

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE UNA MEMBRANA DE  
POLI(5Afen) PARA EL DESARROLLO DE  
ELECTRODOS MODIFICADOS ÚTILES PARA LA  
DETERMINACIÓN DE NEUROTRANSMISORES EN  
PRESENCIA DE ÁCIDO ASCÓRBICO.***

Tesis que presenta

**José Ángel Cobos Murcia**

Para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias.**

Noviembre 2007





Casa abierta al tiempo  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
UNA MEMBRANA DE POLI (5Afen) PARA EL DESARROLLO  
DE ELECTRODOS MODIFICADOS ÚTILES PARA LA  
DETERMINACIÓN DE NEUROTRANSMISORES EN  
PRESENCIA DE ÁCIDO ASCÓRBICO.***

Tesis que presenta:

**José Ángel Cobos Murcia.**

Director:

**Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva.**

Área de Química Analítica.

Departamento de Química.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.



## Agradecimientos.

A los sinodales y miembros del jurado que revisaron este trabajo de tesis. Les agradezco sus comentarios y aportaciones para mejorarlo.

Presidente: Dr. Humberto Vázquez Torres (Depto. Física, UAM-I)

Secretaria: Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva (Depto. de Química, UAM-I)

Vocal: Dra. Elsa Miriam Arce Estrada (Depto. de Ing. Metalúrgica, ESIQIE-IPN)

Vocal: Dr. Pablo Rogelio Hernández Rodríguez (Depto. Bioelectrónica, CINVESTAV)

Vocal: Dr. José de Jesús García Valdés (Facultad de Química, UNAM)

Agradezco profundamente a mis asesores; la Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva y el Dr. Manuel Palomar Pardavé, que me guiaron durante estos años en los que me formé como científico y me instruyeron como investigador. Por la incommensurable cantidad de conocimientos que me han compartido y seguirán haciendo. Por su apoyo decidido y protector, en los buenos y en los malos tiempos. Por la amistad y la confianza que me dieron.

A la Dra. Silvia Corona Avendaño, los M. en C. Rodolfo Álvarez Bustamante, Miriam Aguilar Sánchez, Elizabeth Garfías García, y la Q. Georgina Alarcón Ángeles; próximos doctores. Por las pláticas y discusiones, por el conocimiento y tiempo compartido en el laboratorio, los consejos, su amistad y su apoyo fiel.

A mi “Casa abierta al tiempo”, por albergarme durante estos 5 años. Al departamento de Química de la UAM-Iztapalapa, al departamento de Ciencias de los materiales de la UAM-Azcapotzalco, a la coordinadora de asistencia de posgrado de C.B.I., la M. en C. Ma. Iseo González Ch., y el Lic. José Atenco S. de la coordinación de sistemas escolares de la UAM-I. Al CONACYT por la beca para mis estudios de posgrado.

Un especial agradecimiento para los doctores: Laura Galicia Luis, Alberto Rojas Hernández, Mario Romero Romo e Ignacio González. Por sus consejos, comentarios, apoyo y participación en mi trabajo y estudios. Personas de las cuales he aprendido mucho y admiro inmensamente.

---

Agradezco a mis compañeros de las áreas de Química Analítica y Electroquímica de la UAM-I, Giaan, Silvia, Gina, Bere, Gaby, Ulises, Vicky, Vicky chiquita, Alicia, Minerva, María Luisa y Damaris. Del laboratorio de Electroquímica y Corrosión de la UAM-A, Alonso, Rodolfo, Elizabeth, Azucena, Lupita, Alejandrina, Alejandro, Marcos, David y Miriam.

A Reyna Margarita Murcia Reyes y José Cobos Balderas, mis padres, por enseñarme a caminar por la vía de la decencia, la moral, la humildad, la libertad y el amor a la vida. Por darme la vida, su trabajo, su sacrificio y su amor. A mi madre, por enseñarme el laboratorio de química que puede ser el arte de la cocina y a mi padre, por hacer que la ciencia y la tecnología, sean parte fundamental de mi vida. También a mi hermana Odemaris y toda mi familia, que igual que mis padres, me han dado el mejor de los ejemplos, me ha impulsado y dado ánimo. Por todo esto y mucho más les agradezco.

A mis amigos, casi mis hermanos; Mahomet, Aldo, Ivan, Raúl y Dennis. A “La Koncha”.

También quiero expresar mi agradecimiento y estima por, las familias; López Jiménez, Rosete Luna, Armas Choreño, Pastelín, Ortiz Hernández, y Orea Peraza, por su apoyo, amistad y cariño. De igual y muy especial forma, quiero darle mi total gratitud a la familia Palomar Ramírez; Carlos, Tere y Manuel, por ser como mi familia, cobijarme y además de ver por mí.

A mis musas Químicas, mis Uranias; la Téc. Flor Loyo, las Q.F.B. Ana Ma. Suárez y Sofía Canales Chávez, y la Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva. Les agradezco que como madres, pusieron de entre sus manos en las mías, la Ciencia de la transformación, la Química.

A Angélica, Alma, Lilus y Manchita, por que estuvimos juntos cuando dimos los primeros pasos.

A Dios, a la Vida y a mi Terruño.

## Índice.

<b>Agradecimientos.....</b>	<b>i</b>
<b>Índice. ....</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>v</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>vii</b>
<b>Prólogo.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de símbolos.....</b>	<b>xi</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Caracterización electroquímica de la síntesis de la membrana de poli5Afen.</b>	
a) Introducción.....	1
b) Síntesis electroquímica de la membrana de poli5Afen.....	3
c) Estudio Potenciostático de la membrana de poli5Afen.....	7
d) Caracterización con electrodo de disco rotatorio de la membrana de poli5Afen.....	16
e) Estudio teórico.....	18
f) Mecanismo de polimerización .....	21
g) Conclusiones.....	26
h) Bibliografía.....	26
<b>2. Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen empleado en la determinación potenciométrica del punto de equivalencia en titulaciones ácidobase.</b>	
a) Introducción.....	31
b) Respuesta voltamperométrica de la membrana a la variación de pH.....	34
c) Estudio de los procesos redox de la membrana de poli5Afen a la variación del pH.....	36
d) Determinación del punto de equivalencia en titulación ácido-base empleando el electrodo modificado.....	39
e) Conclusiones.....	41
f) Bibliografía.....	41
<b>3. Comportamiento electroquímico de la adrenalina sobre el electrodo modificado con la membrana de poli5Afen.</b>	
a) Introducción.....	45
b) Comportamiento electroquímico de la adrenalina y el ácido ascórbico, sobre EPC y composito .	46
c) Comportamiento electroquímico del ácido ascórbico empleando el electrodo modificado con poli5Afen.....	53
d) Comportamiento electroquímico de la mezcla de adrenalina y ácido ascórbico empleando el electrodo modificado con poli5Afen.....	59
e) Conclusiones.....	62
f) Bibliografía.....	63

---

#### **4. Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen empleado en la determinación voltamperométrica de adrenalina en presencia de ácido ascórbico.**

a) Introducción.....	67
b) Optimización de la respuesta voltamperométrica del EM-poli5Afen en función de los parámetros de síntesis.....	69
c) Efecto de los parámetros de síntesis en la respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen a la presencia de adrenalina y ácido ascórbico.....	81
d) Selección de membrana.....	89
e) Validación del método analítico.....	92
f) Empleo del método en la determinación de un preparado farmacéutico.....	100
g) Conclusiones.....	100
h) Bibliografía.....	102

#### **5. Dopado electroquímico de la membrana poli5Afen con dopamina.**

a) Introducción.....	107
b) Caracterización voltamperométrica.....	108
c) Polimerización electroquímica dopada con dopamina.....	109
d) Conclusiones.....	114
e) Bibliografía.....	114

#### **6. Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen dopada con dopamina empleado para la determinación de dopamina en presencia de ácido ascórbico.**

a) Introducción.....	119
b) Síntesis de la membrana.....	120
c) Respuesta electroquímica de la membrana al ácido ascórbico y la dopamina.....	122
d) Determinación voltamperométrica de dopamina en presencia de ácido ascórbico.....	125
e) Conclusiones.....	126
f) Bibliografía.....	127

#### **Conclusiones Generales..... 131**

#### **Anexos.**

a) Sensores.....	135
b) Polímeros conductores.....	139
c) Nucleación y crecimiento de polímeros conductores.....	148
d) Neurotransmisores.....	153
e) Bibliografía.....	157



## **Resumen.**

En este trabajo de tesis doctoral se presenta la síntesis de la membrana de un polímero conductor, la poli(5-amino-1,10-fenantrolina), mediante la electropolimerización del monómero usando métodos potenciodinámicos y potenciostáticos sobre diferentes sustratos. La síntesis se caracterizó voltamperométricamente y se estudió el depósito de la membrana con los modelos que describen la formación de nuevas fases electroquímicas, mediante el análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente.

Se estudio la respuesta del electrodo modificado a la variación del pH, así como el comportamiento electroquímico de adrenalina y el ácido ascórbico en presencia de la membrana polimérica.

El electrodo modificado se optimizó para obtener la mejor respuesta en presencia de adrenalina, en función de los parámetros de síntesis de la membrana. Así mismo, se empleó para determinar el punto de equivalencia en titulaciones potenciométricas ácido-base. Además, su empleo como sensor para la determinación voltamperométrica de adrenalina y dopamina, en presencia de ácido ascórbico. Validando el sensor para la determinación analítica de adrenalina y se utilizó para la determinación en un preparado farmacéutico.



## Abstract

The present work shows that the 5-amino-1,10-phenanthroline (5Aphen) molecule can be electrochemically polymerised, forming a conducting polymer, through potentiodynamic as well as potentiostatic methods onto different electrode substrates: 1) A composite electrode formed by with carbon paste in an epoxy matrix, 2) glassy carbon and 3) polycrystalline gold. Further. From the analysis of the experimental potentiostatic current-time  $j-t$  plots obtained using electrodes 2) and 3) it is shown that for both cases the formation mechanism of the polymer, (Poly5Afen) involves the simultaneous presence of an adsorption process, which seems predominant at times short enough to the start of the potential jump, and a three-dimensional 3D nucleation and growth process limited by the monomer diffusion toward the electrode's interphase. The mechanism suggests that the growth of the polymer takes place via direct incorporation of the monomer species. Studies carried out varying the angular speed of the number a vitreous carbon 2) rotating disc electrode (RDE) showed that the limiting current increased directly proportional to the square root of the rotation frequency, as predicted by the Levich equation, thus indicating that the possible formation of intermediate oligomer species have a small effect on the polymer growth.

It has been recognized that the synthesis method to produce conducting polymers plays a decisive role, because important features of the resulting membrane clearly depend on it. Variation of the membrane's features such as the thickness, morphology and chemical properties will influence the overall response towards a given analyte present in solution. This work presents the results concerning the voltamperometric response generated during the oxidation of adrenaline using Pulse Differential Voltammetry, PDV, in the system composed by 0.1 M NaCl | carbon paste electrode, CPE, modified with poly(5Aphen) surface membranes, generated through potentiostatic and potentiodynamic means in solutions containing ascorbic acid, AA The results indicate that the electrochemical process to generate the membrane permits to control its thickness, improves the range of signal separation and the response of the adrenaline.



## Prólogo.

En esta tesis doctoral se presenta el estudio de la polimerización electroquímica de la membrana de poli(5-amino-1,10-fenantrolina), para el desarrollo de un nuevo sensor para determinación analítica de catecolaminas (adrenalina y dopamina), empleando métodos electroquímicos. La tesis está dividida en seis capítulos, además de la introducción, las conclusiones, las perspectivas y los anexos. En la **introducción**, se presenta un panorama general de la investigación que ha sido realizada por la comunidad científica internacional, en el campo de los sensores químicos, para la determinación de catecolaminas y con lo que se justifica el objetivo de esta tesis.

En el **capítulo 1**, se muestra que la síntesis de la membrana de poli5Afen puede realizarse empleando métodos potenciodinámicos y potencioestáticos, sobre diferentes sustratos. Se analizó durante el depósito de la membrana, en las primeras etapas de depósito, mediante los modelos de nucleación y crecimiento, que describen la formación electroquímica de nuevas fases, mediante el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente. También se estudio la formación de oligómeros y la incorporación en la red polimérica empleado el electrodo de disco rotatorio. Así mismo, se muestra el mecanismo de polimerización de la 5Afen de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos.

En el **capítulos 2**, se estudió el comportamiento electroquímico de la membrana, con la variación de pH, sobre los sustratos de pasta de carbón (EPC), composito grafito resina-epóxica, y carbón vítreo. Se analiza el desplazamiento de los potenciales electroquímicos de los procesos redox de la membrana y se emplea la membrana para modificar un electrodo de estado sólido, usado para la determinación del punto de equivalencia en titulaciones potenciométricas ácido-base.

En el **capítulo 3**, se muestra el estudio del comportamiento electroquímico de la adrenalina y el ácido ascórbico, sobre los electrodos sin modificar de EPC y composito grafito resina-epóxica. Así mismo, se estudió la catálisis que permite el uso de la membrana, en el desplazamiento de los procesos redox de la adrenalina y el ácido ascórbico, así como la separación de estos picos al estar en una mezcla.

---

---

En el **capítulo 4**, la membrana se emplea para la fabricación un sensor voltamperométrico, para la determinación de adrenalina en presencia de su principal interferente, el ácido ascórbico. El sensor se optimizó en función de los parámetros de síntesis para mejorar su respuesta, se validó analíticamente y finalmente se aplicó en un sistema real, durante la determinación de adrenalina en un preparado farmacéutico.

En el **capítulo 5**, se muestra el dopado de la membrana con dopamina. Se estudia el nivel de dopaje de la membrana y por último, en el **capítulo 6**, se emplea la membrana en la determinación voltamperométrica de dopamina en presencia de ácido ascórbico. Seguido por las **conclusiones generales** y las **perspectivas**. Finalmente los **anexos**, con información general de los temas tratados en este trabajo.

## Lista de símbolos.

---

<b>5Afen</b>	5-amino,1,10-fenantrolina
<b>AA</b>	Ácido ascórbico
<b>AD</b>	Adrenalina
<b>C</b>	Concentración
<b>Composito</b>	Electrodo de composito y grafito resina-epóxica
<b>D</b>	Coeficiente de difusión
<b>DP</b>	Dopamina
<b>E°</b>	Potencial electroquímico estándar
<b>EAu</b>	Electrodo de oro policristalino
<b>ECV</b>	Electrodo de carbón vítreo
<b>EM</b>	Electrodo modificado
<b>Ep</b>	Potencial electroquímico de pico
<b>EPC</b>	Electrodo de pasta de carbón
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>i</b>	Corriente eléctrica
<b>i<sub>max</sub></b>	Corriente eléctrica máxima
<b>j</b>	Densidad de corriente eléctrica
<b>j<sub>3D-CD</sub></b>	Densidad de corriente asociada al proceso de nucleación 3D limitada por la difusión
<b>j<sub>ad</sub></b>	Densidad de corriente asociada a la adsorción del monómero
<b>j<sub>max</sub></b>	Densidad de corriente eléctrica máxima
<b>δ</b>	Densidad
<b>Pa</b>	Pico anódico
<b>Pc</b>	Pico catódico
<b>VC</b>	Voltamperometría cíclica
<b>VDP</b>	Voltamperometría diferencial de pulso
<b>VL</b>	Voltamperometría lineal
<b>ω</b>	Velocidad de rotación

---





## **Introducción.**

En la actualidad existe gran diversidad de sistemas a los que se requiere hacer determinaciones analíticas; biológicos, ambientales y artificiales. Por lo que, se han desarrollado nuevos métodos analíticos para determinar la concentración de diferentes analitos<sup>1</sup>. Los sistemas pueden ser de lo más variado, dependiendo de características propias de la muestra y de la información que se requiera<sup>2</sup>. Por ello, se han desarrollado metodologías usando técnicas modernas del análisis instrumental; diseñadas y aplicadas para el análisis químico, como la espectrofotometría, resonancia magnética nuclear, cromatografía, electroforesis, microscopía, así como, los métodos electroquímicos<sup>3,4</sup>.

Entre los métodos electroquímicos destaca el empleo de electrodos modificados (EM) de estado sólido, los cuales contienen membranas selectivas a un analito específico<sup>5</sup>. Estos electrodos presentan varias propiedades que les confiere ventajas significativas comparados con otro tipo de electrodos, como son; fácil adaptación de su configuración en diferentes sistemas, modificación del tamaño y hasta la forma de la superficie expuesta, de tal manera que éstos pueden ser miniaturizados. Por otro lado, no requieren demasiados cuidados, ni contienen solución interna. Otras ventajas más de estos electrodos es, su fácil fabricación y bajos costos<sup>5-7</sup>.

Así mismo, la síntesis de electrodos modificados puede ser realizada de diferentes formas, como puede ser mediante la inmersión del electrodo en un coctel, que contiene el elemento de reconocimiento encargado de la interacción con el analito, un disolvente volátil y un plastificante<sup>5</sup>, otra forma, es generar un polímero conductor mediante técnicas electroquímicas<sup>8</sup>, lo que permite que las membranas pueden ser generadas in situ y controlar mejor su síntesis<sup>9</sup>, por lo que, se obtienen membranas más delgadas y uniformes<sup>10</sup>.

Actualmente se emplean satisfactoriamente los polímeros conductores para el desarrollo de electrodos modificados, pues presentan ventajas sobre otros sensores, como; mayor selectividad, tiempo de vida más prolongado y mejores límites de detección<sup>3,4</sup>. Estas

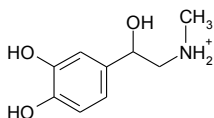
---

ventajas han sido aprovechadas para la determinación de una gran cantidad de analitos, ya que son una alternativa viable y que recientemente han adquirido gran relevancia<sup>11</sup>.

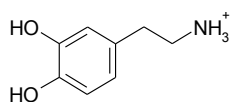
Por otro lado, los electrodos modificados han sido usados para la valoración de neurotransmisores relacionados a diferentes patologías del sistema nervioso central, como el Alzheimer o el Parkinson<sup>12-15</sup>. Pues se ha demostrado que la concentración de neurotransmisores y particularmente de las catecolaminas, están relacionado con ellas. Por ello, se han desarrollado métodos para la determinación de éstos, tanto en sistemas biológicos<sup>16-19</sup> como artificiales<sup>20,21</sup>; tales como los preparados farmacéuticos que son empleados en tratamientos como el asma bronquial, hipertensión y deficiencias cardiacas<sup>12-15</sup>. También, el desarrollo de nuevos métodos para su cuantificación permitire controlar la dosificación<sup>13,15,20-22</sup> y el control de calidad de producto terminado en la industria farmacéutica<sup>6,13-14</sup>. Sin embargo, los métodos actuales aún presentan inconvenientes para la determinación de estos analitos. El Dr. Simón Brailowsky Klipstein (1948-1998) preguntó en su libro *“Sustancias de los sueños: Neuropsicofarmacología”*<sup>17</sup>, *“¿Cómo se reconoce a un neurotransmisor? ¿Cómo saber que una neurona produce una sustancia que afecta a otra?”*; así mismo comenta, que *“en la actualidad las técnicas siguen siendo relativamente burdas”* para poder responder a sus preguntas. Argumentando que, estas técnicas detectan cantidades aún mayores de las que podemos encontrar en una célula, pero que a pesar de las limitaciones que se tienen, ha sido posible el avance del estudio de los procesos biológicos.

Con base en esto, el objetivo de esta tesis, será la caracterización de la membrana de poli(5-amino-1,10-fenantrolina) (poli5Afen), usando técnicas electroquímicas y su aplicación a titulaciones potenciométricas ácido-base, así como en la determinación de catecolaminas, tales como la adrenalina y la dopamina (DP) en presencia de ácido ascórbico.

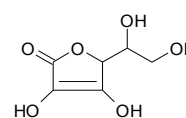
Adrenalina (AD)



Dopamina (DP)



Ácido ascórbico (AA)



## **Bibliografía.**

1. Robinson, J. W.; *Undergraduate Instrumental Analysis*, 2da. Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
2. Barnard, J.A.; *Métodos Modernos de Análisis Químico*, Ed. Urmo, España, 1970.
3. Alegret, S.; Del Valle M.; *Sensores Electroquímicos*. 1ra. Ed., Ballaterra. Barcelona, 2003.
4. Álvarez-Romero, G.A.; *Tesis de doctorado*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., 2003.
5. Álvarez-Romero, G.A.; *Electroanalysis*,. 16 (2004), 15, 1236-1243.
6. Gómez-Hernández, M.; *Tesis de maestría*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., 2003.
7. Willard, H.H.; *Instrumental Methods of Analysis*, Fifth edition, Ed. D. Van Nostrand Company. New York, 1974.
8. Scharifker, B. R.; *Electrochem. Soc.*, 146 (1999), 3, 1005-1012.
9. Dias, B.L.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (2005), 4, 733-738.
10. Lukachova, L.V.; *IEEE Sensors Journal*, 3, 3, 200337.
11. Brailowsky K., S.; *Las sustancias de los sueños: Neuropsicofarmacología*, Fondo de Cultura Económica, México, D.F., (1995).
12. Wei Chen; *Electroanalysis*, 17 (2005), 11, 941-945.
13. Wen Zhang; *Anal. Chimica Acta*, 538(2005), 27-35.
14. Jensen, Anders A.; *J. Med. Chem.*, 48(2005), 15, 4705-4745.
15. Sheng-fu Wang; *Talanta*, 57(2002), 687-692.
16. Ragab, G. H.; *Anal. Chimica Acta*, 378(1999), 151-157.
17. Lupu, S.; *Electroanalysis*, 15 (2003), 8, 715-725.
18. Ferry, Y.; *Electroanalysis*, 17 (2005), 2, 113.
19. Hernández, P.; *Talanta*, 46(1998), 985-991.
20. García Mateo, J.V.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* 15(1997), 1821-1828.
21. Abdulrahman, L. K.; *Anal. Chimica Acta*, 538, (2005), 331-335.
22. Michałowski, J.; *Talanta*, 55, (2001), 1165-1171.



## *Capítulo 1*

Caracterización electroquímica de la síntesis de la membrana de poli5Afen.



## Capítulo 1

### Caracterización electroquímica de la síntesis de la membrana de poli5Afen.

#### *a) Introducción.*

La formación de membranas de polímeros conductores ha adquirido en los últimos años gran importancia en el desarrollo de sensores. Entre otros se pueden mencionar aquellos electrodos modificados con películas electrodepositadas de polipirrol sobre electrodos de composito de carbón-resina epóxica y pasta de carbón, y que han demostrado su utilidad en la determinación cuantitativa de moléculas anfifílicas (surfactantes), en particular para el ión dodecil sulfato<sup>1</sup>.

Para generar membranas estas membranas de polímeros conductores es necesario un buen entendimiento de los procesos de electrodeposición, pues ello proporciona un mejor control de la estructura del polímero y de sus propiedades fisicoquímicas, así como, entender mejor su comportamiento y sus futuras aplicaciones<sup>2</sup>. Una forma de caracterizar la síntesis de los polímeros puede ser a partir de la teoría de formación de nuevas fases electroquímicas<sup>3-8</sup>, que también ha sido aplicado a éste tipo de depósitos.

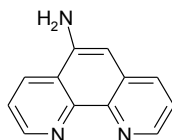
Ya que, la oxidación electroquímica de compuestos aromáticos frecuentemente va dirigida al depósito de membranas sobre el ánodo, nos proporciona dos posibilidades: Que la membrana resultante sea un aislante, por lo que, la corriente eléctrica obtenida durante la síntesis disminuye rápidamente como consecuencia del cese de su crecimiento. Asimismo, la membrana puede ser un conductor eléctrico, por lo que, la membrana puede alcanzar un mayor espesores e incluso, en ocasiones, hasta despegarse del electrodo. Así que, los depósitos de moléculas orgánicas pueden ser principalmente de dos tipos, membranas cristalinas de radicales catiónicos o membranas poliméricas amorfas.

A diferencia de las membranas de polímeros conductores como el pirrol o el tiofeno, las membranas poliméricas amorfas son quebradizas y se agrietan fácilmente. Además, presentan baja conductividad, en el orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-3} \Omega\text{cm}^{-1}$ , por ejemplo, el sistema de carbazol, que si bien, presenta mayor flexibilidad, la cantidad de membrana generada es escasa y constituida por algunos oligómeros, sin presentar largas cadenas poliméricas<sup>9</sup>.

Por lo tanto, la síntesis electroquímica de polímeros conductores consiste en la oxidación del monómero, mediante la imposición de un potencial electroquímico que aporta la energía necesaria para llevarse a cabo el proceso de polimerización<sup>10</sup>. Realizado dentro de una celda electroquímica constituida por los elementos clásicos: electrodos, monómero y disolución de electrolito soporte, empleando técnica electroquímica galvanostática<sup>11,12</sup>, potencioestática<sup>13-17</sup> o potenciodinámica<sup>18-25</sup>.

Por otro lado, anteriormente ha sido demostrado que la molécula de la 5-amino-1,10-fenantrolina es susceptible de ser electropolimerizada en medio acuoso<sup>2</sup>, sobre el electrodo de pasta de carbón, y se demostró que la película resultante presenta funciones adecuadas como sensor de protones.

5-amino-1,10-fenantrolina (5Afen)



Por ello, en este capítulo, se realizó el estudio de la electropolimerización de 5Afen. Empezando por la electropolimerización del monómero sobre diferentes sustratos, además, el análisis de los cronoamperogramas (CA's) obtenidos experimentalmente durante el depósito de membranas.



**b) Síntesis electroquímica de la membrana de poli5Afen.**

Para realizar la síntesis y caracterización se emplearon cuatro diferentes electrodos; pasta de carbón, composito de grafito y resina-epóxica, carbón vítreo y oro policristalino. Antes de cada experimento la superficie de los electrodos fue restituida y acto seguido, sumergido en una disolución que contiene el monómero, la poli5Afen, para realizar la síntesis empleando técnicas electroquímicas; potenciodinámica y potenciostática.

*i. Síntesis potenciodinámica.*

El proceso de electropolimerización depende de un gran número de condiciones como: el electrolito soporte, el pH, la temperatura, los parámetros del método electroquímico de síntesis, la concentración y los sustituyentes del anillo aromático del monómero<sup>26, 27</sup>. Estos parámetros tienen gran efecto en las propiedades de la membrana generada. Además de los antes mencionados, el sustrato también presenta efectos sobre el proceso de depósito. En la Figura 1.1 se muestran voltamperogramas de barrido lineal obtenidos experimentalmente en este trabajo. Durante la oxidación de 5Afen sobre diferentes sustratos, se observa en todos los casos la presencia un pico anódico ( $P_a$ ) aproximadamente a un potencial de 650 mV. Sin embargo, se puede observar que el potencial al cual inicia el proceso de oxidación de la 5Afen depende de la naturaleza del sustrato, siendo energéticamente más simple en el electrodo composito (Figura 1.1b) y más difícil sobre el electrodo de oro (Figura 1.1d).

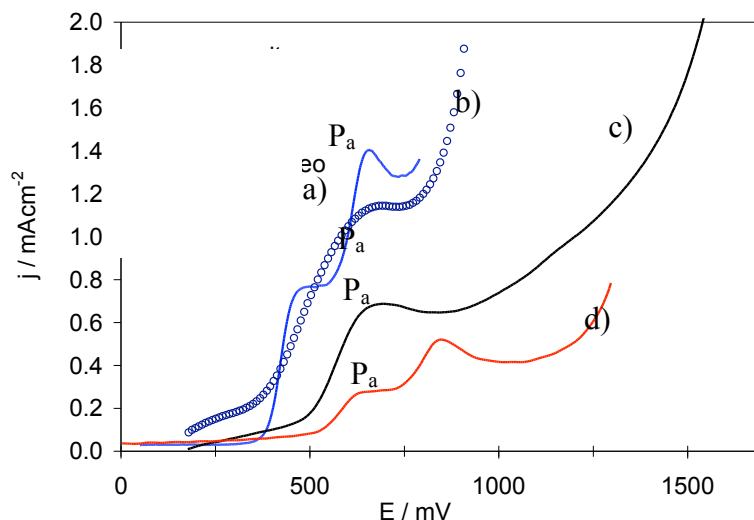


Figura 4.1: VL's obtenidos en el sistema electrodo de trabajo|disolución acuosa de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en ácido sulfúrico  $0.5 M$  ( $pH = 0.3$ ), con diferentes electrodos de trabajo: a) EPC, b) Composite, c) ECV y d) EAU. En todos los casos el barrido de potencial se inició en el potencial de corriente nula, respectivo, en dirección anódica a una velocidad de  $100 mVs^{-1}$

En la Figura 1.2 se muestran voltamperogramas obtenidos en el sistema electrodo de trabajo|disolución acuosa de 5Afen para los sustratos considerados en este trabajo. En cada caso, se muestra el resultado de aplicar 40 veces un mismo programa de potencial, a excepción del electrodo de oro. Las características presentes en estas curvas (Figuras 1.2a, 1.2b, y 1.2c) son propias del crecimiento de polímeros conductores<sup>28, 29</sup>, donde se observa el incrementando la carga anódica y catódica en función del número de ciclos. En la Figura 4.2d, correspondiente al sustrato de oro, se comparan los voltamperogramas obtenidos en presencia y ausencia (blanco) de la 5Afen, donde se observa que el pico  $P_a$  solamente se presenta cuando existe la 5Afen en la disolución. Sin embargo, el segundo pico anódico cuando la 5Afen está presente en la disolución es debido, no sólo a la oxidación de esta molécula, sino también a la oxidación del sustrato. Por otro lado, el pico de reducción del oro, en presencia del monómero, presenta una disminución de la intensidad de la densidad de corriente eléctrica ( $j$ ), a causa de la presencia de la membrana, que inhibe la oxidación del oro durante el barrido de potencial.

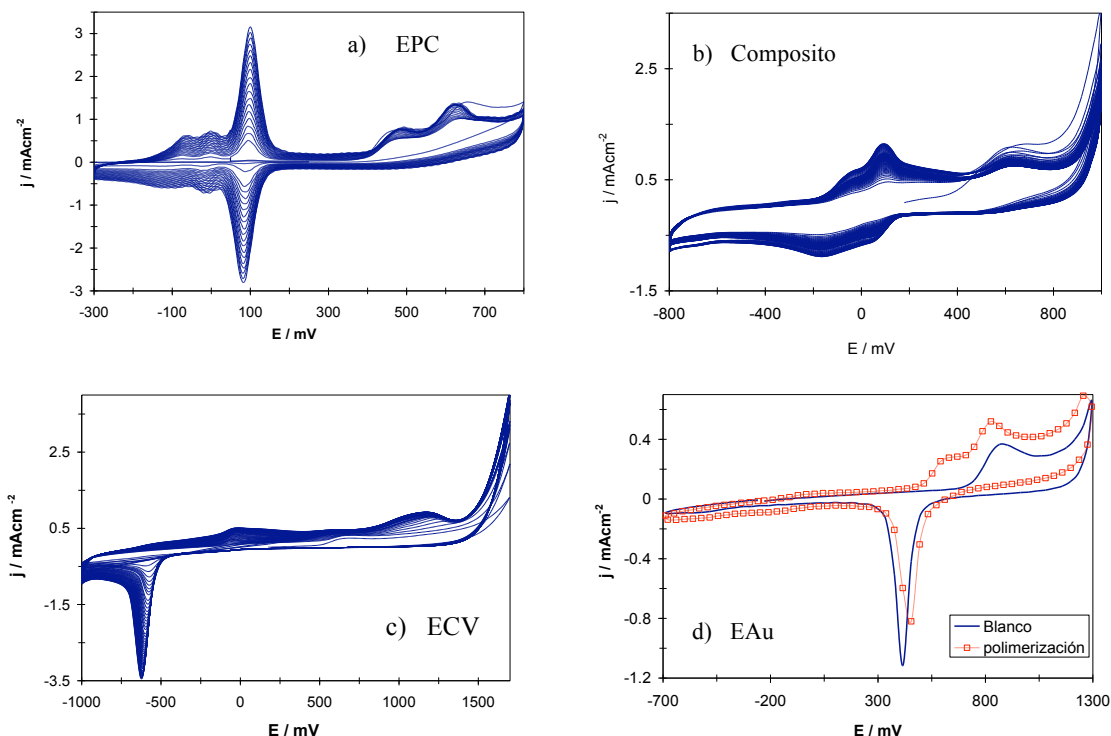


Figura 1.2: VC's típicos obtenidos durante la electropolimerización de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en medio de ácido sulfúrico ( $pH = 0.3$ ), sobre diferentes sustratos, indicado en cada caso. El barrido en todos los casos se llevó a cabo a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Las figuras de EPC, Composito, y ECV muestran, el resultado de aplicar el barrido de potencial (en el intervalo indicado en cada figura) durante 40 ciclos.

## ii. Síntesis potenciostática.

En la Figura 1.3 se muestra el cronoamperograma o transitorio potenciostático obtenido durante la oxidación electroquímica de la 5Afen, sobre distintos electrodos. Sobre los electrodos de carbón vítreo (Figura 1.3d) y oro (Figura 1.3c), es posible observar dos regiones, la primera para tiempo menor a 20s y la segunda para tiempos mayores. En la primer región, es decir desde  $t=0$  hasta el mínimo de densidad de corriente eléctrica, se presenta la caída de ésta, proceso que se encuentra asociado a un proceso de adsorción-desorción del monómero de tipo Langmuir, sobre la superficie del electrodo<sup>3</sup>. Para tiempo mayor de 20s la densidad de corriente presenta características típicas descritas para procesos de formación de nuevas fases por nucleación múltiple con crecimiento 3D limitado por la difusión, donde, luego del mínimo de la densidad de corriente, ésta empieza a aumentar hasta alcanzar un máximo y posteriormente cae, hasta alcanzar un valor estacionario<sup>4-6</sup>.

Por otro lado, los resultados obtenidos para los electrodos de pasta de carbón (Figura 1.3a) y composito (Figura 1.3b) no presentan estas características en la respuesta de la densidad de corriente, quizás debido a que la superficie de los electrodos de carbón vítreo y oro son más regulares, lo que permiten que suceda, tanto el proceso de adsorción como de nucleación en intervalos de tiempo cercanos a 150s. Sin embargo, la superficie de los electrodos de pasta de carbón y composito presentan mayor irregularidad y, por lo tanto, mayor número de sitios activos, provocando que la velocidad a la cual suceden los procesos de nucleación y adsorción sea demasiado rápida para observarlo experimentalmente. Por ello, se estudiaron tiempos menores de imposición de potencial electroquímico para estos sustratos, sin embargo, no fue posible observar el fenómeno de nucleación.

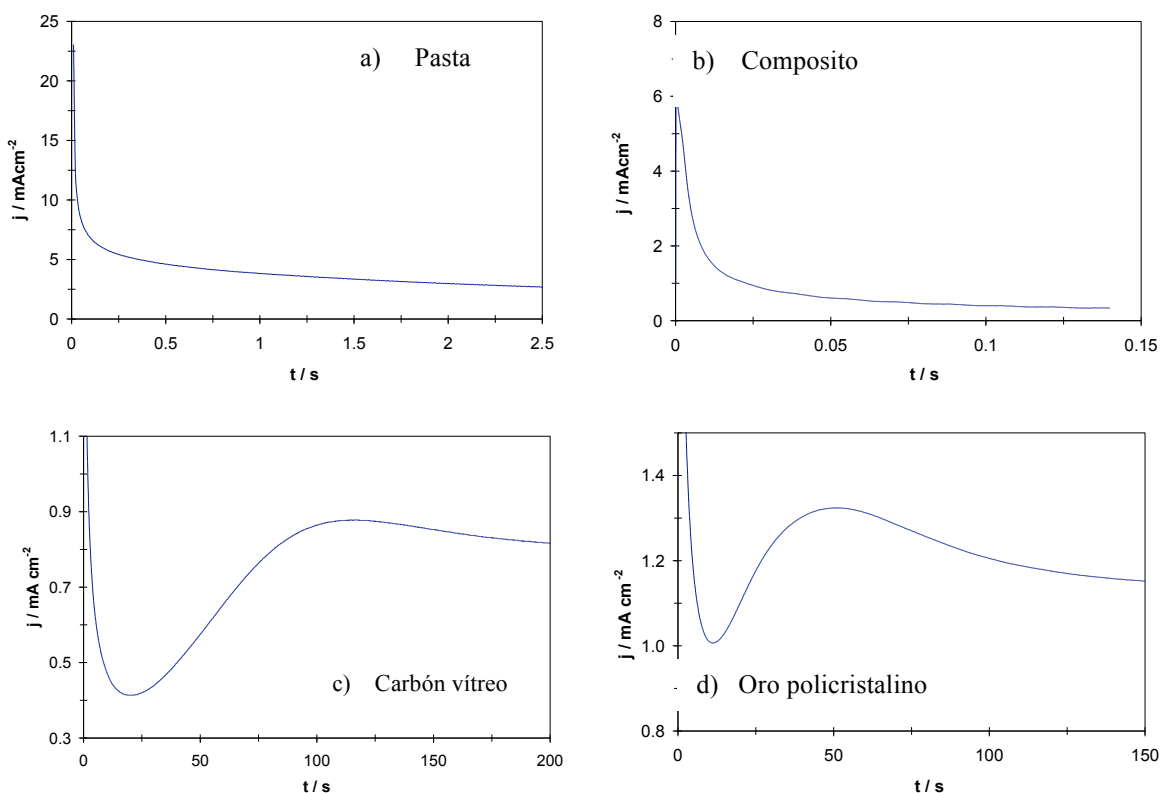


Figura 1.3. CA's experimentales típicos obtenidos durante la electropolimerización de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en medio acuoso ( $pH = 0.2$ ), sobre diferentes sustratos, a) EPC, b) Composito, c) ECV, y d) EAu. Los saltos de potencial con los que fueron obtenidos estos transitorios son: a) 50 mV (opc)  $\rightarrow$  800 mV, b) 179 mV (opc)  $\rightarrow$  500 mV, c) 177 mV (opc)  $\rightarrow$  1500 mV, y d) -207 mV (opc)  $\rightarrow$  1440 mV.

En la Figura 1.4a, se observan una familia de transitorios potenciostáticos imponiendo diferentes potenciales; 1400, 1450, 1500, 1550 y 1650 mV. Al incrementar el valor del potencial impuesto, la densidad de corriente eléctrica alcanza un valor máximo a tiempos menores. En la figura 1.4b, se muestra la densidad de corriente máxima y el tiempo máximo, en función del potencial impuesto. El tiempo al cual se presenta el máximo disminuye a medida que el potencial se incrementa, y por otro lado, la densidad de corriente empieza a aumentar. Este comportamiento se debe a que a potenciales mayores se favorece la nucleación y la velocidad de polimerización.

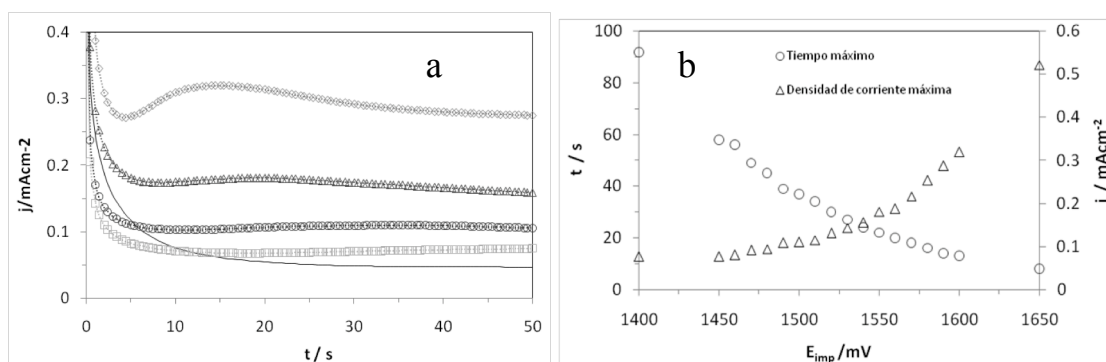


Figura 1.4. a). Familia de transitorios potenciostáticos, obtenidos experimentalmente durante la electropolimerización de 5Afen ( $2 \times 10^{-3}$  M) en medio acuoso ( $pH = 0.2$ ) sobre carbón vítreo. Los saltos de potencial con los que fueron obtenidos estos transitorios son: de 177 mV (opc) a; 1400 (línea sólida), 1450 ( $\square$ ), 1500 ( $\circ$ ), 1550 ( $\triangle$ ), y 1600 mV ( $\diamond$ ). b) densidad de corriente eléctrica máxima, y tiempo máximo; en función del potencial electroquímico impuesto.

### c) Estudio Potenciostático de la membrana de poli5Afen.

Como se mostró, los transitorios potenciostáticos de los electrodos de carbón vítreo y oro policristalino en las Figuras 1.3c y d, pueden ser representadas adecuadamente por la presencia simultánea de un proceso de adsorción y otro de nucleación 3D limitada por la difusión.

El proceso de nucleación y crecimiento en principio puede ser descrito mediante un modelo matemático obtenido de estudios análogos con depósitos metálicos, aún cuando el proceso de electropolimerización no sea depósito de metales<sup>30,31</sup>. Para este caso en particular se aplicó el modelo que describe la presencia simultáneamente de dos procesos,

uno de adsorción y otro de nucleación 3D, para la formación electroquímica de nuevas fases<sup>32, 33, 34</sup> y se describe con la Ecuación 1.1, en donde la densidad de corriente total ( $j_{total}$ ).

$$j_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-dc}(t) \quad (1.1)$$

Con la densidad de corriente de adsorción ( $j_{ad}(t)$ ) dada por la ecuación (1.2)

$$j_{ad} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (1.2)$$

Donde  $k_1$  es la densidad de corriente inicial y  $k_2$  es la constante de tiempo asociada al proceso de pseudocapacitancia adsorptiva.

Por lo que, para la modelación de la nucleación de polímeros conductores se requiere la oxidación inicial del monómero, el cual está adsorbido en el electrodo o disuelto en el seno de la disolución. Esto depende de las propiedades del monómero, así como de la naturaleza y la morfología de la superficie del electrodo<sup>35,36</sup>. El proceso de adsorción observado en los resultados experimentales corresponden a un estado inicial en el depósito del polímero, por adsorción oxidativa<sup>37</sup>, asociada a un proceso controlado por la difusión<sup>38</sup>, mientras que el número de núcleos críticos se incrementa con el tiempo con una cinética de pseudoprimer orden<sup>37</sup>.

Los monómero oxidados difunden hacia la interfase, donde sucede la oligomerización, y simultáneamente constituye una región oligomérica de alta densidad. Una vez que el oligómero tiene un número crítico de unidades, alcanza la saturación y es depositado sobre el electrodo, iniciando el proceso de crecimiento polimérico<sup>35</sup>.

De la misma manera, el proceso de crecimiento propuesto descrito por los transitorios potencioestáticos de corriente debidos a nucleación de centros 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electrodepositante y que describe la contribución  $j_{3D-dc}(t)$ , y que esta dada por la Ecuación 1.3.

$$I_{3D-dc}(t) = P_1 t^{-1/2} \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (1.3)$$

---

Con

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (1.4)$$

$$P_2 = N_0\pi\left(\frac{8\pi M}{3\rho}\right)^{1/2} D \quad (1.5)$$

$$P_3 = A. \quad (1.6)$$

En las Ecuaciones 1.4 a 1.6,  $zF$  es la carga transferida por moles de sustancia transformada en el proceso de oxidación de la 5Afen,  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos de nucleación en la superficie del substrato,  $A$  es la velocidad de nucleación,  $\rho$  y  $M$  son la densidad y la masa atómica del depósito (polímero) respectivamente,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $c$  la concentración en el seno de la disolución de la 5Afen.

El mecanismo detallado de polimerización, especialmente el proceso de propagación, es bastante complicado y en general, no bien comprendido<sup>37</sup>. Sin embargo, la transferencia de carga inicial de monómero produce el radical carbo-cation, y enseguida es adicionado a la cadena polimérica por acción de otro radical o por sustitución electrofílica. Sin embargo, se piensa que la velocidad de propagación de la cadena sucede de manera rápida<sup>37</sup>.

i. *Nucleación de la 5Afen sobre el EAu.*

En la Figura 1.5 se muestra la comparación entre un transitorio potenciostático experimental obtenido durante la oxidación de la 5Afen sobre el electrodo de oro y el modelado que fue generado mediante el ajuste no-lineal de la Ecuación 1.1 de los datos experimentales.

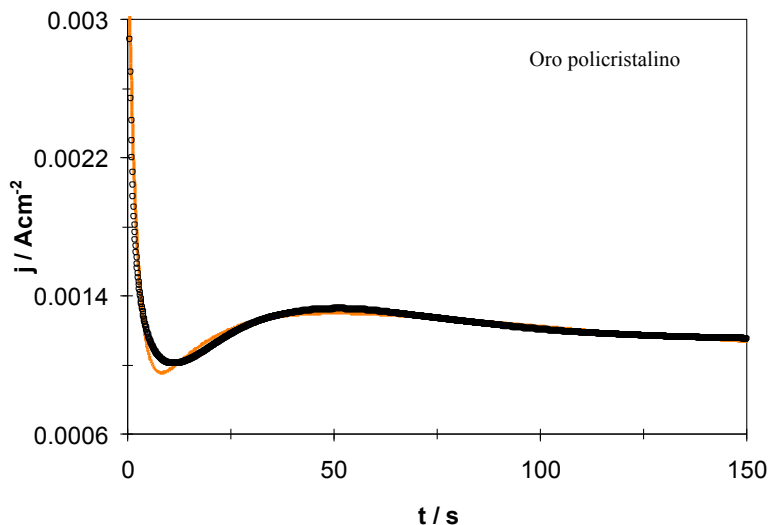


Figura 1.5. Comparación entre un CA experimental (puntos) obtenido durante la polimerización de la 5Afen en el sistema; EAu | disolución acuosa de 5Afen ( $2 \times 10^{-5} M$ ) en ácido sulfúrico 0.5 M ( $pH = 0.3$ ) al imponer un salto de potencial desde el potencial de corriente nula ( $-207 mV$ ) a un potencial de  $1440 mV$ , con uno teórico (línea) generado mediante ajuste no-lineal de la ecuación (1.1) a los datos experimentales. Los parámetros con los que se obtuvo el mejor ajuste están mostrados en la Tabla 1.1.

Se puede observar que el ajuste representa adecuadamente a toda la evidencia experimental. Los parámetros de la Ecuación 1.1 se ajustaron empleando el algoritmo iterativo de Levenberg-Marquardt y los mejores ajustes se muestran en la Tabla 1.1. Demostrando de esta manera que, el modelo propuesto; para la contribución de un proceso de adsorción, seguido por uno de nucleación 3D limitado por la difusión, es adecuado para describir este proceso.

Tabla 1.1. Valores de los parámetros del ajuste no lineal de la ecuación (1) a los datos de los transitorios experimentales obtenidos durante la electropolimerización de la 5Afen en función de la naturaleza del sustrato y del potencial aplicado.

Substrato	E / mV	$10^3 k_1$ /Acm <sup>-2</sup>	$10k_2$ /s	$10^3 P_1$ /Acm <sup>-2</sup> s <sup>-1/2</sup>	$10^2 P_2$ /s <sup>-1</sup>	$P_3$ /s <sup>-1</sup>
Oro	1450	$3.0 \pm 0.01$	$4.8 \pm 0.06$	$5.6 \pm 0.01$	$3.5 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.006$
Carbón vítreo	1500	$1.2 \pm 0.01$	$1.1 \pm 0.02$	$12.4 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.04$	$0.04 \pm 0.002$
	1650	$17 \pm 0.1$	$11.8 \pm 0.8$	$30.0 \pm 0.2$	$15.8 \pm 0.5$	$3.1 \pm 1.3$



ii. *Nucleación de la 5Afen sobre el ECV.*

La Figura 1.6 muestra una comparación entre el transitorio generado mediante el ajuste no lineal de la Ecuación 1.1, con los datos experimentales del transitorio experimental obtenido durante la electropolimerización de la 5Afen sobre el electrodo de carbón vítreo, al aplicar un potencial de 1500 mV.

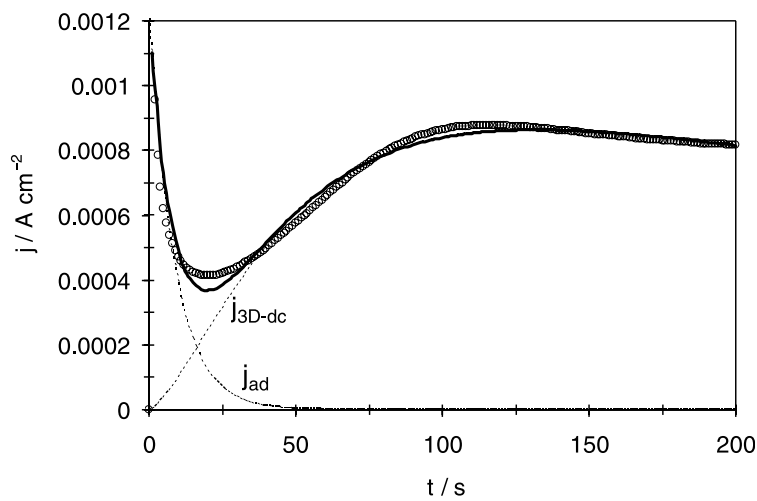


Figura 1.6. Comparación entre un CA experimental (puntos) obtenido durante la polimerización de la 5Afen en el sistema; ECV |disolución acuosa de 5Afen ( $2 \times 10^{-3}$  M) en ácido sulfúrico 0.5 M (pH = 0.3) al imponer un salto de potencial desde el potencial de corriente nula (177 mV) a 1500 mV, con uno teórico (línea) generado mediante ajuste no-lineal de la ecuación (1.1) a los datos experimentales. Los parámetros con los que se obtuvo el mejor ajuste están mostrados en la Tabla 1.1.

En la Figura 1.7 se muestra un transitorio potencioestático experimental obtenido durante la electropolimerización de la 5Afen, sobre el electrodo de carbón vítreo, pero al imponer un potencial electroquímico de 1650 mV. Éste transitorio potencioestático presenta dos máximos de corriente. El primer máximo (I); se presenta a tiempos menores de 50 s, y es el que contiene la mayor cantidad de carga asociada. El segundo máximo; se presenta a tiempos mayores a 100 s y se puede observar su ampliación en el recuadro de la Figura 1.7.

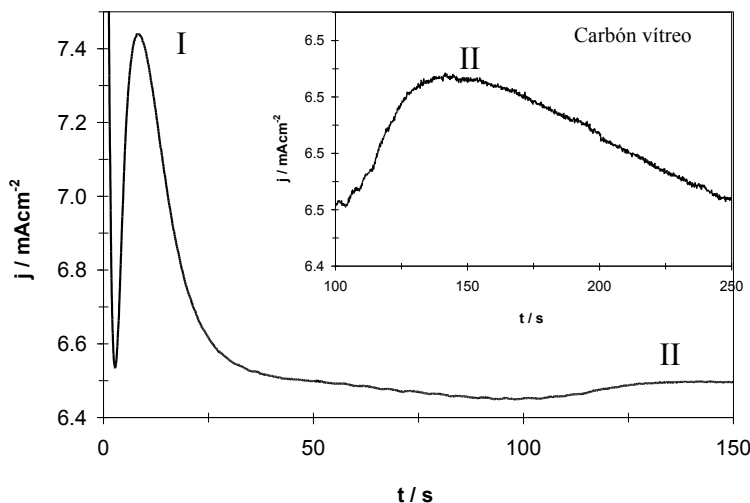


Figura 1.7. CA experimental típico obtenido durante la electropolimerización de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en medio acuoso ( $pH = 0.2$ ), sobre el ECV. El salto de potencial aplicado fue desde el potencial de corriente nula ( $177 mV$ ) a  $1650 mV$

El proceso que se presenta en tiempos superiores a 100s se debe a que durante la síntesis de polímeros conductores hay más de un proceso involucrado en el modelo de nucleación y crecimiento de polímeros conductores. Varios de ellos pueden ocurrir simultáneamente o sucesivamente, la magnitud de cada uno es determinada por los diferentes parámetros experimentales, como el potencial electroquímico y el tiempo que se impongan el potencial. Esto concuerda con los resultados experimentales, pues este proceso no se presenta al imponer potenciales electroquímicos menores en el mismo sustrato. Al imponer un potencial electroquímico mayor, se favorece otras reacciones de polimerización que requieren mayor energía para llevarse a cabo. Estas reacciones pueden ser, entre otras, la interacción del monómero con el sustrato o con el material recién depositado, y la importancia de cada uno de ellos puede observarse durante el curso del proceso de depósito<sup>35</sup>.

Cada proceso describe una etapa de la polimerización, sin embargo el modelo de nucleación y crecimiento solo considera las etapas iniciales del proceso de depósito. Así mismo se puede observar que el pico I de la Figura 1.7, presenta la mayor contribución. Para determinar si es posible aplicar el modelo, al menos en los primeros instantes del

proceso, es necesario comparar las curvas adimensionales experimentales, contra los teóricos del modelo. La Figura 1.8, muestra la comparación entre los datos normalizados (con respecto a la densidad de corriente máxima ( $j_m$ ) y el tiempo correspondiente ( $t_m$ )) del pico I, y las curvas teóricas correspondientes a los mecanismos de nucleación tridimensional: instantánea y progresiva<sup>33</sup>. A partir de esta comparación se establece que para el pico I, sería aplicable el modelo descrito por la Ecuación 1.1.

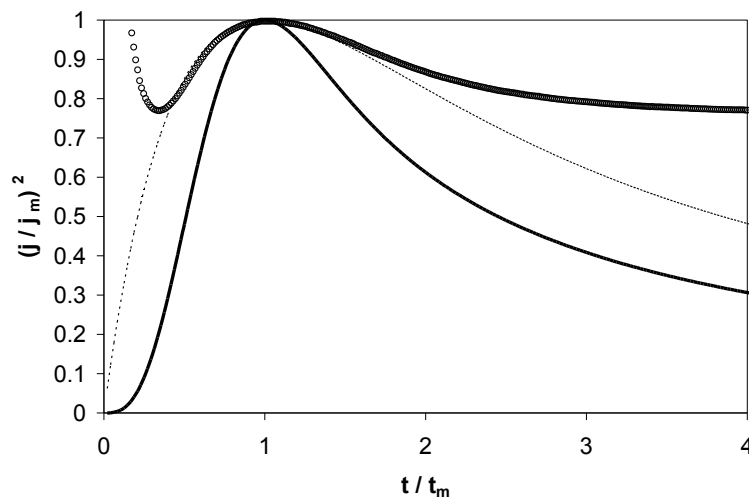


Figura 1.8. Comparación entre los datos correspondientes al pico I del transitorio experimental (discontinua) de la Figura 4.7, normalizado a través de su máximo local y las curvas teóricas para nucleación instantánea (o o) y progresiva (continua) descritas para el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión.

De acuerdo a lo observado en la comparación de adimensionales con los resultados experimentales obtenidos (Figura 1.8, marcadores), se establece que la nucleación es instantánea y de velocidad rápida, debido a que el número máximo de núcleos es formado justo después del tiempo de inducción<sup>30,35</sup>.

Ahora bien, ya que se determinó que el modelo de nucleación puede ser aplicado al pico I de la Figura 1.7, en la Figura 1.9 se muestra la comparación entre el transitorio experimental correspondiente a este pico y uno teórico generado mediante el ajuste no lineal de la Ecuación 4.1, los parámetros del mejor ajuste se muestran en la Tabla 1.1.

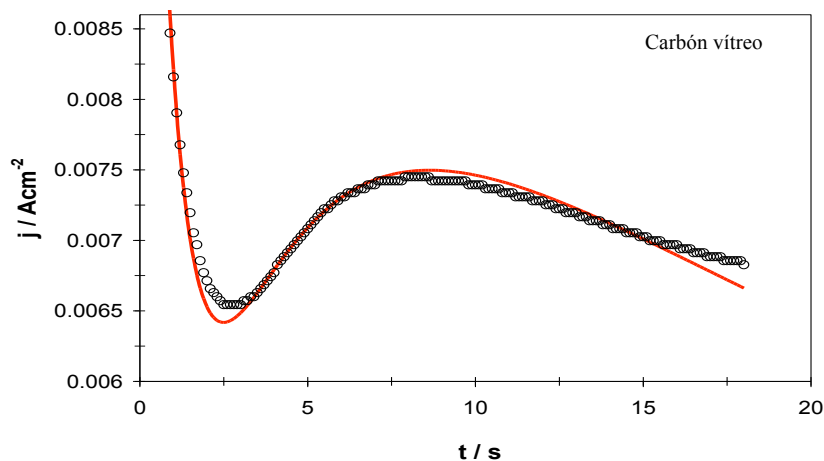


Figura 1.9. Comparación entre un transitorio potencioestático de densidad corriente experimental (puntos) obtenido durante la polimerización de la 5Afen en el sistema: ECV | disolución acuosa de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en ácido sulfúrico 0.5 M ( $pH = 0.3$ ) al imponer un salto de potencial desde el potencial de corriente nula (177 mV) hasta un potencial de 1650 mV., correspondiente a la región del pico I de la Figura 1.7. Con uno teórico (línea) generado mediante ajuste no-lineal de la Ecuación 1.1 a los datos experimentales. Los parámetros con los que se obtuvo el mejor ajuste están mostrados en la Tabla 1.1.

Este tipo de transitorios con características de depósito 3D, ha sido reportado anteriormente<sup>35,39,40</sup> para el depósito de cobalto sobre oro<sup>35,39</sup>, polímero conductor base plomo-acetato<sup>39</sup>, y para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo<sup>7</sup>. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios que se han realizado a los polímeros conductores, pocos han sido los trabajos en los que se aplican los modelos de nucleación y crecimiento para el estudio de los estados iniciales de depósito<sup>38</sup>, como por ejemplo, el polipirrol<sup>32-38</sup>, polianilina<sup>41,42</sup> y principalmente en el politiofeno y varios de sus derivados<sup>30, 37, 43, 44</sup>, en los que se han analizando el depósito de estos polímeros de manera similar al depósito de metales<sup>30,31</sup>.

Asimismo, las diferencias existentes entre los mecanismos de polimerización de los diferentes polímeros que han sido estudiados, se debe a la formación y depósito de oligómeros de diferente número de unidades constitutivas, y además de condiciones experimentales que provocan cambios en las propiedades de la membrana, así como, la presencia de otras reacciones. Por ello, se han empleados diferentes modelos de nucleación

para describir el depósito, como por ejemplo, la suma de procesos de nucleación instantáneos o progresivos, con crecimiento 2D y 3D<sup>43</sup>, ya sea bajo control difusional o de carga<sup>32,38</sup>.

Es por ello, que en este trabajo además de aplicar los modelos de nucleación, también se han aportado la suma de contribuciones de dos procesos para ajustar los resultados experimentales, que incluye un proceso de adsorción así como un proceso de nucleación y crecimiento 3D limitado por la difusión, se ajusta adecuadamente.

La representación de los resultados experimentales con estos modelos, permite comprender mejor la morfología interna del polímero; por ejemplo, un mecanismo 3D puede indicar una morfología interna empaquetada granular, con una considerable cantidad de espacios vacíos, como resultado de un crecimiento continuo de núcleos cónicos o hemisféricos<sup>45</sup>. Un mecanismo de crecimiento 2D indica un arreglo más uniforme y compacto de la membrana, la cual puede ser más adecuada para aplicaciones electrónicas, debido a que se generan membranas ultrafinas. Estas características de la membrana<sup>45</sup> han sido correlacionándolas con los modelos de nucleación y crecimiento, mediante técnicas como microscopía de fuerza atómica<sup>45</sup>, microscopía electrónica de barrido<sup>37</sup> y microscopía de efecto tunel<sup>31</sup>; AFM, SEM, y STM, respectivamente, por sus siglas en inglés. Mostrado en algunos trabajos la presencia de islas planas de polímeros con hilos sobre la superficie del electrodo, mediante imágenes de STM<sup>37</sup>. De manera que, el modelo de nucleación muestra el paso determinante de la polimerización e incluye la transferencia inicial de carga del monómero para formar el radical catión a bajos potenciales.

Mostrandose en este trabajo que el crecimiento de núcleos de la 5Afen en ambos sustratos es de tipo 3D, donde, la velocidad de crecimiento es considerada en dirección paralela y perpendicular a la superficie del electrodo. Mientras que para crecimiento 2D, crece en dirección paralela a la superficie y con mayor velocidad, en forma de monocapa hasta traslapar con otros núcleos<sup>30</sup>.

**d) Caracterización con electrodo de disco rotatorio de la membrana de poli5Afen.**

i. *Estudio potenciodinámico.*

La Figura 1.10 muestra las VL en el sistema ECV|disolución acuosa de 5Afen, obtenidas a diferente velocidad de giro ( $\omega$ ) del electrodo de disco rotatorio. Se observa que la densidad de corriente eléctrica ( $j$ ) se incrementa en función de la velocidad de rotación, lo que hace suponer que los carbocationes formados no requieren la formación de oligómeros para precipitar sobre la superficie del electrodo. Lo cual indica que el monómero podría incorporarse directamente a la red polimérica, y que contrasta con lo notado por Scharifker<sup>29,34</sup> para la electropolimerización de pirrol, donde la corriente eléctrica decrece en función de la velocidad de rotación. Esto último debido a, que el pirrol requiere inicialmente la formación de oligómeros, los cuales pueden ser alejados de la superficie del electrodo a causa del incremento de la convección en la disolución.

ii. *Estudio potencioestático.*

La Figura 1.11 muestra los transitorios de corriente obtenidos durante la oxidación de la 5Afen sobre ECV a diferentes velocidades de rotación ( $\omega$ ). Como en el caso de las voltamperometrías lineales, la corriente estacionaria se incrementa proporcional con la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación,  $f = \omega/2\pi$ , como se observa en la Figura 1.12 y tal como lo predice de la ecuación de Levich<sup>27</sup>. Sin embargo, se observa que contrario a lo que se puede esperar de la Ecuación 1.8 la intercepción es diferente de cero, lo cual puede atribuirse a los límites difusionales del electrodo o a la presencia de un fuerte proceso de adsorción, por lo que, la ecuación de Levich (1.8) no puede ser considerada cuando la velocidad de rotación tiende a cero.

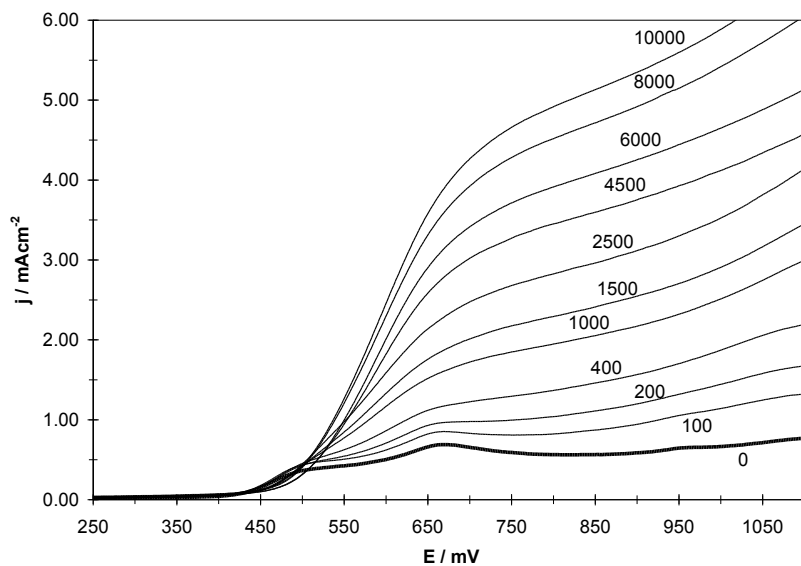


Figure 1.10. Voltamperogramas lineales típicos obtenidos durante la electropolimerización de  $2 \times 10^{-3} M$  de 5Afen en un medio de ácido sulfúrico,  $pH = 0.3$  sobre el electrodo rotatorio de carbón vítreo, para diferentes velocidades de rotación (rpm).

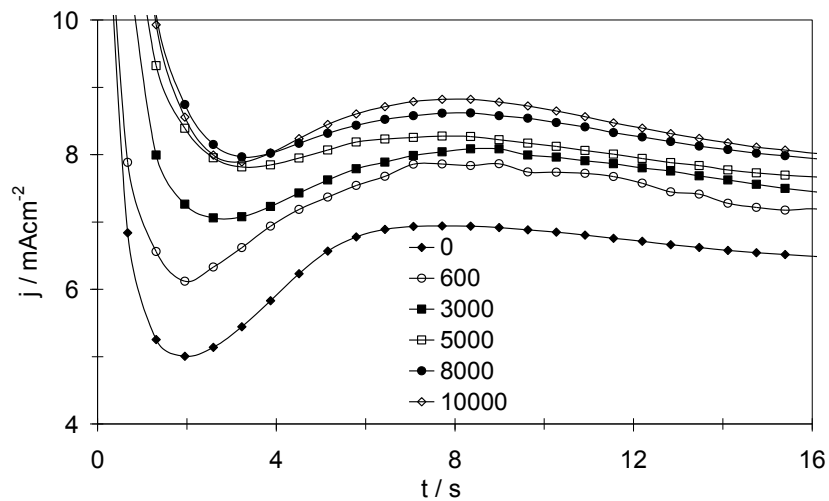


Figure 1.11. Cronoamperogramas obtenidos durante la síntesis de  $2 \times 10^{-3} M$  de 5Afen en un medio de ácido sulfúrico en  $pH= 3$ , después de imponer un potencial de  $150 mV$  en el electrodo rotatorio de carbón vítreo, aplicando diferentes velocidades de rotación (rpm).

$$j_L = 0.620zFD^{2/3}v^{-1/6}c\omega^{1/2}$$

1.8

Donde  $j_L$  es la densidad de corriente límite y  $\omega$  es la velocidad de rotación o angular del electrodo,  $zF$  es, la carga transferida por moles de sustancia transformada,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $c$  la concentración en el seno de la disolución de la 5Afen y  $v$ , la velocidad lineal de flujo de la disolución.

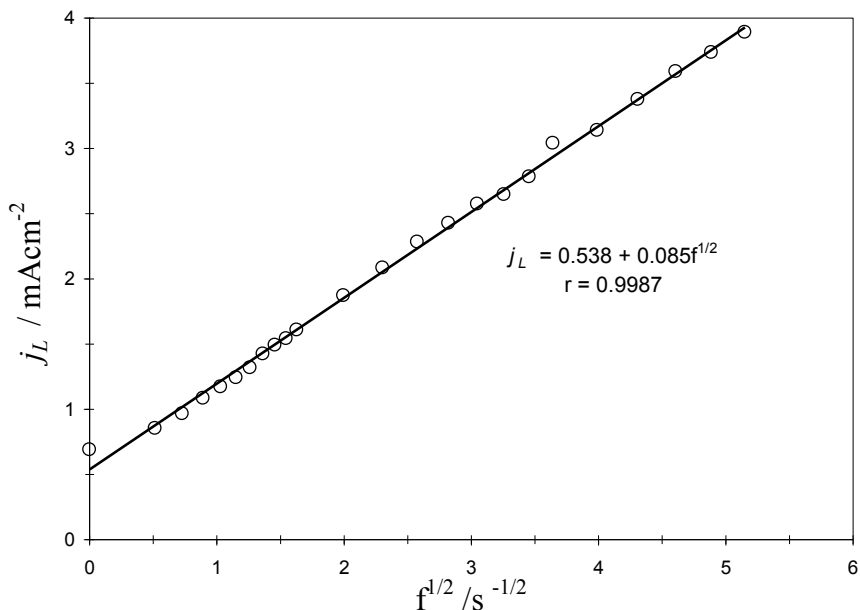


Figure 1.12. Variación de la densidad de corriente límite o corriente estacionaria de los transitorios potencioestáticos mostrados en la Figure 1.11 ( o o o ). La línea recta representa el ajuste de los datos experimentales y su correspondiente ecuación.

Por lo que, estos resultados corroboran la hipótesis de que la polimerización de la 5Afen se lleva a cabo por la incorporación directa del monómero y provee soporte a lo previamente simulado con el mecanismo de polimerización de la 5Afen, obtenido con ayuda de los modelos de nucleación y crecimiento.

### e) Estudio teórico.

Por otro lado, mediante estudios teóricos usando las funciones Fukui<sup>46-48</sup>, se evaluaron parámetros termodinámicos que caracterizan al sistema, para localizar los sitios



activos que la 5Afen presenta<sup>36</sup>, mediante la evaluación de la respuesta de la densidad electrónica a la variación del número de electrones, a potencial constante. Usando para ello los orbitales frontera; HOMO y LUMO, de la teoría de funcionales de densidad (DFT).

La distribución de los sitios activos, Figura 1.13; electrofílicos y nucleofílicos, en la molécula de 5Afen, están relacionado con los valores de las funciones Fukui. Los sitios nucleofílicos se representan como regiones en el espacio con valor positivo, indicados en la Figura 1.13 en color azul, y los sitios electrofílicos, como regiones negativas en el espacio, y representadas en la Figura 1.13 en color rojo.

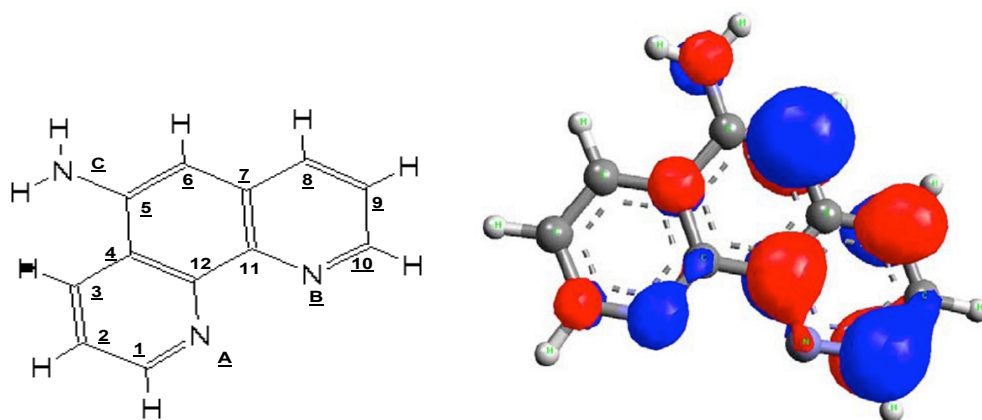


Figure 1.13. a) esquema de la 5Afen. b) Función Fukui,  $f_N(r)$ , distribución Fukui del monómero 5Afen, en negro la región espacial donde la función es positiva (sitios nucleofílicos) y gris es negativa (sitios electrofílicos).

El oligómero puede formarse a partir de la reacción de un sitio nucleofílico de una molécula y el electrofílico de otra. El estudio mostró que, para la oxidación del monómero, las 18 posibles interacciones entre los diferentes sitios activos, solo dos de ellas son posibles,  $N_C-C_{10}$  y  $C_1-C_{10}$ , debido al impedimento estérico de las demás posibles estructuras. Estas dos interacciones se muestran en la Figura 1.14, siendo la más estable, la interacción por los laterales, el enlace  $C_1-C_{10}$ .

De la misma manera, el estudio de los oligómeros se realizó considerando la concatenación de los carbonos  $C_1-C_{10}$  de entre dos a seis unidades de 5Afen. El análisis de

las funciones Fukui permitió encontrar cual es la distribución de los sitios activos al variar la cantidad de unidades constitutivas. Los resultados muestran que los oligómeros con número impar de unidades, Figura 1.15, presentan los sitios activos en la unidad central, mientras que los pares, Figura 1.16, tienen los sitios activos en los bordes.

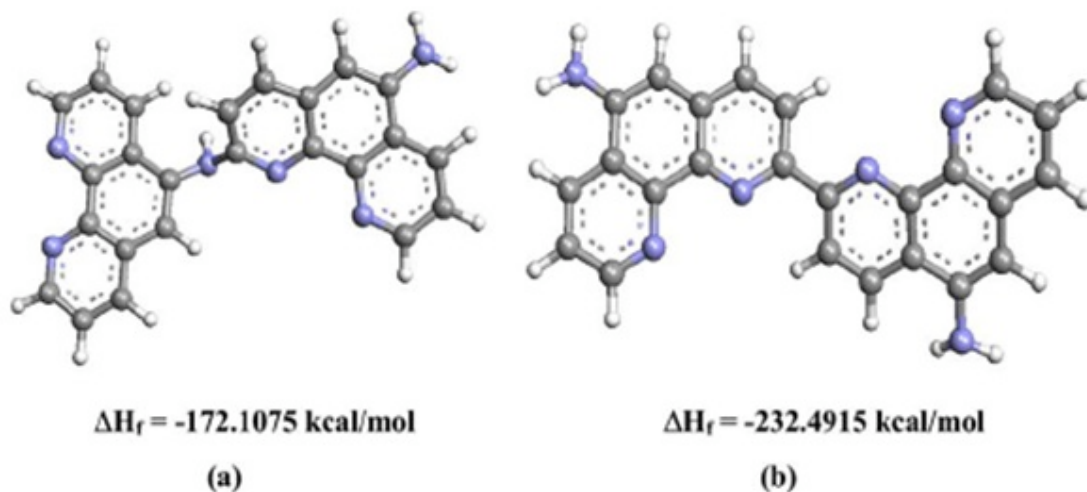


Figure 1.14. Energía mínima conformacional de dos diferentes dímeros de 5Afen, obtenido por cálculos AM1. Para a)  $N_C-C_{10}$  y b)  $C_1-C_{10}$ . Cada figura presenta su correspondiente energía de formación.

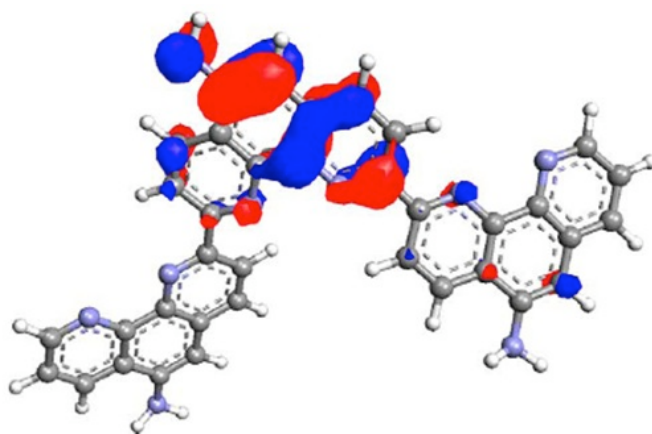


Figura 1.15. Función Fukui,  $f_N(r)$ , distribución Fukui del trímero de 5Afen, en negro la región espacial donde  $f_N$  es positiva (sitios nucleofílicos) y en gris es negativa (sitios electrofílicos).

La optimización del hexámero, con métodos semi-empírico AM1, da como resultado una cadena con forma de “W”. Esta conformación es congruente con considerado para el problema del impedimento estérico del dímero, y lo cual sugiere el tipo de polimerización de la 5Afen.

Considerando la definición de la función Fukui, las regiones donde las funciones tiene un valor de cero, no existen cargas que tomen lugar en la distribución electrónica, siendo en las que se distribuyen los electrones, mientras que las regiones que presentan valor, son las regiones con electrones agregados. Así, es posible asociar la presencia de una banda de conducción en las zonas donde la función Fukui adquiere un valor de cero.

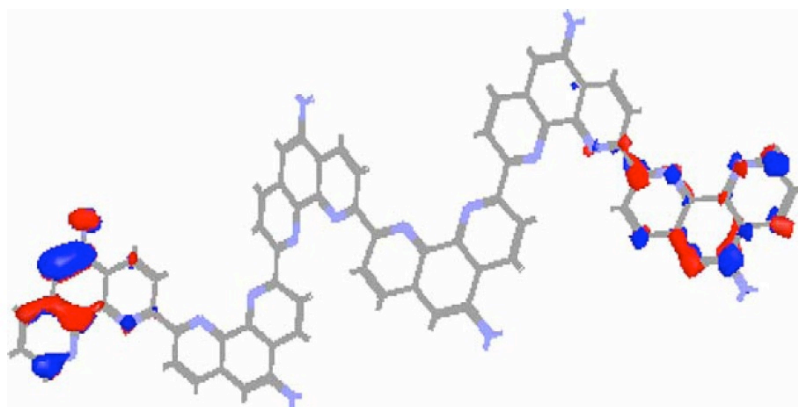


Figura 1.16. Función Fukui,  $f_N(r)$ , distribución Fukui del trímero de 5Afen, en negro la región espacial donde  $f_N$  es positiva (sitios nucleofílicos) y en gris es negativa (sitios electrofílicos).

### ***f) Mecanismo de polimerización***

El mecanismo por el cual se generan los polímeros conductores es polémico, debido a que se han propuesto recientemente gran número de modelos en la literatura. Presentando las principales discrepancias en la determinación de los diferentes estados de reacción y velocidad de reacción<sup>42</sup>.

Para estudiar el mecanismo, se han reportado estudios de la sustitución usando síntesis orgánica de los carbonos en los que se enlazan los monómeros, y de esta manera elucidar el mecanismo de polimerización. Generando monómeros con impedimento para la formación de enlaces  $\beta$ - $\beta$  y  $\beta$ - $\alpha$ , para dirigir los enlaces intercadenarios hacia  $\alpha$ - $\alpha$ <sup>44</sup>. La sustitución del anillo aromático del monómero se ha realizado, por ejemplo, al pirrol<sup>9</sup>, colocado grupos funcionales en carbonos alfa ( $\alpha$ )<sup>44</sup>, o como el tiofeno<sup>9</sup> donde se han sustituido carbonos beta ( $\beta$ ).

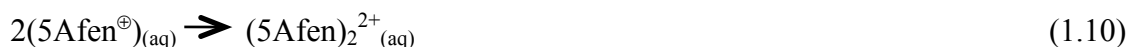
Por otro lado, para analizar cuáles serán los carbonos que presentan mayor susceptibilidad al ataque electrofílico; de manera química o electroquímicamente<sup>9</sup>, también se han empleado cálculos teóricos, por ejemplo métodos HMO, que permiten establecer la distribución de densidad electrónica del monómero<sup>9</sup>.

Así mismo, se ha analizado la actividad del solvente y como puede afectar el mecanismo de polimerización, por ejemplo, el mecanismo del carbazol al policarbazol en medio ácido, en presencia de ácido sulfúrico, genera un dímero en línea, el 3,3'-dicarbazil, mientras que el 9,9'-dicarbazil, se favorece a pH's alcalinos<sup>9</sup> y de la misma manera, mediante estudios electroquímicos<sup>13</sup>, y cromatográficos<sup>12</sup> se han podido determinar la presencia de los oligómeros en las fases iniciales del depósito, como el polipirrol<sup>13</sup> y el poli(p-fenileno vinilo).

A continuación se describen los posibles pasos o etapas del mecanismo de polimerización de la poli5Afen. Se considerarán dos etapas, de acuerdo con los datos experimentales analizados con los modelos de nucleación y crecimiento. La primera etapa describe la adsorción de la 5Afen sobre el electrodo, Reacción 1.8)<sup>37</sup>, y conforme a los resultados obtenidos en este capítulo. Para la formación de nuevas fases electroquímicas, la segunda etapa corresponde, a los estados de propagación o crecimiento de la cadena polimérica, mediante la oxidación del monómero en la superficie del electrodo para formar un radical carbocación<sup>43,30</sup>, Reacción 1.9.



El carbocatión producto de la reacción 1.9, autoreacciona con otro carbocatión para formar un catión dímero, reacción 1.10, lo cual sucede al mismo potencial que el monómero, siendo este el paso determinante en la rapidez de polimerización<sup>11,22</sup>. El proceso resulta irreversible, como lo muestran los resultados de la Figura 4.1, pues la formación del dímero a partir de los carbocationes requiere la extracción de protones del carbono  $\alpha$  del monómero, y como la presencia de un aceptor de protones, que puede ser el propio disolvente, además de altas concentraciones de carbocationes en la vecindad del electrodo la formación de oligómeros sucede de manera más rápida<sup>9</sup>, ya que requieren de menor energía que el monómero y los pasos posteriores ocurren de manera veloz<sup>22</sup>, y el dímero formado se estabiliza, reacción 1.11.

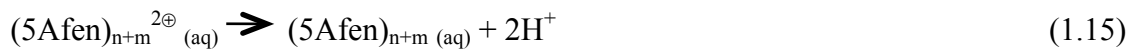
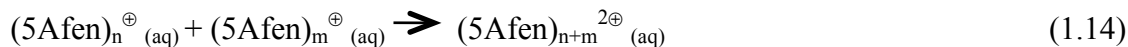


El proceso de propagación sucede durante la oxidación del dímero y otros oligómeros en el potencial de oxidación de 1080mV, Reacciones 1.12 y 1.13, para formar el carbocatión.

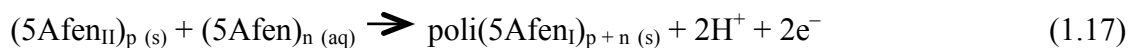


Posteriormente, los oligómeros reaccionan entre ellos para formar otros oligómeros de mayor tamaño, reacción 1.14), estabilizándose el oligómero en disolución, reacción 1.15), y alcanzando un número de unidades crítico propiciando la precipitación sobre la

superficie del electrodo<sup>34,49</sup>, reacción 1.16). Este número de unidades crítico, puede ser por ejemplo, de nueve para el pirrol<sup>34</sup>.



Sin embargo, los resultados experimentales muestran que al incrementarse la velocidad del electrodo de disco rotatorio, durante la síntesis, el proceso de 1080 mV se incrementa en función de la velocidad, mientras que el pico de 880 mV muestra un decaimiento, Figura 1.10. Esta evidencia hace suponer, la incorporación directa de monómero u oligómeros a la red polimérica, Reacción 1.17)<sup>50</sup>.



Por otro lado, más adelante se mostrará capítulo 6.c, que durante la síntesis a diferentes potenciales, tanto potencioestática como potenciodinámica, se presentan cambios en las propiedades electroquímicas de las membranas. La membrana presenta dos procesos redox, y la carga de estos depende de las condiciones del potencial impuesto durante la síntesis. A potencial electroquímico inferior a 650 mV se observa principalmente la contribución de una especie con cierto comportamiento electroquímico y que está adsorbida al electrodo, la 5Afen<sub>I</sub>. Por otro lado, a valores de potencial electroquímico superiores a 650 mV se favorece el crecimiento de la otra especie polimérica de la membrana, la 5Afen<sub>II</sub>, y que, puede ser la especie que se incorpora directamente a partir del monómero.

La 5Afen<sub>II</sub> presenta una velocidad de formación más rápida y como se mostró en los resultados experimentales, el monómero puede incorporar directamente en la red polimérica y presenta un comportamiento electroquímico diferente a la otra especie.

Creciendo ambas especies durante la síntesis, sin embargo, los resultados muestran que es necesario la formación inicial de la especie 5Afen<sub>I</sub> adsorbida, para que la segunda especie pueda crecer.

Por lo tanto, el mecanismo de la 5Afen muestra la formación de dos especies, la 5Afen<sub>II</sub> sobre la superficie del electrodo, que se propaga por incorporación de carbocationes dímeros u oligómeros, y 5Afen<sub>I</sub> que se incorpora en la red polimérica directamente y anclado posiblemente a la primera. Lo que se muestra en la Figura 1.17 de manera resumida.

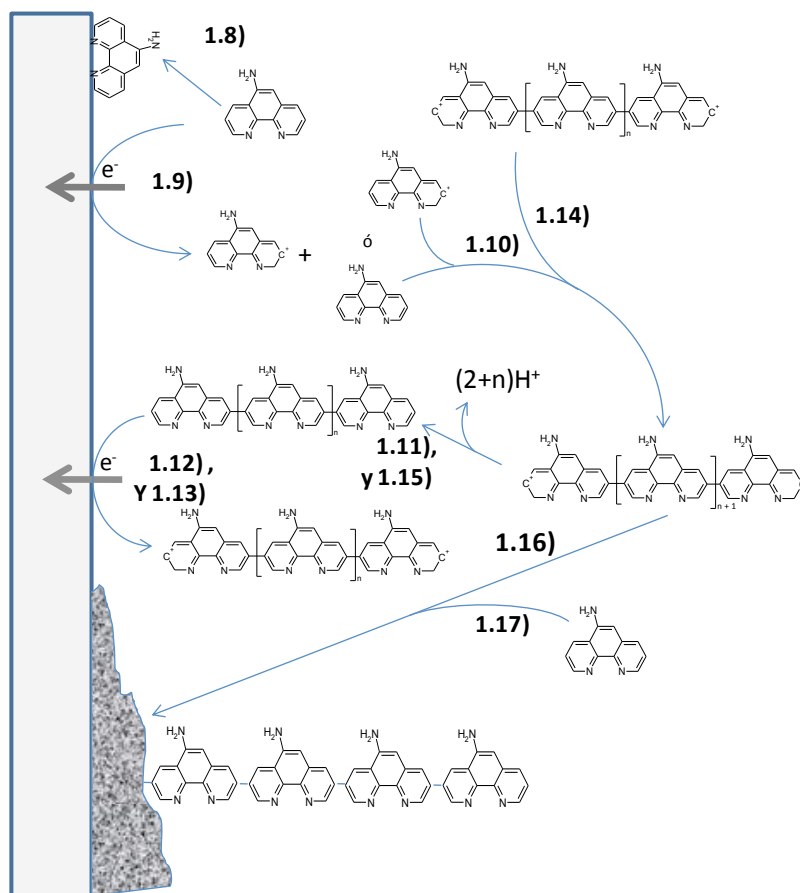


Figure 1.17. Esquema de los procesos durante la polimerización de la 5Afen. Los números corresponden a las reacciones correspondientes

**g) Conclusiones.**

Se mostró que es posible polimerizar la membrana de la poli5Afen potencioestáticamente y potenciodinámicamente, sobre diferentes electrodos; pasta de carbón, composito, carbón vítreo y oro policristalino.

También se mostró que es posible aplicar los modelos de nucleación y crecimiento de nuevas fases electroquímicas, para analizar la síntesis de la membrana de poli5Afen durante su crecimiento potencioestático. De la misma manera, se realizó el ajuste de los resultados experimentales empleando el modelo de formación de nuevas fases, limitado por la difusión y con crecimiento 3D, para los electrodos de carbón vítreo y oro policristalino.

Empleando el electrodo de disco rotario se estudio la incorporación del monómero a la red polimérica. Estableciendo la incorporación directa del monómero a la cadena polimérica, así mismo se planteó el mecanismo de polimerización, conforme al análisis de los resultados experimentales obtenidos.

**h) Bibliografía.**

1. Álvarez-Romero, G.A.; *Electroanalysis*, 16(2004), 15, 1236-1246.
2. Galicia-Luis, L.; **In Recent Research Developments in Sensors and Chemometrics**, Kerala, India, 1 (2001) 65-73.
3. Scharifker, B.R.; *J. Electroanal. Chem.*, 177(1984), 13-23.
4. Scharifker, B.R.; *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999), 3, 1005-1012.
5. Philipp, R.; *Electrochim. Acta.*, 40(1995),11, 1581-1585.
6. Li Y. G.; *J. Electrochem. Soc.*, 144(1997), 1979-1988.
7. Palomar-Pardavé, M.; *J. Phy. Chem. B.*, 104(2000), 15, 3545-3555.
8. Espinoza-Ramos, L.I.; *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002), B543-B550.
9. Joachim Bargon, J.; *IBM J. Res. Develop.*, 27(1983), 4, 330-341.



10. Cortés, M. T.; **Química en unidades I**, Universidad de los Andes, 2004, 78-91.
  11. Soudan, P.; **Langmuir**, 16(2000), 9, 4362-4366.
  12. Conduruta, D.; **High Performance Polymers**, 18(2006), 3, 313–323.
  13. Fermín, D.J.; **J. Electroanal. Chem.** 357(1993), 273-287.
  14. Mazur, M.; **J. Phys. Chem. B**, 106(2002), 10349-10354.
  15. Wenyan Tao; **J. Phys. Chem. B**, 109(2005), 7, 2666-2672.
  16. Venkataramanan, S.; **Langmuir**, 19(2003), 22, 9479-9485.
  17. Del Río, C.; **Polymer Bulletin** 47(2001), 65-70.
  18. Christina, N.; **Chem. Mater.**, 8(1996), 2579-2585.
  19. Foulds, Nicola C.; **Anal. Chem.**, 60(1998), 2473-2478.
  20. Jérôme, C.; **Angew. Chem. Int.**, 37(1998), 3, 290-293.
  21. Schrebler, R.; **Bol. Soc. Chil. Quím.**, 47(2002), 4, 537-545.
  22. Bejan, D.; **CCACAA** 71(1998), 3,745-756.
  23. Restrepo, H.F.; **Dyna**, 72(2005), 147, 57-63.
  24. Lukachova, L.V.; **IEEE SENSORS JOURNAL**,3(2003), 3,333 -340.
  25. Lee, D.; **J. Am. Chem. Soc.**, 125(2003), 23, 6870-6871.
  26. Ybarra, G.; **"3ra Jornadas de desarrollo e innovación"**, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina, (2000).
  27. Malinauskas, J.; **Nanotechnology** 16,(2005), 10, R51–R62.
  28. Heinze, J, **As a tool for characterizing conducting polymers**, *Materials Science Forum*, 42, 1989, 63-78.
  29. Scharifker, B.R.; **J. Electroanal. Chem.**, 30(1991), 85-98.
  30. Randriamahazaka, H.; **J. Electroanal. Chem.**, 472(1999),2, 103–111.
  31. Lukkari, J.; **Chem. Mater.**, 5(1993), 289-296.
  32. Yu-Chuan Liu; **J. Electroanal. Chem.** 537(2002), 1-2, 165-171.
  33. Scharifker, B.R.; **J Electroanal Chem** 365(1994), 1-2, 35-39.
-

34. Fermín, D.J.; *J. Electroanal. Chem.* 357(1993), 273-287.
35. Mendoza-Huizar, L.H.; *J. Electroanal. Chem.*, 545C(2003), 39-45.
36. Ramírez, C.; *Solid State Ionic*, 169(2004), 1-4, 81-85.
37. Feng-Bin Li; *Langmuir*, 8(1992), 6, 1645-1653.
38. Saidman, S.B.; *J. Electroanal. Chem.* 521(2002),1-2, 87-94.
39. Garduño-Juárez R. H.; *XV Congreso de la Sociedad Ibero-Americana de Electroquímica*. Évora, Portugal, (2002), 8- 13.
40. Garfias-García, E.; *XVIII Congreso de la SMEQ*, Chihuahua Chi, (2003). Trabajo T6-20.
41. Hwang, B.J.; *J. Solid State electrochem*, 5(2001), 4, 280-286.
42. Cervera, J.G.; *Dyna*, 72(2005), 147, 57-63.
43. Schrebler, R.; *J. Electroanal. Chem.* 430(1997), 1-2, 77-90.
44. Vignali, M.; *J. Electroanal. Chem.* 592(2006), 1, 37-45.
45. Bing-Joe Hwang; *J Solid State Electrochem* 7(2003), 10, 678-683.
46. Galvan, M.; *J.Phys. Chem.*, 96(1992), 1625-1630.
47. Galvan, M.; *J.Phys. Chem.*, 92(1998), 6470.
48. Mendoza-Huizar, L.H.; *J. Mol. Struct. (theochem)*, 679(2004), 19-28.
49. Seshadri, V.; *Langmuir*, 19(2003), 22, 9479-9485
50. Cobos-Murcia, J.A.; *Polymer*, 46(2005), 9053-9063

## *Capítulo 2*

Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen empleado en la determinación potenciométrica del punto de equivalencia en titulaciones ácido-base.



## ***Capítulo 2***

### **Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen empleado en la determinación potenciométrica del punto de equivalencia en titulaciones ácido-base.**

#### **a) *Introducción.***

El pH es sin duda, es uno de los parámetros analíticos más importantes, pues aporta gran información para el análisis, control y conocimiento de procesos, tanto industriales como biológicos. Por ello, son necesarios dispositivos para evaluar este parámetro, siendo el dispositivo más empleado el electrodo de vidrio. Sin embargo, actualmente existen otras alternativas para la adaptación a diferentes sistemas en las cuales éste presenta desventajas; como por ejemplo, debido a su configuración rígida, no es posible su manipulación o por las condiciones experimentales<sup>1</sup>. De la misma manera, su determinación es importante en el medio ambiente para el monitoreo de residuos en aguas industriales<sup>2</sup>.

Por lo tanto, aunque las desventajas que presenta el electrodo de vidrio, como su fragilidad, alta resistencia óhmica y errores en pH alcalino<sup>1, 3</sup>, no han sido impedimento para que sea el dispositivo más ampliamente usado desde principios del siglo XX<sup>3,4</sup>. Sin embargo, la gran variedad de sistemas en los cuales el pH no se puede medir, por ejemplo, sistemas biológicos o disoluciones de ácidos fluorhídrico, ha llevado al desarrollo de diferentes tipos de electrodos para valorar la concentración del ión hidrógeno. Por ejemplo, los electrodos de intercambio iónico también se han empleado para su determinación, principalmente los de membranas de intercambio catiónico, las cuales permiten el intercambio entre la muestra y una solución buffer interna del electrodo, sin embargo, su selectividad puede ser limitada en presencia de metales alcalinos y alcalino térreos<sup>5</sup> debido a su carga y tamaño.

El empleo de ionóforos en membranas es otra de las alternativas. Estas membranas acceden el intercambio selectivo de ciertas especies. Un caso de ellos son los llamados protonóforos que presentan una buena selectividad y la membrana sensora se genera a partir de un cóctel que contiene; el ionóforo, una sal conductora, un plastificante y una matriz que generalmente es de tipo polimérica, no conductora<sup>1</sup>.

Además de los electrodos antes mencionados, también se han desarrollado electrodos que aprovechan las propiedades redox. Por ejemplo, el uso de alambres oxidados mediante combustión en presencia de metales alcalinos o por oxidación electroquímica de Pd e Ir, y otros metales, como el Mo y W, que presentan un buen comportamiento Nernstiano<sup>1,5</sup>. La desventaja de estos electrodos es su susceptibilidad a los compuestos reductores, además de, la posible formación de complejos hidroxilados que puedan pasivar la superficie<sup>1</sup>. El depósito del óxido también es posible realizarlo por condensación de los óxidos en fase gaseosa, como los transistores de efecto de campo sensible a iones<sup>1</sup>, ISFET's, por sus siglas en inglés y que presentan grandes ventajas en la selectividad y sensibilidad, sin embargo, aún cuando se tienen métodos industrializados que permita facilitar su fabricación<sup>1</sup>, el depósito de las membranas es la etapa que presenta dificultades en la fabricación.

Por otro lado, el sistema redox de la quinhidrona, aprovechando el equilibrio entre la quinona y la hidroquinona, es el sistema redox más empleado para determinaciones de pH<sup>1,6,7</sup>. Sistema que puede ser fácilmente miniaturizado, y es excelente para determinaciones del pH en medios corrosivos, donde el electrodo de vidrio no puede usarse debido a la alta labilidad del vidrio en estas condiciones. Sin embargo, el electrodo debe prepararse para cada determinación y puede presentar interferencia en su respuesta en presencia de compuestos reductores<sup>1,7</sup>. Ahora bien, la aplicación de quinhidronas para la determinación de pH ha llevado a la inmovilización de los pares redox con polímeros conductores<sup>8</sup>.

Más recientemente, el electrodo convencional de quinhidrona ha sido alterado mediante la incorporación de este par redox dentro de una matriz rígida o de estado sólido,

---

sobre la superficie de electrodos<sup>7,8-10</sup>, brindando las mismas propiedades del electrodo convencional de quinhidrona<sup>7</sup>. Además, presenta propiedades similares a los electrodos modificados; como son la facilidad de adaptación a diferentes sistemas, configuración, forma y tamaño de la superficie expuesta, y por lo cual se pueden miniaturizar. Por todo esto, es posible su industrialización ya que las materias primas y la fabricación son económicos<sup>10-13</sup>. Sin embargo, algunas propiedades del sensor, tales como la sensibilidad o intervalo de linealidad pueden presentar desventajas, con respecto al electrodo de vidrio<sup>4</sup>.

Al igual que el sistema redox de la quihindrona, también se ha empleado, electrodos de estado sólido con membranas de polímeros conductores<sup>6</sup>. Por ejemplo, membranas de polianilina<sup>6,14</sup>, polimfenilenediamina<sup>5</sup> o el polipirrol<sup>6</sup>, con estados de oxidación dependiente de la concentración de protones, lo cual, los hace buenos candidatos para determinaciones de pH<sup>1</sup>. Así mismo, se han empleado electrodos modificados, usando polímeros conductores como matriz, por ejemplo, hidroquinona inmovilizada con polipirrol. Aún cuando el pirrol presenta cierta respuesta a la variación del pH, la presencia de las hidroquinonas u otros compuestos con propiedades redox similares<sup>9</sup> mejoran significativamente la respuesta<sup>6</sup>. De la misma manera, se han empleado con este fin complejos orgánicos con ligantes metálicos como cobre<sup>6</sup>, monocapas autoensambladas de compuestos alifáticos o aromáticos derivados de tioles<sup>15</sup>.

Por consiguiente, debido a la importancia del pH como parámetro en la química, en el presente capítulo de este trabajo se muestra elaboración un electrodo modificado para la valoración de pH. Dicho electrodo fue fabricado con una membrana de poli5Afen, que como se comentó anteriormente, presenta respuesta a la variación de pH y por lo que fabricar un electrodo de estado sólido resulta interesante, como alternativa al electrodo de vidrio. Por ello se estudio el comportamiento electroquímico de la membrana a la variación del pH, empleando varios sustratos y se aplicó para la determinación de punto de equivalencia en titulaciones acido-base.

***b) Respuesta voltamperométrica de la membrana a la variación de pH.***

Las membranas empleadas para evaluar su comportamiento electroquímico a la variación de pH, fueron generadas potenciodinámicamente, repitiendo el programa de potenciales 40 veces, en el intervalo de potencial descrito en la Figura 1.2 para cada sustrato. Los electrodos modificados con la membrana del polímero conductor, se lavaron y colocados en disoluciones con diferente valor de pH impuesto, a fin de evaluar su respuesta.

En la Figura 2.1 se observan 3 voltamperometrías de la respuesta de la membrana generada sobre el electrodo de composito grafito resina-epóxica y presenta las siguientes características; cada voltamperograma presenta un proceso redox reversible y cuyo potencial electroquímico estándar ( $E^{\circ} = (E_{pA} + E_{pC})/2$ ) depende del valor de pH impuesto. El potencial estándar se desplaza hacia potenciales más negativos al aumentar el pH. Como se puede observar para los pH's= 0.6, 3.1 y 7.2; con potenciales estándar son 410, 320 y 80 mV, respectivamente. Esto indica que a pH menores la membrana requiere menor energía para oxidarse y reducirse, además de observar un ligero decremento de carga, que se asoció a la degradación de la membrana a pH alcalinos. Este comportamiento hace suponer que la especie encargada de la transferencia de carga se modifica, como resultado de la variación de la concentración de protones. Debido a que, el proceso de carga y descarga del polímero, compensa la carga de la cadena con la incorporación o extracción de protones de ella.

En la Figura 2.2 se pueden observar los resultados obtenidos para el sustrato de carbón vítreo. El pico de oxidación presenta un decremento de la carga sin variar significativamente el valor del potencial de oxidación con la variación del pH; sin embargo, la corriente decrece al incrementarse el pH, como resultado de una menor transferencia de carga, pues la concentración de protones es menor. De la misma manera se puede observar que el pico de reducción también se ve afectado por la variación del pH. Una disminución inicial de la corriente del pico y manteniendo el potencial hasta pH's inferiores a 5. Al incrementar el pH, a valores superiores a 5, el potencial de pico se desplaza hacia valores más negativos.



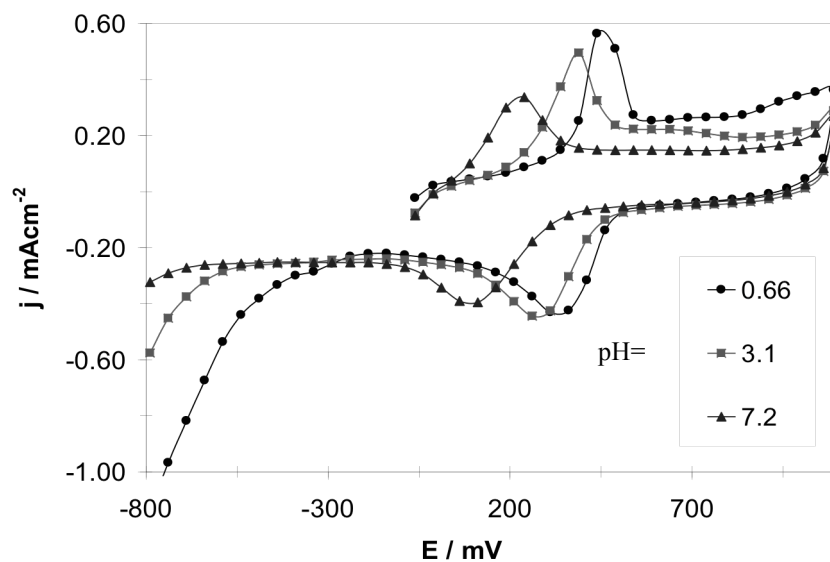


Figura 2.1. VC's típicos obtenidos en el sistema compuesto modificado con poli5Afen| disolución acuosa ácido sulfúrico 0.5 M, el barrido de potencial se inició en el potencial de corriente nula en dirección anódica a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

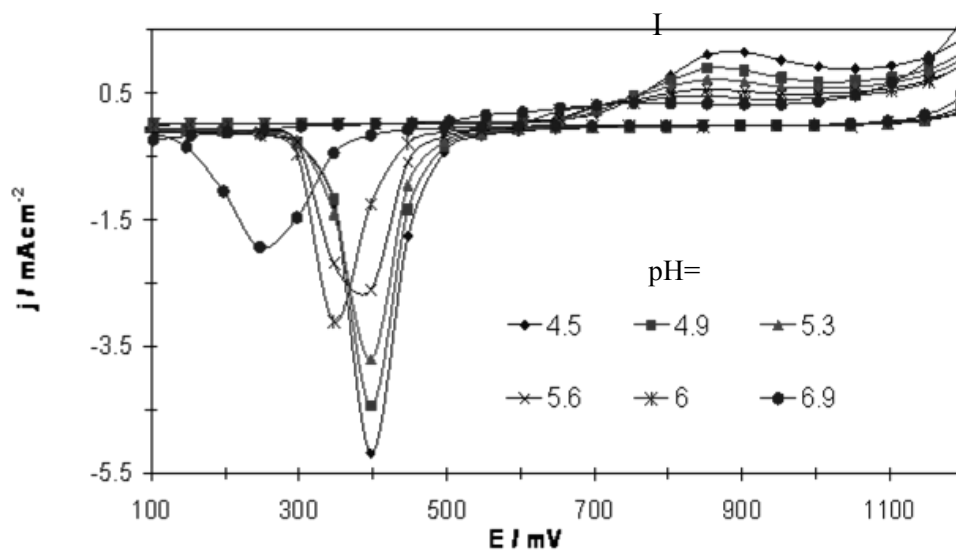


Figura 2.2. Voltamperogramas típicos obtenidos en el sistema ECV modificado con poli5Afen| disolución acuosa ácido sulfúrico 0.5 M, el barrido de potencial se inició en el potencial de corriente nula en dirección anódica a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Por otra parte, se observó que al incrementar el pH a valores superiores a 9, la película polimérica se disuelve. Pues al sumergir la membrana en disoluciones demasiado alcalinas, se puede observar que los voltamperogramas modifican completamente su tendencia.

***c) Estudio de los procesos redox de la membrana de poli5Afen a la variación del pH.***

A continuación se muestran los resultados obtenidos en este trabajo, sobre el comportamiento electroquímico de la membrana de poli5Afen a la variación del pH del sistema. Las membranas se generaron potenciodinámicamente; sobre EPC y composito, en el intervalo de potencial electroquímico mostrado en la Figura 1.2, correspondiente para cada sustrato y repitiendo el programa de potencial 15 veces. Posteriormente se enjuagaron y sumergieron en las disoluciones con los pH impuestos por estudiar.

En la Figura 2.3 se muestran dos voltamperogramas cíclicos, correspondientes de los electrodos de pasta y composito, modificados con la membrana de poli5Afen a pH 0.3. El electrodo modificado de pasta presenta dos picos reversibles y asociados a la membrana. El primer pico ( $P_{5Afen-I}$ ) aparece con un  $E_p$  de  $-60$  mV y el segundo pico ( $P_{5Afen-I}$ ) presenta un  $E_p$  de  $90$  mV. Los procesos observados corresponden a los procesos redox de la membrana y son considerados como el proceso de carga–descarga de la membrana, debido incorporación de protones en el polímero.

Este mismo comportamiento se observa para el electrodo de composito, pues presenta los mismos procesos, en los mismos  $E_p$ , pero con menor carga debido, a la existencia de menor número de sitios activos en este electrodo que el EPC. En la figura 2.4 se muestran dos voltamperogramas cíclicos de membranas generadas sobre el EPC y de composito, a pH 3. Para el EPC se observa la oxidación del  $P_{5Afen-I}$  con un  $E_p$  de  $-205$  mV y el  $P_{5Afen-II}$  con un  $E_p$  de  $-56$  mV. Al invertir el sentido del barrido, se presenta la reducción del  $P_{5Afen-II}$  con un  $E_p$  de  $-113$  y finalmente un hombro asociado al proceso de reducción

del  $P_{5Afen-I}$ . Asimismo, el electrodo modificado de compuesto presenta, durante el barrido anódico, un hombro asociado al  $P_{5Afen-I}$  en  $-182$  mV y posteriormente el  $P_{5Afen-II}$  con un  $E_p$  de  $-33$  mV. Durante el barrido catódico el  $P_2$  con un  $E_p$  de  $-57$  mV, mientras que el  $P_{5Afen-I}$  presenta un  $E_p$  de  $210$  mV. El cambio de sistema provoca un desplazamiento del  $E_p$  a potenciales menos energéticos, casi  $100$  mV.

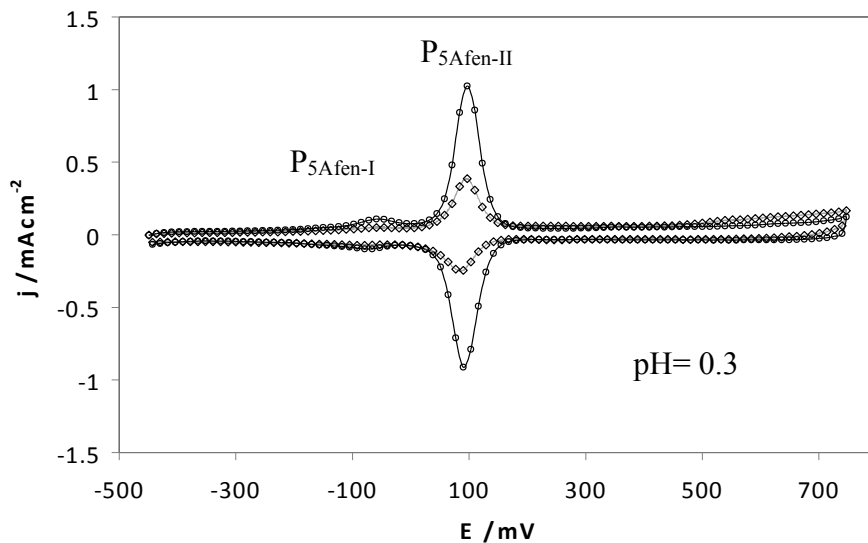


Figura 2.3. Voltamperogramas cíclicos de membranas de poli5Afen generadas potenciodinámicamente repitiendo el programa de potenciales 15 veces depositadas sobre pasta (○) y compuesto (◇) en el sistema electrodo modificado|disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M, pH 0.3, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

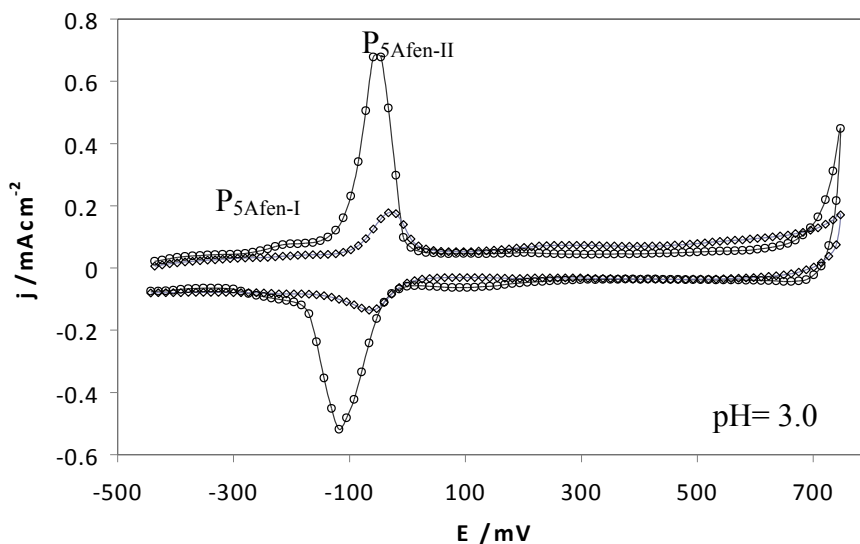


Figura 2.4. Voltamperogramas cíclicos de membranas de poli5Afen generadas potenciodinámicamente repitiendo el programa de potenciales 15 veces depositadas sobre pasta ( ) y composito ( ) en el sistema electrodo modificado\disolución acuosa HCl 0.001 M, pH 3, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Como se mostró el pH provoca un desplazamiento en los Ep de la membrana de poli5Afen debido al cambio del electrolito soporte y el pH. Este cambio puede ser descrito considerando la Reacción 2.1 como el equilibrio redox de la membrana en el pH de síntesis; con un intercambio de dos protones y la transferencia de dos electrones. Por consiguiente, la Ecuación 2.2, será su respectiva ecuación de Nernst, que se resuelve en función del pH y ya que los procesos redox de la membrana son reversibles, las concentraciones de especie oxidada y reducida son iguales (Ecuación 2.3).



$$E_{\text{membrana}} = E^{\circ}_{(5\text{Afen})_{\text{ox}}|(5\text{Afen})_{\text{red}}} - (0.03) \cdot \log \left( \frac{[\text{5Afen}_{\text{ox}}][\text{H}^+]^2}{[\text{5Afen}_{\text{red}}]} \right) \quad (2.2)$$

$$E_{\text{membrana}} = E^{\circ}_{(5\text{Afen})_{\text{ox}}|(5\text{Afen})_{\text{red}}} - (0.06/n) \cdot \log [\text{H}^+]^2 = E^{\circ}_{(5\text{Afen})_{\text{ox}}|(5\text{Afen})_{\text{red}}} + (0.06)\text{pH} \quad (2.3)$$

El potencial electroquímico estándar ( $E^{\circ}$ ) de la membrana se determina empleando la Ecuación 2.3, para los dos procesos redox de la membrana, considerando solo los resultados del electrodo de pasta de carbón modificado. El  $P_{5\text{Afen-I}}$  presenta un potencial de 530mV y el  $P_{5\text{Afen-II}}$  en 360 mV a pH 0.3. Los potenciales estándar obtenidos para cada pico se muestran en las Ecuaciones 2.4 y 2.5.

$$E^{\circ}_{(5\text{AfenI})_{\text{ox}}|(5\text{AfenI})_{\text{red}}} = E_{\text{membrana}} + (0.06)\text{pH} = 0.530 + (0.06 \cdot 0.3) = 0.548 \text{ mV} \quad (2.4)$$

$$E^{\circ}_{\text{poli}(5\text{AfenII})_{\text{ox}}|\text{poli}(5\text{AfenII})_{\text{red}}} = E_{\text{membrana}} + (0.06)\text{pH} = 0.360 + (0.06 \cdot 0.3) = 0.378 \text{ mV} \quad (2.5)$$

Una vez obtenido los  $E^{\circ}$  de cada proceso redox, se procede a calcular el cambio del potencial electroquímico y para ello se usa la Ecuación 2.3 en función del cambio de pH. Los resultados se muestran en las Ecuaciones 2.6 y 2.7, para el  $P_{5\text{Afen-I}}$  y el  $P_{5\text{Afen-II}}$  respectivamente.

---


$$E_{\text{membrana}} = E^{\circ}_{\text{poli5AfenI ox|poli5AfenI red}} - (0.06)\text{pH} = 0.548 - (0.06 \cdot 3.0) = 0.368 \text{ mV} \quad (2.6)$$

$$E_{\text{membrana}} = E^{\circ}_{(5\text{Afen)II ox|(5Afen)II red}} - (0.06)\text{pH} = 0.378 - (0.06 \cdot 3.0) = 0.198 \text{ mV} \quad (2.7)$$

El cálculo se aproxima el valor experimental, lo cual corrobora que el cambio de los potenciales de pico, de ambos procesos, es debido al cambio del pH; con transferencia de dos electrones y el intercambio de dos protones.

***d) Determinación del punto de equivalencia en titulación ácido-base empleando el electrodo modificado.***

Las determinaciones de punto de equivalencia ácido-base, se realizaron empleando el electrodo de composito modificado con la membrana de poli5Afen. La membrana se generó potenciodinámicamente, repitiendo el programa de potencial 40 veces, en el intervalo de potencial descrito en la Figura 1.2, para el sustrato correspondiente. El electrodo fue enjuagado e inmerso en la disolución y se procedió a la titulación potencioestática, detectando como señal es el potencial electroquímico de corriente eléctrica nula.

En la Figura 2.5 se muestran las curvas de titulación potenciométrica ácido fuerte-base fuerte empleando; el electrodos de vidrio, Figura 2.5A, y del electrodo modificado con la membrana de poli5Afen, Figura 2.5 B. Se observa que la respuesta a la variación de la concentración de protones, y la determinación del punto de equivalencia, son similares en ambos electrodos. Los resultados de las titulaciones son mostrados en la Tabla 2.1.

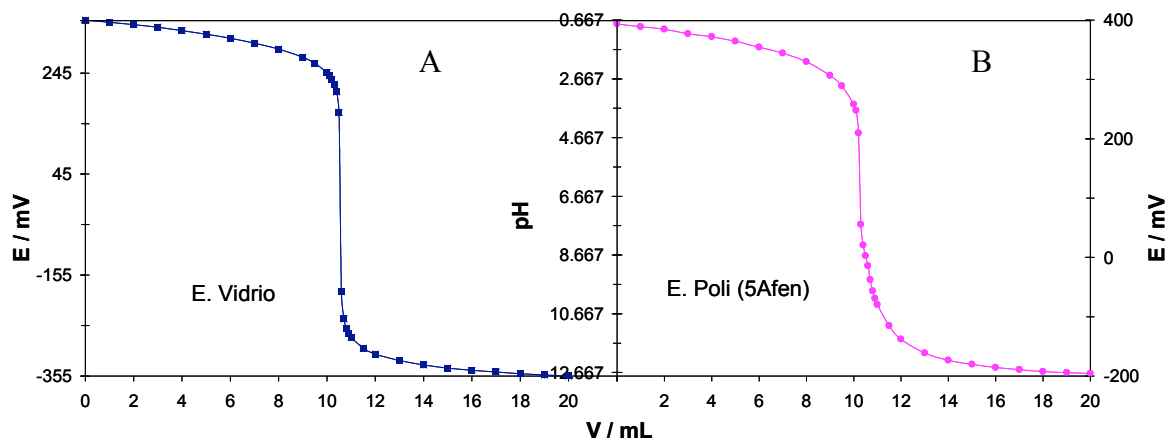


Figura 2.5. Curvas de titulación potenciométrica obtenida durante la titulación de 5ml de ácido sulfúrico 0.5M con NaOH 0.5M utilizando; A) Un electrodo de vidrio y B) electrodo modificado con poli5Afen.

En la Figura 2.6 se muestran curvas de titulación potenciométrica ácido débil-base fuerte empleado; el electrodo de vidrio, Figura 2.6A y el electrodo de composito con la membrana de poli5Afen, Figura 2.6B. Al igual que la titulación ácido fuerte- base fuerte, se presenta la variación de la respuesta en función de la concentración de protones. Así, la determinación del punto de equivalencia, en ambos electrodos es similar. Los resultados de las titulaciones son mostrados en la Tabla 2.1.

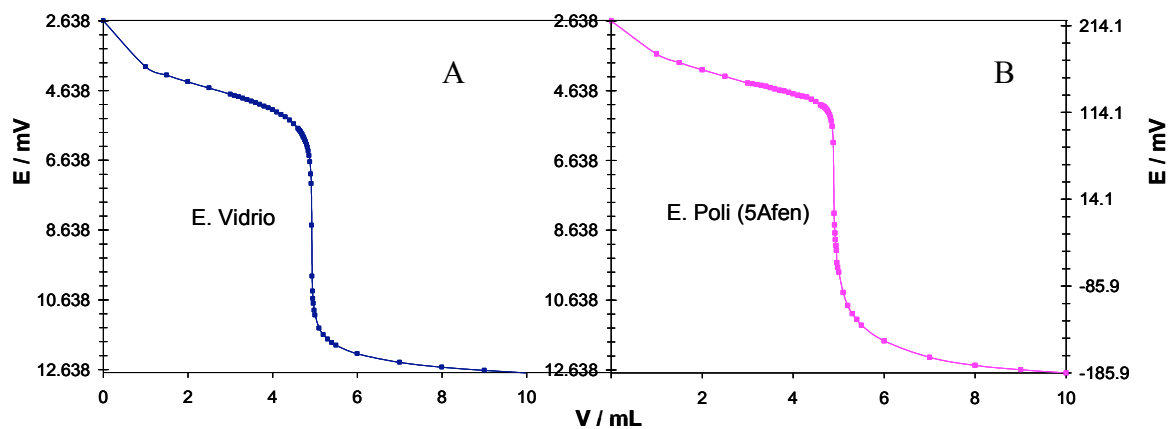


Figura 2.4. Curvas de titulación potenciométrica obtenida durante la titulación de 5ml de ácido acético 0.5M con NaOH 0.5M utilizando; A) Electrodo de vidrio y B) electrodo modificado con poli5Afen.

Tabla 2.1. Resultados de las titulaciones potenciométricas de la comparación del electrodo de vidrio y el electrodo modificado con poli5Afen

	Ácido fuerte-base fuerte				Ácido débil-base fuerte			
	Vol. equivalencia		Concentración		Vol. equivalencia		Concentración	
	Volumen / mL	Error estadístico	M	Error estadístico	Volumen / mL	Error estadístico	M	Error estadístico
vidrio	10.62	0.06	0.526	0.005	4.93	0.06	0.489	0.004
poli5Afen	10.44	0.06	0.516	0.005	4.91	0.06	0.487	0.004

### e) Conclusiones.

Se estudió el efecto de la variación del pH de la membrana poli5Afen, observando la variación de su comportamiento electroquímico, debido al intercambio de dos protones durante la transferencia de carga. También se determinaron los valores de potencial electroquímico estándar de los procesos redox de la membrana

La membrana de poli5Afen se empleó para desarrollar un electrodo de estado sólido para la determinación del punto de equivalencia en titulaciones redox. Cabe aclarar que, aún es posible optimizar el desempeño del electrodo, en relación a varios parámetros operativos, por ejemplo; el tiempo de respuesta, interferencias en sistemas reales y costo-beneficio.

### f) Bibliografía.

1. Galster, H.; **pH measurement; Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation**. Ed. VCH, New York, USA, 1991.
2. Hongwu Xu; *Analyst*, 125(2000), 1783–1786.
3. Correa Lima, A.; *Talanta*, 66(2005), 1,225–228.
4. Y.J. Kim; *Electronics Letters*, 39(2003), 21, 1515-1516.
5. Jinrui Xu; *Anal. Sci.*, 17(2001), i1363-i1365.

6. Leopold, S.; *J. Electroanal. Chem.*, 547(2003), 1,45-52.
7. Kwok-Keung Shiu; *Electroanalysis*, 8(1996), 10, 1160-1164.
8. Christina N.; *Chem. Mater.*, 8(1996), 2579-2585.
9. Sayed, A. M.; *Anal. Chem.*, 75(2003), 1258-1266.
10. Álvarez-Romero, G.A.; *Electroanalysis*, 16(2004), 15, 1236-1246.
11. Espinoza-Ramos, L.I.; *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002), 12, B543- B550.
12. Gómez-Hernández, M.; *Tesis de Maestría*, UAM-Iztapalapa, México D.F., 1999.
13. Willard H.H.; *Instrumental Methods of Analysis*, Fifth edition, Ed. D. Van Nostrand Company. Ney York, 1974.
14. Karyakin, A.A.; *Anal. Commun.*, 36(1999), 153–156.
15. Boldt, F.M.; *Surface Science*, 597(2005), 1-3, 51–64.



## *Capítulo 3*

Comportamiento electroquímico de catecolaminas sobre el electrodo  
modificado con la membrana de poli5Afen.



## Capítulo 3

### Comportamiento electroquímico de la adrenalina sobre el electrodo modificado con la membrana de poli5Afen.

#### *a) Introducción.*

Tanto para el estudio y conocimiento de las funciones fisiológicas como para el desarrollo de métodos analíticos, es necesario el estudiar las reacciones electroquímicas de los neurotransmisores<sup>1</sup>. Para lo cual se han estudiado sus comportamientos, empleado diferentes electrodos modificados para comprender mejor el mecanismo de polimerización. Entre ellos se encuentra los electrodos de carbón vítreo y de pasta de carbón, modificados con polímeros conductores<sup>2</sup>, que permite una mejor resolución de los picos de oxidación debido a la habilidad catalítica de estas membranas<sup>2</sup>. También se han empleado membranas de hexacianoferrato de cobalto<sup>1</sup> y 2-mercaptoetanol<sup>3</sup> autoensambladas para catalizar la oxidación de neurotransmisores.

Por lo que, se han desarrollados otros electrodos modificados para el estudio de catecolaminas, por ejemplo; con monocapas de anilina electroquímicamente depositadas<sup>1</sup>, nanotubos de carbono<sup>4</sup>, aminoácidos como el ácido glutámico<sup>5</sup>, poliacridina roja<sup>6</sup>, politoluidina azul<sup>7</sup>, mono capas autoensambladas; con derivados de pirimidina<sup>8</sup> o complejos macrocíclicos de níquel<sup>9</sup>, complejos de rutenio<sup>10</sup>, poli(2-picolinico)<sup>11</sup>. Además, estas moléculas orgánicas, en su mayoría, no son contaminantes y no requieren de tratamiento de desecho<sup>9</sup>.

En general las catecolaminas presentan catálisis de sus procesos redox frente a electrodos modificados, por ello, su empleo permite el desplazamiento de los potenciales de oxidación a valores menos energéticos, así como la reversibilidad de los procesos redox y evitan la interferencia de reacciones indeseables que compitan con la reacción de interés<sup>8,9</sup>.

Tal es el caso de la adrenalina, que al oxidarla empleando una membrana de polímero conductor, presenta un desplazamiento a valores de pico menos energético y la corriente eléctrica del pico se incrementan, en comparación del electrodo sin modificar; además, de presentar un comportamiento electroquímico irreversible a uno cuasi-reversible, debido a que la membrana permite una transferencia de carga más rápida<sup>2</sup>.

También se ha estudiado el efecto de la variación del pH en las catecolaminas. Observando por lo general a valores de pH superiores a 3, la formación de especies intermediarias. El empleo de electrodos modificados permite la aparición nuevos productos de oxidación<sup>2,12,13</sup>, así como la presencia de nuevos procesos, que ayudan a analizar el mecanismo de oxidación de la adrenalina o para evitar la formación de las otras especies.

En este capítulo se muestra el estudio realizado en este trabajo, sobre el comportamiento electroquímico de la adrenalina, empleando para electrodos modificados con la membrana de poli5Afen, así como el comportamiento del ácido ascórbico, que es el principal interferente en las determinaciones de adrenalina.

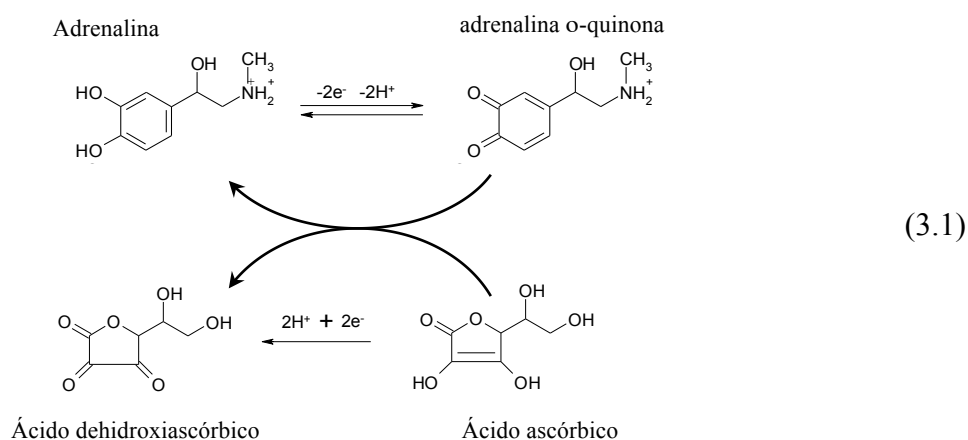
### ***b) Comportamiento electroquímico de la adrenalina y el ácido ascórbico, sobre EPC y composito.***

El estudio del comportamiento electroquímico de la AD y el AA, se realizó empleando EPC y composito, sin modificar. Los electrodos fueron limpiados antes de cada prueba y sumergidos en disoluciones frescas de adrenalina, ácido ascórbico o la mezcla.

En la Figura 3.1 se muestran los voltamperogramas cíclicos para; la adrenalina, el ácido ascórbico y la mezcla, cada uno obtenido por separado, sobre el electrodo de pasta. El voltamperograma de adrenalina presenta un potencial de pico de 260 mV ( $A_{AD-I}$ ) y una densidad de corriente ( $j_p$ ) de  $0.546 \text{ mAcm}^{-2}$ , al invertir el sentido del barrido de potencial se presenta un proceso de reducción con un  $E_p$  de -70 mV ( $C_{AD-I}$ ) y una  $i_p$  de  $-0.251 \text{ mAcm}^{-2}$ ,

la diferencia de potencial electroquímico entre el pico anódico y catódico ( $E_{pA} - E_{pC}$ ) es de 330 mV. Los datos de  $E_p$  e  $j_p$  se muestran en la tabla 3.1.

De acuerdo al mecanismo propuesto por Hawley y Adams<sup>2,14</sup>, el pico  $A_{AD-I}$  corresponde a la oxidación electroquímica, y cuasi-reversible, de la adrenalina a la adrenalina o-quinona (adrenilquinona), Reacción 3.1a, el primer producto de oxidación de la adrenalina. El  $C_{AD-I}$  corresponde por lo tanto, a la reducción de la adrenalina o-quinona a adrenalina<sup>2,13,14</sup>. Recientemente se ha mostrado que la oxidación electroquímica de la AD<sup>15</sup>, genera inicialmente la semiquinona y esta reacciona químicamente para dar la quinona con la transferencia de sólo un electrón.



Por otro lado, la oxidación del ácido ascórbico presenta un pico en 240 ( $A_{AA-I}$ ) y que se asocia a la oxidación del ácido ascórbico al ácido dehidroxiascórbico; con la pérdida de dos electrones y dos protones, Reacción 3.1b. Por lo tanto, la diferencia del potencial de oxidación entre la adrenalina y el ácido ascórbico es de 20 mV. La similaridad de estos procesos provoca el traslape de las señales en un solo pico de oxidación, al tener la mezcla de ambas moléculas, con un  $E_p$  de 270 mV y una  $j_p$  de  $0.956 \text{ mAcm}^{-2}$ . Al invertir el barrido de potencial electroquímico se observa el pico  $C_{AD-I}$  de la quinona, con el mismo  $E_p$  observado en ausencia de ácido ascórbico, sin embargo el valor de su  $j_p$  decrece, debido a que la quinona producida durante la oxidación, es reducida químicamente por el AA en la disolución, Reacción 3.1.

Un comportamiento similar del sistema se observa sobre el electrodo de compuesto, Figura 3.2, donde se muestran tres voltamperogramas cíclicos de la adrenalina, el ácido ascórbico y la mezcla. La adrenalina presenta un  $E_p$  de 290 mV ( $A_{AD-I}$ ), asociado a su oxidación hacia la adrenalina o-quinona. Al invertir el barrido se presenta el proceso de reducción de la quinona  $C_{AD-I}$ . Sin embargo, el electrodo de compuesto presenta una mayor diferencia de  $(E_{pA} - E_{pA}) = 380$  mV que el electrodo de pasta. Por otro lado, el  $A_{AA-I}$  presenta un  $E_p$  de oxidación de 180 mV ( $A_{AA-I}$ ). La mezcla como es de esperar, presenta el mismo valor de potencial electroquímico de la adrenalina, sin embargo la  $j_p$  aumenta, como resultado del traslape de procesos. Los datos de  $E_p$  e  $i_p$  se muestran en la tabla 3.1.

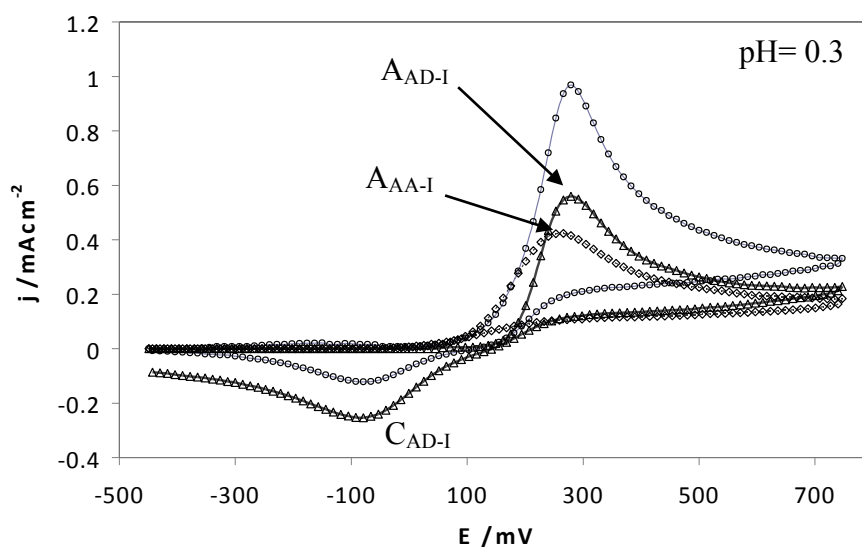


Figura 3.1. VC de AD  $10^{-3}$  M ( $\Delta$ ), AA  $10^{-3}$  M ( $\diamond$ ) y la mezcla de AD-AA  $10^{-3}$  M ( $\circ$ ), en el sistema EPC|disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M, pH 0.3, iniciando en sentido anódico a  $100$   $mVs^{-1}$ .

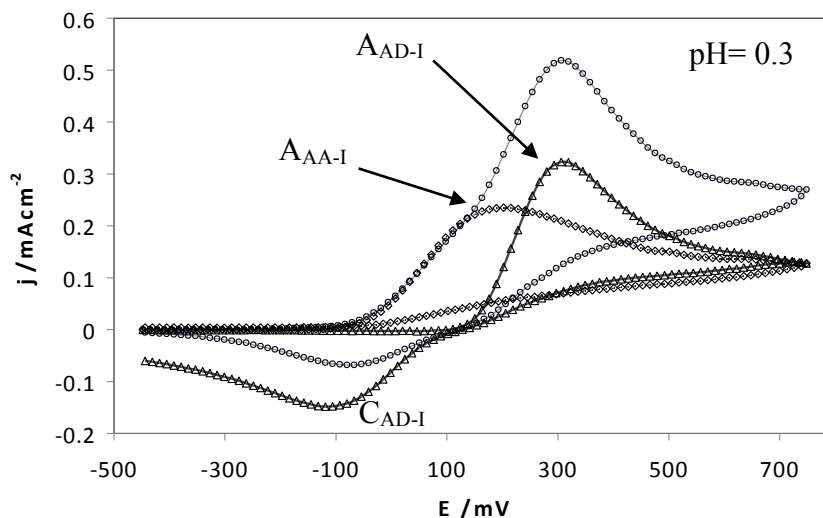


Figura 3.2. VC de AD  $10^{-3}$  M ( $\Delta$ ) AA  $10^{-3}$  M ( $\diamond$ ) y la mezcla de AD-AA  $10^{-3}$  M para cada uno ( $\circ$ ) en el sistema composito|disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M, pH 0.3, iniciando en sentido anódico a  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

Tabla 3.1. Comparación de los  $E_p$  y  $j_p$ , de adrenalina y el ácido ascórbico, empleando los electrodos de pasta y composito, en los sistemas disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 y HCl 0.001 M pH 3.0.

	pH= 0.3					pH= 3.0				
	Anódico		catódico		Ea-Ec/ mV	Anódico		Catódico		Ea-Ec/ mV
	$E_p$ /mV	$j_p$ /mAcm- 2	$E_p$ /mV	$j_p$ /mAcm- 2		$E_p$ /mV	$j_p$ /mAcm- 2	$E_p$ /mV	$j_p$ /mAcm- 2	
AD	260	0.546	-70	-0.251	330	175	0.658	-200	-0.297	375
AA	240	0.418				100	0.296			
EpAD-EpAA	20					75				
Composito										
AD	290	0.321	-90	-0.145	380	210	0.298	-260	-0.072	470
AA	180	0.552				0	0.201			
EpAD-EpAA	290					210				

El cambio de pH afecta el comportamiento electroquímico de las catecolaminas, el principal efecto que ha sido reportado, es la posible reacción de ciclación de las quinonas, así mismo es posible evidenciar la presencia de otros productos de oxidación que en pH muy ácido no son permitidos. A continuación se presenta los resultados de este trabajo sobre el efecto que presentan al cambio del sistema; pH y electrolito soporte, la adrenalina.

En la Figura 3.3 se muestra un voltamperograma cíclico obtenidos en pH 3, para tres ciclos continuos, sobre el electrodo de pasta. Durante el primer barrido anódico se

observa el proceso  $A_{AD-I}$  en 175 mV. Al invertir el sentido del barrido de potencial se observa en -210 mV el  $C_{AD-I}$ , asociado a la oxidación de la quinona, teniendo así, un ( $E_{pA} - E_{pC}$ ) de 375 mV (Tabla 3.1).

Posteriormente aparece un segundo pico de reducción con  $E_p$  de -350 mV ( $C_{AD-II}$ ), asociado a la reducción de leucoadrenocromo a adrenocromo<sup>14</sup>. El leucoadrenocromo es el producto de una reacción sucesiva, Reacción 3.2, que inicia por la protonación<sup>2,13,14</sup> y posteriormente una reacción por adición intramolecular<sup>14</sup> de la adrenalina o-quinona, por medio de la reacción 1,4-Michael y que se encuentra impedida en  $pH < 3$ <sup>2,13,14</sup>. Al iniciar el segundo ciclo se observa la presencia de otro pico de oxidación con  $E_p$  de -340 mV ( $A_{AD-II}$ ) asociado a la oxidación del adrenocromo a leucoadrenocromo<sup>2,16</sup>, Reacción 3.3, el cual es un proceso reversible con  $\Delta E$  de 10 mV, con respecto a su proceso de reducción.

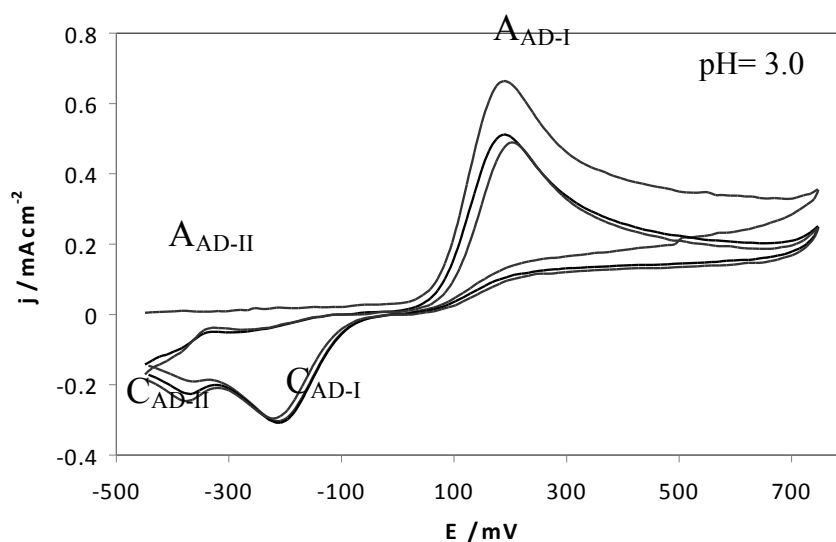
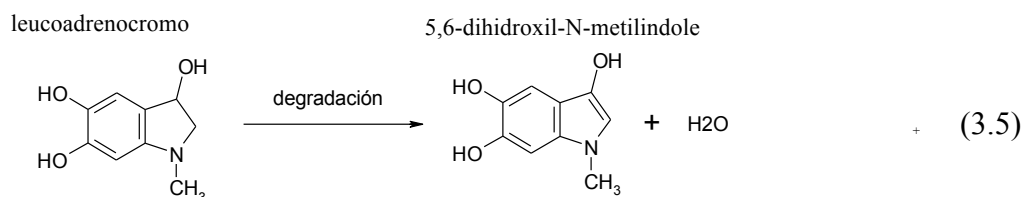
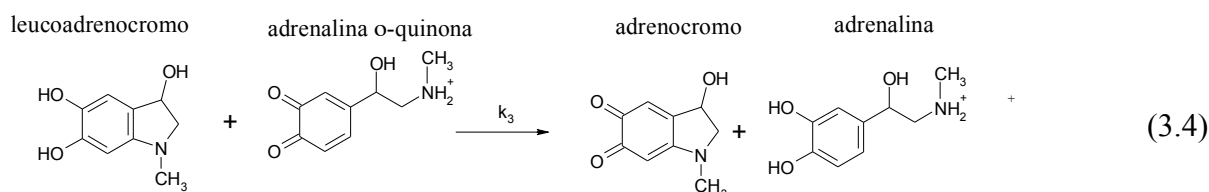
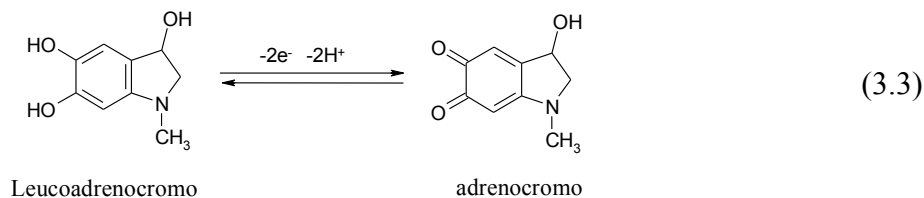
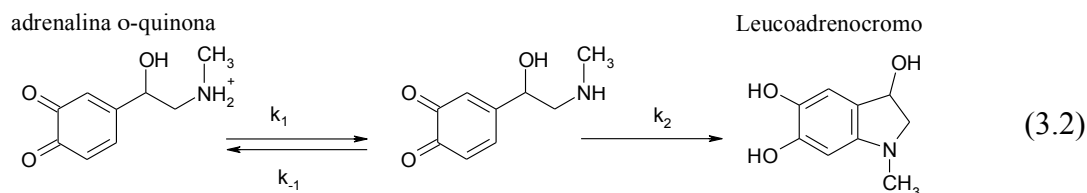


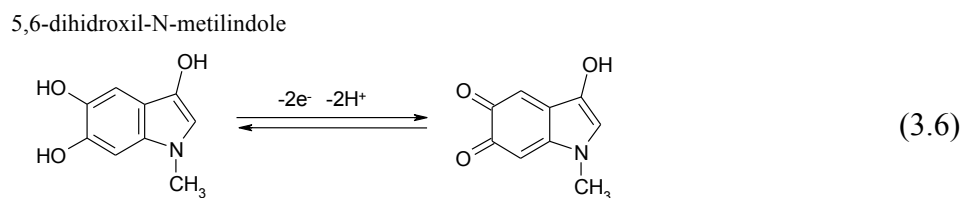
Figura 3.3. VC de AD  $10^{-3}$  M, repitiendo el programa de potenciales 3 veces, en el sistema EPC|disolución acuosa HCl 0.001 M, pH 3, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

El leucoadrenocromo también puede oxidarse en disolución al protonarse en presencia de la adrenalinquinona, para formar el adrenocromo, mientras que la adrenalinquinona se regenera a adrenalina, Reacción 3.4<sup>2</sup> o bien degradarse para generar la 5,6-dihidroxi-N-metilindol, Reacción 3.5<sup>14</sup>.





Finalmente el 5,6-dihidroxi-N-metilindol puede ser oxidado electroquímicamente, reacción 3.6, a su respectiva quinona<sup>14</sup>. Este último proceso no se aprecia en los resultados de este trabajo pues las disoluciones que fueron utilizadas eran frescas y por lo que, no se encontraron productos de degradación del leucoadrenocromo.



En la figura 3.4 se muestra un voltamperograma cíclico, sobre el electrodo de composito a pH 3. Durante el primer ciclo se observa el pico A<sub>AD-I</sub> con Ep de 210 mV. Al invertir el sentido del barrido de potenciales se observa el pico C<sub>AD-I</sub> en -260 mV. La (EpA - EpC) es de 470mV. Finalmente, los picos de reducción de leucoadrenocromo y oxidación

de adrenocromo,  $C_{AD-II}$  y  $A_{AD-II}$ . Comparando con los resultados de mismo valor de pH, pero del EPC, no hay cambios significativos en los valores de Ep.

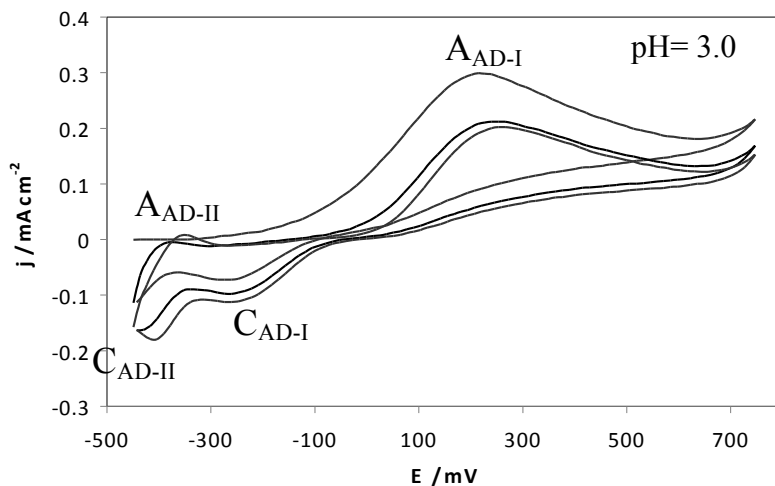


Figura 3.4. Voltamperograma cíclico de AD  $10^{-3}$  M, repitiendo el programa de potenciales 3 veces, en el sistema composito|disolución acuosa HCl 0.001 M, pH 3, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

El AA muestra, en la Figura 3.5, un comportamiento similar observado en pH 0.3 aunque desplazándose a potenciales menos energéticos con un Ep de 100 mV ( $A_{AA-I}$ ), también al igual que en pH 0.3 la señal de la AD se traslapa con la del AA, con una separación con el Ep de la AD de 375 mV.

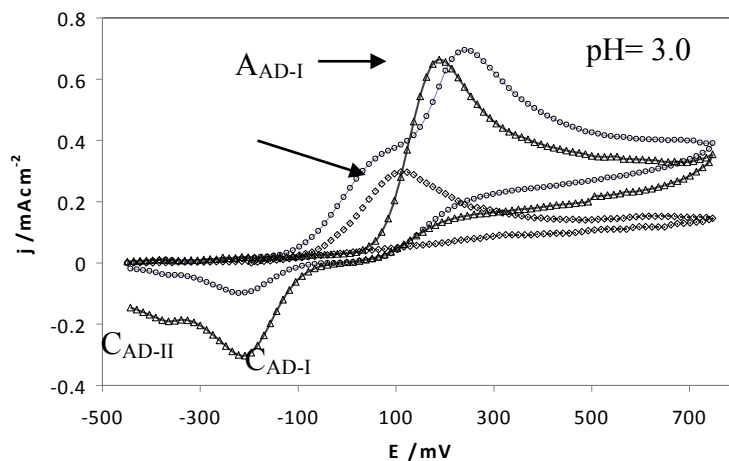


Figura 3.5. VC de AD  $10^{-3}$  M ( $\Delta$ ), AA  $10^{-3}$  M ( $\diamond$ ) y la mezcla de AD-AA  $10^{-3}$  M para cada uno ( $\circ$ ) en el sistema pasta|disolución acuosa HCl 0.001 M, pH 3, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Éste mismo comportamiento a pH 3 en el electrodo de pasta, también se observa para el electrodo de pasta de carbón, Figura 3.6, donde se muestran tres voltamperogramas cíclicos de la adrenalina, del ácido ascórbico y de la mezcla; cada uno obtenido por separado sobre el electrodo de composito. El pico  $A_{AA-I}$  presenta un  $E_p$  de 0 mV, oxidándose a potenciales menores en comparación con el electrodo de pasta, y desplazándose 120mV; por lo que la  $\Delta E$  entre el pico  $A_{AA-I}$  y el  $A_{AD-I}$  es de 210mV (Tabla 3.1). La mezcla presenta el pico de oxidación de ácido ascórbico y posteriormente el pico de adrenalina. La señal de la adrenalina muestra un incremento de la  $j_p$ , como resultado del traslape de la señal de ácido ascórbico.

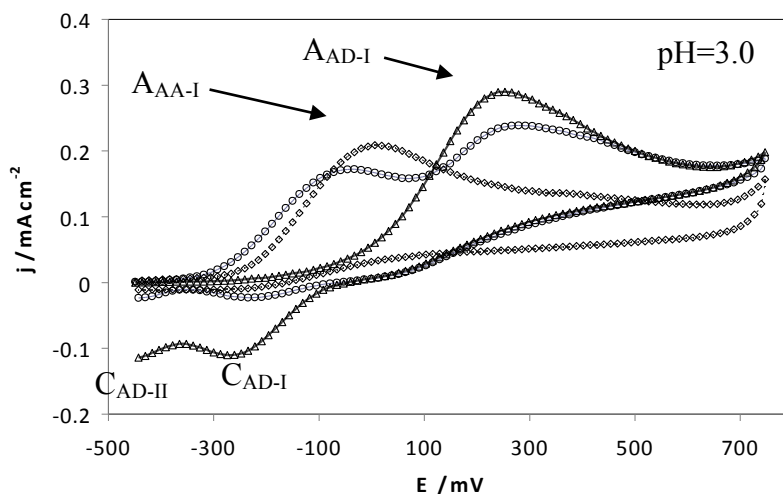


Figura 3.6. Voltamperogramas cíclicos de AD  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\Delta$ ) AA  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\diamond$ ) y la mezcla de AD-AA  $1 \times 10^{-3}$  M para cada uno ( $\circ$ ) en el sistema EPC | disolución acuosa HCl 0.001 M, pH 3, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

### c) Comportamiento electroquímico del ácido ascórbico empleando el electrodo modificado con poli5Afen.

Los resultados que a continuación se muestran, son para los sustratos de EPC y composito, sin embargo, para facilitar la presentación de los resultados, solo se muestran los voltamperogramas del electrodo modificado de pasta. Los resultados de composito se presentan solo en tablas.

En la Figura 3.7 se muestra la comparación del comportamiento electroquímico del ácido ascórbico en pH 0.3; sin la membrana y con ella. En el voltamperograma cíclico con el electrodo modificado puede observarse la presencia del pico con un  $E_p$  de -60 mV, asociado a la suma de contribuciones del pico  $A_{AA-I}$  y el  $P_{5Afen-I}$ , y posteriormente el  $P_{5Afen-II}$  de la membrana sin desplazamiento del valor de  $E_p$ , pero con un incremento en la corriente asociado a la oxidación del ácido ascórbico y seguido por un hombro con un  $E_p$  de 175 mV. Al invertir el sentido del barrido de potencial electroquímico, se presentan el  $P_{(5Afen)-II}$  de la membrana, sin variaciones del valor de  $E_p$  ni  $j_p$ , lo que hace suponer, que la presencia membrana no facilita la formación de otro producto de oxidación que pudiera ser detectado durante la reducción. Los datos de  $E_p$  e  $j_p$  se muestran en la tabla 3.2.

El empleo de la membrana, para ambos electrodos, induce el desplazamiento de los  $E_p$ , lo que indica que la membrana cataliza la reacción de oxidación del ácido ascórbico, sin embargo, el electrodo de pasta modificado tiene un desplazamiento mayor que el de composito modificado; 270 y 120 mV, respectivamente, hacia potenciales menos energéticos. El desplazamiento de la señal puede observarse mejor, en la contribución de la oxidación del ácido ascórbico. Obtenida restando  $j$  de la respuesta sin membrana, a la respuesta con membrana.

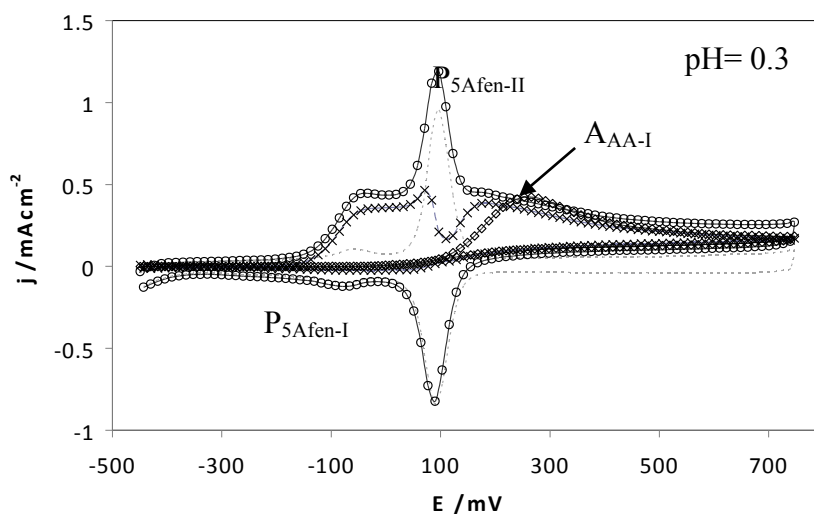


Figura 3.7. VC de AA  $10^{-3}$  M empleando el EPC ( $\diamond$ ), EPC modificado con la membrana de poli5Afen ( $o$ ), el perfil de la membrana (---) y la contribución del AA ( $x$ ) con el EM; en disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5 M, pH 0.3, iniciando en sentido anódico a  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

En la Figura 3.8 se muestra el comportamiento electroquímico del ácido ascórbico en pH 3; sin la membrana de poli5Afen y empleando el electrodo de pasta modificado. Puede observar la presencia de un pico oxidación con un  $E_p$  de -180 mV, asociado a la suma de contribuciones de oxidación de  $P_{(5Afen)-I}$  y  $A_{AA-I}$ . Posteriormente se presenta el  $P_{5Afen-II}$ , con un incremento en la  $j_p$ , asociado a la oxidación del ácido ascórbico, con un  $E_p$  de -65 mV, seguido por la caída de corriente y un hombro con un  $E_p$  aproximado a 0 mV. Al invertir el sentido del barrido de potencial electroquímico, se presentan los procesos de reducción de la membrana, sin mostrar variaciones de sus valores de  $E_p$  e  $i_p$ .

Tabla 3.2. Comparación de los  $E_p$  y  $j_p$  del AA, empleando el EPC y composito; sin modificar y modificados con la membrana de poli5Afen, en los sistemas disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M, pH 0.3 y HCl 0.001 M, pH 3.0.

	pH 0.3		pH 3.0	
	EPC			
	$E_p$ / mV	$j_p$ / mAcm <sup>-2</sup>	$E_p$ /mV	$j_p$ / mAcm <sup>-2</sup>
AA sin membrana	240	0.418	100	0.296
AA con membrana	-30	0.353	-180	0.325
	270		280	
	Composito			
AA sin membrana	180	0.552	0	0.201
AA con membrana	60	0.121	-110	0.218
	120		110	

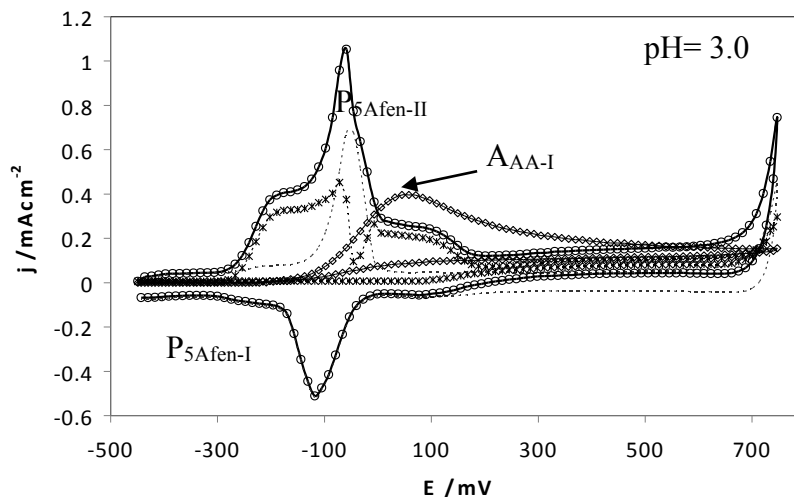


Figura 3.8. VC de AA  $10^{-3}$  M empleando el electrodo de pasta ( $\diamond$ ), electrodo de pasta modificado con la membrana de poli5Afen ( $\circ$ ), el perfil de la membrana (---) y la contribución del AA ( $\times$ ) con el electrodo modificado; en disolución acuosa de HCl 0.001 M pH 3.0, iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

En Figura 3.9 se muestran la comparación de dos voltamperogramas cíclicos a pH 0.3 de la adrenalina, empleando el electrodo de pasta; sin modificar y modificado con la membrana de poli5Afen, además la contribución de la adrenalina al usar la membrana. Al emplear la membrana de poli5Afen, durante la oxidación se presentan tres picos, -60, 90 y 200 mV, los picos  $P_{5Afen-I}$  y  $P_{5Afen-II}$  de la membrana y el pico asociado a la oxidación de la adrenalina. Al invertir el sentido del barrido de potencial, se observa el pico de reducción de 90 mV, sin embargo, muestra un ligero incremento en su  $j_p$ , con respecto al pico de la membrana sin adrenalina, además, también se nota un incremento de la  $j_p$  del  $P_{5Afen-II}$  de la membrana. Ambos incrementos de la  $j_p$  se debe a la contribución de la reducción de la quinona, producida durante el barrido de oxidación.

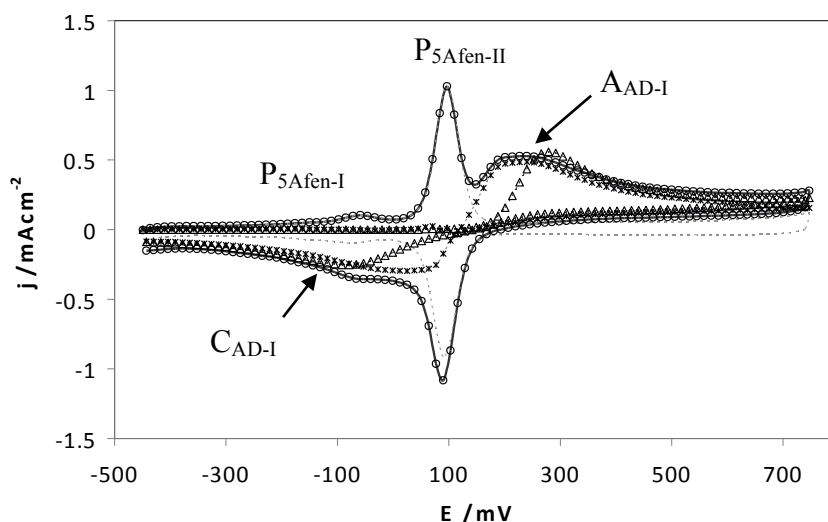


Figura 3.9. VC de AD  $1 \times 10^{-3}$  M sobre EPC ( $\Delta$ ), sobre el electrodo modificado de pasta, (o), además el perfil de la membrana empleada (---) y la contribución de la AD (x) al emplear el electrodo modificado en disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 a) y disolución acuosa HCl 0.001 M pH 3 b), iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Al igual que, para el ácido ascórbico, la membrana puede catalizar la reacción redox de la adrenalina, con respecto al mismo electrodo sin modificar. El electrodo de pasta modificado desplaza el potencial de oxidación 50 mV, a potenciales menos energéticos, por el contrario, el de composito modificado solo 14 mV, pero a potenciales más altos. Los

potenciales de reducción de la quinona presenta un desplazamiento a potenciales más altos, 30 y 15 mV, para pasta y composito modificados, respectivamente.

Por consiguiente, ya que el desplazamiento del  $E_p$  del electrodo de pasta modificado es hacia potenciales menores, su  $(E_{pA} - E_{pC})$  es la mitad que, sin usar la membrana. Esto indica que la membrana cataliza los procesos de oxidación y reducción de la AD, desplazando el potencial de oxidación a potenciales menos energéticos y favoreciendo la transferencia de carga. Por otro lado, el electrodo de composito no presenta mejoría significativa.

En la Figura 3.10 se muestran dos voltamperogramas de adrenalina a pH 3.0; sin emplear la membrana y con ella. Empleando la membrana, durante el barrido anódico, se observan los procesos de la membrana,  $P_{5Afen-I}$  y  $P_{5Afen-II}$ , posteriormente se presenta el proceso de oxidación de la adrenalina con un  $E_p$  de 180 mV. Al invertir el sentido del barrido de potencial, se observa el  $P_{5Afen-I}$  de reducción de la membrana, sin embargo, la carga del proceso incrementa debido a la contribución de la reducción del producto de oxidación de la adrenalina. Esta contribución de la reducción de quinona,  $E_p$  de -70 mV, seguido por otro pico de reducción en -270 mV que corresponde al hombro de la membrana, además, la contribución del proceso de reducción de la quinona. Cabe mencionar que anteriormente se mostró que sin membrana y este pH; se evidencia el proceso redox reversible entre el leucoadrenocromo a adrenocromo. Sin embargo, al emplear la membrana este proceso no se observa, debido tal vez, a que la reacción no es permitida por la membrana.

El  $E_p$  de la oxidación de adrenalina no presenta un desplazamiento importante al usar la membrana, 15 mV, sin embargo a diferencia de pH 0.3, se desplaza hacia potenciales más altos. Por otro lado el potencial de el  $E_p$  de reducción de

La falta de la evidencia de la oxidación del leucoadrenocromo también la presenta el electrodo de composito, en la Figura 3.12b se muestra la comparación de dos voltamperogramas de la AD, sobre el electrodo de composito, sin modificar y modificado

con la membrana de poli5Afen. Se puede observar que al emplear la membrana de poli5Afen se presenta durante el barrido anódico el pico I de la membrana además del proceso de oxidación de la AD con un Ep de 330 mV. Durante el barrido catódico se observa la presencia del pico I de la membrana, sin embargo la carga se incrementa debido a la contribución de la reducción del producto de oxidación de la AD. La contribución de la AD muestra un Ep 330 mV y la reducción a un Ep de -150 mV.

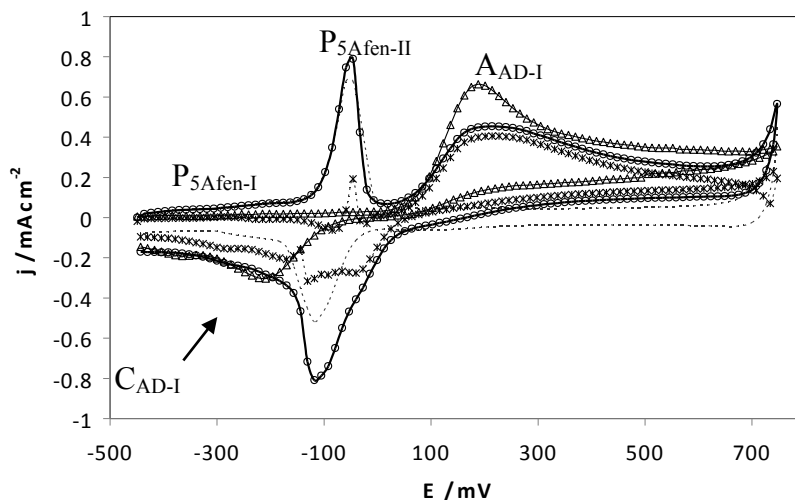


Figura 3.10. VC's de AD  $1 \times 10^{-3}$  M sobre EPC ( $\Delta$ ), sobre el EPC modificado, (o), además el perfil de la membrana empleada (---) y la contribución de la AD (\*) al emplear el electrodo modificado en disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 a) y disolución acuosa HCl 0.001 M pH 3 b), iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Tabla 6.3. Comparación de los Ep y jp, de la AD empleando los EPC y composito; sin modificar y modificados con la membrana de poli(5Afen;) en los sistemas disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M, pH 0.3 y HCl 0.001 M, pH 3.0.

	pH 0.3					pH 3.0				
	EPC					Composito				
	Anódico		Catódico		Ea-Ec/ mV	anódico		Catódico		Ea-Ec/ mV
Ep / mV	jp/ mAcm- 2	Ep/ mV	jp/ mAcm- 2	Ep / mV		jp/ mAcm- 2	Ep/ mV	jp/ mAcm- 2		
AD sin membrana	260	0.546	-70	-0.251	330	175	0.658	-200	-0.297	375
AD con membrana	210	0.477	60	0.306	150	190	0.403	-70	-0.306	260
$\Delta E$	-50		130			15		130		
AD sin membrana	290	0.321	-90	-0.145	380	210	0.298	-260	-0.072	470
AD con membrana	304	0.31	-85	-0.153	389	300	0.308	-90	-0.154	390
$\Delta E$	14		15			90		170		



---

**d) Comportamiento electroquímico de la mezcla de adrenalina y ácido ascórbico empleando el electrodo modificado con poli5Afen.**

En la Figura 3.11 se muestran dos voltamperogramas de la mezcla de adrenalina y ácido ascórbico a pH 0.3; sin emplear la membrana y con ella. Empleando la membrana, durante el barrido anódico, se observan los procesos de la membrana,  $P_1$ , con un incremento de la  $j$  debido a la contribución del pico  $A_{AA-I}$  y también el  $P_{5Afen-II}$ , presenta un ligero incremento, posteriormente se presenta el pico  $A_{AD-I}$ . Al invertir el sentido del barrido de potencial, se observa el  $P_{5Afen-II}$  de reducción de la membrana, la carga del proceso se incrementa debido a la reducción del producto de oxidación de la adrenalina. Posteriormente la suma de  $P_{5Afen-I}$  y la contribución de los procesos de la adrenalina y ácido ascórbico, la diferencia entre el pico  $A_{AA-I}$  y  $A_{AD-I}$  es de 230 mV y con un  $\Delta E = 105$  mV entre  $A_{AD-I}$  y  $C_{AD-I}$ .

En este caso el electrodo de pasta mostró un mejor desempeño en comparación del de composito, en la separación de las señales del ascórbico y la adrenalina, desplazando ambas señales a potenciales menores como se había mostrado para los casos aislados y disminuyendo mejor la diferencia entre los picos  $A_{AD-I}$  y  $C_{AD-I}$ .

En la Figura 3.12 se muestra la comparación de dos voltamperogramas de la mezcla de adrenalina y AA, sobre el electrodo de pasta a pH 3; sin modificar y modificado con la membrana de poli5Afen. Se puede observar que al emplear la membrana durante el barrido anódico un primer pico, asociado a la contribución del pico  $A_{AA-I}$  y el  $P_{5Afen-I}$ , seguido por el  $P_{5Afen-II}$ , mostrando un incremento en la corriente asociado a la contribución de la oxidación del ácido ascórbico, y finalmente la oxidación de la adrenalina. Al invertir el sentido del barrido de potencial se pueden apreciar los procesos,  $P_{5Afen-II}$  y el  $P_{5Afen-I}$ , afectados por el efecto de la contribución del producto de oxidación de la adrenalina. Al igual que por separado, la adrenalina no presenta la formación de las especies oxidadas, asociadas a los picos  $A_{AD-II}$  y  $A_{AD-II}$  ni en pasta, ni en composito modificados. Este último mostró en estas condiciones la mejor separación de las señales entre el ascórbico y la adrenalina, sin embargo, presenta el proceso con menor reversibilidad.

---

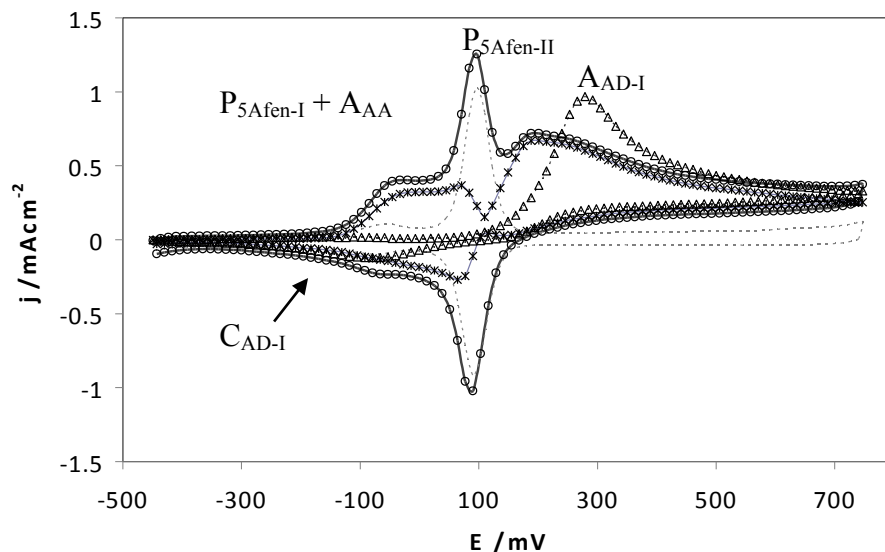


Figura 3.11. VC de AD  $10^{-3}$  M y de AA  $10^{-3}$  M sobre EPC ( $\Delta$ ), sobre el electrodo modificado de compuesto, (o), además el perfil de la membrana empleada (---) y la contribución de la AD (\*) al emplear el electrodo modificado en disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 a) y disolución acuosa HCl 0.001 M pH 3 b), iniciando en sentido anódico a  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

Tabla 3.4. Comparación de los  $E_p$  y  $j$ , de la mezcla de AD y AA, empleando el EPC y compuesto modificados con la membrana de poli5Afen en los sistemas disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 y HCl 0.001 M pH 3.0.

	pH 0.3					pH 3.0				
	Anódico		catódico		Ea-Ec / mV	anódico		catódico		Ea-Ec / mV
	Ep/ mV	ip / mAcm <sup>-2</sup>	Ep/ mV	ip / mAcm <sup>-2</sup>		Ep/ mV	ip / mAcm <sup>-2</sup>	Ep/ mV	ip / mAcm <sup>-2</sup>	
AD	180	0.685	60	-0.257	120	60	0.499	-45	-0.265	105
AA	-40	0.32				-220	0.243			
EpAD-EpAA	220					220				
	Composito					Composito				
AD	230	0.408	-50	-0.124	280	340	0.362	-110	-0.063	450
AA	70	0.118				10	0.215			
EpAD-EpAA	160					330				

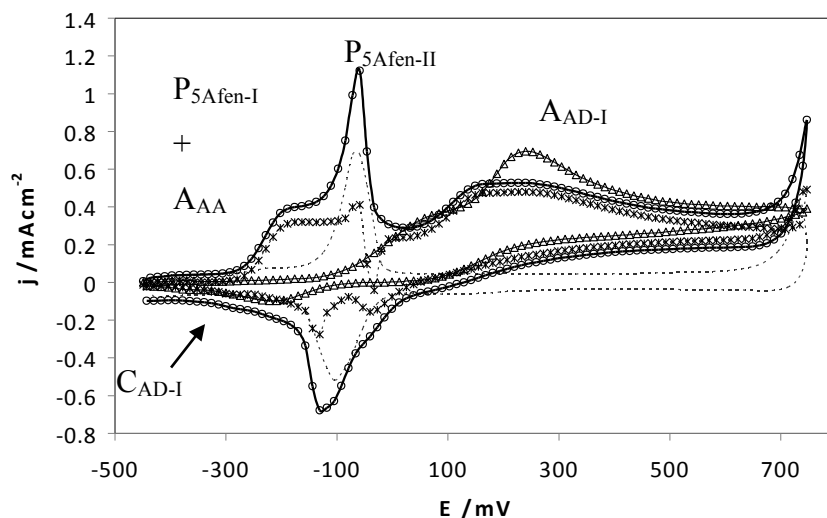


Figura 3.12. Voltamperogramas cíclicos de AD  $1 \times 10^{-3}$  M y de AA  $1 \times 10^{-3}$  M sobre EPC ( $\Delta$ ), sobre el electrodo modificado de compuesto, ( $\circ$ ), además el perfil de la membrana empleada (---) y la contribución de la AD ( $*$ ) al emplear el electrodo modificado en disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 a) y disolución acuosa HCl 0.001 M pH 3 b), iniciando en sentido anódico a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Se pudo observar que, tanto para los electrodos modificados de pasta como los de compuesto, las densidades de corriente eléctrica de la adrenalina en la mezcla, son mayores en ausencia de la membrana. Esto se debe a la separación de los picos de adrenalina y ascórbico, debido a que la contribución del ácido ascórbico es menor. En la Tabla 3.5 se muestra la comparación de los  $E_p$  de la adrenalina y el ácido ascórbico. Con los electrodos sin modificar y modificados, en los pH trabajados. El empleo de la membrana, en ambos sustratos y en los dos sistemas, aumentan la diferencia entre los picos  $A_{AA-I}$  y  $A_{AD-I}$ . Debido a que, la membrana facilita la transferencia de electrones, catalizando la reacción de oxidación y desplazando los potenciales electroquímicos a valores menos energéticos.

Tabla 3.5. Comparación de los  $E_p$  de la mezcla de AD y AA, empleando el EPC y composito modificados con la membrana de poli5Afen en los sistemas disolución acuosa  $H_2SO_4$  0.5 M pH 0.3 y HCl 0.001 M pH 3.0.

		pH 0.3			pH 3.0			
		Pasta						
		AA	AD	dif	AA	AD	dif	
Sin membrana		240		20	100		75	
			260			175		
		250	260	10	250	260	10	
con membrana		-30		240	0		190	
			210			190		
		-40	180		220	-220		60
		Composito						
Sin membrana		180		110	0		240	
			290			240		
		170	290	120	-10	260	270	
con membrana		60		244	110		190	
			304			300		
		70	230		160	10		340

**e) Conclusiones.**

Se concluye que, el electrodo de composito presenta una mayor separación entre las  $j_p$  de la adrenalina el ácido ascórbico, en comparación con electrodo de pasta sin modificar. Así mismo, se observó que la membrana de poli5Afen facilita la reversibilidad entre la adrenalina y sus especies oxidadas. Debido a la catalización de la transferencia de carga, en presencia de la membrana.

Los potenciales electroquímicos de oxidación se desplazan a potenciales menos energético, en presencia de la membrana, y es más evidente en el electrodo de pasta. El cambio de pH, muestra mejorar la separación de las señales de oxidación y desplazando los potencial a valores menos energéticos.

**f) Bibliografía.**

1. Venton, B.J.; *Anal. Chem.*, 75(2003), 414-421.
2. Huai-Sheng Wang; *J. Electroanal. Chem.*, 570(2004,) 1, 83-90.
3. XiuHua Zhang; *Sensors* 3(2003), 61-68.
4. Lingyan Jiang; *Analytical Sciences*, 20(2004), 4, 1055-1059.
5. Gelbert, M.B.; *Anal. Chem.*, 58(1986), 6, 1028-1032.
6. Yuzhong Zhang; *Sensors*, 3(2003), 443-450.
7. Yanling Chen; *Analytical Sciences*, 20(2004), 12, 1725-1728.
8. Miao Chen; *Electroanalysis*, 10(1998), 7, 477-479.
9. Chellappan Retna Raj, J. *Electroanal. Chem.*, 496(2001), 1-2,44-49.
10. Santos, P.M.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 117(2006), 8, 1634-1641.
11. Hong Zhao; *Analyst*, 126(2001), 358-360.
12. Codognoto, L.; *Talanta*, 72(2007), 2, 427-433.
13. Shen-Ming Chen; *J. Electroanal. Chem.*, 547(2003), 2, 179-189.
14. Suk Han Kim; *Electrochimica Acta*, 45(2000), 18, 2889-2895.
15. Corona-Avenidaño, S.; *J. Electroanal. Chem.*, 609(2007), 1, 17-26.
16. Edward L.; *Analytical Chemistry*, 66(1994), 2, 3611-3617.



## *Capítulo 4*

Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen empleado en la determinación voltamperométrica de adrenalina en presencia de ácido ascórbico.





## Capítulo 4

### Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen empleado en la determinación voltamperométrica de adrenalina en presencia de ácido ascórbico.

#### **a) Introducción.**

El interés en la determinación de algunos neurotransmisores como las catecolaminas, y especialmente la adrenalina(AD), se debe a que su concentración se encuentra relacionada con diferentes patologías del sistema nervioso central, como el Alzheimer o el Parkinson<sup>1-4</sup>, por lo cual, se desarrollan métodos para determinarlo, tanto en sistemas biológicos<sup>1,3,5-9</sup> como en sistemas artificiales<sup>10-11</sup>, como los preparados farmacéuticos empleados en tratamientos de asma bronquial, hipertensión y deficiencias cardíacas<sup>1-4</sup>. Por lo que, la determinación de adrenalina permitirá controlar su dosificación<sup>2,4,10-12</sup>, además del control de calidad de productos terminados<sup>2,10-11</sup>.

Los primeros métodos empleados para la determinación de adrenalina aprovecharon las propiedades fluorescentes de las monoaminas para determinaciones espectroscópicas<sup>4,9,10</sup> en la actualidad, diversos métodos se emplean para su determinación, destacando entre ellos los cromatográficos<sup>2,5,8</sup> y los espectroscópicos<sup>2,13</sup>. Sin embargo, éstos presentan algunas desventajas que impiden su aplicación en sistemas en donde es necesario miniaturizar el sistema de detección, que sea de fácil manejo y por lo que la mejor alternativa son los sensores químicos.

Se han desarrollado métodos electroquímicos para la determinación de catecolaminas empleando sensores químicos, usando técnicas de detección tanto amperométricas<sup>6,14</sup> como voltamperométricas<sup>1,6-7,13</sup>; no obstante, la determinación electroquímica de la adrenalina tanto en sistemas biológicos como artificiales, presenta la

interferencia que es generada por la presencia del ácido ascórbico debido a la similaridad de su comportamiento con la AD<sup>2,14-15</sup>, además, el AA se encuentra ampliamente distribuido y en grandes concentraciones plasmáticas<sup>2-3,14</sup>. De la misma manera, los sistemas artificiales<sup>2,8,10,11</sup>; como los productos farmacéuticos<sup>2, 11-12</sup> en los que el ácido ascórbico esta presente como parte del excipiente para evitar la oxidación de la adrenalina.

La principal parte del sensor químico es la membrana y que puede ser de un polímeros conductores, presentan varias aplicaciones, entre las cuales se encuentra el empleo como matriz para inmovilización de moléculas más selectivas como enzimas, ionóforos complejos supramoleculares y anticuerpos.<sup>7,14,16</sup> Los polímeros conductores más aplicados en sensores químicos para determinaciones analíticas son; el poliacetileno, el polipirrol y la polianilina<sup>13,15-18</sup>.

Otra característica que deben presentar los sensores químicos es la validación de métodos analíticos, que fueran desarrollados inicialmente para la industria alimenticia y metal-metálica a mediados del siglo pasado<sup>19</sup>. A partir de ahí se han creado legislaciones por parte de entidades regulatorias de industrias o gubernamentales, como lo son la FDA<sup>19</sup> y la USP<sup>20</sup>, que presentan procedimientos analíticos para la caracterización de métodos analíticos<sup>21</sup>. Así mismo, existen otros protocolos y guías redactadas por otras organizaciones, como las publicaciones IUPAC<sup>21-23</sup>, las ISO, AOAC internacional, The international conference on harmonization (ICH)<sup>24-26</sup>, la legislación Europea con las guías “acreditation for chemical laboratorios” y “Quality Assurance for reserch and development and non-routine analysis” publicadas por EUROCHEM en colaboración con WELAC y CITAC<sup>27,28</sup>. Los criterios analíticos para la validación de métodos analíticos recomendados por estas organizaciones son: exactitud, precisión, selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de linealidad y robustez.

El objetivo de éste capítulo de la tesis, es el desarrollo de un nuevo sensor para la determinación de AD en presencia de AA en un preparado farmacéutico, mediante el empleo de una membrana de polímero conductor. Analizando los efectos del método de síntesis y sus parámetros sobre la respuesta de la AD y el AA. Los parámetros fueron

optimizados en función de la densidad de corriente eléctrica ( $j_{pAD}$ ) como la repuesta; la síntesis se optimizó en función de criterios analíticos del sensor. La respuesta fue optimizada mediante el diseños de experimentos factoriales, empleando para ello herramientas computacionales como los software's Excel y Origin.

**b) Optimización de la respuesta voltamperométrica del EM-poli5Afen en función de los parámetros de síntesis.**

Las membranas de polímeros conductores presentan la ventaja de su estabilidad química y mecánica. Además de fáciles procedimientos de síntesis<sup>29</sup>, como fue demostrado en el capítulo 1, la membrana de poli5Afen puede ser generada electroquímicamente empleando tanto métodos potencioestáticos como potenciodinámicos. A continuación se mostrará la variación de los parámetros experimentales de ambas metodologías. En el método potenciodinámico; el número de repeticiones del programa de potencial y el potencial de inversión. En el método potencioestático, los parámetros son el potencial impuesto y el tiempo de imposición.

Como determinar la variación del comportamiento de la membrana es importante, pues algunas membranas presentan variación, por ejemplo, de color dependiendo de su espesor, el cual puede controlarse mediante el número de ciclos durante la síntesis<sup>30,31</sup>, de la misma manera sucede con la concentración del monómero. Sin embargo, se ha observado que a bajas concentraciones de monómero se obtienen depósitos más uniformes y homogéneos, con buena distribución y adhesión al electrodo; mientras que, al incrementar la concentración, se observa que la membrana es escamosa, poco regular y con poca adhesión<sup>32</sup>. Lo cual implica que, para obtener mejores propiedades de la membrana, es mejor el empleo de bajas concentraciones de monómero y con ello una velocidad baja de polimerización.

Así mismo, el potencial electroquímico se han empleado para obligar a modificar la conformación de transición de una monocapa, resultando un cambio en la capacidad de la membrana de interactuar con el agua. Esta propiedad también depende del nivel de dopaje

de la cadena y puede ser también reversible al aplicar nuevamente un potencial electroquímico y modifica la carga de la red polimérica<sup>33</sup>.

A continuación se muestra el estudio del efecto del método electroquímico, y algunos parámetros experimentales en la síntesis de la membrana.

i. *Efecto del método electroquímico de síntesis en la respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen.*

En la Figura 4.1 se muestra la síntesis y caracterización de una membrana de poli5Afen sobre el electrodo de pasta. Este electrodo es empleado para el estudio, debido a que el sustrato facilita la regeneración de su superficie y además que presentan comportamiento similar al compuesto. En este estudio y los posteriores, nos interesa para la aplicación analítica por lo que se empleará un electrodo de referencia de Ag|AgCl en un sistema de pH 3.0.

Así mismo, las comparaciones y estudio se hacen en función de la carga (Q), y ya que no se comparará con otros sustratos, y se emplea corriente en vez de densidad de corriente. Por otro lado, en las VDP no fueron realizados barridos catódicos, pues solo interesa el estudio de la oxidación, sin embargo, para regenerar la membrana y asegurarse que se encuentra en su estado inicial, después de cada barrido anódico, se imponen 0 mV durante 30s para tener la membrana se encuentra en su estado inicial.

La figura 4.1a se muestra la polimerización potenciodinámica de la 5Afen mediante voltamperometría cíclica, repitiendo el programa de potenciales 15 ciclos, en un intervalo de potencial de 300 a 1200 mV, en pH 0.3. Durante el primer barrido anódico dos picos de la oxidación del monómero en 880mV con una  $i_p$  25  $\mu$ A y un segundo pico en 1080mV con una  $i_p$  de 34  $\mu$ A, asociado a la incorporación de los monómeros a la red polimérica. Al invertir el sentido del barrido de potencial se presenta un pico de reducción en 530 mV ( $P_{5afen-II}$ ) y una  $i_p$  de 9  $\mu$ A y una carga 42.4  $\mu$ C, posteriormente se presenta un segundo pico de reducción con un  $E_p$  en 320 mV ( $P_{5afen-I}$ ), una  $i_p$  2  $\mu$ A y una carga de 5.4  $\mu$ C. Por

otro lado, al iniciar el segundo barrido se obtienen dos picos de oxidación  $P_{5afen-I}$  en 360 y en 530 mV el  $P_{5afen-II}$  que presentan los mismos valores de  $i_p$  que los procesos catódicos observados durante el segmento anterior. Al incrementar el número de ciclos se observa el aumento de la carga del pico de 530mV, de acuerdo al comportamiento típico que presenta la síntesis de polímeros conductores<sup>30,31</sup>.

El electrodo fue enjuagado y se sumerge en una disolución del mismo electrolito soporte empleado en la síntesis, ácido sulfúrico 0.5M en ausencia del monómero. Se le realiza un voltamperograma cíclico (VC) en el intervalo de potenciales de 300 a 800mV, iniciando en 300 mV en sentido anódico a una velocidad de barrido de potencial de 100  $mVs^{-1}$ , que puede observarse en la Figura 4.1b. En el barrido anódico se notó la presencia de dos picos de oxidación: el primero en 360 mV ( $P_{5afen-I-ox}$ ) con una  $i_p$  de 6  $\mu A$  y una carga de 12.9  $\mu C$  y, el segundo, en 530 mV ( $P_{5afen-II-ox}$ ) con un  $i_p$  de 69  $\mu A$  y una carga de 221.7  $\mu C$ . Ambos picos asociados a los proceso de oxidación de la membrana, observado también durante la síntesis. Al invertir el barrido de potenciales se generan dos picos de reducción, en los mismos potenciales de oxidación,  $i_p$  y cargas, lo cual muestra un proceso reversible, correspondiente a los procesos redox de una especie adherida al electrodo<sup>30,31</sup>. Este comportamiento de carga y descarga ha sido observado en polímeros que en su forma conductora son dopados por aniones o protones<sup>2</sup>, intercalados dentro de la red para mantener la electroneutralidad durante los procesos redox<sup>33</sup>.

Esta propiedad de oxidación y reducción puede producir cambios de la conformación de la cadena polimérica como la separación entre sus cadenas y en movimientos de la cadena<sup>35</sup> o cambio de volumen<sup>36</sup>, y que se deben a los movimientos iónicos, generado por la reacción electroquímica que es inducida por el cambio de potencial electroquímico, modificando el estado redox de la membrana. Durante el cambio de volumen, los iones se insertan<sup>35</sup> en los espacios libres, expandiendo el polímero y viceversa<sup>36</sup>.

Por otro lado, considerando que la AD presenta una mejor estabilidad en pH 3.0<sup>37</sup> y como se muestra en los resultados del capítulo 2, usando la membrana no se favorece la

---

síntesis de otros productos de su oxidación. Se analiza la respuesta de la membrana a este pH mediante la técnica electroquímica voltamperometría diferencial de pulso (DVP), Figura 4.1c. Para ello se usó el electrodo modificado con la membrana de poli5Afen, inmerso en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M en medio ácido pH 3. Puede observarse la presencia de dos picos de oxidación, a 180 mV ( $II_{ox-poli}$ ) con una ip de  $12 \mu A$  y en 360 mV ( $I_{ox-poli}$ ) con una ip de  $460 \mu A$ .

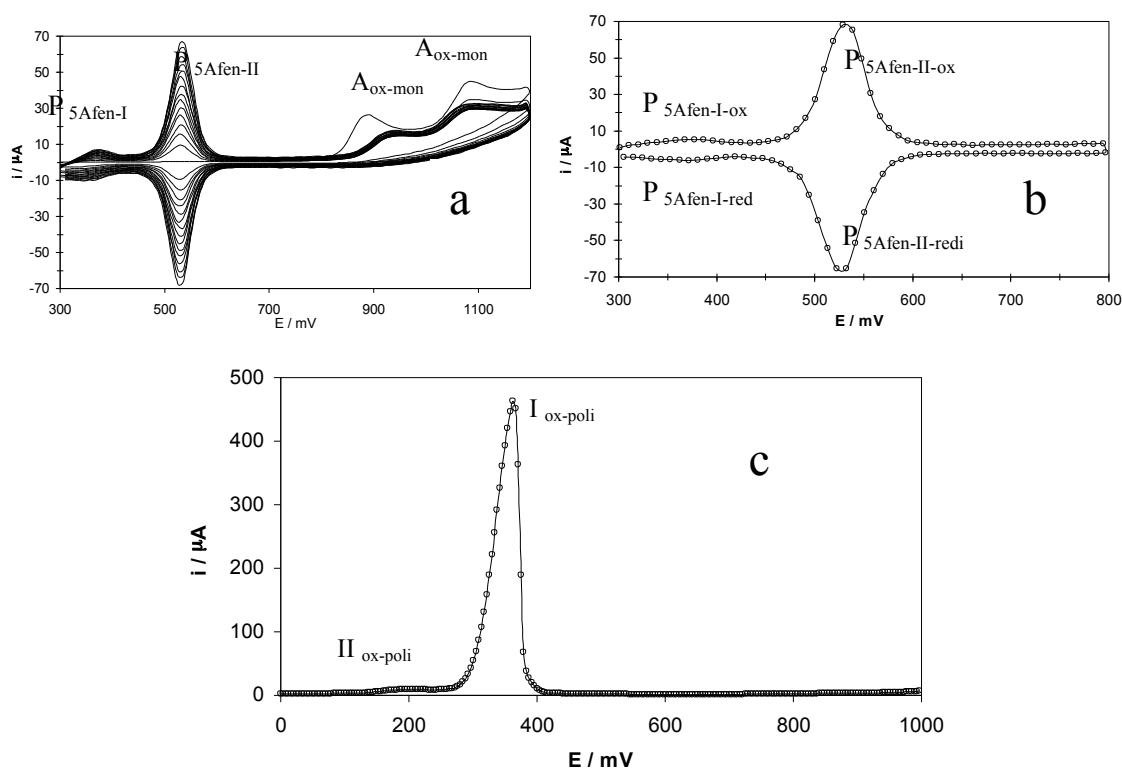


Figura 4.1. a) Polimerización potenciodinámica de la 5Afen en el sistema EPC|disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M y 5Afen  $5 \times 10^{-4} M$ , pH 0.3, repitiendo el programa de potencial 15 veces, en un intervalo de potencial de 300 a 1200mV, a una velocidad de barrido de  $100 mVs^{-1}$ . b) VC del sistema electrodo modificado poli5Afen, generado en la Figura4.1a, en el EM-Poli5Afen|disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M, pH 0.3, en el intervalo de potencial de 300 a 800mV a una velocidad de  $100 mVs^{-1}$ . c) VDP empleando la membrana de poli5Afen, en el sistema EM-Poli5Afen|disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $60 mVs^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

Cabe resaltar que los  $P_{5afen-I}$  y  $P_{5afen-II}$  que se presentan en la Figura 4.1c también están asociados a la oxidación de la membrana, de igual manera que los observados en la

Figura 4.1b. En la DPV, ambos picos presentan un desplazamiento a potenciales menores con respecto a los observados en la VC. El pico I<sub>ox-poli</sub> se presenta en 530 mV en la VC a pH 0.3, mientras que en la DVP a pH 3.0, a potenciales más negativos, situándose en 360 mV. De la misma manera, el pico II<sub>ox-poli</sub> presenta este tipo de desplazamiento de 320 mV en la VC a pH 0.5, a 180 mV en la DVP a pH 3.0.

Por otro lado, en la Figura 4.2a se muestra la síntesis de la membrana de poli5Afen mediante la síntesis potencioestática, imponiendo un salto de potencial de 0 a 1100mV durante 5 minutos sobre el EPC. El cronoamperograma inicia con una corriente de 120  $\mu$ A con una caída que sigue la ecuación de Cottrell con una función  $i=2.26 A^{3/2} t^{-0.5} + 2.27 \times 10^{-6} A$  con una  $r^2$  de 0.997, lo que muestra que el proceso se encuentra limitado por la difusión del monómero. Esto mismo ya ha sido demostrado en el capítulo 1, mediante la aplicación de los modelos que describen la formación de nuevas fase electroquímicas<sup>38</sup>.

En la Figura 4.2b se presenta el VC empleando la membrana de poli5Afen en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en un intervalo de potencial de 300 a 800 mV. Se puede observar la presencia de dos picos de oxidación el primero a 360 mV (II<sub>ox-poli</sub>), una ip de 9  $\mu$ A y una carga 8.6  $\mu$ C y el segundo en 520 (I<sub>ox-poli</sub>) con una ip de 22  $\mu$ A y una carga de 14.9  $\mu$ C. Al invertir el sentido del barrido, ambos picos presentan sus respectivos procesos de reducción al mismo Ep y el mismo valor pero de signo negativo para la ip y la Q.

En la Figura 4.2c se muestra el VDP empleando la membrana de Poli5Afen generado potencioestáticamente, en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M en medio ácido pH 3.0. Puede observarse la presencia de dos picos, el primero en 180mV y una ip de 16.3  $\mu$ A, y el segundo a 350 mV con una ip de 68  $\mu$ A.

Ambos procesos de redox, P<sub>5afen-I</sub> y P<sub>5afen-II</sub>, observados en la Figura 4.2c se asocian a los observados en la Figura 7.2b. Así el pico I en la DVP se encuentra en 360 mV y el II en 180 mV, mientras que en la VC se observan en 530 y 320, respectivamente, debido al cambio del medio electrolítico, como se mostró en el método potenciodinámico.

Por otro lado, al comparar los picos I y II observados en la síntesis potenciostática con los obtenidos en la potenciodinámica, se observa que hay una variación en la intensidad de la corriente, pero los potenciales de los picos se mantienen, sin afectarse las propiedades electroquímicas de la membrana.

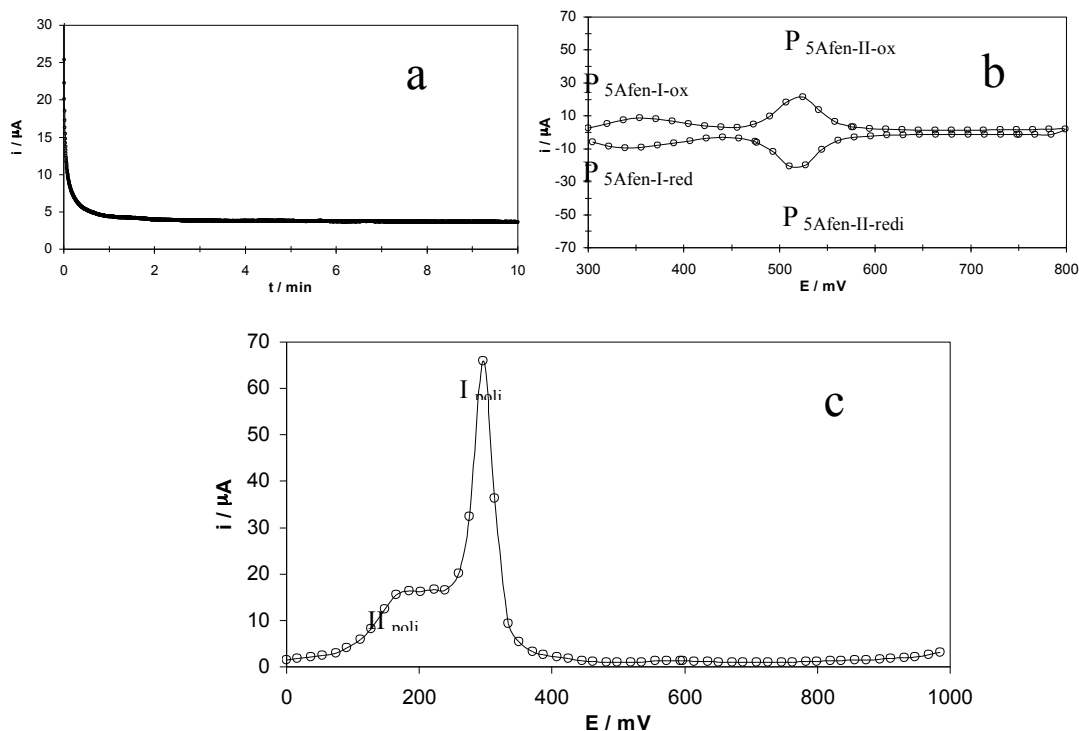


Figura 4.2 a) Polimerización potenciostática al imponer un salto de del potencial de corriente nula a 1100mV, durante 5 min, de la 5Afen en el sistema EPC|disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M, 5Afen  $5 \times 10^{-4}M$ , pH 0.3. b) VC del sistema EM-Poli5Afen | Disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M pH 0.3, en el intervalo de potencial de 300 a 800mV a una velocidad de 100mVs-1.c) VDP empleado la membrana de Poli5Afen, generado en la Figura 7.3a, en el sistema EM-Poli5Afen | disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de 60  $mVs^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

Finalmente, asociando la carga (Q) de todo el barrido con la cantidad de membrana adsorbida a la superficie del electrodo, se observa que el método potenciodinámico permite la generación de membranas de mayor cantidad de masa en comparación con el potenciostático.



ii. *Efecto de los parámetros de síntesis potenciodinámica en la respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen.*

La Figura 4.3a se muestran los VC en el sistema pH 0.3, empleando tres membranas de Poli5Afen generadas a diferente número de ciclos, 5, 10 y 15. Se observa un incremento en la intensidad de la corriente de los procesos redox de la membrana. Ambos procesos se incrementan, lo cual indica que hay un incremento de la cantidad de especie adsorbida sobre el electrodo, y por lo tanto, la formación de mayor cantidad de membrana. De la misma manera, en la Figura 4.3b, en pH 3.0, el desplazamiento del  $P_{5Afen-II}$  hacia potenciales más positivos, es debido al incremento de la cantidad de membrana, ya que el proceso redox de la membrana se encuentra controlado por la transferencia de carga, por lo que la corriente incrementa hasta oxidar toda la membrana y posteriormente cae abruptamente; así, mientras mayor sea el espesor de la membrana, el potencial de caída del pico I será a potenciales mayores.

En la Figura 4.3c y d se muestra la carga de cada uno proceso en función del número de ciclos. El incremento de la carga, en ambos caso, es proporcional al número de ciclos, sin embargo, se observó que a más de 15 ciclos, se presenta una disminución en la tendencia, posiblemente asociada a la pasivación de la conductividad de la membrana como consecuencia del incremento del espesor.

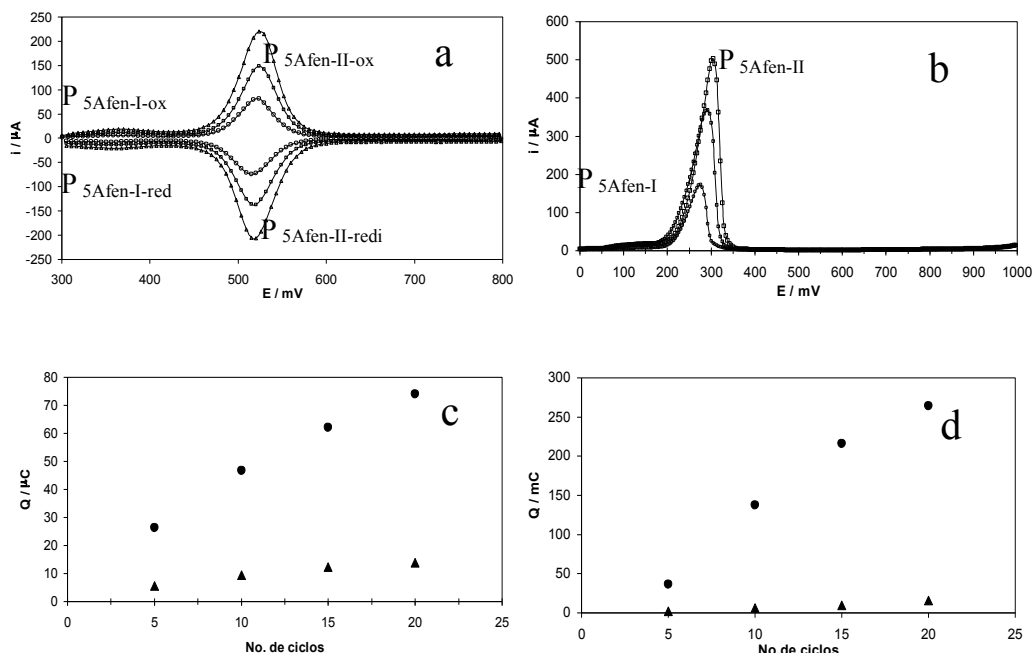


Figura 4.3. a) VC de tres membranas de Poli5Afen, generadas potenciodinámicamente a diferentes número de ciclos, 5 (○), 10 (□) y 15 ciclos (▲), en el sistema EM-poli5Afen |Disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M pH 0.3, en el intervalo de potencial de 300 a 800mV a una velocidad de  $100mVs^{-1}$ . b) VDP empleando la membrana de poli5Afen generadas potenciodinámicamente a diferentes número de ciclos, 5 (▲), 15 (○) y 20 ciclos (□). En el sistema EM-poli5Afen | disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica a una velocidad de barrido de  $60 mVs^{-1}$  y una amplitud de pulso de 70 mV. c) y de d) muestran la carga de los picos I (▲) y II (●), obtenidos de la Figura 4.3a y b, respectivamente, en función del número de ciclos empleados en la síntesis.

En la Figura 4.4a se muestran los VC en pH 0.3, correspondientes a una membrana de poli5Afen generadas a diferentes  $E_{\lambda+}$ , 1050, 1100 y 1150mV. Puede observarse el desplazamiento del valor de  $P_{5Afen-I}$  y  $P_{5Afen-II}$ , a potenciales más positivos, al incrementar el valor del potencial de inversión, debido a que a potenciales mayores, la síntesis de la membrana se ve favorecida. Sin embargo, a pH 3.0, en la Figura 4.6a, se muestra la comparación de tres VDP, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generadas a diferente  $E_{\lambda+}$ , en disolución acuosa de NaCl 0.1M en medio ácido y el potencial de  $P_{5Afen-II}$  no muestra una variación significativa. La cargase comporta de manera similar al medio no así la Q.

La carga en ambos pH's se muestran incrementar en función del potencial de inversión. Así mismo se observa que a potenciales superiores a 1100 mV, se favorece la formación de  $P_{5Afen-II}$ , debido a que en esta región de potencial, se lleva a cabo la incorporación de monómero a la red polimérica. Por otro lado, el pico II no presenta una variación significativa en su  $E_p$  o su  $Q$ .

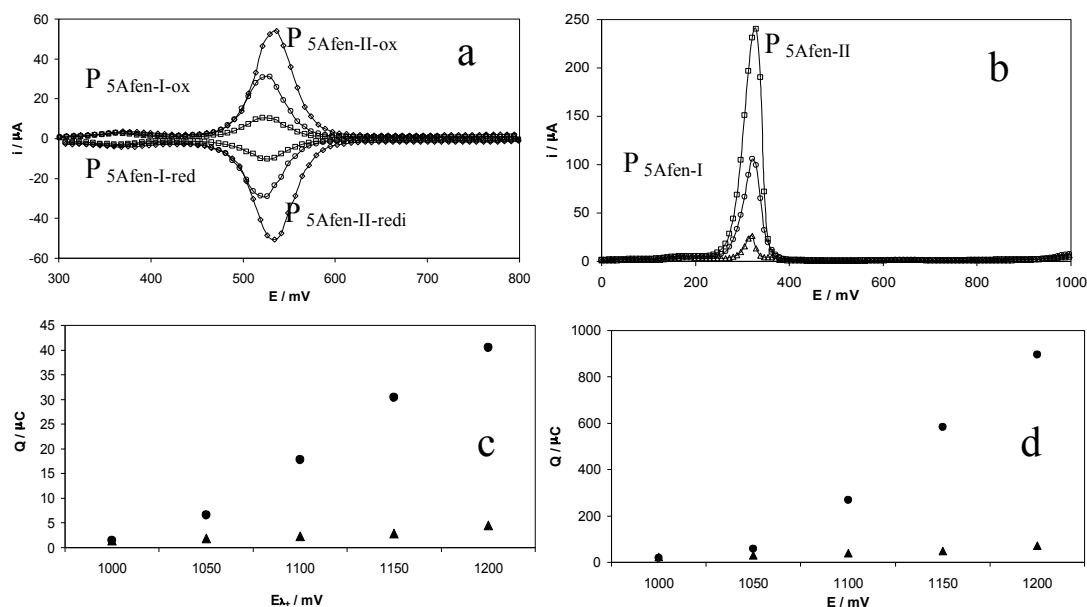


Figura 4.4 a) VC de tres membranas de Poli5Afen, generadas potenciodinámicamente a diferentes potenciales de inversión positivo ( $E_{\lambda^+}$ ), 1050 ( $\circ$ ), 1100 ( $\square$ ) y 1150 mV ( $\triangle$ ), en el sistema membrana de poli5Afen |Disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M pH 0.3, en el intervalo de potencial de 300 a 800mV a una velocidad de 100mVs<sup>-1</sup>. b) VDP empleado membranas de poli5Afen generadas potenciodinámicamente a diferentes  $E_{\lambda^+}$ , 1050 ( $\triangle$ ), 1100 ( $\circ$ ) y 1150 mV ( $\square$ ). En el sistema EM-poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de 60 mVs<sup>-1</sup>, y una amplitud de pulso de 70 mV. c) y d) Carga de los picos I ( $\blacktriangle$ ) y II( $\bullet$ ), obtenidos de la Figura 4.4a y b, respectivamente, en función al  $E_{\lambda^+}$  empleado durante la síntesis.

La Figura 4.5a muestra los VC a pH 0.3, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generadas a diferentes velocidades de barrido, 40, 60 y 80 mVs<sup>-1</sup>. Se puede observar un ligero desplazamiento de los potenciales de  $P_{5Afen-I}$  y  $P_{5Afen-II}$ , hacia potenciales más negativos, al incrementar la velocidad de barrido. Este desplazamiento puede estar relacionado con la cantidad de especie sobre la superficie, pues la disminución del potencial se encuentra acompañada del decaimiento de la carga en función de la

velocidad de barrido. En la Figura 4.5b se muestra la comparación de los VDP a pH 3.0, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generados a diferentes  $v$ , 40, 60 y 80  $\text{mVs}^{-1}$ . Al incrementar la velocidad de barrido el potencial el  $\text{P}_{5\text{Afen-II}}$  se desplaza ligeramente a potenciales más positivo, sin modificarse significativamente, además de observarse una caída de la corriente al mismo potencial. La carga, como ya se comentó, decrece al aumentar la velocidad de barrido, como se puede ser observado en la Figura 4.5c y d, que se debe, a la relación existente entre la velocidad de barrido y el tiempo de un ciclo.

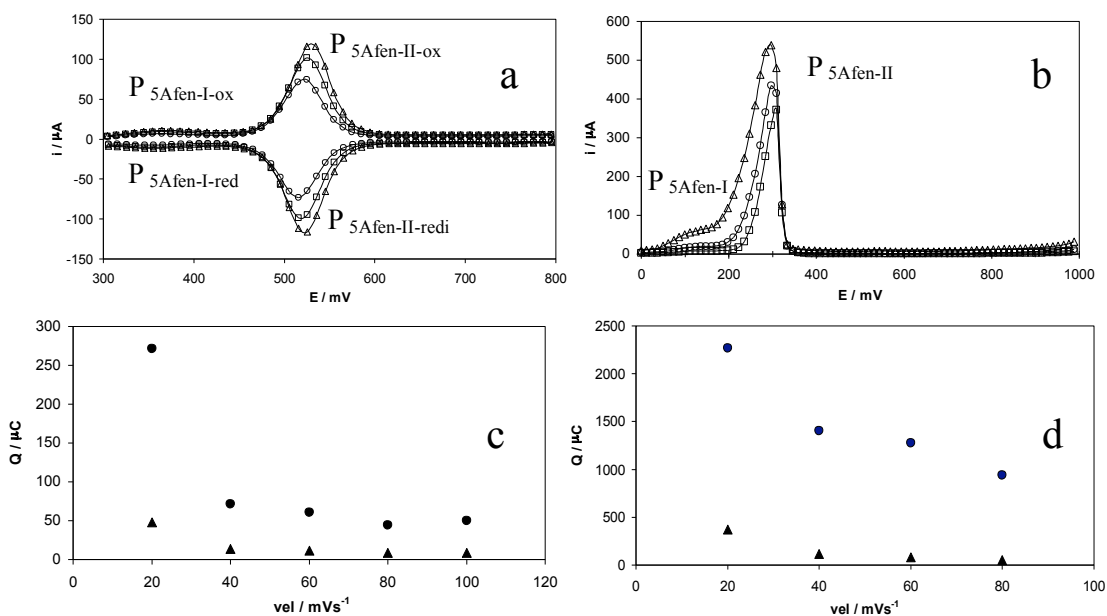


Figura 4.5 a) VC de las membranas de Poli5Afen, en el sistema EM-poli5Afen |Disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M pH 0.3, a una velocidad de  $100\text{mVs}^{-1}$ . Las membranas fueron generadas potenciodinámicamente a diferentes velocidades de barrido de potencial, 40 ( $\Delta$ ), 60 ( $\square$ ) y 80  $\text{mVs}^{-1}$ ( $\circ$ ). b) VDP empleado la membrana de poli5Afen, en el sistema EM-poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de 60  $\text{mVs}^{-1}$  y amplitud de pulso de 70 mV. Las membrana fueron generada potenciodinámicamente a diferentes  $v$ , 20 ( $\Delta$ ), 40 ( $\circ$ )y 80  $\text{mVs}^{-1}$  ( $\square$ ). c) y d) Carga de los picos I ( $\blacktriangle$ ) y II( $\bullet$ ), obtenidos de las Figuras 4.5a, y b, en función a la  $v$  empleada durante la síntesis.

iii. Efecto de los parámetros de síntesis potenciostática en la respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen.

En la Figura 4.6a se muestran los CV en pH 0.3, cada uno correspondiente a una membrana de Poli5Afen generadas a diferentes tiempos de síntesis, 5, 10 y 15 min. Se puede observar que al incrementar el tiempo de síntesis el  $E_p$  de los picos I y II se desplazan 1 mV por cada minuto de síntesis, En la Figura 4.6b se muestra la comparación de los VDP en pH 3.0, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generadas a diferentes tiempos 5, 10 y 15 min. Se puede observar el incremento del valor de los potenciales  $P_{5Afen-I}$  y  $P_{5Afen-II}$ , desplazados debido al incremento de la cantidad de membrana. La carga, Figura 4.6c y d, presenta un incremento proporcional para ambos picos, en función del tiempo de síntesis.

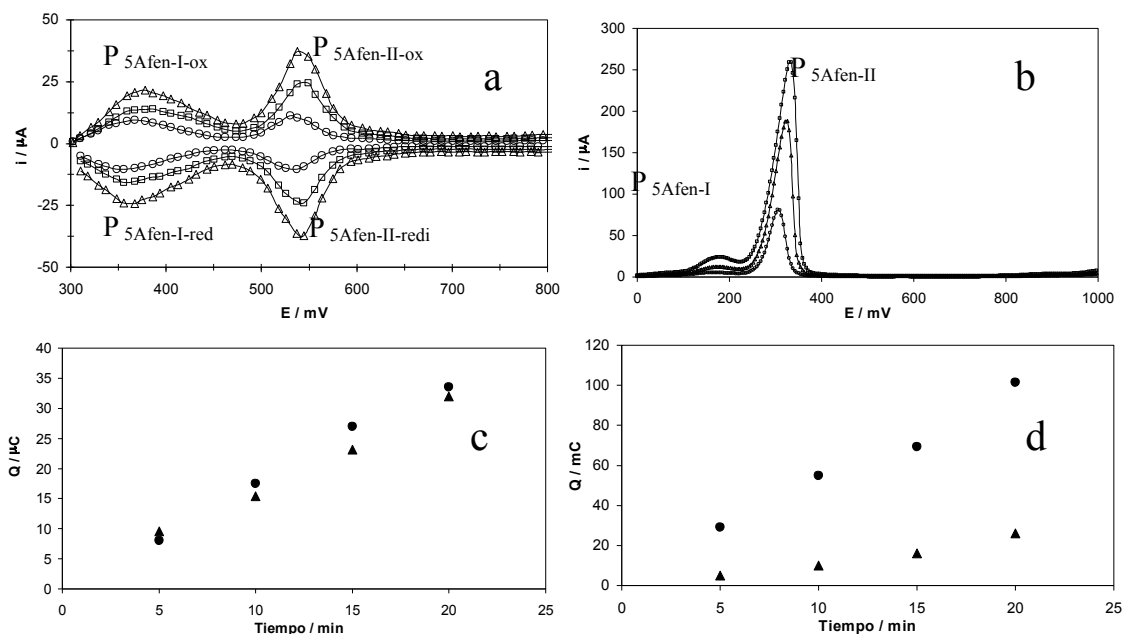


Figura 4.6. a) VC de las membrana de poli5Afen en el sistema EM-poli5Afen |Disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M pH 0.3, en el intervalo de potencial de 300 a 800mV a una velocidad de  $100mVs^{-1}$ , Generados potenciostáticamente a diferente tiempo, 5(○), 10(□) y 15 min (▲), b) VDP empleado la membrana de poli5Afen n el sistema EM-poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido  $60 mVs^{-1}$  y una amplitud de pulso de 50 mV, generados potenciostáticamente, imponiendo 1000mV durante diferentes tiempos, 5 (▲), 15 (○) y 20 min. (□). c) y d) Carga de los picos I (▲) y II (●), obtenidos de las Figuras 4.6a y b, en función del número de ciclos empleados durante la síntesis.

En las Figuras 4.7a se muestran, los VC en pH 0.3, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen, generada diferentes potenciales de impuestos, 1050, 1100 y 1150 mV. Se puede observar que al incrementar el potencial impuesto, el  $i_{P_{5Afen-II}}$  decrece. En la Figura 4.7b se observa este mismo comportamiento, haciéndose más evidente en potenciales superiores a los 1100 mV, de manera opuesta el  $P_{5Afen-II}$  de la membrana, alcanzando una estabilización e los potenciales superiores a 1100 mV.

Puede observarse en la Figura 4.7a la carga en función del potencial impuesto, el  $P_{5Afen-II}$  muestra ser favorecido al imponer potenciales inferiores a 1100mV, mientras que el  $P_{5Afen-I}$  se favorece durante la síntesis a potenciales superiores a 1100 mV.

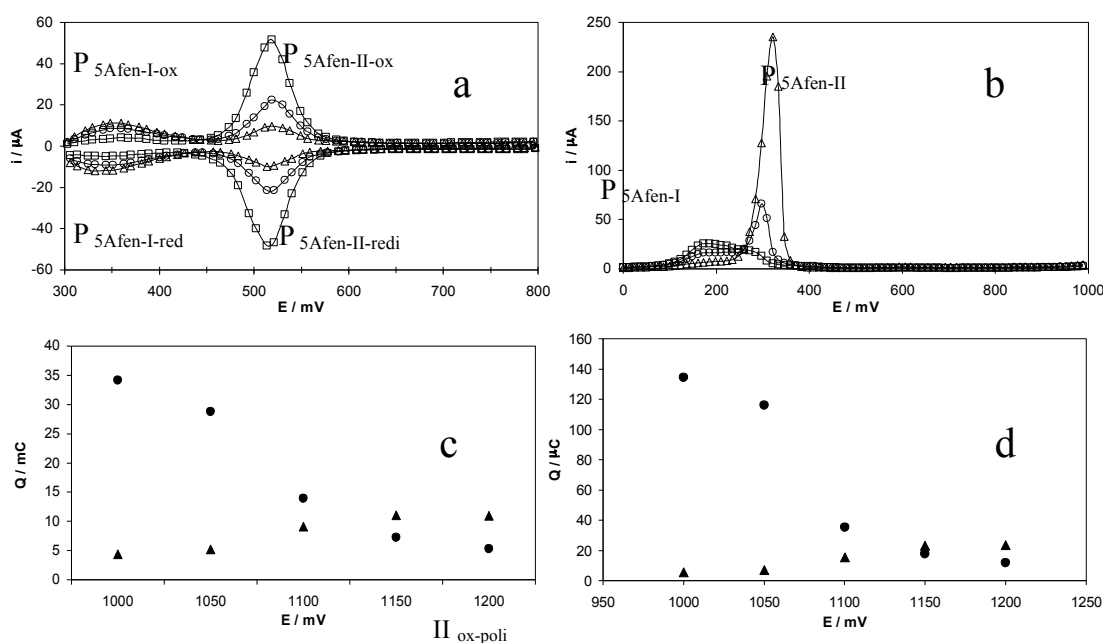


Figura 4.7 a) VC de tres membranas de poli5Afen, en el sistema EM-poli5Afen |Disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M pH 0.3, en el intervalo de potencial de 300 a 800mV a una velocidad de  $100mVs^{-1}$ , generados potencioestáticamente a diferentes potenciales impuestos, 1050 ( $\square$ ), 1100 ( $\circ$ ) y 1150 mV ( $\Delta$ ), durante 5 min, b) VDP empleado la membrana de poli5Afen, en el sistema EM-poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de  $20 mVs^{-1}$  y amplitud de pulso de 50 mV. Generados potencioestáticamente imponiendo diferentes  $E_{imp+}$ , 1050 ( $\Delta$ ), 1100 ( $\circ$ ) y 1150 mV ( $\square$ ), durante 5 min. c) y d) Carga de los picos I ( $\blacktriangle$ ) y II ( $\bullet$ ), obtenidos de la Figura 4.7a y b, respectivamente, en función al  $E_{\lambda+}$  empleado durante la síntesis.

Con estos resultados se puede ver que todos los parámetros analizados influyen en la formación de la membrana y, en consecuencia, en la respuesta electroquímica, por lo que, dependiendo de la aplicación que se le quiera dar a la membrana, es necesario considerar estos parámetros para la elección de la membrana adecuada.

Debido a que en este trabajo se busca la aplicación de la membrana para la separación de las señales de AD y AA, primero se analizó si las respuestas de éstas pueden separarse con la membrana y, posteriormente, se evaluaron las membranas obtenidas considerando cada uno de los parámetros de síntesis sobre la respuesta de AD y AA.

***c) Efecto de los parámetros de síntesis en la respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen a la presencia de adrenalina y ácido ascórbico.***

***i. Respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen a la presencia de adrenalina y ácido ascórbico.***

En la Figura 4.8 se muestra el VC la oxidación de la mezcla adrenalina  $10^{-3}$ M y AA  $10^{-3}$ M en una disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0, empleando el EPC. Se observa la presencia de dos picos de oxidación, el primero a 498 mV y una  $i_p$  de 25  $\mu$ A, asociado a la oxidación de AA, posteriormente se observa el proceso de oxidación de la adrenalina con un  $E_p$  de 710 mV y una  $i_{pAD}$  de 46  $\mu$ A. Se puede observar el traslape de ambas señales y como resultado, el incremento de la  $i_p$  de la AD, los potenciales electroquímicos no se ven afectados en comparación cuando al realizarlos por separado.

En la Figura 4.9 se muestra la oxidación de la mezcla adrenalina  $10^{-3}$  M y ácido ascórbico  $10^{-3}$  M empleando una membrana sintetizada potenciodinámicamente de Poli5Afen a 30 ciclos mediante VDP. Puede observarse la presencia de tres picos; el primero se asocia al proceso de oxidación del AA ( $P_{5Afen-II-AA}$ ) con un  $E_p= 173$  mV y una  $i_p= 132$   $\mu$ A, el segundo pico está asociado al  $P_{5Afen-II}$ , y el tercer pico se asocia a la oxidación de

la adrenalina, con  $E_p = 545$  mV con una  $i_p = 82 \mu\text{A}$ . El  $P_{5\text{Afen-I}}$  no es posible distinguir debido a que se encuentra traslapado con el  $P_{5\text{Afen-AA}}$ .

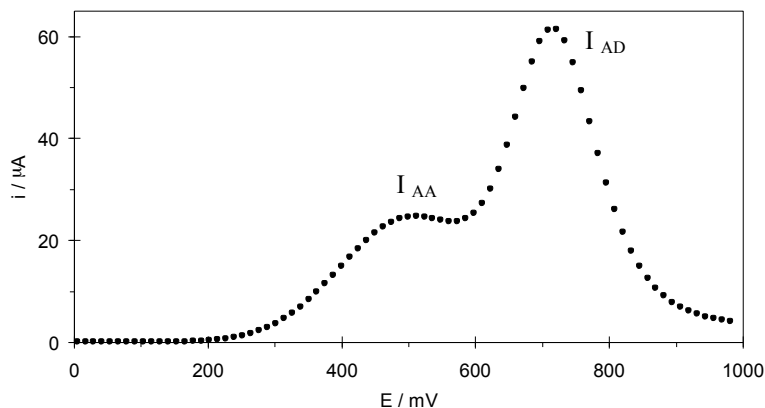


Figura 4.8: VDP para la oxidación de la mezcla de AD y AA ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$  para ambas) en el sistema EPC|disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  y 90 mV de amplitud de pulso.

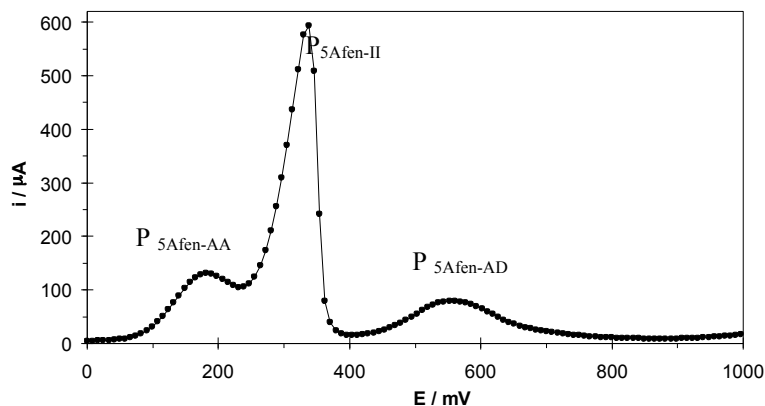


Figura 4.9: VDP para la oxidación de la mezcla de AD y AA ( $10^{-3} \text{M}$  para ambas) empleado la membrana de Poli5Afen generada potenciodinámicamente repitiendo el programa de potenciales 30 veces, en el sistema EPC modificado|disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $60 \text{ mVs}^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

El empleo de la membrana, permite la oxidación del AA y la AD a potenciales energéticamente menores a los que presentan en el EPC. El AA presenta un desplazamiento de 490 mV a 180, desplazándose 310 mV, mientras que la AD presenta un desplazamiento



de 710 a 670 mV, desplazando el Ep 150 mV. Debido a que el desplazamiento del AA es mayor que el de la AD, la separación entre ambas señales será mayor al emplear la membrana de poli5Afen que la del EPC.

Esta propiedad también la presentan membranas de hexacianoferrato de cobalto<sup>39</sup> y 2-mercaptoetano<sup>40</sup> autoensambladas, para catalizar la oxidación de neurotransmisores, observando que en general, las catecolaminas presentan este comportamiento frente a electrodos modificados, siendo el principal resultado la catálisis reversible con sus quinonas correspondientes<sup>39</sup>.

Por otro lado, al comparar las ipAD obtenidas de las Figuras 4.8 y 4.9 en la tabla 4.1. La corriente eléctrica presenta un incremento de 1.8 veces al emplear la membrana de Poli5Afen, de la misma manera para la oxidación del AA, incrementando la ipAA 5.3 veces al emplear la membrana de Poli5Afen.

Tabla 4.1. Comparación de las ip de la AD y el AA para el EPC y el EM-Poli5Afen.

	Ip / $\mu\text{A}$	
	AD	AA
EM-Poli5Afen	82	132
EPC	46	25
EM-Poli5Afen / EPC	1.8	5.3

Por lo tanto, la oxidación de la adrenalina empleando membranas de polímeros conductores, muestra un desplazamiento de los picos a potenciales menos energéticos y las corriente eléctrica de pico, se incrementan comparadas contra el electrodo sin ser modificado, además, pasó de un comportamiento irreversible a cuasi-reversible. Esto se debe a que la membrana permite una transferencia de carga más rápidamente, el producto de esta oxidación es la adrenilquinona a pH 0.3<sup>2</sup>, la cual es reducida nuevamente a adrenalina. No obstante, se ha encontrado que la oxidación a pH > 3, empleando la membrana modificada; permite la aparición de nuevos procesos que permiten analizar el mecanismo de oxidación de la adrenalina<sup>41,42</sup>.

En la Figura 4.10 se muestra la comparación de las VDP correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generadas a diferentes números de ciclos 15 y 25 ciclos, empleadas para la oxidación de la mezcla de  $10^{-4}$  M de AD y AA. Puede observarse los procesos de oxidación, inicialmente la oxidación del AA que, al incrementar el espesor de la membrana se desplaza a potenciales menores e incrementa el valor de  $i_p$ , como consecuencia al incremento de la línea base de la membrana y el incremento de los procesos redox de la membrana. Posteriormente se observa el pico I de la membrana que incrementa el valor de su carga en función del número de ciclos, como ya se había mostrado. Finalmente se observa la presencia del tercer pico asociado a la oxidación de la AD. Puede observarse que, al incrementar el número de ciclos, el  $E_p$  de la AD se desplaza a potenciales menores e incrementa el valor de la  $i_p$ , debido al incremento de la línea base causado por aumento de las membrana sobre la superficie del electrodo.

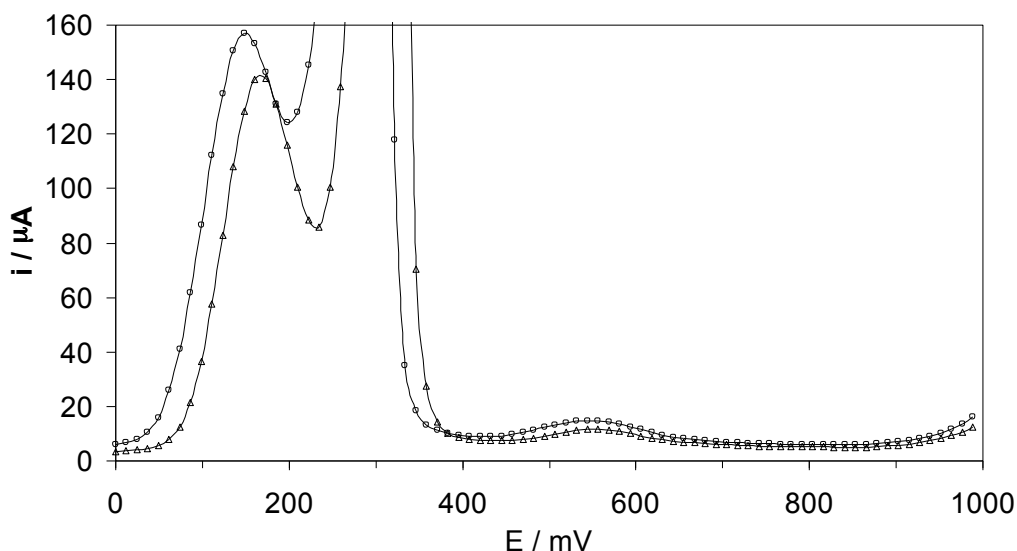


Figura 4.10. VDP empleado la membrana de poli5Afen generadas potenciodinámicamente a dos diferentes número de ciclos, 15 (○) y 25 ciclos (▲). Para la oxidación de AD ( $10^{-4}$  M), en el sistema membrana de poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  y una amplitud de pulso de 70 mV.

Por lo tanto, el incremento del número de ciclos desplaza las señales del AA y de la AD a potenciales menos energéticos, debido al incremento de la membrana; así mismo, se observa el incremento de la línea base así como la carga asociada a los picos de oxidación

de la membrana. Por lo que el empleo de membranas de menor espesor permite una mejor resolución de las señales.

En la Figura 4.11 se muestra la comparación de dos VDP, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generada potenciodinámicamente variando el potencial de inversión positivo, 1000 y 1200 mV, empleadas para la oxidación de la mezcla de  $10^{-3}$  M de AD y AA. Se puede observar que al incrementar el potencial de inversión el desplazamiento del  $E_p$  de la AD a potenciales menores y un pequeño incremento de la línea base. Por otra parte, la respuesta del AA presenta un incremento de su carga, debido a las contribuciones de la oxidación de la membrana

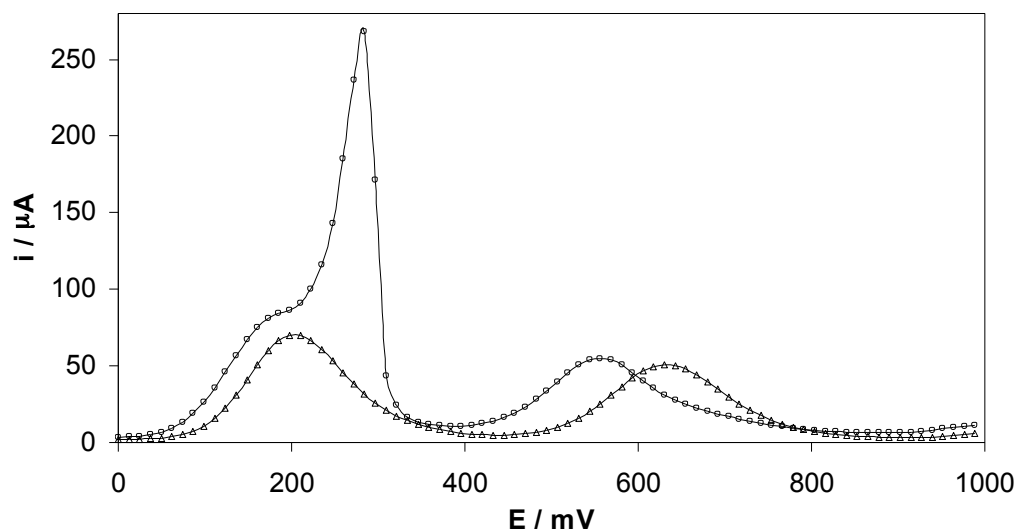


Figura 4.11. VDP empleando la membrana de poli5Afen generadas potenciodinámicamente a dos diferentes  $E_{\lambda^+}$ , 1000 (▲) y 1200 mV. Para la oxidación de AD ( $1 \times 10^{-3}$  M), en el sistema membrana de poli5Afen|disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de  $60 \text{ mVs}^{-1}$  y una amplitud de pulso de 50 mV.

Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en el efecto del  $E_{inv}$  a potenciales menores a 1100 mV, la síntesis del pico I de la membrana no se ve favorecida, y ya que el pico II no muestra variación significativa al variar este parámetro, puede considerarse que la interacción del AA ocurre con la especie asociada al pico II de la membrana, pues el desplazamiento del AA no parece afectarse en ausencia del pico I. Por otro lado se observa

que el desplazamiento del Ep de la AD depende de la presencia del pico I, lo cual se observó al incrementar el espesor de la membrana; lo que indica que el empleo de membranas que presenten valores de pico I de menor magnitud permiten la mejor separación de las señales de AA y AD.

En la Figura 4.12 se muestra la comparación de dos VDP, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generada potenciodinámicamente variando la velocidad de barrido, 20 y 100  $\text{mVs}^{-1}$ , empleadas para la oxidación de la mezcla de  $10^{-3}$  M de AD y AA. El incremento de la línea base es debido al incremento de la membrana sobre el electrodo como se ha mostrado anteriormente, con un pequeño desplazamiento del Ep de la AD debido al incremento de la membrana sin mostrar variaciones significativas en el Ep del AA.

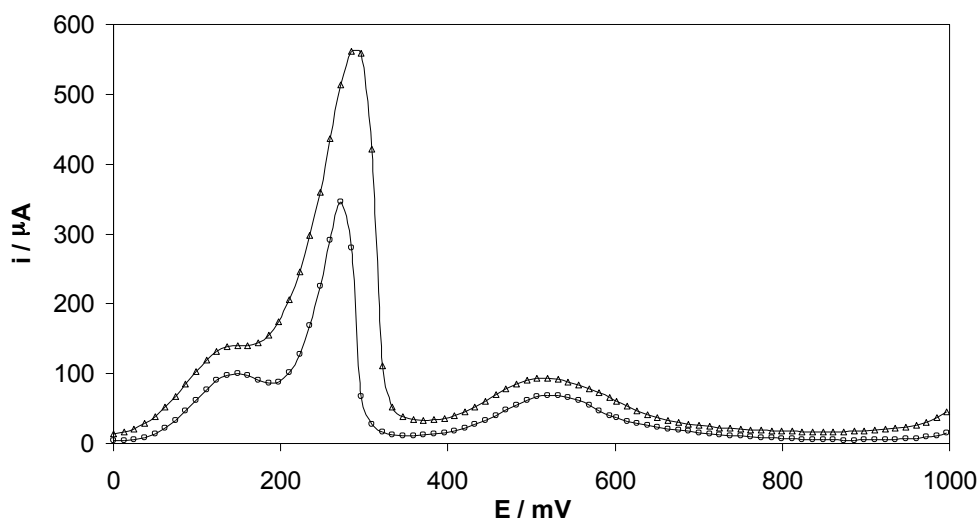


Figura 4.12. VDP empleado la membrana de poli5Afen generados potenciodinámicamente a dos diferentes velocidades de barrido durante la síntesis 20 ( $\blacktriangle$ ) y 100  $\text{mVs}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ). Para la oxidación de AD ( $1 \times 10^{-3}$  M), en el sistema membrana de poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M en medio ácido. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de 60  $\text{mVs}^{-1}$  y una amplitud de pulso de 70 mV.

Por lo que el empleo de membranas generadas a velocidad de barrido de 100  $\text{mVs}^{-1}$ , permite la generación de picos mejor definidos y menor amplitud, además de una línea base con menor carga.

ii. *Efecto de los parámetros de síntesis potencioestática en la respuesta del electrodo modificado con Poli5Afen.*

En la Figura 4.13 se muestra la comparación de dos VDP, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generada potencioestáticamente, variando el tiempo del salto de potencial, 5 y 20 min, empleadas para la oxidación de la mezcla de  $10^{-4}$  M de AD y AA.

Al incrementar el tiempo de imposición de potencial la respuesta de AD y AA se desplazan a potenciales menores. La ip del AA presenta un incremento importante debido al aumento de la contribución de los procesos redox de la membrana al incrementar su espesor. Puede observarse que al incrementar el tiempo de síntesis el potencial de pico de la AD muestra un desplazamiento a potenciales de oxidación menores, además, el incremento de la línea base por lo cual la ip de la AD se incrementa.

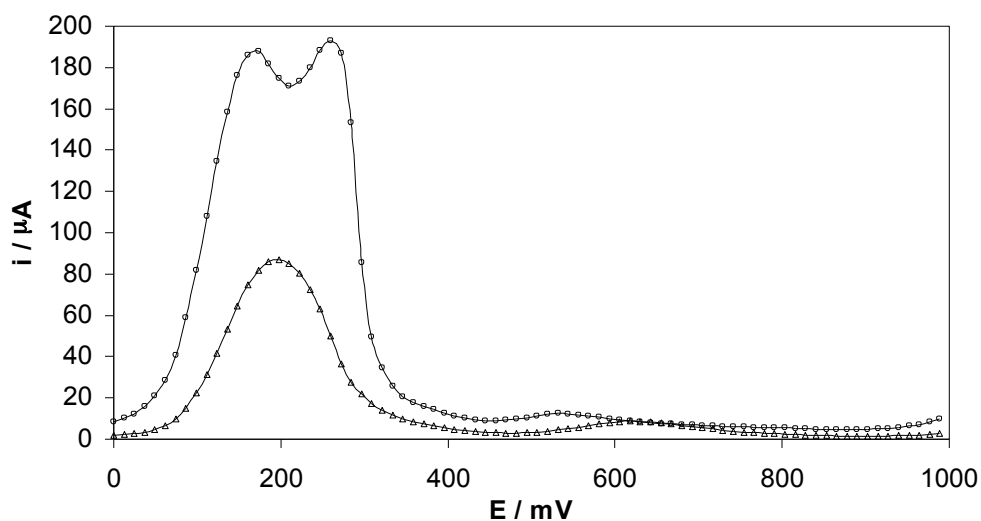


Figura 4.13 VDP empleado la membrana de poli5Afen generados potencioestáticamente imponiendo 1000mV, durante diferentes dos tiempos de síntesis, 5 (▲) y 20 min (■). Para la oxidación de AD( $10^{-4}$ M), en el sistema membrana de poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , y una amplitud de pulso de 50 mV.

Las membranas generadas a menor tiempo permiten una mejor separación en las señales de AA y AD, observando que aún en ausencia del  $P_{5Afen-II}$  de la membrana, no afecta el desplazamiento del pico del AA. No así con el pico de la AD que se desplaza a potenciales menores al incrementar la carga del pico I.

En la Figura 4.14 se muestra la comparación de dos VDP, correspondientes cada uno a una membrana de poli5Afen generada potencioestáticamente variando el potencial impuesto, 1000 y 1200 mV, empleadas para la oxidación de la mezcla de  $10^{-4}$  M de AD y AA. Al incrementar el potencial la señal del AA presenta un desplazamiento a potenciales más negativos e incrementa su  $i_p$ , asociado al incremento de la señal del  $P_{5Afen-II}$ , por su parte el  $E_p$  de la AD presenta un ligero desplazamiento a potenciales negativos al incrementar el valor del potencial, pero con una disminución de la  $i_p$  debido a que al incrementar el potencial, la contribución del pico I disminuye.

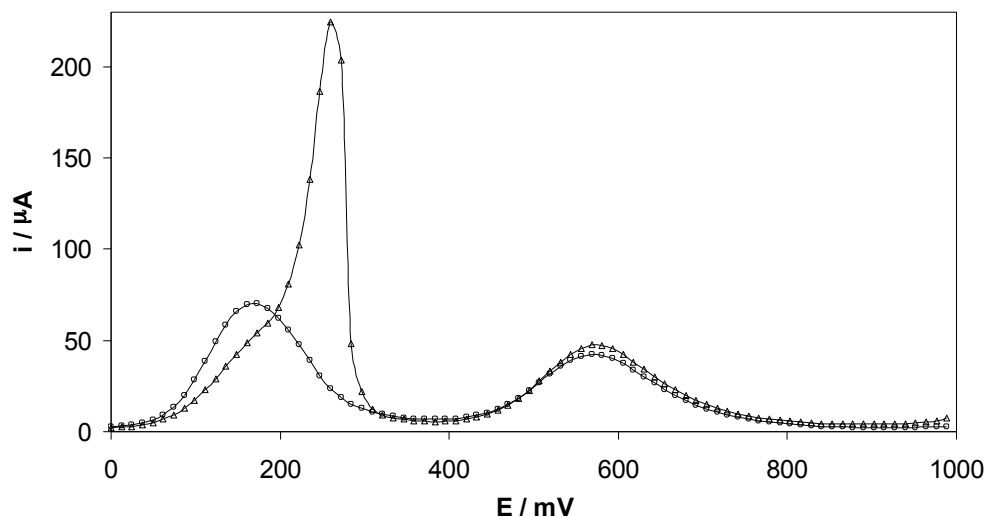


Figura 4.14. VDP empleado la membrana de poli5Afen generados potencioestáticamente imponiendo a dos diferentes potenciales impuesto ,1000 (▲) y 1200 mV (■), durante 5 min. Para la oxidación de AD(  $1 \times 10^{-3}$  M), en el sistema membrana de poli5Afen| disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Con las siguientes condiciones experimentales, iniciando en 0 mV en dirección anódica, velocidad de barrido de  $60 \text{ mVs}^{-1}$  y una amplitud de pulso de 70 mV.

El empleo de alguno de los potenciales analizados permite la separación de las señales, sin embargo la membrana generada a 1000 mV, que presenta el  $P_{5Afen-II-ox}$  presenta un ligero incremento de la  $i_p$  de la AD debido al incremento de la línea base. Sin embargo, para elegir la mejor membrana los parámetros empleados en la síntesis solo nos permite conocer el comportamiento de la membrana, pero no aporta mayor información sobre sus características analíticas. Por ello, para elegir la membrana adecuada para el sensor se realizará la selección.

#### ***d) Selección de membrana.***

La optimización de los parámetros de la determinación no es suficiente para mejorar la respuesta de la membrana; es necesario optimizar el método de síntesis para obtener una mejor respuesta del sensor. Las respuestas analizadas fueron la separación entre picos, la sensibilidad y el límite de detección de la AD, realizando curvas de calibración para cada membrana del diseño experimental.

Mediante el diseño experimental factorial, se analizó el efecto de los parámetros de la técnica electroquímica empleada para la síntesis, que, como se mencionó presentan una variación en el comportamiento de la membrana. Los parámetros que se analizaron son para la síntesis potenciodinámica fueron el número de ciclos y el potencial de inversión; y para la potencioestática, el tiempo y el potencial impuesto.

La optimización se realizó por un diseño experimental factorial de  $2^2$ , mostrado en la tabla 6.4 en un arreglo factorial de 2 factores a dos niveles para cada tipo de síntesis, mostrando los valores de las respuesta analizadas, el  $E_{pAD}$ , la sensibilidad y el límite de detección. Además, la tabla de efectos y análisis de varianza del modelo factorial.

En la tabla de efectos se muestra cada uno de los parámetros y sus respuestas evaluadas para ambas técnicas de síntesis. Se observa que para la técnica potenciodinámica el factor que mayor efecto presenta sobre el  $E_{pAD}$  es el  $E_{\lambda+}$ , posteriormente la interacción

$E_{\lambda+} - n$  y finalmente, todos con signo negativo, por lo que a menores potenciales de inversión y número de ciclos se obtiene la mejor separación de los picos.

Para la sensibilidad el efecto mayor es  $n$ , con valor negativo, seguido de la interacción con valor positivo y posteriormente el  $E_{\lambda+}$ , también con valor positivo. Los signos negativos de  $n$  y  $E_{\lambda+}$  indican que el empleo de tiempos y potenciales bajos presentan mejor sensibilidad.

Para el límite de detección el valor mínimo es el óptimo, por lo que los parámetros que mayor efecto presentan es  $n$ , con signo negativo, seguido por el  $E_{\lambda+}$  y la interacción, con valores similares de signo positivo. El valor negativo del número de ciclos indica que a mayor número de ciclos se obtiene el mejor valor.

Por su lado la síntesis potencioestática presenta para el  $Ep_{AD}$  el mayor efecto es el de  $E_{\lambda+}$ , seguido del tiempo y la interacción; todos los efectos son negativos, por lo que con tiempos y potenciales impuesto menores, se obtiene una mejor separación de los picos.

De acuerdo a los resultados de la optimización de las membranas, la síntesis potenciodinámica que presenta mejores resultados para la sensibilidad y el límite de detección e la separación de los picos son aquellas en las que se imponen potenciales de inversión bajos y un valor bajo de número de ciclos. Por otro lado, estas condiciones afectan el límite de detección; sin embargo, el incremento del valor del límite no es excesivo por lo que el empleo de un valor de número de ciclos bajo proporciona los resultados óptimos para todos los criterios.

Para la optimización de las membranas potencioestáticas, se observó que los mejores resultados para la sensibilidad y la separación de picos, es a tiempos y potenciales impuestos bajos, con valores altos del límite de detección. Este puede mejorarse con el aumento del tiempo de imposición, pero afectando el valor de los otros criterios; por lo que el empleo de membranas a tiempos cortos, y alto potencial impuesto sería la óptima para todos los criterios analizados.



Tabla 4.2 : A) Comparación de membranas generadas con los métodos potencioestático y potenciodinámico mediante un diseño factorial 2<sup>2</sup>, en función de las respuestas EpAD, Sensibilidad y límite de detección. B) Análisis de efectos y varianza obtenida para el diseño factorial.

			Respuestas		
			Ep <sub>AD</sub> / mV	Sensibilidad/ mVM <sup>-1</sup>	Límite de detección/M
<b>Potenciodinámica</b>					
	Número de ciclos	E de inversión / mV			
<b>1</b>	5	1050	675	79.0	2.04x10 <sup>-6</sup>
<b>n</b>	30	1050	704	69.3	1.46x10 <sup>-6</sup>
<b>E<sub>λ+</sub></b>	5	1200	625	77.9	2.02x10 <sup>-6</sup>
<b>nE<sub>λ+</sub></b>	30	1200	569	61.9	2.27x10 <sup>-6</sup>
<b>Potencioestática</b>					
	Tiempo de síntesis / s	E impuesto / mV			
<b>t</b>	20	1050	630	40.8	2.07x10 <sup>-6</sup>
<b>E<sub>imp</sub></b>	5	1200	597	60.1	3.72x10 <sup>-6</sup>
<b>tE<sub>imp</sub></b>	20	1200	552	47.1	7.46x10 <sup>-6</sup>

<b>Efectos y análisis de varianza</b>						
Parámetro	Ep <sub>AD</sub>		Sensibilidad		Límite de detección	
	Efecto	suma de cuadrados	Efecto	suma de cuadrados	Efecto x10 <sup>-7</sup>	suma de cuadrados x10 <sup>-7</sup>
<b>Potenciodinámica</b>						
<b>N</b>	-7	378	-6.4	330	-82.8	5.49 x10 <sup>-7</sup>
<b>E<sub>λ+</sub></b>	-46	17205	-2.1	35	19.7	3.11 x10 <sup>-6</sup>
<b>nE<sub>λ+</sub></b>	-21	3655	-1.6	20	20.8	3.47 x10 <sup>-6</sup>
<b>Error</b>		1643820		20561		1.48 x10 <sup>-4</sup>
<b>Total</b>		1665058		20946		1.55 x10 <sup>-4</sup>
<b>F estadística</b>	0.0129		0.0187		0.0481	
<b>Potencioestática</b>						
<b>T</b>	-12	1233	-11.4	1038	3.8	1.20x10 <sup>-5</sup>
<b>E<sub>imp</sub></b>	-29	6767	-1.7	24	9.6	7.44x10 <sup>-5</sup>
<b>tE<sub>imp</sub></b>	-10	787	4.9	190	14.8	17.6x10 <sup>-5</sup>
<b>Error</b>		1452053		11612		72.4x10 <sup>-5</sup>
<b>Total</b>		1460840		12864		9.87x10 <sup>-4</sup>
<b>F estadística</b>	0.006		0.107		0.362	
<b>Prob&gt;F</b>	0.151					

Los mejores resultados de los criterios analíticos se observaron para membranas potenciodinámicas generadas a un potencial de inversión de 1050mV y que corresponde a la síntesis de membranas con menor cantidad de polímero y con la síntesis, ligeramente mayor, de la especie 5Afen<sub>I</sub> que de la 5Afen<sub>II</sub>.

**e) Validación del método analítico.**

Los métodos de validación analítica son una de las medidas universalmente reconocidas como parte del aseguramiento de la calidad en la química analítica, aplicándose cuando un método debe cumplir ciertas normas nacionales e internacionales que demuestren que el método es confiable.

La robustez y tiempo de respuesta no fueron consideradas en este trabajo, ya que el método será validado para la determinación de preparaciones farmacéutica, y el sistema en el cual se realiza la determinación es controlado. El tiempo de respuesta no es considerado en una determinación voltamperométrica.

Un sensor químico debe cumplir con ciertas características para su buen desempeño analítico y que son evaluadas de acuerdo a ciertos criterios establecidos por entidades que regulan el desempeño de determinaciones y métodos analíticos como la IUPAC<sup>21-23</sup> y la FDA, además de, otras instancias que regulan alimentos<sup>19,20</sup>. A continuación se muestran los valores que éste sensor presenta durante la valoración de adrenalina en presencia de AA y que son descritas a continuación<sup>41-48</sup>.

i. *Selectividad.*

Los electrodos no responden exclusivamente al ion para el cual están diseñados, aunque en general su respuesta es mayor para este ion primario también se genera para otros iones considerados generalmente como interferentes. Si en la muestra se encuentra presente en cantidades apreciables otro ión interferente, que no sea el analito, la respuesta del electrodo se debe a las contribuciones del ión primario y de los interferentes. Por lo que

la selectividad es el grado en el cual un método puede cuantificar un analito exactamente en presencia de interferentes.

Por lo tanto, el coeficiente de selectividad se define como la capacidad de un sensor para distinguir entre diferentes iones en una misma solución. Cuando un electrodo es muy selectivo al analito de interés, su coeficiente de selectividad será mucho menor que la unidad, con respecto a los interferentes, por lo que el índice de selectividad es calculado mediante la siguiente relación,  $b_{an}/b_{int}$ , donde  $b_{an}$  es la sensibilidad del método y  $b_{int}$ ; la sensibilidad del interferente, determinado por separado. Esta cualidad es muy importante para las mediciones potenciométricas ya que puede hacerse la determinación del analito de interés en mezclas complejas.

Para este trabajo no se evaluó la selectividad, debido a que el principal interferente en la determinación es el AA y su respuesta es aislada y no interviene en la reacción.

ii. *Intervalo de linealidad.*

El intervalo de linealidad se considera como el intervalo de concentraciones en el cual se obtiene una respuesta lineal y en el cual es posible obtener con exactitud y precisión una respuesta lineal del analito, y se considera como el intervalo en el cual un método puede ser validado. Para obtener el intervalo de respuesta lineal, se emplea una función de calibración que relaciona la cuantificación de la señal de respuesta, la variable  $E(y)$  y la cantidad de analito; la gráfica obtenida de esta relación es llamada curva de calibración.

Así, considerando una curva de calibración lineal, donde se observa que la señal de respuesta es dada por.

$$y = F(x) + e_y \quad \text{Con; } F(x) = B + S = B + Ax$$

Donde **S** corresponde a la señal neta obtenida; **B** el blanco o línea base; **x** la concentración del analito; **A**, la sensibilidad del método, y  $e_y$  el error aleatorio o normal.

La linealidad es evaluada por métodos estadísticos, por ejemplo, regresión lineal y es importante que el intervalo analizado considere un intervalo de concentración, el cual pueda obtener respuesta en una determinación típica del analito en cuestión, y la cual será directamente proporcional a la concentración del analito.

El intervalo de concentración que fue validado para éste electrodo es de  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  M de AD, por triplicado. Midiendo la carga como respuesta analítica, bajo las mismas condiciones de trabajo, en función de la concentración de AD. Se analizaron los datos, como se muestra en la Figura 4.15, mediante una regresión lineal, donde la ordenada al origen es  $3.9 \pm 4.42$  nA, una pendiente de  $72.28 \pm 0.74$  nA $\mu$ M $^{-1}$  y un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.9991. El análisis de varianza del modelo muestra que no existen diferencias significativas entre las mediciones.

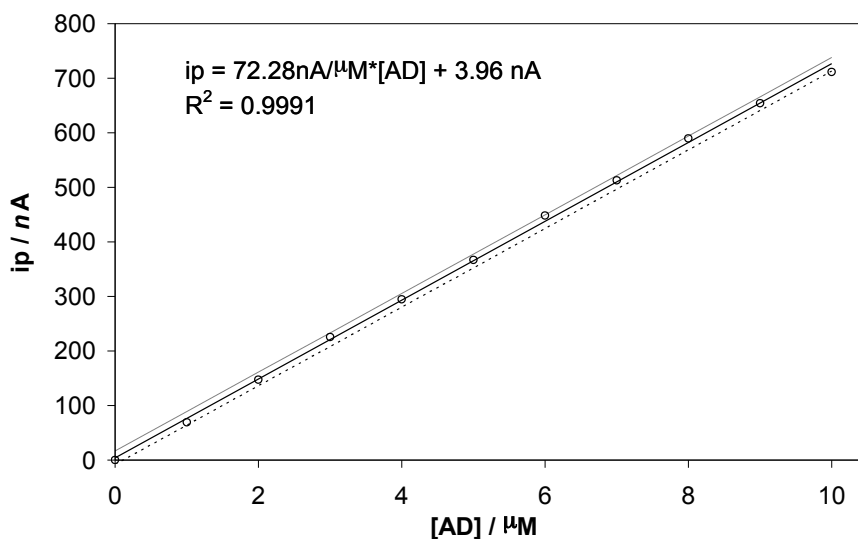


Figura 4.15. Curva de calibración obtenida empleado la membrana de poli5Afen para la valoración de AD, en el intervalo de concentración validado de  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  M, manteniendo constante la concentración de ácido ascórbico ( $1 \times 10^{-4}$  M). A una velocidad de barrido de 60 mVs $^{-1}$  y una amplitud de pulso de 70 mV. Mostrando el intervalo de confiabilidad y el ajuste de los valores experimentales mediante una regresión lineal.

La sensibilidad de un método es representada mediante la función de un gradiente de concentración, expresado en la curva de calibración y que puede ser arbitraria y depender en gran medida de los instrumentos empleados y asociada a la pendiente de una la función,  $Propiedad = f(Concentración)$  y definido como el valor de pendiente de la curva de calibración. Entre mayor sea la pendiente más sensible será el método y definido como el cambio de la señal de medición como resultado del cambio de una unidad del analito.

iii. *Precisión.*

La precisión es la cercanía y concordancia entre resultados de pruebas independientes, obtenidas bajo condiciones determinadas. Las diferencias entre valores dependerán de errores experimentales, y expresado generalmente en términos de la desviación estándar absoluta o relativa.

La precisión expresa el grado de dispersión entre una serie de mediciones obtenidas de múltiples muestreos de una muestra homogénea y puede considerarse tres niveles:

**Repetibilidad:** Expresa la precisión bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo.

**Precisión intermedia:** Expresa la precisión sin variación de las condiciones de laboratorio, la precisión en diferentes días de análisis, diferentes equipos, operador, etc.

**Reproducibilidad:** Expresa la precisión entre laboratorios, empleado principalmente para estandarización de métodos.

Mediante la evaluación de tres concentraciones 6, 9 y 12  $\times 10^{-6}$ M de AD, dentro del intervalo de respuesta de AD en presencia de  $1 \times 10^{-4}$ M de AA. Midiendo la  $i_{pAD}$  como respuesta analítica, bajo las mismas condiciones de trabajo y presenta una desviación

estándar (S) de 0.00848 y coeficientes de variación o desviación estándar relativa (CV) de 1.66 %.

iv. *Exactitud.*

Considerada como la concordancia entre el valor obtenido empleando el método y el valor real de un estándar de referencia. La exactitud es indicada cuantitativamente en términos del “sesgo” Con un sesgo pequeño se tiene gran exactitud. Este parámetro generalmente se reporta como el porcentaje de recobro del experimento

La evaluación de la respuesta analítica por triplicado de un una muestra que contiene  $6 \times 10^{-6}$  M de AD. Midiendo la  $i_{pAD}$  como respuesta analítica, bajo las mismas condiciones de trabajo. La precisión fue obtenida calculando el porcentaje de error relativo entre la concentración media medida y la concentración adicionada, se calculan los valores de promedio de recobro 98.13%, desviación estándar (S) de 0.18856, el coeficiente de variación o desviación estándar relativa (CV) de 1.65 %.

v. *Límite de detección.*

El límite de detección se define como el límite en el cual se puede distinguir entre el ruido del método y la señal analítica, es decir la mínima cantidad detectable, con un valor independiente de la respuesta de un procedimiento analítico individual; definido éste, como la cantidad mínima del analito que se puede determinar en la muestra, de acuerdo a la curva de calibración a la cual se obtiene respuesta, y que, por lo general, se emplea tres veces el valor de la desviación estándar del blanco ( $3\sigma$ ).

El cálculo del límite está definida en términos de un valor específico de la desviación estándar. En otras palabras, el límite es el resultado específico, hecho por la comparación de resultados de experimentos con valores críticos, el cual es el valor mínimo significativo de una cantidad de interés. Su determinación depende del procedimiento; ya sea es no-instrumental o instrumental.

**Basado en evaluación visual:** Empleado para métodos no instrumentales, pero también es posible usarlo en instrumentales, determinado mediante el análisis de muestras con concentraciones conocidas del analito, estableciendo el mínimo nivel al cual el analito puede ser confiablemente detectado.

**Basado en la relación señal-ruido:** Este procedimiento solo puede ser empleado en procedimientos analíticos que exhiban una línea base de ruido. Determinado mediante la comparación de bajas concentraciones del analito y el blanco, estableciendo el mínimo de concentración al cual el analito puede ser confiablemente detectado. Una relación 3 o 2:1 entre la señal-ruido es generalmente aceptable.

**Basado en la desviación estándar de la respuesta y la pendiente:** El límite de detección puede ser expresado como:

$$LD = 3.3 \sigma / S$$

Donde:  $\sigma$  es la desviación estándar de la respuesta.

$S$  es la pendiente de la curva de calibración.

La  $S$  es obtenida directamente de la curva de calibración, sin embargo  $\sigma$  puede ser obtenida de varias maneras.

Basado en la desviación estándar del blanco, midiendo un determinado número de veces la magnitud de la respuesta del blanco y calculando la desviación estándar de la curva de calibración específica en el intervalo del límite de detección, empleando la desviación estándar residual de la regresión o la desviación estándar de la desviación de la intersección de la regresión.

El límite de detección de este electrodo es  $5.6 \times 10^{-7}$  M, determinado mediante el método con base en la curva de calibración y la de desviación estándar de la regresión. La evaluación de la respuesta analítica de una muestra que contiene  $6 \times 10^{-4}$  M de AA y el intervalo de concentraciones de trabajo de AD.

vi. *Límite de cuantificación.*

Usualmente empleado para establecer una concentración debajo de la cual el método analítico no puede operar con precisión y exactitud aceptables. Este valor es bastante arbitrario, ya que ocasiones se consideran seis veces la desviación estándar y en otras como el valor del límite de detección multiplicado por un valor, generalmente dos.

Sin embargo estas determinaciones del límite de cuantificación no son recomendables para la validación de un método analítico, por lo que es recomendable la medición de la incertidumbre de las medidas como una función de la concentración y depende si el procedimiento es no-instrumental o instrumental.

**Basado en evaluación visual:** Empleado para métodos no instrumentales, pero también es posible usarlo en instrumentales, se determina mediante el análisis de muestras con concentraciones conocidas del analito, estableciendo el mínimo nivel al cual el analito puede ser cuantificado con una exactitud y precisión aceptables.

**Basado en la relación señal-ruido:** Este procedimiento solo puede ser empleado en procedimientos analíticos que exhiban una línea base de ruido. Determinado mediante la comparación de bajas concentraciones del analito y el blanco, estableciendo el mínimo de concentración al cual el analito puede ser cuantificado con precisión y exactitud confiables. Una relación 10:1 entre la señal-ruido es generalmente aceptable.

**Basado en la desviación estándar de la respuesta y la pendiente:** El límite de cuantificación puede ser expresado como:

$$LQ = 10 \sigma / S$$

Donde:  $\sigma$  es la desviación estándar de la respuesta.

$S$  es la pendiente de la curva de calibración.

La  $S$  es obtenida directamente de la curva de calibración, sin embargo  $\sigma$  puede ser obtenida de varias maneras.



Basado en la desviación estándar del blanco, midiendo un determinado número de veces la magnitud de la respuesta del blanco y calculando la desviación estándar o en la curva de calibración específica en el intervalo del límite de cuantificación empleando la desviación estándar residual de la regresión o la desviación estándar de la desviación de la intersección de la regresión.

El límite de cuantificación de este electrodo es  $1.8 \times 10^{-6}$  M, determinado mediante el método con base en la curva de calibración y la de desviación estándar de la regresión. La evaluación de la respuesta analítica de una muestra que contiene  $1.1 \times 10^{-3}$  M de AA y el intervalo de concentraciones de trabajo de AD.

vii. *Robustez.*

Es la medida de la capacidad de un procedimiento analítico para mantenerse y ser fiable sin afectarse por pequeños cambios en los parámetros del método, si el método es susceptible a la variación de condiciones analíticas. Si es así, es conveniente que las condiciones analíticas a las que se debe trabajar, sean descritas apropiadamente, con precaución de describir el procedimiento analítico y ser controlado adecuadamente.

Las condiciones analíticas que más afectan la robustez son los cambios de instrumento, operador, marca y concentración de los reactivos o grado de pureza, pH, temperatura, tiempo del proceso, etc.

Por otro lado, en ocasiones es necesario pre-acondicionar el electrodo para obtener respuestas rápidas y reproducibles, esto se realiza generalmente sumergiendo el electrodo en una solución con una concentración a la mitad del intervalo de la respuesta lineal<sup>5,19</sup>, así mismo presentar efecto de memoria, el cual consta que al determinar una concentración mayor y se cambie a una solución de menor concentración, las lecturas se mantienen elevadas y viceversa. Este fenómeno se asocia a la posibilidad de adsorción y desorción del analito sobre la superficie del electrodo, o partes de la solución anterior en poros y grietas

del electrodo. Para evitar esto se recomienda la agitación de la solución y realizar evaluaciones de soluciones con concentraciones similares<sup>7</sup>.

Por lo tanto, un buen electrodo para determinaciones analíticas deberá cumplir plenamente todos estos parámetros. Hay ocasiones en las que no se pueden cumplir con todas estas características pero a pesar, es una buena alternativa cumplirse<sup>1,6</sup>.

***f) Empleo del método en la determinación de un preparado farmacéutico.***

La determinación en preparaciones farmacéuticas es una de las aplicaciones mas importante de los electrodos modificados, para el control de calidad de farmacéutico de producto terminado, y donde se requiere de métodos que permitan la determinación de la adrenalina en la presencia de ácido ascórbico, en donde se emplea como estabilizador de pH como parte del excipiente.

La determinación se realizó por el método de adiciones patrón, método que permite el estudio de sistemas complejos como alimentos o preparaciones farmacéuticas. Para el análisis se empleo una ampolleta de disolución inyectable de AD, de 1 ml con una concentración de 1 mg/ml. Se obtuvo un recobro promedio de la concentración del fármaco 101.57 %, obteniendo una concentración correspondiente de 1.01 mg/ml.

***g) Conclusiones.***

Se mostró que mediante el estudio del método de síntesis y sus parámetros, se puede controlar la síntesis de las especies que se generan en la membrana, observando la presencia de dos principales especies constitutivas de la red polimérica, 5Afen<sub>I</sub> y 5Afen<sub>II</sub>, asociadas a la oxidación de los picos I y II de la membrana.

Se mostró que empleando el EPC sin modificar las señales de la AD y el AA presentan un traslape, a diferencia de la respuesta obtenida con el electrodo modificado, ya que se observa una separación entre el pico de la AD y el AA de 490 mV.

Analizando los parámetros estudiados por el método potenciodinámico se concluye que el número de ciclos afecta la respuesta de la AD, disminuyendo la diferencia entre las señales al incrementar el espesor de la membrana, presentando una mejor separación al repetir poco el programa de potenciales (5 ciclos), el potencial de inversión positivo permite una mejor separación al emplear potenciales menores (1100 mV) y la velocidad de barrido no influye significativamente en la separación de las señales, sin embargo a velocidades altas ( $100\text{mVs}^{-1}$ ) se observa una mejor definición.

Del análisis de los parámetros estudiados por el método potencioestático se concluye que el empleo de tiempos cortos (5min) permite una mejor separación de los picos del AA y la AD y el potencial impuesto no presenta una variación en la separación de las señales, afectando principalmente el valor de la línea base y por lo tanto la  $i_p$  de la AD.

Con los resultados obtenidos en este trabajo es posible concluir que con el electrodo modificado con poli5Afen, permite el monitoreo de la concentración de la AD en presencia del AA. Así mismo se seleccionó la mejor membrana de acuerdo a parámetros como la separación de picos, sensibilidad y límite de detección, en función de los parámetros empleados durante la síntesis de la membrana, obteniendo que la mejor membrana es la generada mediante el método potenciodinámico, repitiendo el programa de potenciales 5 veces, hasta un potencial de inversión positivo de 1050mV.

La síntesis potenciodinámica presenta mejores membranas en comparación de la potencioestática, además requiere de síntesis a bajo número de repeticiones del programa de potenciales, además de imponer bajos valores de potencial de inversión se obtienen las mejores respuestas.

Por otro lado la validación de método muestra que es posible determinar la concentración de AD en un intervalo de concentraciones de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  M, en condiciones de altas concentración de AA ( $1 \times 10^{-4}$  M), obteniendo una sensibilidad de  $72.28 \text{ nA}/\mu\text{M}$  y un límite de detección  $0.56 \mu\text{M}$ .

**h) Bibliografía.**

1. Wei Chen; *Electroanalysis*, 17(2005), 11, 941-945.
2. Wen Zhang; *Anal. Chimica Acta.*, 538(2005), 27-35.
3. Jensen, A.A.; *J. Med. Chem.*, 48(2005), 15, 4705-4745.
4. Sheng-fu Wang; *Talanta*, 57(2002), 4, 687-692.
5. Ragab, G.H.; *Anal. Chimica Acta*, 378 (1999), 151-157.
6. Lupu, S. F., *Electroanalysis*, 15(2003), 8, 702-708.
7. Ferry, Y.; *Electroanalysis*, 17(2005), 2, 113-119.
8. Jiaying Lu; *Talanta*, 52(2000), 5, 807-815.
9. Hernández, P.; *Talanta*, 46(1998), 5, 985-991.
10. Garcia Mateo, J.V.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 15(1997), 1821-1828.
11. Abdulrahman, L.K.; *Anal. Chimica Acta*, 538 (2005), 1-2, 331-335.
12. Michałowski, J.; *Talanta*, 55(2001), 6, 1165-1171.
13. Hong Zhao; *Anal. Chimica. Acta*, 454(2002), 1, 75-81.
14. Jing-Ang Ni; *Anal. Chimica Acta*, 378, (1999), 151-157.
15. Rubianes, M.D.; *Anal. Chimica Acta*, 440(2001), 99-108.
16. Izaoumen, N.; *Talanta*, 66(2005), 1, 111-117.
17. Védrine, C.; *Talanta*, 59(2003), 3, 535-544.
18. Wang, J.; *Analyst*, 122 (1997), 981-984.
19. Burgess, C.; *Valid analytical methods and procedures*, published by The Royal Society of chemistry, ISBN 0-85404-482-5, Cambridge, UK, 2000.
20. *Analysis procedures and methods validation; Guidance for industry*, Drug Administration (FDA), 2000.
21. Thompson, M.; *Pure & Appl. Chem.*, 74(2002), 5, 835-855.
22. Currie, L.A.; *Pure & Appl. Chem.*, 66(1994), 3, 595-608.

23. Currie, L.A.; *Pure & Appl. Chem.*, 67(1995), 10, 1699-1723.
24. ICH - **Guidance for industry**, Food and Drug Administration (FDA), 2000.
25. ICH-Q2A. **Guidance for industry**, Food and Drug Administration (FDA), 1995.
26. ICH-Q2B. **Guidance for industry**. Food and Drug Administration (FDA), 1996.
27. Green, J.M.; *Analytical Chemistry*, 68(1996), 305A-309A.
28. Rikke, P.H.N.; *Analytical Chimica Acta*, 449(2001), 1-2, 1-15.
29. Galal, A.; *Electroanalysis*, (1998), 10, 2, 121-126.
30. Heinze, J.; *Mater Sci. Forum*, 42(1989), 63-78.
31. Scharifker, B.R.; *Electroanal Chem*, 545C(2003), 39-45.
32. Díaz, F.R.; *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 45(2000), 2, 269-282.
33. Lianbin Xu; *Angew. Chem. Int.*, 44(2005), 37, 6009-6012.
34. Malinauskas, J.; *Nanotechnology*, 16(2005), 10, R51-R62.
35. Anquetil, P.A.; *Proc. SPIE*, 4695(2002), 424-435.
36. Cortés, M.T.; *e-Polymers*, (2003), 041.
37. Corona-Avenidaño, S.; *J. Electroanal. Chem.*, 609(2007), 1, 17-26.
38. Cobos-Murcia, J.A.; *Polymer*, 46(2005), 9053-9063.
39. Shen-Ming Chen; *J. Electroanal. Chem.*, 547(2003), 2, 179-189.
40. Xiu Hua Zhang; *Sensors*, 3(2003), 61-68.
41. Huai-Sheng Wang; *J. Electroanal. Chem.*, 570(2004) 83-90.
42. Suk Han Kim; *Electrochimica Acta*, 45(2000) 2889-2895.



## *Capítulo 5*

Dopado electroquímico de la membrana poli5Afen con dopamina.





## Capítulo 5

### Dopado electroquímico de la membrana poli5Afen con dopamina.

#### a) *Introducción*

Las membranas de polímeros conductores presentan propiedades como baja energía de transición óptica, bajos potenciales de ionización, y alta afinidad electrónica, así como procesos reversibles, por lo que son más fácilmente oxidados y reducidos<sup>1</sup>.

Las características fisicoquímicas de las membranas generadas con polímeros conductores, dependen de varios factores<sup>2</sup>, tales como, el método electroquímico utilizado para la síntesis<sup>3</sup>, el pH<sup>4</sup>, la composición del baño electrolítico<sup>5</sup>, la concentración del monómero<sup>5,6</sup> y el dopante<sup>7</sup>.

Las características del dopante de la membrana, como su tamaño, carga y concentración, presentan efectos en; la morfología, la conductividad eléctrica, propiedades fisicoquímicas, ópticas y electroquímicas<sup>8-10</sup>. Así mismo, la presencia de éste puede catalizar la reacción, facilitando la formación de oligómeros al emplear dopantes oxidantes, acelerando la velocidad de polimerización o la generación de membranas de mayor espesor<sup>11</sup>. Con esto, se logra mejorar las propiedades de las membrana, como la conductividad, con la presencia del dopante, lo que puede hacer la diferencia entre un polímero conductor o aislante<sup>6, 12</sup>. Por lo que conocer el nivel de dopado de la membrana y los factores que afectan el proceso de dopado son de gran importancia, tanto para la síntesis como para la aplicación de las membranas<sup>13</sup>.

El nivel de dopado puede ser determinado electroquímicamente, y depende fuertemente de las condiciones experimentales<sup>14</sup>, tales como, el potencial impuesto, electrolito soporte y la estructura del monómero. Así mismo el espesor de la membrana generada depende directamente del nivel de dopado de la membrana depositada<sup>14</sup> y puede ser calculado mediante la siguiente ecuación<sup>14, 15</sup>.

$$f = [2Q_{CV}/(Q_{Dep} - Q_{CV})] \times 100\%$$

Donde,  $Q_{CV}$ , es la carga obtenida mediante integración de la corriente durante la síntesis y  $Q_{Dep}$ , es la carga de la membrana depositada.

Ya que la morfología y otras de las propiedades electroquímicas de las membranas, se verán influenciadas por la naturaleza del dopante empleados durante la polimerización<sup>16</sup>. Es por ello que en este capítulo se presenta se presenta el dopado electroquímico de la membrana de poli5Afen con dopamina (DP).

### **b) Caracterización voltamperométrica.**

En la Figura 5.1 se muestran tres voltamperogramas lineales para la oxidación, en distintos sistemas, a) 5Afen, b) DP y c) 5Afen en presencia de DP. La oxidación de la 5Afen presenta dos procesos de oxidación, y descritas anteriormente con potenciales de pico ( $E_p$ ) de 910 y 1120 mV, correspondientes a la oxidación del monómero y a la incorporación a la cadena polimérica<sup>17</sup>. La oxidación de la DP presenta un  $E_p$  de 655 mV, mientras que en la mezcla pueden observarse la oxidación en la DP con un desplazamiento de 10 mV a potenciales más positivos y un pequeño decremento en la corriente de pico(ip). Posteriormente, los dos procesos de oxidación de la 5Afen, presentan un incremento en la carga, debido a la contribución de la oxidación de la DP sin desplazamientos en los  $E_p$ .

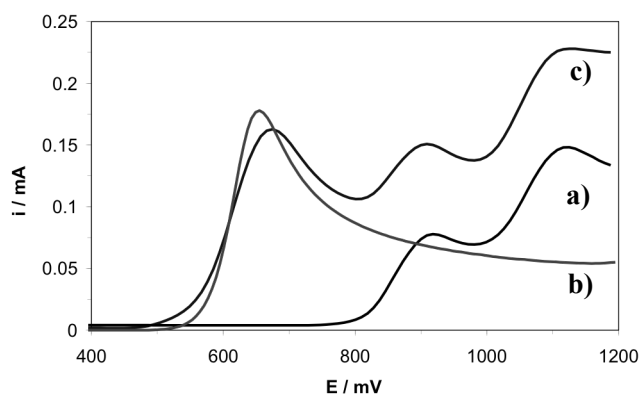


Figura 8.1: Voltamperometrias lineales de la oxidación de: a)  $2 \times 10^{-3} M$  de 5Afen, b)  $2 \times 10^{-3} M$  de DP y c)  $2 \times 10^{-3} M$  de 5Afen en presencia de  $2 \times 10^{-3} M$  de DP (c), en el sistema EPC, disolución acuosa de ácido sulfúrico 0.5 M (pH aprox 0.5). Iniciando en el potencial de corriente nula (opc) respectivo en dirección anódica a una velocidad de  $100 mVs^{-1}$ .

---

**c) Polimerización electroquímica dopada con dopamina.**

El proceso de dopaje de polímeros conductores es comúnmente entendido como la introducción de deformaciones llamadas solitones, polarones y bipolarones dentro del sistema polimérico, causando la formación de nuevos niveles en las bandas de conducción. El contra-ión del electrolito difunde dentro del material polimérico y permite el dopaje tipo “p” o “n”, exhibiendo en algunos polímeros un cambio de color de la membrana<sup>19</sup>. El proceso de dopaje tipo “p” se ha reportado con triflate<sup>-</sup>, tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub>), hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub>) y sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Observándose que el dopaje “p” es más efectivo con aniones orgánicos que con los inorgánicos<sup>13</sup>. Para el dopado tipo “n” se reportaron cationes como el Li<sup>+</sup> y TBA<sup>+</sup>, observando que los cationes alcalinos no son efectivos en el dopaje electroquímico tipo “n”, debido a su pequeño radio iónico efectivo<sup>13</sup>.

En la Figura 5.2a se muestra la polimerización electroquímica de la 5Afen a una concentración de  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  y repitiéndose el programa de potenciales 30 veces. Se observan los procesos de oxidación en 910 mV y 1120 mV, además de dos procesos 380 y 540 mV, asociados a los procesos redox de la membrana adsorbida en la superficie del electrodo. Se presenta un incremento de la  $i_p$  en función del número de ciclos, característico en la polimerización electroquímica<sup>19,20</sup>. La Figura 5.2b muestra un voltamperograma cíclico correspondiente al perfil de la membrana generada en la Figura 5.1a, que se encuentra inmersa en el electrolito soporte en ausencia de la 5Afen; presentando la presencia de los procesos reversibles en 380 y 540 mV, asociados a los procesos redox de la membrana adsorbida en la superficie.

En la Figura 5.2c se muestra la polimerización electroquímica de la 5Afen a una concentración de  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  en presencia de  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  de DP, y presenta; el proceso de oxidación en 655 mV debido a la oxidación de la DP y los procesos de 910 mV y 1120 mV asociados a la oxidación de la 5Afen. Se observan también los procesos reversibles en 380 y 540 mV. Así mismo, se presenta un nuevo proceso reversible en aproximadamente 180 mV, los tres procesos reversibles observados presentan el incremento de la carga en función del número de ciclos. La Figura 5.2d muestra el perfil voltamperométrico correspondiente a

---

la membrana generada en la Figura 5.2c, inmersa en el electrolito soporte en ausencia de la 5Afen y DP, observándose la presencia de los procesos reversibles de la membrana, descritos en la Figura 5.2c, en 180, 380 y 540 mV.

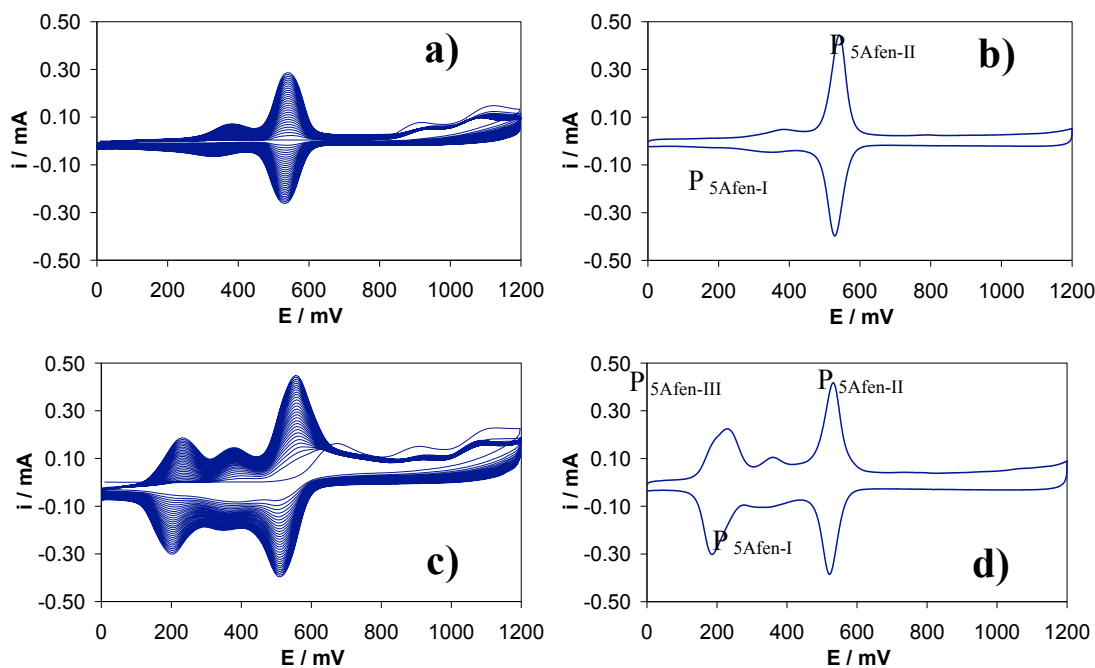


Figura 5.2. a) Electropolimerización de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) repitiendo el programa de potenciales 30 veces, b) VC del EM con la membrana de poli5Afen (EM-Poli5Afen), c) electropolimerización de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en presencia de DP ( $2 \times 10^{-3} M$ ) repitiendo el programa de potenciales 30 veces y d) VC de la membrana del EM con la membrana de poli(5Afen-DP). En disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5 M (pH aprox 0.5), iniciando en el potencial de corriente nula respectivo en dirección anódica, a una velocidad de  $100 mVs^{-1}$ .

Estos resultados concuerdan con el hecho de que la morfología y las propiedades electroquímicas de las membranas son influenciadas por la naturaleza del ión empleado durante la polimerización. En la Figura 5.3a se muestra la polimerización de  $2 \times 10^{-3} M$  de 5Afen en presencia de  $6 \times 10^{-3} M$  de DP, mediante voltamperometría cíclica, repitiendo el programa de potencial 30 veces. Al incrementar la concentración de la DP 3 veces, se observa la ausencia de los picos asociados a la oxidación del monómero debido al incremento de la contribución de la oxidación de DP. Mientras que los procesos reversibles de 180, 380 y 540 mV muestran un mayor incremento en sus  $i_p$  con respecto a la Figura 5.2c. La Figura 5.3b muestra el perfil de la membrana generada en la Figura 5.3a,

observándose que la ip de 180 mV se incrementa mientras que la carga del pico de 540 mV decrece en función de la concentración de la DP y el pico de 380 mV no presenta diferencias significativas debido a la incorporación de la DP.

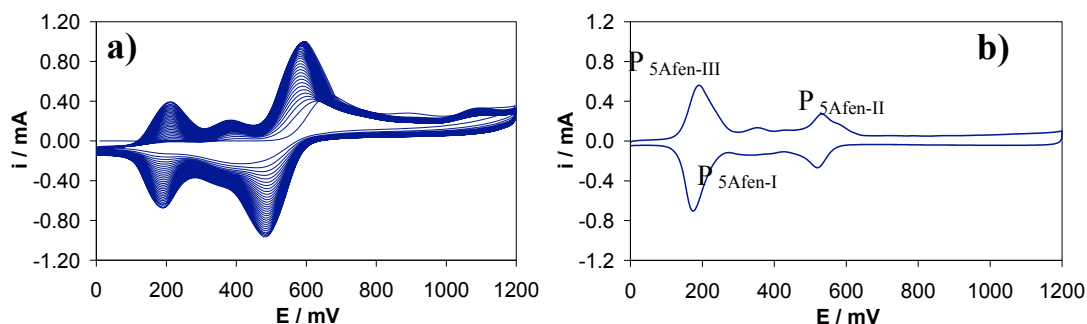


Figura 5.3. a) Voltamperograma cíclico en el sistema electrodo de pasta de carbón, disolución acuosa de 5Afen ( $2 \times 10^{-3} M$ ) en presencia de DP ( $2 \times 10^{-3} M$ ), repitiendo el programa de potencial 30 veces. b) VC de la membrana de poli5Afen. En disolución acuosa de ácido sulfúrico 0.5 M (pH aprox 0.5) iniciando en el potencial de corriente nula (opc) respectivo en dirección anódica a una velocidad de  $100 mVs^{-1}$ .

En la Figura 5.4 se muestran dos voltamperogramas cíclicos en el electrolito soporte de dos membranas generadas con  $2 \times 10^{-3} M$  de 5Afen, a) sin DP y b) con  $2 \times 10^{-2} M$  de DP. Puede observarse que en ausencia de DP no se presenta el pico de 180 mV y al incorporarla durante la síntesis se presenta este pico, además, el decremento de la ip de 540 mV, lo cual demuestra la incorporación de la DP en la membrana polimérica, modificando la respuesta electroquímica de la membrana generada.

Lo observado en la Figura 5.4 muestra la alteración de las propiedades electroquímicas de la membrana, lo cual se asocia a la incorporación de la DP en la cadena polimérica, sustituyendo al protón. Esto se ha observado con otros polímeros en los cuales se han incorporado de compuestos como las zeolitas que permite la generación de poros en la red polimérica, o como la incorporación de polietilenglicol (PEG) durante la polimerización electroquímica de pirrol, mostrando que la respuesta asociada al proceso de dopado/dedopado incrementa la reversibilidad de la transferencia de carga en comparación con la membrana sin PEG<sup>21</sup>.

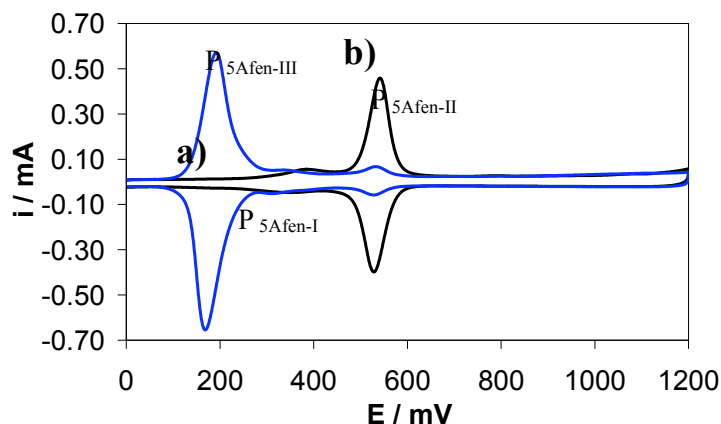


Figura 5.4. Comparación de las voltamperometría cíclicas correspondientes a membranas generadas con 5Afen  $2 \times 10^{-3}$  M, a) sin DP y b) con  $2 \times 10^{-3}$  M de DP. En disolución acuosa de ácido sulfúrico 0.5 M (pH aprox 0.5) iniciando en dirección anódica a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$

En la Figura 5.5a se muestra la respuesta del Ep y la ip del pico de 180 mV en función de la concentración de DP durante la síntesis. Se observa que, al incrementar la concentración de la DP, el Ep se desplaza de 230 a 180 mV, a concentraciones superiores a  $10^{-2}$  M, mientras que la ip incrementa su valor. La Figura 5.5b muestra el efecto de la respuesta del Ep y la ip del proceso de 540 mV en función de la concentración de DP durante la síntesis. La ip muestra un decremento en su valor, al incrementar la concentración de la DP durante la síntesis.

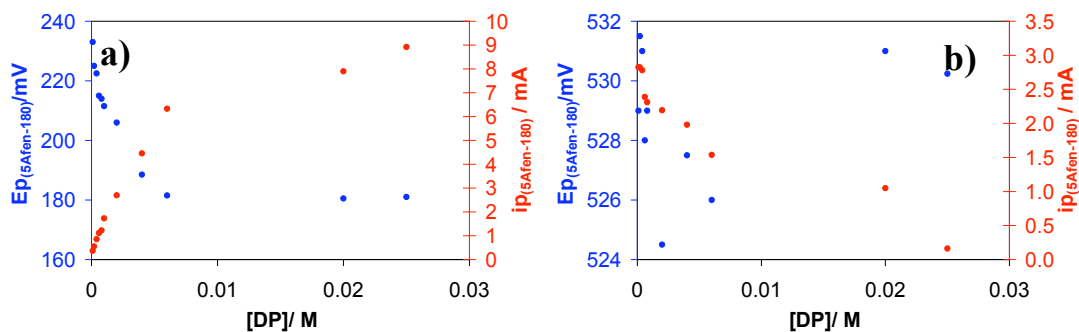


Figura 5.5. a) Comparación del Ep (eje de la izquierda) y la ip (eje de la derecha) del proceso de 180 mV, en función de la concentración empleada durante la síntesis. b) comparación del Ep (eje de la izquierda) y la ip (eje de la derecha) del proceso de 540 mV, en función de la concentración empleada durante la síntesis.

En la Figura 5.6 se muestra el nivel de dopado, medido electroquímicamente en función de la concentración de DP usada durante la síntesis. Al aumentar la [DP] el nivel de dopado decrece 1.1% por cada década de concentración. Esto se debe, a la sustitución del protón por la DP o su producto de oxidación, de manera similar a la PANI. Esto concuerda con lo observado en el comportamiento electroquímico de la membrana, al variar la [DP], pues la carga del pico de 540, prácticamente, se traslada a 180 mV, y pueda estar asociado al cambio del dopante.

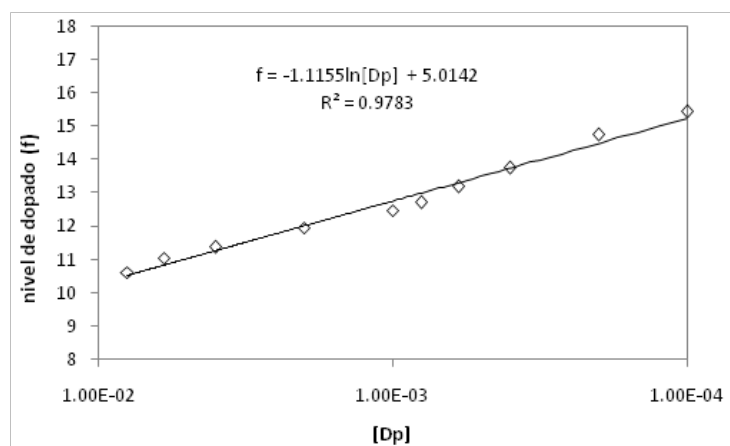


Figura 5.6. Nivel de dopado electroquímico en función de la concentración de dopamina.

En la Figura 5.7a se muestra la comparación de tres voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, 100, 500 y 1000 mVs<sup>-1</sup> para una misma membrana, generada a una concentración de  $2 \times 10^{-3}$  M de 5Afen, en presencia de  $10^{-2}$  M de DP. La intensidad de la ip de 180 y 540 mV se incrementa en función de la velocidad de barrido, lo cual se muestra claramente en la Figura 5.7b, presentando una respuesta lineal, lo que sugiere que la membrana se encuentra adsorbida a la superficie del electrodo.

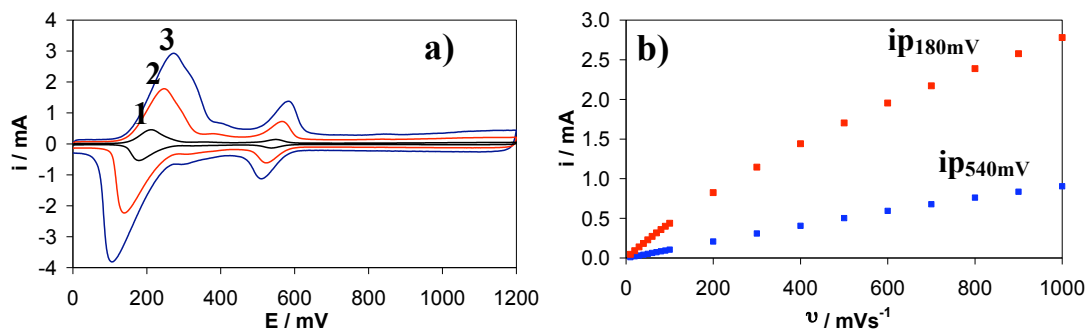


Figura 5.7. a) Comparación de tres voltamperogramas obtenidos empleando la membrana generada a  $2 \times 10^{-3}$  M de 5afén en presencia de  $2 \times 10^{-2}$  M de DP, a tres diferentes velocidades de barrido, 1) 100, 2) 500 y 3) 1000  $\text{mVs}^{-1}$ . b)  $i_p$  de los picos de 180 y 530 mV en función de la velocidad de barrido de potencial, obtenidos de empleando la membrana generada a  $2 \times 10^{-3}$  M de 5afén en presencia de  $2 \times 10^{-2}$  M de DP.

#### d) Conclusiones

Se concluye que, la presencia de la dopamina durante la síntesis de la poli(5-amino-1,10-fenantrolina), afecta la respuesta voltamperométrica de la membrana, presentando la aparición de un nuevo proceso reversible en 180 mV y el decremento de la carga del proceso reversible en 530 mV. La variación de los procesos reversibles exhibe una respuesta proporcional a la concentración de dopamina presente durante la síntesis, debido a la incorporación de la dopamina en la red polimérica.

La incorporación de la DP en la membrana reduce el nivel de dopaje, de aproximadamente de 16 a 10%, en el intervalo de concentración estudiada de DP, asociado al intercambio del protón por la DP, como agente dopante. Así mismo, la membrana 5Afen dopada con DP se encuentra adsorbida sobre la superficie del electrodo, como lo muestra el estudio de velocidad de barrido.

#### e) Bibliografía.

1. Mazur, M.; *J. Phys. Chem. B*, 106(2002), 40,10349-10354.
2. Michalska, A.; *Electroanalysis*, 10(1998), 3, 177-180.
3. Iron, J.O.; *J. Appl. Polymer Sci.*, 66(1997), 13,2433-2440.



4. Zhou, M.; *J. Phys. Chem. B*, (1993), 10, 38443-8450.
5. Sadki, S.; *Chem. Soc. Rev.*, 29(2000), 283-293.
6. Borole, D.D.; *J. Mat. Sci.*, 40(2005), 20, 5499 – 5506.
7. Iroh, J.O. ; *Eur. Polym. J.*, 1(1997), 107-114.
8. Khalkhali, R.A.; *Russian J. Electrochem.*, 41(2005), 9, 950–955.
9. Garcia-Belmonte, G.; *Electrochemistry Communications*,5(2003), 236–240.
10. Posudievskii, O.Y.; *Theor. Exp. Chem.*,37 (2001), 69 – 74.
11. Wenyan Tao; *J. Phys. Chem. B*, 109(2005), 7, 2666 – 2672.
12. Tourillon, O.; *J. Phys. chem.*,87(1983), 13, 2289-2292.
13. Holt, L.; *J. Chem. Phys.*, 123(2005), 044704.
14. Soudan, P.; *Langmuir*, 16(2000), 9, 4362-4366.
15. Gaoquan Shi; *J. Phys. Chem. B*, 106(2002), 2, 288-292.
16. Ybarra, G.; "*3ra Jornadas de desarrollo e innovación*", Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina, (2000).
17. Cobos-Murcia, J.A.; *Polymer*, 46(2005), 9053–9063.
18. Foulds, N.C.; *Analytical Chemistry*, 60(1998), 2473-2478.
19. Heinze, J.; *Mater Sci Forum*, 42(1989), 63–78.
20. Scharifker, B.R.; *J. Electroanal. Chem.*, 30(1991), 85-98.
21. Schrebler, R.; *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 47(2002), 4, 511, 416.
22. Simon, D.T.; *J. Chem. Physic.*, 124(2006), 204709.



## *Capítulo 6*

Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen dopada con dopamina empleado para la determinación de dopamina en presencia de ácido ascórbico.



## Capítulo 6

### Electrodo modificado con la membrana de poli5Afen dopada con dopamina empleado para la determinación de dopamina en presencia de ácido ascórbico.

#### a) *Introducción.*

El desarrollo de métodos voltamperométricos para la determinación de DP en presencia de AA, recibe gran atención debido al carácter electroquímico irreversible en electrodos convencionales<sup>1</sup>, y su comportamiento electroquímico similar<sup>2</sup>. Además, el empleo de electrodos modificados presenta un efecto electrocatalítico que, facilita la transferencia de electrones, y también, promueve la reversibilidad del sistema<sup>3, 4</sup>. Los electrodos modificados presentan en su mayoría, un desplazamiento de los potenciales redox a valores menos energéticos<sup>5-10</sup>.

Otra problemática mayor que se presenta en la determinación de la dopamina es la presencia de ácido ascórbico, debido a las altas concentraciones a la que se encuentra en comparación con la dopamina<sup>4,6,9</sup>. Por otra parte sus comportamientos electroquímicos son muy similares<sup>4</sup>.

Los electrodos modificados muestra un fuerte efecto electrocatalítico en la respuesta de la DP y del AA<sup>1, 2, 5-8</sup>, desplazando los valores de potencial a valores menos positivos en promedio 200 mV. El cambio del potencial es debido al efecto cinético observado en el incremento de las corrientes, lo cual está asociado a reacciones controladas por la difusión<sup>1</sup>, debido a la capacidad de la membrana de promover la transferencia de electrones<sup>3</sup>. Sin embargo también prevalece el problema de que el desplazamiento del valor de los picos sea similares para ambos y compuestos<sup>1</sup>.

El desplazamiento de las señales puede ser debido a la presencia de un mediador electroquímico que permite el intercambio redox, la velocidad de reacción entre la forma reducida y la oxidada del mediador, para que la reacción se encuentre limitada sólo por la difusión<sup>11</sup>.

**b) Síntesis de la membrana.**

Como se mostró en el capítulo anterior, las características electroquímicas de la membrana de la poli5Afen se modifican debido a la incorporación de la dopamina en la membrana. Esto puede ser aprovechado para lograr la separación de las señales del ácido ascórbico y la dopamina, los cuales presentan propiedades electroquímicas semejantes y no permite la determinación empleando electrodos convencionales.

En la Figura 6.1a se muestra la polimerización potenciodinámica de la 5Afen mediante voltamperometría cíclica, repitiendo el programa de potenciales 15 ciclos, en un intervalo de potencial de 0 a 1200 mV, empezando en 300 mV en sentido anódico, a una velocidad de barrido de potencial de 100 mVs<sup>-1</sup> en un pH 0.3. Durante el primer barrido hacia oxidación, la presencia del proceso de oxidación de la dopamina y, subsecuentemente, aunque no pueden apreciarse adecuadamente debido, a la corriente asociada a la dopamina, los procesos de oxidación del monómero de la 5Afen. Al invertir hacia el barrido anódico, la presencia del proceso de reducción de la dopamina.

Al incrementar el número de ciclos se incrementa la carga de los picos asociados a la membrana polimérica recién generada, que inicialmente no eran visibles debido a la contribución de los procesos de la dopamina. Estos procesos, como ya fue comentado en el capítulo anterior, son diferentes a los observados durante la síntesis de la membrana en ausencia de dopamina y se presentan en 180, 320 y 530 mV, con un comportamiento típico de la síntesis de polímeros conductores.

El electrodo se enjuaga y se sumerge en una disolución del electrolito soporte, ácido sulfúrico 0.5M, en ausencia del monómero. Se le realiza un VC, ver Figura 6.1b, en el

intervalo de potenciales de 0 a 1200mV, iniciando en 0 mV en sentido anódico a una velocidad de barrido de potencial de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . En el barrido anódico, se observa la presencia de tres picos de oxidación; el primero en 180 mV, el segundo en 360 mV y el tercero en 530 mV, todos asociados al proceso de oxidación de la membrana. Al invertir el barrido de potenciales la presencia de tres picos de reducción, en los mismos potenciales de oxidación, lo cual muestra un proceso reversible y correspondiente a los procesos redox de una especie adherida al electrodo.

Por otro lado, considerando que la dopamina presenta una mejor estabilidad en pH 3 se analizará la respuesta de la membrana a este pH, mediante la técnica electroquímica voltamperometría diferencial de pulso (DVP), como se muestra en la Figura 6.1c. Esto se hizo para el electrodo modificado con la membrana de poli5Afen-DP, inmerso en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M en medio ácido pH 3. Una caída de la intensidad de la corriente eléctrica, asociada al procesos de oxidación de del pico III del polímero, además de la presencia de dos picos de oxidación, 130 mV ( $I_{\text{ox-poli}}$ ) y en 190 mV ( $II_{\text{ox-poli}}$ ). Debido a que los barridos de DVP sólo se realizan en sentido anódico, se imponen 0 mV durante 30s, posterior al barrido y previo al siguiente barrido, para asegurar que la membrana se encuentra en su estado reducido inicial.

Cabe resaltar que, tanto la caída de la intensidad de la corriente, así como los picos I y II que se presentan en la Figura 6.1c, también están asociados a la oxidación de la membrana de igual manera que los observan en la Figura 6.1b. En la DPV, todos los procesos presentan un desplazamiento a potenciales menores con respecto a los observados en la VC, asociado al cambio de pH de la disolución. Este efecto se ha mostrado anteriormente sobre los neurotransmisores, adrenalina<sup>12,13</sup>, dopamina<sup>13</sup> y norepinefrina<sup>12,14</sup>, observando el cambio de las propiedades electroquímicas, como el desplazamiento de los potenciales de oxidación, lo que en ocasiones permite observar la formación de especies intermediarias<sup>15</sup>.

Así el uso de la membrana de poli5Afen-DP, a diferencia de la membrana sin dopar, no presenta procesos entre los 300 y los 400 mV, por lo que podría permitir la

---

determinación de dopamina. Pues aunque la membrana sin dopar permite la determinación de AD, la DP presenta un valor menor de potencial de oxidación y se traslapa con el pico I de oxidación la membrana y ya que la membrana dopada no presenta el pico I, podría emplearse para la su determinación.

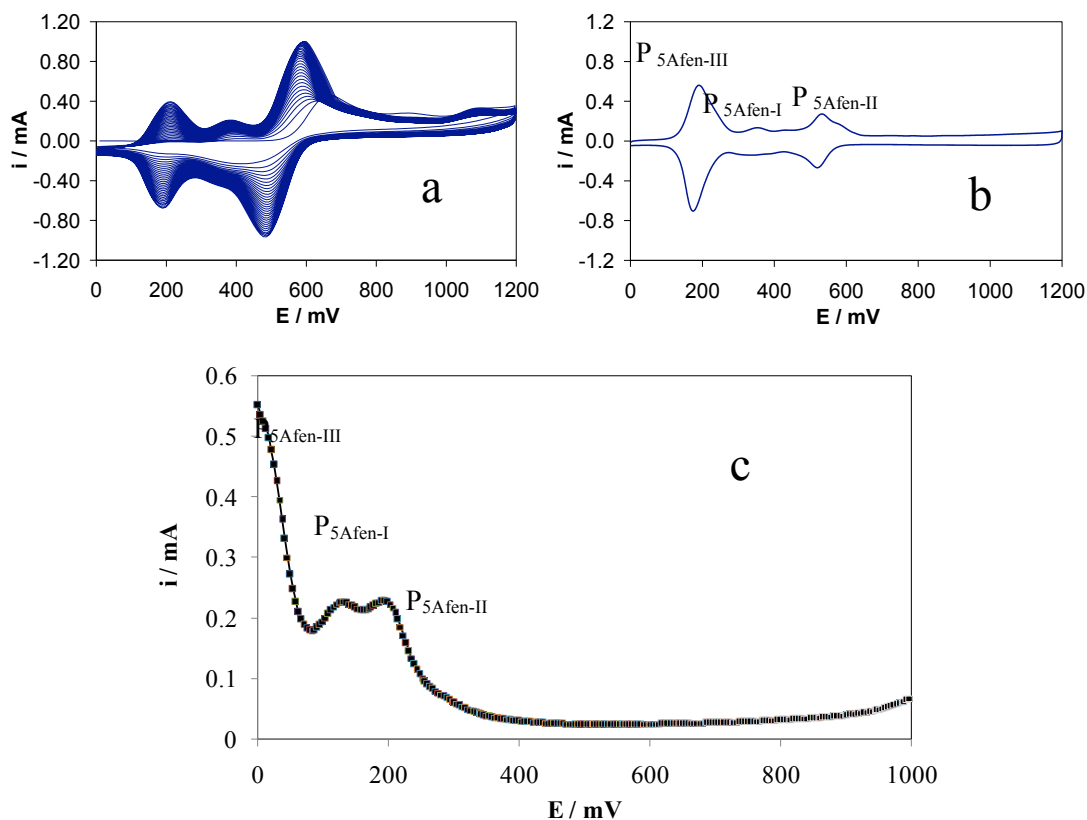


Figura 6.1. a) Polimerización potenciodinámica de la 5Afen en el sistema EPC | disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M y 5Afen  $5 \times 10^{-4} M$  en presencia 0.001 M de dopamina a pH 0.3, repitiendo el programa de potencial 15 veces, en un intervalo de potencial de 300 a 1200mV, a una velocidad de barrido de  $100 mVs^{-1}$ . b) VC del sistema EM- poli5Afen-DP, en el sistema electrodo modificado|disolución acuosa de  $H_2SO_4$  0.5M, pH 0.3, en el intervalo de potencial de 0 a 1200mV a una velocidad de  $100 mVs^{-1}$ , generado en la Figura 6.1a. c) VDP empleando del sistema EM-poli5Afen-DP | disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $60 mVs^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

### c) Respuesta electroquímica de la membrana al ácido ascórbico y la dopamina.

En la Figura 6.2 se muestran dos VDP's correspondientes a la oxidación de la membrana en disolución de NaCl 0.1 M a pH= 3, como blanco, y de AA  $10^{-4} M$ , empleando ~~una membrana generada potenciadinamicamente de Poli5Afen DP repitiendo el programa~~



de potenciales 15 veces. La presencia del AA provoca el incremento de la intensidad de corriente entre 0 y 300 mV, debido a la contribución que éste presenta en el proceso y como se observo en la membrana de poli5Afen aparece aproximadamente en 180 mV, además se puede observar un ligero desplazamiento de los picos de oxidación de aproximadamente 10 mV.

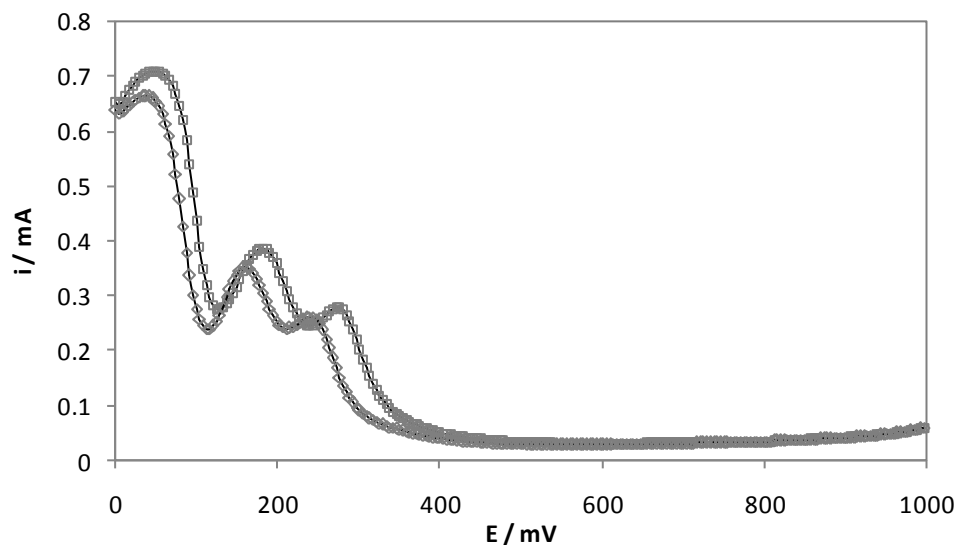


Figura 6.2: VDP para la oxidación de blanco de la membrana de poli(5Afen-DP) y AA  $1 \times 10^{-3} M$  en el sistema EM-Poli5Afen-DP | disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $60 \text{ mVs}^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

En la Figura 6.3 se muestran dos VDP's correspondientes a la oxidación de la membrana en disolución de NaCl 0.1 M a pH= 3, como blanco, y de DP  $10^{-4} M$ , empleando una membrana generada potenciodinámicamente de Poli5Afen-DP a 15 ciclos. Además de los picos asociados a la membrana en el intervalo de 0 a 300 mV y que no presentan variaciones significativas en presencia de DP, se presenta un pico asociado a la oxidación de la DP, con un  $E_p = 411 \text{ mV}$  y una  $i_p = 117.6 \mu A$ .

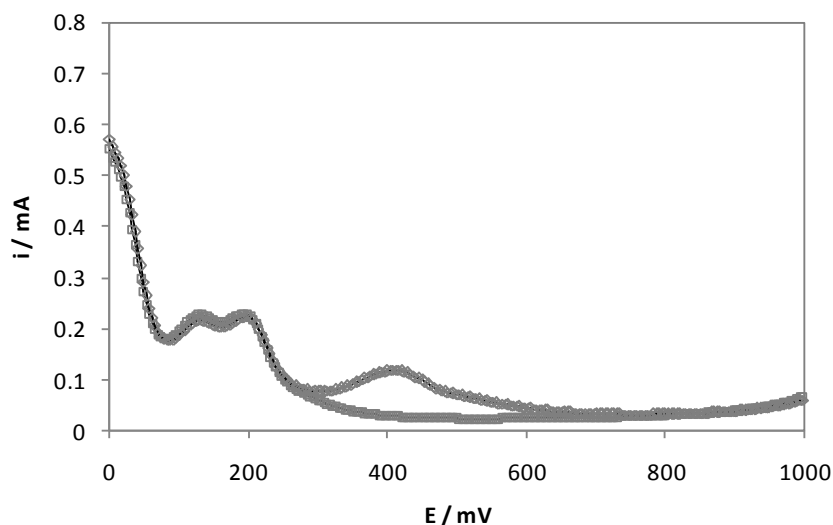


Figura 6.3: VDP para la oxidación de blanco de la membrana de poli5Afen-DP y DP  $1 \times 10^{-3} M$  empleado la membrana de Poli5Afen-DP generada potenciodinámicamente repitiendo el programa de potenciales 15 veces, en el sistema EM-Poli5Afen-DP | disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. Iniciando el barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $60 \text{ mVs}^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

En la Figura 6.4 se muestran dos VDP's correspondientes a la oxidación de la membrana en disolución de NaCl 0.1 M, pH= 3 como blanco y de la mezcla DP y AA  $10^{-4} M$  para ambos mediante VDP, empleando una membrana generada potenciodinámicamente de Poli5Afen-DP a 15 ciclos. La intensidad de corriente eléctrica se incrementa en el intervalo de 0 a 300 mV y se desplazan ligeramente a potenciales más positivos debido a la contribución del AA. Además, el pico asociado a la oxidación de la DP muestra un  $E_{pDP} = 430 \text{ mV}$ , desplazándose ligeramente a potenciales más positivos y una  $i_p$  de  $113.4 \mu A$ , y que no presenta demasiada diferencia en ausencia del AA.

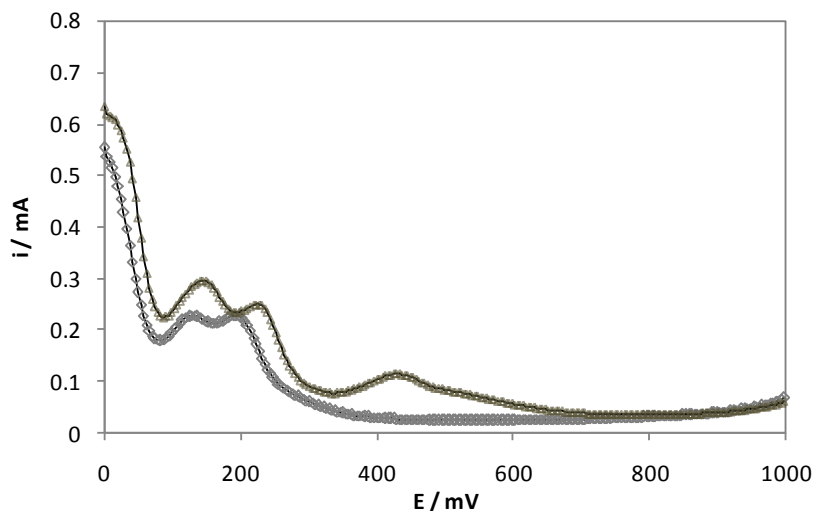


Figura 6.4. VDP para la oxidación de blanco de la membrana de poli5Afen-DP y la mezcla de AA y DP  $10^{-3}M$  en el sistema Poli5Afen-DP | disolución acuosa de NaCl 0.1M pH 3.0. El barrido de potencial se inició en 0mV en dirección anódica a una velocidad de  $60 mVs^{-1}$  y 70 mV de amplitud de pulso.

**d) Determinación voltamperométrica de dopamina en presencia de ácido ascórbico.**

En la Figura 6.5 se muestra la valoración por DPV de la AD en presencia del AA a una concentración constante de AA de  $10^{-4}M$ , a diferentes concentración de la AD.

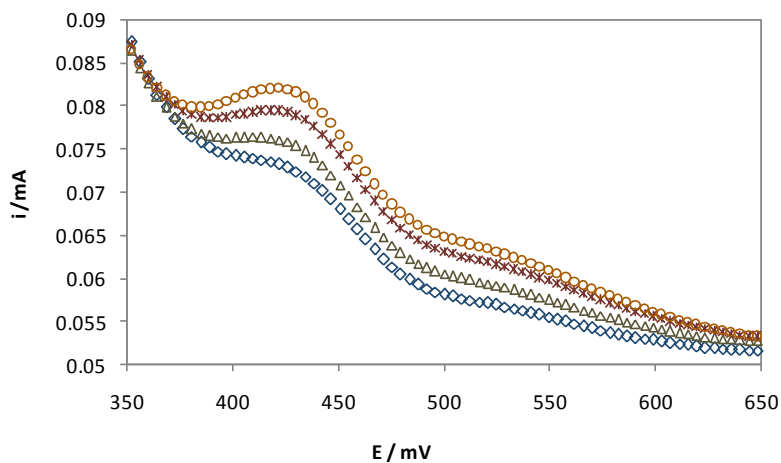


Figura 6.5. VDP obtenido por voltamperometría diferencial de pulso, empleado el EM-poli5Afen-DP, para la valoración de DP,  $1 \times 10^{-4}M$  ( $\diamond$ ),  $1.2 \times 10^{-4}M$  ( $\Delta$ ),  $1.4 \times 10^{-4}M$  ( $\times$ ),  $1.6 \times 10^{-4}M$  ( $\circ$ ), manteniendo constante la concentración de AA  $10^{-4}M$ . Con las siguientes condiciones experimentales, velocidad de

barridos  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , Amplitud de pulsos  $50 \text{ mV}$ , ancho de pulsos  $50 \text{ ms}$ , Ancho de muestra =  $17 \text{ ms}$ , Sensibilidad =  $100 \mu\text{A}$ .

En la Figura 6.6 se ve la  $i_p$  como respuesta asociada a la concentración de la DP. Por análisis de regresión lineal, se obtienen los valores de  $84 \mu\text{A}/\text{mM}$  para la pendiente, y  $68.5 \text{ mA}$  para la intersección. La  $i_p$  exhibe un comportamiento lineal en un intervalo de concentración de  $1 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ , con un coeficiente de correlación de  $0.982$ , el cual es suficiente considerando que, la membrana no ha sido optimizada.

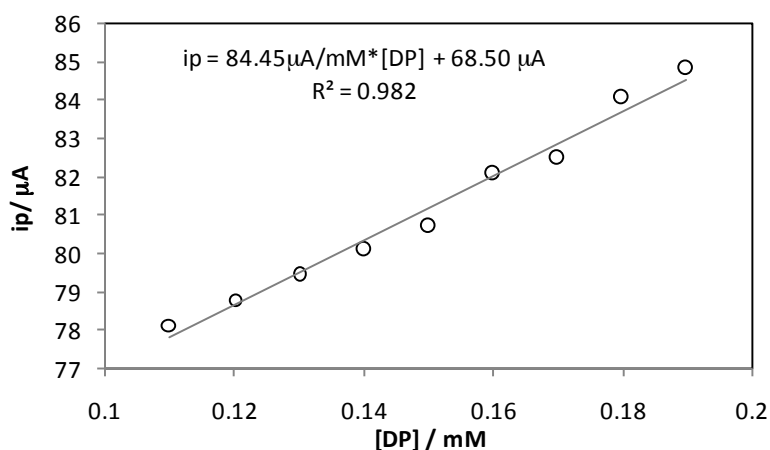


Figura 6.6. Curva de calibración obtenida empleado la membrana de poli5Afen para la valoración de DP, en el intervalo de concentración de  $1 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ , manteniendo constante la concentración de ácido ascórbico ( $10^{-4} \text{ M}$ ). A una velocidad de barrido de  $60 \text{ mVs}^{-1}$  y una amplitud de pulso de  $70 \text{ mV}$ .

### e) Conclusiones.

Se empleó el electrodo modificado con poli5Afen, dopado con dopamina, para la separación de los picos de oxidación del ácido ascórbico y dopamina en determinaciones voltamperométricas. La separación de estas señales permite el monitoreo de la señal asociada a la concentración de la dopamina. La corriente eléctrica presenta un comportamiento lineal en función de la concentración de dopamina.

Es empleando el electrodo modificado con poli5Afen dopado con DP para la separación de los picos de oxidación de AA y DP en determinaciones voltamperométricas. La separación de estas señales permite monitorear la señal asociada a la concentración de la dopamina,

mostrando un comportamiento lineal entre la señal, ip, en función de la concentración de la dopamina.

f) **Bibliografía.**

1. Lei Zhang; *Analytical Sciences*, 17(2001), 939-943.
2. Chellappan; R. R.; *J. Electroanal. Chem.*, 496(2001), 1-2, 44-49.
3. Xiang-Qin Lin; *Analytical Letters*, 34(2001),10, 1585-1601.
4. Lingyan Jiang; *Analytical Sciences*, 20(2004), 1055-1059.
5. Gelbert, M.B.; *Analytical Chemistry*, 58(1986), 6, 1028-1032.
6. Yuzhong Zhang; *Sensors*, 3(2003), 443-450.
7. Yanling Chen; *Analytical Sciences*,20(2004), 1725-1728.
8. Miao Chen; *Electroanalysis*,10(1998), 7, 477-479.
9. Santos, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 18(2007), 1, 93-99.
10. Hong Zhao; *Analyst*,126( 2001), 3, 358-360.
11. Foulds, N.C.; *Analytical Chemistry*, 60(1998), 2473-2478.
12. Huai-Sheng Wang; *J. Electroanal. Chem.*, 570(2004), 1, 83-90.
13. Shen-Ming Chen; *J. Electroanal. Chem.*, 547(2003), 2, 179-189.
14. Xiu Hua Zhang; *Sensors*, 3(2003), 61-68.
15. Huai-Sheng Wang; *J. Electroanal. Chem.*, 570(2004), 83-90.
16. Vignali, M.; *J.Electroanal. Chem.*, 592(2006), 37-45.
17. Pizer, R.; *Inorganic Chemistry*,16(1977), 7, 1677-1681.
18. Strawbridge, S.M., *Chem. Commun.*, (2000), 2393-2394.
19. Stalling, M.D.; *Inorganic Chemistry*, 20(1981), 8, 2655-2660.



## Conclusiones Generales.





## Conclusiones Generales.

La síntesis del polímero poli5Afen puede llevarse a cabo empleando técnicas electroquímicas ya sean, potenciostática o potenciodinámica, sobre los electrodos de pasta de carbón, composito grafito resina-epóxica, carbón vítreo y oro policristalino. Sobre los electrodos de carbón vítreo y oro policristalino, se mostró la formación de nuevas fases, empleando, para el análisis los modelos crecimiento y nucleación de nuevas fases electroquímicas. Con ello se demostró que, la formación electroquímica se realiza simultáneamente por un proceso de adsorción y seguido por una nucleación 3D limitada por la difusión y se demostró que la polimerización se lleva a cabo por la incorporación directa del monómero a la red polimérica.

La variación del comportamiento electroquímico de los procesos redox de la membrana con el cambio de pH, se debe a la transferencia de dos electrones y el intercambio de dos protones. El electrodo modificado de composito, puede ser empleado, como alternativa del electrodo de vidrio, para la determinación del punto de equivalencia en titulaciones ácido-base.

Se mostró que el método de síntesis y los parámetros experimentales, modifican las propiedades electroquímicas de la membrana generada. Observando la presencia de dos principales especies constitutivas de la red polimérica, 5Afen<sub>I</sub> y 5Afen<sub>II</sub>, asociadas a los procesos redox de los P<sub>5Afen-I</sub> y P<sub>5Afen-II</sub> de la membrana.

Con el empleo del electrodo modificado con la membrana de poli5Afen es posible la separación de los valores de potencial electroquímico de la adrenalina y del ácido ascórbico, evitando el traslape de ellas y separando el potencial de pico 490 mV. La respuesta de la membrana a la AD se optimizó en función de los parámetros de síntesis; el número de ciclos, el potencial de inversión, la velocidad de barrido, para la síntesis potenciodinámica, y el potencial impuesto; así como, el tiempo de imposición para la técnica potenciostática. Permitiendo una mejor separación de los picos del AA y la AD.

Con base en, los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que el electrodo modificado con poli5Afen permite el monitoreo de la concentración de la AD en presencia del AA. Así mismo, se seleccionó la mejor membrana, de acuerdo a parámetros analíticos como; la separación de picos, sensibilidad y límite de detección, en función de los parámetros de síntesis de la membrana. La mejor membrana es la generada mediante el método potenciodinámico, repitiendo el programa de potenciales 5 veces, hasta un potencial de inversión positivo de 1050mV.

La validación de método muestra que es posible determinar la concentración de adrenalina, en un intervalo de concentraciones de  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  M, en condiciones de alta concentración de ácido ascórbico ( $1 \times 10^{-4}$  M), obteniendo una sensibilidad de 72.28 nA/ $\mu$ g y un límite de detección 0.56 $\mu$ M

Finalmente, se observó que la presencia de la dopamina, como agente dopante durante la síntesis de la poli(5-amino-1,10-fenantrolina), afecta la respuesta voltamperométrica de la membrana, presentando la aparición de un nuevo proceso reversible en 180 mV y el decremento del proceso reversible de 530 mV. La variación de los procesos reversibles muestra una respuesta proporcional a la concentración de dopamina presente durante la síntesis, debido a la incorporación de la dopamina en la red polimérica. Se determinó en nivel de dopaje de las membranas generadas y se observó que la incorporación de la dopamina, en la red polimérica, sustituye los protones en la membrana, provocando que el nivel de dopaje disminuya en función a el  $\log[DP]$ . La membrana dopada con dopamina permite la separación de las señales voltamperométricas de DP y AA, y proporciona una respuesta lineal, con los valores de 84  $\mu$ A/mM para la pendiente y 68.5 mA para la ordenada al origen, en un intervalo de concentración de  $1.0 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-4}$  M.

**Anexos.**



## Anexos.

### *a) Sensores.*

Un sensor es un dispositivo analítico que puede entregar en tiempo-real información de un compuesto o ión específico, empleado para ello la transformación de los cambios de un proceso determinado, y genera una señal que puede ser interpretada; dependiendo de las características y tipo del sensor<sup>1,2</sup>. Generalmente están constituidos por dos partes bien diferenciadas, el elemento de reconocimiento llamado receptor, que es encargado de recibir la respuesta del fenómeno o proceso que se esté llevando a cabo, y el elemento instrumental de transducción, que traduce la interacción entre el receptor y el analito y la transforma en la señal<sup>1,3</sup>.

Los sensores se clasifican en dos grupos de acuerdo a su respuesta; los físicos, que responden a fenómenos físicos como la temperatura, presión, campos magnéticos o fuerza, y los químicos que generan su respuesta a partir de las transformaciones químicas<sup>1,3</sup>.

Por otro lado, según la transducción, los podemos clasificar como: Sensores ópticos, que traducen la información de fenómenos ópticos generados por la interacción entre el analito; sensor másicos, que transforman la información del cambio de masa acumulada en la superficie del sensor; sensor térmicos, que convierten la generación de calor causado por la interacción del analito y el receptor. Finalmente los electroquímicos que traduce la información de reacciones electroquímicas, generadas por el analito debido a una acción del electrodo o por interacciones espontáneas<sup>3</sup>.

#### *i. Clasificación de sensores químicos.*

Dentro de esta clasificación existen tres tipos: Sensores potenciométricos, entre los cuales tenemos a los Electrodo Sensibles a Iones (ESI) o, por sus siglas en inglés, ISE (*Ion-Selective Electrode*). Sensores Amperométricos, que en su forma más conocida son los electrodo químicamente modificados; los llamados biosensores cuando su superficie se

---

encuentra modificada con material biológico, y los Transistores de Efecto de Campo Sensible a Iones, que son mejor conocidos por su abreviatura en inglés como ISFET (*ion-sensitive field-effect transistor*)<sup>4</sup>.

En la tabla a.1 se muestra la clasificación IUPAC<sup>6</sup> de los ESI's y que son descritos a continuación<sup>1-6</sup>.

Tabla a.1.- Clasificación IUPAC<sup>6</sup> de los electrodos selectivos a iones, según el tipo de membrana utilizada.

Electrodos Selectivos a Iones (ESI's)					
Primarios				Compuestos	
Cristalino		No cristalino			
Membrana homogénea	Membrana heterogénea	Matriz rígida	Portador móvil	Sensible a gases	De sustrato enzimático

#### 1) *Electrodos primarios*

- ◆ **Electrodos cristalinos:** Estos electrodos contienen sitios fijos cargados y pueden ser de dos tipos de formas. De membrana homogénea, donde esta membrana es de un solo compuesto con características cristalinas; por ejemplo, LaF<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S y AgI y mezclas de componentes cristalinos como pueden ser alguno de los anteriormente mencionados dopados con CuS o con EuF<sub>2</sub>. Por otro lado las membranas heterogéneas, son preparadas con un compuesto o mezcla compuestos cristalinos, en una matriz inerte, como silicón, PVC o resina epóxica.
- ◆ **Electrodos no-cristalinos:** Estos electrodos están formados por una matriz de soporte y un elemento activo que se encarga de las interacciones con el analito. La matriz de soporte puede ser de dos tipos: macro porosos, como los carbonatos de polipropileno, y no-porosos, que pueden ser como el vidrio o materiales poliméricos como el PVC.
- ◆ **Electrodos de Matriz rígida:** Estos electrodos tienen la membrana sensorial como una delgada capa polimérica y con pequeñas áreas activas de vidrio. El ejemplo más

común de este electrodo es el de vidrio para medir el pH, en donde la membrana selectiva es el vidrio.

- ◆ **Electrodo de portador móvil:** Para esta familia de electrodos tenemos a los cargados positivamente o de portador catiónico e hidrofóbico; el portador que, podría ser un complejo, es disuelto en un solvente orgánico y se sujeta con un soporte inerte que puede ser algún polímero, como puede ser el PVC, y de esta manera se obtiene una membrana sensible a aniones. Los cargados negativamente o portador aniónico; al igual que los catiónicos, presentan respuesta solo que en este caso a cationes. Par iónico hidrofóbico; este electrodo contiene en una matriz inerte al par iónico de un compuesto, el mismo al cual, es sensible el electrodo y presentan generalmente respuesta Nernstiana. Portador neutro; es el sistema de mayor versatilidad, se pueden emplear agentes formadores de complejos, como éteres-corona, macrociclos o porfirinas, y su estudio se requiere de los principios de la química supramolecular, donde la geometría del portador, su disposición espacial, y sus constantes de asociación están relacionadas con la asociación del portador con el analito.

2) *Electrodo de membrana compuesta o modificados.*

- ◆ **Electrodo sensible a gases:** Contienen dos membranas; una selectiva al analito, y la otra permeable a gases, pero capaz de contener líquidos. El diseño de los electrodos sensibles a gases es conocido como configuración Severinghaus. El electrodo convencional está en contacto con una solución apropiada, y ésta, a su vez, con la solución problema, separadas por una membrana selectiva a gases. Así para todas aquellas especies que se encuentren en fase gaseosa podrán atravesar la membrana de gases.
- ◆ **Electrodo enzima-sustrato:** Este electrodo se encuentra cubierto con una capa que contiene una enzima, con la cual reaccionan el analito que es un compuesto orgánico (sustrato). Como resultado de la reacción se genera un producto, al cual responde el electrodo. También se les conoce como biosensores, y presentan una

gran selectividad, pero con la desventaja de tener una velocidad de respuesta reducida debido a la difusión del sustrato y del producto.

3) *Electrodos de estado sólido.*

En estos electrodos no hay ninguna solución interna y la transferencia de carga depende conductores iónicos y eléctricos. El electrodo de referencia interno es remplazado por el conductor eléctrico. Esta configuración de electrodo es diferente de los utilizados típicamente, en donde la solución del electrolito (la solución interna y la exterior) está en contacto con los sitios activos de la membrana sensorial.

Esta tesis se enfoca en estos últimos, que presentan la característica de tener una interface membrana/solución selectiva al analito. Esta membrana puede actuar de dos maneras; como soporte de los sitios activos, los cuales presentan la selectividad por el analito; o bien ser la propia membrana la que presente los sitios activos, como por ejemplo los polímeros conductores<sup>7-9</sup>. Puesto que presentan resultados excelentes en su empleo como sensores, en parámetros como la selectividad, el límite de detección y además de bajos costos en su fabricación<sup>10</sup>.



## ***b) Polímeros conductores***

Los polímeros son mezclas de macromoléculas con estructura y peso molecular similar o igual, y expresan un promedio de sus propiedades características<sup>11</sup>. El primer reporte sobre polímeros conductores fue hecho por Shirakawa, Heeger y Macdiarmid en 1977<sup>12</sup>, y se han aplicado desde entonces en investigación, en la industria y en la academia. Debido a las propiedades que presentan estas membranas, especialmente la conductividad eléctrica que, incluso, puede ser semejante a la que presentan algunos metales<sup>13,14</sup>.

### *i. Síntesis.*

La síntesis de polímeros conductores se lleva a cabo vía química y electroquímica<sup>10, 15</sup>. La síntesis química presenta la ventaja de generar mayor cantidad de masa a menor costo<sup>15</sup>. Sin embargo, conlleva en ocasiones a la generación de especies isoméricas, las cuales pueden presentar diferentes interacciones electrónicas entre los dímeros<sup>16</sup>.

La síntesis química de polipirrol, politiofeno y polianilina puede realizarse empleando compuestos poco oxidantes como el  $\text{Fe}(\text{BF}_4)$  y principalmente  $\text{FeCl}_3$ , tanto en medio no-acuoso como acuoso. Sin embargo, la polimerización de politiofeno generalmente requiere un sistema catalítico con intercambio con un ácido de Lewis y mayor capacidad de reducción pues, éste presenta potenciales de oxidación mayores que el polipirrol<sup>17</sup>. Debido a esto el empleo de sistemas acuosos presenta una buena alternativa de síntesis, por su parte, la síntesis de la polianilina presenta mejores resultados, aún en presencia de oxígeno, pues parece promover la reacción de oxidación.

Uno de los procedimientos de síntesis química más empleados para la polimerización es el “método de Kovacic”, que consiste en el uso de agentes oxidantes como  $\text{CuCl}_2$ , y un catalizador de la reacción, como el  $\text{AlCl}_3$ . Este método es empleado para compuestos derivados del benceno; que pueden ser alquil sustituidos como el dibromo-benceno, el xileno o el tolueno, y compuestos condensados; como el antraceno o el naftaleno<sup>15</sup>.

Sin embargo, como se comentó anteriormente, la mayoría de los polímeros conductores generados químicamente presentan características indeseables como, procesos y propiedades físicas pobres e inestabilidad ambiental.

1) *Polimerización electroquímica.*

A diferencia de las propiedades de los polímeros sintetizados vía química. Los generados por síntesis electroquímica, pueden ser depositados *in situ* y controlar el espesor de la membrana. De modo que se pueden generar membranas más delgadas y uniformes<sup>18</sup>. Por lo que los polímeros conductores generados mediante electropolimerización, presentan mejoras en sus propiedades físicas<sup>7</sup>, además de proporcionar un mejor control de su morfología e impurezas<sup>19</sup>.

2) *Factores que afectan la electropolimerización.*

Las condiciones de síntesis afectan las características de las membranas. Estos parámetros pueden ser: tipo y concentración del electrolito soporte, la concentración del monómero, el pH, la técnica electroquímica empleada, el potencial impuesto y la temperatura, entre otros<sup>20,21</sup>. A continuación se describen estos parámetros.

- ♦ **Monómero:** La velocidad de polimerización, así como el espesor de la membrana, se ven favorecidos por el incremento de la concentración del monómero<sup>21</sup>, hasta alcanzar una concentración límite<sup>22</sup>. Otra propiedad que los monómeros deben presentar es bajo potencial de oxidación, como el caso del pirrol<sup>15</sup> que, a diferencia de otros, presenta menor potencial de oxidación, como se muestra en la tabla a.2.

Tabla a.2: Potenciales de oxidación de diferentes monómeros en mV.

Benceno	Tolueno	Tiofeno	naftaleno	Pirrol
2.08	1.98	1.60	1.34	0.76

Así mismo se ha llevado a cabo la polimerización de compuestos aromáticos, hidrocarbonados<sup>15</sup>, carbazoles, pirenos y trifenilenos<sup>30</sup>; a pesar de ser similares, no todos estos compuestos aromáticos, producen polímeros conductores, ya que depende de la reactividad de su radical catión y del grado de deslocalización, el cual podría estabilizarse con la presencia de un grupo funcional<sup>21</sup>.

Así mismo, el tipo y longitud de grupos alcoxi o alquil sustituyentes en el monómero presentan un fuerte efecto en las propiedades electroquímicas y espectroscópicas de los polímeros<sup>23</sup>. Por esta razón, se han llevado a cabo sustitución de grupos funcionales en monómeros, por síntesis orgánica y posteriormente son electropolimerizados. Las reacciones empleadas con este objetivo generalmente son: reducción orgánica<sup>24</sup>, sustitución electrofílica<sup>25</sup>, alquilación<sup>26</sup>, condensación<sup>27</sup> o la reacción de Diels-Alder<sup>28</sup>.

Así que, el empleo de la sustitución del monómero, por ejemplo, permite la formación de polímeros que presentan cubiertas aislantes como si fuera un una protección no conductora y por dentro un alambre conductor. Esto se logró sintetizando un monómero de pirrol en los carbonos 3 y 4, con 2 anillos biciclo, el N-fenilmaleinida, evitando que existan interacciones con cadenas de pirrol adyacentes. Este tipo de membranas presente una mayor porosidad y pueden permitir la entrada de ciertas especies<sup>24</sup>.

- ◆ **Electrolito soporte:** Afecta las propiedades físicas y mecánicas de las membranas, así como la morfología<sup>20</sup>. El cambio del electrolito o de su concentración afectan las características del monómero y del polímero generado, siendo las propiedades más afectadas, el potencial de oxidación, del monómero<sup>21</sup>, y la conductividad eléctrica, la absorción espectral, la resistencia, el espesor y la dureza del polímero<sup>8,23,30,31</sup>. Así como la relación entre la concentración de síntesis del anión o electrolito soporte, con la cantidad de éste análisis elemental de membranas<sup>21</sup>.

- ◆ **Disolvente:** Para electropolimerizar un monómero, éste debe estar disuelto en un disolvente apropiado. Por lo tanto la elección del electrolito soporte así como el solvente es de particular importancia en la síntesis electroquímica. El solvente deberá ser estable en el potencial de polimerización del monómero y deberá proveer un medio de conductividad iónica<sup>9</sup>. Los resultados experimentales han revelado que el tipo de electrolito juega un papel muy importante en la electropolimerización<sup>32</sup>.

Por otro lado, es posible el uso de solvente tanto no-acuoso como acuoso; por lo general los solventes no acuosos suelen ser nucleofílicos y apróticos, tales como el acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o el etanol. De la misma manera, en solución acuosa, en presencia de protones, cationes o aniones, es posible generar polímeros con conductividades intermedias, pero con excelentes propiedades mecánicas<sup>20</sup>. El crecimiento de la membrana en medios acuosos se encuentra limitado a membranas relativamente delgadas, tal vez como consecuencia de la baja conductividad del polímero, lo cual puede esperarse en polímeros N-sustituídos<sup>24</sup>. La polimerización en medios no acuosos presenta mejor transferencia de electrones. Pues la presencia de un electrolito soporte nucleofílico, como una base o el agua, permite la formación de dímeros, ya que el carbo-cation requiere la cercanía de aceptores de protones<sup>21</sup>.

Recientemente, se han empleado líquidos subcríticos como electrolitos soporte, como el dióxido de carbono subcrítico (scCO<sub>2</sub>)<sup>34</sup>, que son una alternativa “verde” y ambientalista en comparación con disolventes generalmente empleados en la síntesis. Por otro lado, este medio permite la síntesis de membranas más homogéneas y de mayor espesor que las generadas con disolventes convencionales<sup>33</sup>.

- ◆ **pH:** El efecto del pH en condiciones de polimerización, ha sido observado mediante el estudio termodinámico del monómero, en ciertos pH's<sup>3-35</sup>,

demostrando que la polimerización de un monómero en particular depende de la concentración del protón, siendo condicionante de la calidad del polímero y sus características<sup>36</sup>.

También se ha mostrado que la polianilina<sup>22</sup> presenta un mejor comportamiento de sus procesos electroquímico, y menor espesor, al haber sido generadas en medios con pH ácido. Como por ejemplo, la polianilina puede ser electropolimerizada en un intervalo de pH de 0 a 2, con diferentes ácidos, como, HCl, HF, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, Cl<sub>3</sub>C-COOH. Los ácidos actúan como agentes dopantes del polímero conductor<sup>37</sup>, y así mismo, algunos monómeros necesitan de pH ácido para favorecer la formación de dímeros que permitan la propagación de la cadena<sup>21</sup>. Sin embargo, también se ha observado que la velocidad de polimerización se incrementa en pH neutro y por otro lado, la polimerización de polietilenos muestra una disminución de su potencial de oxidación en medios ácidos<sup>15</sup>.

- ◆ **Sustrato:** El sustrato en el cual es generada la membrana presenta efectos durante que la síntesis. Pues la estructura de éste puede proveer mayor cantidad de sitios activos y mayor superficie electroactiva, además de afectar el potencial de oxidación del monómero. Entre los sustratos que se han empleado para la síntesis de polímeros conductores destaca, el uso de electrodos de Pt, Au, pasta de carbón, carbón vítreo, entre otros<sup>1, 20, 34</sup>.

## ii. *Conductividad de los polímeros conductores.*

La conducción en los polímeros conductores se debe al movimiento de los electrones en estados discretos de energía, y está descrito por la teoría de bandas de conducción, las cuales son de tres tipos: banda de valencia; que es el intervalo más alto de niveles de energía electrónica ocupado por electrones, y que en el caso de conductores. La banda gap o prohibida; en un intervalo energético que no contiene estados electrónicos

disponibles, es decir que, ésta banda no puede alojar electrones, y la banda de de conducción que puede estar impedida o prohibida en el caso de aislantes; en un intervalo de mayor que las otras dos bandas y puede contener estados electrónicos<sup>14</sup>.

En los conductores ambas bandas están parcialmente llenas, mientras que en los polímeros ordinarios y los aislantes, la banda de valencia se encuentra llena, mientras que la de conducción se encuentra vacía. Esto se debe a las propiedades de la banda de valencia, pues si el número de electrones es el mismo que el los sitios disponibles en esta banda, los electrones no podrán saltar hasta la banda de conducción a través de la banda prohibida. Así mismo, si la banda de conducción de cierto material es demasiado amplia, ser requerirá de mayor energía para hacerlo un conductor, por ejemplo los semiconductores también que presentan una separación en los niveles, pero de menor magnitud<sup>8</sup>.

Por otro lado, los polímeros conductores<sup>38</sup> a diferencia de los ordinarios, conducen la electricidad debido al dopado, como consecuencia de la presencia del electrolito soporte dentro de la red polimérica. El dopante modifica la cantidad de electrones en las bandas y compensan las cargas de la cadena<sup>7, 14</sup>. Así que, el cambio de carga en la cadena conjugada, puede ser provocado de diversas formas: dopado químico por transferencia de carga, dopado electroquímico, fotodopado e inserción de carga en la interfase metal-polímero semiconductor<sup>8,9</sup>.

De esta manera, la conductividad de los polímeros conductores depende de la naturaleza del contra-ión<sup>21</sup>, que es el encargado de dopar las cadenas de los polímeros<sup>39</sup>. Estos agentes pueden generar dos tipos de efectos en la cadena polimérica. El dopado de tipo “p” o dopaje oxidativo, remueve electrones de la banda de valencia, generando huecos de carga, que pueden ser considerados como cargas positivas y como resultado cargando a la molécula de carga positiva. El dopante de tipo “n” o dopante reductivo, agregan electrones en la banda de conducción, cargando a la molécula negativamente. De esta manera, el dopaje genera un cambio de carga, así que modifica la posición de los átomos<sup>39</sup>. Estos cambios de posición dan como resultado a la aparición de “islas” de cargas, las cuales son: polarones; cuando el dopante tiene una carga positiva o negativa, lo que propicia la

formación de la cuasipartícula y así mismo la combinación de dos de ellas produce un bipolaron. Por otro lado, los solitones son formados por acción de un dopante neutro, generando un solitón neutro, sin embargo también pueden formarse cargas localizadas sin la acción del agente dopante y se les llama solitón positivo y negativo<sup>7,14</sup>.

Así como el dopante, la aromaticidad del monómero les confiere conductividad, debido al estado conjugado de la cadena polimérica, en el cual los electrones pueden conducirse a través de la cadena. Lo cual se demostró al hacer perder la aromaticidad del monómero y con ello la pérdida de la conductividad<sup>15</sup>. Por lo que durante la síntesis se debe asegurar la integridad de la aromaticidad de la cadena polimérica. También incrementando el largo de la cadena, se extiende el grado de conjugación del sistema  $\pi$ <sup>21</sup>. De manera que se permite la formación de cargas en las bandas semillenas a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente<sup>1,7,19</sup>, sobre vías bien definidas en el polímero de transporte de cargas<sup>28</sup>. Sin embargo, la planaridad del sistema  $\pi$  no es un requisito para la generación de polímeros conductores, pero debería ayudar a mejorar la conductividad eléctrica del polímero, por lo que, en ocasiones el impedimento estérico de los grupos radicales de las moléculas laterales pueda afectar para cumplir la planaridad<sup>21</sup>.

Por ejemplo, la conductividad de la polianilina se atribuye a la movilidad de los transportadores de carga, polarones o bipolarones, que se producen a lo largo de la cadena (intra-cadenaria), entre cadenas (inter-cadenaria) o inter-partículas; de las cuales la más resistiva, controlará el mecanismo de conducción. Como fue demostrado con la incorporación de sustituyentes sulfonilo, entre la cadena, presentando una disminución de la conductividad eléctrica del polímero, y así que la conducción inter-cadenaria es la que mayor contribución presenta<sup>3</sup>.

De la misma manera que la polianilina, la síntesis del pirrol puede pasar de su estado conductor a aislante, lo que se hace evidente en la membrana negra de pirrol, que presenta conductividad en su estado dopado y oxidado. Este estado puede cambiarse electroquímicamente imponiendo un potencial eléctrico y volviendo a la membrana de negra a un amarillo pálido a café, con menor conductividad que en su estado neutro. Por lo

---

que el cambio de conductividad se asocia con la extracción de los aniones de la red polimérica<sup>21</sup>, mediante la variación del estado oxidado o reducido debido a una reacción electroquímica y por lo que la membrana puede pasar de aislante a conductor y viceversa<sup>39</sup>. De esta forma, la cadena del polímero puede presentar estados redox a lo largo de la cadena; oxidado, reducido o neutro<sup>3</sup>. Por consiguiente, la conductividad del polímero, depende fuertemente del estado redox, así como del nivel de dopado y la humedad de la membrana<sup>40</sup>.

También la temperatura durante la síntesis afecta la conductividad de los polímeros conductores, pues al disminuirla se le confiere mayor conductividad<sup>41</sup>. Sin embargo, también se han observado casos en los cuales, el aumento de la temperatura favorece la conductividad, además de favorecer la velocidad de polimerización y el incremento del espesor de la membrana<sup>22</sup>.

Así mismo, con el fin de mejorar la capacidad conductoras de membranas, se han realizado estudios del efecto de sustitución en los anillos aromáticos. Intercambiando el sustituyentes de un monómero base, para analizar si el sustituyente contribuye a mejorar la conductividad. Esto se ha probado en monómeros como, tiofeno<sup>15,42,21</sup>, anilina<sup>3</sup>, azometina<sup>27</sup>, el azuleno<sup>21</sup>. Los resultados han mostrado que ciertos sustituyentes pueden disminuir la conducción, en comparación de la molécula original sin sustituciones<sup>43</sup>. Por ejemplo, se ha demostrado que la sustitución con grupos metilos (-CH<sub>3</sub>) en las posiciones 3 y 4 de pirrol y de tiofeno, provoca un decremento en la capacidad conductora de la membrana, y que puede deberse a la pérdida de aromaticidad del sistema o por impedimento estérico<sup>43</sup>.

### 1) *Dopado*

El proceso de dopado de polímeros conductores tiene como resultado la introducción de deformaciones, llamadas solitones, polarones, dentro del sistema polimérico. Como se comentó anteriormente el agente dopante dona o acepta electrones, favoreciendo la formación de nuevos niveles en las bandas de conducción<sup>11</sup>. Este proceso



se realiza mediante la difusión del contra-ión, del electrolito dentro del material de sustrato. Esta inclusión generalmente se refleja como, un cambio de color de la membrana<sup>11</sup>.

El proceso de dopado “p” puede se realiza, por ejemplo, usando contra-iones como  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , siendo más efectivo el empleo de aniones orgánicos que de inorgánicos<sup>21</sup>. Para el Dopado “n” se emplean cationes como el  $\text{Li}^+$  y  $\text{TBA}^+$ , siendo menos efectivo el empleo de cationes alcalinos en el dopado electroquímico “n” como consecuencia de su pequeño radio iónico efectivo<sup>11</sup>. La proximidad del contra-ión a la cadena p-conjugada estabiliza los solitones o los polarones. La teoría y evidencia experimental muestran que, el polaron está presente en sistemas a bajos niveles de dopado, mientras que los bipolaron son más favorecidos en niveles altos de energía<sup>13</sup>.

### ***c) Nucleación y crecimiento de polímeros conductores.***

El modelo de nucleación es el paso determinante del depósito y puede ser, la transferencia de carga puede ser la limitante para generar al radical catión a bajos potenciales electroquímicos. También la difusión del monómero hacia la superficie del electrodo y la de oligómeros; hacia los límites de la región nuclear, en altos potenciales y así como la incorporación de especies sobre la fase polimérica<sup>44</sup>.

Han sido aplicados para el depósito potencioestático de poli(tiofeno-3-ácido acético), el cual presenta un proceso de nucleación y crecimiento 2D<sup>44</sup>. En este mecanismo la especie oligómeros/polímero en solución, precipita sobre la superficie del electrodo en forma de núcleos al exceder su solubilidad en la cercanía del electrodo<sup>45,46</sup>. Para el politiofeno la formación inicial de una fase 2D resulta favorable debido a la fuerte interacción entre el monómero y la superficie del sustrato. Además, la propagación de las cadenas es a través de los carbonos  $\alpha$ , lo cual, puede ser un factor para la formación de monocapas<sup>46</sup>.

#### *i. Etapas del proceso de electrodeposición.*

Este proceso considera una serie de pasos sucesivos que involucran a la especie por depositar. Inicialmente se lleva a cabo la difusión del monómero solvatado hacia la interfase *electrodo|disolución*, reacciona con el electrodo y sucede la transferencia de carga. La especie pierde parcial o totalmente su esfera de solvatación para convertirse en un monómero adsorbido, este difunde en la interfase superficialmente sobre el electrodo y se agrupan con otros hasta formar un núcleo crítico. Así mismo, el monómero pueden incorporarse directamente, mediante la transferencia de carga con la membrana previamente depositada, en vez del electrodo<sup>47,48</sup>.

Todos estos procesos intervienen en el estudio cinético, sin embargo, una de las etapas puede ser considerada la etapa determinante del proceso total y desarrollar un modelo de nucleación que describa la dimensión y geometría del núcleo<sup>50</sup>.

ii. *Modelos de nucleación.*

Esta teoría describe la velocidad de nucleación (A) heterogénea electrolítica y el concepto de supersaturación; como resultado del trabajo (W) realizado por el potencial electroquímico, impuesto durante la formación de núcleos. Existen dos teorías: La clásica y la atomística, con diferencias en el empleo de parámetros. La teoría clásica emplea parámetros macroscópicos y la teoría atomística caracteriza el núcleo crítico empleando las energías de interacción entre los elementos que lo constituyen. Ambas teorías admiten tanto la incorporación directa de un monómero, como la formación de intermediarios.

La teoría atomística parece ser la más adecuada, además establece la probabilidad de que se agreguen nuevos elementos al núcleo y el colapso del núcleo crítico a uno subcrítico o estable.

Clásica

Atomística

$$\frac{\partial \ln A}{\partial \left( \frac{1}{\eta^2} \right)} = \frac{-16\pi\gamma^3 M^2 \phi(\theta)}{3(\rho n F)^2 k T}$$

$$A = k^+ e^{\left( \frac{-W_k}{kT} \right)} e^{\left( \frac{\beta n e_0 \eta}{kT} \right)}$$

Considerando la velocidad de crecimiento de núcleos críticos como la limitante del proceso total y asumiendo que, después de imponer la perturbación de potencial electroquímico, los núcleos se forman en centros discretos y crecen lateralmente. Definiendo también la forma del núcleo, en un primer caso pueden ser centros cilíndricos 2D. Así mismo, la velocidad de crecimiento de núcleos también se ve afectada por el traslape de centros adyacentes.

Tales suposiciones permiten describir la corriente eléctrica, Ecuación c.1, para la formación de núcleos como,  $i = zFK_g$ , donde  $zF$  es la carga transferida y  $K_g$  la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), y ya que, la corriente también es igual a la velocidad de carga acumulada sobre la superficie con respecto al tiempo (Ley de Faraday).

$$\frac{i}{nF} = v = \frac{dn_m}{dt} = \frac{F\delta}{M} \left( \frac{dV(t)}{dt} \right) \quad \text{c.1)}$$

Donde,  $v$  es la velocidad de la reacción,  $n_m$  el número de moles de especie depositada y considerando el número de moles en términos de la densidad ( $\delta$ ) y el volumen ( $V$ ). La derivada de volumen se resuelve por regla de la cadena y proporciona la variación del radio nuclear, durante el tiempo que se impone el potencial electroquímico. Además de una dependencia temporal, del número de núcleos formados, obteniendo así, la variación de la corriente eléctrica en función del tiempo, por ejemplo para la nucleación 2D, Ecuación c.2.

$$i = \left( \frac{2\pi m F N_0 K_g M h}{\delta} \right) * t \quad \text{c.2)}$$

El modelo es fácilmente aplicado a otras geometrías, como por ejemplo; 3D, hemisférico o conos rectos circulares. Solo es necesario aplicar las ecuaciones adecuadas de volumen y área.

La ecuación c.2 representa el caso para la nucleación instantánea y corresponde para la formación de un número determinado de núcleos desde el inicio de la perturbación de potencial, y por lo que todos ellos tienen la misma edad. Por otro lado, el modelo de nucleación progresiva, Ecuación c.3, supone que la nucleación y el crecimiento ocurren de manera simultánea, considerando una velocidad de aparición de núcleos ( $A$ ), con una cinética de primer orden para el crecimiento de nuevos núcleos.

$$i = \left( \frac{2\pi m F A N_0 K_g^2 h M}{\delta} \right) t^2 \quad \text{c.3)}$$

Ambas ecuaciones de nucleación instantánea y progresivas, presentan un incremento constante de la corriente eléctrica en función del tiempo, lo cual, no es posible puesto que, en algún momento el crecimiento de los núcleos se traslapará y el área disponible para el crecimiento disponible disminuirá. Para resolver esto, se aplica el teorema de Avrami para calcular el efecto de traslape de núcleos y representar la fracción de superficie cubierta por traslapes aleatorios. Obteniendo, tanto para la nucleación instantánea como para la progresiva, ecuaciones que describen el comportamiento de la corriente de transitorios potenciostáticos con crecimiento 2D.

$$i = \left( \frac{2\pi m F N_0 K_g^2 M h t}{\delta} \right) e^{\left( -\frac{\nu \pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\delta^2} \right)} \quad \text{Nucleación instantánea.}$$

$$i = \left( \frac{2\pi m F A N_0 K_g^2 h M t^2}{\delta} \right) e^{\left( -\frac{\nu \pi M^2 A N_0 K_g t^3}{3\delta^2} \right)} \quad \text{Nucleación progresiva.}$$

iii. *Efecto de las condiciones experimentales en los modelos de nucleación.*

De acuerdo a la teoría de electrocristalización, los parámetros más importantes son, el potencial de depósito (de la especie por depositar sobre el sustrato), los defectos en el sustrato en el estado inicial y las energías de enlace entre; la especie adsorbida y el sustrato<sup>46</sup>. También, como es de esperarse que la naturaleza del electrolito soporte, la concentración del monómero o el potencial impuesto, modifique el depósito y por lo tanto el modelo de nucleación.

Experimentalmente se ha mostrado que el incremento de la concentración del monómero produce una disminución de la nucleación instantánea, y favorece la nucleación progresiva. Ésto ha sido observado en modelos aplicados para politiofeno y polianilina, lo que significa que con el incremento de la concentración del monómero, se incrementa la velocidad de nucleación en condiciones de control difusional<sup>45</sup>. También se ha observado que con el incremento de la concentración del electrolito soporte, la contribución de crecimiento 2D decrece y se favorece el crecimiento 3D<sup>45</sup>. Esto se atribuye a un incremento de la conductividad de la disolución y también a la gran disponibilidad de aniones, favoreciendo tanto la formación de oligómeros, como el proceso de dopado. Por otro lado este incremento de concentración afecta significativamente la participación de contribuciones del modelo en el proceso global<sup>45</sup>.

Por otro lado, el potencial impuesto muestra ser directamente proporcional a la corriente eléctrica obtenida durante el depósito, y así mismo el tiempo en el que aparece el máximo de potencial decrece<sup>45, 49</sup>. Así mismo, debido a la existencia de otros procesos de nucleación y crecimiento<sup>45</sup> o por la rapidez con la cual se colapsan los núcleos en potenciales mayores<sup>49</sup>, inicialmente puede darse la nucleación 2D y posteriormente formarse núcleos 3D. Debido a la velocidad a la cual se puede llevar a cabo la nucleación<sup>45, 46</sup>. El depósito de núcleos 3D ocurre tanto sobre depósitos 2D o como directamente sobre el sustrato<sup>45</sup>. Por otro lado, también se han observado nucleaciones sucesivas, con crecimiento 2D sobre crecimientos 3D previamente depositadas.

Así mismo, el tipo de anión empleado afectará la velocidad de nucleación, pues de él depende la solubilidad en el electrolito del monómero y los oligómeros. El carácter ácido o básico del anión también afectan debido a la pérdida de  $H^+$  durante el proceso de síntesis y que son necesarios para la formación de carbocationes<sup>45</sup>, en consecuencia, los modelos de nucleación y crecimiento depende fuertemente del medio<sup>46</sup>.

**d) Neurotransmisores.**

Las neuronas son las células encargadas de administrar, controlar e integrar la información del cerebro de los mamíferos. Ellas recogen, procesan y acumulan diferentes tipos de información, y la canalizan dependiendo del circuito neuronal que esté involucrado<sup>50</sup>. Los neurotransmisores son responsables de la transferencia de información entre las neuronas, son sintetizados dentro de la neurona y almacenados dentro de vesículas en la membrana celular<sup>51</sup>. Cuando se lleva a cabo la exocitosis vesicular, desencadenada por un impulso eléctrico llamado potencial de acción, son liberados al líquido extracelular<sup>51,52</sup>, lo cuales cruzan a través del líquido extracelular para alcanzar a las dendrita en las cuales se encuentran los neuroreceptores apropiado y en donde se acoplan los neurotransmisores.

Durante el acoplamiento entre los neurotransmisores y los receptores de la dendrita, se provoca un cambio en la neurona receptora, provocando por ejemplo que se abran los canales de  $\text{Na}^+$ , o generar otro potencial de acción<sup>52</sup>. Este proceso ocurre de manera general en el sistema nervioso, aunque también se encuentran distribuidos en otros tejidos, como el muscular y el hormonal<sup>51</sup>.

Dada la importancia en la comunicación del sistema nervioso central, la mayoría de las farmacoterapias utilizadas en psiquiatría, se basan en los mecanismos de acción de los neurotransmisores, por ejemplo, los antidepresivos actúan sobre los receptores de la neurotransmisión serotoninérgica, e incrementan la acción de la serotonina<sup>51</sup>.

i. *Clasificación de los neurotransmisores.*

1) *Monoaminas.*

Constituyen el grupo principal de neurotransmisores, su característica principal es su grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ), por lo que también son llamadas monoaminas o aminas biógenas. Clasificadas en dos grupos dependiendo de su precursor<sup>51</sup>.

---

Las catecolaminas: Derivadas de la fenilalanina, incluyen a la dopamina, la noradrenalina, la adrenalina, entre otras, y las indolaminas; Derivadas del triptófano, donde su principal neurotransmisor es la serotonina<sup>51</sup>. La diferencia entre estos dos grupos es el núcleo o anillo central de su estructura, por la correspondencia de su aminoácido precursor<sup>51</sup>.

2) *Acetilcolina.*

Sintetizada en el botón terminal de la neurona, a partir de dos sustancias precursoras el acetato y la colina; la síntesis requiere la incorporación del acetato a la colina y la intervención de la enzima acetil-colina-transferasa, CAT, por sus siglas en inglés. El proceso principal requiere de la acción de la CAT, que en presencia de acetilcoenzima A y del aminoalcohol colina, deja libre la coenzima y como resultado, el producto final de la reacción es la acetilcolina<sup>51</sup>.

3) *Aminoácidos neurotransmisores.*

Constituidos por péptidos, polipéptidos o proteínas, no son estrictamente considerados como neurotransmisores. Aunque en la actualidad se han reconocido como neurotransmisores, al Ácido g-amino butírico, la glicina, la taurina, el ácido glutámico, el ácido aspártico y la histamina. Debido a sus funciones, tanto inhibitorias como excitatorias, y responsables de la conducción rápida del sistema nervioso<sup>53</sup>.

ii. *Sensores sensibles a neurotransmisores.*

El cerebro es el ambiente más desafiante para el campo de los sensores, debido a las bajas concentraciones de los analitos que se detectan, y así como la presencia de especies interferentes e inherentes en los sistemas biológicos<sup>51</sup>.



Muchos son sensores que se han empleado para determinar las fluctuaciones de concentración de neurotransmisores en líquido extracelular. Empleando microdiálisis para tomar las muestras del cerebro. Las muestras son tratadas y posteriormente analizadas principalmente con métodos cromatográficos<sup>1</sup>.

El sensor perfecto debe ser altamente sensible y selectivo, con un rápido tiempo de respuesta<sup>50</sup> y por ello se han llevado a cabo una considerable cantidad de investigaciones, con la finalidad de desarrollar mejores sensores para la determinación de neurotransmisores. La mayoría de ellos son sensores amperométricos, basados en el monitoreo de una señal amperométrica que es generada por la presencia de un producto enzimático, como puede ser el peróxido de hidrógeno en determinaciones de glucosa<sup>52</sup>. Actualmente este tipo de sensores se ha incrementado en aplicaciones clínicas, ambientales, agrícolas y biotecnológicas<sup>55</sup>.

Por ejemplo, Garguilo M.G. y col. desarrollaron un sensor amperométrico para la determinación de peróxido de hidrógeno, colina y acetilcolina, Con un electrodo de carbón vítreo, modificado con una membrana preparada con una mezcla de una enzima específica y polietilenglicol, como soporte y posteriormente curada<sup>54</sup>.

Dado que, el electrodo contiene incorporada la enzima, el sistema emplea un sistema de reacciones enzimáticas consecutivas para generar la respuesta amperométrica. La respuesta es generada por la peroxidasa que actúa como acoplada al electrodo y registrando la producción de peróxido de hidrógeno. Así emplear un sensor que contiene la acetilcolinesterasa, permite medir la concentración de colina *in situ*<sup>54</sup>.

Este electrodo presenta problemas con la interferencia de oxígeno y el ácido ascórbico. Con el oxígeno, debido a que el sensor emplea dentro de su esquema de la detección como sustrato al oxígeno, y con el ascórbico, debido a la gran facilidad de oxidarse, además de la gran concentración de éste en el sistema nervioso central generando

una fuente de interferencias<sup>54</sup>. Sin embargo, presenta respuesta lineal de 4 órdenes de magnitud desde 10mM hasta 100 $\mu$ M.

También Michael R. Ryan y col., presentaron un sensor, preparado con un alambre de platino, el cual está recubierto con L-glutamato oxidasa, para la determinación de L-glutamato. La enzima fue atrapada en la superficie del alambre mediante electropolimerización de *o*-fenildiamina y empleada en la fabricación de microelectrodos cerámicos multisitios. También se ha usado como membrana de soporte<sup>56</sup> de cerámicos, bloqueando la interferencia de especies electroactivas. Como sistema de reconocimiento se empleó un acoplado de glucosa oxidasa con FAD oxidado, este reacciona con el L-glutamato y produce  $\alpha$ -ceto-glutarato, y además del acoplado de glucosa oxidasa con FAD solo que reducido. Posteriormente el oxígeno reacciona con el acoplado de enzimático para restituir la enzima y producir peróxido de hidrógeno, el cual será, el responsable de genere la respuesta del sensor de platino modificado.

La preparación de los electrodo se realiza por inmersión del electrodo en el cóctel enzimático y posteriormente es secado. Después se procede a polimerizar un polímero conductor potencioestáticamente<sup>56</sup>. Este sensor también presenta la interferencia de los agentes reductores, como el ácido ascórbico, sin embargo se mostró que mediante la electropolimerización<sup>57</sup> se bloquea el acceso a pequeñas moléculas.

Otro electrodo es el generado en el Departamento de anatomía, neurobiología y neurología de la Universidad de Kentucky. El grupo de investigación del Dr. Greg A. Gerhardt, describen el desarrollo de microelectrodos cerámicos multi-sitios, aplicados a sistemas de reconocimiento en sistemas biológicos<sup>57</sup>. Estos electrodos representan una tecnología paralela a los microelectrodos, que usan sustratos de silicio. Los sustratos cerámicos son más fuertes que el silicio y no presentan conductividad, lo que los hacen óptimos para medidas electroquímicas *in vivo*<sup>58</sup>. Esta tecnología es mucho más avanzada comparada con la elaboración de los ISFET's, tanto que, seon elaborados de manera similar a circuitos integrados, e incluso requiriendo el apoyo de compañías que se

especializan en la elaboración de circuitos eléctricos y tecnologías de membranas delgadas. Sin embargo, el límite de detección para estos microelectrodos es de  $0.98 \pm 0.09 \mu\text{M}^{58}$ .

Serge Cosnier describen la fabricación de un biosensor sensible a la detección amperométrica de glutamato o dopamina<sup>59</sup>. El sensor es generado por polimerización de un derivado de pirrol, como soporte, y glutamato oxidasa como elemento biológico, mediante detección amperométrica. Así mismo para el sensor de dopamina en la polimerización inmovilizando en la red polimérica polifenoloxidasas y detección amperométrica, con un límite de detección de  $0.05 \mu\text{M}^{59}$ .

#### e) **Bibliografía.**

1. Barnard J.A.; *Métodos Modernos de Análisis Químico*, Urmo, España, 1970.
2. Cattrall R. W.; *Chemical Sensors*, Oxford University press, Oxford, 1997.
3. Ingman, F.; “*The Compendium on Analytical Nomenclature*” (*The Orange Book*), IUPAC, USA, 2002.
4. Álvarez-Romero, G.A.; *Tesis de doctorado*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., 2003.
5. Alegret S.; *Sensores Electroquímicos*, Ballaterra. Barcelona, 2003.
6. Hulanicki, A.; *Pure Appl. Chem.*, 63(1991), 9, 1247–1250.
7. Carvajal-Tinoco, M.D.; *Avance y Perspectiva*, 20(2001), 33.
8. Heeger, A.J.; *Nobel Lecture*, December 8, 2000.
9. Macdiarmid, A.G.; *Nobel Lecture*, December 8, 2000.
10. Heineman, W.R.; *Analytical Chemistry*, 52(1980), 2.
11. Dean, J.A.; *Lange’s Handbook of chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1999.
12. Shirakawa, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977), 578-580.
13. Hall, N.; *The royal chem. soc. chem., Chem. Commun.*, (2003), 1-4.
14. Cortés, M.T.; *Química en unidades I*, Universidad de los Andes, 2004, 78-91

15. Toshima, N.; *hog. Polym. Sci.*, 20(1995), 155- 183.
16. Aquino-Binag, C.; *Chem. Mater.*, 8(1996), 2579-2585.
17. Krishnamoorthy, K.; *Chem. Commun.*, (2002), 240–241.
18. Dias, B.L.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(2005),4, 733-738.
19. Ybarra, G.; "*3ra Jornadas de desarrollo E innovación*", Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina, (2000).
20. Sadki, S.; *Chem. Soc. Rev.*, 29(2000), 283-293.
21. Bargon, J.; *IBM J. Res. Develop.*, 27(1983), 4, 330-34.
22. Cervera, J.G.; *Dyna*, 72(2005),147,57-63.
23. Fermín, D.J., *J. Electroanal. Chem.* 357(1993), 273-287.
24. Foulds, N.C.; *Analytical Chemistry*, 60(1998), 2473-2478.
25. Díaz, F.; *bol. Soc. Chil. Quím.*, 45(2000), 2.
26. Christina N; *Chem. Mater.*, 8(1996), 2579-2585.
27. Conduruta, D.; *High Performance Polymers*, 18(2006): 313–323.
28. Lee, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 125(2003), 6870-6871.
30. Suk-Hye, S.; *Polymer International*, 46(1998), 4.
31. Yongfang Li; *J. Electro. Anal. Chem.*, 433(1997), 181.
32. Iroh, J.O.; *J. Applied Polymers Science*, 66(1977), 2433.
33. Anderson, P.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124(2002), 10284-10285.
34. Gómez-Hernández, M.; *Tesis de Maestría*, UAM-Iztapalapa, México D.F., 1999.
35. Galicia-Luis, L., **In Recent Research Developments in Sensors and Chemometrics**, Kerala, India, 1 (2001) 65-73.
36. Ming Zhou; *J. Phys. Chem. B*, 103(1999), 8443.
37. Krishnamoorthy, K.; *Chem. Commun.*, (2002), 240–24.
38. Vignali, M.; *J. Electroanal. Chem.*, 592(2006), 37–45.
39. Schrebler, R.; *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 47(2002), 4, 537-545.

40. Bejan, D.; *CCACAA* **71**, 3(1998), 745-756.
41. Krishnamoorthy, K.; *Chem. Commun.*, (2002), 240–24.
42. Soudan, P.; *Langmuir*, **16**(2000), 4362-4366.
43. Lukachova, L.V.; *IEEE Sensors Journal*, **3**(2003), 3.
44. Feng-Bin Li; *Langmuir*, **8**(1992), 1645-1653
45. Schrebler, R. *J. Electroanal Chem.*, **430**(1997), 77-90
46. Randriamahazaka, H.; *J. Electroanal Chem.*, **472**(1999), 103–111.
47. Palomar-Pardavé, M.E.; *Tesis de doctorado*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., 2003.
48. Greef, R.; *Intrumental methods in electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
49. B.J. Hwang; *J. Solid State electrochem.*, **5**(2001), 280-286.
50. Venton, B.J.; *Analytical Chemistry*, (2003), 414-421.
51. Gómez-Jarabo, G.; *www.biopsicología.com*, Universidad Autónoma de Madrid.
52. Huai-Sheng Wang; *J. Electroanal Chem.*, **570**(2004), 83–90.
53. Heineman, W.R.; *Analytical Chemistry*, **52**(1980), 2, 345.
54. Garguilo, M.G.; *Analytical Chemistry*, **65**(1993), 523.
55. Gregg, B.A.; *Analytical Chemistry*, **62**(1990), 258.
56. Ryan, M. R.; *Analyst*, **122** (1997).
57. Malitesta, C.; *Analytical Chemistry*, **62**(1990), 2735.
58. Burmeister, J.J.; *Analytical Chemistry*, **72**(2000), 187.
59. Cosnier, S.; *Analytical Chemistry*, **69**, 968, 1997.

