura. 3.26. Imágenes AFM 5 X 5 μm de las superficies del electrodo a) de ITO, b) de ITO modificado con α -CD y c) de ITO modificado con β -CD. Los electrodos fueron modificados con CDs.

Con todos los resultados obtenidos de los estudios por AFM se demuestra que el $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ presenta dos tipos de ordenamiento sobre los electrodos, mientras que, el $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ presentan solo ordenamiento superficial.

3.10 Conclusiones

De acuerdo a los estudios realizados para la obtención de los CPE modificados con CDs y con base a los estudios de estabilidad y de velocidades de barrido, se puede concluir que los electrodos que presentaron el mejor comportamiento electroquímico en estabilidad fueron los modificados con α -CD y β -CD por las siguientes razones:

La estabilidad de los CPE modificados puede estar en función del tamaño de la CD ya que se pudo observar en los voltamperogramas ciclos que los procesos electroquímicos para la modificación de los CPE, se presenta mejor definidos mientras más pequeño sea el tamaño molecular de la CD. Por lo tanto, el orden de la estabilidad de los CPE modificados es: $\alpha\text{-CD} < \beta\text{-CD} < \gamma\text{-CD}$.

Por otro lado, los perfiles voltamperométricos de los electrodos modificados muestran que aunque las CDs electroquímicamente presentan procesos redox comunes, también se observaron diferencias muy notables, como la mejor definición de los picos o_3 y r_3 redox en el electrodo modificado con α -CD, mientras que β -CD el proceso o_3 está muy cercano al muro de oxidación del electrolito soporte. En el caso del pico r_3 , se presenta como una banda de reducción ancha y la magnitud de la corriente capacitiva compite con la corriente faradéica asociada con pico r_3 .

Aunque el $CPE_{\gamma-CD}$ presentó poca estabilidad es necesario hacer notar que los procesos redox observados durante su formación son similares con las α -CD y β -CD sobre CPE, y tienen en común que para que se forme el electrodo modificado se necesita aplicar un potencial suficientemente positivo.

En cuanto el mecanismo modificación superficial, es posible concluir que los electrodos modificados podrían seguir diferentes etapas en su formación. Esta observación está de acuerdo con los resultados de la curva q_c vs número de ciclo, donde se muestra que para $CPE_{\alpha-CD}$ inicialmente, la carga acumulada crece en los primeros ciclos para después permanecer constante y sí la perturbación cíclica de potencial continua la carga vuelve a crecer sobre la modificación inicial, mientras que para $CPE_{\beta-CD}$ crece con el incremento del número de ciclos. Este electrodo $CPE_{\alpha-CD}$ presenta mejores propiedades redox y conductoras que el $CPE_{\beta-CD}$, de acuerdo los datos de impedancia que se utilizaron para calcular las propiedades conductoras.

Los resultados de la morfología son una parte importante en conjunto con los estudios de impedancia y de q_c , para concluir que el $CPE_{\alpha-CD}$ presenta dos tipos de arreglos en su estructura polimérica, que rigen la modificación del CPE con α -CD; y que el $CPE_{\beta-CD}$ presenta un arreglo homogéneo.

Una vez obtenidos los CPE modificados se pretende probar su eficiencia en la determinación de metales pesados debido a que son contaminantes, altamente tóxicos.

Capítulo 4

**Aplicación de los electrodos modificados para la
determinación de metales.**

Capítulo 4

Aplicación de los electrodos modificados para la determinación de metales.

4.1. Introducción

La existencia de los metales en el ambiente es un resultado de procesos tanto naturales y como los hechos por el hombre. Los de origen litogénico, por ejemplo los volcanes y los depósitos minerales, fueron las fuentes predominantes de metales antes de la Revolución industrial. Sin embargo, hoy en día los niveles de metales pesados en el ambiente son exclusivamente de origen antropogénico. Estos metales son liberados en el ambiente directamente por descargas de aguas residuales o indirectamente vía adsorción de polvos en la atmósfera para después precipitarse. Debido a la ubicación de metales pesados en el ambiente, ellos pueden llegar a incorporarse en la cadena alimenticia y agua potable, eventualmente hasta llegar al hombre.

Entre los metales pesados más perjudiciales están Cd, Pb y Hg. Estos tres metales son altamente tóxicos a todas las concentraciones y no se tiene conocimiento de alguna función biológica en el organismo [1].

En general, la toxicidad de los metales es debido a que una vez que el organismo los absorbe no son fácil de eliminar, ya que se acumulan en los huesos, riñón, Sistema Nervioso Central (SNC), entre otros órganos del hombre, y por su acumulación llega ser progresivamente más tóxica. Sin embargo, el grado de toxicidad efectuado sobre un sistema biológico depende de la forma química o estado de oxidación del metal pesado en particular.

Por todo lo anteriormente expuesto, los metales pesados se han convertido en un tema actual, tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil, a estos elementos tóxicos.

La técnica electroquímica más utilizada en la determinación de metales pesados, es la de voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Los límites de detección logrados con este método dependen del electrodo de trabajo elegido.

En la voltamperometría de redisolución anódica se ha utilizado ampliamente como electrodo de trabajo el Electrodo Goteante de Mercurio (HDME) debido a que éste proporciona una superficie renovable, una sobrepotencial de hidrógeno alto, la habilidad para disolver metales y bajos límites de detección de (1×10^{-9} M con tiempo de depósito $t_d = 30$ min) [2,3]. Sin embargo el mercurio (Hg) es un metal pesado altamente tóxico y por lo tanto es un contaminante muy peligroso y la exposición prolongada a este metal puede causar daños severos sobre el sistema nervioso central (SNC) como el Mal de Parkinson, es por ello que se han buscado alternativas para determinar metales con otras técnicas y otros electrodos.

Una de las alternativas que se ha encontrado para sustituir al HDME han sido los electrodos de pasta de carbono (CPE) que se han utilizado ampliamente en los campos del electroanálisis y biosensores [4,5]. La aplicación de los CPEs está principalmente basada en sus interesantes ventajas tales como, el bajo costo, amplia ventana de potencial, fácil preparación y sobre todo porque permiten la modificación de su superficie con diferentes tipos de especies químicas, lo cual le da una selectividad y versatilidad en su uso [6]. La modificación de los CPEs se puede obtener mediante la mezcla de compuestos electroactivos [4,5], por adsorción o electrodeposición [7, 8].

Para obtener respuestas similares al HDME se han modificado CPE con un electrodepósito de mercurio para la determinación de iones metálicos obteniendo límites de detección bajos (2.5×10^{-9} M con un $t_d = 10$ min) [8-11].

No obstante, esto no resuelve totalmente el problema de la contaminación con mercurio, ya que el electrodo se modifica con mercurio, por tal motivo se han estudiado diferentes electrodos modificados con otras especies químicas que presenten bajos límites de detección en la determinación de metales pesados. Entre las especies que se han utilizado están los agentes complejantes como el ácido N-p Clorofenilcinnamohidroxámico, con un límite de detección de 2×10^{-8} M con un $t_d = 6$ min [12], dibenzo-18-éter corona-6 y criptandos con un límite de detección de 1×10^{-6} M y 0.5×10^{-6} M [13] respectivamente, lichen con límite de detección de 2×10^{-5} M [14], 1-(2-Piridilazo)-2-nafol y Nafion [15], entre otros.

Por lo tanto en este trabajo se propone utilizar con un CPE modificado con las CD's naturales α -CD y β -CD ($CPE_{\alpha\text{-CD}}$ y $CPE_{\beta\text{-CD}}$) [16], ya que son especies químicas inocuas y biodegradables [17, 18]. El estudio se realizó con metales pesados (Pb, Cd y Hg) debido son contaminantes y altamente tóxicos a bajas concentraciones.

4.2 Plomo

4.2.1 Caracterización por VC de Plomo con los electrodos modificados.

4.2.1.1 $CPE_{\beta\text{-CD}}$.

La figura 4.1 muestra los voltamperogramas cíclicos del electrolito soporte 1 M HClO_4 sobre un $CPE_{\beta\text{-CD}}$ y los de una solución 1×10^{-4} M Pb(II) con un CPE y con un $CPE_{\beta\text{-CD}}$, los barridos se iniciaron en sentido catódico. Se observa que para el voltamperograma del electrolito soporte sólo se presenta el muro de potencial en

el límite catódico y los procesos o_1 y r_2 característicos del $CPE_{\beta-CD}$. Para el voltamperograma de Pb(II) obtenido con el CPE se observan los picos de reducción y oxidación (r_4 y o_4) en los potenciales de pico en -0.78 y -0.375 V vs Ag/AgCl respectivamente. Y para el voltamperograma de Pb(II) obtenido con el $CPE_{\beta-CD}$ presenta un pico de reducción en un E_{pc} -0.8 V vs Ag/AgCl y el proceso de oxidación en un E_{pa} -0.375 V vs Ag/AgCl. Como se puede observar la ipa de Pb(II) es 3.5 veces mayor para el $CPE_{\beta-CD}$ en comparación con el obtenido con el CPE.

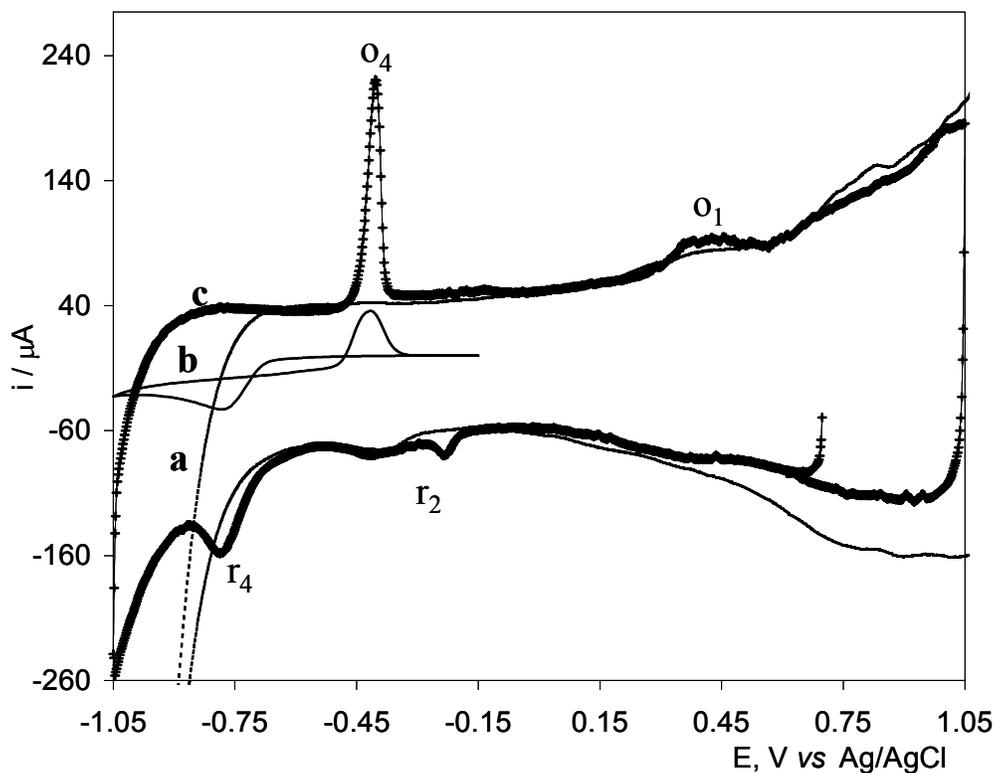


Figura 4.1. Voltamperograma cíclico típico del electrolito soporte 1 M HClO₄ para a) CPE $_{\beta-CD}$ y de una solución con 1×10^{-4} M Pb(II) para b) CPE y c) CPE $_{\beta-CD}$ en un medio de HClO₄ 1 M. Barrido de potencial en dirección catódica en un intervalo de -1.05 a 1.05 V iniciando en $E_{i=0}$ a una $v = 0.1$ Vs $^{-1}$.

4.2.1.2 CPE $_{\alpha-CD}$.

Para el CPE $_{\alpha-CD}$ se presentan los voltamperogramas cíclicos en la figura 4.2 se obtuvieron a las mismas condiciones que para CPE $_{\beta-CD}$. La respuesta electroquímica obtenida para el electrolito soporte (Fig 4.2a) muestra la presencia del muro de reducción en el límite de potencial catódico y la presencia de dos ondas o_1 y r_2 asociadas a los procesos que presenta el CPE $_{\alpha-CD}$. Al registrar la señal de Pb(II) sobre el CPE $_{\alpha-CD}$, se observan los picos típicos r_4 y o_4 de Pb(II) y un incremento en la ipa de 5.5 veces mas que la del CPE. (Fig 4.2c). En este caso el pico r_4 no se esta muy definido.

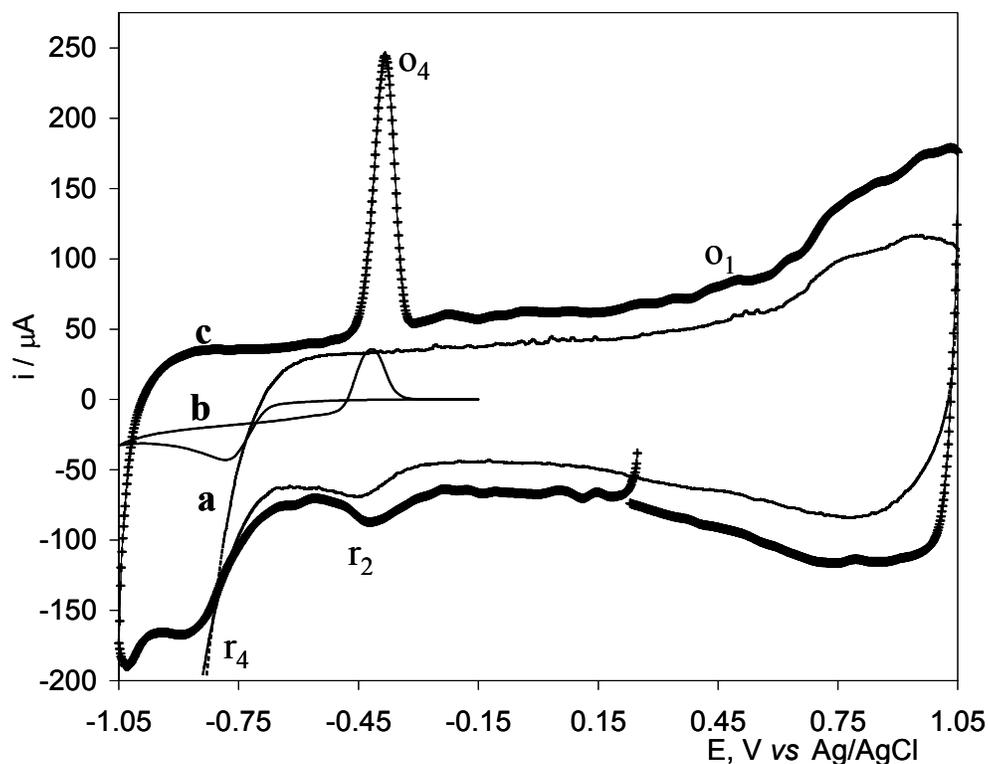


Figura 4.2. Voltamperograma cíclico típico del electrolito soporte 1 M HClO $_4$ para a) CPE $_{\alpha-CD}$ y de una solución con 1×10^{-4} M Pb(II) para b) CPE y c) CPE $_{\alpha-CD}$ en un medio de 1 M HClO $_4$. Barrido de potencial en dirección catódica en un intervalo de -1.05 a 1.05 V iniciando en $E_{i=0}$ a una $v = 0.1$ Vs $^{-1}$.

Es necesario mencionar que los picos de oxidación de los electrodos modificados presentan un incremento en la corriente y tienen una forma mejor definida en comparación con el que se observa para el CPE que es más ensanchado.

Es evidente que la forma de los picos asociados a Pb(II), están más definidos y el cruce típico de un depósito de Pb(0) no aparece en comparación con el CPE. Esto puede asociarse a que los procesos se llevan a cabo sobre la película polimérica de CD y ésta por sus características conductoras cambian el potencial trabajo del electrodo favoreciendo la reducción del Pb(II) dentro de las CDs obteniendo una mayor definición en los picos. Esto puede estar asociado a la formación de un complejo de inclusión entre la CDs depositadas y el Pb(II), ya que este tipo de respuesta es característica de esta especies.

En cuanto al proceso de reducción se mantiene prácticamente en el mismo potencial (-0.85 V vs Ag/AgCl) y el de oxidación se ve desplazado 0.01 V hacia potenciales más positivos, también se observa que el pico de reducción está mejor definido para el CPE _{β -CD} que para CPE _{α -CD}.

Como se puede observar en las figuras 4.1 y 4.2 se presenta una onda de reducción r_2 , asociada al depósito de CD sobre el CPE y para asegurar que no es un proceso atribuido a la presencia de Pb(II) se realizó un estudio de E_λ catódico para este ion para los dos electrodos modificados

4.2.1.3 Estudio de E_λ catódico para los CPE modificados.

La figura 4.3 presenta los voltamperogramas cíclicos de una solución de 1×10^{-4} M de Pb(II) sobre un CPE _{β -CD} y un CPE _{α -CD} a diferentes E_λ catódicos. En la figura 4.3a muestra el estudio para el CPE _{β -CD} se puede observar que a un $E_\lambda = -0.65$ V, sólo se presentan los procesos r_2 y o_1 asociados al depósito de β -CD; y a medida

que el E_{λ} disminuye, el pico o_4 aparece e incrementa su corriente hasta que se presenta totalmente el pico r_4 . También se observa que el pico r_2 esta presente durante todos los voltamperogramas. Para el $CPE_{\alpha-CD}$ los voltamperogramas se presentan en la figura 4.3b, donde se observa un comportamiento electroquímico similar al observado con el $CPE_{\beta-CD}$

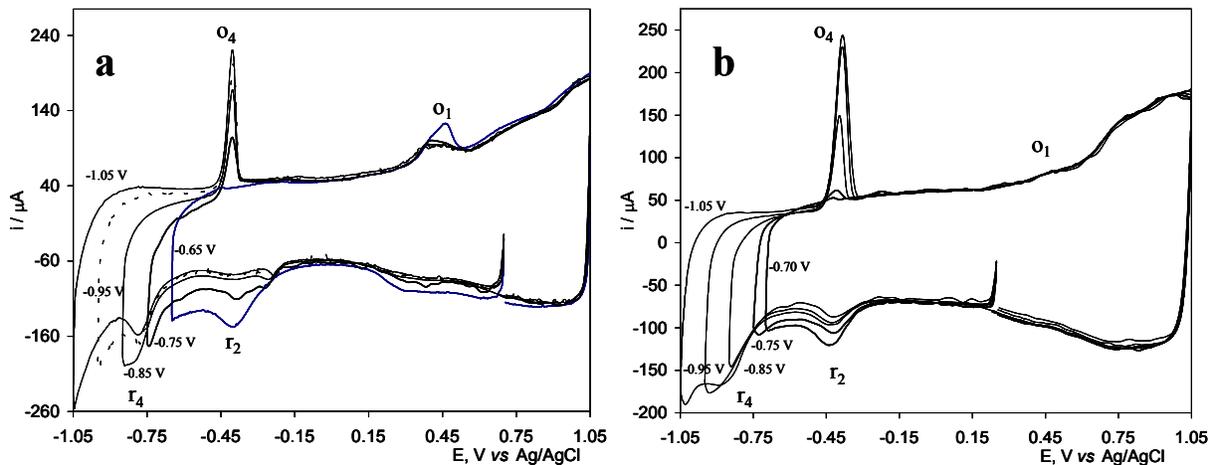


Figura 4.3. Voltamperograma cíclico típico de una solución con 1×10^{-4} M Pb(II) sobre un $CPE_{\beta-CD}$ en un medio de 1 M $HClO_4$. a) Barrido de potencial en dirección catódica a en un intervalo de -1.05 a 1.05 V iniciando en $E_{i=0}$ a una $v = 0.1$ Vs^{-1} .

Con estos resultados se confirma que este pico r_2 no corresponde algún proceso electroquímico de Pb(II).

A partir de estos resultados se procede a elegir las mejores condiciones para el estudio de voltamperometría de redisolución anódica para ambos electrodos modificados ($CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$) con Pb(II).

4.2.2 Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Plomo.

Para optimizar las condiciones del electrodepósito del Pb(II) sobre los electrodos $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ se realizó un estudio de la influencia de los diferentes parámetros sobre la respuesta de la corriente de oxidación de Pb (II). Los parámetros estudiados fueron, la variación del tiempo de depósito (t_d) y la v ; la concentración de Pb(II) utilizada para estos experimentos fue de 1×10^{-5} M. El potencial de depósito (E_d) para ambos electrodos fue de -0.85 V considerando los resultados obtenidos en el apartado anterior.

4.2.2.1 Estudio del electrodos modificados.

La figura 4.4 muestra los gráficos de ipa de Pb(II) en función del tiempo de depósito (t_d) a diferentes velocidades de barrido (v) para el $CPE_{\alpha-CD}$. La figura 4.4a presenta la variación de la ipa de Pb(II) con el t_d se observa que a medida que se incrementa el t_d la corriente tiende a aumentar debido a que hay mayor acumulación de Pb(0) en la superficie del electrodo, este incremento se presenta a todas las v estudiadas. Aunque a las v de 40 y 60 mVs^{-1} hay un incremento en la ipa existe una dispersión entre los puntos y es asociado con la forma de los picos de redisolución, éstos se van ensanchando en comparación con los obtenidos a 0.02 Vs^{-1} donde se obtiene una buena definición en el pico de oxidación.

En el caso de $CPE_{\beta-CD}$, en la figura 4.4b presenta la variación de la ipa de Pb con el t_d . Se observa que la ipa incrementa al aumentar el t_d y a las v de 20 y 40 mVs^{-1} el incremento de la ipa es prácticamente el mismo, para 60 mVs^{-1} existe un pequeño aumento en comparación con las otras v a los tres primeros t_d y posteriormente se observa un incremento muy pronunciado, sin embargo a las v de

40 y 60 mVs⁻¹ se observó el ensanchamiento de los picos de oxidación. También se observó que a t_d cortos de entre 20 y 60 s la forma de los picos se mantiene bien definida.

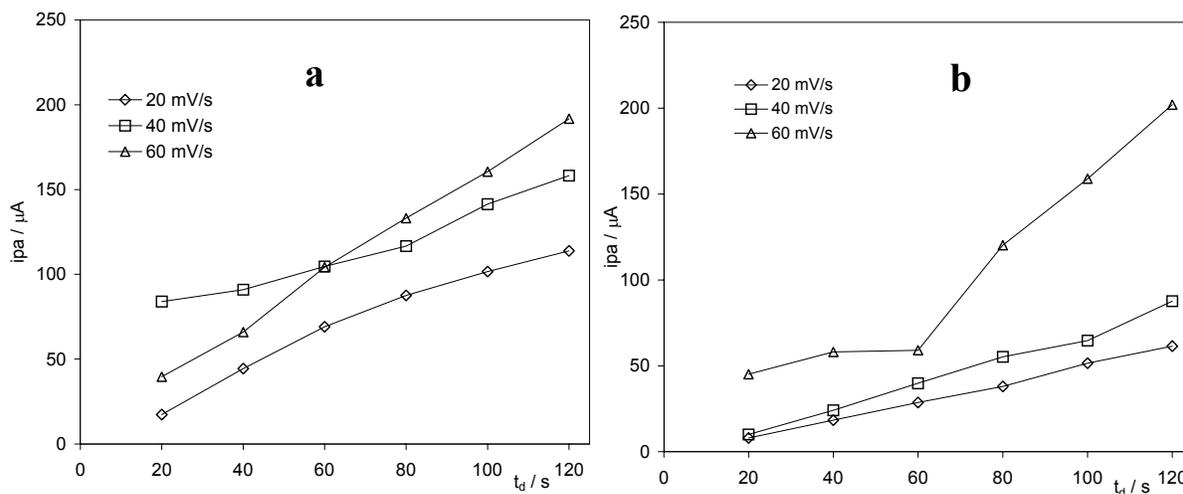


Figura 4.4. Gráfico de ipa en función del t_d para Pb(II) en 1 M HClO₄. Respuestas obtenidas con CPE $_{\alpha}$ -CD A) CPE $_{\alpha}$ -CD y B) CPE $_{\beta}$ -CD.

Por todo lo mencionado anteriormente las condiciones que se eligieron para realizar el estudio de determinación para Pb fueron de un t_d de 60 s y una v de 0.02 Vs⁻¹. El intervalo de concentraciones fue de 2×10^{-6} y 1.5×10^{-5} M.

4.2.2.2 Estudio por redisolución anódica.

Se estudió la capacidad a la respuesta analítica de los CPE $_{\beta}$ -CD y CPE $_{\alpha}$ -CD frente a diferentes concentraciones de Pb(II).

Para este estudio se prepararon 25 mL de una solución 1.0 M HClO₄ a la cual se le realizaron adiciones sucesivas Pb(II) para obtener concentraciones en un intervalo de 1×10^{-6} y 1×10^{-4} M, la respuesta analítica de los CPE $_{\beta}$ -CD y CPE $_{\alpha}$ -CD, se siguió mediante la voltamperometría de redisolución anódica con las siguientes

condiciones de trabajo: $E_d = -0.85$ V durante 20 s, la redisolución de Pb(II) se registró desde -0.85 V hasta -0.25 V a una v de 0.020 Vs⁻¹. En la figura 4.5, se presentan los picos obtenidos durante la redisolución anódica con los CPE _{β -CD} (Fig. 4.5a) y CPE _{α -CD} (Fig. 4.5b). Se observa que a medida que se incrementa la concentración de Pb(II), las corrientes de picos anódico aumentan proporcionalmente.

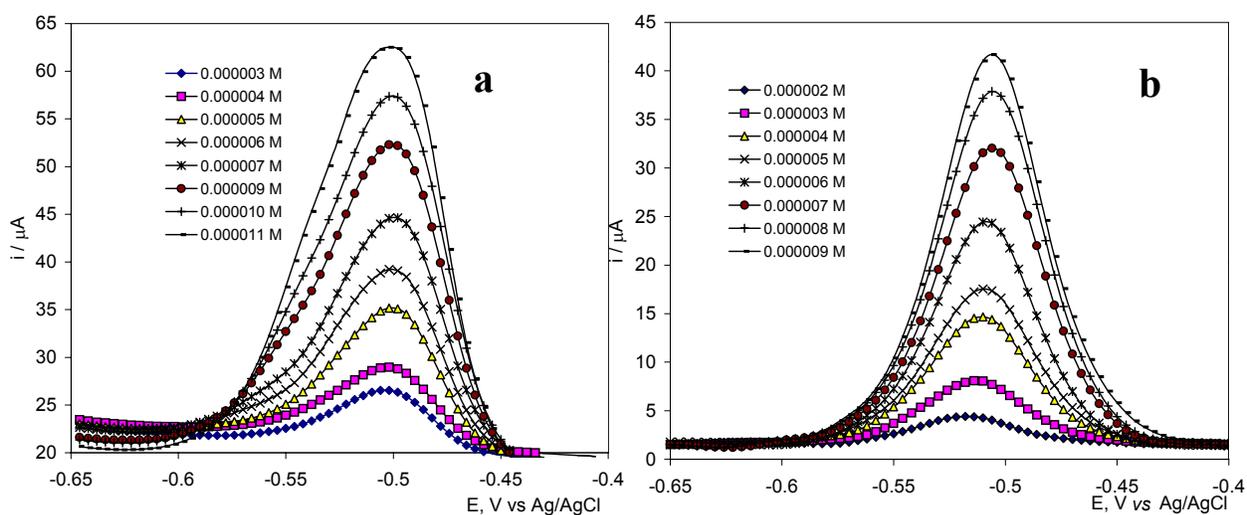


Figura 4.5. Voltamperograma de redisolución anódica para Pb(II) a diferentes concentraciones en un medio de HClO₄ 1 M, empleando un a) CPE _{α -CD} y b) CPE _{β -CD} a un E_d -0.85 V a $t_d=60$ s y una $v = 0.02$ Vs⁻¹.

A partir de los resultados obtenidos de los voltamperogramas de la figura 4.4 se construyó un gráfico de corriente de pico anódico en función de la concentración de Pb(II).

En la figura 4.6 se reporta la relación obtenida para la corriente de pico anódico en función de la concentración de Pb(II) para los dos electrodos modificados, en las cuales existe una relación lineal. En la tabla 1, se presenta del análisis estadístico de los datos de la figura 4.6.

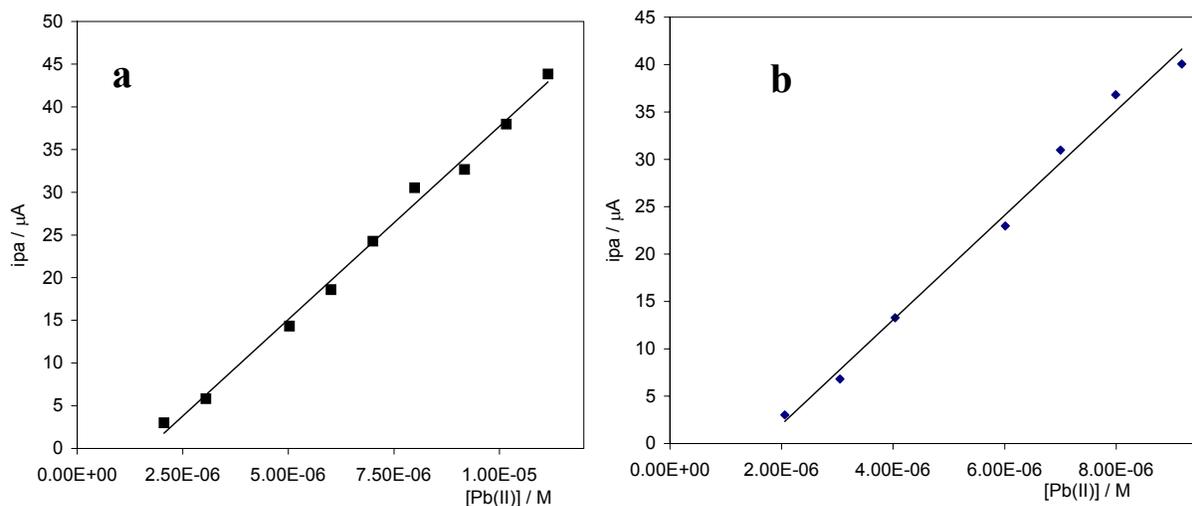


Figura. 4.6. Relación de ipa en función de la [Pb(II)] repuesta obtenida con a) un CPE $_{\beta}$ -CD y b) un CPE $_{\alpha}$ -CD.

Con los resultados estadísticos se calculó el límite de detección para estos electrodos, a partir de tomar tres veces la desviación estándar del blanco [19,20]

Tabla 1. Resultados del análisis estadístico de la relación ipa versus [Pb(II)].

Electrodo	b (μA)	m (μAM^{-1})	r^2	Límite de detección / M
CPE $_{\beta}$ -CD	7 (± 1.01)	$4.5 \times 10^6 (\pm 136386)$	0.9927	6.7×10^{-7}
CPE $_{\alpha}$ -CD	-9.01 (± 1.3)	$5.5 \times 10^6 (\pm 219170)$	0.9906	7.3×10^{-7}

De acuerdo con el análisis estadístico las dos curvas de calibración, la respuesta de Pb(II) que presentan los CPE $_{\alpha}$ -CD y CPE $_{\beta}$ -CD, son sensibilidades similares, ya que las pendientes son diferentes un poco. Sin embargo, los dos electrodos modificados pueden ser útiles para la determinación de iones Pb(II).

4.3 Cadmio

4.3.2 Caracterización por VC de Cd(II) con los electrodos modificados

En la figura 4.7 se presentan los voltamperogramas cíclicos de una solución 1×10^{-4} M Cd(II) en 1 M HClO₄ para un CPE y para los CPE modificados. Al iniciar el barrido en sentido catódico, solo se observa una corriente constante y al invertir el potencial se presenta una onda de reducción (r_5) asociado a proceso de Cd(II) a Cd(0) para el CPE en un potencial de -1.05 V vs Ag/AgCl y posteriormente una aparece una onda de oxidación (o_5) asociado al proceso de Cd(0) a Cd(II) en un potencial de -0.65 V vs Ag/AgCl.

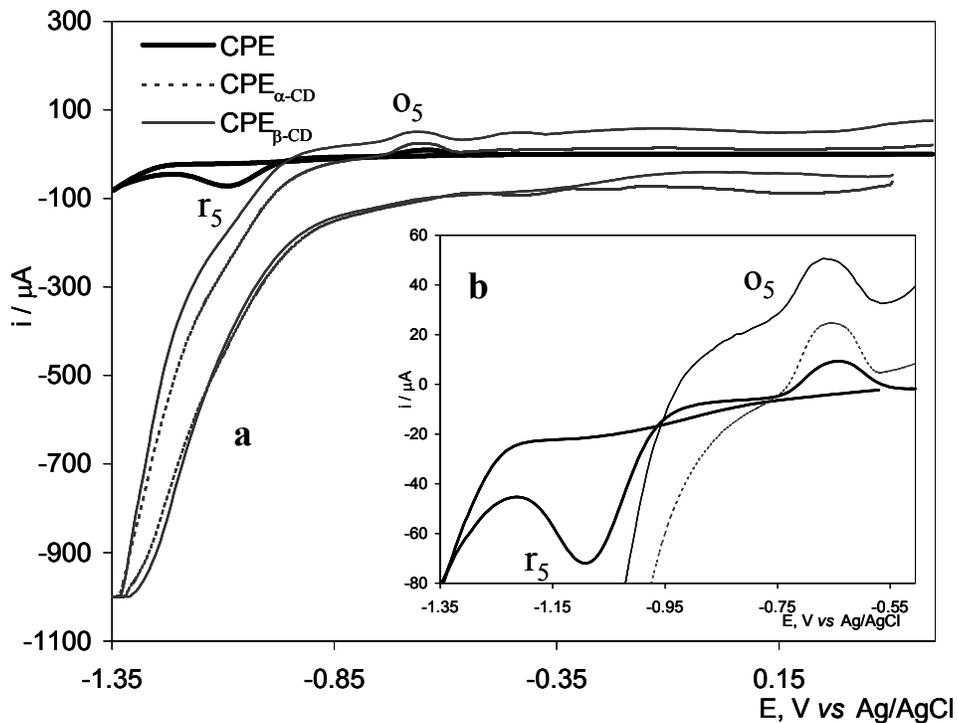


Figura 4.7. Voltamperograma cíclico típico de Cd(II) 1×10^{-4} M para los a) CPE, CPE _{α -CD} y CPE _{β -CD} en un medio de HClO₄ 1 M. b) Ampliación del pico o_5 . Realizando un barrido de potencial en un intervalo de -1.35 a 0.5 V iniciando en $E_{i=0} = 0.2$ V a una $v = 0.1$ Vs⁻¹.

Cabe mencionar que fue necesario realiza el barrido a potenciales muy negativos para poder observar el proceso electroquímico de Cd(II).

Para el caso de los electrodos modificados se presentan los voltamperogramas cíclicos en la figura 4.7a. Se observa el muro de potencial catódico en el límite catódico de potencial y al invertir el potencial se presenta la onda de oxidación (o_5) ligeramente mayor con los $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ en comparación con el CPE. El pico de reducción de Cd(II) no aparece para los CPE modificados y esto puede ser asociado a la interacción de las CDs con el Cd(II).

Una vez caracterizados los procesos de electroquímicos de Cd(II) con los CPE modificados se elige un potencial de reducción para el estudio de redisolución anódica con este metal en -0.95 V debido a que es la energía necesaria para reducirlo.

A continuación se realiza un estudio de t_d y v para elegir las condiciones óptimas de trabajo para el estudio de Cd(II) por ASV.

4.3.3 Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Cadmio

Para optimizar las condiciones del electrodeposición del Cd(II) sobre los electrodos $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ se realizó un estudio de la influencia de los diferentes parámetros sobre la respuesta de la corriente de oxidación del cadmio. Los parámetros estudiados fueron, la variación del t_d y v ; la concentración de Cd (II) utilizada para estos experimentos fue de 5×10^{-5} M. El E_d para ambos electrodos fue de -0.95 V vs Ag/AgCl considerando los resultados obtenidos en el apartado anterior.

Como se puede observar en la figura 4.8 las corrientes de pico obtenidas para las diferentes velocidades de barrido son mucho mayores en el electrodo $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$, que con el $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$,

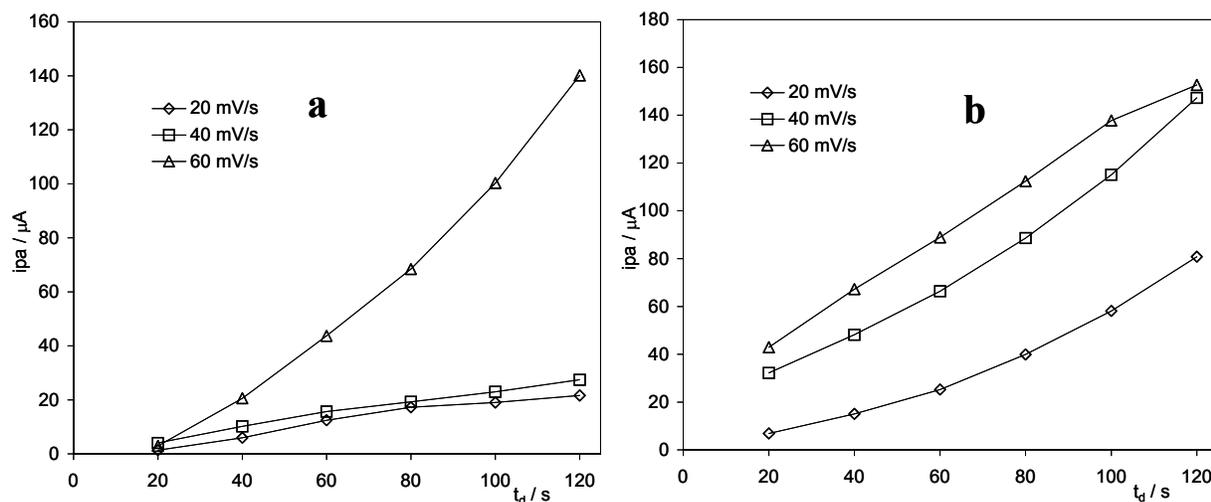


Figura 4.8. Gráfico de i_{pa} en función del t_d a diferentes v . Respuestas obtenidas con a) $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ y b) $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$.

4.3.4 Estudio por Redisolución anódica

Para el estudio de Cd(II) , se siguió la metodología anterior para Pb(II) . La respuesta analítica de los $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ y $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$, se siguió mediante la voltamperometría de redisolución anódica donde las mejores condiciones encontradas para la respuesta de Cd(II) fueron las siguientes. El potencial de E_d aplicado fue de -0.9 V durante 20 s, la redisolución de Cd(II) se registró desde -0.9 V hasta -0.0 V a una v de 0.02 Vs^{-1} en un intervalo de concentraciones de 2×10^{-5} y 1×10^{-2} M. En la figura 4.9, se presentan los picos obtenidos durante la redisolución anódica del sistema. Se observa que a medida que se incrementa la concentración de Cd(II) , las corrientes de picos anódico aumentan.

Es importante mencionar que para el $CPE_{\alpha-CD}$, se obtuvo respuesta desde la primera adición de Cd(II) y en el caso del $CPE_{\beta-CD}$ la respuesta se obtuvo a partir de una concentración de Cd(II) de 8×10^{-5} M.

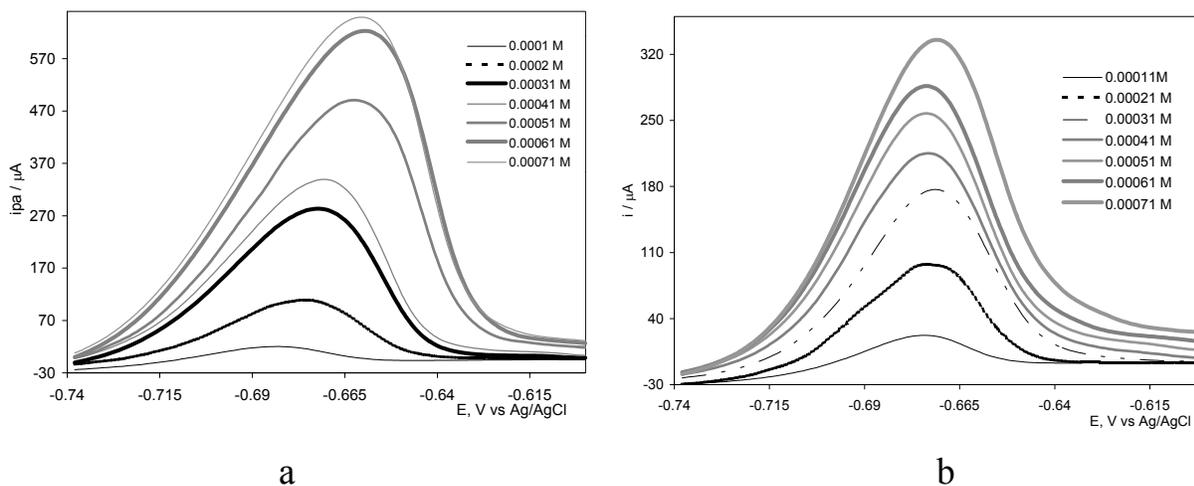


Figura 4.9. Voltamperograma de redisolución anódica para Cd(II) a diferentes concentraciones en un medio de $HClO_4$ 1 M, empleando los a) $CPE_{\beta-CD}$ y b) un $CPE_{\alpha-CD}$, a un $E_d = -0.95$ V con un $t_d = 20$ s y una $v = 0.02$ Vs^{-1} .

A partir de los resultados obtenidos de los voltamperogramas de la figura 4.9 se construyó un gráfico de corriente de pico anódico en función de la concentración de Cd(II).

En la figura 4.10, se reporta la relación obtenida para la corriente de pico anódico en función de la concentración de Cd(II). Se encontró que el $CPE_{\alpha-CD}$ presenta una relación lineal para todas las concentraciones utilizadas, sin embargo, para el $CPE_{\beta-CD}$ no se obtuvo una respuesta lineal en todo el intervalo de concentraciones utilizadas. No obstante, en un intervalo de $[Cd(II)]$ entre 8.1×10^{-5} – 1×10^{-3} M, se obtiene una relación lineal. En la tabla 2, se presenta el análisis estadístico de los datos de la figura 4.10.

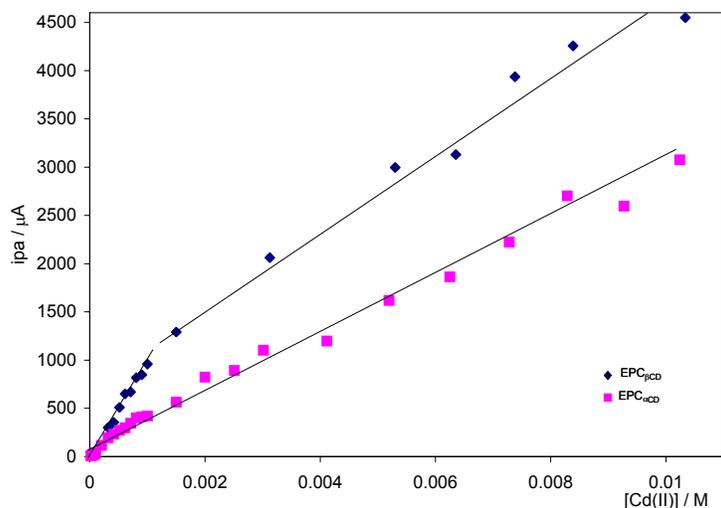


Figura 4.10. Relación de ipa en función de la [Cd(II)] repuesta obtenida con un CPE_β-CD y un CPE_α-CD.

Tabla 2. Resultados del análisis estadístico de la relación ipa versus [Cd(II)].

Electrodo	b (μA)	m (μAM ⁻¹)	r ²	Lim Detec/ M
CPE _β -CD Todas las [Cd(II)]	308(±82)	4.3x10 ⁵ (±17505)	0.972	5.7x10 ⁻⁴
CPE _α -CD Todas las [Cd(II)]	75.7(±20.6)	2.9x10 ⁵ (±5404)	0.991	2.13x10 ⁻⁴
CPE _β -CD intervalo 8.1x10 ⁻⁵ – 1x10 ⁻³ M	5.8x10 ⁻⁵ (±1.5x10 ⁻⁵)	9.5x10 ⁻⁷ (±2.8x10 ⁻⁸)	0.991	

Al hacer una ampliación a las concentraciones más pequeñas de cadmio para la curva de calibración (Fig 4.11) se observa que la sensibilidad en la respuesta química con el CPE_β-CD, es mayor que en alfa. Además de obtener un mejor comportamiento lineal de acuerdo al r² reportado en la tabla 2.

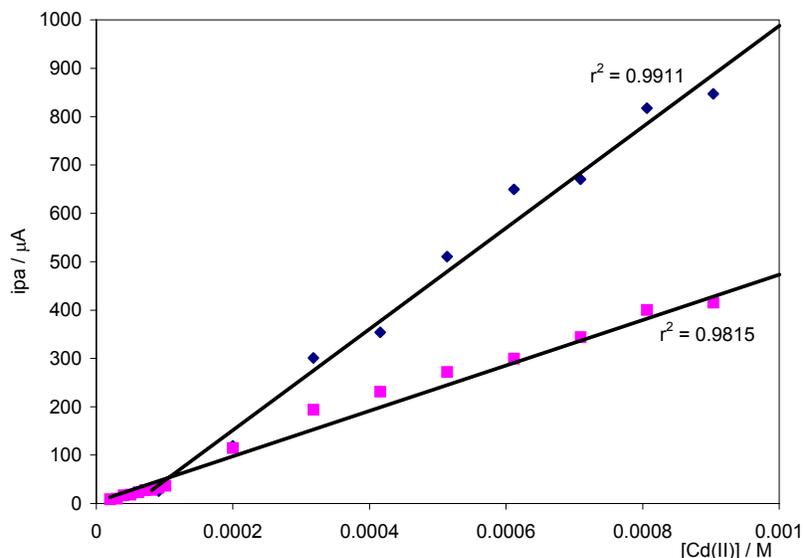


Figura 4.11. Relación de ipa en función de la [Cd(II)] repuesta obtenida con un CPE_{β-CD} y un CPE_{α-CD}.

Con los resultados obtenidos para Cd(II), se puede decir que el CPE_{α-CD} presenta una mejor respuesta a estos iones que el CPE_{β-CD}, sin embargo para el intervalo pequeño de [Cd(II)] para el CPE_{β-CD}, presenta mayor sensibilidad que la CPE_{α-CD}.

4.4. Mercurio

4.4.1 Caracterización electroquímica de Hg(II) por Voltamperometría cíclica.

Para este experimento se preparó una solución de 1×10^{-4} M Hg(II) en 1M HClO₄. Las respuestas electroquímicas de Hg(II) con el CPE y el CPE_{β-CD} se pueden observar en la figura 4.12. El CPE se presenta dos ondas de reducción (r_6 y r_7) en los Epc 0.05 y -0.50 V, estos procesos son asociados a la reducción de Hg(II) a Hg(I) y de Hg(I) a Hg(0) respectivamente (Fig 4.12b). Al invertir el potencial se observa dos picos de oxidación, el primer pico (o_7) en un Ep 0.35 V y el segundo

pico (o_6) en Ep 0.45 V. Estos procesos de oxidación se pueden asociar al paso de Hg(0) a Hg(I) y de Hg(I) a Hg(II). Para el $CPE_{\beta-CD}$ se observan los mismos procesos electroquímicos que presenta el CPE a excepción de los cruces. Las corriente de pico se incrementan 10 veces más que con CPE.

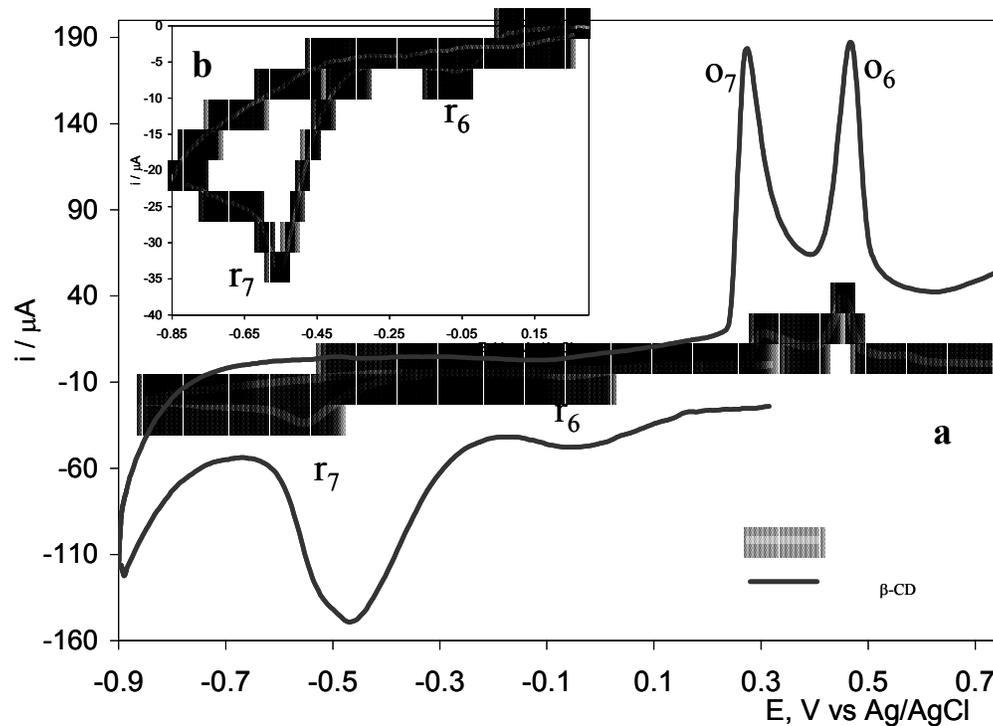


Figura 4.12. Voltamperograma cíclico típico de Hg(II) 1×10^{-4} M para 1) CPE y 3) $CPE_{\beta-CD}$ en un medio de $HClO_4$ 1 M. Realizando un barrido de potencial en un intervalo de -0.9 a 0.75 V iniciando en $E_{i_0} = 0.35$ V a una $v = 0.1$ Vs^{-1} .

Con respecto al $CPE_{\alpha-CD}$ se presentó el mismo comportamiento electroquímico.

Una vez caracterizado este sistema se realizó un estudio de redisolución anódica aplicando un $E_d -0.6$ V.

4.4.2 Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Mercurio.

Para optimizar las condiciones del electrodeposición del Hg(II) sobre los electrodos $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ se realizó un estudio el mismo estudio utilizado para Pb(II) y Cd(II). El potencial de depósito (E_d) para ambos electrodos fue de -0.6 V considerando los resultados obtenidos en el apartado anterior.

En la figura 4.13 se presentan los gráficos de la ipa en función del t_d obtenidas para las diferentes velocidades. Para el $CPE_{\alpha-CD}$ se observa en la figura 4.13a que a las v de 60 y 40 mVs^{-1} la ipa se incrementa con el t_d de forma proporcional hasta 60 s, sin embargo a t_d mayores de 60 s se observa una meseta y posteriormente hay un incremento brusco en la qa; estos cambio se pueden atribuir una nueva modificación del $CPE_{\alpha-CD}$ con Hg(0) acumulado probablemente a estas velocidades ya no se alcanza a redissolver todo el metal depositado. En cuanto a la v a 20 mVs^{-1} se observa un incremento proporcional de la carga en función del tiempo de depósito.

Para el $CPE_{\beta-CD}$ en la figura 4.13b se observa que a todas las v se incrementa la ipa al aumentar el t_d proporcionalmente hasta un 80 s y posteriormente se presenta una meseta que se puede explicar a la acumulación de Hg(0) en la superficie del $CPE_{\beta-CD}$.

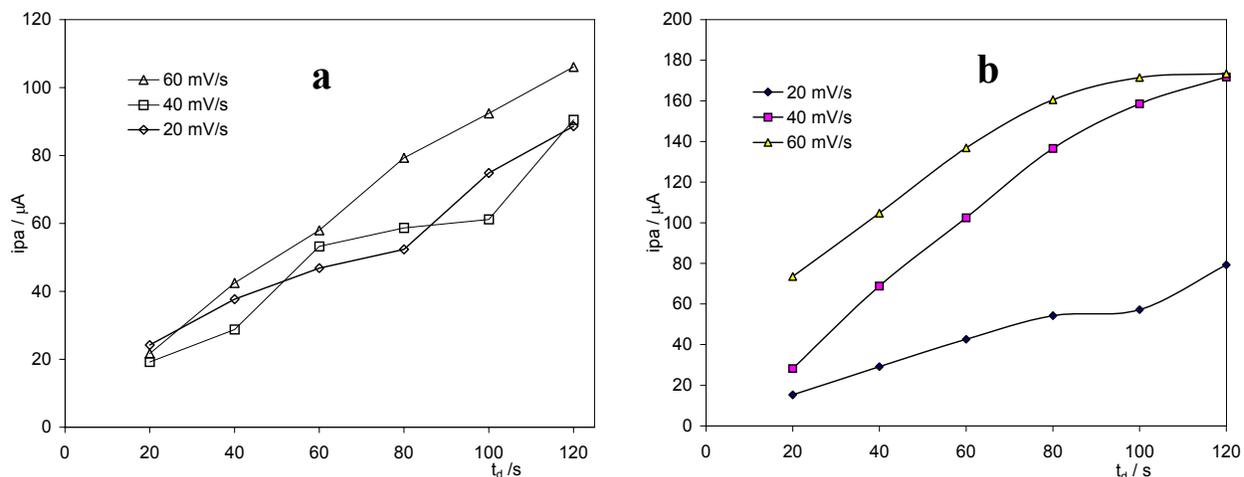


Figura 4.13. Gráfico de ipa en función del t_d a diferentes velocidades de barrido. Respuestas obtenidas con a) CPEM_α-CD y b) CPE_β-CD. para Hg(II)

Por lo tanto con los resultados obtenidos con el CPE_α-CD y CPE_β-CD se eligió que un t_d de 60 s a una v 20 mVs⁻¹ son las mejores condiciones de trabajo para realizar la determinación de Hg(II) ya que se obtiene picos bien definidos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la determinación de Hg(II).

4.4.3 Estudio por Redisolución anódica

En la figura 4.14 se presentan los ASV para diferentes concentraciones de Hg(II) utilizando los CPE_α-CD y CPE_β-CD. Se observa para los dos electrodos un incremento de la ipa con la concentración y un desplazamiento en el E de los picos

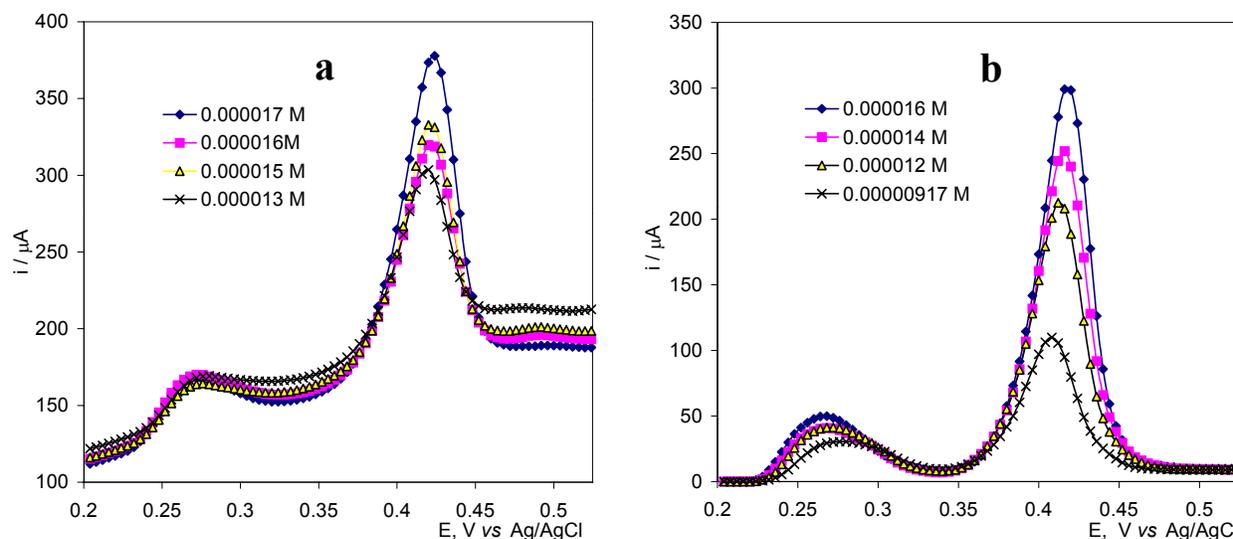


Figura 4.14. Voltamperograma de redisolución anódica para Hg(II) a diferentes concentraciones en un medio de HClO₄ 1 M, empleando a) un CPE_{α-CD} y b) un CPE_{β-CD}, a un E_d -0.8 V durante 60 s.

En la figura 4.15 se presentan los gráficos de ipa en función de [Hg(II)] donde se observa el incremento de la ipa con el aumento de la concentración y las variables presentan una tendencia lineal de acuerdo a la análisis estadístico que se muestra en la tabla 3. La figura 4.15a presenta la respuesta obtenida para el proceso de Hg(0)/Hg(I) con los CPE modificados, donde se observa que la pendiente de el CPE_{α-CD} es 1.3 veces más grande que la obtenida con el CPE_{β-CD}, y ambos con un r² . Para el proceso de Hg(I)/Hg(II) la pendiente obtenida para el CPE_{α-CD} es 1.6 veces más grande que la obtenida con el CPE_{β-CD}.

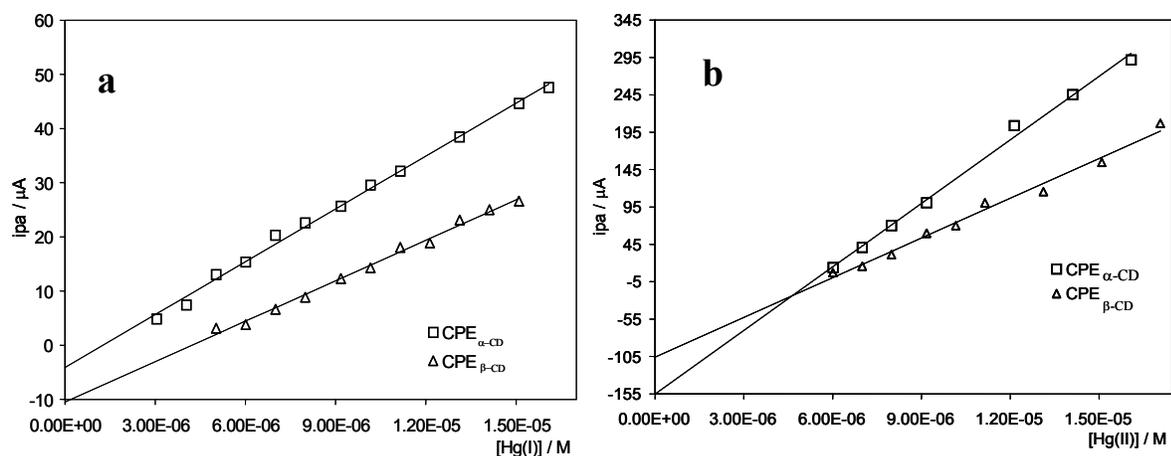


Figura. 4.15. Relación de ipa en función de la a) [Hg(I)] y b) [Hg(II)] repuesta obtenida con un CPE $_{\beta}$ -CD y un CPE $_{\alpha}$ -CD.

La diferencia que muestran estos CPE modificados se puede asociar que el CPE $_{\alpha}$ -CD tiene mayor selectividad a estos iones que el CPE $_{\beta}$ -CD debido al tamaño de la cavidad de la α -CD es más pequeña que la de β -CD y otra forma de corroborar este hecho es con el límite de detección para Hg calculados como lo indica en [22,23]. En la tabla 3 se observa que el límite de detección para el CPE $_{\alpha}$ -CD es 1.5 veces más pequeño para los dos procesos electroquímicos para Hg que el obtenido para el CPE $_{\beta}$ -CD.

Tabla 3. Resultados del análisis estadístico de la relación ipa versus [Hg] y límites de detección. y CPE $_{\beta}$ -CD.

Proceso	b (μ A)	m (μ AM $^{-1}$)	r 2	lim det (M)
CPE $_{\alpha}$ -CD -Hg(I)	-4.1 \pm 0.63	4.25x10 6 \pm 64117.8	0.9943	5.84x10 $^{-7}$
CPE $_{\alpha}$ -CD -Hg(II)	-155.24 \pm 9.51	2.83x10 7 \pm 869427.7	0.9957	1.01x10 $^{-6}$
CPE $_{\beta}$ -CD -Hg(I)	-10.5 \pm 0.74	2.5x10 6 \pm 69864.5	0.9921	8.9x $^{-7}$
CPE $_{\beta}$ -CD -Hg(II)	-105.9 \pm 8.63	1.77x10 7 \pm 763415.4	0.9853	1.46x $^{-6}$

Con los resultados obtenidos se puede sugerir que es posible determinar Hg con los CPE modificados con el proceso Hg(0)/Hg(I) ya que presentó el mejor comportamiento en el análisis estadístico, así como, los límites de detección bajos.

Hasta el momento se han estudiado los metales Pb, Cd y Hg con los CPE modificados obteniendo una buena respuesta electroquímica y buen comportamiento analítico y considerando que estos metales pueden encontrarse juntos en el medio ambiente se procedió a realizar un estudio para la determinación simultánea entre ellos siguiendo la respuesta electroquímica con los dos CPE modificados.

4.5 Determinación simultánea de Pb y Cd

Una vez caracterizada Pb y Cd individualmente se realizó un estudio del comportamiento simultáneo de estos iones debido a que se pueden encontrar juntos como contaminantes en el medio ambiente.

4.5.1 Caracterización de Pb y Cd con un CPE y un CPE modificado.

4.5.1.1. CPE _{α -CD}.

Para este estudio se preparó una solución 1×10^{-4} M de Pb (II) y Cd(II) en un medio de 1 M HClO₄ y se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos de para un CPE y un CPE _{α -CD}. Los barridos de potencial se iniciaron en sentido catódico a partir de potencial de corriente nula ($E_{i=0} = 0.1$) a una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} .

En la figura 4.16 se presentan las respuestas de voltamperometría cíclica típicas del CPE y del $CPE_{\alpha-CD}$. El voltamperograma cíclico para el CPE presenta un pico de reducción ($E = -0.9$ V) asociado a la reducción del Pb(II) a Pb(0), al invertir el potencial de barrido se presenta un sobrecruce en un $E = 1.65$ V y un pico de oxidación ($E = -0.41$ V) asociado al proceso de oxidación del Pb(0) a Pb(II). En el voltamperograma no se detectan los procesos asociados al Cd(II), sin embargo aumentando la sensibilidad de la escala de corriente un pequeño pico de oxidación es detectado en un $E = -0.73$ V. En el caso del electrodo modificado $CPE_{\alpha-CD}$ el voltamperograma presente una reducción en un $E = -0.86$ V, el cual es asignado al proceso de reducción del Pb(II) a Pb(0), al invertir el barrido de potencial se observa un pico de oxidación en $E = -0.69$ V, asociado a la oxidación del Cd(0) a Cd(II) con una i_{pa} $1.9 \mu A$ (Fig 4.16b), y un segundo pico de oxidación en $E = -0.4$ V debido a la oxidación del Pb(0) a Pb(II), en este caso no se presenta sobrecruce, y se tiene un aumento de la corriente capacitiva, este comportamiento nos indica que la superficie del CPE está modificada y por lo tanto que la superficie de este electrodo es diferente al que no contiene ciclodextrina.

Si comparamos las respuestas de corriente de pico (i_p), se obtiene que el $CPE_{\alpha-CD}$ tiene una respuesta para el plomo de 4.0 veces mayor que el CPE, mientras que para el cadmio es de solamente 5 veces mas grande .

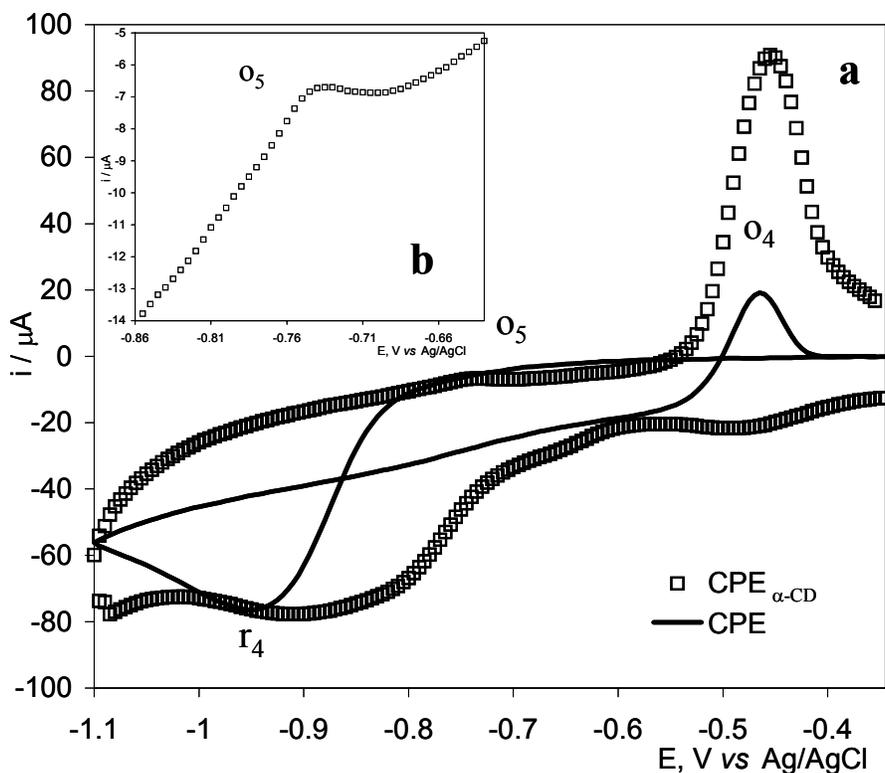


Figura 4.16. Voltamperograma cíclico de una solución 1×10^{-4} M Pb(II) y Cd(II) en 1 M HClO₄. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una $v = 0.1$ Vs⁻¹., sobre CPE y CPE_{α-CD}.

Con las condiciones anteriores se realizó la caracterización Pb y Cd con el CPE_{β-CD}.

4.5.1.2 CPE_{β-CD}.

Para el caso de la voltamperometría cíclica llevada a cabo con el electrodo el CPE_{β-CD} para Pb y Cd (Fig. 4.17), el comportamiento es muy similar al que se observa con el CPE_{α-CD}. La onda de reducción de plomo se presenta en un $E = -0.78$ V vs Ag/AgCl, al invertir el potencial de barrido se observa un pico de oxidación asociado a Cd(0)/Cd(II) en un $E = -0.68$ V con un $i_{pa} = 14.71$ μA y en un $E = -0.415$ V para Pb(0)/Pb(II) con un $i_{pa} = 179.3$ μA.

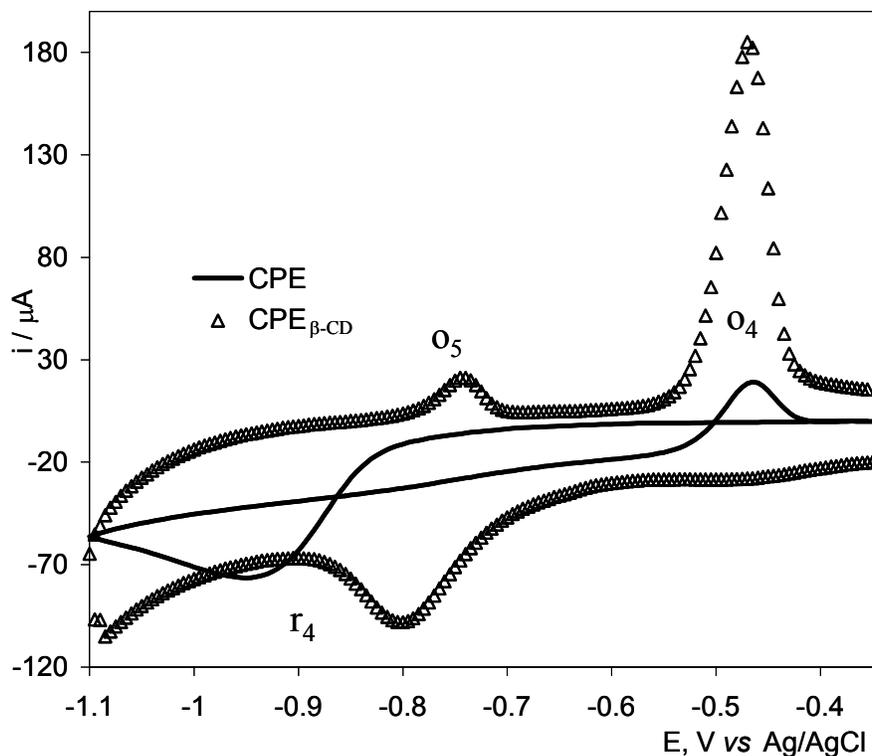


Figure 4.17. Voltamperograma cíclico de una solución 1×10^{-4} M Pb(II) y Cd(II) en 1 M HClO₄. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V y a una $v = 0.1$ Vs⁻¹, sobre CPE y CPE_{β-CD}.

Si comparamos las respuestas de corriente de pico (ip), se obtiene que el CPE_{β-CD} tiene una respuesta para el plomo de 6 veces mayor que el CPE, mientras que para el cadmio es de 10.

Como se puede observar los electrodos modificados presentan un incremento en la respuesta en corriente para Pb y Cd en comparación con el CPE. En la figura 4.18 se presentan los procesos de oxidación para Pb y Cd para los electrodos modificados obtenidos de los voltamperogramas cíclicos de las figuras 4.16 y 4.17. Se observó que la respuesta de la oxidación de Pb(II) para el CPE_{β-CD} es 1.5 veces más grande en ip que el de CPE_{α-CD} y en el caso de Cd(II) la corriente es 7 veces mayor en CPE_{β-CD} en comparación con CPE_{α-CD}, además el pico de oxidación de

Pb(II) se encuentra desplazado hacia potenciales mas catódicos en CPE $_{\beta}$ -CD que en CPE $_{\alpha}$ -CD.

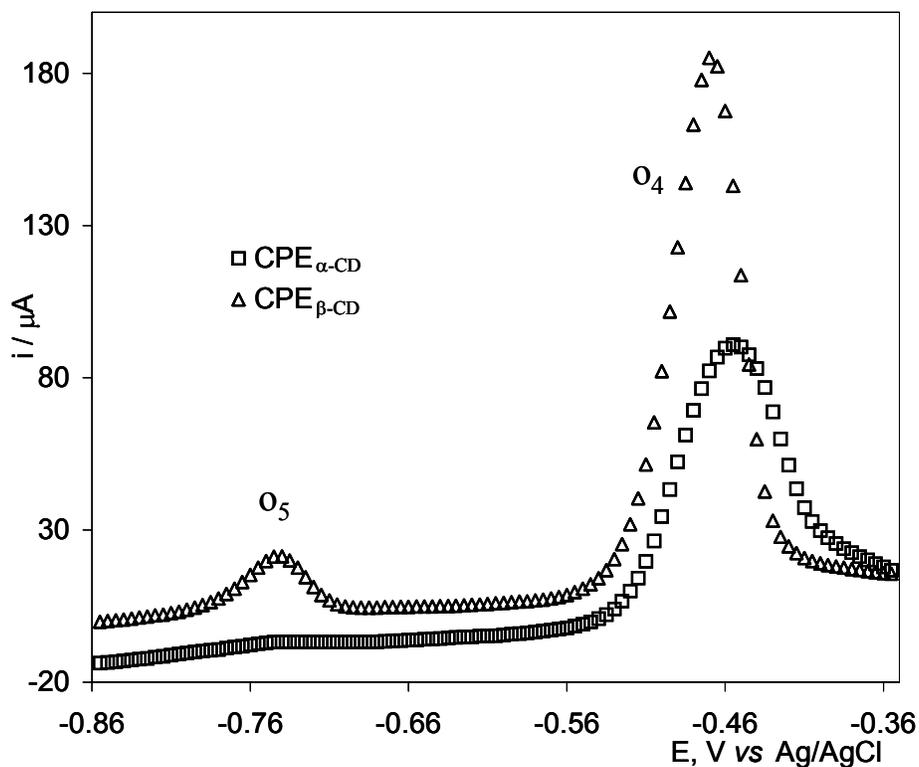


Figure 4.18. Voltamperograma cíclico de una solución 1×10^{-4} M Pb(II) y Cd(II) en 1 M HClO $_4$. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una $v = 0.1$ Vs $^{-1}$, sobre CPE $_{\alpha}$ -CD y CPE $_{\beta}$ -CD.

A partir de esta comparación se puede observar que la respuesta del electrodo modificado con beta responde mejor tanto para plomo como cadmio que alfa, sin embargo, se estudia la respuesta de ambos electrodos para estos metales por ASV.

4.5.2. Efecto del tiempo de depósito y velocidad de barrido para Plomo y Cadmio

4.5.2.1 Optimización de las condiciones de trabajo para Cd y Pb con los CPE modificados.

Entre los parámetros experimentales para la optimización de las condiciones de estudio con voltamperometría de redisolución anódica se encuentran el tiempo de depósito (t_d), Potencial de depósito (E_d), velocidad de barrido (v), amplitud de pulso (A_p), agitación, pH del electrolito entre otros. En este trabajo se eligieron sólo dos parámetros de estudio que se consideraron más importantes como fueron el t_d y la v manteniendo constantes los demás parámetros como la agitación a 400rpm.

La concentración de Cd y Pb fue de 5×10^{-5} M, mientras que el E_d elegido para ambos CPE modificados fue de -0.9 V vs Ag/AgCl.

4.5.2.2 Estudio del electrodo $CPE_{\alpha-CD}$

La figura 4.19 muestran los gráficos de ipa de Pb y Cd en función del t_d a diferentes velocidades de barrido (v) para el $CPE_{\alpha-CD}$. La figura 4.19a presenta la variación de la ipa de Cd con el t_d se observa que a medida que se incrementa el t_d la corriente tiende a aumentar debido a que hay mayor acumulación de Cd(0) en la superficie del electrodo, este incremento se presenta a todas las v estudiadas. Aunque a las v de 40 y 60 mVs^{-1} hay un incremento en la ipa existe una dispersión entre los puntos y es asociado con la forma de los picos de redisolución, éstos se van ensanchando en comparación con los de 20 mVs^{-1} que se obtienen con una buena definición en el pico de oxidación.

En el caso de Pb, en la figura 4.19b presenta la variación de la ipa de Pb con el t_d . Se observa que la ipa incrementa al aumentar el t_d y para a las v de 20 y 60 mVs^{-1} el incremento de la ipa es prácticamente el mismo, para la v de 40 mVs^{-1} existe un aumento del doble de la corriente en comparación con las otras v , sin embargo a las v de 40 y 60 mVs^{-1} se observó el ensanchamiento de los picos de oxidación. También se observó que para los dos metales a t_d cortos de entre 20 y 60 s la forma de los picos se mantiene bien definida.

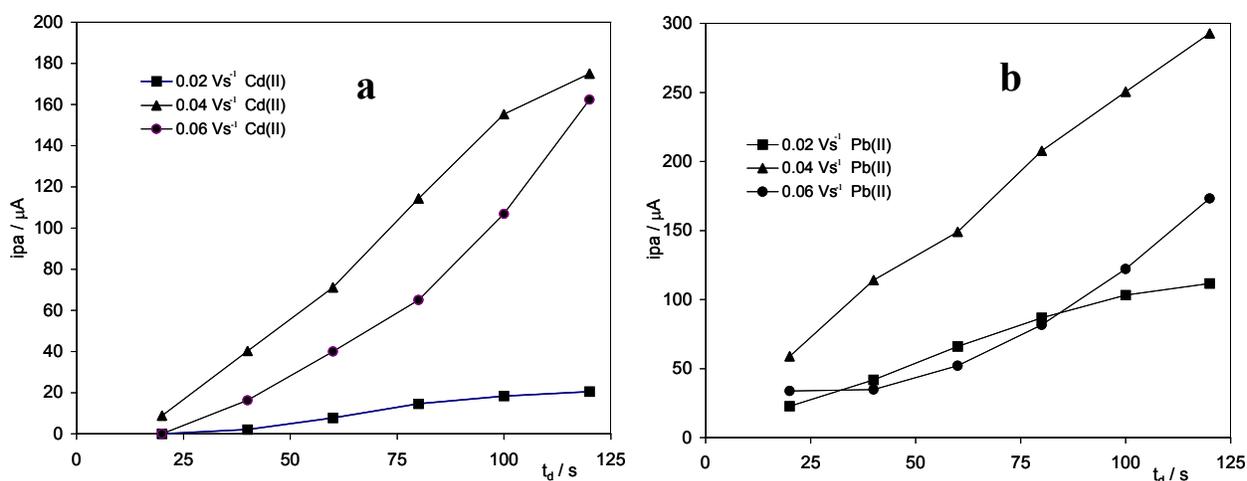


Figura 4.19. Gráfico de ipa en función del t_d . Respuestas obtenidas con $CPE_{\alpha-CD}$ a) Cd(II), b) Pb(II)

En este estudio se observó que a t_d mayores de 60 s a las v de 20 mVs^{-1} se presentó una meseta y en el caso de v de 40 y 60 mVs^{-1} se observa que a t_d mayores de 60 s hay un incremento en la corriente, la cual puede estar asociada a la gran acumulación de metal sobre las cavidades de la $\alpha-CD$ en el CPE y posteriormente una acumulación de Pb sobre Pb de tal forma que la corriente se incrementa.

Por todo lo mencionado anteriormente las condiciones que se eligieron para realizar el estudio de determinación para Pb y Cd fueron de un t_d de 60 s y una $v=20 mVs^{-1}$.

4.5.2.3 Determinación de Pb y Cd para el CPE $_{\alpha\text{-CD}}$

Para este estudio se preparó una solución 1 M HClO₄ y se realizaron adiciones sucesivas de soluciones de Pb y Cd para variar la concentración en la solución. Las respuesta electroquímicas se obtuvieron por ASV a las condiciones elegidas utilizando un CPE $_{\alpha\text{-CD}}$ como electrodo de trabajo.

En la figura 4.20, se presentan voltamperogramas de redisolución anódica del para Pb y Cd. Se observa que a las primeras adiciones que corresponden a las concentraciones de 3×10^{-6} y 9×10^{-6} M de Pb y Cd, solo se presenta el proceso de oxidación de Pb, y al llegar a la concentración 1×10^{-5} M se presenta un pico de oxidación en un potencial de -0.74 V vs Ag/AgCl asociada con Cd(II) y posteriormente en un Epa = -0.460 V vs Ag/AgCl se presenta la señal correspondiente a Pb(II), con lo que se obtiene una buena resolución de procesos ya que los picos están lo suficientemente separados. También se puede observar que a medida que se incrementa la concentración de Cd(II) y Pb(II), las corrientes de picos anódico aumentan.

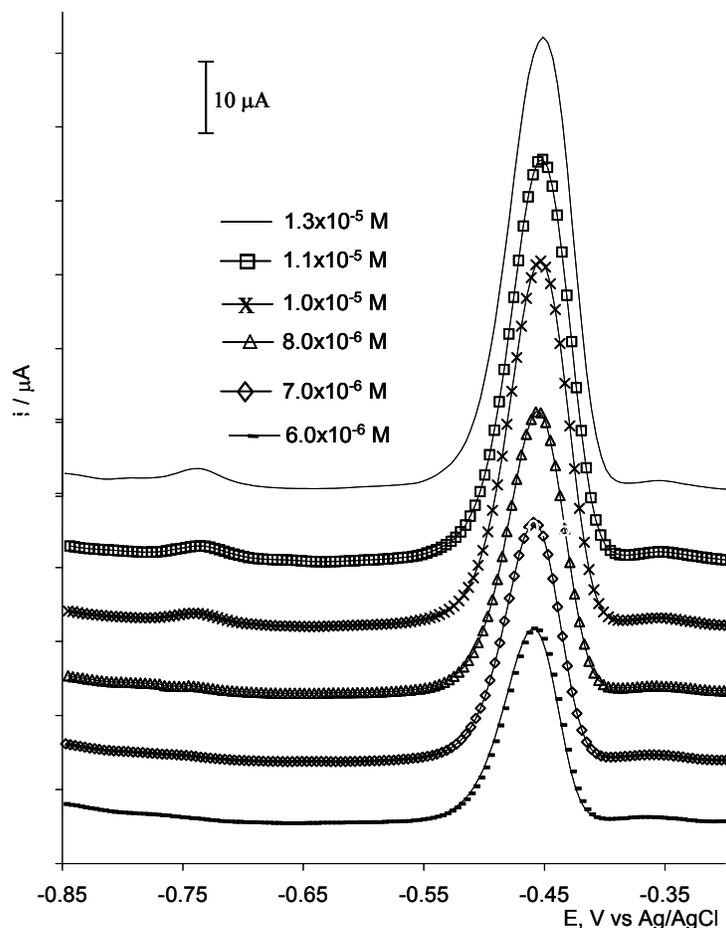


Figura 4.20. Voltamperograma de redisolución anódica para Cd(II) y Pb(II) a diferentes concentraciones en un medio de HClO₄ 1 M. Respuestas obtenidas con CPE_{α-CD}.

A partir de los resultados obtenidos de los voltamperogramas de la figura 4.20 se construyó un gráfico de ipa en función de la concentración de Cd(II) y Pb(II) (figura 4.21). Se puede observar que existe una relación lineal entre las variables ip y [Pb], ya que los coeficientes de la correlación lineal (r^2) son de 0.9946; en cuanto a Cd(II) se obtuvo un r^2 0.9840. En la tabla 4 se presenta el análisis estadístico de los datos de la figura 4.21.

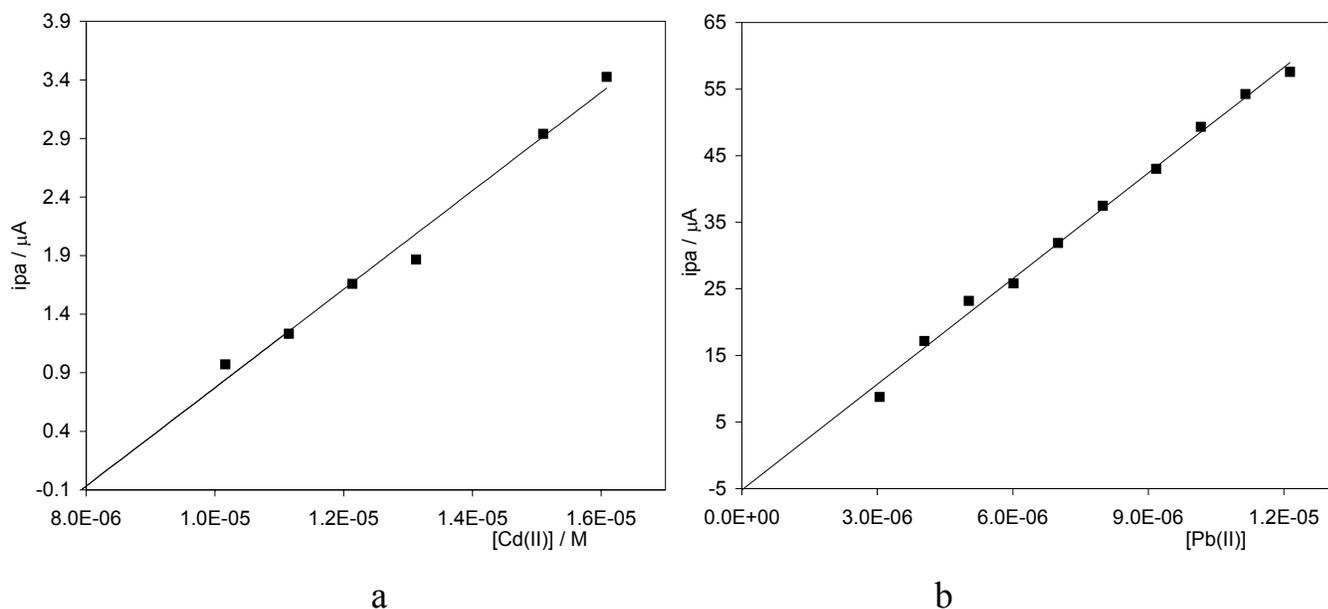


Figura 4.21. Relación de ipa en función de la [Pb(II)] y [Cd(II)]. Respuesta obtenida con un CPE $_{\alpha}$ -CD. a) Cd(II) y b) Pb(II).

Con los resultados estadísticos se obtuvieron los límites de detección para Pb y Cd con los siguientes valores 6.3×10^{-7} M y 2.51×10^{-6} M respectivamente. Las ecuaciones de las rectas fueron las siguientes:

Tabla 4. Resultados del análisis estadístico de la relación ipa en función de [Cd(II)] y [Pb(II)].

Catión	b (μA)	Pendiente ($\mu\text{A M}^{-1}$)	r^2
[Cd(II)]	-4.4 (± 0.45)	4.2×10^5 (± 26700)	0.9840
[Pb(II)]	-5.2 (± 1.1)	5.28×10^6 (± 136700)	0.9946

Como se puede observar para Pb se obtuvo una pendiente 5 veces más grande que la obtenida para Cd, el límite de detección para Pb fue de 3×10^{-6} M. En el caso de Cd el límite de detección se obtuvo de 1×10^{-5} M. La diferencia de pendientes indica la sensibilidad del CPE $_{\alpha}$ -CD a los metales estudiados, así que,

cuando la pendiente es grande se obtienen cambios significativos en la respuesta química, a pequeñas cambios de concentración.

Con los resultados obtenidos se puede decir que el $CPE_{\alpha-CD}$ tiene mayor sensibilidad para la detección de iones Pb(II) en comparación con Cd(II), no obstante, es posible realizar la determinación simultánea para estos dos metales por la buena resolución obtenida. En este trabajo también se realizó el estudio de este sistema con un $CPE_{\beta-CD}$ para hacer una comparación entre los resultados obtenidos entre estos dos electrodos modificados. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el $CPE_{\beta-CD}$.

4.5.4. Estudio del $CPE_{\beta-CD}$

Considerando la respuesta obtenida del electrodo modificado con beta ciclodextrina en relación con el alfa se procede a realizar los estudios analíticos para la determinación de Cadmio y plomo en este electrodo.

La figura 4.22 muestra los gráficos de ipa de Pb y Cd en función del t_d a diferentes v para el $CPE_{\beta-CD}$. Se observa que a medida que se incrementa el t_d la corriente tiende a aumentar por la mayor acumulación de Cd(0) y Pb (0) en la superficie del electrodo, este incremento se presenta a todas las v estudiadas. En este caso a v de 20 y 40 mVs^{-1} para ambos metales presentan respuestas de ip similares es decir, la variación en ipa es prácticamente la misma y a t_d mayores de 80 s se observa una meseta que indica una saturación de la superficie del electrodo. Por otro lado, a la $v = 60 mVs^{-1}$ la variación de la ipa con el t_d es prácticamente lineal, sin embargo, la forma de los picos de redisolución se van ensanchando en comparación con los de 20 mVs^{-1} que se obtienen con una buena definición en el pico de oxidación para ambos metales.

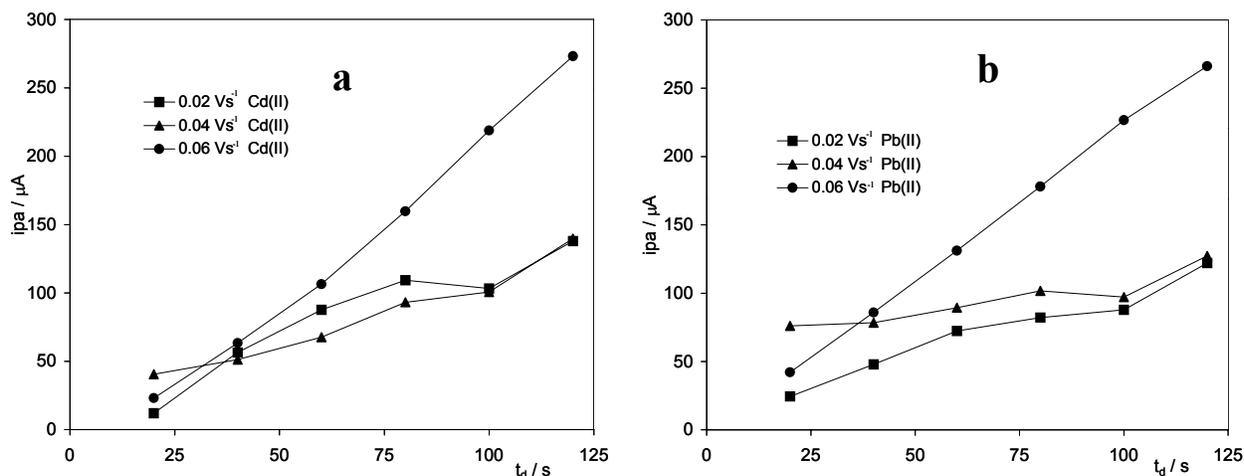


Figura 4.22. Gráfico de ipa en función del t_d . Respuestas obtenidas con $CPE_{\beta-CD}$ a) Cd(II), b) Pb(II)

Para este electrodo modificado a t_d mayores de 60 s a una v de 20 mVs^{-1} presentó un comportamiento igual al del $CPE_{\alpha-CD}$. Sin embargo, la ip es mayor en $CPE_{\beta-CD}$ que para $CPE_{\alpha-CD}$ esta diferencia de corriente puede asociarse al tamaño de las cavidades de las CD ya que la cavidad de la $\beta-CD$ es mayor que la de $\alpha-CD$.

Por todo lo mencionado anteriormente las condiciones que se eligieron para realizar el estudio de determinación para Pb y Cd fueron de un t_d de 60 s y una v de 20 mVs^{-1} . Para esta experimentación se trabajo con un intervalo de concentraciones de 2×10^{-6} y 1.5×10^{-5} M.

4.5.4 Determinación de Pb y Cd para el $CPE_{\beta-CD}$

Para realizar el estudio de Pb(II) y Cd(II) por voltamperometría de redisolución anódica con el $CPE_{\beta-CD}$ se siguió la misma metodología utilizada para el $CPE_{\alpha-CD}$.

En la figura 4.23 se presentan los voltamperogramas de redisolución anódica obtenidos para la determinación de Pb(II) y Cd(II) empleando el $CPE_{\beta-CD}$. Se observa que a las primeras concentraciones de 3×10^{-6} y 9×10^{-6} M de Pb y Cd, solo se presenta el proceso de oxidación de Pb en un $E = -0.48$ V vs Ag/AgCl, y al alcanzar la concentración 1×10^{-5} M se presenta un pico de oxidación en un potencial de -0.75 V vs Ag/AgCl asociada con la oxidación de Cd(0) y posteriormente en un $E_{pa} = -0.48$ V vs Ag/AgCl se presenta la señal correspondiente a Pb(II), los picos de oxidación de estos metales se encuentran lo suficientemente separados indicando que hay una buena resolución entre los picos. También se puede observar que a medida que se incrementa la concentración de Cd(II) y Pb(II) las corrientes de picos anódico aumentan.

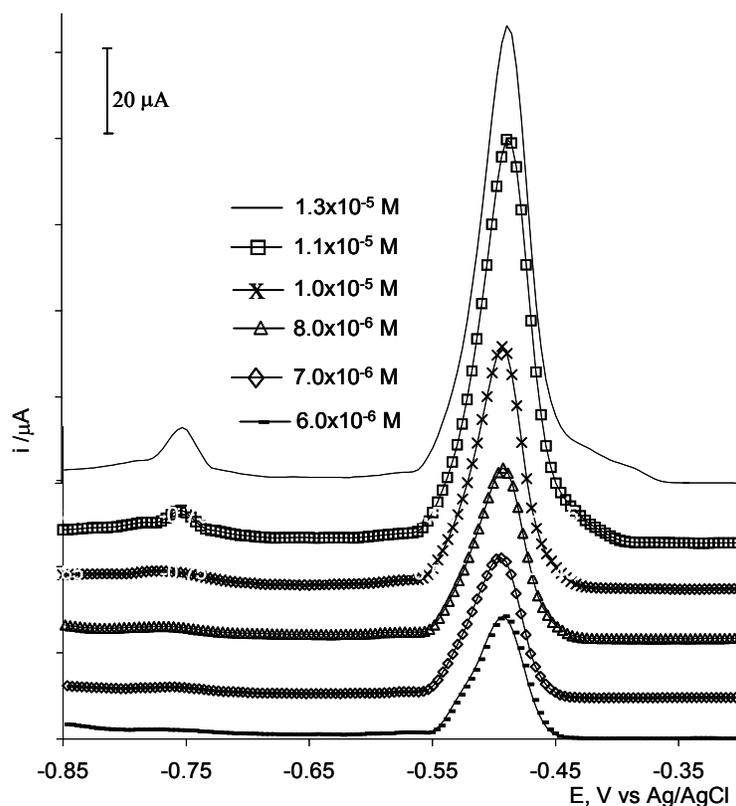


Figura 4.23. Voltamperograma de redisolución anódica para Cd(II) y Pb(II) a diferentes concentraciones en un medio de $HClO_4$ 1 M. Respuestas obtenidas con un $CPE_{\beta-CD}$.

A partir de los resultados obtenidos de los voltamperogramas de la figura 4.23 se construyó un gráfico de ipa en función de la concentración de Cd(II) y Pb(II) (figura 4.24). Se puede observar que existe una relación lineal entre las variables para Pb y Cd, ya que los coeficientes de correlación lineal (r^2) obtenidos del análisis estadístico son de 0.993 y 0.990 respectivamente. En la tabla 5 se presenta el análisis estadístico de los datos de la figura 4.24.

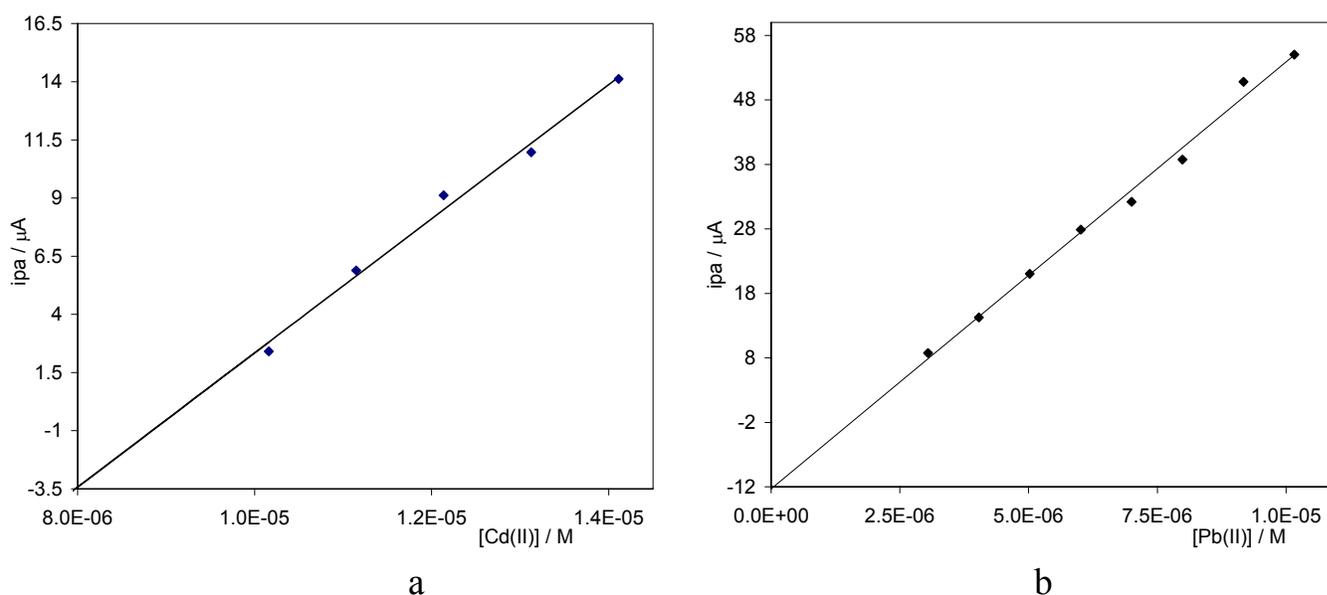


Figura 4.24. Relación de ipa en función de la $[Pb(II)]$ y $[Cd(II)]$. Respuesta obtenida con un $CPE_{\beta-CD}$. a) Cd(II) y b) Pb(II).

Con los resultados estadísticos se obtuvieron los límites de detección para Pb y Cd con los siguientes valores 7.14×10^{-7} y 2.03×10^{-6} M respectivamente.

Tabla 5. Resultados del análisis estadístico de la relación ipa versus [Cd(II)] y [Pb(II)].

Catión	b (A)	pendiente (AM ⁻¹)	r ²
[Cd(II)]	-27(±1.95)	2.8x10 ⁶ (±1.6x10 ⁵)	0.9908
[Pb(II)]	-12(±1.58)	6.6x10 ⁶ (±0.22x10 ⁵)	0.9930

Como se puede observar para los dos electrodos modificados se presenta la respuesta de Pb(II) a concentraciones más bajas (3×10^{-6} M) que para Cd(II) (1×10^{-5} M) y además una mayor sensibilidad para los dos electrodos modificados para Pb(II).

Con todos los resultados obtenidos para los electrodos modificados se puede decir que el $CPE_{\beta-CD}$ tiene mejor respuesta analítica a los dos metales estudiados (Pb y Cd) debido a que las pendientes que se obtuvieron para los metales son mayores (1.2 veces más grande para Pb (II) y 6.8 veces más grande para Cd(II) en comparación de a las pendientes obtenidas para el $CPE_{\alpha-CD}$.

4.5.5. Efecto de las interferencias sobre la respuesta analítica de los electrodos modificados.

El objetivo de obtener un electrodo modificado es conseguir mayor sensibilidad y selectividad en la determinación de la especie de interés, por lo tanto es necesario conocer la variación de la respuesta analítica con respecto a la presencia de otros iones.

Para realizar este estudio se preparó una solución de Pb(II) y Cd(II) a una concentración de 1×10^{-5} M, las condiciones de trabajo de la ASV fueran las mismas que se utilizaron para los estudios anteriores. La concentración para todos los iones en la solución fue de 1×10^{-5} M. En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos

para los dos electrodos modificados cuando estos son utilizados en la determinación de Cd(II) y Pb(II) en presencia de otros iones.

Para determinar si los cambios en la corriente de Pb(II) y Cd(II) con los electrodos modificado en presencia de otros iones esta asociada con estos, fue necesario realizar un estudio estadístico empleando la prueba F, en donde se realiza una comparación de desviaciones estándar a partir de los datos experimentales. La F crítica (F_{cri}) obtenida de tablas debe ser mayor que la F calculada (F_{cal}) para considerar que no existe interferencia. La F_{cal} se obtuvo de dos repeticiones.

Tabla 6. Variación de la ipa de una solución de Pb y Cd a 1×10^{-5} M con iones 1×10^{-5} M.

CPE $_{\alpha-CD}$			CPE $_{\beta-CD}$		
Contribución [%]			Contribución [%]		
Cation	[ip Cd] =100%	[ip Pb] =100%	Cation	[ip Cd] =100%	[ip Pb] =100%
Cu(II)	-71.6	-10.2	Cu(II)	1.3	18.9
Ni(II)	*	<1	Ni(II)	<1	-7.4
Mg(II)	*	<1	Mg(II)	<1	1.2
Mn(II)	<1	-19.2	Mn(II)	<1	-4.8
Na(I)	<1	-14.7	Na(I)	<1	-22.0
Fe(II)	<1	<1	Fe(II)	<1	-9.8
Ba(II)	*	6.4	Ba(II)	<1	-2.9
K(I)	*	6.6	K(I)	-1.3	-14.0
Li(I)	*	<1	Li(I)	<1	-4.3
Ca(II)	*	16.5	Ca(II)	<1	-11.0

*Desaparece el pico

Como se observa en la tabla 6 para el $CPE_{\alpha-CD}$ se presenta interferencia para la determinación de Cd(II) con Ba, K, Li y Ca, ya que el tamaño de estas especies químicas bloquean la entrada del ion a la red polimérica del electrodo modificado, realizando el estudio de la prueba F se encuentra que solamente el Cu tiene interferencia por la disminución significativa por la corriente de pico. Para el Pb(II) en todos los casos se observa la señal y las interferencias significativas están dadas por Cu, Mg, Na, Ba y K.

Para el $CPE_{\beta-CD}$, para el Cd no presenta interferencia significativas para ninguno de los metales y esto puede deberse a que la cavidad de β -CD es mayor que la α -CD. Para el Pb(II) se presentan interferencias significativas con Cu, Ni, Na, Fe, K y Ca.

Es importante señalar que para los dos electrodos modificados existen cationes que interfieren con la señal de Pb(II) sobre los dos electrodos como el Cu(II), sin embargo, para el $CPE_{\beta-CD}$ existe un incremento en la corriente del pico y para el $CPE_{\alpha-CD}$ una disminución en la corriente. En comparación con los resultados obtenidos con Ca(II) y K(I), el comportamiento es inverso a la que se presenta con Cu(II). Estos cambios pueden estar asociados al tipo de modificación que se produce para las CD's durante la preparación de los CPE [15] y por los tamaños de las cavidades de la red de las CD's

Las interferencias se pueden eliminar realizando un pretratamiento a la muestra que se utilice.

4.6 Determinación simultánea de Pb, Cd y Hg

4.6.1 Caracterización de Pb(II), Cd(II) y Hg(II) en un medio de HClO₄.

Para este estudio se preparó una solución que contenía iones Pb (II), Cd(II) y Hg(II) en una concentración de 1×10^{-4} M respecto a cada ión en un medio 1 M HClO₄ y se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos sobre dos electrodos de trabajo un CPE y un CPE _{α -CD}. Los barridos de potencial se iniciaron en sentido catódico a partir de potencial de corriente nula ($E_{i=0} = 0.1$) a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

En la figura 4.25a se presentan los voltamperogramas típicos obtenidos sobre los electrodos CPE, de CPE _{α -CD} y de CPE _{β -CD}, las curvas se reportan juntas para mostrar las diferencias en las respuestas observadas sobre estos electrodos. El voltamperograma cíclico para el CPE presenta una onda de reducción asociado al depósito (mixto) de la amalgama de los metales que se encuentran en el sistema y al invertir el potencial de barrido se observan dos cruces característicos de un depósito de metales sobre el CPE, posteriormente aparecen cuatro picos de oxidación. En la tabla 7 se reportan los potenciales y la corriente de pico de oxidación (E_{pa} y i_{pa}) asociados a cada proceso electroquímico presente en el sistema. En la figura 4.25b, se presentan los picos de oxidación (\mathbf{o}_7 y \mathbf{o}_6) asociados al Hg.

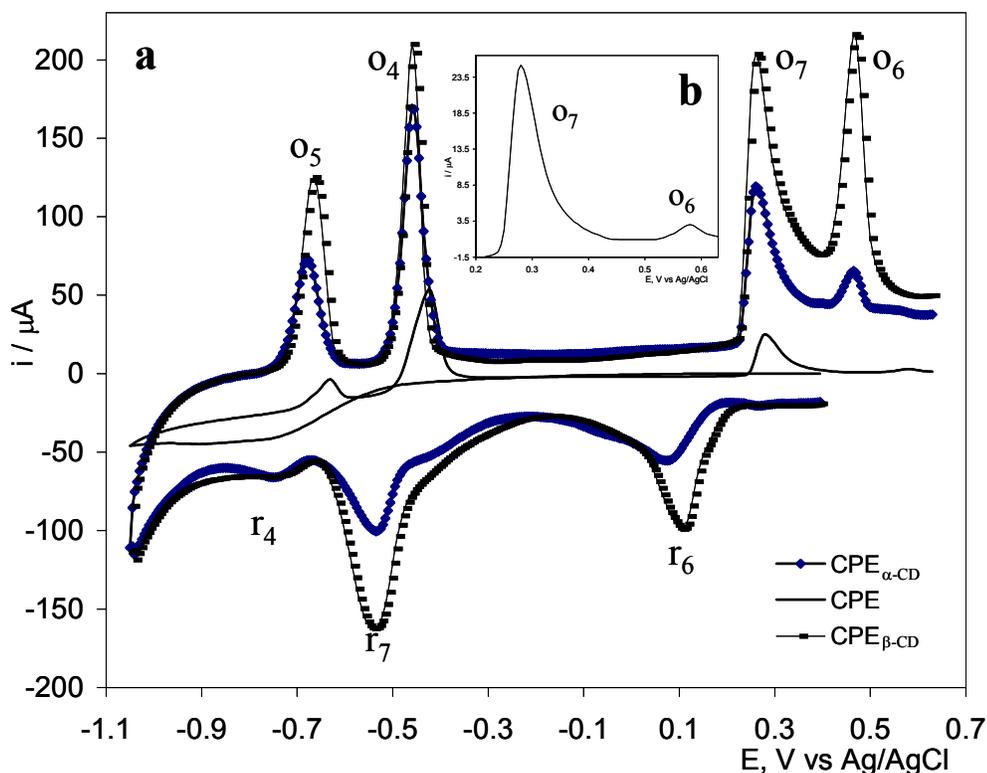


Figura 4.25. Espectro electroquímico de una solución 1×10^{-4} M Pb(II), Cd(II) y Hg(II) en 1 M HClO₄. a) CPE, CPE_{β-CD} y CPE_{α-CD}, b) CPE. Barrido catódico a una $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$.

Tabla 7. Procesos electroquímicos de oxidación para Pb(II), Cd(II), Hg(I) y Hg(II) para un Epc.

Proceso	Epc (V vs Ag/AgCl)	ipc / μA
o₅ : Cd(0) → Cd(II) + 2 e ⁻	-0.550	16.51
o₄ : Pb(0) → Pb(II) + 2 e ⁻	-0.425	68.47
o₇ : Hg(0) → Hg(I) + 1 e ⁻	-0.280	26.9
o₆ : Hg(I) → Hg(II) + 1 e ⁻	0.580	2.07

Mientras que con los CPE_{α-CD} y CPE_{β-CD}, se observaron tres picos de reducción. En la tabla 8 se reportan los potenciales y la corriente de pico de reducción (Epc y ipc) asociados a cada proceso electroquímico, es importante señalar que la reducción de Cd(II) no se observa sobre este electrodo. Los picos de reducción se asocian a los procesos electroquímicos que muestra la tabla 10, con

base a los resultados obtenidos en los estudios individuales realizados con los iones metálicos como se muestran en las figuras 4.2 para Pb(II) y 4.10 para Hg(II).

Tabla 8. Procesos electroquímicos de reducción para Pb(II), Hg(I) y Hg(II)

Proceso	CPE $_{\alpha}$ -CD.		CPE $_{\beta}$ -CD	
	E _{pc} (V vs Ag/AgCl)	i _{pc} / μ A	E _{pc} (V vs Ag/AgCl)	i _{pc} / μ A
r₆ : Hg(II) + 1 e ⁻ → Hg(I)	0.080	-36.83	0.105	-78.61
r₇ : Hg(I) + 1 e ⁻ → Hg(0)	-0.530	-46.99	-0.535	-91.91
r₄ : Pb(II) + 2 e ⁻ → Pb(0)	-0.750	-10.92	-0.740	-5.19

Los picos de oxidación se presentaron en valores de potenciales muy cercanos a los que observados en el CPE. En la tabla 9 se reportan procesos de oxidación y sus correspondientes valores de potencial y corrientes de pico para ambos electrodos modificados.

Tabla 9. Procesos electroquímicos de oxidación para Pb(II), Cd(II) y Hg(II)

Proceso	CPE $_{\alpha}$ -CD.		CPE $_{\beta}$ -CD	
	E _{pa} (V vs Ag/AgCl)	i _{pa} / μ A	E _{pa} (V vs Ag/AgCl)	i _{pa} / μ A
o₅ : Cd(0) → Cd(II) + 2 e ⁻	-0.680	66.5	-0.660	117.9
o₄ : Pb(0) → Pb(II) + 2 e ⁻	-0.460	162.6	-0.460	204.8
o₇ : Hg(0) → Hg(I) + 1 e ⁻	0.260	101.6	0.260	185.6
o₆ : Hg(I) → Hg(II) + 1 e ⁻	0.465	20.53	0.465	140.0

Como se puede observar existe una diferencia notable en los valores de las i_{pa}, ya que se incrementan cuando el proceso de oxidación se estudia sobre los electrodos modificados utilizando la misma concentración de metales en ambos

experimentos, así el incremento de la ipa para Cd(II) es de 4 veces para el $CPE_{\alpha-CD}$ y 7 veces para el $CPE_{\beta-CD}$, Pb(II) 10 veces para el $CPE_{\alpha-CD}$ y 12 veces para el $CPE_{\beta-CD}$, Hg(I) 6 veces para el $CPE_{\alpha-CD}$ y 11 veces para el $CPE_{\beta-CD}$, y Hg(II) 1.2 veces para el $CPE_{\alpha-CD}$ y 8 veces para el $CPE_{\beta-CD}$, más grande en comparación con el CPE. También es importante mencionar que en este caso ya no se observan los sobrecruces de un proceso de depósito de metales que se presenta con un CPE, este comportamiento es típico de un electrodo modificado ya que esto indica que la superficie activa donde se realiza el proceso redox es diferente a la original.

Como se puede observar la diferencia de corrientes principalmente en el proceso de oxidación nos proporciona una idea de la aplicación que se puede dar a estos electrodos modificados debido al incremento en la sensibilidad de la respuesta para detectar a estas especies metálicas comparada con la respuesta observada en CPE.

A partir de los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica se realizó un estudio electroanalítico detallado para determinar la aplicación potencial que tiene este electrodo modificado. Se eligió utilizar la técnica electroquímica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV) para la detección simultánea de iones metálicos sobre los de CPE modificados.

4.6.2 Determinación simultánea de Pb(II), Cd(II) y Hg(II)

4.6.2.1 $CPE_{\alpha-CD}$.

Para este estudio, se preparó una solución de $HClO_4$ 1.0 M a la cual se le realizaron adiciones sucesivas Pb(II), Cd(II) y Hg(II) en un intervalo de concentraciones de 1×10^{-5} a 5×10^{-4} M, la respuesta analítica del $CPE_{\alpha-CD}$, se siguió

mediante la ASV bajo las siguientes condiciones experimentales: se aplicó un potencial de depósito de -0.95 V. El E_d fue seleccionado en función del potencial de depósito del Cd(II) ya que éste presenta el potencial de reducción más negativo de la serie de iones metálicos que se están estudiando, t_d de 20s. En la figura 4.26 se presentan los voltamperogramas lineales de redisolución de los metales, se observan cuatro picos de oxidación. El pico O_5 se presenta a un $E_p = -0.7$ V vs Ag/AgCl asociado a Cd(II), el pico O_4 en un $E_p = -0.49$ V vs Ag/AgCl al Pb(II) y los dos últimos (picos O_7 y O_6) en $E_p = -0.235$ y 0.429 V vs Ag/AgCl se asocian a procesos de oxidación de Hg debido a las condiciones de trabajo ($pH=0$) [21]. Los ASV muestran un incremento en las alturas de las corrientes de picos i_p con la aumento de la concentración de las especies metálica en el sistema.

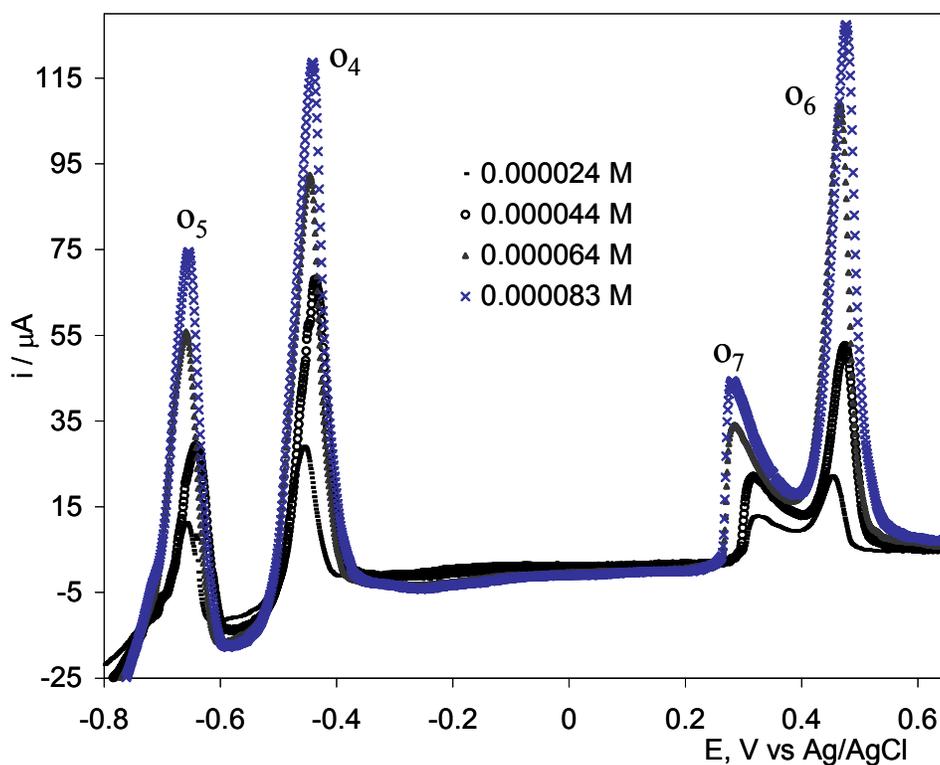


Figura 4.26. Voltamperogramas de redisolución anódica para Pb, Cd y Hg obtenidas a partir de depósitos realizados a partir de diferentes concentraciones de los iones metálicos en un medio electrolítico de 1 M $HClO_4$, empleando un $CPE_{\alpha-CD}$ como electrodo de trabajo a una $v = 0.02$ Vs^{-1}

En la figura 4.27 se muestran los gráficos de ipa en función de la concentración. Se observa que los datos obtenidos para Cd y Pb (\mathbf{o}_5 y \mathbf{o}_4), figura 4.27a, y los resultados para Hg (\mathbf{o}_6), figura 4.27b, presentan una buena relación lineal de acuerdo a los valores de r^2 obtenidos, reportadas en la Tabla 10. Mientras que la respuesta para el proceso \mathbf{o}_6 también de Hg muestra una mayor dispersión en los datos obtenidos a partir de los ASV, presentando un valor para $r^2 = 0.97$.

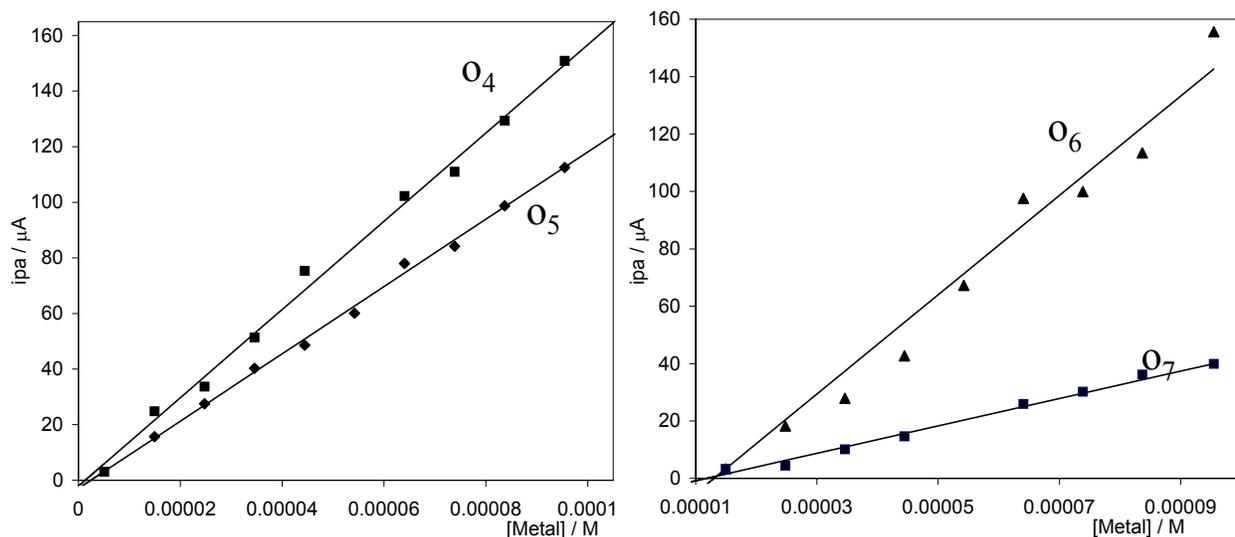


Figura 4.27. Gráfico de ipa vs [M]. \mathbf{o}_5) Cd(II), \mathbf{o}_4) Pb(II), \mathbf{o}_7) Hg(I) y \mathbf{o}_2) Hg(II) obtenidas con un $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$.

Los resultados muestran que todas respuestas asociadas a los ipa de oxidación de los metales en función de la concentración dan un buen comportamiento analítico de acuerdo a los resultados estadísticos. El electrodo $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ presenta una gran sensibilidad para detección de los iones metálicos de acuerdo al siguiente orden $\text{Pb(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Hg(I)}$, éste orden se establece en función de la magnitud de las corrientes de los picos de redisolución anódica que se obtuvo durante el experimento.

Tabla 10. Resultados estadísticos de los datos experimentales obtenidos para la redisolución de para los metales estudiados.

Catión	b (μA)	Pendiente (μAM^{-1})	r^2
Cd(II)	-2.94 (± 1.4)	1.21×10^6 (± 21956.65)	0.9970
Pb(II)	-2.03 (± 2.2)	1.58×10^6 (± 35580.81)	0.9954
Hg(I)	-5.56 (± 1.1)	4.76×10^5 (± 16334.53)	0.9918
Hg(II)	-22.47 (± 5.9)	1.73×10^6 (± 94322.03)	0.9739

De acuerdo al valor de r^2 obtenida para el proceso de oxidación de Hg (II)/Hg(I), la dispersión de los datos es atribuida a la interferencia de un proceso de oxidación que presenta el $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$ en la misma región de potencial donde se presenta la oxidación de mercurio(II).

4.6.2.2 $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$.

Para el estudio de los iones metálicos con $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ se utilizaron las mismas condiciones empleadas con el $\text{CPE}_{\alpha\text{-CD}}$.

En la figura 4.28, se muestran los voltamperogramas de redisolución anódica de Cd(II), Pb(II) y Hg(II) sobre el $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$. Se observan cuatro picos de oxidación: el pico \mathbf{o}_5 se presenta a un $E_p = -0.678$ V-Ag/AgCl asociado a Cd(II), el pico \mathbf{o}_4 en un $E_p = -0.470$ V-Ag/AgCl al Pb(II) y los dos últimos (picos \mathbf{o}_7 y \mathbf{o}_6) en $E_p = -0.26$ y 0.445 V vs Ag/AgCl. Los ASV muestran un incremento en las alturas de las corrientes de picos i_p con la aumento de la concentración de las especies metálica en el sistema.

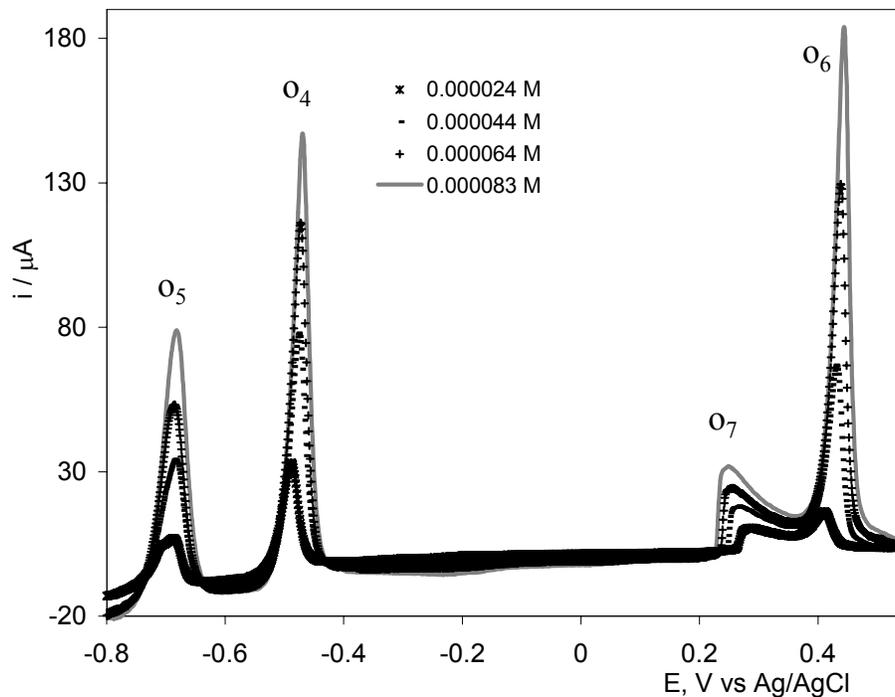


Figura 4.28. Voltamperogramas de redisolución anódica para Pb, Cd y Hg obtenidas a partir de depósitos realizados a partir de diferentes concentraciones de los iones metálicos en un medio electrolítico de HClO_4 1 M, empleando un $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ como electrodo de trabajo a una $v=0.020 \text{ Vs}^{-1}$

En la figura 4.29 se muestran los gráficos de i_p en función de la concentración. Se observa que los datos obtenidos para Cd y Pb (\mathbf{o}_5 y \mathbf{o}_4), figura 4.27 A, y los resultados para Hg (\mathbf{o}_7 y \mathbf{o}_6), figura 4.29b, presentan una buena relación lineal de acuerdo a los valores de r^2 obtenidos, reportadas en la Tabla 11.

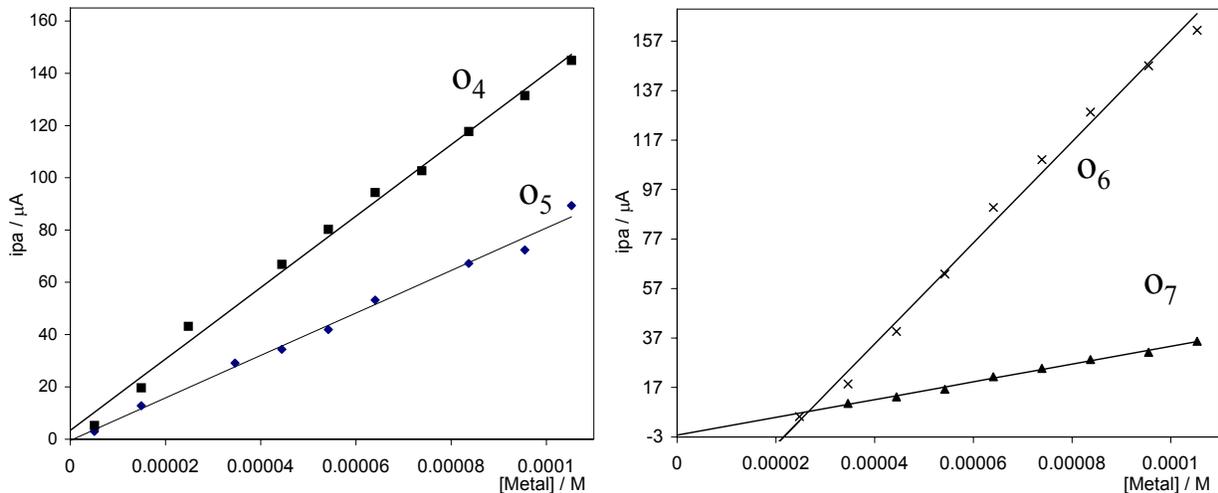


Figura 4.29. Gráfico de ipa vs [M]. **o₅**) Cd(II), **o₄**) Pb(II), **o₇**) Hg(I) y **o₆**) Hg(II) obtenidas con un CPE_β-CD.

Tabla 11. Resultados estadísticos de los datos experimentales obtenidos para la redisolución de para los metales estudiados.

Catión	b (µA)	Pendiente (µAM ⁻¹)	r ²
Cd(II)	-0.489 (± 1.7)	8.12X10 ⁵ (± 27640.38)	0.990.0
Pb(II)	4.38 (± 2.4)	1.36X10 ⁶ (± 37747.58)	0.9931
Hg(I)	-2.27 (± 0.78)	4.6X10 ⁵ (± 10654.70)	0.9938
Hg(II)	-47.17 (± 4.45)	2.04X10 ⁶ (± 64144.66)	0.9921

Haciendo una comparación entre los electrodos modificados con los resultados obtenidos para la determinación simultanea de estos metales se puede decir que los dos electrodos presentan una buena respuesta analítica. El CPE_α-CD presentó pendientes ligeramente más grandes para Pb(II), Cd(II) y Hg(I) que para CPE_β-CD. Sin embargo el Hg(II) presentó una pendiente más grande y un mejor r²=0.9921 para CPE_β-CD que para CPE_α-CD.

En general es importante mencionar que la respuesta analítica de los metales Cd y Pb se mejora en presencia de Hg(II), esto puede estar asociado a que además de que la CD incrementa la respuesta electroquímica de estos dos iones, también el depósito de Hg(0) favorece el incremento de las corrientes de pico para Pb y Cd.

4.7. Conclusiones

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la determinación de metales pesados a bajas concentraciones utilizando como electrodo de trabajo en la voltamperometría de redisolución anódica electrodos modificados $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$, la aplicación de estos novedosos materiales de electrodo en determinaciones analíticas permiten establecer las siguientes conclusiones:

-A partir de la información obtenida es posible proponer a este tipo de electrodos modificados como una alternativa para la determinación analítica de metales pesados, con las siguientes ventajas: cortos tiempos de depósito, buena sensibilidad en las respuesta electroquímica, rapidez en la obtención de la información.

-Los electrodos modificados mostraron tener mayor sensibilidad la respuesta electroquímicas, para los metales estudiados a una concentración de 1×10^{-4} M en comparación de un CPE, de acuerdo a la voltamperometría cíclica.

-Los $CPE_{\alpha-CD}$ y $CPE_{\beta-CD}$ presentaron una buena respuesta analítica para determinar Pb(II) por redisolución anódica, como se observa del análisis estadístico que se presenta en este trabajo, además presentaron un límite de detección de 3×10^{-6} M, el cual es comparable con el presentan otros electrodos modificados con la ventaja de que en estos experimentos se utilizaron tiempos de depósito de 60s que son mas bajos que los utilizados en otros trabajos (por ejemplo de 6min.). Con respecto a Cd(II) se obtuvo una pendiente más pequeña con respecto a Pb(II) para

los dos electrodos y para el $CPE_{\alpha-CD}$ el Cd(II) no presentó una buena respuesta analítica. Por otro lado, se obtuvo un límite de detección de 1×10^{-5} M para $CPE_{\alpha-CD}$ y de 7×10^{-6} M para $CPE_{\beta-CD}$.

-El $CPE_{\beta-CD}$ presentó mayor sensibilidad a la detección para los dos metales en comparación con el $CPE_{\alpha-CD}$ ya que las pendientes son mayores (1.2 veces más grande para Pb y 6.8 veces más grande para Cd).

-En el caso de Hg(II) se observaron dos procesos de oxidación, los cuales fueron asociados a los procesos de Hg(0)/Hg(I) y Hg(I)/Hg(II). Se obtuvieron límites de detección bajos. En el caso del $CPE_{\alpha-CD}$ fue de 5.84×10^{-7} M para Hg(I) y 1.01×10^{-6} M para Hg(II); con el $CPE_{\beta-CD}$ se obtuvieron valores de 8.9×10^{-7} M para Hg(I) y 1.46×10^{-6} M para Hg(II). Las respuestas analíticas fueron satisfactorias ya que los r^2 obtenidas indican una tendencia lineal.

-Los electrodos modificados pueden ser una alternativa para la determinación de Pb(II) y Cd(II), así como para Pb(II), Cd(II) y Hg(II) simultáneamente, principalmente con el $CPE_{\beta-CD}$, ya que presentó una buena resolución para estos cationes y podrían ser una alternativa para la sustituir al electrodo de gota de mercurio debido a que este es también un contaminante altamente tóxico, ya que este sistema es biodegradable y no contaminante.

Conclusiones Generales

En este trabajo se presentaron los resultados obtenidos de modificar un CPE con CD naturales, es importante resaltar que este sistema no había sido reportado en la literatura, por lo que los resultados aquí reportado constituyen una aportación original de esta tesis, así como su aplicación a la determinación electroanalítica con metales pesados, y en la determinación de las constantes de formación de complejos de inclusión con Pb(II).

En el estudio de la formación de los complejos de inclusión fue posible determinar la interacción de la CD con el Pb, por dos métodos, 1) modificando la hidrofobicidad de la cavidad de la CD con el medio electrolítico de HClO₄, 2) modificando el entorno químico del Pb(II), obteniendo las constantes de formación de los complejos de inclusión. Con lo que se sugiere que el comportamiento con otros metales será similar.

En este estudio fue posible encontrar la forma de modificar los CPE con ciclodextrinas naturales electroquímicamente, a las cuales no se habían asociado propiedades electroquímicas y por lo tanto, es necesario mencionar que es la primera vez que se obtiene este tipo de comportamiento para estas especies sobre un sustrato.

Con todos los resultados de estabilidad y caracterización de los CPE modificados con CDs se observó que los electrodos que presentaron el mejor comportamiento electroquímico fueron los modificados con α -CD y β -CD, ya que se mantienen adheridos sobre la superficie del CPE.

La estabilidad de los CPE modificados puede estar en función del tamaño de la CD ya que se observó en los voltamperogramas cíclicos que los procesos electroquímicos para la modificación de los CPE, se presenta mejor definidos

mientras más pequeña es la molécula de CD. Por lo tanto, el orden de la estabilidad de los CPE modificados es: α -CD < β -CD < γ -CD.

De acuerdo al comportamiento electroquímico de los CPE durante su modificación y a los estudios de impedancia se confirma las propiedades conductoras de estos electrodos.

Con los estudios de AFM, impedancia y q_c fue posible establecer que el mecanismo de formación para el CPE $_{\alpha$ -CD presenta dos etapas de formación de la película, originando dos tipos de estructuras con características conductoras; mientras que para el CPE $_{\beta$ -CD presenta solo un mecanismo de formación.

Al realizar un estudio electroquímico con metales pesados (Pb, Cd y Hg) utilizando los CPE $_{\alpha$ -CD y CPE $_{\beta$ -CD se observó que existe un incremento en los picos de oxidación en comparación con los obtenidos con un CPE. Y al aplicar la técnica voltamperométrica de redisolución anódica, se obtuvo una buena respuesta analítica para las curvas de calibración de cada ion metálico en estudios individuales y simultáneos. Los límites de detección obtenidos para los iones metálicos son comparables con los reportados con otros electrodos modificados. Los valores se encuentran entre 5×10^{-7} y 1×10^{-5} M, a las condiciones de $t_d = 60$ s y a una velocidad de barrido de 0.020 Vs^{-1} .

En el estudio para la determinación simultánea de los iones metálicos se obtuvo una buena resolución de picos y una buena respuesta analítica. Cuando se realizó el estudio con Hg(II) las respuesta analíticas incrementaron con un menor t_d (20s) a una velocidad de 0.020 Vs^{-1} .

Por lo tanto, el funcionamiento de los electrodos modificados se lleve a cabo vía complejos de inclusión, por lo que los electrodos modificados pueden ser una alternativa para la determinación de metales pesados de forma individual o simultánea, ya que presentan una buena resolución para estos cationes y podrían ser

una alternativa para la sustitución del HDEM, debido a que éste es también un contaminante altamente tóxico, y los CPE modificados son sistemas biodegradables y no contaminantes.

A partir de los resultados que se presentan en este trabajo de tesis se propone la continuación de esta investigación en las siguientes perspectivas:

1. Caracterizar químicamente la naturaleza de la película adherente generada sobre el CPE.
2. Realizar la caracterización topográfica de la película de CDs sobre el CPE por diferentes técnicas de análisis superficial.
3. Aplicar CPE modificados para la detección de diferentes iones metálicos.
4. Ampliar el estudio de la formación de los complejos de inclusión de las CDs con otros iones metálicos.
5. Diseñar un electrodo sensor de iones metálicos a partir de los resultados experimentales obtenidos con los CPE modificados.
6. Formar, a partir de la polimerización de las CDs una red molecular capaz de atrapar iones metálicos contaminantes y aplicarlos en el tratamiento de aguas residuales.

REFERENCIAS

Capítulo 1

1. Wilson y Wilson. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol XXVII. Edit Elsevier (1992)
2. C.K. Chiang, *Polymer*, 22 (1981)1454
3. T. Ohsaka, K. Naoi, S Ogano y S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc*, 134 (1987) 2096.
4. H. Akahoshi, S. Toshima, y K. Itaya *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 818,
5. Z. Zhang y W.R. Seitz, *Anal. Chim Acta*, 160 (1984) 47.
6. M.D. Ryan y G.S Wilson, *Anal. Chem.* 54(1982)20R.
7. C.D. Ellis, JA Gilbert, W.R. Murphy y T.J. Meyer, *J. Am Chem.*, 105 (1983) 4842
8. D.C. Bookbinder y M.S. Wrinhton, *J. Am. Chem Soc*, 103(1980) 5123
9. H.D. Abruña, y A.J. Bard, *J. Am. Chem Soc*, 103(1981) 6898
10. C.E.D. Chidsey y R.W. Murray, *J. Phys. Chem.*, 90(1986) 1479
11. P.G. Pickup y R.W. Murray, *J. Am. Chem Soc* 105(1983) 4510
12. H. Gomathi y GP Rao, *J Electroanal Chem*, 190 (1985)85
13. RD Armstrong, B. Lindholm y M Sharp, *J Electroanal Chem*, 202 (1986) 69
14. N. Oyama, T. Osaka y T. Okajima, *Anal Chem*, 58 (1986) 979
15. A.G. Ewing, B.J. Feldman y R.W. Murray, *J Phys. Chem*, 89 (1985)1263
16. T. Ohsaka S. Kunimura y N. Oyamo, *Electrochim Acta*, 33 (1988) 639
17. R. Sternberg, D.S. Brinda, G. S Wilson y D.R. Thevenol, *Anal. Chem.*, 60(1988) 2781.
18. Kazumori Odashima, Minoru Kotato, Masao Sugawara, Yoshio Umezawa, *Anal Chem.* 65 (1993) 927.
19. S. Nagase, M. Kataoka, R. Naganawa, R. Komatsu, K. Odashima y Y. Umezawa. *Anal. Chem* 62 (1990) 1252.
20. M. Sugawara, K. Kojima, H. Sasawa y Y. Umezawa *Anal. Chem* 59 (1987) 2842-2846
21. Song Lin y Robin L. McCarley *Langmuir*. 15 (1999) 151-159

22. D'Annibale A., R. Regoli, et.al. *Electroanalysis* 11 (1999) 505-510
23. Godinez L A, Lin J, Muñoz M, Coleman WA, Rubin S, Parikh A, Zawodzinski AT, Loveday D, Ferraris PJ, Kaifer E A, *Langmuir*. 14 (1998) 137-144
24. Ulman A. *Chem. Rev.* (1996) 1533
25. Jian L, Xu R, Kaifer EA, *Langmuir*. 14, (1998), 7337-7339.
26. Lee Jin-Young, Su-Moon Park. *J. Phys. Chem. B* 102, (1998), 9940-9945
27. Ju Huangxian, Dónal Leech. *Langmuir*. 14, (1998), 300-306.
28. Alison J. Downard *Electroanalysis* Vol. 12, No. 7 (2000) 1085-1096.
29. Fheti Bedioui, Silvia Gutierrez Granados y Claude Bied-Charreton. *Rescent Res. Devel. Electrochem.*, 2 (1999) 91-108.
30. Gupta K V, Chandra S, Mangla R. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1579-1586
31. Benetollo F, Bombieri G, truter R M, *J. Inc. Phen.* 5 (1987) 165-168.
32. Shinkai Seiji. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989), 196-201
33. Jürgen-Hans Buschmann. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 581-588
34. Sergey A. Nepogodiev y J. Fraser Stoddart, *Chem. Rev.* 98 (1998),1959
35. J.R Clarke., J.H. Coates y S.F. Lincoln. *Adv. Carboh. Chem. and Biochem.* 46 (1988) 205.
36. J. Szejtli. *Chem. Rev.* 98 (1998) 1743.
37. T. R Morrison., R.N. Boyd. "*Química Orgánica*". Edit. Iberoamericana 5a ed. Estados Unidos. (1987).
38. W.Saenger. *Chem. Rev.* 98 (1998) 1787.
39. D. French, M.L. Levine, J.H. Pazul y E. Norberg. *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1945) 353.
40. H. Akira y T. Shigetoshi, *Chem. Letters* (1984). 2089.
41. Chatjigakis, K. A. *Anal. Chem.* 64 (1992) 1632.
42. M. Opallo, N. Kabayashi y O. Tetsuo, *J.Inclus. Phenom.* 6 (1989) 413.
43. E.A. Kaifer, P.A. Quintela y J.M. Schuette, *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 107.
44. Á Buvári. and Lajos Barcza. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 379.
45. V.M. Rekharsky, Y. Inoue. *Chem. Rev.* 98, (1998) 1875.
46. J.V.Martín, P Letellier y P Hemery. *Electrochim. Acta*, 17 2749(1995)

47. J.H. Coates, C.J. Easton, S.F. Lincoln, K.J. VanEyck, May, B.L.; William, M.L.; Brows, S.E.; McKenzie, I.S.C. PCT Int. Apl., WO 9113100,1991, (*Chem. Abstr.*) 117 (1992) 29142.
48. B. Siegel, A. Pinter, R. Breslow, *J. Am. Chem.* 99 (1977) 2309.
49. Fujita, K.; Nagamura, S. T.Imoto, *Tetrahedrom Lett.* 25 (1984) 5673.
50. F. Cramer, G. McKensen, Kense, K. *Chem. Ber.* 102 (1969) 494.
51. Rauf Khan Abdul, Peter Forgo. *Chem. Rev.* 98 (1998) 1977-1996.
52. A. Pears y L. Dunsch. *J Electroanal. Chem.* 300 (1991) 129.
53. Kutner Mlodzimierz. *Electroanal. Acta.* 37 (1992) 1109.
54. Tibor Cserhádi, Barna Bordás. *J.Inclus. Phenom.* 4 (1986) 55
55. Szemán J., E. Fenyvesi, et.al. *J.Inclus. Phenom.* 5 (1987) 427
56. F. D'Souza, Y. Hsich, H. Wickman, Wlodzimierz. *Electroanalysis.* 9 (1997) 1093.

Capítulo 2.

1. Clarke J.R., John H. Coates and Stephen F. Lincoln. *Adv. Carboh. Chem. and Biochem.* 46 (1988) 205.
2. Szejtli József. *Chem. Rev.* 98 (1998) 5, 1743.
3. K. Freunderberg, E. Schanf, G. Dumpert and T. Ploetz, *Naturwissenschaften*, 27 (1939) 850.
4. N. Schaschke, S. Fiori, E. Weyher, C. Escrieut, D Fourmy, G. Müller, L. Moroder. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7030..
5. W Broser and W Lautsch. *Naturforsch Teil B.* 8 (1953) 711-722.
6. E.A. Kaifer, P.A. Quintela y J.M. Schuette. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 107.
7. A. Buvári y L. Barcza. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 379.
8. 8 V. M Rekharsky, Y. Inoue. *Chem. Rev.* 98, (1998) 1875.
9. R. McCandless, S.H. Yalkowsky. *J. Pharm. Scn.* 87 (1998) 1639.
10. L. Azente, J. Szejtli, G.L. Kis, *J. Pharm. Scn.* 87 (1998), 778.
11. 11.K. Matsuura, Y. Ebara, y Y. Okahata, *Langmuir* 13 (1997) 814
12. K. S. Schreyer y S. R. Mikkelse. *Bioconjugate Chem*, 10 (1999) 464
13. 13.- J. Liu, R. Xu, A.E. Kaifer. *Langmuir.* 14 (1998) 7337

14. L. J.-Young, S.M. Park. *J. Phys. Chem. B* 102, (1998), 9940-9945
15. J. Huangxian, D. Leech. *Langmuir*. 14, (1998), 300-306.
16. P.Ramos Cabrer, E. Alvarez, F. Meijide, J. A. Seijas, E. Rodríguez y J. Vázquez, *Langmuir*. 15 (1999) 4486.
17. Bard Allens (1980). “*Electrochemicals Methods*” Edit U.S.A.
18. E.Sabatini, I Rubistein, *J. Electroanal. Chem.* 219, (1987), 365-371
19. Y. Liu, C. You, Y. Chen, T. Wada, Y. Inoue. *J. Org. Chem.* 64, (1999), 7781.
20. L. Xian, N.Q. Li, Z.N. Gu. *Electrochem. Acta.* 18 (1996) 2897
21. H. Keita, H. Ikeda. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5035
22. C. Retna, R. Ramarajm, *Electrochemical acta* 44(1999)2685.
23. Harata, K.; *Chem. Rev.*; 98 (1998) 1803-1828
24. Greef, R. Peat. Potencial sweep technicques and cyclic voltammetry. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Edit. Ellis Horwood Limeted. Gran Bretaña (1980) 178-228.
25. A. D’Annibale, R. Regoli. *Electroanalysis*. 11 (1999) 505-510.
26. M. Nechar, M.F. Molina, J.M. Bosque-Sendra: *Analytica Chimica Acta* 382, 117 (1999).
27. B. Izgi, C. Demir U, S. Gücer: *Spectrochimica Acta Part B*, 55,(2000) 971
28. M. A. L. de Oliveira , G.A. Micke , R. E. Bruns , M.F.M. Tavares: *Journal of Chromatography A*, 924, (2001). 533
29. A. G.González: *Analytica Chimica Acta* 360.227 (1998).
30. R. Ragonese, M. Mulholland , J. Kalman: *Journal of Chromatography A* , 45 (2000) 870
31. S.A. Wood, J.M. Long, R.J. Simmonds, J.W. Bridges, D. Stevenson. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 16, (1997) 231
32. S. Mikaeli, G. Thorsen, B. Karlberg: *Journal of Chromatography A*, 907, 267 (2001).
33. C. Reis, J. C. de Andrade, R. E. Bruns, R. C.C.P. Moran: *Analytica Chimica Acta* 369, 269 (1998).
34. Y. V. Heyden, F. Questier, D.L. Massart: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 17, (1998) 153.

35. Y. V. Heyden, F. Questier, D.L. Massart: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **17**, 153 (1998).
36. E. Cagiga, L. González, R.M. Alonso, R.M. Jiménez: *Talanta* **54**, 1121 (2001).
37. A. Nijhuis, H.C.M. Van der Knaap, S. de Jong, B.G.M. Vandeginste: *Analytica Chimica Acta* **391**, 187 (1999).
38. R. Rocha, S. S. Rosatto, R.E. Bruns and L.T. Kubota: *J. Electroanalytical Chem.* **433**, 73(1997)
39. M.R. Smith, Martell: “*Critical Stability Constants*”. Edit. Plenum Press. 1a. Ed. USA (1974).
40. C. Baes, R. Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*. Ed. Robert E. Krieger, Malabar, FL (1986) pp. 362-365.
41. I. Puigdomenech: *Hydrochemical Equilibrium Constants Database (MEDUSA)*. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden 1997.
42. J.C. Miller, J.N. Miller: *Estadística para química analítica*. Ed. Addison-Westey Iberoamericana. 2da. Ed. U.S.A. (1993).
43. C. Montgomery, Douglas: *Design and analysis of experimental*. Ed. John Wiley & Sons. 3a. ed. U.S.A (1991).
44. S. Miertus, V. Frecer, E. Chiellini, F. Chiellini, R. Solaro y J. Tomasi. *J. Phen. Inclusion* **32** (1998) 23.
45. D. Legget. “*Computational Methods for the Determination of Formation Constants*”. Plenum New York, (1995).
46. M. A. Villegas, D. Bonilla, M. T. Ramírez and A. Rojas. *Recent Res Devel. In Pure & Applied Anal. Chem.* **1**, (1998) 1.
47. M. T. Ramírez, A. Rojas and I. González. *Talanta*. **44**, 31 (1997).
48. P. Balderas M. T. Ramírez, A. Rojas and A. Gutiérrez. *Talanta*. **46**, (1998).1439

Capítulo 3

1. H. R Baughman. *Synthetic Metals*. **78**(1996) 339.
2. . Abraham D. et. al. *Polymer Communications*. **37**(1996)23. 5295-5299

3. T. Momma, K. Nishimura y T. Osaka. *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2326.
4. T. Osaka T. Momma, y K. Nishimura. *Chemistry Letters* (1992) 1787.
5. Toshima N., Susumu Hara. *Prog. Polym. Sci.* 20(1995)155.
6. E. Stussi, R. Stella, D. DeRossi. *Sensor and Actuators. B* 43 (1997) 180.
7. Agosti. E., G. Zerbi. *Synthetic Metals.* 79 (1996) 107-113.
8. J.Bockacka, M. Grzeszczuk, A. Ivaska. *J. Electroanal. Chem.* 427(1997)63.
9. Y. Jun., *J.Polim. Scn. Pat. A.:Polymer Chemistry.* 33 (1995) 2435.
10. J.R Clarke., J. H. Coates and Stephen F. Lincoln. *Adv. Carboh. Chem. and Biochem.* 46 (1988) 205
11. Saenger W. Joël Jacob. *Chem. Rev.* 98 (1998) 1787.
12. K. Freunderberg, E. Schanf, G. Dumpert and T. Ploetz, *Naturwissenschaften*, 27 (1939) 850-853.
13. Seok, M.A. Schlautman, E.R. Carraway. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999)2765
14. Kaifer E. Angel, Pablo A. Quintela and Jodi M. Schuette. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 107.
15. A. Buvári y Lajos B.. *J.Inclus. Phenom.* 7 (1989) 379..
16. R. W. Muray, Chemically modified electrodes, in: A. J. Bard (Ed). *Electroanalytical chemistry.* Vol 13 Marcel Dekker. New York. 1984 p. 191.
17. J.-Franc, Thaburet, Na. Merbouh, M. Ibert, F. Marsais, G. Queguiner *Carbohydrate Research* 330 (2001) 21–29
18. W. Surareungchai, W. Deepunya, P. Tasakorn. (2001) *Anal Chim Acta.* 448: 215.
19. J. Grazyna. *J. Electroanal. Chem.*, 294(1990)253

Capítulo 4

1. Wilson y Wilson *Comprehensive Analytical Chemistry.* Vol XXVII. Edit Elsevier (1992)
2. . Bard A, Faulkner L. (2001) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.

3. Kissinger T, Heineman W (1984) *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker. USA
4. Richeter P, Toral M I, Abbott B, *Electroanalysis*, 14(2002)1288
5. Prabhu V S, Baldwin P R, Kryger L *Anal. Chem.* 59(1987)1074.
6. Baldwin, R. P.; Christensen, J. K.; Kryger L *Anal. Chem.*, 58(1986)1790.
7. S Mojtaba, S Abdollah, M G Seled, S Hashem, F.Mir, *J. Solid State.* 5(2001)68.
8. Downard A J *Electroanalysis* 12(2000) 1085.
9. M Z Jyh, H C Hsieh, I Govindasamy, *Electroanalysis* 11: (1999)108.
10. B K Soo, X G Si. *Electroanalysis* 14(2002) 813
11. L Taewon, Koo-Chun C, Jongman P. *Electroanalysis.*, 14(2002):833.
12. Da Silva S M *Electroanalysis*, 10 (1998) 722.
13. H.D. Tesfaye, B.S Chandravansshi, A Hailemichael ,*Electroanalysis*, 11(1999)1311.
14. S V Prabhu, R.P. Baldwin, Kryger L *Electroanalysis*, 1: (1989) 13
15. M Connor, E.Dempsey, M.R. Smyth, D.H.Richardson (1991) *Electroanalysis*, 3:331
16. Roa M G, Ramírez S M T, Galicia L. (2002) *Journal of Solid State Electrochemistry, in print* Published online: 11 October
17. Z Hu, C J Seliskar, W.R Heineman, *Anal. Chim. Acta*, 369(1998)93.
18. Szejtli *JChem. Rev.* 98 (1998)1743.
19. Miller J.C, Miller, J .N (2002). *Statistical and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Edit. Pearson Education. 4 da. Ed. U.S.A..
20. Rubinson A.. Rubinson K. J (2001). “*Análisis Instrumental*” Edit. Prentice Hall España
21. I. Puigdomenech: *Hydrochemical Equilibrium Constants Database (MEDUSA)*. Royal Institute of Tecnology, Stockolm, Sweden 1997.

ANEXO A

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Parte experimental

A.1 Reactivos.

Electrodo de pasta de carbono (EPC). Se preparó a partir de polvo de grafito 99.99% grado monocristalino (Alfa AESAR) y aceite de nujol (Fluka).

Electrodos Modificados. Se utilizó α , β , γ -CD (Sigma), D-Glucosa (Merck) y HClO₄ (Merck). El HClO₄ fue utilizado como electrolito soporte.

Complejos de inclusión .

- Superficiales.** Se utilizó α , β , γ -CD, Pb(NO₃)₂ (J.T. Baker) y HClO₄ (Merck).
- Solución.** Se utilizó CH₃COOH (J.T.Baker), NaOH (Sigma), β -CD (Sigma), Pb(CH₃COO)₂ (Técnica química S. A.) y EDTA con la sal disódica (Sigma).

Voltamperometría de redisolución Anódica. Se utilizó Pb(NO₃)₂ (J.T. Baker) CdCl₂ (Merck), HgCl₂ (Técnica química S. A.) y HClO₄ (Merck).

También se utilizarin las siguientes sales para un estudio de interferencias. NaNO₃ (Merck), FeSO₄ (Técnica química S. A.), KNO₃ (Merck) , BaCl (Merck), Mg(NO₃)₂ (Merck), MnCl₂ (J.T.Baker), CaCO₃ (J.T.Baker), LiClO₄ (J.T.Baker), CuSO₄ (J.T.Baker) y NiSO₄ (J.T.Baker).

Las soluciones empleadas para la realización de este trabajo, fueron preparadas con agua desionizada (18.2 M Ω). Para los estudios electroquímicos las soluciones se burbujearon con Nitrogeno (N₂) durante 20 min, manteniendo un atmósfera de N₂.

A.2 Instrumentos.

Las técnicas electroquímicas utilizadas se realizaron en un Potenciostato BAS-100W, empleando una celda con un sistema de tres electrodos. Un electrodo de sulfato mercúrico (SSE) y un electrodo de Ag/AgCl como electrodos de referencia, una barra de grafito como electrodo

auxiliar y como electrodos de trabajo se utilizaron un electrodo de pasta de carbono (EPC) y EPC modificados. La celda electroquímica empleada se muestra en la figura A.1.

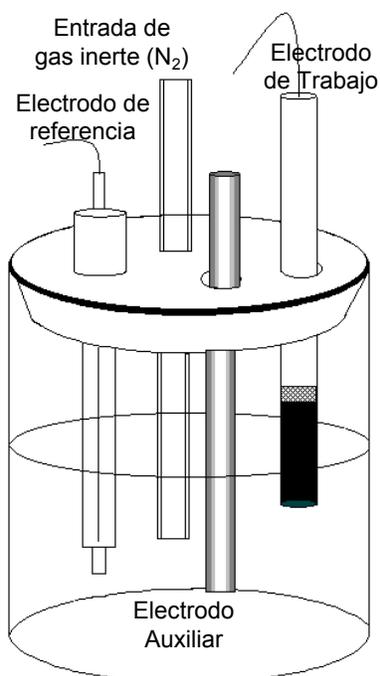


Figura A.1. Celda electroquímica empleada en este trabajo.

Para la obtención de los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS Lamda-20 Perkin-Elmer y celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Para ajustar pH se empleó un potenciómetro Tacussel LPH430T con electrodo de vidrio (Corning).

A.3 Preparación de electrodos de pasta de carbono (EPC).

El electrodo de trabajo se preparó a partir de una mezcla de polvo de grafito y nujol en una proporción 1:1, para obtener una pasta de fácil manipulación. La pasta es introducida en un tubo de PVC y se compacta aplicando presión para eliminar el aire, posteriormente se coloca un contacto electrónico de cobre (figura A.2).

Es importante mencionar que la superficie del electrodo fue renovada después de cada barrido de potencial, esto se realizó expulsando un poco de pasta y limpiando el exceso sobre un papel filtro para los estudios de los complejos de inclusión. En el caso de los estudios de los electrodos modificados no se renueva la superficie.

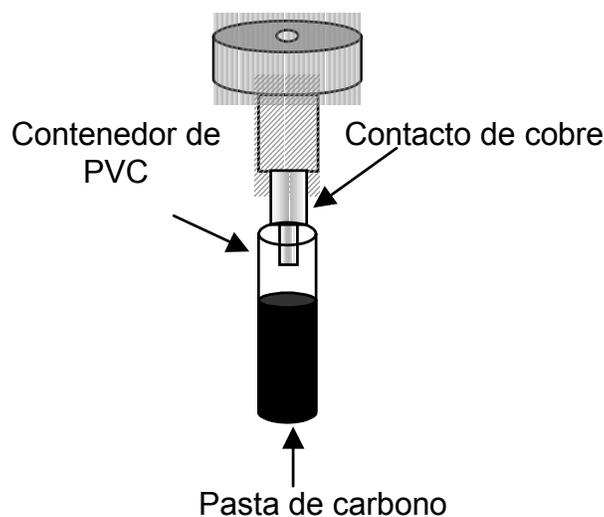


Figura A.2. Construcción del electrodo de pasta de carbono.

A.4. Soluciones para modificar los EPC.

Las soluciones de α -CD, β -CD y γ -CD 0.01 M en HClO_4 1 M para llevar a cabo la modificación de los EPC utilizando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, el intervalo de potencial fue de 0.9 a -1.3 V durante 30 ciclos a una velocidad de 0.1 V/s.

A.5. Soluciones para la determinación de constantes de inclusión

A.5.1 Superficiales.

Para la caracterización por voltamperometría cíclica de Pb(II) se preparó una solución de Pb(II) 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M.

Para caracterizar las respuestas electroquímicas de Pb(II) en presencia de β -CD se preparó una solución de β -CD 0.01 M con Pb(II) 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M.

En el estudio de preconcentraciones se utilizó una solución de β -CD 0.01 M en la cual se sumergió el EPC a diferentes tiempos a circuito abierto, posteriormente se realizaron los voltamperogramas cíclicos en la solución de Pb(II) 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M.

Para la determinación de la constante de formación de los complejos de inclusión superficiales se prepararon las siguientes soluciones: β -CD 0.01 M en HClO_4 1M y se realizaron

adiciones sucesivas de una solución de Pb(II) 0.1 M. Este mismo procedimiento se realizó para α -CD y γ -CD. También se preparó una solución HClO₄ 1 M libre de CD a la que se realizaron adiciones sucesivas de Pb(II), a este se le llamó sistema 0 (S0), que sirvió de referencia.

A.5.2. En solución.

A.5.2.1. Diseño Experimental.

El diseño experimental utilizando fue el factorial 2^4 , donde el dos indica los niveles de trabajo, el bajo (-) y el alto (+); en este caso es la concentración, el cuatro indica los factores o las variables que se estudiarán. Los factores son las concentraciones de [Pb(II)], [β -CD], [Ac⁻] y [EDTA] a los que se les denominaron A, B, C, D respectivamente. Las concentraciones que se eligieron se presentan en la Tabla 1. En todos los experimentos el pH se mantuvo constante en 6.2.

Tabla 1. Concentraciones de los factores que se emplearon para el Diseño Factorial.

FACTOR	NIVEL -	NIVEL +
A	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M
B	1×10^{-3} M	1×10^{-2} M
C	0.024 M	0.1 M
D	1×10^{-4} M	2×10^{-4} M

Consiguientemente, el resultado del diseño factorial 2^4 , es el número de combinaciones posibles de todos los factores y son el número de experimentos que se realizaron por duplicado. La tabla 2, muestra todas las soluciones preparadas y la denominación de cada solución y la designación de su respuesta

Tabla 2. Combinaciones posibles de los factores con su respectivo nivel y la designación de la respuesta de cada solución

	A	B	C	D	
Denominación	[Pb(II)]	[β -CD]	[Ac ⁻]	[EDTA]	Respuesta
l	-	-	-	-	y ₁
a	+	-	-	-	y ₂
b	-	+	-	-	y ₃
c	-	-	+	-	y ₄
d	-	-	-	+	y ₅
cd	-	-	+	+	y ₆
ad	+	-	-	+	y ₇
bc	-	+	+	-	y ₈
ab	+	+	-	-	y ₉
ac	+	-	+	-	y ₁₀
bd	-	+	-	+	y ₁₁
abc	+	+	+	-	y ₁₂
abd	+	+	-	+	y ₁₃
acd	+	-	+	+	y ₁₄
bcd	-	+	+	+	y ₁₅
abcd	+	+	+	+	y ₁₆

También fue necesario preparar soluciones a las que se nombraron blancos (tablas 3, 4 y 5), para tener puntos de comparación con las soluciones de la tabla 2.

Tabla 3. Soluciones blanco a partir de Pb(II) y Ac⁻.

[Pb(II)]	[Ac]
-	-
+	-
-	+
+	+

Tabla 4. Soluciones blanco a partir de Pb(II), Ac⁻ y CD.

[Pb(II)]	[Ac ⁻]	[β-CD]
-	-	-
+	-	-
-	+	-
-	-	+
-	+	+
+	+	-
+	-	+
+	+	+

Tabla 5. Soluciones blanco a partir de Pb(II), Ac⁻ y EDTA.

[Pb(II)]	[Ac ⁻]	[EDTA]
-	-	-
+	-	-
-	+	-
-	-	+
-	+	+
+	+	-
+	-	+
+	+	+

A.5.2.2. Constantes de inclusión.

Las soluciones utilizadas para determinar las constantes de inclusión en solución para un sistema Pb-ligand y β-CD fueron las siguientes:

1. Pb-Ac y β-CD. Solución amortiguadora de acetato 0.024 M a pH = 6.2 como electrolito soporte con Pb(II) 1×10^{-4} M y se realizaron adiciones sucesivas de β-CD de 4×10^{-3} M
2. Pb-EDTA y β-CD. Solución amortiguadora de acetato 0.024 M a pH = 6.2 como electrolito soporte con Pb(II) y EDTA 1×10^{-4} M y se realizaron adiciones sucesivas de β-CD de 4×10^{-3} M

A.6. Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

Para este estudio se prepararon soluciones de Pb(II), Cd(II) y Hg(II) 0.1 M. A partir de estas se prepararon las diluciones necesarias.

Para obtener las condiciones óptimas de estudio para la redisolución anódica se prepararon soluciones de Pb(II), Cd(II) y Hg(II) 1×10^{-4} M.

El estudio de interferencias se realizó con las siguientes soluciones: NaNO₃, FeSO₄, KCl, BaCl, MgCl₂, MnCl, CaCl, LiCl, CuSO₄, NiNO₃, a una concentración de 0.1 M y partir de estas se tomó la cantidad necesaria para obtener las diluciones requeridas.

Las condiciones aplicadas para la técnica de ASV por diferencial de pulsos fueron las siguientes:

Agitación	400 rpm
Velocidad de barrido	20 mVs ⁻¹
Amplitud de pulso	50 mV
Período de pulso	200 msec
Ancho de muestra	17 msec
Ancho de pulso	50 msec
Tiempo de reposo	10 s

Las condiciones aplicadas para la técnica de ASV por barrido lineal fueron las siguientes:

Agitación	400 rpm
Velocidad de barrido	20 mVs ⁻¹
Intervalo de muestreo	1 mV
Tiempo de reposo	10 s

Los E_d y t_d variaron según el ion estudiado.

ANEXO B
VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

B.1. Voltamperometría cíclica

La Voltamperometría Cíclica (VC), es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de medir sus parámetros electroquímicos ha resultado en una amplia utilización en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras. La VC es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta desde su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análoga un espectro convencional, este transmite información como una función de un barrido de energía.

B.2. Fundamentos de Voltamperometría cíclica.

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual esta sumergido en una solución electrolítica, y mide la corriente resultante. El potencial del electrodo trabajo (ET) esta controlado contra un electrodo de referencia (ESM, ECS, o Ag^0/AgCl). El potencial controlado el cual es aplicado a través de estos dos electrodos pueden ser considerados como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltamperometría cíclica, es un barrido lineal de potencial con una forma triangular. Esta señal de excitación de potencial barre el potencial de electrodo entre los dos valores, algunas veces llamado de switching. La señal de excitación ocasiona el primer potencial de barrido en sentido anódico, por ejemplo en la figura A.1, se muestra el gráfico de potencial en función del tiempo, donde el potencial inicial (E_{inicial}) es en -0.2 hasta 0.8 V/ESM en el cual la dirección del barrido es invertida ($E_{\text{inversión}}$), causando una barrido catódico, regresando al potencial original (E_{final}) en -0.2 V/ESM. La velocidad de barrido (v) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión. Un segundo ciclo es indicado por la línea de inicio, además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento.

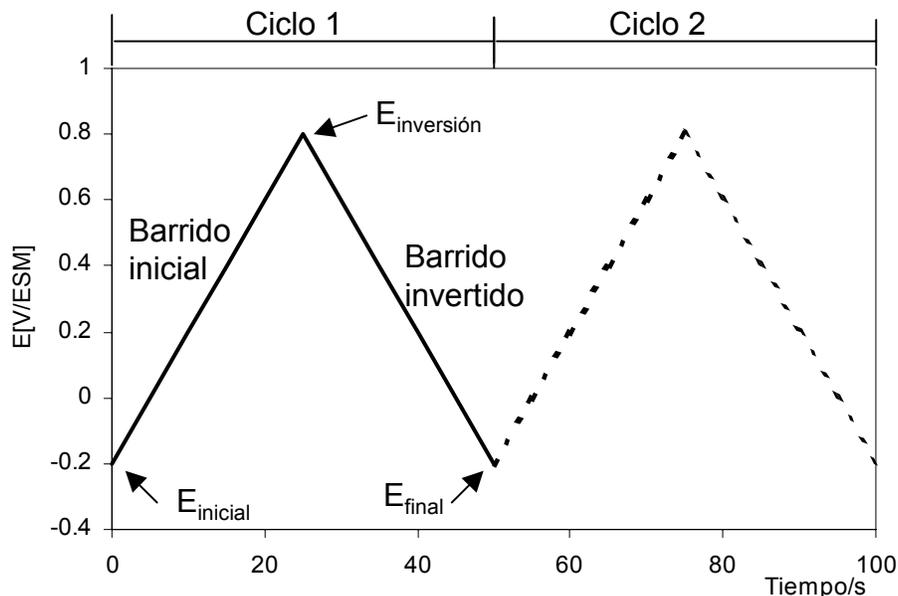


Figura 1. Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.

La voltamperometría cíclica (VC) requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potenciostato para aplicar esta señal en una celda electroquímica, un voltaje para convertir a corriente para medir el resultado de la corriente, y en un graficador XY o un osciloscopio para exponer el voltamperograma. El primero de los tres objetos son normalmente incorporados dentro de un simple dispositivo electrónico aunque un instrumento modulador es también utilizado. El potenciostato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea afectado por la reacción(s) la cual tome lugar.

Los potenciostatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos. El potenciostato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia. El electrodo de trabajo es donde se lleva a cabo la reacción de interés. La corriente requerida para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo esta proporcionada por el electrodo auxiliar. Este refregó previene corrientes grandes al pasar a través del electrodo de referencia que podría cambiar su potencial.

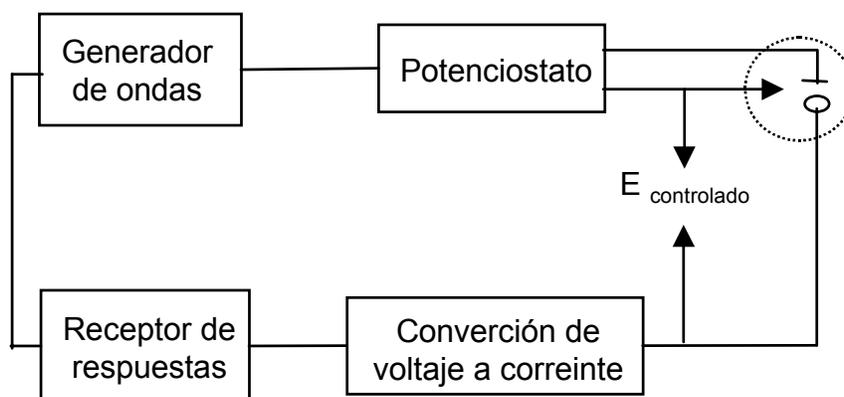


Figura 2. Instrumentos para VC. Designación de electrodos: ○ — Trabajo, — auxiliar, ← referencia.

La celda electroquímica consiste de un contenedor de vidrio con una tapa con orificios para introducir los electrodos y el nitrógeno. Provisionalmente esta hecha de para remover el oxígeno de la solución burbujando con gas N_2 . La celda se mantiene entonces con una atmósfera inerte, es decir, la solución está libre de oxígeno. El electrodo de referencia es típicamente un Electrodo de Calomel Saturado (ECS), electrodo de sulfato mercurioso (ESM) o un electrodo de $Ag/AgCl$, los cuales son frecuentemente aislado de la solución por un puente salino o un capilar con una membrana porosa para evitar la contaminación del electrodo. El electrodo auxiliar es usualmente un alambre de Platino (Pt) o una barra de grafito. Como electrodo de trabajo se han empleado diferentes sustratos, por ejemplo: placas de Au, Pt, carbón vítreo, electrodos de pasta de carbono, entre otros. Estos electrodos se eligen según las necesidades del experimento.

Refencias.

1. Bard J. Allen. "Electrochemical Methodos". Fundamentals and Aplications. Edit. John Wiley & Sons. Canadá 1980.

ANEXO C
MÉTODO COMPUTACIONAL
SQUAD

C.1. SQUAD.

La importancia de conocer las constantes de formación de diferentes especies, es debida valiosa información que se obtiene de éstas, pues se pueden encontrar con mayor facilidad las condiciones de trabajo óptimas para las experimentaciones.

La determinación de constantes utiliza diferentes métodos analíticos, de los cuales el más empleado es la espectrofotometría UV/Vis.[1]

Se han desarrollado paquetes computacionales que permiten calcular distintos parámetros termodinámicos como son las constantes de equilibrio por ejemplo SQUAD.

SQUAD es un programa que fue escrito en lenguaje Fortran y está diseñado para calcular los mejores valores para las constantes de estabilidad para un modelo propuesto, esto lo realiza por minimización de la suma de residuales al cuadrado de los valores de las absorbancias. Este programa puede refinar constantes de complejos tales como $M_p M_q' L_r L_s' H_j$ donde $p, q, r, s, j \geq 0$ y j es positiva para protones, negativa para iones hidroxilo o cero. Por esta razón este programa es una buena opción para estudios de equilibrios ácido-base para ligandos que pueden ser ácidos o bases débiles, $M_m L_n$ complejos mixtos de metales con ligandos, complejos protonados o hidroxocomplejos.

Para un número i de soluciones medidas y un número k de longitudes de onda, la absorbancia A_{ik} se define por la ecuación siguiente:

$$A_{ij} = l \sum \epsilon_{kj} C_j$$

donde l_{kj} es la absorptividad de cada una de las especies $M_p L_q H_r$ a cada longitud de onda K , ϵ es la longitud del paso óptico y C_j es la concentración de cada especie, SQUAD computa los valores de las constantes de formación global minimizando la suma de cuadrados que existe entre los valores de absorbancia observados experimentalmente y los valores de absorbancia calculados por el programa [1,2].

A continuación se da una lista general que datos hay que alimentar y como funciona SQUAD:

Se alimentan datos: Espectrofotométricos y modelos químicos (estequiométricos).

Método empleado es por minimización de la suma de cuadrados residuales de las absorbancias.

Se obtienen los siguientes resultados: Valores de las constantes de equilibrio, de los coeficientes de absortividad de cada una de las especies químicas presentes en solución.

Referencias.

1. Morales Pérez Adriana. Tesis de Maestría “Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales”.
2. D. Legget. “Computational Methods for the Determination of Formation Constants”. Plenum New York, 1995.

ANEXO D
DISEÑO FACTORIAL.

ANEXO D

DISEÑO FACTORIAL.

El diseño factorial completo es una herramienta estadística que consiste en estudiar los cambios en la respuesta de un sistema, a partir de los posibles factores que afecten al sistema con todas las posibles combinaciones de los niveles elegidos.

En el primer paso se determinan los factores y las interacciones que afectan de manera importante a la respuesta del sistema [1]. Esto se puede hacer utilizando un experimento factorial en el que cada factor tenga dos niveles, conocidos habitualmente por alto (+) y bajo (-), con ello el diseño factorial constará de 2^k combinaciones distintas [2]. Cuando se consideran cuatro factores A, B, C y D a dos niveles, esto significa que hay $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ combinaciones posibles de los factores con su respectiva réplica, como se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Combinaciones posibles para cuatro factores.

Combinación	A	B	C	D	Respuesta	Resul 1	Rresul 2	Media
1	-	-	-	-	y₁	X ₁₁	X ₁₂	$\bar{X} = \sum X_{i1} + X_{j2}$
a	+	-	-	-	y₂	X ₂₁	X ₂₂	
b	-	+	-	-	y₃			
c	-	-	+	-	y₄			
d	-	-	-	+	y₅			
cd	-	-	+	+	y₆			
ad	+	-	-	+	y₇			
bc	-	+	+	-	y₈			
ab	+	+	-	-	y₉			
ac	+	-	+	-	y₁₀			
bd	-	+	-	+	y₁₁			
abc	+	+	+	-	y₁₂			
abd	+	+	-	+	y₁₃			
acd	+	-	+	+	y₁₄			
bcd	-	+	+	+	y₁₅			
abcd	+	+	+	+	y₁₆	X ₁₁	X _{2J}	

Posteriormente, se procede a realizar el cálculo del efecto medio de cada factor y sus posibles interacciones.

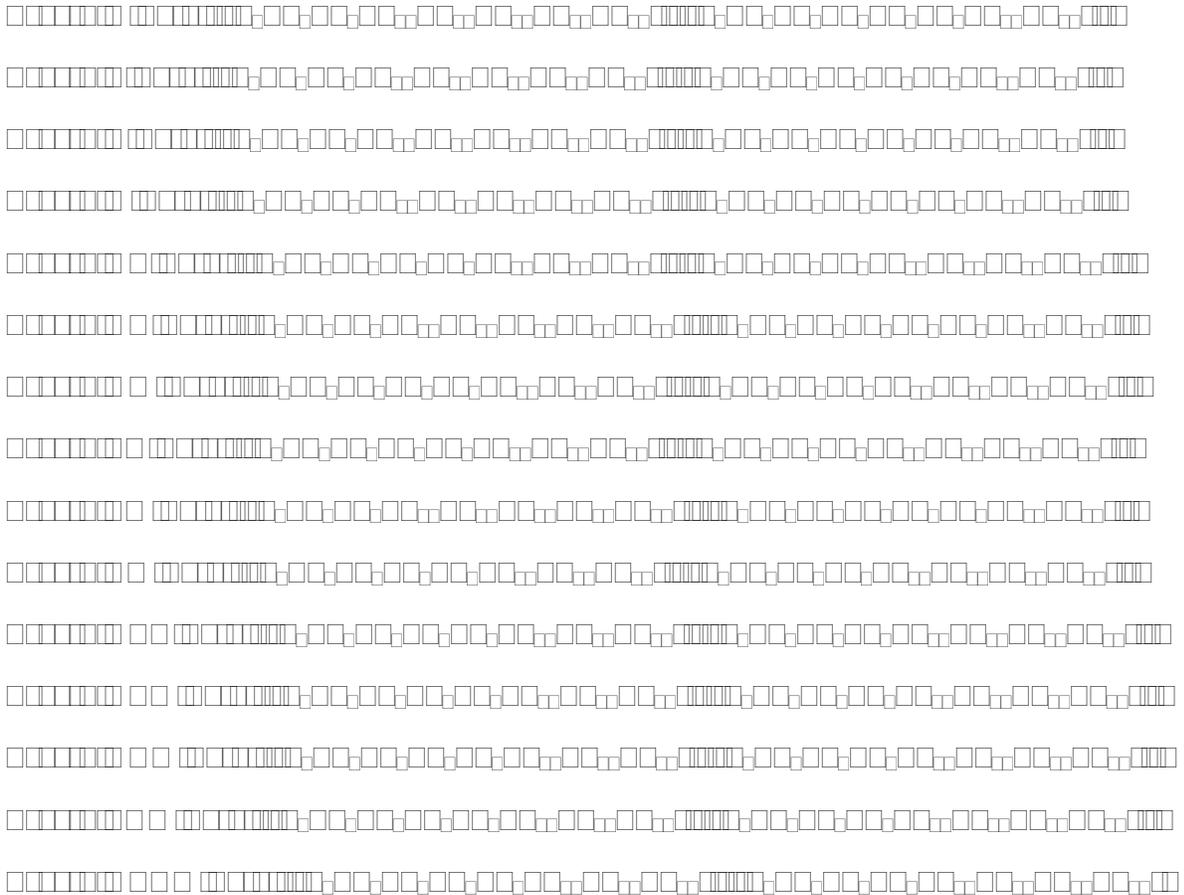
Métodos de determinación de los efectos debidos a cada factor y a sus posibles interacciones.

Con la tabla 2, se obtienen la ecuaciones correspondientes para la determinan los efectos medio de cada factor (EM factor), a partir de la relación de signos de cada respuesta. Las ecuaciones se presentan a continuación:

Tabla 2. Factores e interacciones en relación con los niveles y respuesta para calcular el efecto medio.

Factor/Respuesta	y1	y2	Y3	y4	y5	y6	y7	y8	y9	y10	y11	y12	y13	y14	y15	y16
A	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+
B	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+
C	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+
D	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+	+
AB	+	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+
AC	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	+
AD	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+
BC	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	+	+
BD	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	+	+
CD	+	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+
ABC	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+
ABD	-	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+
ACD	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
BCD	-	-	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	+	+
ABCD	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+

$$EMfactor = \frac{1}{8} \{ \sum y_+ - \sum y_- \}$$



Para calcular las fuentes de variación de los residuales se deben de calcular los siguientes valores.

Utilizando el algoritmo de Yates, se obtienen los valores necesarios para determinar si las interacciones son significativas a los factores o se deben a errores aleatorios.

Residuales

$$SUMA1 = \sum X_{ij}^2$$

$SUMA2 = \sum T^2$ donde $T = X_{i1} + X_{2j}$ de cada fila

$$SC_{res} = \sum X_{ij}^2 - \frac{\sum T^2}{p}$$

es el numero de replicas de cada celda.

$$Varianza_{res} = \frac{SC_{res}}{gl}$$

filas y n el número de columnas.

$N = rpn$ N, es el número total de medidas

$$F_{cal} = \frac{Varianza}{Varianza_{res}}$$

$$SC_{factor} = \frac{N * EM_{factor}}{gl}$$

$F_{(r-1),(rn(p-1))} = F_{crit}$, donde F_{crit} , se calcula a partir de tablas para la prueba F a un 95 %.

Finalmente, se comparan la F_{cal} y la F_{crit} .

Los resultados indican que:

Sí, $F_{cal} > F_{crit}$ el factor es significativo

Sí, $F_{cal} < F_{crit}$ la acción del factor cae dentro de los errores aleatorios.

Referencias.

1. Miller J.C. Miller, J.N. Estadística para química analítica. Edit. ADDISON-WESTLEY IBEROAMERICANA. 2da. Ed. U.S.A. (1993).
2. Apuntes del Curso de Quimiometría I. Bienio 94-96. Universidad Autónoma Metropolitana, México.