



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA – UNIDAD IZTAPALAPA

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA
MEMBRANA DE CICLODEXTRINA Y
SU APLICACIÓN EN LA DETERMINACIÓN
DE COMPLEJOS DE INCLUSIÓN.**

**TESIS QUE PRESENTA LA
QFB. GABRIELA ROA MORALES
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUÍMICA
DICIEMBRE DE 1999.**

ASESORAS:

**DRA. LAURA GALICIA LUIS.
DRA. MA. TERESA RAMÍREZ SILVA.**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

DEDICATORIAS

Este trabajo lo dedico en especial a mis padres: **Hermenegildo** y **Virginia**, con todo mi cariño, por darme la vida, por que siempre me han apoyado, por su amor y confianza.

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

Los quiero mucho.

A **Ulises Lina**, por que has compartido conmigo los momentos importantes desde que nos conocimos y por que muy eres especial para mí. **Te amo.**

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

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

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

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

A los integrantes de la sección de Electroquímica: Chio, Jorge, Román, Carmen, Isabel, Anita, Teresita, Carlos, Leo, Ulises, Oscar, Cheo, Irma, Mago, Aurora, Víctor R.

A mis compañeras del equipo Brasil.

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

AGRADECIMIENTOS

Al **CONACYT**, por la beca económica otorgada para la realización de los estudios de Maestría, así como al proyecto **CONACYT** Número **400200-5-4270PA**.

Al **Convenio Negromex – UAM**, por otorgar la beca “Diego Bricio”, para financiar los estudios de Maestría con el proyecto de “Formación electroquímica de membranas poliméricas con propiedades altamente selectivas”.

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

Al comité del Jurado: Dra. **Laura Galicia Luis**, Dra. **Ma. Teresa Ramírez Silva**,
Dr. **Alberto Rojas Hernández**, Dra. **Silvia Gutiérrez Granados**.

Por el tiempo que dedicaron en la revisión y por sus sugerencias para mejorar este trabajo.

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

A la **Sección de Electroquímica** de la UAM-Iztapalapa, por adoptarme y facilitar la realización de este trabajo.

ÍNDICE

Dedicatorias	
Agradecimientos	
Abreviaturas	i
Introducción	iii
	Pag.
Capítulo 1. Ciclodextrinas (CDs).	
1.1 Antecedentes.	1
1.2 Estructura química.	2
1.3 Propiedades físicas y químicas	4
1.3.1 Solubilidad.	5
1.4 Complejos de inclusión y aplicaciones.	8
1.4.1. Métodos de detección de complejos de inclusión.	11
1.5 Producción de CDs.	12
1.6 CDs modificadas.	13
1.7. Objetivos	17
1.7.1. Objetivos generales.	17
1.7.2. Objetivos particulares.	17
Referencias.	18
Capítulo 2. Electropolimerización de β-CD.	
2.1 Introducción.	20
2.2.. Selección del medio electrolítico.	21
2.3. Estudio electroquímico de β -CD en diferentes medios y sustratos.	23
2.3.1. Dominio de electroactividad de EPC y ECV. en los electrolitos soporte.	23
2.3.1.1 HClO ₄ 1 M.	23
2.3.1.2. NaClO ₄ 1 M pH = 6.2.	24
2.3.1.3 Acetato de amonio 0.024 M pH = 6.2.	26

2.3.2. Electropolimerización de β -CD en diferentes medios para un EPC y un ECV.	27
2.3.2.1. HClO_4 1 M pH = 0.	28
2.3.2.2 NaClO_4 1 M pH = 6.2.	30
2.3.2.3 Acetato de amonio 0.024 M pH = 6.2.	32
2.4. Caracterización del proceso de electropolimerización de β -CD.	
Estudio de potencial de inversión E_λ .	33
2.4.1 E_λ Catódico.	33
2.4.2. E_λ Anódico.	35
2.5. Determinación de la velocidad de crecimiento de la película de β -CD.	38
2.6. Formación electroquímica de un composite de polianilina (PANI) en presencia de β -CD.	41
2.6.1 Dominio de electroactividad de Au en un medio de H_2SO_4 , empleando un electrodo de Au.	41
2.6.2. Electropolimerización de anilina.	42
2.6.3. Electrocopolimerización de anilina con β -CD.	44
2.7. Determinación de la velocidad de crecimiento para el composite.	46
2.8. Estudio de la estabilidad de las películas poliméricas de β -CD sintetizadas un en medio HClO_4 .	48
2.8.1. Perfil de $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ sintetizada en HClO_4 1 M, sobre diferentes electrolitos soporte.	48
Conclusiones.	53
Referencias.	54
Capitulo 3. Electrodo Modificados por electropolimerización de β-CD.	
3.1. Introducción.	55
3.2. Perfil del $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ sobre diferentes electrolitos soporte en presencia de Pb^{2+} .	56
Conclusiones.	62
Referencias.	63

Capítulo 4. Estudio electroquímico de un complejo de inclusión.	
4.1. Introducción.	64
4.2. Estudios preliminares de la formación de un complejo de inclusión.	65
4.2.1. Estudio del comportamiento electroquímico de Pb^{2+} en $HClO_4$ 1M, empleando un EPC-modificado (EPC- β -CD _{adsorbida}).	65
4.2.2. Estudio del comportamiento electroquímico de Pb^{2+} en $HClO_4$ 1M, empleando un EPC en solución.	67
4.3 Estudio del sistema Pb(II)- β -CD en $HClO_4$ 1 M por VC en solución homogénea.	68
4.3.1 Estudio de E_{λ} anódico y catódico en la formación de la especie de Pb(II)- β -CD en $HClO_4$ 1M.	69
4.3.2. Influencia del sentido en que se aplica el programa de potencial sobre los procesos redox de Pb(II).	69
4.3.2.1. Estudio de voltamperometría cíclica en dirección catódica.	69
4.3.2.2. Estudio de voltamperometría cíclica en dirección anódica.	71
4.3.2.3. Estudio de voltamperometría cíclica en dirección catódica (intervalo corto)	72
4.4 Determinación de Pb^{2+} en presencia de β -CD en solución.	73
4.4.1 S3. Pb^{2+} 1×10^{-4} M con adiciones sucesivas de β -CD 4×10^{-3} M.	74
4.4.2 Determinación de la constante de formación de α -CD y β -CD con Pb(II). S4.	76
4.4.2.1. Cálculo de una constante de formación entre Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD.	82
4.4.2.2 Modelo gráfico de la modificación de la superficie del EPC.	86
4.4.3. Determinación de una constante de formación entre Pb(II)- β -CD en un medio de NH_4CH_3COO 0.024 M a pH = 6.2.	87
4.4.3.1. Estudio de voltamperometría cíclica.	88
4.4.3.2. Estudio espectrofotométrico.	90
Conclusiones.	92
Referencias.	93

Conclusiones Generales.	94
Anexos A. Desarrollo experimental.	96
Anexos B. Voltamperometría cíclica EPC.	101
Anexos C. Squad.	104

Abreviaturas

CDs	Ciclodextrinas
α -CD	α -Ciclodextrina
β -CD	β -Ciclodextrina
γ -CD	γ -Ciclodextrina
Bas-100W	Potenciostato.
ESM	Electrodo de sulfato mercúrico
ECV	Electrodo de carbón vitrio
EPC	Electrodo de Pasta de Carbono
EPCM _{β-CD adsorbida}	EPC Modificado por β -CD adsorbida
EPCM _{POLβ-CD}	EPC Modificado por electropolimrtización de β -CD.
EPCM _{POLα-CD}	EPC Modificado por electropolimrtización de α -CD.
M	Molaridad
VC	Voltamperométria cíclica
E	Potencial en Volts
E_{i_0}	Potencial de corriente nula
E_λ	Potencial de inversión
V	Volts
i	Corriente en μ A o A
A	Amperes
μ A	Microamperes
v	Velocidad de barrido en V/s
ipa	Corriente de pico anódico.
q	Carga en C o μ C.
C	Culombio.
μ C	microculombio.
I	ipa del EPC en HClO ₄
II	ipa del electrodo Au en H ₂ SO ₄

a	ipa de la polimerización de β -CD
b	ipa de la polimerización de β -CD
c	ipa de la polimerización de PANI
d	ipa de la polimerización de PANI
f	ipa de Pb^{2+}
ipc	Corriente de pico catódico
I_l'	ipc del electrodo Au en H_2SO_4
a'	ipc de la polimerización de β -CD
b'	ipc de la polimerización de β -CD
e	ipc de la polimerización de β -CD
f'	ipc de Pb^{2+}
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
A	Absorbancia
λ	Longitud de onda en nm.
nm	Nanómetros

INTRODUCCIÓN

Las Ciclodextrinas (CDs) son oligómeros cíclicos formadas por unidades de D-glucopiranososa, son moléculas ampliamente utilizadas en las diferentes áreas de química y biología, ya que presentan propiedades muy interesantes, de las cuales la de mayor importancia es la capacidad de formar complejos de inclusión en soluciones acuosas debido a que tienen una forma molecular de cono con una cavidad hidrofóbica de tamaño variable dependiendo del tipo de CD (α , β , γ) que permite ocluir moléculas orgánicas e inorgánicas, selectivamente.

Por esta razón son utilizadas como objeto de estudio en este trabajo de tesis, ya que se buscan materiales que ayuden a mejorar la detección de metales pesados, como es el Pb(II), por ser altamente tóxico y ampliamente distribuido en el ambiente.

Se estudió la electropolimerización oxidativa de α -CD y β -CD sobre un electrodo de pasta de carbono (EPC), con la finalidad de obtener un EPC modificado con una película de CD, el cual se utilizó para detectar Pb(II) y encontrar alternativas para la determinación de este contaminante.

Para evaluar cuantitativamente la formación del complejo de inclusión de Pb(II) en las CDs (α y β), se estableció en este trabajo la metodología para determinar las constantes de formación en medio acuoso, utilizando adecuadamente el entorno químico del Pb(II) para favorecer su oclusión en las CDs. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica y espectrofotometría UV-Vis.

CAPÍTULO 1

CICLODEXTRINAS

1.1. Antecedentes.

Villiers en 1891, fue el primero en reportar en la literatura el aislamiento de una sustancia conocida como ciclodextrina [1]. Este compuesto se obtuvo a partir de la degradación enzimática de almidón con *Bacillus amylibacter*. [2]. Villiers obtuvo una pequeña cantidad de material cristalino que nombró "celulosina", por que ésta es parecida a la celulosa con respecto a su resistencia contra la hidrólisis ácida y por no mostrar propiedades reductoras [2,3].

Posteriormente Schardinger en 1903 [4] analizó en un trabajo de alimentos en putrefacción, varias cepas de bacterias que sobrevivieron a los procesos de cocción y se consideró responsables de algunos casos de alimentos contaminados. Schardinger encontró que una de estas cepas son termófilas o resistentes al calor, a las que denominó cepa II, ésta fue capaz de disolver almidón y formar polisacáridos cristalinos (dextrinas). Schardinger distinguió dos de estos polisacáridos cristalinos, a los que nombró dextrinas A y B cristalinas y logró aislar al nuevo microorganismo al que nombró como *Bacillus macerans*. Esta bacteria fue capaz de sintetizar dextrinas idénticas a las descritas anteriormente, proponiendo el nombre de dextrinas α y β cristalinas. Las dextrinas cristalinas reaccionan con yodo formando un complejo colorido, que para la dextrinas α cristalina es azul cuando está húmedo y verde grisáceo cuando esta seco, mientras que para la dextrinas β es café rojizo húmedo y seco. Por tal motivo, se puede decir que los fundamentos de la química de las dextrinas fueron establecidas por Schardinger. [2-5]

En 1930 Freunderber y Jacobi [6], contribuyeron a la química de las dextrinas, desarrollando métodos de purificación para las dextrinas α y β y en los procesos también aislaron otra dextrina cristalina a la que nombraron γ dextrina. Freunderber y colaboradores, llegaron a la conclusión de que las dextrinas de Schardinger son oligosacáridos cíclicos compuestos solamente por unidades de amilosa y que contienen solamente enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ -glucosídicos. Además postularon la estructura cíclica, que es la correcta para estas dextrinas cristalinas.

Al principios de los 50s, dos grupos de trabajo formados por D. French [7] et.al. y Cramer [8] et. al. comienzan a estudiar intensamente la caracterización de las propiedades físicas y químicas de las ciclodextrinas (CDs). French estudió las dimensiones, peso molecular de las CDs y toxicidad, mientras que Cramer dirigió su atención a los complejos de inclusión.

A fines de los 1960s, los métodos de preparación a escala de CDs, sus propiedades físicas y químicas, así como su capacidad para formar complejos de inclusión fueron elucidados [2]. Resumiendo la información disponible, se puede condensar en tres puntos:

- a) Las CDs son moléculas muy interesantes, ya que interactúan con una gran variedad de moléculas, que pueden emplearse en la industria química.
- b) Las CDs son sustancias de alto valor agregado, disponibles en cantidades pequeñas como un reactivo químico fino [2].
- c) Las CDs son aparentemente poco tóxicas.

Por esta propiedad, el interés por el estudio de las CDs se ha ido incrementando día a día, observándose un aumento en el número de publicaciones año con año.

1.2. Estructura química.

Las CDs pertenecen a la familia de los oligosacáridos cíclicos constituidos por n unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces (1-4) glucosídicos (Fig 1.1).

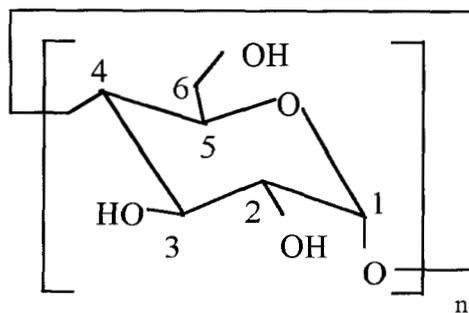


Figura 1.1. D-Glucopiranosas, unidad fundamental de las CDs n-Ciclodextrinas.

La nomenclatura más aceptada de las CDs, consiste en proporcionar el nombre de acuerdo al número de unidades de D-glucopiranosas; α , β y γ -CDs de seis (Fig. 1.2), siete y ocho unidades de D-glucopiranosas respectivamente, siendo las CDs más importantes. Estas CDs también son conocidas como ciclooligoamilosas y se denominan como ciclohexaamilosa (CA6), cicloheptaamilosa (CA7) y ciclooctaamilosa (CA8). La estructura geométrica, de las CDs no es completamente cilíndrica, ya que presentan una forma de cono o canasta

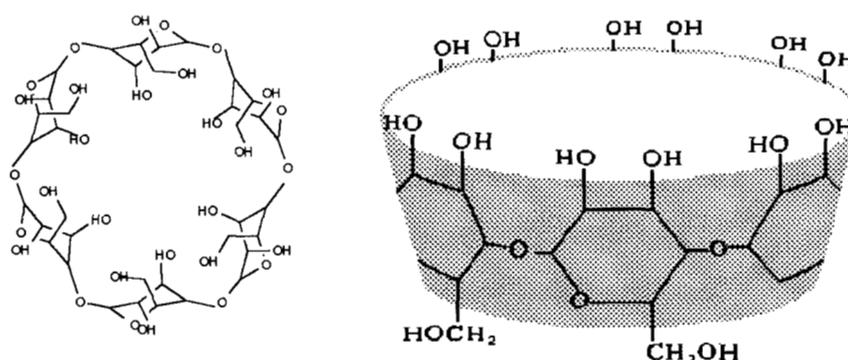


Figura 1.2. α -Ciclodextrina formada por seis unidades de D-glucopiranosas.

La estructura de las unidades sacáridas de las CDs, presentan un mínimo energético en la conformación 4C_1 [5]. En el borde superior se encuentran todos los grupos hidroxilo secundarios de C-2 y C-3; en torno al borde inferior están colocados los primarios de C-6 (Figura 1.2), [2,3,5,9]. La cavidad está estructurada por un anillo de átomos de hidrógeno (enlazados a C-5), un anillo de átomos de oxígeno del enlace D-glucosídico y otro anillo de átomos de hidrógeno (enlazado a C-3), haciendo la cavidad relativamente apolar. Los pares de electrones no enlazados del oxígeno glucosídico están direccionados hacia el interior de la cavidad, produciendo una alta densidad electrónica, proporcionando a éstas algunas características de base de Lewis.

El segundo anillo de hidrógeno está formado por los grupos hidroxilo de C-2-OH de una unidad D-glucopiranosas y C-3-OH de la unidad D-glucopiranosas

adjunta, estabilizando la molécula de CD. En la estructura de la β -CD este anillo secundario intramolecular, es bastante rígido, por lo tanto, es probablemente la causa de que la β -CD sea la menos soluble de todas las CDs.

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

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

1.3. Propiedades físicas y químicas.

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

En la figura 1.3, se muestran la forma y dimensiones geométricas de las CDs. así como en la tabla 1, se presentan la propiedades físicas más importantes. [3]

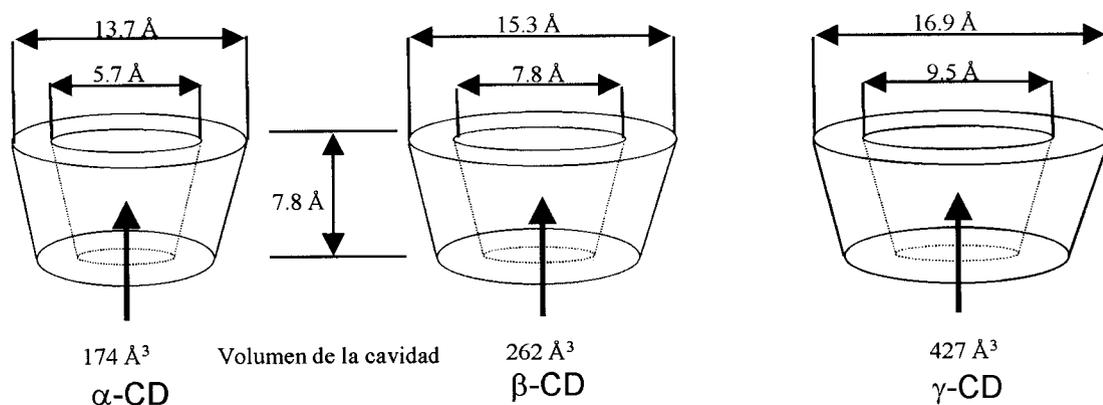


Figura 1.3. Estructura y dimensiones geométricas aproximadas de α , β y γ CDs.

Tabla 1. Dimensiones y propiedades físicas de CDs.

Propiedades y dimensiones	$\alpha\text{-CD}$	$\beta\text{-CD}$	$\gamma\text{-CD}$
No. De unidades de glucosa	6	7	8
Peso molecular (g/mol)	972	1134	1296
*Solubilidad en agua	14.5	1.85	23.2
Diámetro interno (Å)	4.7 - 5.3	6.0 - 6.5	7.5 - 8.3
Diámetro externo (Å)	14.6-15.0	15.4-15.8	17.5-17.9
Altura (Å)	7.9	7.9	7.9
Vol. Aprox.de la cavidad, (Å ³)	174	262	427
Vol. Aprox.de la cavidad en un mol de CD, (mL)	104	157	256
Constante de difusión a 40 °C	3.443	3.224	3.00
pK (por potenciometría) a 25 °C	12.332	12.202	12.081
Rotación específica $[\alpha]_D$ (°*mL/g*dm)	+150.5° ± 0.5°	+162.5° ± 0.5°	+177.4° ± 0.5°
Punto de fusión (°C)	-	290	300
Punto de descomposición (°C)	-	300	-
Forma cristalina	Hexagonal o agujas	Láminas rectangulares	Láminas cuadradas

*En (g/100mL) a 298 K

1.3.1. Solubilidad.

Una de las propiedades más importantes de las CDs, está relacionada con la distribución de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Los grupos hidroxilo hidrofílicos ocupan ambos extremos del cono, favorecen la solubilidad en agua de las CDs. La parte interna de la cavidad, es hidrofóbica, por estar cubierta de hidrógenos C-3-H, C-5-H y C-6-H₂ y de oxígenos O-4 del enlace glucosídico. Por esta razón la cavidad provee una matriz hidrofóbica en solución acuosa, la cual permite el término de “ambiente microheterogéneo” (figura 1.4) [5]

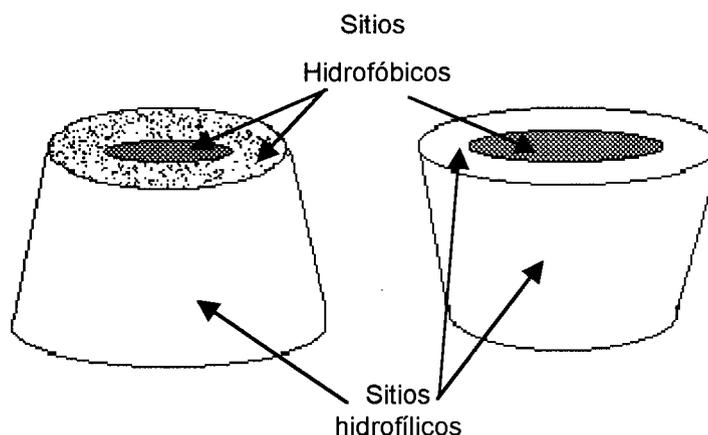


Figura 1.4. Esquema de la representación de las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas de las CDs.

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

En la tabla 1, se muestran los valores de la solubilidad en agua para las CDs, siendo la α -CD y la γ -CD sustancialmente más solubles que la β -CD y la solubilidad de las CDs en presencia de diferentes solventes utilizados como diversos precipitantes para la separación selectiva de CDs, se presentan en la tabla 2 [10].

En general las CDs son muy solubles en solventes polares apróticos (medio adecuado para la síntesis de CD modificadas, tales como dimetilsulfóxido (DMS), dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida y piridina, mientras que son poco solubles en disolventes como etanol, metanol y gliceroles [11].

Tabla. 2. Solubilidad en diferentes solventes utilizados para precipitación selectiva de CDs [5].

Precipitantes	α -CD (g/100mL)	β -CD (g/100mL)	γ -CD (g/100mL)
Éter de petróleo	-	0.120	-
Aceite mineral	-	0.030	-
Ciclohexano	0.15	0.060	-
Benceno	0.80	0.070	-
Cloroformo	0.80	0.070	-
Tricloroetileno	0.26	0.030	0.03
Tetracloroetileno	0.70	0.004	0.01
Anilina	-	\approx 0.300	0.40
Tolueno	0.90	0.060	0.04

También se ha reportado la solubilidad de las CDs en cosolventes o mezclas de solventes orgánicos-agua, estos se han utilizado con el propósito de aumentar la solubilidad de las CDs, por ejemplo, acetonitrilo, tetrahidrofurano y alcoholes en diferentes proporciones con agua. Los sistemas de mezclas de solventes son ampliamente utilizados en los estudios de complejación para la determinación del tamaño de la cavidad de las ciclodextrinas, también son utilizadas como fase móvil en cromatografía de líquidos (HPLC), este método es

utilizado para estimar las constantes de equilibrio de los complejos, entre otros objetivos [11-13].

1.4. Complejos de inclusión y aplicaciones.

Los complejos de inclusión son especies químicas que consisten de dos o más moléculas asociadas en la cual una de las moléculas, "el anfitrión", forma o posee una cavidad en la cual puede admitir una molécula "huésped" en su interior, resultando de esto una asociación estable sin la formación de enlaces covalentes (figura 1.5). Las fuerzas secundarias son solamente responsables de mantener la integridad de todos los complejos de inclusión [2].

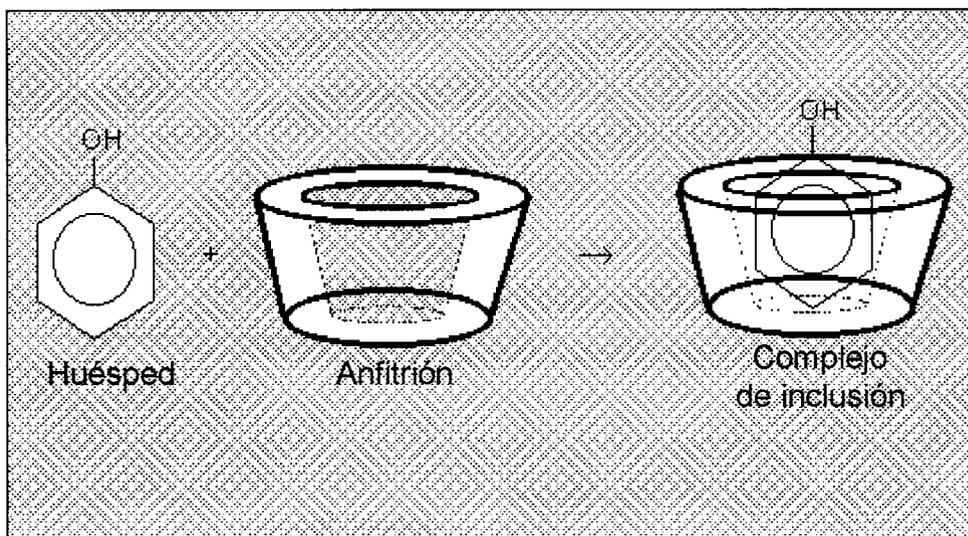


Figura 1.5. Esquema de la representación de la formación de un complejo de inclusión entre una molécula huésped con una CD.

Entre las moléculas que son comúnmente empleadas para la formación de complejos de inclusión tenemos a los éteres corona, criptatos[14], calixerenos [15], ciclodextrinas [16], entre otras nuevas moléculas que se han sintetizado para este fin. Las ventajas de las ciclodextrinas en comparación con los demás compuestos anfitriones es su capacidad de formar complejos de inclusión en

solución acuosa y en estado sólido, se consideran como las mejores por tener una verdadera cavidad.

Schardinger [17] fue el primero en descubrir esta propiedad, posteriormente Freundenberg y colaboradores [2] realizaron sus primeras interpretaciones sobre estos compuestos, y la consideración de como estos complejos de inclusión molecular se forman en la cavidad de las CDs. Freundenberg, también sugirió que las fuerzas hidrofóbicas podrían ser las responsables de la unión entre las moléculas dentro de la cavidad. Broser y Loutsch [18] determinaron la estequiometría 1:1 de los complejos de inclusión con las CDs. La primera evidencia molecular de la formación de un complejos de inclusión se realizó por difracción de rayos X [3].

La capacidad de formar complejos de inclusión, se atribuye a que la cavidad es hidrofóbica y en la forma hidratada la CD tiene un estado de alta energía, por lo que la cavidad presenta características de receptor, y puede capturar fácilmente moléculas orgánicas hidrofóbicas y compuestos inorgánicos. Cabe mencionar que debido a los distintos tamaños de las cavidad de cada una de las ciclodextrinas, éstas interaccionan con moléculas de diferente tamaño con las que formarán complejos, y es por esta razón que son muy selectivas [2,19,20].

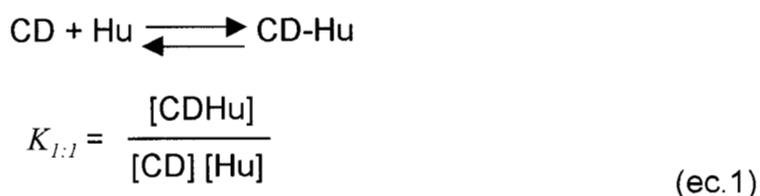
La estequiometría de los complejos de inclusión más común es la de 1:1, sin embargo, existen evidencias de la asociación 2:1, 1:2, 2:2 o más complicadas con un alto orden de equilibrio.

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

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

Es importante resaltar que cada interacción es débil por lo que en general no es suficiente para mantener la asociación de dos moléculas. Por lo tanto, la asociación molecular puede lograrse mediante la cooperación simultánea de varias interacciones débiles. [16]

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



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

- * La concentración del huésped en fase acuosa incrementa significativamente, mientras la concentración de la CD disuelta disminuye. Este último no siempre es cierto, ya que para huéspedes ionizados o compuestos estabilizados con enlaces de hidrógeno podrían favorecer que la solubilidad de las CDs se incremente.
- * Las propiedades espectrales del huésped están modificadas, por ejemplo, los cambios químicos de los átomos anisotrópicamente están modificadas en el espectro RMN. También cuando un huésped quiral es insertado en la cavidad quiral de la CD, cambian la actividad óptica, y muestran un efecto Cotton fuertemente inducido sobre el espectro de dicroísmo molecular. Algunas veces el máximo de un espectro UV-Vis está desplazado varios nm. La fluorescencia se incrementa, esto es atribuido a la reducción en colisiones del huésped sobre su fijación dentro de la CD.
- * La reactividad de las moléculas incluidas es modificada. En muchos casos la reactividad decrece, por ejemplo, el huésped es estabilizado, y se comportan

como enzimas artificiales, acelerando varias reacciones y modifica el campo de reacción.

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

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

Y en estado sólido:

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

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

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

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

1.4.1. Métodos de detección de complejos de inclusión.

Existen varios métodos para la detección de los complejos de inclusión de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas. Entre las técnicas más utilizadas para el estudio de formación de complejos, se encuentran la absorción ultravioleta-visible, fluorescencia, dicroísmo circular, resonancia magnética nuclear, titulación ácido-base, solubilidad, propiedades redox, entre otros [2,21,22,23,24], así como la determinación de constantes de formación termodinámica de los complejos, por medio de la información obtenida a partir de estas técnicas se determinan propiedades tales como electrónicas, estructurales y químicas de las CD [21,25].

A partir de estas características, se establece la importancia de estudiar los complejos de inclusión, ya que son capaces de simular, por ejemplo, las interacciones enzima-sustrato y fármaco-receptor. También se ha encontrado una amplia aplicación en las industrias farmacéutica y alimentaria, como en la encapsulación molecular de compuestos altamente reactivos o volátiles que dentro de la molécula anfitrión, disminuye la susceptibilidad de los compuestos a la hidrólisis, oxidación o fotólisis. Además, en la industria farmacéutica como sistemas de liberación de fármacos, en la industria alimentaria como preservativo de olores y sabores, en el área biológica se han utilizado para mimetizar sitios activos de enzimas, para imitar de algún modo los mecanismos de reconocimiento molecular que forman parte importante de los procesos bioquímicos en la catálisis enzimática que se lleva a cabo en los organismos de los seres vivos y como biosensores, entre otras aplicaciones [19,20,21,26]

1. 5 Producción de CDs.

La enzima ciclodextrina-glucosil transferasas (CGT-asa) es producida por un gran número de microorganismos como *Bacillus macerans*, *Klebsiella oxytoca*, *Bacillus circulans*, *Alcalofilic bacillus* No. 38-2, entre otras. La ingeniería genética ha provisto enzimas más activas y probablemente, muchas de estas enzimas serán utilizadas para la producción industrial de CDs

El primer paso en la producción de las CDs es la licuefacción del almidón a temperaturas elevadas. Para reducir la viscosidad de la solución de almidón altamente concentrada (alrededor de 30 % p/p seco), es prehidrolizado, no debe contener glucosa o algún oligosacárido de bajo peso molecular, por que ellos reducen altamente el rendimiento en la producción de las CDs formadas. Posteriormente se enfría la solución a una temperatura óptima, y es adicionada la enzima CGT-asas. En la figura 1.6 se muestra un modelo de la formación de la CD a partir del almidón.

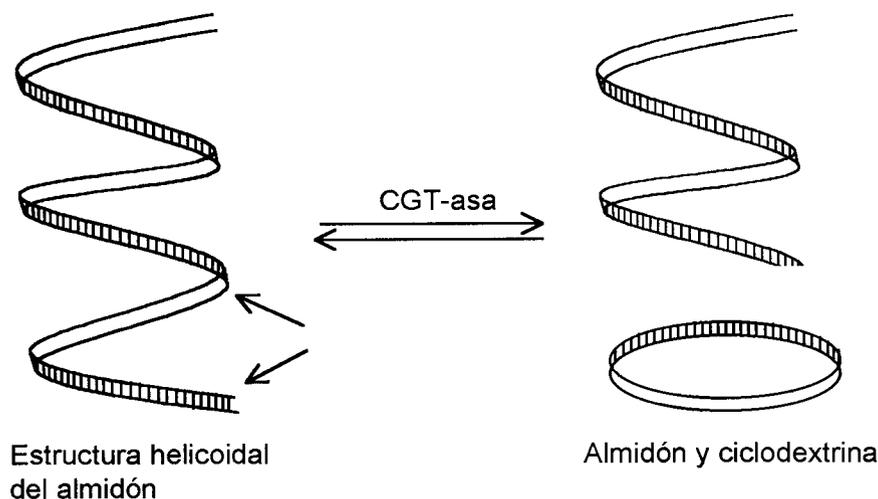


Figura 1.6. Esquema de la formación enzimática de CDs a partir de almidón.

La tecnología utilizada para separar la α , β y γ -CD, es a partir de la mezcla parcialmente hidrolizada que no emplea solvente y por precipitación selectiva, se adiciona un agente complejante apropiado para la separación de la mezcla. El tolueno es empleado para separar la β -CD inmediatamente, mientras que para la α -CD se utiliza el 1-decanol y ciclohexadecanol para la γ -CD. La selección del solvente depende del precio, toxicidad y reactividad, pero principalmente sobre la eficiencia de la eliminación del solvente del producto final cristalino. Los complejos insolubles son separados de la mezcla por filtración. La eliminación de los solventes se realiza a partir del filtrado enjuagado y suspendido en agua por destilación o extracción. La solución acuosa obtenida después de eliminar el solvente del complejo es tratada con carbón activado y filtrado. La purificación de las CDs producidas industrialmente es de 99%.

1.6. CDs modificadas

El estudio de la modificación de las CDs se ha incrementado por los múltiples beneficios que se obtienen con éstas, pues conservan su capacidad de

formar complejos de inclusión, y algunas propiedades son mejoradas, como la solubilidad, reactividad química y la selectividad.

Las CDs modificadas son utilizadas en el estudio de los mecanismos de reacción de tipo antígeno–anticuerpo, actividad catalítica de enzimas y en biosensores. La estrategia que se emplea en la modificación depende del propósito del producto final.

La modificación de las CDs consiste en sustituir los grupos OH ubicados en los carbonos 2, 3 y 6 de la molécula, por un grupo funcional de interés, como grupos sulfonilos [27] alquilos [28], fosforilos [29], sales de ácidos carboxílicos [30], entre otros.

Los grupos hidroxilo primarios presentan propiedades nucleofílicas mejores que sus contrapares secundarios, ellos son fácilmente modificados con otros grupos funcionales. El borde secundario tiene mayor número de grupos hidroxilo que el borde primario debido a la estructura molecular. Los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las posiciones 2 y 3 son más rígidos y menos flexibles en comparación del grupo hidroxilo en la posición 6. Todos estos factores hacen que el borde secundario sea menos reactivo y difícil de funcionalizar selectivamente que el borde primario.

De los tres tipos de grupos hidroxilo que presentan las CDs, el que se encuentra en la posición-6 tiene características más básicas (más nucleofílicas), los de la posición 2 son los más ácidos, y en la posición 3 son los menos accesibles. En la figura 1.7 se muestra un esquema de los posible métodos de modificación de CDs [31].

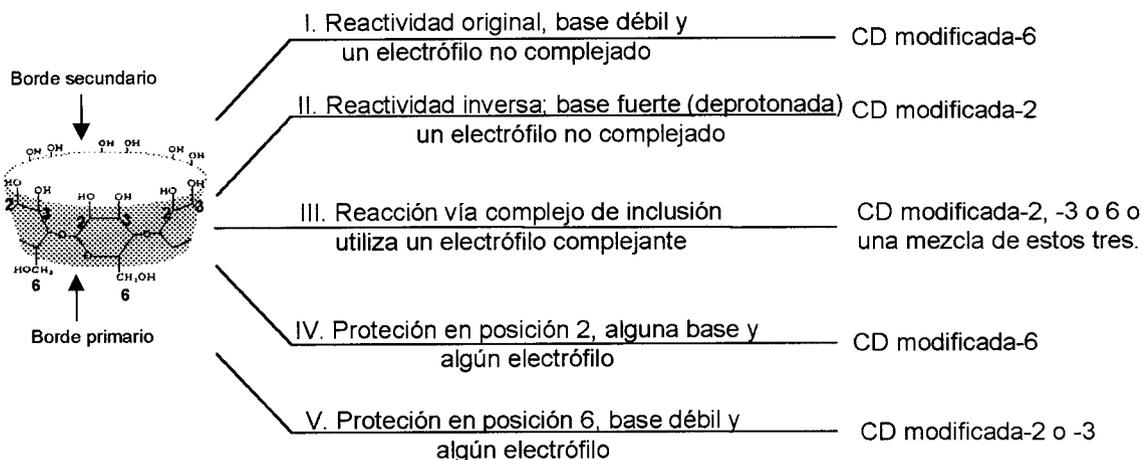


Figura 1.7. Esquema de los métodos de modificación de CDs.

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

Los polímeros de ciclodextrinas (PCD) están clasificados dentro de las ciclodextrinas modificadas, ya que su obtención se hace a partir de un enlazamiento de CD con epíclorohidrina en solución básica [32,33,34].

De los estudios realizados con polímeros de CD se encontró que los formados con α -CD y β -CD, mantienen su habilidad de formar complejos de inclusión, (las moléculas neutras están enlazadas principalmente por interacción hidrofóbica), además son solubles en agua (PCDS), en estado sólido son amorfos y estables en solución [32-35].

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

También se encontró que el β -PCDS se separa en dos fracciones por cromatografía, la fracción pequeña (β -PCDS-P) que tiene un peso molecular promedio de 1600g/mol y un contenido de β -CD de 51.0% y de la fracción grande (β -PCD-G) se determinó que es el polímero real con un peso molecular promedio de 9000g/mol y su aparente contenido de β -CD de 51.4 % [35].

Ya que estos polímeros conservan su capacidad de formar complejos de inclusión, se han reportado estudios acerca de encapsulación de fármacos de su liberación *in situ*. Por otro lado los estudios realizados con electrodos modificados con polímeros de CD (PCD) [36], se preparan colocando una película del polímero que se forma por el entrelazamiento de PCDS y dialdehído glutárico en solución acuosa acidificada (10mM HCl). La película formada es insoluble en agua y solventes orgánicos. Estos electrodos pueden ser utilizados en el análisis cuantitativo o para encontrar las condiciones adecuadas de trabajo (pH, estabilidad, potencial) para la liberación de las moléculas incluidas en el polímero por ejemplo las moléculas de fármacos. Las técnicas utilizadas para el estudio de estos sistemas son la espectroscopía de resonancia de spin electrón (RSE) y espectroscopía simultánea de resonancia de spin electrón electroquímica (RSEE). Cabe mencionar que existe un polímero comercialmente disponible (β -PCD-25) y es distribuido por Chinoin Pharmaceutical Works Ltd., Budapest.

Hasta el momento no se ha encontrado información a cerca de síntesis de polímeros de CDs con características conductoras por los métodos comunes. Por lo tanto, en este trabajo se pretende estudiar la caracterización de las CDs en la formación de películas poliméricas con propiedades conductoras y establecer las condiciones óptimas para su obtención. Por otro lado, determinar su capacidad de formar complejos de inclusión con metales pesados por ser contaminantes tóxicos, en particular con plomo, para proponer una alternativa en la detección de plomo en los posibles afluentes.

Para alcanzar esta meta se plantearon los siguientes objetivos.

1.7 OBJETIVOS

1.7.1. OBJETIVOS GENERALES.

*Obtener películas poliméricas selectivas a partir de ciclodextrinas, por electropolimerización, empleando la técnica electroquímica de Voltamperometría cíclica y medir la capacidad de estas películas para la determinación de Pb (II).

*Determinar la constante de formación de complejos de inclusión de α y β -CD con Pb(II).

1.7.2. OBJETIVOS PARTICULARES

*Optimizar las condiciones experimentales de trabajo utilizando diferentes sustratos y medios electrolíticos, para la electropolimerización de las CDs.

*Caracterizar las películas poliméricas electroquímicamente por Voltamperometría cíclica.

*Determinar la estabilidad de las películas poliméricas en diferentes medios electrolíticos.

*Caracterizar el proceso electroquímico de Pb^{2+} con los electrodos modificados con α y β -CD.

Referencias.

1. Villiers A. Compt. Rend. 112 (1891) 536.
2. Clarke J.R., John H. Coates and Stephen F. Lincoln. Adv. Carboh. Chem. and Biochem. 46 (1988) 205-249
3. Szejtli József. Chem. Rev. 98 (1998) 5, 1743-1753.
4. Scharinger, F. Z. Unter. Nahr. V Genusm 6 (1903) 865.
5. Morrison Thornton R., Robert Neilson Boyd. "Química Orgánica". Edit. Iberoamericana 5a ed. Estados Unidos. (1987).
6. K. Freunderberg and R Jacoby, Ann. 518 (1935) 102-108.
7. French, D. Adv. Carbohydr. Chem. 12 (1957) 193.
8. Cramer F. Einschlussverbindungen (Inclusion Compounds) Springer-Verlag: Berlin, 1957.
9. Saenger W. Joël Jacob. Chem. Rev. 98 (1998) 5, 1787-1802.
10. French Dexter, Melvin L. Levine, J.H. Pazul and Ethelda Norberg. J. Am. Chem. Soc. 71 (1945) 353-358.
11. Harada Akira and Takahashi Shigetoshi. Chem. Letters (1984). 2089-2900.
12. Chatjigakis, K. A. Anal. Chem. 64 (1992) 1632-1634.
13. Opallo Marcin, Nagao Kabayashi and Tetsuo Osa. J.Inclus. Phenom. 6 (1989) 413.
- 14 Jürgen-Hans Buschmann. J.Inclus. Phenom. 7 (1989) 581-588.
- 15 Shinkai Seiji. J.Inclus. Phenom. 7 (1989), 196-201.
- 16 Rekharsky V. Mikhal, Yoshihica Inoue. Chem. Rev. 98, (1998) 1875-1917.
17. K. Freunderberg, E. Scharf, G. Dumpert and T. Ploetz, Naturwissenschaften, 27 (1939) 850-853.
18. W Broser and W Lautsch. Naturforsch Teil B. 8 (1953) 711-722.
19. Kaifer E. Angel, Pablo A. Quintela and Jodi M. Schuette. J.Inclus. Phenom. 7 (1989) 107-115.
20. Buvári Ágnes and Lajos Barcza. J.Inclus. Phenom. 7 (1989) 379-389.

21. Inoue Yoshihisa, Tadao Hakushi, Yu Liu, et.al. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 475.
22. Rojas T. María. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 336-343.
23. Li Xian Mei, Nan-Qiang Li, Zhen-Nan Gu. *Electrochem. Acta* 18 (1996) 2897
24. Hamasaki Keita, Hiroshi Ikeda. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5035-5040.
25. Shehatta Ibrahim. *Reactive & Funcional Polymers* 289 (1996) 183-190.
26. Martin V.J., P. Letellier and P. Hemery. *Electrochem. Acta* 17 (1995) 2749-2753.
27. Coates, J. H.; Easton, C.J.; Lincoln, S.F.; VanEyck, K.J.; May, B.L.; William, M.L.; Brows, S.E.; McKenzie, I.S.C. *PCT Int. Apl.*, WO 9113100, 1991, (*Chem. Abstr.* 117 (1992) 29142.
28. Siegel, B. Pinter, A. Breslow, R. *J. Am. Chem.* 99 (1977) 2309.
29. Fujita, K.; Nagamura, S. Imoto, T. *Tetrahedrom Lett.* 25 (1984) 5673.
30. Cramer, F.; McKensen, G.; Kensse, K. *Chem. Ber.* 102 (1969) 494.
31. Rauf Khan Abdul, Peter Forgo. *Chem. Rev.* 98 (1998) 1977-1996.
32. Pears Andreas and Lothar Dunsch. *J Electroana. Chem.* 300 (1991) 129-146
33. Kutner Mlodzimierz. *Electroanal. Acta.* 37 (1992) 1109-1117.
34. Tibor Cserhádi, Barna Bordás. *J. Inclus. Phenom.* 4 (1986) 55-59
35. Szemán J., E. Fenyvesi, et.al. *J. Inclus. Phenom.* 5 (1987) 427-431
36. D'Souza Francis, YiYing Hsich, Heang Wickman, Wlodzimierz. *Electroanalysis.* 9 (1997) 1093-1100.

CAPÍTULO 2

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE β -CICLODEXTRINA

ELECTROPOLIMERIZACIÓN.

2.1 INTRODUCCIÓN.

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

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

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

Las técnicas electroquímicas empleadas para la síntesis por electropolimerización son, la potenciostática, la galvanostática, la voltamperometría de disco rotatorio (VDR) y la voltamperometría cíclica (VC) y además proporcionan información acerca de los procesos electroquímicos involucrados permitiendo caracterizar la cinética y mecanismo de reacción con ayuda de algunas técnicas espectroscópicas [7,8,9].

Las películas obtenidas por las técnicas electroquímicas pueden ser empleadas como sensores electroquímicos [10], tales como polianilina (PANI),

politiofeno (PTh), polipirrol (PPy), entre otros. Es importante mencionar que el estudio de los polímeros conductores surge a partir del descubrimiento de la PANI [3], por lo que su mecanismo de reacción es bien conocido.

Los electrodos modificados suelen ser muy sensitivos, más no selectivos, por esta razón se ha estudiado la polimerización con otros monómeros que tengan características de selectividad, como en el caso de funcionalizar monómeros por ejemplo los derivados del pirrol como P-N-(2-cianoetil)pirrol que presenta mejor repuesta para acetonitrilo que para tolueno [11], o formando composites por copolimerización [12] o incorporar las moléculas de interés dentro del polímero como es el caso de la PANI con algunas enzimas [2]

En este trabajo, se ha desarrollando un estudio con moléculas de ciclodextrinas (CDs), ya que presentan propiedades muy interesantes, una de las más importantes es su capacidad de formar complejos de inclusión, y por los diferentes tamaños en las que se pueden encontrar se les considera como selectivas, propiedad que se desea aplicar en el desarrollo de una película polimérica selectiva a metales tóxicos, en el caso particular en la detección de Pb(II) en diferentes afluentes.

Es importante mencionar que no se tiene información de que las CDs formen polímeros conductores, por lo que es un objetivo de este trabajo. Por tal motivo se realizaron estudios de solubilidad para seleccionar diferentes medios posibles donde se pueda desarrollar una película polimérica de CD.

2.2. Selección del medio electrolítico.

Para encontrar las condiciones experimentales óptimas para la electropolimerización de las CDs, se realizaron pruebas de solubilidad en diferentes medios electrolíticos, ya que es bien conocido que el electrolito soporte juega un papel muy importante en los estudios electroquímicos; ya que éstos pueden incrementar el dominio de electroactividad del electrodo de trabajo que se emplee, así como de mantener la difusión de las moléculas electroactivas.

Para determinar la solubilidad de las CD se emplearon las siguientes soluciones electrolíticas: H₂SO₄, KCl, KOH, NaOH, HClO₄ y NH₄CH₃COO, con la finalidad de conocer su comportamiento en diferentes condiciones de pH y como influyen estos los iones en su solubilidad.

En la tabla 1 se presentan los resultados experimentales de la solubilidad de las CD en los diferentes medios, además se incluye los valores de solubilidad en agua de éstas, reportadas en la literatura [13]. Como se puede observar para la α -CD se presenta un incremento de la solubilidad en los medios básicos entre 5 a 6 veces más con respecto a la solubilidad en agua a pH = 7 aproximadamente. En medios ácidos se observa una disminución en la solubilidad con respecto a la solubilidad en agua. Para el caso de la β -CD en los medios básicos la solubilidad aumenta de 24 a 30 veces con respecto a la solubilidad en agua. En el medio ácido el aumento es de 3 veces con respecto a la solubilidad del agua. Por otro lado para la solución de KCl prácticamente no hay cambios en la solubilidad para ambas moléculas de CD en comparación con la que presenta en agua.

Tabla 1. Valores de la solubilidad de las CDs en diferentes medios electrolíticos.

Electrolito	Solubilidad en % P/V	
	α -CD	β -CD
1M		
H ₂ SO ₄	13.06	5.40
HClO ₄	Muy soluble	Soluble
KCl	18.80	1.78
KOH	78.40	44.88
NaOH	87.45	56.15
NH ₄ CH ₃ COO	Soluble	Soluble
*H ₂ O	14.5	1.85

*[13]

De acuerdo a la información reportada[14], se conoce que la sal de NaClO₄ incrementa la solubilidad de las CD, siendo la más beneficiada la β -CD. Por lo tanto con estos resultados se selecciona el HClO₄, NaClO₄ y NH₄CH₃COO como electrolitos soporte y se utilizan diferentes sustratos, para realizar los estudios electroquímicos de este sistema.

2.3. Estudio electroquímico de β -CD en diferentes medios y sustratos.

La finalidad de realizar un estudio de electropolimerización de β -CD en diferentes medios electrolíticos y sobre diferentes sustratos es para encontrar las condiciones óptimas de obtención de una película polimérica con características conductoras, empleando la técnica electroquímica de Voltamperometría cíclica.

Los electrolitos que se emplearon fueron los siguientes: el HClO_4 , NaClO_4 y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, basándose en los estudios de solubilidad. En cuanto a los sustratos empleados fueron un electrodo de pasta de carbono (EPC) y un electrodo de Carbón Vítreo (ECV). Se seleccionaron estos sustratos por que pueden aplicarse en un intervalo amplio de electroactividad con respecto a otros metales utilizados como electrodos de trabajo.

2.3.1. Dominio de electroactividad de EPC y ECV en los electrolitos soporte.

2.3.1.1. HClO_4 1 M.

Para estudiar el comportamiento electroquímico de la β -CD se utilizó como electrolito soporte una solución de HClO_4 1 M empleando un EPC y ECV como electrodo de trabajo y se determinó el dominio de electroactividad.

Se realizaron barridos de potencial en sentido anódico y catódico, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, aplicando un programa de potencial de 0.9 a -1.5 V iniciando a un potencial de corriente nula ($E_{I=0}$) de 0.041 V/ESM. El intervalo de potencial se llevó a la zona anódica amplia, ya que para la electropolimerización se requiere de potenciales muy oxidantes.

En la figura 2.1 A, se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos para un EPC en medio de HClO_4 1 M. Se puede observar un pico de oxidación (I) en un potencial de 0.6 V que se puede atribuir al electrolito soporte y posteriormente se encuentra el muro de oxidación y al otro extremo del voltamperograma se localiza el límite catódico de reducción en -1.3 V para este sistema.

El voltamperograma cíclico de la figura 2.1 B, se obtuvo empleando un ECV con la solución anterior, muestra que al intervalo de potencial aplicado, sólo se alcanza a presentar el muro de reducción independientemente del sentido al que se realice el barrido de potencial, debido a la alta concentración de iones hidronio H^+ . Con lo anterior se asegura que este intervalo de potencial no habrá interferencias en los estudios que se realicen.

Comparando el comportamiento electroquímico de estos dos electrodos de trabajo, podemos decir que presentan un amplio dominio de electroactividad en este medio.

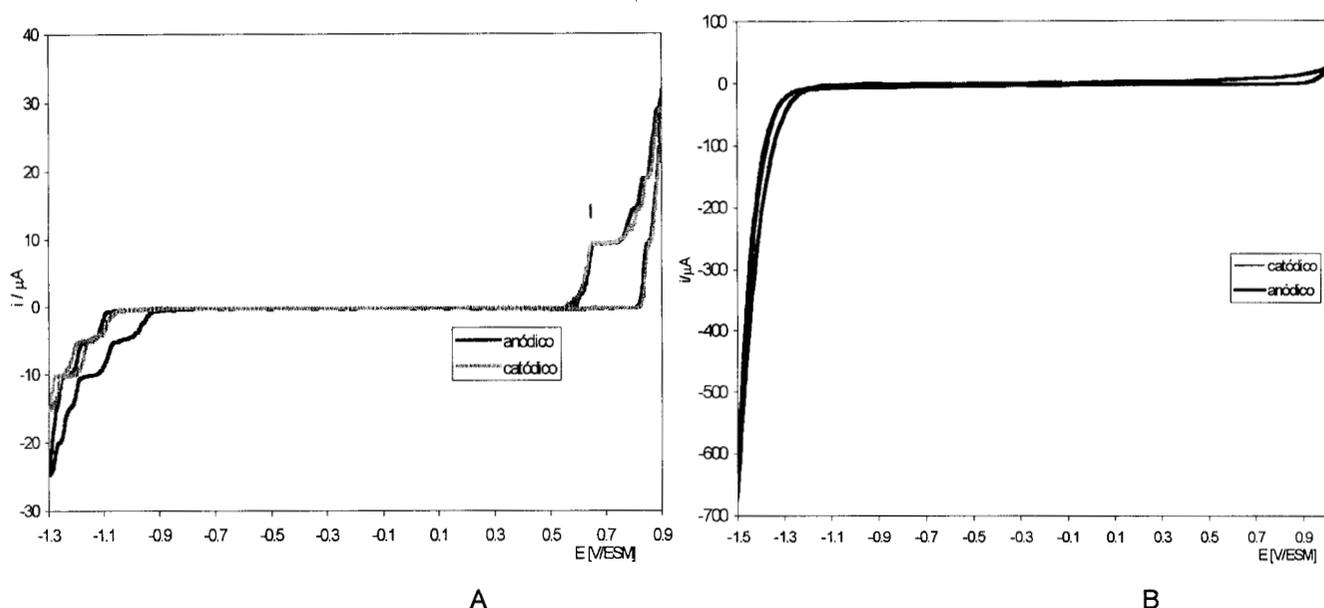


Figura 2.1. Voltamperograma cíclico típico de un medio de $HClO_4$ 1 M empleando en: A) EPC a un intervalo de potencial de 0.9 a -1.3 V y en B) ECV a un intervalo de potencial de 1.0 a -1.5 V. Barridos anódico y catódico iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM, a una velocidad de barrido de 0.1V/s.

2.3.1.2. $NaClO_4$ 1 M pH = 6.2

En la figura 2.2 A, se muestran los voltamperogramas cíclicos de $NaClO_4$ 1 M pH = 6.2 empleando un EPC. Se puede observar que cuando el barrido se inicia al sentido catódico, aparece un pico de reducción (I') en un potencial de pico de -1.5 V y al invertir al potencial de barrido se presenta un pico de oxidación (I)

en 0.7 V, asociado con el medio. Cuando el barrido se realiza al sentido anódico, solo se presenta el pico de reducción en un potencial de pico de -1.45 V, por lo que podemos decir que la presencia del pico I esta asociado con el pico I', ya que este aparece una vez realizado el proceso de reducción. Cabe mencionar que los picos en estos VC se etiquetaron igual que en la figura 2.1, porque tienen el ion ClO_4^- en común, además de que el pico I se desplaza y se le atribuye a la condición de pH del medio.

En la figura 2.2 B, muestra el comportamiento electroquímico de una solución de NaClO_4 1 M pH = 6.2 para un ECV. Se observa que a este intervalo de potencial no existe la presencia de algún proceso redox asociado al electrolito soporte, solo se obtienen los muros de oxidación y reducción en los límites de potencial respectivamente cuando el barrido se realiza al sentido catódico. Cuando se realiza en dirección anódica, se presenta un proceso redox en un potencial de -1.3 V atribuido al electrolito soporte.

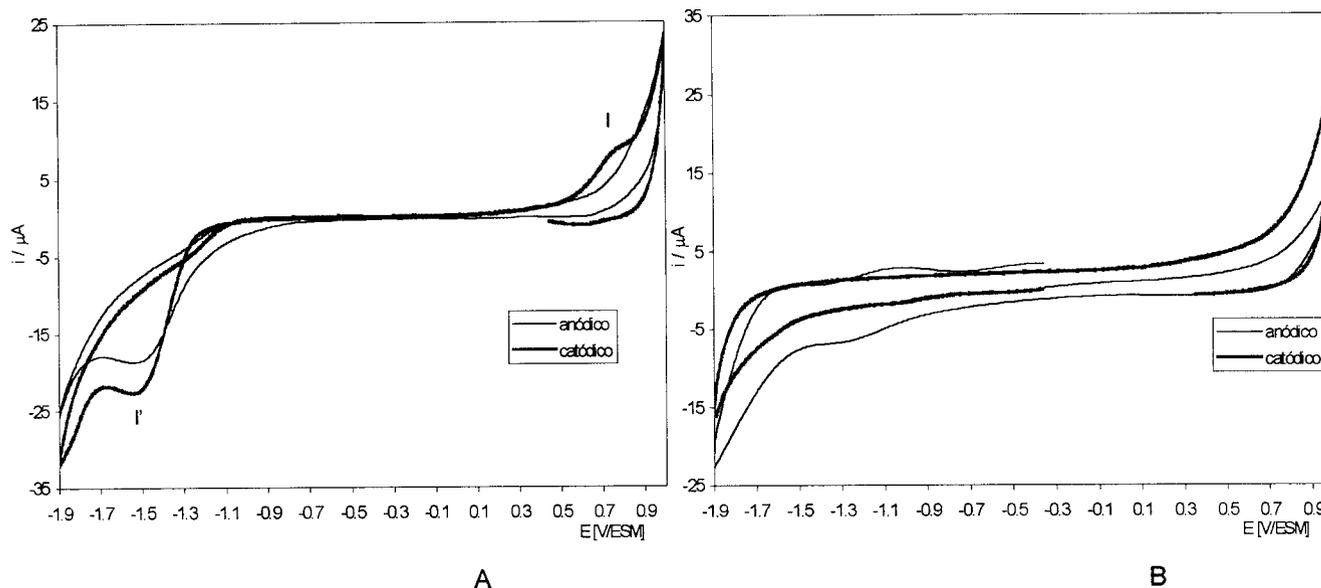


Figura 2.2. Voltamperograma cíclico típico de un medio de NaClO_4 1 M empleando en: A) EPC y en B) ECV. Barridos anódico y catódico a un intervalo de potencial de 1.0 a -1.9 V iniciando a un $E_{i_0} = 0.041$ V/ESM, a una velocidad de barrido de 0.1V/s.

Por lo tanto, se considera que este electrolito presenta un amplio intervalo de potencial donde se puede trabajar sin tener interferencias, es decir en intervalo

de -1.5 a 1.0 V, ya que al realizar barridos a este intervalo de potencial ya no se presenta ningún proceso electroquímico para un EPC y para un ECV se puede utilizar el intervalo de potencial empleado en esta experimentación.

2.3.1.3. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH = 6.2.

Para el $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, se emplearon las mismas condiciones de trabajo empleadas para el NaClO_4 .

En la figura 2.3, se muestran los VC para $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Se puede observar que existe un proceso de reducción (I') en 1.4 V, independientemente de hacia donde se inicie el barrido de potencial, el pico es atribuido a la reducción del electrolito soporte, aunque no se presenta ningún pico de oxidación, el potencial aplicado es suficiente para la aparición del pico de reducción. Por lo tanto el intervalo de trabajo en que se puede emplear este electrolito sin que se tenga interferencia de procesos electroquímicos, es de -1.5 a 1.0 V.

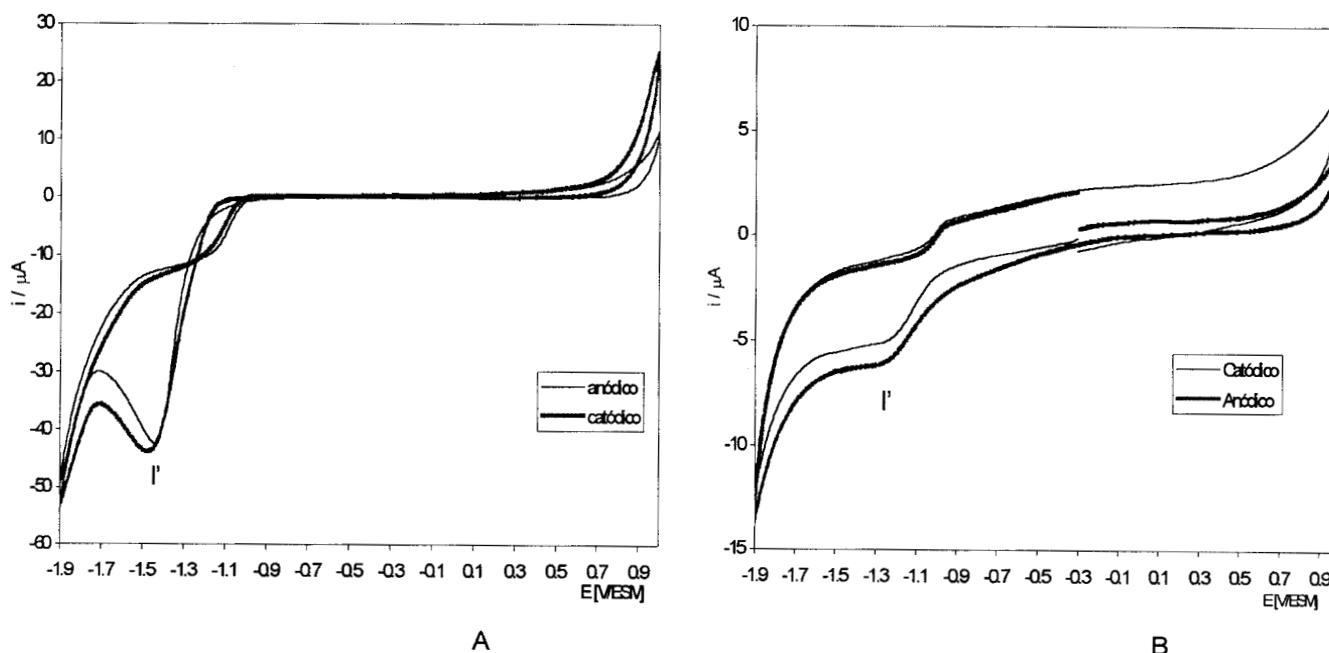


Figura 2.3. Voltamperograma cíclico típico de un medio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH 6.2, empleando en . A) EPC y en B) ECV 1.0 a -1.5 V. Barridos anódico y catódico a un intervalo de potencial de 1.0 a -1.9 V iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

La figura 2.3 A, se presentan los VC de una solución de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH = 6.2 para un ECV. El comportamiento electroquímico que muestra este medio electrolítico es similar al que se obtiene con un EPC (figura 2.3 A) en cuanto a la presencia del pico de reducción, sin embargo el potencial se ve desplazado, ya que en este caso se obtiene en un potencial de -1.25 V. Los procesos de oxidación y reducción se observan en los potenciales de inversión respectivamente.

El intervalo de potencial de trabajo para el medio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ puede ser de -1.3 a 1.0 V, ya que en este intervalo no se encuentran procesos electroquímicos que pueden interferir en el estudio de la electropolimerización.

Cabe mencionar que el ECV presenta una corriente capacitiva pequeña en todo el intervalo de potencial de trabajo, para todos los medios electrolíticos en comparación con el EPC, que puede estar asociado con la estructura u organización molecular de cada material, así como de la posible fuente de obtención en su fabricación.

Una vez conociendo los comportamientos electroquímicos de los medios electrolíticos de los electrodos de trabajo, se continuó con el estudio de electropolimerización oxidativa, empleando un intervalo de potencial de 0.9 a -1.3 V para todos los electrolitos, eliminando la interferencia de los posibles procesos redox en la zona catódica. Sin embargo, en la zona anódica no se eliminó la onda de oxidación que se presenta en algunos electrolitos, ya que se requiere de un potencial lo suficientemente oxidante para que se lleve a cabo la electropolimerización.

2.3.2. Electropolimerización de β -CD en diferentes medios para un EPC y un ECV.

En todos los casos se aplicó un programa de potencial de 0.9 a -1.3 V de ciclos sucesivos a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, iniciando de $E_{i=0}$.

2.3.2.1. HClO₄ 1 M.

La figura 2.4, muestra un espectro electroquímico de la electropolimerización de un sistema de β -CD 4×10^{-3} M en HClO₄ 1 M empleando un EPC. Se observa la presencia de un pico de oxidación (a) en un Epa 0.105 V y un pico de reducción (a') en un Epc 0.079 V. El proceso redox está asociado a la oxidación del monómero de β -CD presente en la solución. También se observa un pico de oxidación a un potencial de 0.6 V aproximadamente, que también se presenta durante el estudio de electroactividad sobre el electrolito soporte. En la zona catódica, sólo se observa una onda de reducción que evoluciona conforme aumenta el número de ciclo.

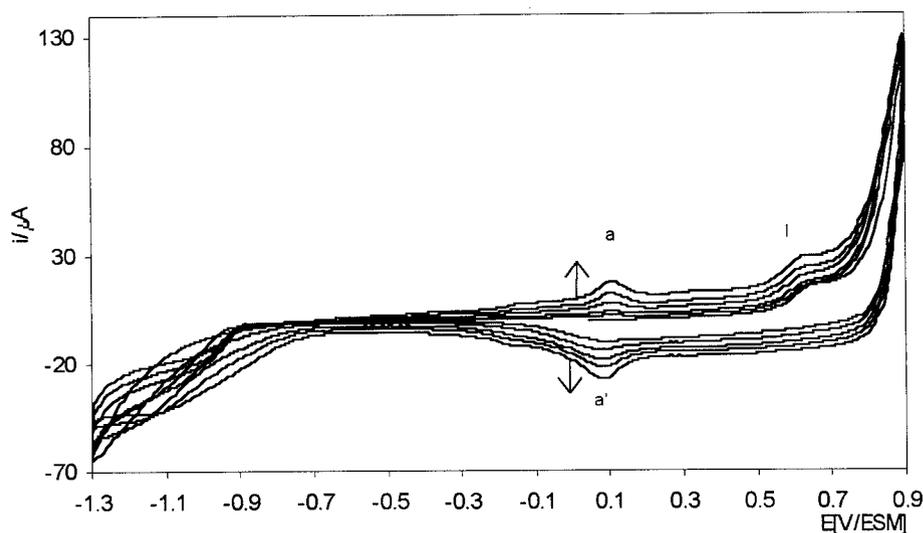


Figura 2.4. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de β -CD 4×10^{-3} M sobre un EPC en un medio de HClO₄ 1 M. Realizando barridos sucesivos de potencial al sentido anódico en un intervalo de 0.9 a -1.3 V iniciando a un $E_{i0} = 0.041$ V/ESM a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

El proceso electroquímico que se presenta, es atribuido a la β -CD, ya que es la única especie activa en el sistema. El comportamiento es característico de la formación de una película polimérica conductora, cuando se registra la respuesta para la aplicación de un programa de ciclos sucesivos de potencial que se va desarrollando sobre la superficie del electrodo, la corriente de pico (i_p) tiende a

incrementar con el número de ciclos, y el potencial de pico (E_p) se desplaza ligeramente ($0.01V$) con el número de ciclos, obteniendo un pico cada vez mejor definido. Además se puede considerar que el proceso electroquímico corresponde a un sistema rápido o bien a una especie electroactiva adsorbida sobre el electrodo, ya que la diferencia de potencial entre los picos a y a' es de 0.092 V/ESM [15].

El espectro electroquímico de la polimerización de una solución de β -CD 4×10^{-3} M en $HClO_4$ 1 M empleando un ECV, se presenta en la figura 2.5, se observa la presencia de un proceso redox con potenciales de pico catódico (a') y anódico (a) en -0.17 y -0.002 V respectivamente, y un segundo pico de reducción (b) en un potencial de -0.86 V. La corriente de los picos se incrementa al aumentar el número de ciclos y están asociados a la formación de una película polimérica de β -CD con características conductores.

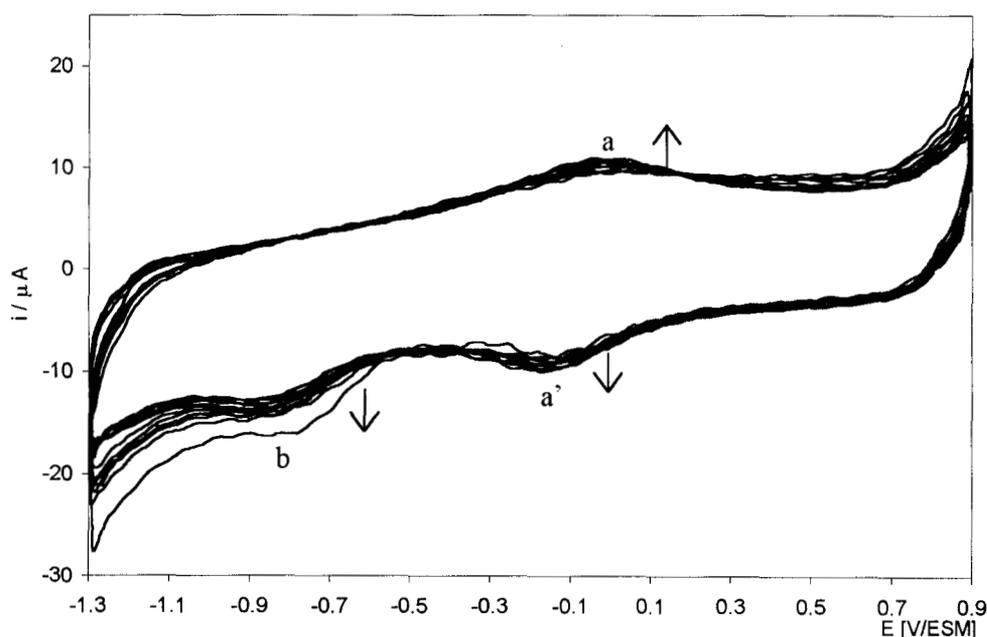


Figura 2.5. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de β -CD 4×10^{-3} M en un medio de $HClO_4$ 1 M pH = 0. Realizando barridos sucesivos de potencial al sentido anódico en un intervalo de 0.9 a -1.3 V iniciando a un $E_{i_0} = 0.041$ V/ESM a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, empleando un ECV.

La diferencia de potencial entre estos picos es de 0.168 V por lo que el proceso se considera como lento.

Comparando la polimerización obtenida entre un ECV y un EPC (figura 2.4), se tiene que para el EPC la corriente de pico es mayor al incrementar el número de ciclo, los picos se definen mejor y el proceso es más reversible.

2.3.2.2. NaClO₄ 1 M pH = 6.2.

Cuando se utiliza una solución fresca de β -CD 0.01 M en NaClO₄ 1 M para realizar la polimerización empleando un ECV, el espectro electroquímico se presenta en la figura 2.6. Se observa que la corriente capacitiva aumenta al incrementar el número de ciclo. Por lo tanto, se considera que la electropolimerización es muy pobre o que esta no se efectúa, sin embargo, se podría obtener adsorción de β -CD sobre el electrodo.

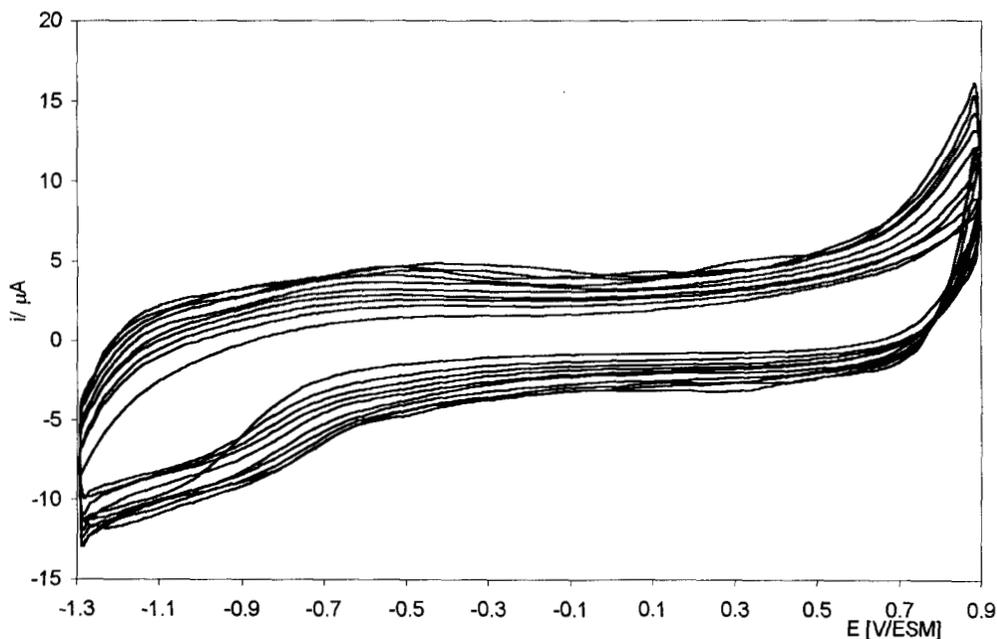


Figura 2.6. Voltamperograma cíclico de un sistema de β -CD 10^{-2} M sobre un ECV en un medio de NaClO₄ 1 M pH = 6.2. Realizando barridos sucesivos de potencial al sentido anódico en un intervalo de 0.9 a -1.3 V iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

La electropolimerización de una solución de β -CD 0.01 M en NaClO_4 1 M pH = 6.2, es importante mencionar que este voltamperograma se obtuvo a partir de una solución envejecida, es decir, una solución con varios días de preparación. Se muestra en la figura 2.7, el comportamiento electroquímico típico de la formación de una película polimérica con características conductoras, ya que se puede observar que el incremento de la corriente al aumentar el número de ciclos, para este caso se presenta un pico de oxidación (a) característico de la polimerización de β -CD en un potencial de 0.2 V/ ESM.

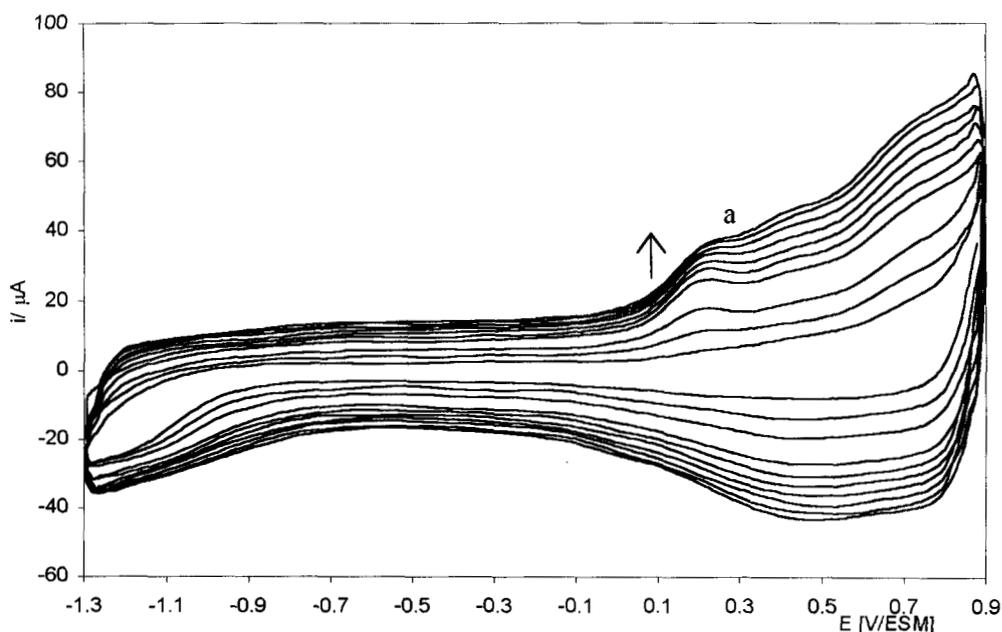


Figura 2.7. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de β -CD 10^{-2} M sobre EPC en un medio de NaClO_4 1 M pH 6.2. Realizando barridos sucesivos de potencial al sentido anódico en un intervalo de 0.9 a -1.3 V iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

Comparando los espectros electroquímicos de la polimerización de β -CD obtenidos con los electrodos de trabajo, se obtiene como resultado una mejor polimerización con el EPC.

2.3.2.3. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH = 6.2.

Para el caso una solución de β -CD 0.01 M en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M al aplicar las condiciones para obtener una película polimérica empleando un EPC, no se obtuvo la polimerización de la β -CD. Sólo se presenta el espectro electroquímico de la electropolimerización de la β -CD en este medio sobre un ECV.

En la figura 2.8, se observa que hay un aumento de corriente al aumentar el número de ciclos y la aparición de un pico de oxidación (a) en un potencial de -0.3 V, no bien definido. Así que el comportamiento electroquímico obtenido para β -CD en este medio, se considera que es similar al que se presenta con NaClO_4 .

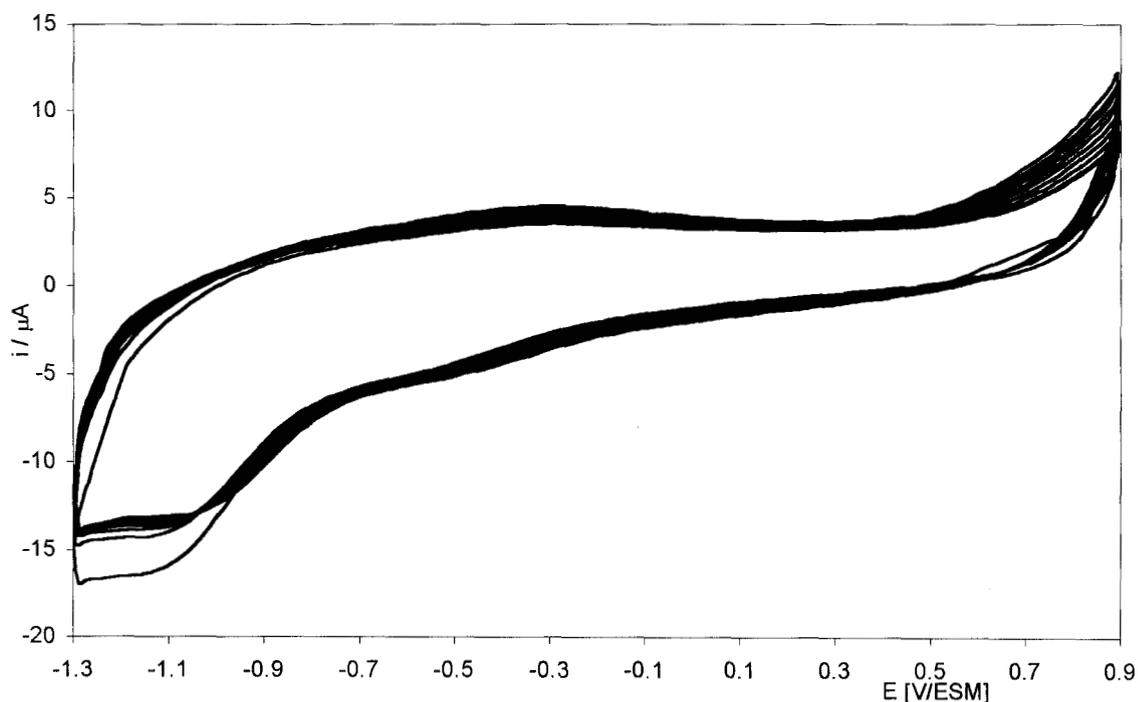


Figura 2.8. Voltamperograma cíclico típico de un sistema de β -CD 10^{-2} M sobre un ECV en un medio de acetato de amonio 0.024 M pH = 6.2. Realizando barridos sucesivos de potencial al sentido anódico en un intervalo de 0.9 a -1.3 V iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En con todos los experimentos realizados se decide que las condiciones óptimas para la obtención de películas poliméricas con β -CD, son en HClO_4 1 M,

empleando un EPC, por lo que se procede a realizar un estudio de potencial de inversión (E_λ), para determinar si los picos del proceso electroquímico encontrado, están afectados por la amplitud de potencial de perturbación.

2.4. Caracterización del proceso de electropolimerización de β -CD en HClO_4 1 M sobre un EPC. Estudio de potencial de inversión E_λ .

2.4.1 E_λ catódico.

Como se muestra en la figura 2.4, el intervalo de potencial utilizado fue amplio tomando en consideración la zona de potencial en la cual se encuentra el proceso electroquímico, por lo que se realizó un estudio de potencial de inversión E_λ variando el límite de potencial en la zona anódica y catódica. Se realizaron barridos de potencial en sentido anódico, a una velocidad de 0.1 V/s, iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM, aplicando un programa de potencial de 10 ciclos sucesivos, como se muestra en la figura 2.9.

Los voltamperogramas cíclicos que se muestran en la figura 2.10, presentan el efecto de la variación del límite de potencial catódico desde -1.3 a -0.6 V sobre el proceso redox de la β -CD, se observa un efecto sobre el crecimiento de los picos del proceso redox asociados a la β -CD en función de la disminución de E_λ y existe un ligero desplazamiento de potencial entre los picos a y a'. Además, cuando el potencial catódico límite es de -0.7 V, se observa el desarrollo de un nuevo pico de oxidación (b) en un E_{pa} de -0.07 V, esto puede deberse a que al reducir el límite catódico todas las posibles especies que se encuentran cerca de la superficie del electrodo, no tienen la energía necesaria para que todas reaccionar por completo, por lo tanto, se origina el desarrollo de un nuevo proceso redox sobre el EPC modificado. Este comportamiento se atribuye a la diferente organización de las moléculas de β -CD sobre la superficie del EPC.

Es interesante mencionar que las CDs no presentan propiedades redox, sin embargo, para este caso tal parece que al aplicarles una perturbación de este tipo

se estimula a la molécula para formar una película con características conductoras.

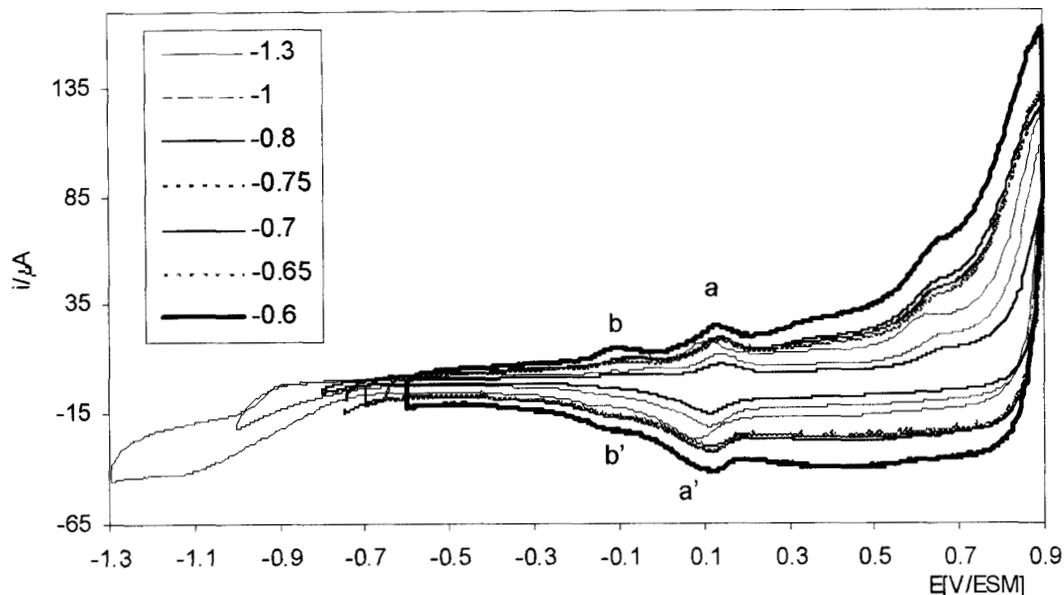


Figura 2.9. Voltamperogramas cíclicos del estudio de E_{λ} catódico para el sistema de β -CD 4×10^{-3} M en HClO_4 1 M sobre un EPC, haciendo barridos anódicos entre 0.9 a -1.3 V variando el límite de reducción iniciando a un $E_{i_0} = 0.041$ V/ESM, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En la tabla 2 se presentan los valores de E_{pa} y E_{pc} de la variación del potencial catódico límite, para los procesos electroquímicos que presenta la β -CD. Confirmando que los desplazamientos de potencial para el proceso redox original, no varían mucho con respecto a los valores iniciales. La segunda onda de oxidación (b), se define mejor cuando el límite catódico es de -0.6 y se desplaza a un potencial de -0.102 V favoreciendo la formación de otras especies.

Tabla 2. Valores de E_{pa} y E_{pc} con la variación del potencial catódico límite.

E_{λ} /V	E_{pa} /V	E_{pc} /V
-1.3	0.105	0.079
-1.0	1.14	0.136
-0.8	0.107	0.79
-0.7	0.122	1.18
-0.6	-0.70	-0.102
	0.138	
	-0.102	

Para este caso se elige que el potencial límite inversión catódico puede ser en -1.3 a -0.8 V, ya que se pretende obtener películas poliméricas con un crecimiento homogéneas.

3.4.2. E_{λ} anódico.

Posteriormente, se realizó el estudio de inversión de potencial anódico E_{λ} y se determinó su efecto sobre el proceso redox de la β -CD. El intervalo de variación aplicado fue de 0.9 a 0.6 V, fijando el límite catódico en -0.8 V (ya que no se ve afectado el proceso redox de la β -CD a este potencial límite), iniciando los barridos a un $E_{i=0} = 0.041$ V/ESM.

En la figura 2.10 se presentan los resultados del estudio electroquímico mencionado. Se encontró que esta variación si afecta el proceso redox de la β -CD, ya que se observa una disminución en la corriente de pico de dicho proceso redox en función de la variación de E_{λ} , lo que sugiere que la formación de la película de β -CD sobre el sustrato está menos favorecida, pues no se le aplica un potencial suficientemente anódico para oxidar al monómero etapa determinante para la formación de la película polimérica. Además las especies formadas por este proceso pueden establecer una interacción fuerte con los grupos funcionales propios del sustrato favoreciendo el depósito del polímero.

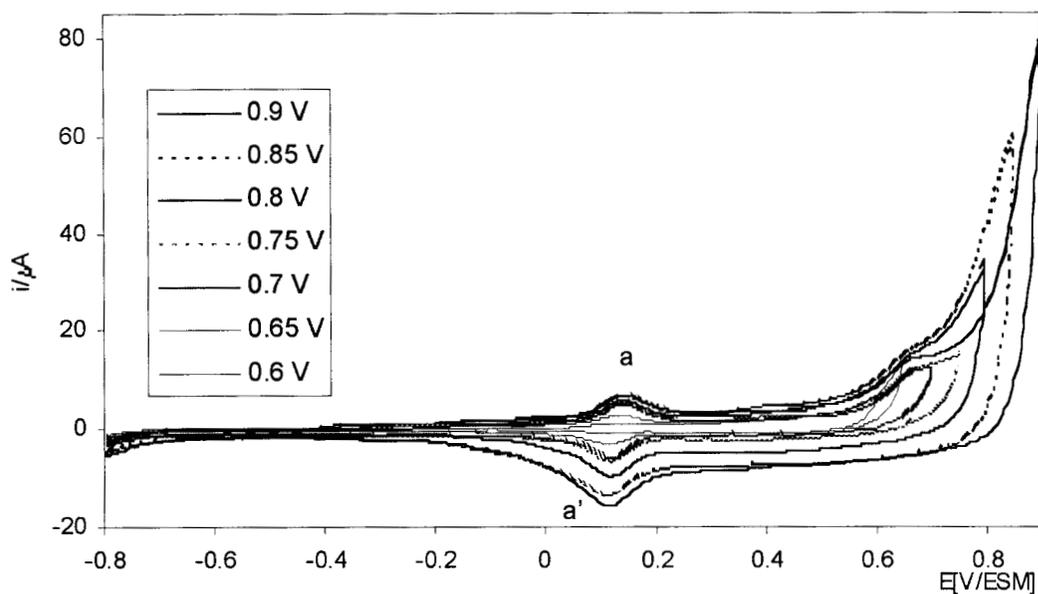


Figura 2.10 Voltamperogramas cíclicos del estudio de E_{λ} anódico, para el sistema de β -CD 4×10^{-3} M en HClO_4 1 M sobre un EPC, realizando barridos anódicos entre 0.9 a -0.8 V variando el potencial de oxidación, iniciando a un $E_{i=0} = 0.41$ V, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En la tabla 3, se presentan los valores de potenciales E_{pa} y E_{pc} para el proceso redox característico de la β -CD con la variación del potencial límite anódico. Se puede observar que para este estudio existe un desplazamiento de E_p considerable y en el último potencial límite anódico ya no se registra ningún pico, lo cual es indicativo de la ausencia de polímero.

Tabla 3. Valores de E_{pa} y E_{pc} con la variación del potencial anódico límite.

E_{λ} /V	E_{pa} /V	E_{pc} /V
0.9	0.105	0.079
0.8	0.142	0.118
0.7	0.138	0.122
0.6	-	

Por lo tanto el intervalo de potencial en el cual se obtienen un buen comportamiento en el crecimiento de las películas poliméricas es de -1.3 a 0.9 V.

Para asegurar que el comportamiento electroquímico de β -CD corresponde a la formación de un polímero y no a la del monómero, se realizó el estudio de un EPC modificado por adsorción ($\text{EPC-}\beta\text{-CD}_{\text{adsorbida}}$), preconcentrado el electrodo con una solución de $\beta\text{-CD } 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{HClO}_4 \text{ 1M}$ durante 20 min. Realizando un barrido de potencial a una velocidad de 0.1 V/s

En la figura 2.11, se muestra el voltamperograma cíclico de una solución de $\text{HClO}_4 \text{ 1 M}$ empleando un $\text{EPC-}\beta\text{-CD}_{\text{adsorbida}}$. Se puede observar que no hay ningún proceso redox, sólo se presenta la corriente capacitiva que indica que la $\beta\text{-CD}$ se encuentra adsorbida en la superficie del EPC.

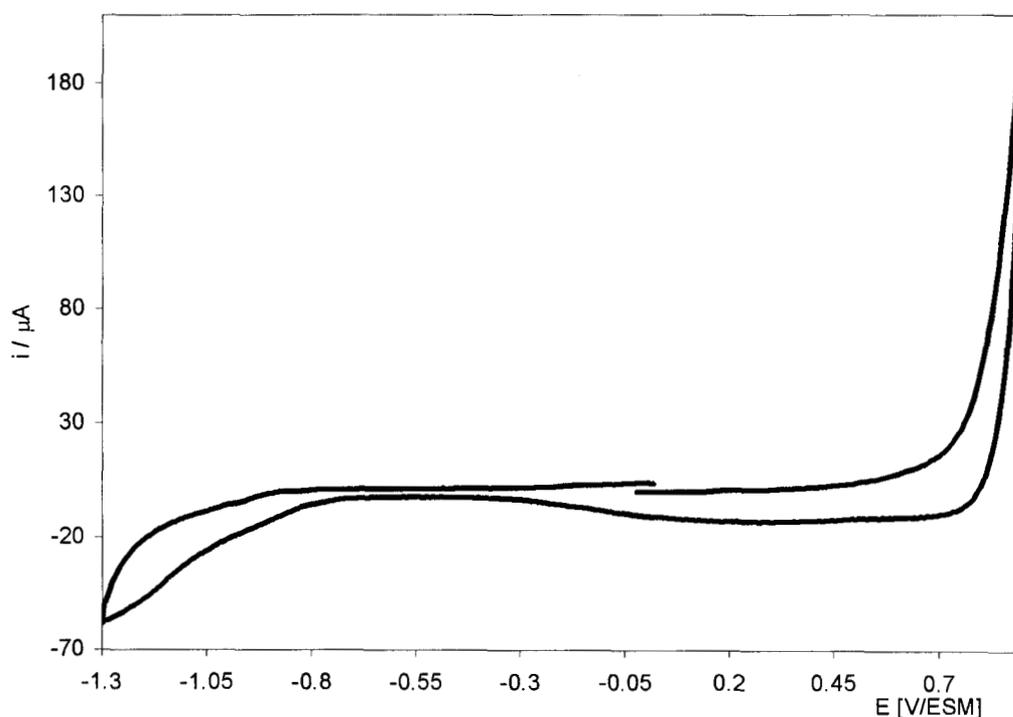


Figura 2.11 Voltamperograma cíclico de $\text{HClO}_4 \text{ 1 M}$ empleando un $\text{EPC-}\beta\text{-CD}_{\text{adsorbida}}$ preconcentrado en una solución de $\beta\text{-CD } 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ durante 20 minutos, iniciando de $E_{i=0} = -0.05 \text{ V}$ a una velocidad de barrido de 0.1 V/s .

Con este experimento se discrimina la posibilidad de que las señales que se presentan en la figura 2.4, sea atribuida al monómero de $\beta\text{-CD}$.

Una vez confirmada la existencia del polímero se continuó con el estudio de la velocidad de crecimiento para cual es el tipo de crecimiento presenta esta película.

2.5. Determinación de la velocidad de crecimiento de la película de β -CD.

Conociendo que los picos del proceso redox de la β -CD se puede calcular la carga (q), en este caso se obtuvo la q a partir de la corriente del pico catódico (a) de la figura 2.4. En la figura 2.12, se presenta un gráfico de la relación de q en función del número de ciclo, en el cual se puede observar que existe una tendencia lineal entre las variables, pues el coeficiente de correlación lineal (r^2) tiene un valor de 0.997. Lo que sugiere que el crecimiento es simple.

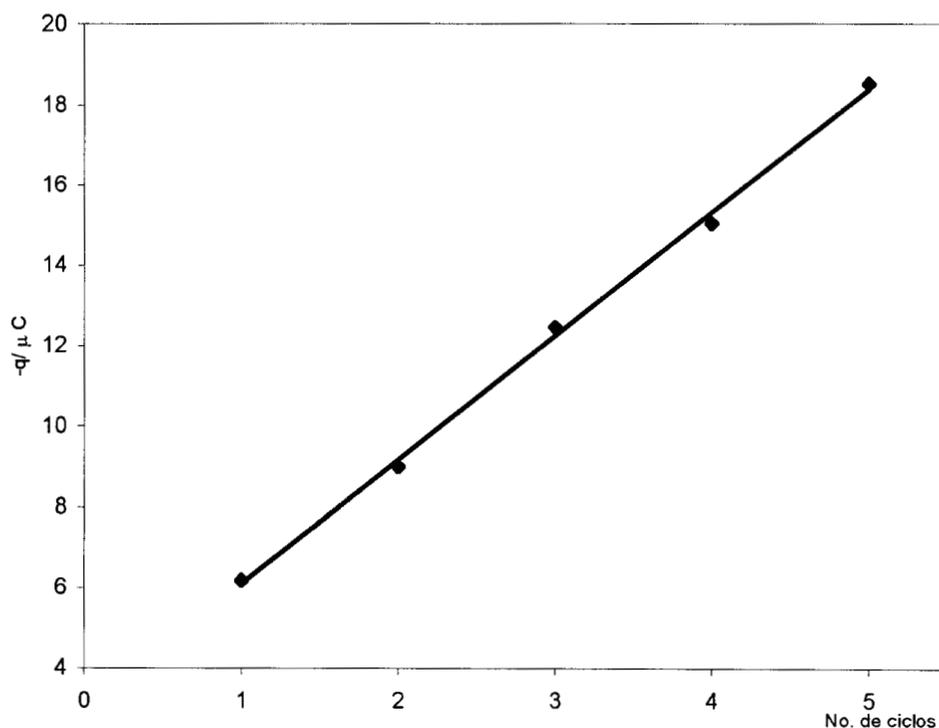


Figura 2.12. Gráfico de carga (q) en función del número de ciclo.

La ecuación que representa la línea en la figura 3.15 es la siguiente:

$$-q = (3.03 \pm 0.25) + (3.07 \pm 0.076) \text{ No. de ciclo.}$$

donde, la pendiente nos indica la velocidad de crecimiento de la película polimérica, la cual es pequeña, pues crece a una razón de 3.07 μC / No de ciclo.

Con los resultados obtenidos hasta el momento, se establecieron las condiciones experimentales para el estudio de la β -CD en un medio ácido de HClO_4 1 M. Se encontró que esta especie presenta un proceso de oxidación a un potencial de 0.09 V/ESM el cual determina fuertemente la formación de la película de β -CD.



En la figura 13, se expone el posible mecanismo de reacción probable de la polimerización de β -CD en medio ácido, ya que hasta el momento no se ha encontrado información de polimerización por vía oxidativa.

El mecanismo de reacción involucra el acoplamiento de radicales catiónicos y moléculas neutras sobre la superficie del electrodo.

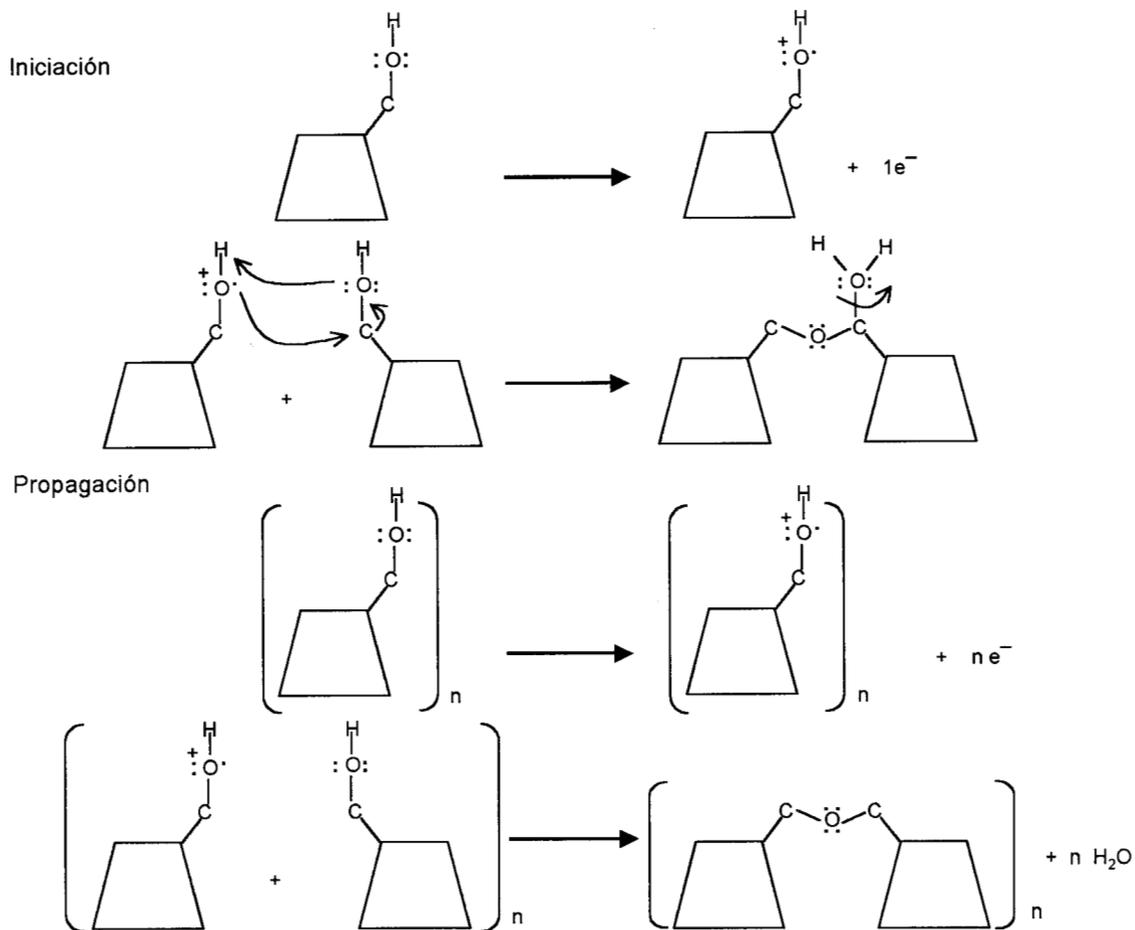


Figura 2. 13. Esquema del mecanismo de reacción de la polimerización de la β -CD en medio ácido

Es importante hacer mención que este mecanismo es sólo una sugerencia ya que para sustentarlo se requiere de otros estudios.

A partir de los resultados del estudio de polimerización por voltamperometría cíclica de β -CD en medio ácido, se encontró que se pueden formar películas delgadas de este sistema.

Por la potencialidad tecnológica en que pueden ser aplicadas estas películas, en este trabajo se estudió la formación de un composite de CD dispersa en polianilina, con el objetivo de lograr una área activa para beneficiar el crecimiento de la película.

2.6. Formación electroquímica de un composite de polianilina (PANI) en presencia de β -CD.

Como ya se mencionó, los polímeros conductores se han utilizado ampliamente como sensores en el análisis químico cuantitativo, sin embargo, se han observado que son altamente sensitivos más no selectivos por lo que se han realizado diferentes estudios para incrementar su selectividad. Entre estos estudios se encuentran, la incorporación de grupos funcionales al monómero base o por copolimerización, entre otras.

Para este trabajo se pretende incrementar el crecimiento de la β -CD elaborando un composite que consiste en dispersar la β -CD en una matriz de polímero conductor. Para lograr este objetivo se propone como matriz dispersante a la polianilina (PANI) ya que es un sistema caracterizado y ampliamente utilizado como sensor [16] y se le incorporará en este polímero la β -CD.

El estudio se realizó empleando dos soluciones una de anilina y otra de anilina con β -CD, para tener punto de comparación entre estos dos sistemas que se utilizaron para la electropolimerización.

2.6.1 Dominio de electroactividad de Au en un medio de H_2SO_4 empleando un electrodo de Au.

Para este estudio se utilizó como electrodo de trabajo una placa de oro, ya que el crecimiento del polímero de anilina (PANI) está bien caracterizado sobre este sustrato.[17]

Los voltamperogramas cíclicos, se obtuvieron utilizando una solución de H_2SO_4 1 M como electrolito soporte, para encontrar el dominio de electroactividad del electrodo de Au; por lo que se realizaron barridos de potencial en sentido anódico a una velocidad de 0.1 V/s, el programa de potencial aplicado fue de 1.1 a -0.3 V, iniciando en un potencial de corriente nula ($E_{I=0}$) de 0.0 V.

En la figura 2.14 se muestra el voltamperograma cíclico típico del comportamiento electroquímico de un electrodo de oro en H_2SO_4 1 M. Se puede observar un pico ensanchado de oxidación (II) en un potencial de pico (E_{pa}) de 0.942 V que corresponde a la formación de óxido de oro y en un pico de reducción (II') en el potencial de pico (E_{pc}) de 0.479 V que corresponde a la reducción de los óxidos.

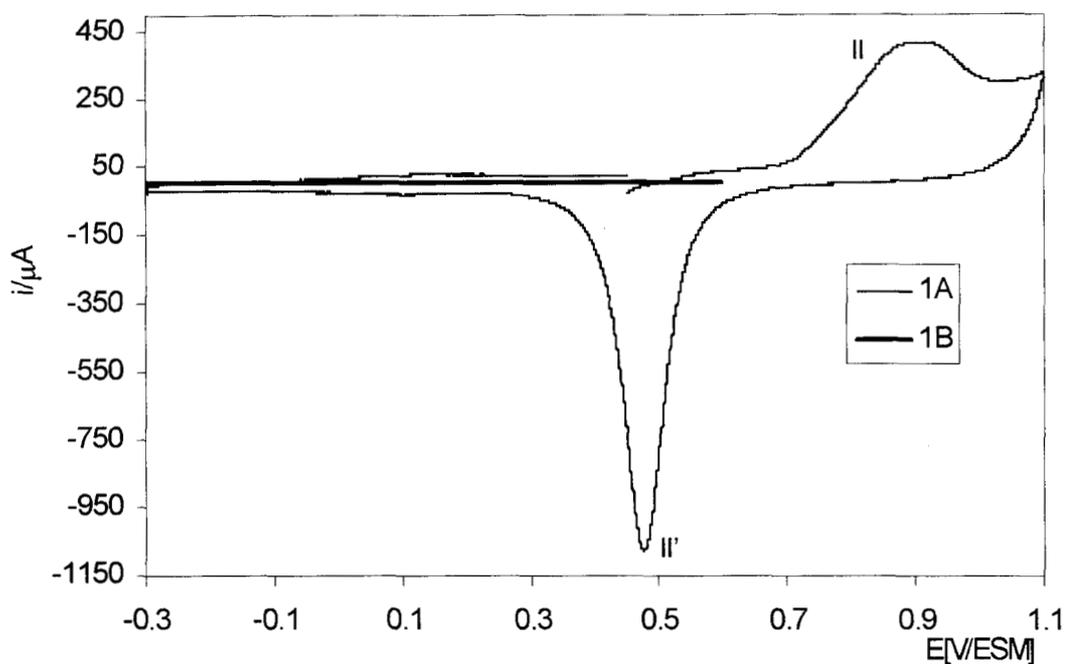


Figura 2.14. Voltamperograma cíclico típico de H_2SO_4 1 M sobre un electrodo de oro. Barrido anódico a un intervalo de potencial para: (1A) 1.1 a -0.3 V y, (1B) 0.6 a -0.3 V, iniciando de $E_{i0} = 0.0$ V/ESM, a una velocidad de 0.1 V/s.

Por lo tanto, a partir de la figura 2.14, se estableció un intervalo de potencial de 0.6 a -0.35 V para realizar la formación de un composite.

2.6.2. Electropolimerización de anilina.

A partir del dominio de electroactividad establecido en 2.6.1, se realizó la polimerización de anilina en medio ácido.

La solución electrolítica utilizada de H_2SO_4 1 M, en la cual se disolvió anilina para obtener una concentración de 0.1 M. El programa de potencial aplicado fue de 0.55 a -0.3 V/ESM, con una velocidad de barrido de 0.1 V/s. El programa de potencial se aplicó durante 23 ciclos sucesivos, iniciando el primer ciclo en un $E_{i=0} = 0.049$ V. Todos los barridos de potencial se realizaron en sentido anódico.

La figura 2.15 presenta un espectro electroquímico del crecimiento de una película de PANI, el cual muestra en el primer ciclo la oxidación de la anilina a un catión radical en un potencial de 0.5 V, en el segundo ciclo se forman dos picos de oxidación (c) y (d) a los que se pueden asociar con los procesos de oxidación del catión radical a dicaciones diradicales y a medida que se incrementa el número de ciclos en el barridos de potencial, se registra un pico de reducción ensanchado (e) asociado a la reducción del dicatión.

Es importante hacer notar que los picos correspondientes a los procesos redox de PANI crecen con el número de ciclos. Este comportamiento indica un aumento en la superficie electroactiva del electrodo de trabajo, por lo cual se considera al electrodo como un electrodo modificado de Au-PANI.

La figura 2.15 se reporta el comportamiento de una película con la capacidad de intercambiar cargas, ya que para cada ciclo se registran diferentes procesos redox que los que ocurren con el Au original.

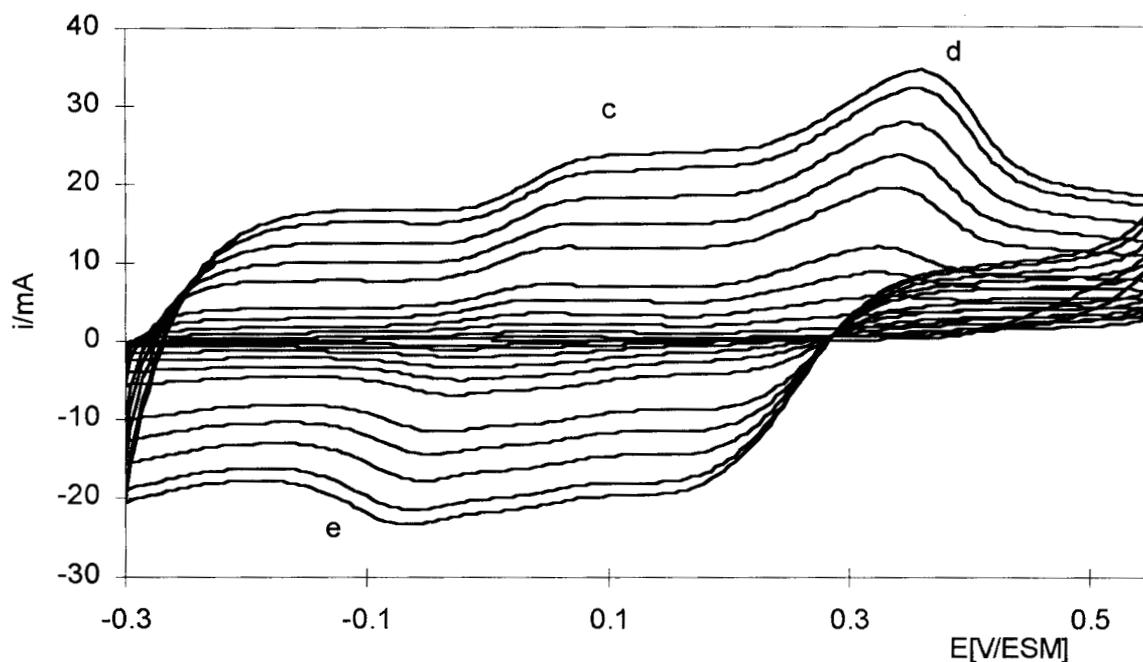


Figura 2.15 Voltamperograma cíclico típico del crecimiento de polianilina (PANI) en H_2SO_4 1 M sobre un electrodo de oro. Barrido anódico, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, con un programa de potencial de 0.55 a -0.3 V, iniciando de $E_{i=0} = 0.049$ V.

2.6.3. Electrocopolimerización de anilina con β -CD.

Como la β -CD presenta una buena solubilidad en H_2SO_4 1 M, se realizó una copolimerización con PANI. La concentración de la solución electrolítica fue anilina 0.1 M con β -CD a 0.01 M en un medio de H_2SO_4 1 M. Para la electrosíntesis se realizaron barridos anódicos en un intervalo de potencial de 0.55 a -0.35 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s durante 7 min (23 ciclos), para este sistema se utilizó una placa de oro como electrodo de trabajo.

El voltamperograma cíclico de la electrocopolimerización de PANI- β -CD se presenta en la figura 2.16. Se observa un comportamiento semejante al de PANI pues en el primer ciclo de presenta la oxidación de la anilina a un catión radical. En este caso el primer pico que se presenta es el de reducción (e), el cual aparece en un potencial de 0.019 V después del ciclo 3 y puede asociarse a al reducción del cation radical. A partir de ciclo 6, se registra el pico de oxidación (c) en un

potencial de 0.05 V y hasta el ciclo 8 se presenta el pico de oxidación (d) en un potencial de 0.379 V que se pueden asociar a la formación de los dicaciones radicales. En los últimos ciclos los potenciales de pico también se ven desplazados. El valor de potencial de los picos de oxidación (c) y (d) se encontraron en 0.1 y 0.415 V respectivamente, y el pico de reducción (e) se registró a un potencial de -0.041 V, en el último ciclo. Cabe mencionar que a medida que se desarrolla la película de PANI- β -CD, tanto en el pico (c) como el (e) correspondientes a PANI, se un desdoblamiento dos nuevos picos de oxidación y reducción que aparecen en 0.175 y 0.050 V respectivamente. Estos cambios en el voltamperograma de la figura 2.16 y los desplazamientos de potenciales de pico se le atribuyen a la presencia de β -CD.

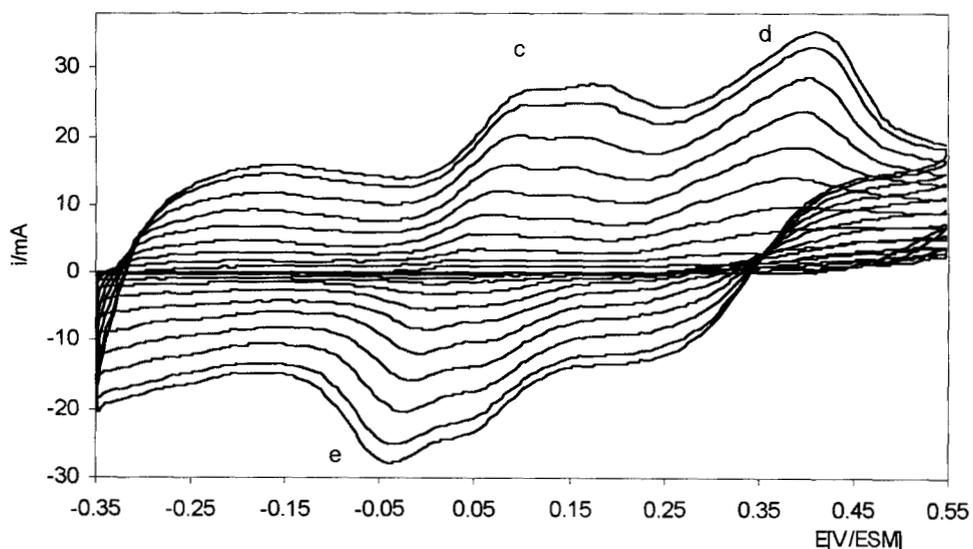


Figura 2.16. Voltamperograma cíclico típico del crecimiento de PANI con β -CD en H_2SO_4 1 M sobre un electrodo de oro. Barrido anódico a un intervalo de potencial de 0.55 a -0.35 V, iniciando de $E_{i=0} = 0.049$ V

Todos los desplazamientos de potenciales de pico de las figuras 2.15 y 2.16 se reportan en la tabla 4. Se puede observar que para el caso de PANI- β -CD los picos de oxidación se presentan hasta el ciclo 6 en comparación con la de PANI, otra diferencia es el desplazamiento de los potenciales de pico pues para

PANI- β -CD. Estas diferencias se atribuyen a que la β -CD forma un complejo de inclusión con la anilina y es esta especie es la que se polimeriza.

Tabla 4. Valores de E_{pa} y E_{pc} con el aumento del número de ciclos de los procesos electroquímicos de PANI y PANI- β -CD.

No. de ciclo	Potenciales de pico E_p para PANI (V)		Potenciales de pico E_p para PANI- β -CD (V)	
	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}
2	0.04	0.005	-	-
3	0.04 0.48	0.045	-	0.019
4	0.04 0.48	0.045	-	0.019
5	0.045 0.475	-0.010	-	0.031
6	0.045 0.325	-0.025	0.055	0.007
7	0.055 0.33	-0.035	0.067 0.379	-0.005
9	0.34	-0.50	0.397	-0.017
11	0.325	-0.065	0.175 0.415	-0.05

La diferencia entre los voltamperogramas de PANI y PANI- β -CD es mínima, por lo que se realizó el cálculo de la velocidad de crecimiento de la película polimérica como otro parámetro de comparación. A continuación se muestran los resultados obtenidos de este estudio.

2.7. Determinación de la velocidad de crecimiento para PANI y el composite.

A partir de los voltamperogramas cíclicos de PANI y PANI- β -CD, se obtienen los valores de corriente de la zona catódica y se calcula la carga asociada a cada ciclo. En la figura 2.17, se presenta el gráfico de q en función del número de ciclo, donde se observa para los dos casos, entre el número ciclo uno y seis, no hay un crecimiento proporcional con la variación del número de ciclo y a partir del ciclo número siete, la tendencia de la curva es lineal. Esto puede ser debido a que los primeros ciclos corresponden a una etapa de inducción de la

reacción de polimerización sobre la superficie del electrodo y posteriormente una etapa de desarrollo de la película polimérica.

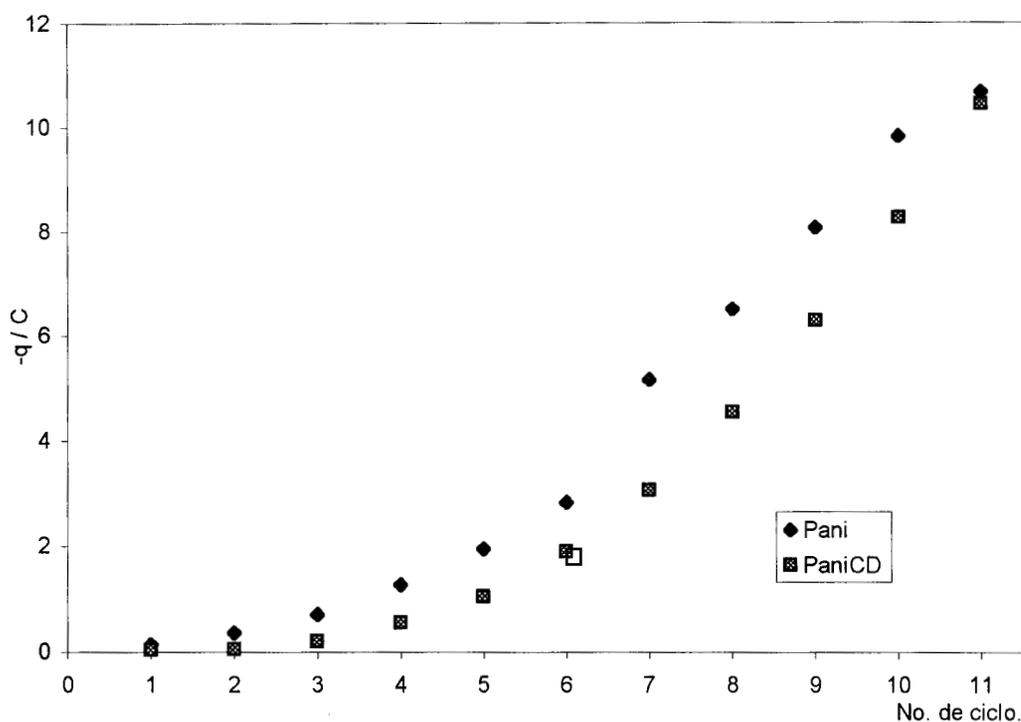


Figura 2.17. Gráfico de carga (q) en función del número de ciclo para la electropolimerización de PANI y PANI-β-CD.

La velocidad de crecimiento de la película se realizó a partir del ciclo siete. La principal diferencia entre estos dos sistemas, es en el valor de la velocidad de crecimiento ya que para PANI tiene un valor de 1.436 C / No de ciclo, y para PANI-β-CD es de 1.85 C / No de ciclo, calculadas a partir del séptimo ciclo. Esto puede deberse a que la β-CD forma un complejo de inclusión con la anilina y que de alguna manera interviene con el crecimiento de la película polimérica favoreciendo el desarrollo de la misma.

Conociendo las condiciones de obtención de las películas poliméricas, se realizó el estudio de estabilidad de los electrodos modificados con la película polimérica en diferentes medios electrolíticos con la finalidad de conocer su comportamiento electroquímico.

Es importante mencionar que el estudio se realizó con las películas poliméricas de β -CD obtenidas con EPC, ya que el composite no presentó una buena respuesta electroquímica.

2.8. Estudio de la estabilidad de las películas poliméricas de β -CD

En esta sección, se pretende estudiar a los electrodos modificados con una película polimérica de β -CD ($EPC_{POLI\beta-CD}$) y α -CD ($EPC_{POLI\alpha-CD}$) obtenida por electropolimerización, a la cual se determinará su estabilidad de los en diferentes medios electrolíticos. Con la finalidad de determinar si la película obtenida se conserva al ser sometida a un barrido de potencial, así como a diferentes condiciones a las que fue obtenida.

2.8.1. Perfil de $EPC_{POLI\beta-CD}$ sintetizada en $HClO_4$ 1 M sobre diferentes electrolitos soporte.

Una vez obtenida la película de una solución de β -CD 0.01 M en un medio de $HClO_4$ 1 M sobre el EPC, se realiza un estudio por voltamperometría cíclica del perfil electroquímico del $EPC_{POLI\beta-CD}$ y $EPC_{POLI\alpha-CD}$ sobre diferentes electrolitos soporte, en este caso se emplearon $HClO_4$ 1 M, $NaClO_4$ 1 M pH = 6.2 y NH_4CH_3COO pH = 6.1.

En la figura 2.18, se presenta un voltamperograma cíclico típico de la obtención de un $EPC_{POLI\beta-CD}$ cuando se aplica un programa de potencial de 30 ciclos sucesivos (líneas delgadas), posteriormente se presenta un voltamperograma cíclico del comportamiento electroquímico en una solución electrolítica de $HClO_4$ 1 M empleando el $EPC_{POLI\beta-CD}$, (línea gruesa), en donde se observa que al realizar el barrido de anódico de potencial, el voltamperograma cíclico conserva la forma del último ciclo obtenido en la electropolimerización.

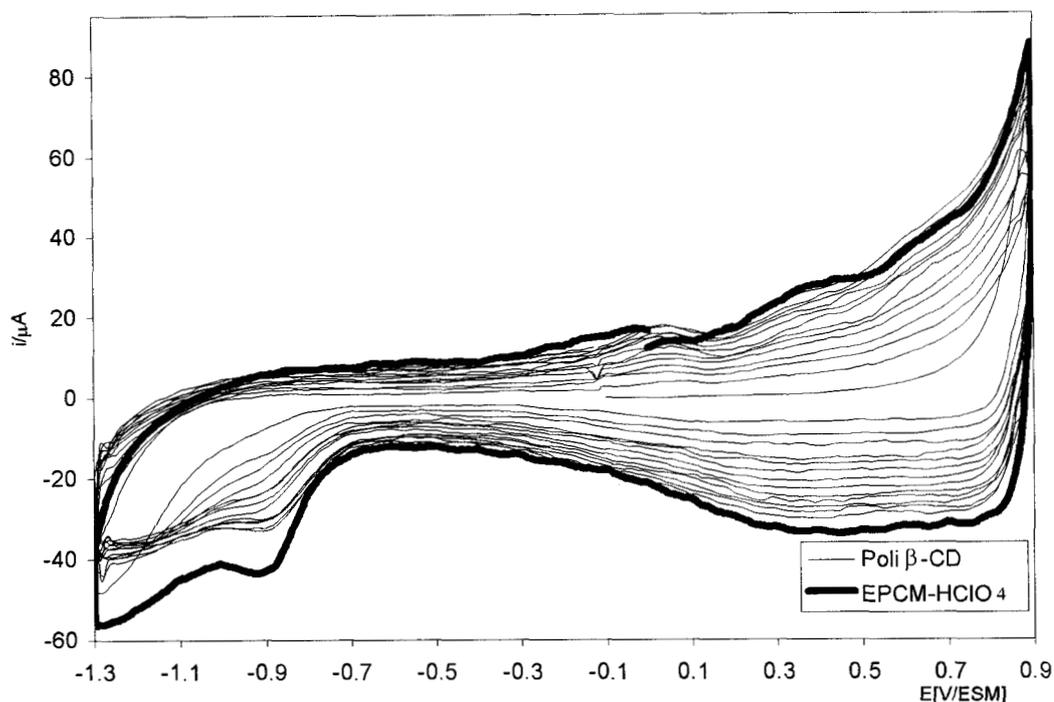


Figura 2.18. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización anódica de β -CD 0.01M en HClO_4 1 M sobre un EPC y su comportamiento electroquímico en HClO_4 1 M. Barrido anódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s.

El análisis anterior se aplicó para todos los electrolitos soporte utilizados.

En la figura 2.19, se muestra el comportamiento electroquímico del $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ en una solución de NaClO_4 1 M pH = 6.2 en un intervalo de potencial de -1.5 a 0.9 V. En este caso el voltamperograma cíclico presenta un pico de oxidación en un E_{pa} de 0.6 V que se atribuye al electrolito soporte y un pico de reducción asociado al $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ en un E_{pc} de -1.0 V. Como se puede observar existe un desplazamiento de potencial del pico catódico haciéndose más reductor. Éstas diferencias pueden ser atribuidas al comportamiento típico del $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ sobre este electrolito, ya que comparando con la figura 2.18, esta sigue el mismo comportamiento del polímero.

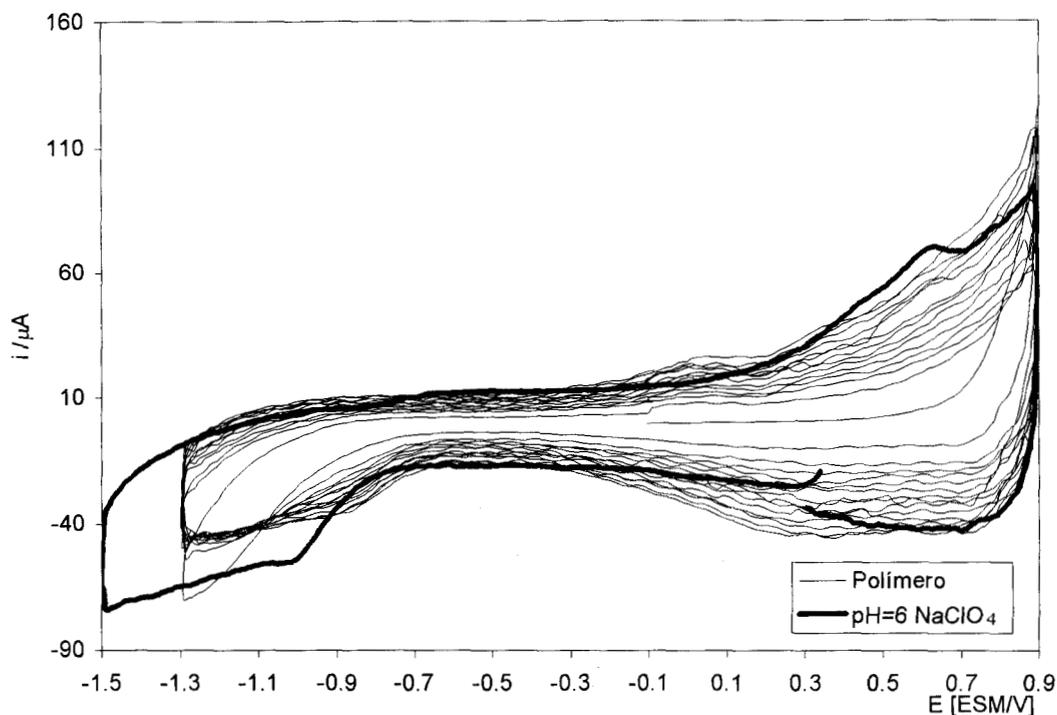


Figura 2.19. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización anódica de β -CD 0.01M en solución de HClO_4 1 M sobre un EPC y su comportamiento electroquímico en acetato y su perfil electrolítico en NaClO_4 1 M pH = 6.2. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s.

Para el caso del electrolito de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH = 6.1, el comportamiento electroquímico de $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$, se muestra en la figura 2.20. Se observa que la corriente correspondiente a la película polimérica disminuye. Sin embargo, se mantiene el comportamiento electroquímico del polímero después de haber realizado varios ciclos.

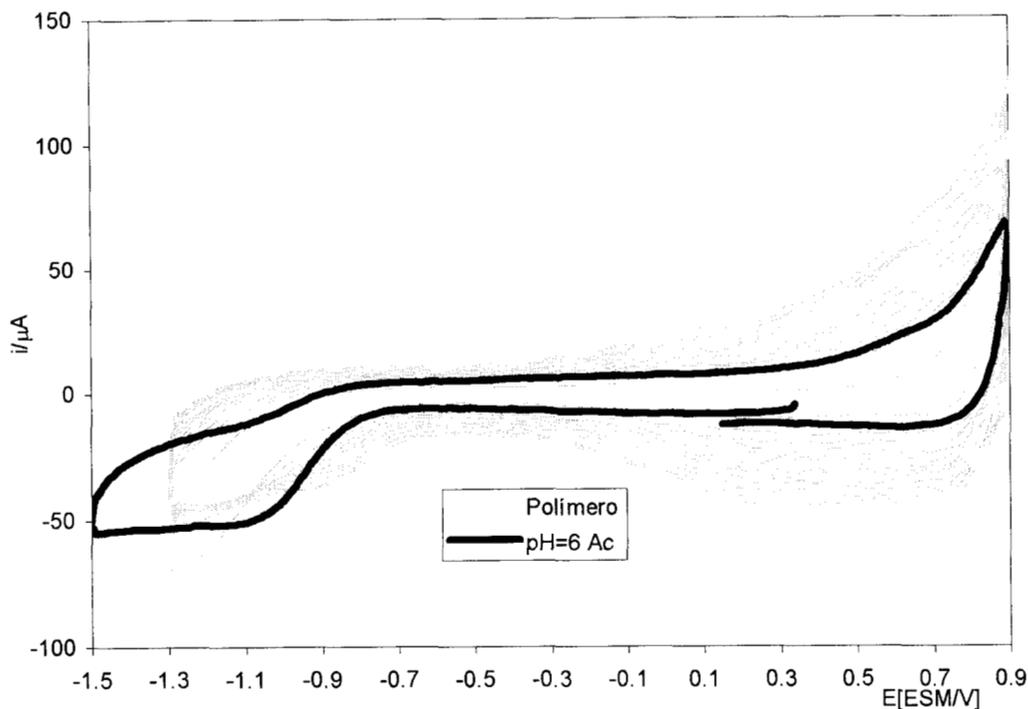


Figura 2.20. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización anódica de β -CD 0.01M en solución de HClO_4 1 M sobre un EPC y su comportamiento electroquímico en acetato de amonio 0.024 M pH = 6.1. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s.

Conociendo las condiciones apropiadas para obtener un EPC modificado, se preparó un EPC con una película polimérica a partir de una solución de α -CD 0.01 M en un medio de HClO_4 1 M, y se le realizó el estudio anterior, solo con el electrolito de HClO_4 1 M

En la figura 2.21, se exponen el comportamiento electroquímico de los últimos 15 ciclos para la polimerización de α -CD sobre un EPC y el perfil del $\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$, en electrolito soporte de HClO_4 1 M, se observa un pico de reducción que va incrementando la corriente de pico al aumentar el número de ciclos, el potencial de pico catódico es de -0.95 V asociados a la formación del polímero. Cuando se realiza el voltamperograma cíclico del $\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$, se observa que la película polimérica conserva el perfil del comportamiento del polímero, y el pico de reducción aumenta la corriente de pico.

Comparando los electrodos modificados por poli- α -CD y poli- β -CD, ellos tienen en mismo comportamiento electroquímico en un medio de HClO_4 1 M, es decir, conservan la película sobre el EPC.

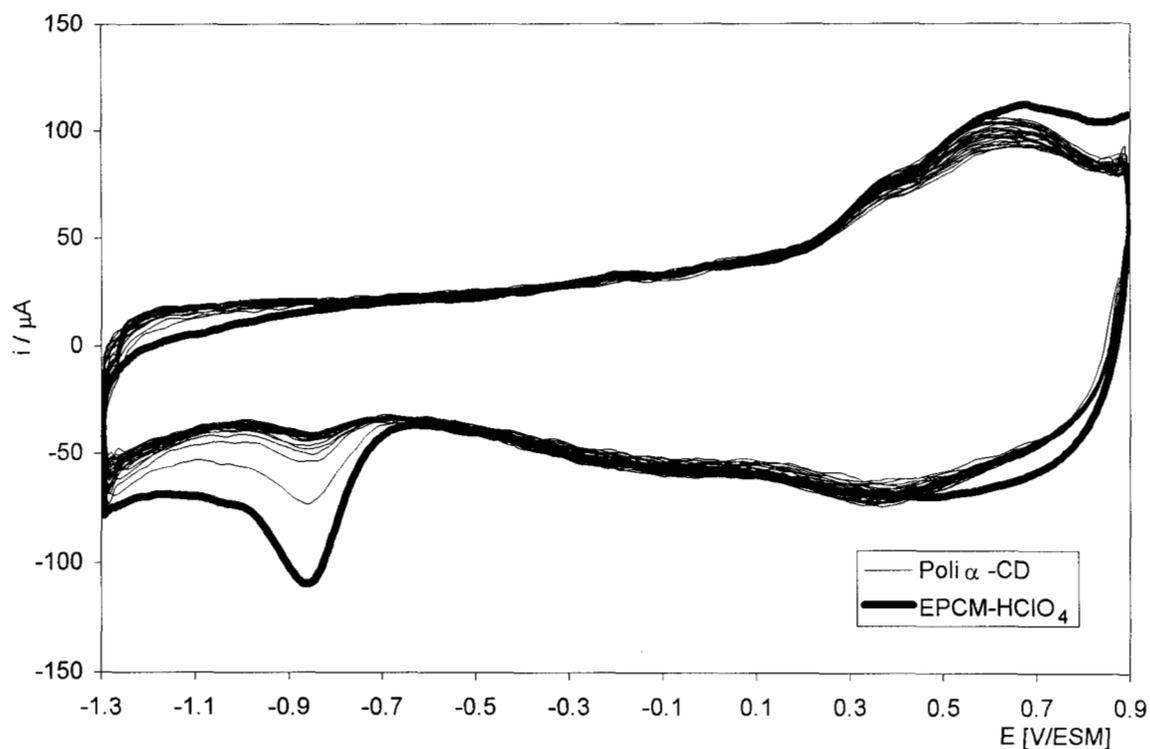


Figura 2.21. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización anódica de α -CD 0.01M en solución de HClO_4 1 M sobre un EPC y su comportamiento electroquímico en HClO_4 1 M. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s.

A partir de los resultados obtenidos, se puede decir que la película polimérica depositada sobre la superficie del EPC es estable, ya que ésta es capaz de mantenerse aún después de ser sometida a barridos de potencial en diferentes condiciones de trabajo. Por lo tanto, el $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ se empleará para estudiar el comportamiento electroquímico de Pb^{2+} en los diferentes medios electrolíticos utilizados.

Conclusiones.

1. Se seleccionó el electrolito soporte a partir de los estudios de solubilidad de las CDs. Los electrolitos empleados para el estudio (HClO_4 , NaClO_4 y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), se eligieron ya que las CDs presentan una buena solubilidad en ellos y un buen comportamiento sobre los electrodos de trabajo empleados (EPC y ECV).

2. Se estableció que el mejor comportamiento electroquímico para la electropolimerización de la β -CD es en un medio de HClO_4 a 1 M.

3. Se determinó el intervalo de potencial para efectuar la electropolimerización oxidativa de la β -CD, éste fue de 0.9 a -1.3 V, así como la velocidad de crecimiento de la película sobre el electrodo de pasta de carbono.

El ECV se puede utilizar como un alternativa para la obtención de un polímero de β -CD a las condiciones mencionadas en el punto 2.

4. Se obtuvo electroquímicamente el composite PANI- β -CD en medio ácido, observándose que la velocidad de crecimiento de la película es mayor en comparación con la de PANI, esto se puede deber a que la β -CD y la anilina se asocian formando un complejo de inclusión y favorece la formación de la película polimérica. Sin embargo, no se obtuvo una buena respuesta al ser expuesta al electrolito soporte.

5. El $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ son estables, pues la película se conserva cuando se le aplica a un programa de potencial en diferentes electrolitos, donde los medios más favorables son los que contienen el ion ClO_4^- . El $\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$ también presento estabilidad.

Referencias

1. Baughman H. R. *Synthetic Metals*. 78(1996) 339-353.
2. Abraham, D.; Bharathi, A.; Subramanyam V. *Polymer Communications*. 37(1996)23. 5295-5299
3. Kaner B. "Plásticos que conducen la electricidad". 64-70
4. Imesedes D. M. 26 (1996) 5, 19-25.
5. Toshima N., Susumu Hara. *Prog. Polym. Sci.*20(1995)155-183.
6. Stussi Elisa, Rita Stella, Danilo DeRossi. *Sensor and Actuators. B* 43 (1997) 180-185.
7. Agosti. E., G. Zerbi. *Synthetic Metals*. 79 (1996) 107-113.
8. Bockacka J., M. Grzeszczuk, A. Ivaska. *J. Electroanal. Chem.* 427 (1997) 63-69.
9. Yano Jun. *J. Polim. Scn. Part. A.: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 2435-2441.
10. Akhtar, P.; Too, C.O.; Wallace, G.G. *Anal. Chimi. Acta*. 339 (1997) 201-209.
11. Deng Z.; David C. Thompson M. *Analys.* 121 (1996) 671-679.
12. Planès, J.; Banka, E.; Senis, R.; Pron, A. *Synthetic Metals*. 84 (1997) 797-798.
13. Szejtli József. *Chem. Rev.*98 (1998) 1743-1753.
14. Buvári Ágnes and Lajos Barcza J. *Inc. Phen.* 7 (1989) 379-389.
15. Bard Allens. "Electrochemicals Methods" Edit U.S.A (1980).
16. Swati Unde. *Adv. Mat. for Opt. and Elec.* 6 (1996) 151-157.
17. Sabatani Eyal. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12305-12311.

CAPÍTULO 3

Electrodos Modificados por electropolimerización con β -CD

Electrodos Modificados por electropolimerización con β -CD

3.1. INTRODUCCIÓN.

El estudio de los electrodos modificados se ha ido incrementando por los beneficios y el amplio campo de aplicaciones en las diferentes áreas de químicas como en la química analítica, catalítica, alimentaria, entre otras.

Las técnicas para modificar diferentes sustratos como Pt y carbón vítreo, pasta de carbono, son por adsorción, ataque de moléculas específicas de la superficie del electrodo o recubrimiento polimérico. La más empleada es por la formación de películas o capas electroactivas en la superficie, que son capaces de intercambiar electrones con el material depositado en el sustrato y ser oxidado o reducido.

La capa de polímero se puede aplicar al sustrato, a partir de solubilizar al polímero en un solvente adecuado y permitir la evaporación del éste, formándose una película delgada sobre la superficie. Otra manera de formar películas poliméricas es por electrodeposición empleando la técnica de voltamperometría cíclica que consiste en aplicar un programa de potencial con ciclos sucesivos.

Una vez que la superficie fue modificada, el siguiente paso es caracterizarla aplicando diferentes métodos; los más empleados en la caracterización de las películas son electroquímicos, espectroscópico y algunas técnicas para determinar dureza, secado, grosor de la película que se han ido desarrollado y aplicado para tecnología de semiconductores.

El método electroquímico de síntesis, es uno de los más utilizados, se obtiene un voltamperograma cíclico de la monocapa del material electroactivo mostrará un pico con un área integrada equivalente a aquella cantidad de material sobre la superficie del electrodo. Una inspección detallada de la naturaleza de la respuesta y la forma de las curvas pueden proveer información acerca de las

interacciones químicas en las películas y la relación del mecanismo de transporte de carga a través de ellos.

En el capítulo anterior se estudió la estabilidad de los electrodos modificados con una película polimérica de β -CD (EPC_{POL β -CD}) y α -CD (EPC_{POL α -CD}), obtenidas por electropolimerización. En este capítulo, se estudio la aplicación de este electrodo en la detección de Pb^{2+} , por voltamperometría cíclica, con la finalidad de establecer si existe una interacción de Pb^{2+} y β -CD para formar un complejo de inclusión. Y aportar una alternativa en la detección de este contaminante que es altamente tóxico y distribuido en diferentes afluentes. Por tal motivo, se estudia el comportamiento electroquímico de Pb^{2+} en diferentes electrolitos y distintas condiciones de pH.

Por lo tanto, se requiere caracterizar el comportamiento electroquímico de Pb (II), empleando un EPC simple, para tener un punto de referencia.

3.2. Caracterización del proceso electroquímico de Pb^{2+} en HClO_4 1 M empleando un EPC.

Es importante caracterizar el comportamiento electroquímico de Pb^{2+} , ya que se toma de referencia, en los posibles cambios que presente al estar en contacto con la β -CD.

Se registró un voltamperograma de una solución de Pb^{2+} 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M sobre un EPC, se realizó aplicando un programa de potencial de -1.5 a 0.6 V, iniciando de potencial de corriente nula (E_{i_0}) en -0.05 V y una velocidad de 0.1 V/s, en sentido catódico. El espectro electroquímico de Pb^{2+} se presenta en la figura 3.1, donde se observa el comportamiento típico redox de plomo sobre el EPC. Se presenta un pico catódico (f') que se asocia al proceso de reducción y un pico anódico (f), el cual corresponde al proceso de oxidación.



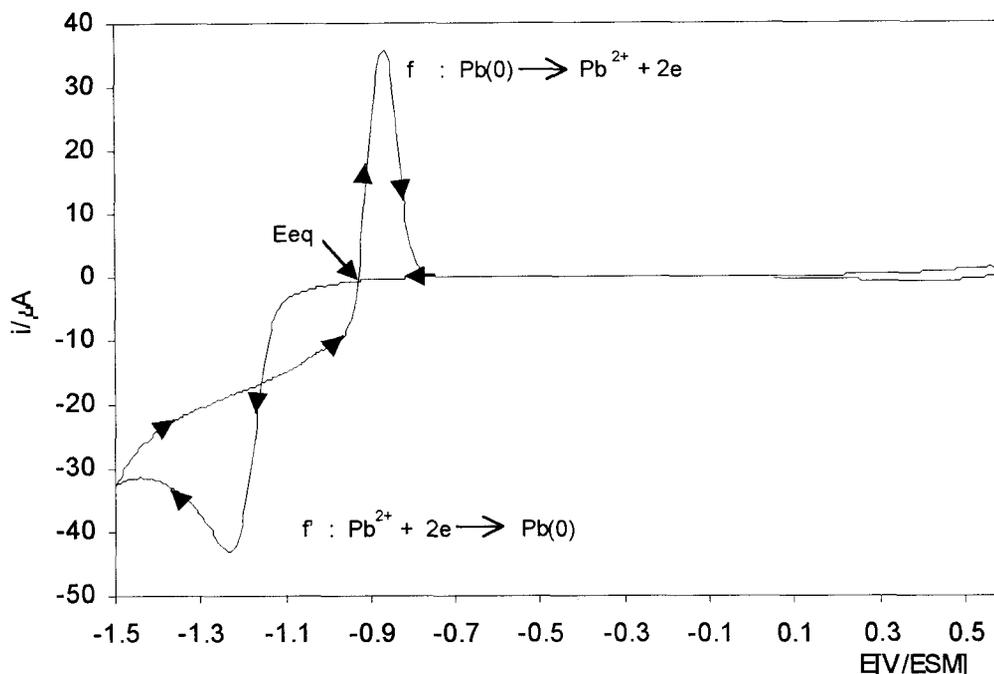


Figura 3.1. Voltamperograma cíclico típico de $\text{Pb}^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{HClO}_4 1 \text{ M}$, iniciando de $E_{10} = -0.05 \text{ V}$ a una velocidad de barrido de 0.1 V/s , sobre EPC.

También se obtuvo el potencial del segundo cruce el cual está asociado con el E_{eq} en -0.928 V/ESM [6], este comportamiento se atribuye a que se deposita Pb^0 sobre el EPC durante la reducción, por lo que la superficie modificada favorece que Pb^0 se siga reduciendo. La oxidación presenta un pico simétrico bien definido, característico de un proceso de redisolución del metal [7]. El proceso de $\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$ sobre el EPC es un proceso lento, se encontró que la diferencia de potencial de pico (ΔE_p) es de 0.365 V/ESM

Una vez caracterizado el proceso electroquímico de $\text{Pb}(\text{II})$ empleando un EPC, se presentan a continuación los resultados obtenidos para las EPCM en los diferentes medios electrolíticos en presencia de $\text{Pb}(\text{II})$.

3.3. Perfil del EPC_{POLIB-CD} sobre diferentes electrolitos soporte en presencia de Pb²⁺.

Se ha reportado que una de las propiedades más interesantes de las CDs, es su capacidad de formar complejos de inclusión con moléculas orgánicas e inorgánicas [1,2]. De acuerdo a estudios realizados con los polímeros obtenidos por síntesis química de ciclodextrinas modificadas se encontró que los formados con α -CD y β -CD, mantienen su habilidad de formar complejos de inclusión y presentando estabilidad en solución [3-6]. Aprovechando esta habilidad de las CDs, se analizó la interacción de Pb²⁺, ya que este ion metálico es un contaminante de alta toxicidad ampliamente distribuido en el medio ambiente.

Por lo tanto, es de gran interés estudiar el comportamiento electroquímico de Pb²⁺ sobre un EPC_{POLIB-CD}, y determinar si es posible la utilizar este electrodo con fines analíticos.

En esta sección se presenta el estudio del EPC_{POLIB-CD}, con los electrolitos soporte utilizados a los cuales se les adicionó una concentración determinada de Pb (II) y se comparó el comportamiento electroquímico de Pb (II) sobre EPC.

En la figura 3.2, se muestran los voltamperogramas cíclicos de una solución de Pb²⁺ 10⁻⁴ M en un medio electrolítico de HClO₄ 1 M, realizando barridos de potencial en un intervalo de -1.5 a 0.6 V empleando un EPC y un EPC_{POLIB-CD}. El voltamperograma cíclico de Pb²⁺ sobre un EPC, muestra un pico de reducción en -1.23 V y uno de oxidación en -0.865 V y un cruce característico de un depósito Pb⁰. Por otro lado, en el comportamiento electroquímico de Pb (II) sobre un EPC_{POLIB-CD}, se puede observar que presenta un pico de reducción en un Epc de -1.23 V y un pico de oxidación en un Epa de -0.825 V, además la corriente de este pico se ve incrementada. Es muy importante mencionar que en este caso ya no se observa el cruce que se presenta con un EPC y este comportamiento es típico de un electrodo modificado ya que esto indica que la superficie es diferente a la original.

Haciendo la comparación entre estos dos electrodos, se tiene que en el EPC_{POLIB-CD}, los picos de reducción y oxidación se definen mejor. El Epa se

desplaza 0.04 V hacia la zona anódica y su ipa es tres veces mayor que el que se presenta un EPC normal.

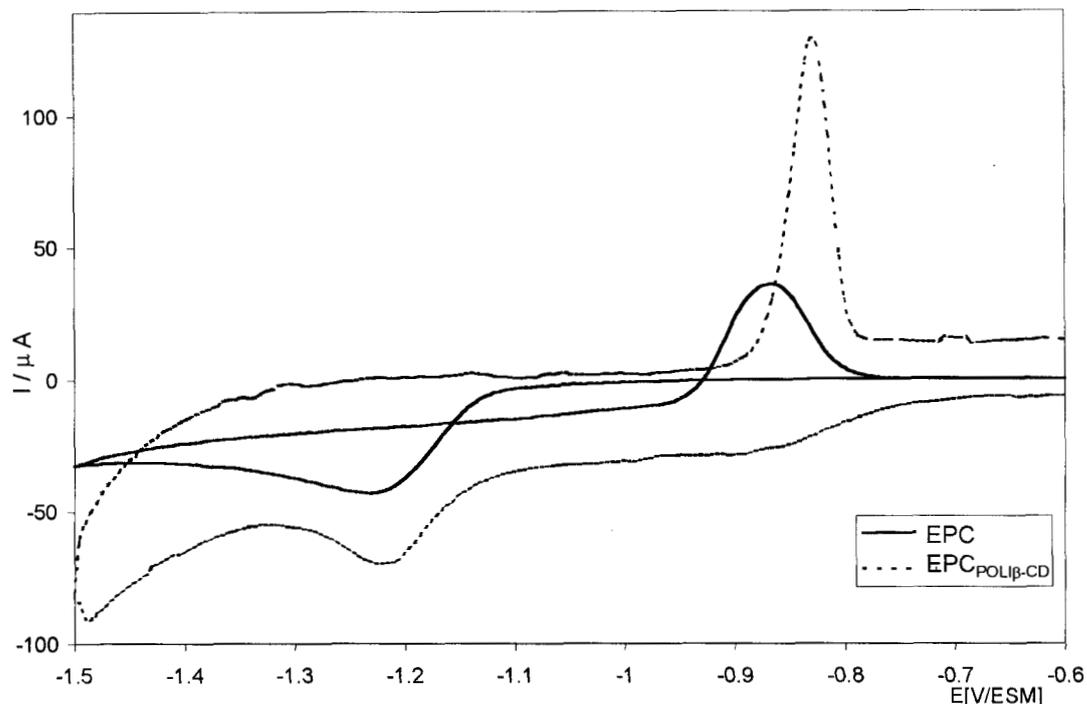


Figura.3.2. Espectro electroquímico de Pb^{2+} en $HClO_4$ 1 M pH = 0. Barrido catódico iniciando de $E_{i0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s, sobre EPC y $EPC_{POLI\beta-CD}$.

Todas estas diferencias son atribuidas a la formación de complejos de inclusión, ya que estos se caracterizan por desplazamiento de potencial, en cuanto al incremento de la corriente puede ser debida a que el $EPC_{POLI\beta-CD}$, es más sensible a este ion que el EPC.

Cuando los electrodos fueron probados en un electrolito de $NaClO_4$ 1M pH = 6.2, los voltamperogramas cíclicos obtenidos se exponen en la figura 3.3, como se puede apreciar el comportamiento de Pb^{2+} es similar al que se presenta para $HClO_4$. Pero, de acuerdo a las condiciones del medio los E_p de reducción y oxidación se localizan en -1.345 V y -0.865 V respectivamente. En cuanto al comportamiento de Pb^{2+} sobre $EPC_{POLI\beta-CD}$, se tiene que los E_p de reducción y oxidación se localizan en -1.125 V y -0.855 V respectivamente asociados al proceso redox del par $Pb(II)/Pb^0$ y un segundo pico de oxidación el cual es

asociado al proceso de oxidación para el complejo inclusión entre $\text{Pb(II)}-\beta\text{-CD}$ / Pb^0 ya que este se encuentra en un Epa de -0.810 V.

En este caso las diferencias entre estos dos electrodos son las siguientes: a) para el $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$, se puede obtener los procesos de oxidación para diferentes especies al Pb(II) libre y al Pb(II) complejoado con $\beta\text{-CD}$, b) la corriente de pico de oxidación cuando se utiliza $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$, se incrementa el doble en comparación con el EPC.

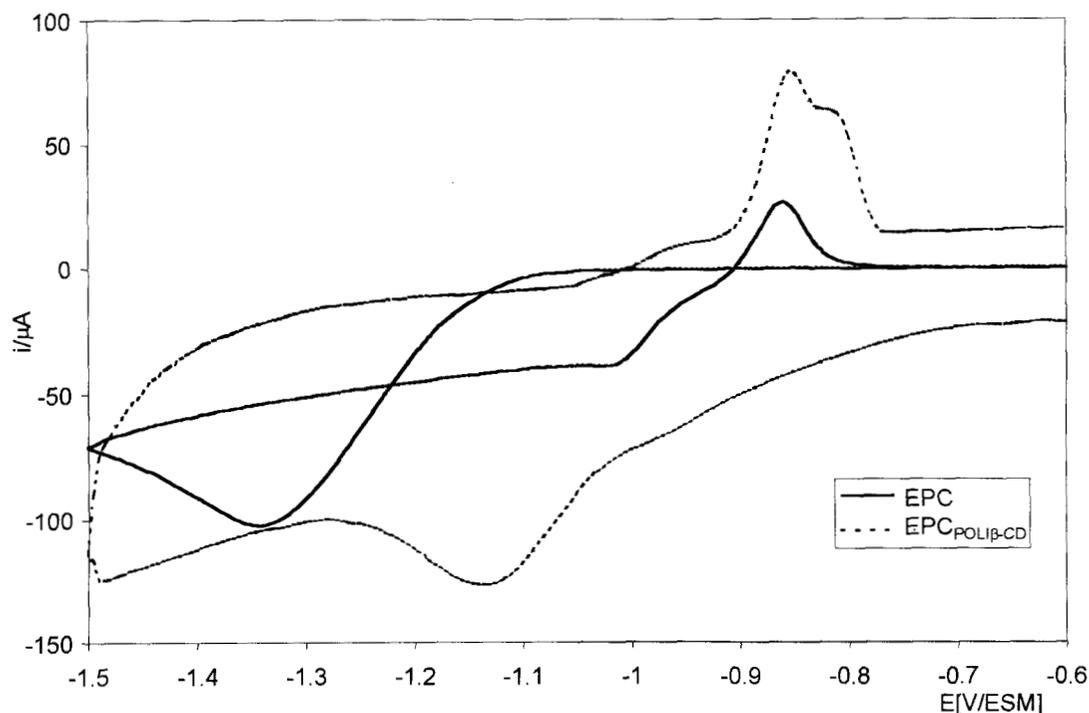


Figura 3.3. Espectro electroquímico de Pb^{2+} en NaClO_4 1 M pH = 6.2. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s, sobre EPC y $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$.

En la figura 3.4, se presentan los voltamperogramas cíclicos en un medio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M a un pH = 6.1. Los espectros electroquímicos de Pb^{2+} empleando estos electrodos presentan el mismo comportamiento que los obtenidos para NaClO_4 , cuando se utiliza un EPC con la diferencia de los potenciales de pico de reducción y oxidación se localizan en -1.08 V y en -0.875 V respectivamente. Para el $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ el Epc se presenta en -1.245 V y los Epa se encuentran en -0.855 asociado al proceso redox del par $\text{Pb(II)}/\text{Pb}^0$ y un segundo pico de oxidación el cual es asociado al proceso de oxidación para el

complejo inclusión entre $\text{Pb(II)-}\beta\text{-CD /Pb}^0$ en -0.8 V . Además se observa una onda de reducción en -1.1 V es asociada al el $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$. Para comprobarlo se compara con la figura 2.18, donde se muestra el perfil electroquímico de este electrodo en dicho medio.

Es importante hacer notar que para el $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$, la corriente de pico se incrementa ligeramente en los procesos de oxidación, sin embargo, se puede decir que conserva su sensibilidad

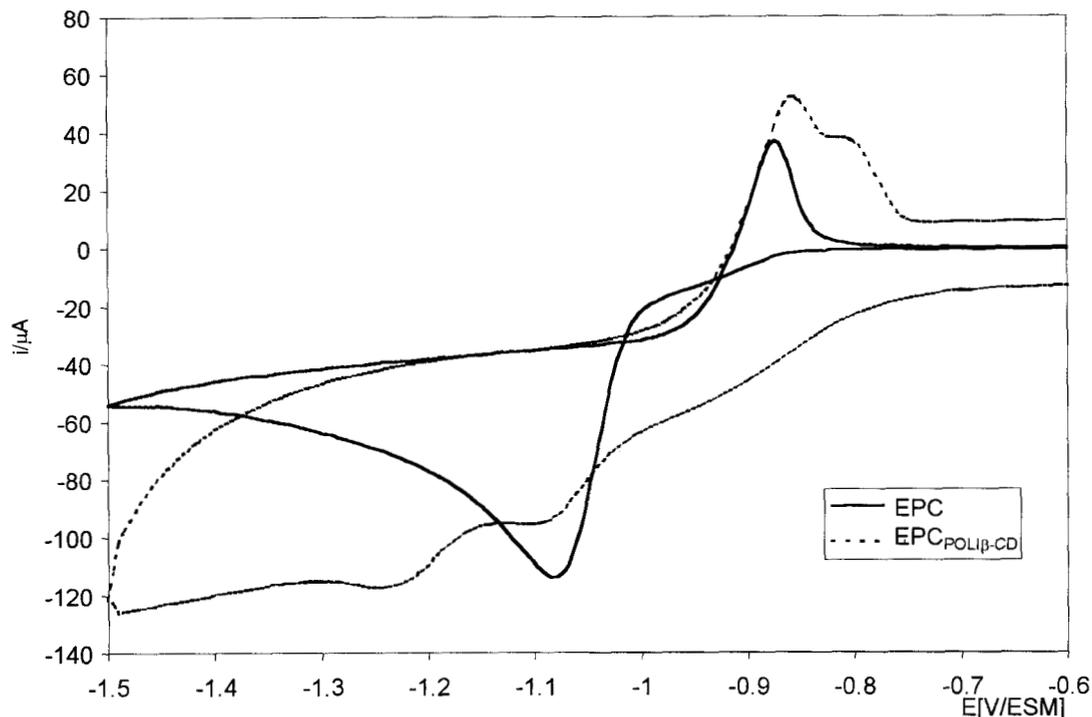


Figura 3.4. Espectro electroquímico de Pb^{2+} en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO } 0.024 \text{ M pH} = 6.1$. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1 \text{ V}$ a una velocidad de 0.1 V/s , sobre EPC y $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$.

Comparando el comportamiento de los tres electrolitos utilizados se puede considerar que los medios con el ion ClO_4^- , presentan mejores respuesta que con el electrolito de acetatos y puede ser debido a que el medio de ClO_4^- favorece la formación de complejos de inclusión.

El $\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$, se probó en una solución de $\text{Pb}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$ en un medio electrolítico de $\text{HClO}_4 1 \text{ M}$. En la figura 3.5, se presenta el espectro electroquímico del $\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$, el comportamiento electroquímico es similar al que presenta

EPC_{POLIB-CD}, es decir aumenta la sensibilidad del pico de oxidación de Pb(0) y se define mejor, se desplaza el potencial de pico anódico a -0.810 V, ya no se presenta el cruce, todo esto en comparación con un voltamperograma cíclico de Pb(II) con un EPC.

Las respuestas electroquímicas presentadas son características del comportamiento de los electrodos modificados con respecto al EPC normal.

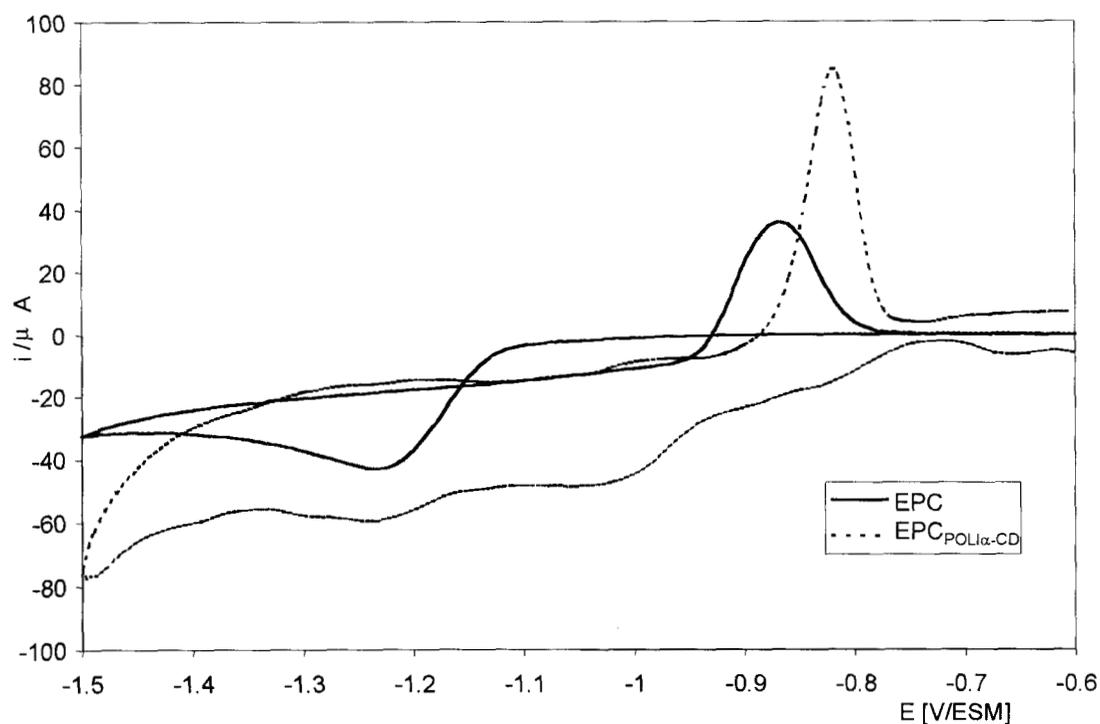


Figura 3.5. Espectro electroquímico de Pb^{2+} en $HClO_4$ 1 M pH = 0. Barrido catódico iniciando de $E_{i=0} = -0.1$ V a una velocidad de 0.1 V/s, sobre EPC y EPC_{POLIα-CD}.

Conclusiones.

Los EPC_{POLIB-CD} obtenido por electropolimerización presenta las siguientes ventajas:

- Son estables, pues la película se conserva cuando se le aplica a un programa en diferentes electrolitos, donde los medios más favorables son los que contienen el ion ClO_4^- .
- Tienen mayor sensibilidad en comparación con los EPC, ya que incrementan la respuesta de corriente principalmente del proceso de oxidación de Pb^0 .

- Son capaces de separar diferentes especies de Pb(II) a un pH 6.2 cuando se emplea acetato de amonio y NaClO₄.

Para evidenciar que las respuestas obtenidas que se atribuyeron a las especies del complejo de inclusión entre Pb (II)-β-CD y Pb (II), se realiza un estudio electroquímico donde se forma estas especies en solución.

Referencias.

1. Clarke J.R., John H. C. and Stephen F. Lincoln. Adv. Carboh. Chem. and Biochem. 46 (1988) 205-249
2. Rekharsky V. M, Yoshihica Inoue. Chem. Rev. 98 (1998) 1875-1917.
3. Pears Andreas and Lothar Dunsch. J Electroana. Chem. 300 (1991) 129-146
4. Kutner Mlodzimierz,. Electroanal. Acta. 37 (1992) 1109-1117.
5. Tibor Cserhádi, Barna Bordás. J.Inclus. Phenom. 4 (1986) 55-59
6. Szemán J., E. Fenyvesi. J.Inclus. Phenom. 5 (1987) 427-431
7. Greef, R. Peat. Potencial sweep technicques and cyclic voltammetry. Instrumental Methods in Electrochemistry. Edit. Ellis Horwood Limeted. Gran Bretaña. (1980) 178-228.

CAPÍTULO 4

**Estudio electroquímico de un
complejo de inclusión en solución.**

Estudio electroquímico de un complejo de inclusión en solución.

4.1. INTRODUCCIÓN.

Las ciclodextrinas (α , β y γ -CD) forman un grupo importante de agentes complejantes, una de las propiedades más importantes que muestran, es la selectividad la cual es función de las dimensiones de la cavidad. El tamaño de la cavidad les da la propiedad de receptores muy especiales, que les permite discriminar diferentes tipos de huéspedes dependiendo de las características hidrofóbicas de éstas. Se han realizado diferentes investigaciones sobre el tipo de interacciones de CD-huésped y se ha encontrado que la formación de complejos de inclusión es una de las asociaciones más interesantes que muestran estos sistemas.

En la formación de los complejos de inclusión las interacciones predominantes son fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno y efectos estéricos son determinantes, ya que provocan cambios de las propiedades de éstos, tales como aumentar su solubilidad, reactividad química, conformación estructural en solución, reducen volatilidad, entre otras. A partir de esta característica, las ciclodextrinas tienen una gran aplicación en la industria química, por ejemplo, en la industria farmacéutica como sistemas de liberación y solubilizantes de fármacos, en la industria alimentaria como preservativo de olores y sabores, en el área biológica se han utilizado como enzimas artificiales, entre otros materiales biomiméticos y en la tecnología de biosensores, entre otras aplicaciones [1-5].

Por lo tanto, en este trabajo se pretende estudiar las posibles interacciones de β -CD con Pb(II) empleando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica; con la finalidad de detectar y determinar Pb(II), en aguas residuales debido a que es un contaminante altamente tóxico que se encuentra en el medio

ambiente ya que es muy utilizado por muchas industrias como son la de pinturas, alfarera, vidriera, minera, entre otras.

A continuación, se presentan los resultados preliminares de Pb(II) β -CD, para evidenciar la formación del complejo de inclusión superficial y en solución.

4.2. Estudios preliminares de la formación de un complejo de inclusión.

4.2.1. Estudio del comportamiento electroquímico de Pb²⁺ en HClO₄ 1M, empleando un EPC-modificado (EPC- β -CD_{adsorbida}).

Se realizó una prueba preliminar de la formación del complejo de inclusión que consistió en hacer preconcentraciones de β -CD a una solución de concentración 4×10^{-3} M sobre el EPC a diferentes tiempos (5, 10, 15, 20 y 30 min.), a los electrodos modificados se les llamaron EPC- β -CD_{adsorbida} y se realizaron barridos en sentido catódico, iniciando en un $E_{I=0} = 0.041$ V.

El comportamiento redox de una solución de Pb²⁺ 1×10^{-4} M sobre los EPC y EPC- β -CD_{adsorbida}, se presenta en la figura 4.1, Si se compara con el voltamperograma de referencia de Pb²⁺ sobre un EPC, se observa que el proceso de reducción del Pb²⁺ sobre los EPC- β -CD_{adsorbida} sufren un desplazamiento de -0.865 hasta -0.84 V/ESM. Si analizamos el valor del potencial de cruce también tenemos un desplazamientos a medida que se incrementa el tiempo de preconcentración. El comportamiento del proceso de oxidación es afectado por la modificación superficial. En este caso se observa que la oxidación de Pb⁰ es más difícil, ya que este proceso aparece desplazado a potenciales menos catódicos que al potencial de oxidación de Pb⁰ sobre EPC. Además la corriente de pico anódico disminuye al incrementar el tiempo de preconcentración. Estos resultados proporcionaron la primera evidencia de que existe una interacción entre el Pb- β -CD, que depende del grado de recubrimiento del sustrato.

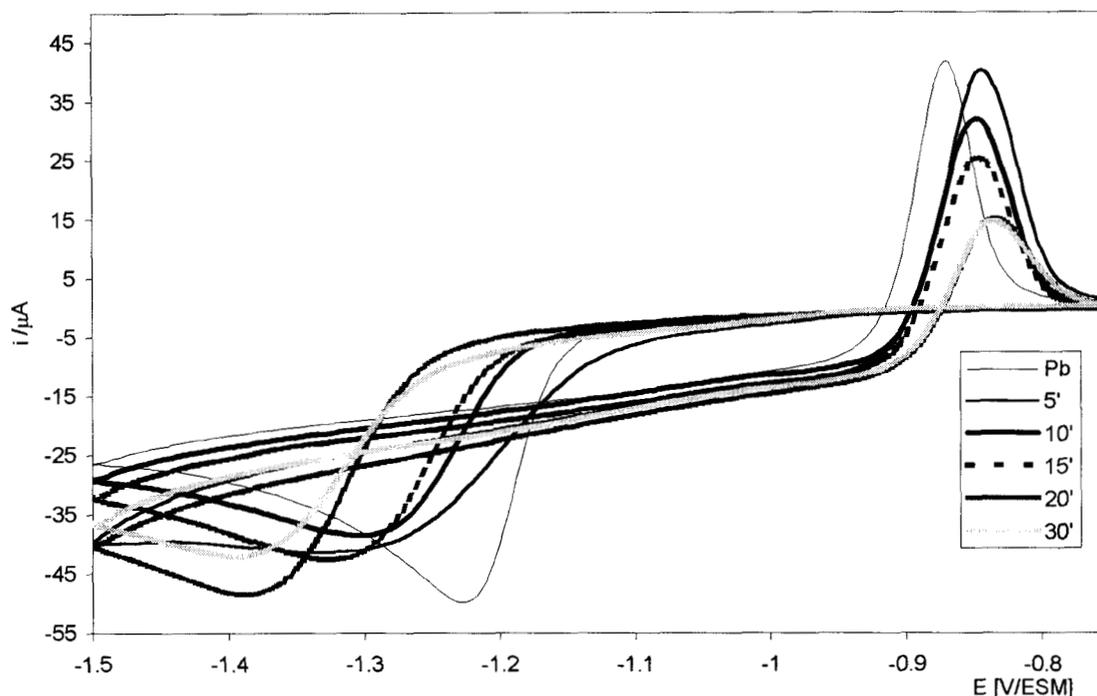


Figura 4.1. Voltamperograma cíclico de Pb^{2+} 1×10^{-4} M en $HClO_4$ 1 M empleando un EPC y EPC- β -CD_{adsorbida} de β -CD por preconcentración en una solución de β -CD 4×10^{-3} M durante 5, 10, 15, 20 y 30 minutos., iniciando de $E_{i=0} = -0.05$ V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

La tendencia de la señal de Pb(II) a desaparecer, puede ser atribuida a la β -CD que se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo impidiendo la reacción electroquímica de Pb (II) que se va ocluyendo en éstas para formar en complejo de inclusión y por tal motivo se requiera de mayor energía para realizar el proceso de redox, es conocido que los especies complejadas tienden a desplazar el potencial de equilibrio de acuerdo a la esfera de coordinación.

Con este estudio se obtuvo una evidencia de la interacción del Pb(II) con la β -CD sobre la superficie del EPC. Por lo que es necesario realizar un estudio de estas especies químicas en de solución.

4.2.2. Estudio del comportamiento electroquímico de Pb^{2+} en $HClO_4$ 1M, empleando un EPC en solución.

Para verificar la formación del complejo de inclusión se preparó una solución de $HClO_4$ 1 M con una concentración de $Pb(II)$ 1×10^{-4} M a la que se adicionaron cantidades controladas de β -CD 4×10^{-3} M. El programa de potencial aplicado fue de 0.6 a -1.3 V (en este intervalo el proceso redox de $Pb(II)$ no se ve afectado), las demás condiciones utilizadas fueron las mismas que en el estudio anterior.

En la figura 4.2, se muestran los comportamientos electroquímicos obtenidos durante la oxidación de las especies que fueron previamente reducidas a partir de una solución de Pb^{+2} (como referencia) y posteriormente se adicionaron alícuotas de una solución de β -CD en medio ácido.

Analizando este comportamiento podemos establecer que la señal asociada con el Pb^{+2} , disminuye cuando se adiciona la β -CD, debido a que el Pb^{+2} se ocluye en la cavidad de la β -CD, por lo que a una concentración determinada ya no se registra la señal de Pb^{+2} . Esto se atribuye a que los potenciales de reducción se desplazan, ya que Pb^{+2} y β -CD interaccionan, formando un nuevo sistema químico electroactivo.

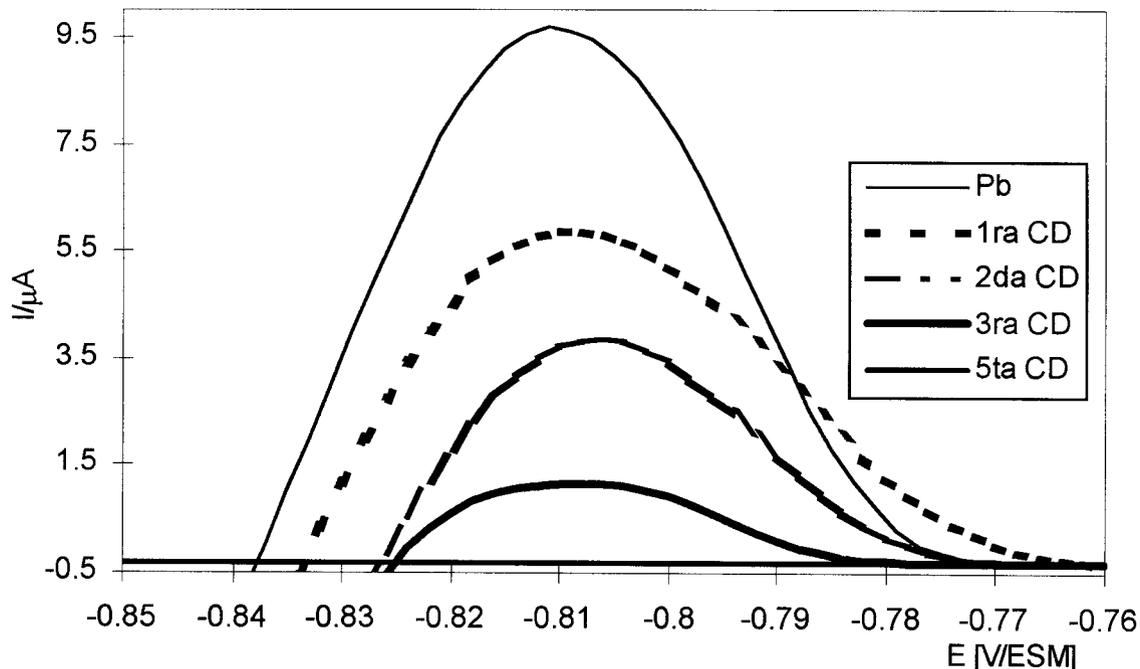


Figura 4.2. Voltamperograma cíclico de un sistema de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M, adicionando sucesivamente β -CD 4×10^{-3} M, haciendo un barridos en sentido catódico en un intervalo de potencial 0.9 a -1.3 V iniciando a un $E_{i=0} = 0.041$ V a una velocidad e barrido de 0.1 V/s, empleando un EPC.

Con base a lo anterior, se realizó un estudio del comportamiento electroquímico del complejo entre las especies β -CD y Pb^{+2} , con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas para un estudio posterior en la determinación de Pb^{+2} . Por otro lado, se observó que la respuesta electroquímica de β -CD- $\text{Pb}(\text{II})$ varía con el tiempo, pues las soluciones de β -CD forma oligómeros.

4.3 Estudio del sistema $\text{Pb}(\text{II})$ - β -CD en HClO_4 1 M por VC en solución homogénea.

Se tiene evidencia experimental de que la β -CD en solución evoluciona con el tiempo formando oligómeros, por lo que se estudiaron dos tipos de muestras,

para analizar el comportamiento de las especies Pb(II)- β -CD en función del tiempo.

Se prepararon las soluciones de β -CD 1×10^{-2} M y Pb^{2+} a 1×10^{-4} M en $HClO_4$ 1M, ya que se pretende asegurar la interacción entre estas especies. Para poner en evidencia la formación de oligómeros se clasificaron como sistema 1 (**S1**) a la solución no tratada y como sistema 2 (**S2**) a la solución con un tratamiento de sonificación durante 15 minutos previo a la experimentación, con la finalidad de mantener la solución homogénea.

4.3.1 Estudio de E_λ anódico y catódico en la formación de la especie de Pb(II)- β -CD en $HClO_4$ 1M.

Se realizó un estudio de potencial de inversión (E_λ) anódico y catódico, ya que se sabe que la formación de complejos produce un desplazamiento de potencial de los procesos asociados al cambio de especies químicas.

El estudio de E_λ se realizó con la finalidad de determinar el intervalo de potencial al cual se puede observar el proceso electroquímico asociado a la solución Pb (II)- β -CD que fue de -1.5 a 1.0 V. Se reportan los resultados más representativos de este estudio. Los voltamperogramas obtenidos se registraron a una velocidad de barrido de potencial de 0.1 V/s durante tres días.

4.3.2. Influencia del sentido en que se aplica el programa de potencial sobre los procesos redox de Pb(II).

4.3.2.1. Estudio de voltamperometría cíclica en dirección catódica.

En la figura 4.3, se presentan los voltamperogramas cíclicos de una solución de Pb (II)- β -CD, los cuales fueron trazados aplicando un programa de

potencial de -1.5 a 0.6 V, iniciando el barrido en un $E_{i0} = -0.05$ V en sentido catódico, se estudió la evolución del sistema durante tres días.

La figura 4.3.A muestra el comportamiento electroquímico de las especies presentes en el S1, donde se observan los picos anódico y catódico bien definidos, el potencial de pico catódico es de -1.299 V, el potencial de equilibrio es de 0.9 V. El voltamperograma muestra un pequeño hombro de reducción en un intervalo de -0.95 a -1.1 atribuido a la formación de oligómeros de β -CD, que se adsorbe sobre el electrodo con mayor facilidad.

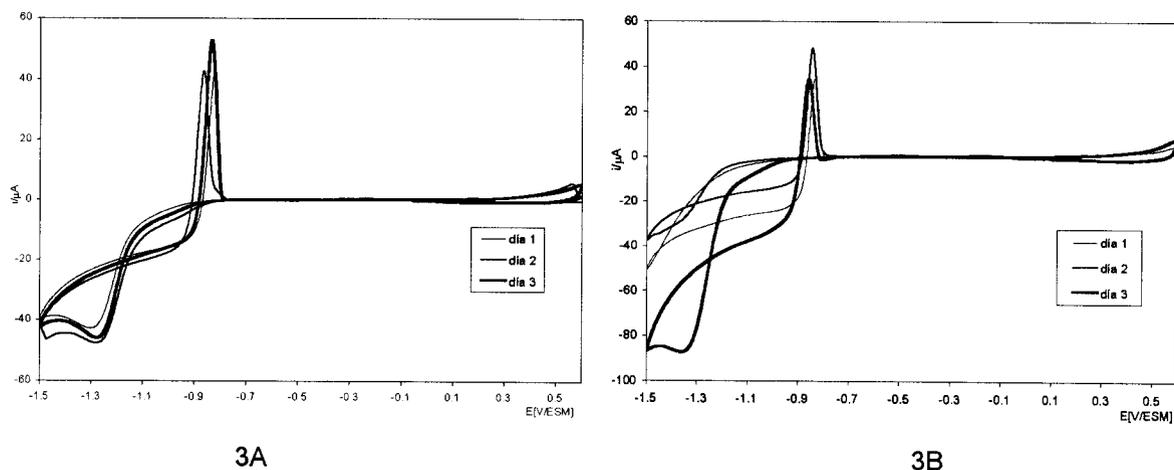


Figura 4.3. Voltamperograma cíclico de un sistema β -CD 1×10^{-2} M con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M (3A) Sistema 1 (3B) Sistema 2. Barridos catódico a una velocidad de 0.1 V/s, en un intervalo de potencial -1.5 a 0.6 V iniciando en $E_{i0} = -0.05$ V. a diferentes días de trabajo, empleando un EPC.

Para la figura 4.3.B, se presenta el comportamiento electroquímico para el S2. Se observa que el pico de reducción aparece hasta el día 3 con un valor de potencial de pico catódico de -1.33 V, el potencial de cruce se localiza en -1.2 V aproximadamente. En este sistema la tendencia a formar una segunda onda de reducción, se observa en el día 3.

4.3.2.2. Estudio de voltamperometría cíclica en dirección anódica.

Los gráficos de la figura 4.4, fueron elaborados aplicando un programa de potencial de 0.6 a -1.5 V iniciando en un $E_{i=0} = -0.05$ V en sentido anódico, y se analizó su comportamiento en función del tiempo.

Como se puede observar en la figura 4.4.A correspondiente al sistema 1, muestra un comportamiento similar al del la figura 4.3.A, solo que los potenciales de pico catódico y anódico se presentan en -1.234 y -0.83 V respectivamente.

Para la figura 4.4.B correspondiente al sistema 2, muestra la misma tendencia que la de la figura 4.3.B. El voltamperograma correspondiente al día dos (figura 4.5.B), no presenta el pico de reducción bien definido, sin embargo, el potencial de equilibrio no cambia con el tiempo. El potencial de pico anódico se presenta en 0.84 V en todos los voltamperogramas y el potencial de pico catódico en -1.325 V para el voltamperograma del día 3.

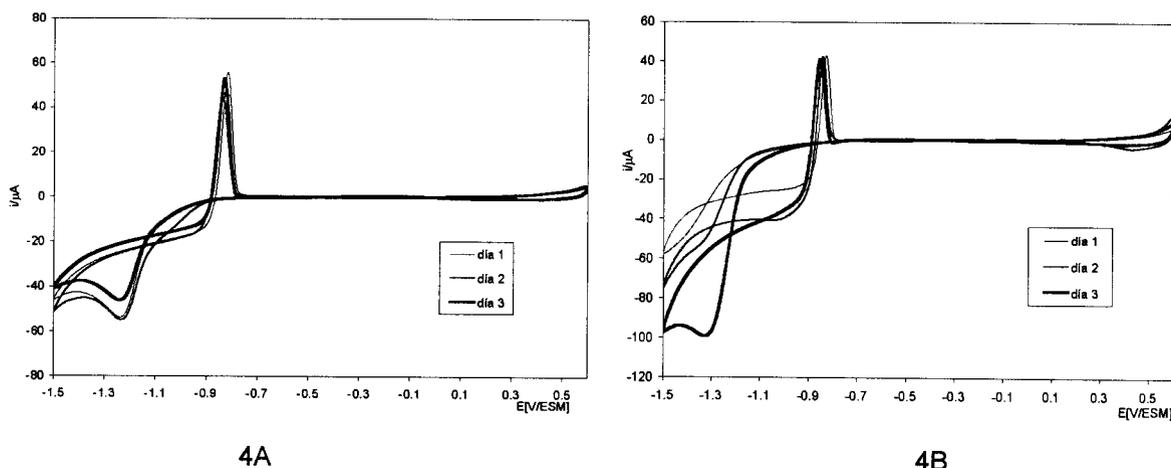


Figura 4.4. Voltamperograma cíclico de un sistema β -CD 1×10^{-2} M con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M (4A) Sistema 1 (4B) Sistema 2. Barridos anódico a una velocidad de 0.1 V/s, en un intervalo de potencial -1.5 a 0.6 V iniciando en $E_{i=0} = -0.05$ V. a diferentes días de trabajo, empleando un EPC.

La dirección catódica es con la que se obtiene mejor la respuesta electroquímica del complejo Pb (II)- β -CD, para realizar los barridos de potencial.

Por tal motivo se elige un intervalo de potencial corto realizando barridos en dirección catódica visualizar mejor la respuesta del complejo Pb (II)- β -CD.

4.3.2.3. Estudio de voltamperometría cíclica en dirección catódica (intervalo corto)

Se realizó un estudio por voltamperometría cíclica de S1 y S2, aplicando un programa de potencial en la región donde aparecen los picos redox del proceso. Los voltamperogramas de las figuras 4.5 se obtuvieron aplicando un programa de potencial catódico de -0.75 a -1.5 V iniciando de $E_{i=0} = -0.75$ V.

Para el caso de la figura 4.5.A, se presentan los voltamperogramas del comportamiento electroquímico del S1. Se puede observar la presencia de dos ondas de reducción la primera en un potencial de pico en -1.033 V y la segunda en -1.21 V. La primera onda de reducción es atribuida a la presencia de oligómeros formados en la solución y que pueden difundir a la superficie del electrodo y la segunda al proceso de reducción el Pb(II). También se ven modificados los cruces característicos del depósito de Pb(II), pues existe la tendencia a desaparecer.

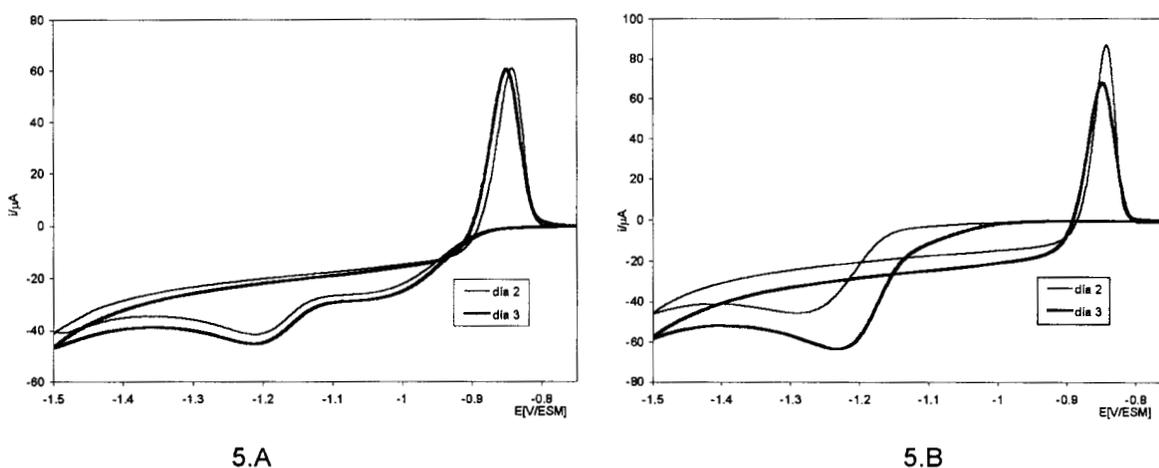


Figura 4.5. Voltamperograma cíclico de un sistema β -CD 1×10^{-2} M con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M. (5A) Sistema 1 (5B) Sistema 2. Barridos catódico a una velocidad de 0.1 V/s, en un intervalo de potencial -0.75 a -1.5 V iniciando en $E_{i=0} = -0.05$ V. a diferentes días de trabajo, empleando un EPC.

Para la figura 4.5.B, los gráficos presentan la forma típica de los procesos redox de Pb(II) y es debido al tratamiento de sonificación al que es sometido, sin embargo, la tendencia de formar un hombro de reducción que se sigue presentando con el paso del tiempo.

Por lo anterior podemos sugerir que las variaciones que se obtuvieron a partir de los voltamperogramas se pueden atribuir a lo siguiente:

El sistema Pb- β -CD en solución presenta una marcada evolución con el tiempo favoreciendo la formación de oligómeros que interaccionan con el Pb, posiblemente se formen especies en solución con diferentes estequiometría de Pb-(β -CD)_n o bien los oligómeros pueden precipitar sobre el EPC modificando la superficie y cuando se presentan los procesos redox, éstos se realizan sobre el EPC modificado y por esta razón el potencial de pico está desplazado.

La presencia o formación de oligómeros que aquí se propone, es justificada cuando estos se rompen debido al tratamiento de sonificación de la muestra.

Por lo tanto, las condiciones que óptimas para realizar la determinación de Pb²⁺ son: intervalo de potencial de -1.5 a 0.6 V, barrido catódico a una velocidad de 0.1 V/s iniciando de E_{i=0} del sistema. Los sistemas deben ser preparados el día de la experimentación, ya que las soluciones de ésta evolucionan con el tiempo.

4.4. Determinación de Pb²⁺ en presencia de β -CD en solución.

Con el fin de estudiar el tipo de interacción que se puede dar entre Pb²⁺ y β -CD se decidió aplicar dos estrategias experimentales de estudio:

Se llamó Sistema 3 (**S3**). A una solución de Pb²⁺ 1X10⁻⁴ M, a la que se realizaron adiciones de una solución de β -CD y se siguió la respuesta por voltamperometría cíclica. Sistema 4 (**S4**), a una solución de β -CD y α -CD 0.01 M para mantenerlas en exceso, realizando adiciones sucesivas Pb²⁺ M. Los sistemas fueron desoxigenados burbujeando Nitrógeno (N₂) durante 30 minutos y después de cada adición se burbujeo N₂ por 2 minutos.

4.4.1 S3. Pb^{2+} 1×10^{-4} M con adiciones sucesivas de β -CD 4×10^{-3} M

Los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron aplicando un programa de potencial de -1.5 a 0.6 V iniciando de $E_{i=0} = -0.05$ V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En la figura 4.6, se presenta la respuesta para la oxidación de Pb^{2+} sobre los EPC al ir realizando adiciones sucesivas de $12.5 \mu\text{L}$ de una solución de β -CD 4×10^{-3} M. Comparando los potenciales de pico anódico para Pb^{2+} y $Pb(II)\text{-}\beta\text{-CD}$, éstos últimos se ven ligeramente desplazados a valores menos catódicos. Este comportamiento se atribuye a la interacción de $Pb(II)$ con la presencia de la β -CD. La disminución de la corriente de pico anódico, es atribuida a la desaparición de Pb^{2+} debido a que es encapsulado por la β -CD, formándose un complejo de inclusión en la solución el cual se adsorbe sobre la superficie del EPC modificándola sin saturarla.

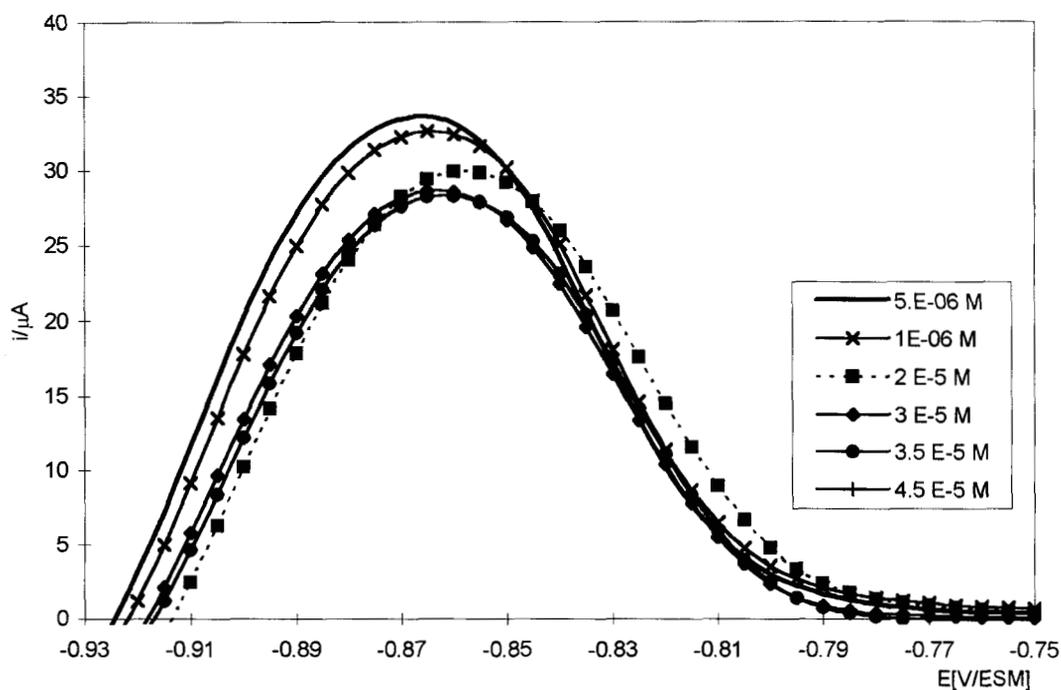


Figura.4.6 Voltamperograma cíclico del sistema $Pb(II)$ 1×10^{-4} M en $HClO_4$ 1 M, con adiciones sucesivas de $12.5 \mu\text{L}$ de una solución de β -CD 4×10^{-3} M, iniciando de $E_{i=0} = -0.05$ V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s

A partir de las corrientes de pico anódico (ipa) y de la concentración de β -CD adicionada se construyó un gráfico que se muestra en la figura 4.7. Se obtiene una relación lineal, entre ipa en función de la concentración de β -CD presentando r^2 tiene un valor de 0.995 indicando que existe una relación proporcional entre estas variables. La siguiente ecuación representa la relación entre las variables:

$$ipa = (43.25581 \pm 0.012) + (- 66307.7 \pm 1520) [\text{Pb}^{2+}]$$

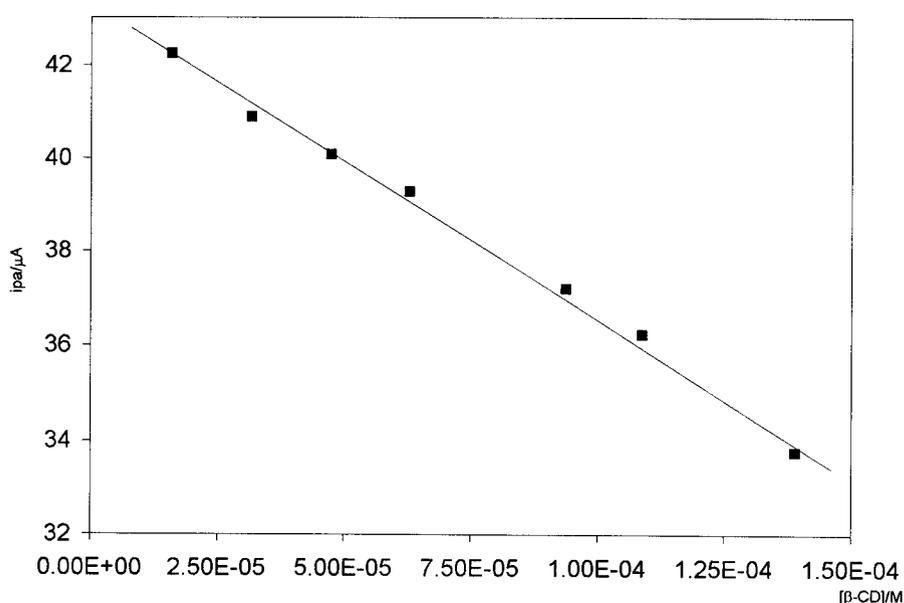


Figura.4.7. Gráfico de corriente de pico anódico (ipa) en función de la [β -CD] del sistema Pb^{2+} 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M, adicionando alicuotas de 12.5 μL sucesivamente de una solución de β -CD 4×10^{-3} M.

En la figura 4.8, se presenta el comportamiento de ipa/ipa^0 contra el $\log[\beta\text{-CD}]$, donde ipa es la corriente de pico anódico de $\text{Pb(II)-}\beta\text{-CD}$, la ipa^0 es la corriente de pico anódico de Pb^{2+} en ausencia de $\beta\text{-CD}$. El comportamiento gráfico tiene una tendencia de formar una línea curva, entre estas variables se puede asociar a una interacción entre Pb(II) con la $\beta\text{-CD}$, poniendo en evidencia la formación de un complejo de inclusión en la solución. La tendencia de la curva es atribuida a la formación de complejos ternarios entre la $\beta\text{-CD}$, Pb^{2+} , ClO_4^- , por

la presencia de los iones ClO_4^- del electrolito soporte [3,8], lo cual favorece la formación de este tipo de complejos.

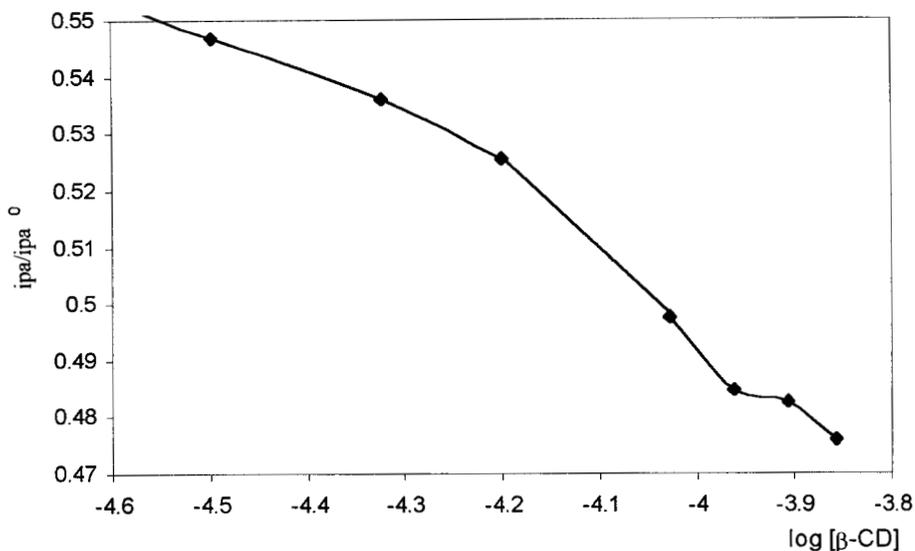


Figura. 4.8. Gráfico de la relación de ipa/ipa^0 contra el $\log[\beta\text{-CD}]$ para el sistema Pb^{2+} 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M, adicionando alicuotas de $12.5 \mu\text{L}$ sucesivamente de una solución de $\beta\text{-CD}$ 4×10^{-3} M.

Por medio del estudio anterior se estableció la formación del complejo de inclusión para determinar la constante de formación de este compuesto. Se utilizó una metodología experimental similar a la del S3, donde se realizaron adiciones sucesivas de una solución de Pb(II) a una solución de $\beta\text{-CD}$ de concentración conocida, para controlar la cantidad de complejo formado. Este procedimiento se aplicó para la determinación de una constante de formación para dos especies $\text{Pb(II)-}\beta\text{-CD}$ y $\text{Pb(II)-}\alpha\text{-CD}$.

4.4.2 Determinación de la constante de formación de $\alpha\text{-CD}$ y $\beta\text{-CD}$ con Pb(II) . S4.

Los voltamperogramas cíclicos se realizaron aplicando un programa de potencial de -1.5 a 0.6 V iniciando de $E_{i=0} = -0.05$ V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En la figura 4.9, se presenta la ampliación en la zona donde aparecen los picos anódicos en los voltamperogramas cíclicos para un sistema de β -CD 10^{-2} M (5.9A), y α -CD 10^{-2} M (4.9B). Se observa que a medida que se incrementa la concentración de Pb^{2+} en el sistema las corrientes de picos anódico (f) aumentan proporcionalmente. En ambos casos, el potencial de pico anódico se desplaza con respecto a Pb^{2+}/Pb° haciéndose menos catódico (-0.813 V para sistema4 y -0.810 V α -CD-Pb(II)), es importante mencionar que el potencial de pico catódico también se desplaza haciéndose más negativo. La diferencia de potencial entre los pico catódico y anódico es de 0.489 V y por lo tanto, el proceso redox que presenta el sistema 4 es aún más lento que el sistema 3. Los potenciales de pico del proceso redox de Pb(II) en el sistema 4, en comparación con los potenciales de pico de Pb(II) en el sistema 3 se ven desplazados alrededor de 0.1 V.

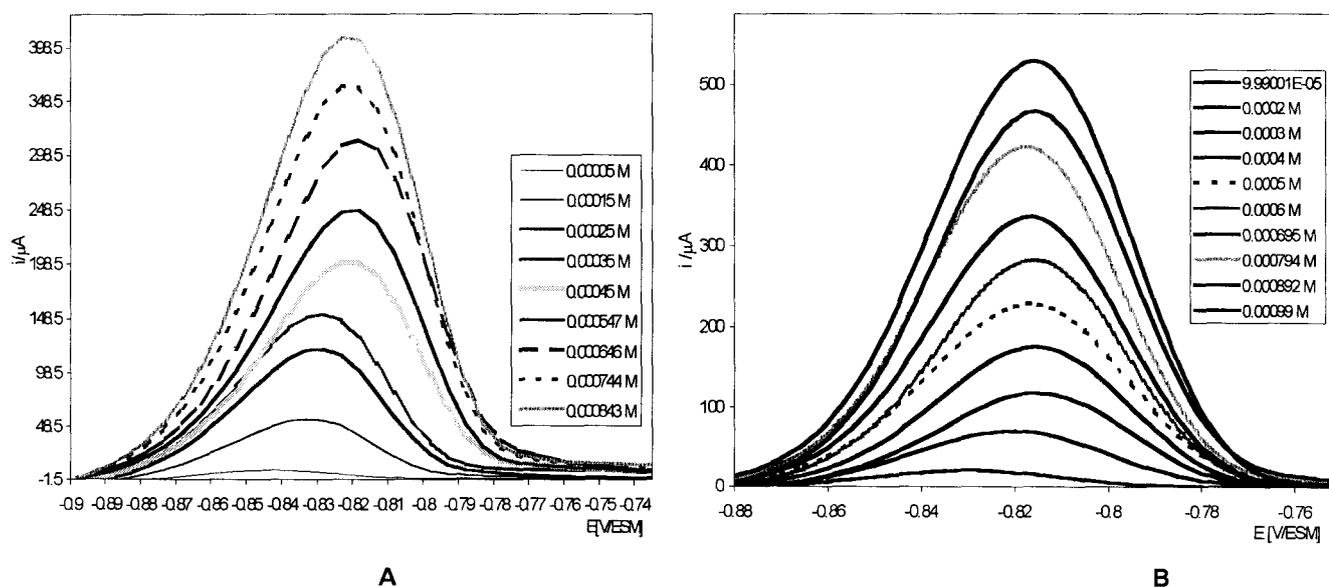


Figura. 4.9. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones de CD 0.01 M en $HClO_4$ 1 M, cuando se realizan adiciones de $12.5 \mu L$ de una solución de Pb^{2+} 0.1 M, iniciando de $E_{i=0} = -0.05$ V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. A) sistema β -CD y B) α -CD.

Por lo tanto, debido a los desplazamientos de potencial de pico que se presentan en el estudio electroquímico de este sistema, se considera que hay una interacción entre $Pb(II)$ - β -CD y $Pb(II)$ - α -CD, de diferente naturaleza en

comparación al sistema 3, ya que en este caso se propone que el Pb^{2+} se reduce sobre un $\text{EPC-}\beta\text{-CD}_{\text{adsorbida}}$ y $\text{EPC-}\alpha\text{-CD}_{\text{adsorbida}}$

En la figura 4.10, muestra un gráfico de corriente de pico anódico en función de la variación en la concentración de Pb(II) en el sistema, que se obtiene a partir de los resultados de los voltamperogramas de la figura 4.9.

En este gráfico se observa con mayor claridad la relación lineal entre el ipa y la concentración de Pb(II) , y como lo confirma el análisis estadístico la r^2 tiene un valor de 0.997 para $\beta\text{-CD}$ y de 0.997 $\alpha\text{-CD}$. La ecuación que representan estas rectas son las siguientes:

$$\text{ipa} = (-4.19 \pm 3.44) + (500827.6 \pm 6532.44) [\text{Pb}^{2+}] \quad \beta\text{-CD}$$

$$\text{ipa} = (-28 \pm 3.5) + (534000 \pm 6943) [\text{Pb}^{2+}] \quad \alpha\text{-CD}$$

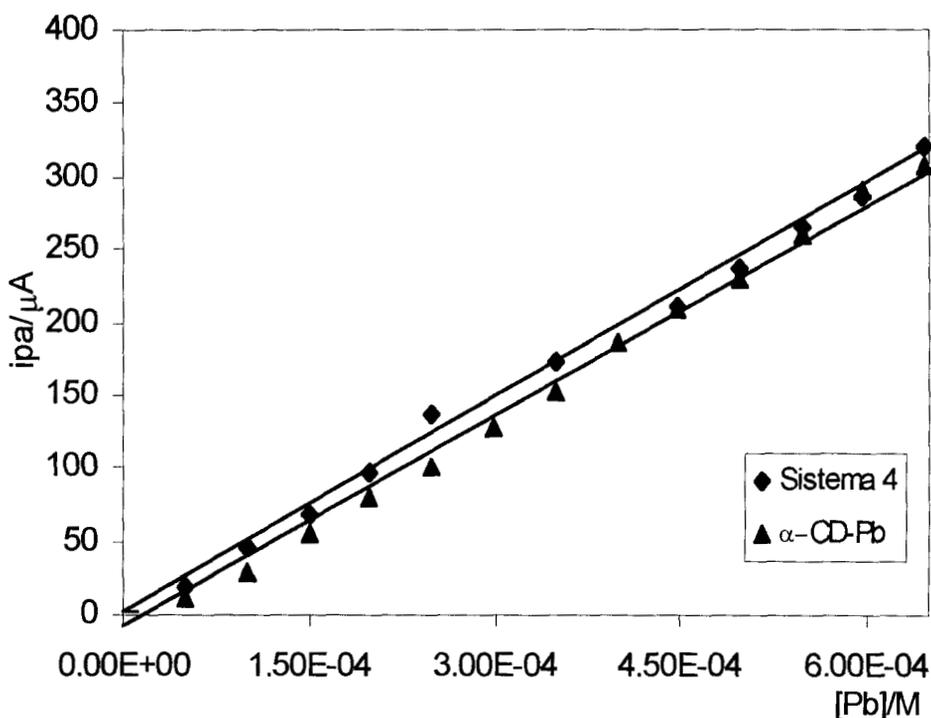


Figura.4.10. Relación de corriente de pico anódico (ipa) en función de la $[\text{Pb(II)}]$ del sistema $\beta\text{-CD}$ 0.01y $\alpha\text{-CD}$ 0.01 M en HClO_4 1 M, adicionando 12.5 μL de una solución de Pb^{2+} 0.1 M.

El comportamiento de los dos sistemas es muy similar, y las pendientes muestran muy poca diferencia y se puede atribuir al tamaño de las moléculas, pues la α -CD es más pequeña que la β -CD.

Por otro lado, para confirmar la interacción de Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD, se preparó un sistema que consistió en una solución de electrolito soporte HClO₄ 1 M a la que realizan adiciones sucesivas de Pb²⁺, a este se le llamó sistema 0 (S0), que sirvió de referencia.

En la figura 4.11.B, se presentan el gráfico de la relación de ipa en función de la variación de [Pb²⁺] para el S 0, el S 4 (Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD), podemos observar que para el S0, se tiene una tendencia lineal pues la r² tiene un valor de 0.992, la ecuación que representa a esta relación lineal es la siguiente:

$$ipa = (-27.208 \pm 11.05) + (1038505 \pm 2611) [Pb^{2+}] \quad S0$$

Haciendo una comparación entre las ecuaciones de la recta del S4 de las dos especies de CDs y el S0, se observa que la pendiente del S0 es aproximadamente lo doble que la del S4.

En el caso de la figura 4.11.A, se muestra el gráfico de potencial de pico anódico (Epa) en función de la variación en la concentración de Pb²⁺. En él se observa que el S0 tiene un Epa en -0.86 ± 0.01 V. El S4 tiene un valor de -0.84 ± 0.01 V y para Pb(II)- α -CD es de -0.82 ± 0.01 V. La diferencia de potencial entre estos sistemas es de 0.04 V.

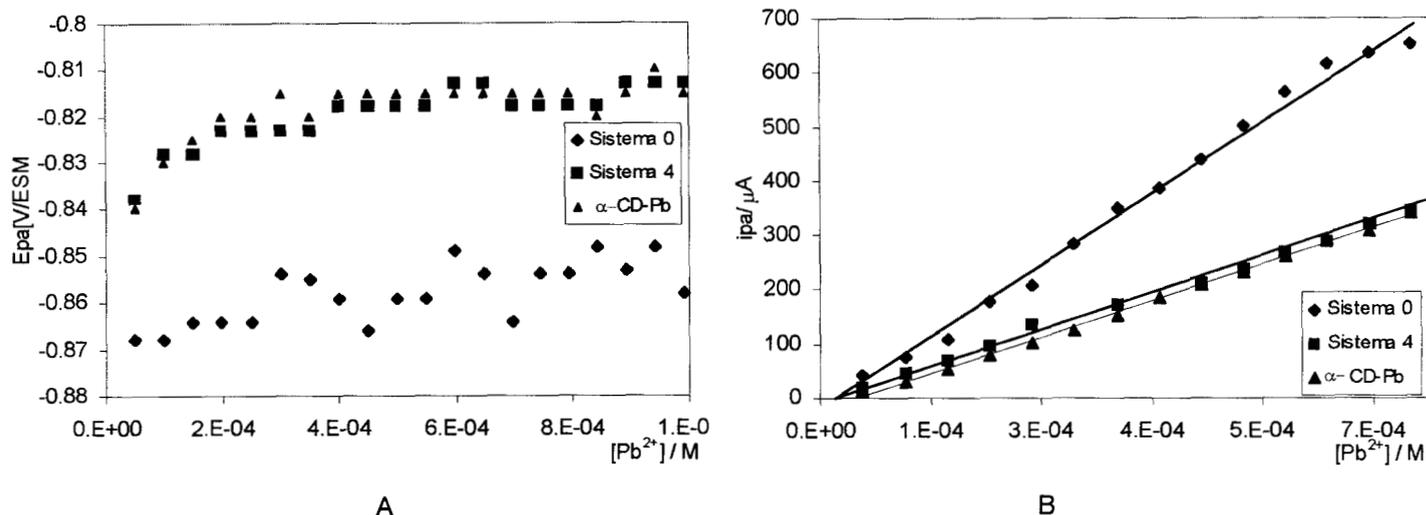


Figura.4.11 A) Relación de corriente de pico anódico (i_{pa}) en función de la $[Pb^{2+}]$. B) Relación de potencial de pico anódico (E_{pa}) en función de la $[Pb^{2+}]$. Para los sistemas 0, 4 y Pb(II)- α -CD

De acuerdo a los resultados obtenidos de corriente de pico y E_{pa} en función de la $[Pb^{2+}]$, se pone en evidencia la formación de un complejo de inclusión entre Pb(II)- β -CD.

Como se mencionó en la sección 4.1, el proceso electroquímico de Pb^{2+} presenta dos puntos de cruce, donde el segundo cruce en el voltamperograma cíclico es asociado al potencial de equilibrio (E_{eq}) del par Pb(II)/ Pb^0 [6]. Por lo tanto, en la figura 4.12, se muestra el gráfico de E_{eq} en función de la $[Pb^{2+}]$ para el sistema Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD y 0. Se puede observar que para el sistema 0, el E_{eq} se mantiene constante en -0.9125 ± 0.0125 V/ESM con la variación de la $[Pb(II)]$, mientras que para el S4 tenemos que al incrementar la $[Pb(II)]$ el E_{eq} tiende a disminuir hasta llegar a alcanzar un valor constante (0.894 V). El comportamiento del E_{eq} sugiere que de acuerdo a la concentración de Pb(II) en la solución podrían existir dos especies de Pb(II)-CD en el sistema. Una cuyo E_{eq} dependa de la $[Pb(II)]$ y otros que son independientes de la concentración en el sistema. Este comportamiento pudo atribuirse a los siguientes:

Cuando la adición de Pb(II) es pequeña, los complejos de inclusión se encuentran en la fase de la solución para realizar la transferencia de electrones,

éstos tienen que difundir al electrodo o del electrodo a la solución, por esta razón, muestran la dependencia del E_{eq} en función de la $[Pb(II)]$.

Cuando se ha adicionado una cantidad suficiente de Pb (II), este puede llegar a la interaccionar con la CD que se encuentra adsorbida en la superficie de las del electrodo y la transferencia de carga se efectúa con esta especie que de alguna manera satura a la superficie del electrodo y cuyo E_{eq} se mantiene constante independientemente de la concentración.

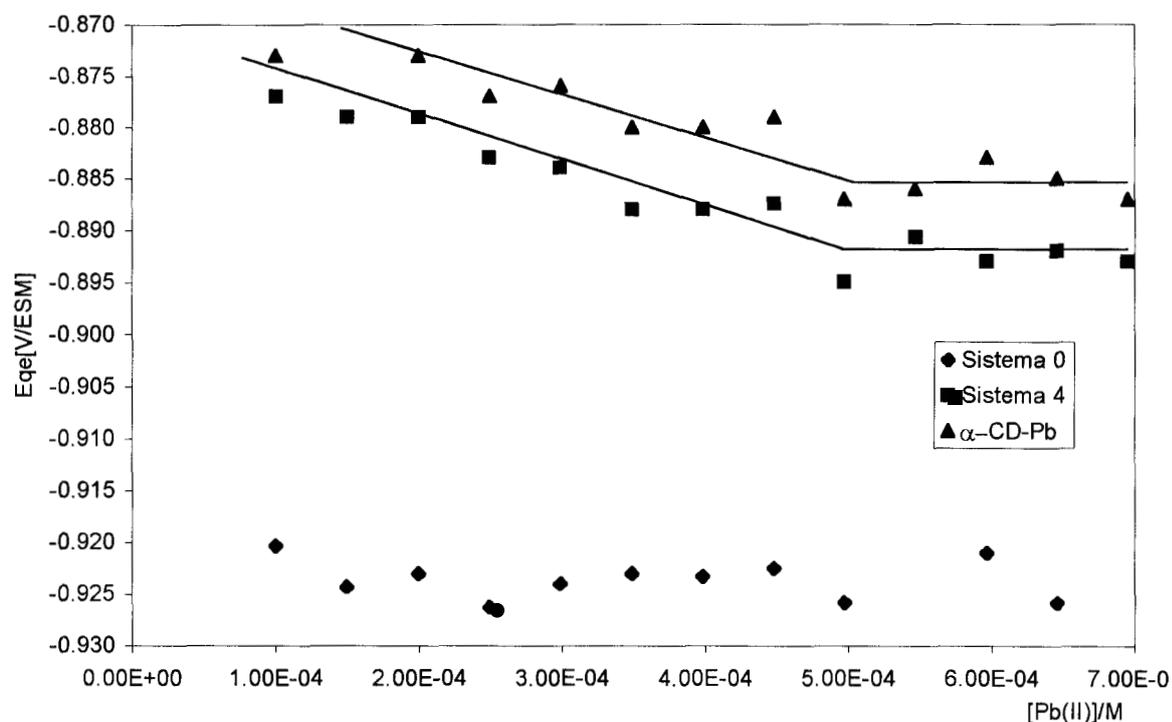


Figura.4.12 Relación de potencial de equilibrio (E_{eq}) en función de la variación en la concentración de Pb^{2+} .

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

4.4.2.1. Cálculo de una constante de formación entre Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD.

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

Para realizar el tratamiento matemático correspondiente al cálculo de la constante de formación del complejo de inclusión, el S4, se amplió el intervalo de [Pb(II)], hasta llegar a la saturación de la superficie, es decir, que los valores de ipa se mantuvieran constantes. En la figura 4.13, se muestra el gráfico de ipa en función de la [Pb] para este caso, se observa que a una [Pb(II)] de 1.4×10^{-3} M empieza una meseta indicando la saturación de la superficie del EPC. En la figura 4.13 también se presenta el mismo gráfico para la el complejo de Pb(II)- α -CD.

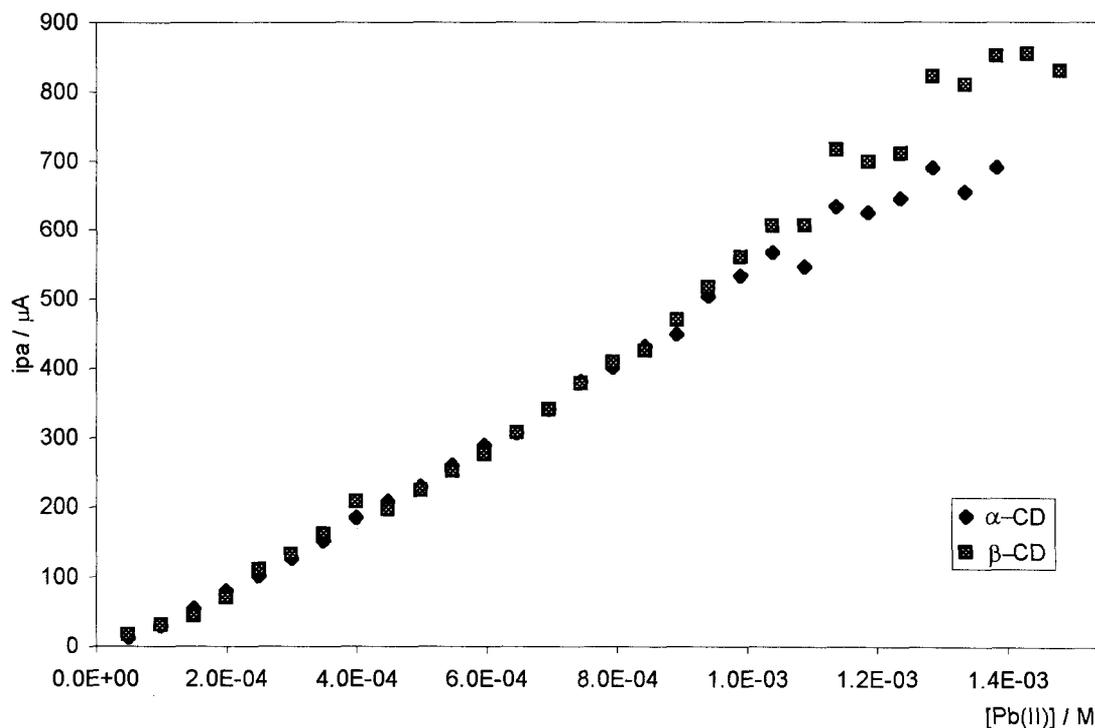


Figura.4.13 Relación de corriente de pico anódico (ipa) en función de la [Pb²⁺] del sistema de HClO₄ 1 M, adicionando 12.5 μL de una solución de Pb²⁺ 0.1 M.

A partir de los resultados obtenidos para del gráfico de la figura 4.13, se determinó la ipa correspondiente a la saturación y con esta información se aplica

la metodología propuesta por D'Annibale et.al. [9] para calcular una constante de formación del complejo de inclusión considerando las siguientes ecuaciones:

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

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

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

por lo tanto:

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

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

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

donde i_n es la corriente de pico anódico del complejo y n es el número de alícuota adicionada de Pb^{2+} . Para encontrar expresión matemática que describa a la $[\text{CDPb}]_{\text{ads}}$, cuando no hay saturación, se realizan las siguientes consideraciones:

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

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

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

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

$$K_{inc} = \frac{[CDPb]_{ads}}{[CD][Pb^{2+}]} \quad (ec.6)$$

donde, $[CD]$ y $[Pb^{2+}]$ en solución. Despejando a la $[CDPb]_{ads}$:

$$[CDPb]_{ads} = K_{inc}[Pb^{2+}] [CD] \quad (ec.7)$$

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

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

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

$$[PbCD_t]_{ads} = \left[\frac{K_{inc}}{k_{CD}} [CD_{tot}]_{ads}[Pb^{2+}] \right] \quad (ec.9)$$

Así que sustituyendo la ecuación 9 en 4

$$i_n = k_{PbCD} \left[\frac{K_{inc}}{k_{CD}} [CD_{tot}]_{ads}[Pb^{2+}] \right] \quad (ec.10)$$

Realizando la siguiente operación:

$$\frac{i_{sat} - i_n}{i_{sat}} = \left[1 - \frac{K_{inc}}{k_{CD}} [Pb^{2+}] \right] = \left[1 - K_{inc}^{sup} [Pb^{2+}] \right] \quad (ec.11)$$

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

En la figura 4.14, se muestra el gráfico de $i_{sat} - i_n / i_{sat}$ en función de la $[Pb^{2+}]$. En ésta se observa que existe una relación lineal, ya que el análisis estadístico reporta una $r^2 = 0.994$ para el S4 y para α -CD-Pb(II) un $r^2 = 0.998$ y las constantes de formación obtenidas se exponen en la tabla 1:

Tabla 1. Valores de K_{inc}^{sup} para Pb(II) con CD.

Pb(II)	K / M^{-1}
β -CD-Pb	593.53 ± 12.6
α -CD-Pb	824 ± 9.57

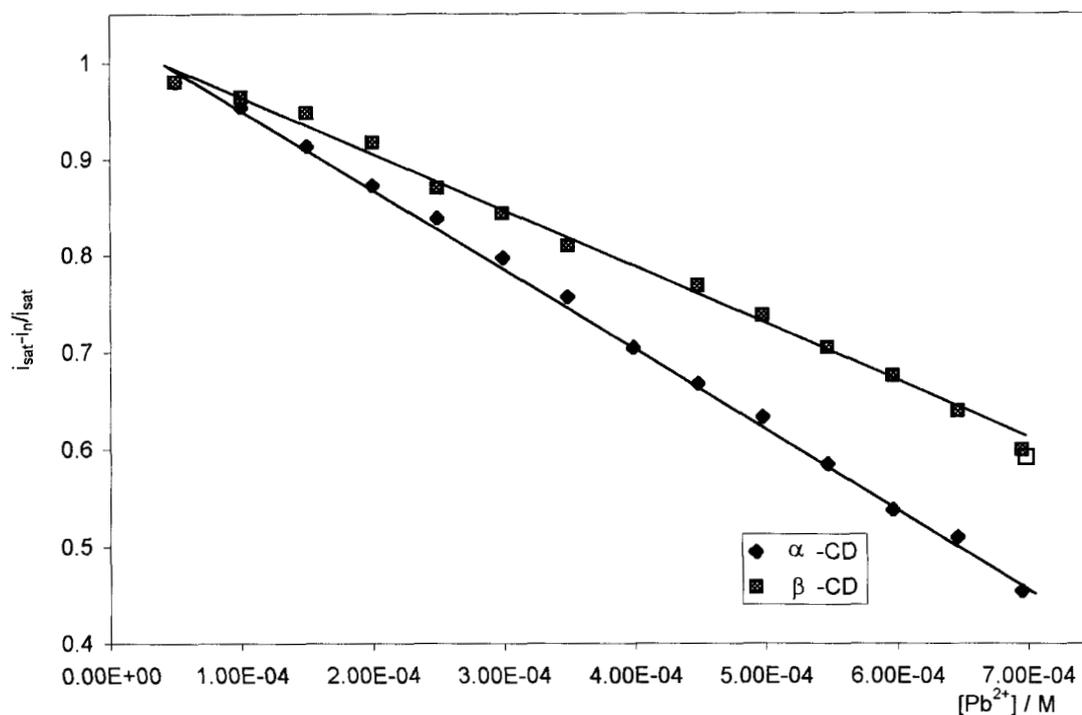


Figura. 4.14 Gráfico de $(i_{sat} - i_n) / i_{sat}$ en función de la $[Pb^{2+}]$ para el cálculo de la constante de formación del complejo de inclusión entre β -CD y Pb^{2+}

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

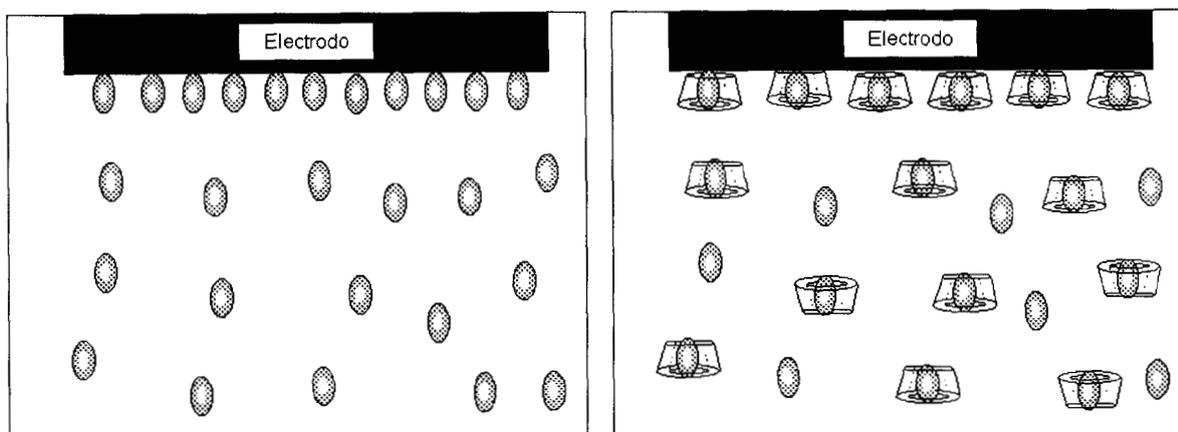
Las constantes de formación superficiales calculadas están asociadas a una interacción de estequiometría 1:1. Sin embargo, la información en la literatura menciona la posible formación de complejos con diferente estequiometría [9].

En la siguiente sección se propone un modelo esquemático de la formación del complejo de inclusión en la superficie del EPC.

4.4.2.2 Modelo gráfico de la modificación de la superficie del EPC.

En la figura 4.15, se representa un modelo gráfico de la formación de una película de Pb (II) sobre el EPC en ausencia y en presencia de β -CD. En la figura 4.15 A, se presenta el esquema cuando tenemos al S0, en este la superficie se encuentra mayor disponibilidad y se puede depositar todo el Pb posible, por el contrario en la figura 4.15.B corresponde a el S4 donde se representa el sistema Pb(II)- β -CD sobre el EPC, las especies se encuentran formando un electrodo modificado, según este modelo se puede observar que cuando la CD se encuentra adsorbida sobre el EPC disminuye el área activa de ésta. Para que el Pb pueda reducirse tendrá que hacerlo entrando a través de la cavidad de la CD, est proceso requiere de mayor energía para llevar, y al encontrarse disminuida el área electroactiva también decrece la corriente de pico anódico del proceso de oxidación de Pb(II).

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



15.A

15.B

Figura 4.15. Esquema de la superficie del EPC con Pb en ausencia y presencia de β -CD

La determinación de un complejo superficial entre $\text{Pb(II)}-\beta\text{-CD}$ y $\text{Pb(II)}-\alpha\text{-CD}$, es muy importante ya que confirma la posibilidad de detectar por medio de una película de CDs la presencia de Pb(II) en un medio determinado, a través de un complejo de inclusión superficial.

Hasta el momento se comprobó que existe la formación del complejo de inclusión superficial y es necesario conocer de la existencia del complejo en solución, por lo que a continuación se realizó un estudio para la determinación de una constante de formación del complejo de inclusión, empleando la técnica de espectrofotometría UV-Vis con el apoyo de métodos computacionales como SQUAD [Anexo C].

4.4.3. Determinación de una constante de formación entre $\text{Pb(II)}-\beta\text{-CD}$ en un medio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M a $\text{pH} = 6.2$

Uno de los objetivos de este trabajo como se ha mencionado es encontrar la manera eficaz de detectar metales pesados, ya que son altamente tóxicos y están ampliamente distribuidos en el medio ambiente, y es común encontrar concentraciones mayores a las permitidas causando daños severos en los seres

vivos. Los afluentes en los que se encuentran suelen tener un pH entre 6 y 7 aproximadamente y por lo tanto, se deben considerar estas condiciones experimentales al realizar los estudios del sistema. Por lo tanto este estudio se pretende presentar la formación de un complejo de inclusión en solución entre Pb(II) y β -CD en un medio de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M a pH = 6.2. Se ha reportado que el Pb(II) puede formar complejos con el ion CH_3COO^- , esta especie ha sido detectadas por medio de estudios UV-Vis. Los complejos de PbAc_2 presenta bandas de absorción que permite detectar su formación en solución. Esta propiedad puede ser utilizada para determinar la formación de complejos de inclusión de este tipo de especies en la cavidad de CD, siguiendo la variación de la banda de absorción del complejo. Si se efectúa la oclusión de esta especie la banda de absorción en el UV-Vis, sufriría cambios en la intensidad de señal, este comportamiento permitió encontrar la constante de formación del complejo de inclusión por dos métodos el espectrofotométrico y el electroquímico.

Para este estudio se utilizó una solución de Pb(II) 1×10^{-4} M en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M a pH = 6.2, a la que se le realizaron adiciones sucesivas de 12.5 μL de una solución de β -CD 4×10^{-3} M, tanto para el estudio voltamperométrico y espectrofotométrico.

4.4.3.1. Estudio de voltamperometría cíclica.

Los voltamperogramas cíclicos se realizaron aplicando un programa de potencial de -1.5 a 0.6 V iniciando de $E_{i=0} = -0.05$ V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En la figura 4.16 A, se muestra el proceso de oxidación de Pb(II) de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema de Pb(II) en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ después de cada una de las adiciones de solución de β -CD. Se puede observar que la señal de Pb(II) se localiza en un potencial de pico de -0.845 V, esta señal se asocia al comportamiento redox de $[\text{PbAc}_2]$ que existe en la solución de acetatos (PbAc_2). Para las primeras adiciones de β -CD, se observa un incremento

en la ipa hasta alcanzar un máximo posteriormente disminuye, además el Epa se desplaza haciéndose más catódico (-0.855 a -0.865 V). La variación de la ipa se puede ver con mayor claridad en la figura 4.16 B, que representa un gráfico de ipa en función de la $[\beta\text{-CD}]$, este comportamiento sugiere que al adicionar $\beta\text{-CD}$ la superficie del EPC se ve afectada haciéndose más sensible, a la repuesta electroquímica con las primeras adiciones, posteriormente la disminución de la corriente, es debida a que aumentan la $[\beta\text{-CD}]$, ésta comienza a encapsular al complejo de PbAc_2 , favoreciendo la formación del complejo de inclusión.

De esta manera, se evidencia la formación del complejo de inclusión por la técnica electroquímica y con la ayuda de la espectrofotométrica UV-Vis se determinar la formación del complejo de inclusión en solución.

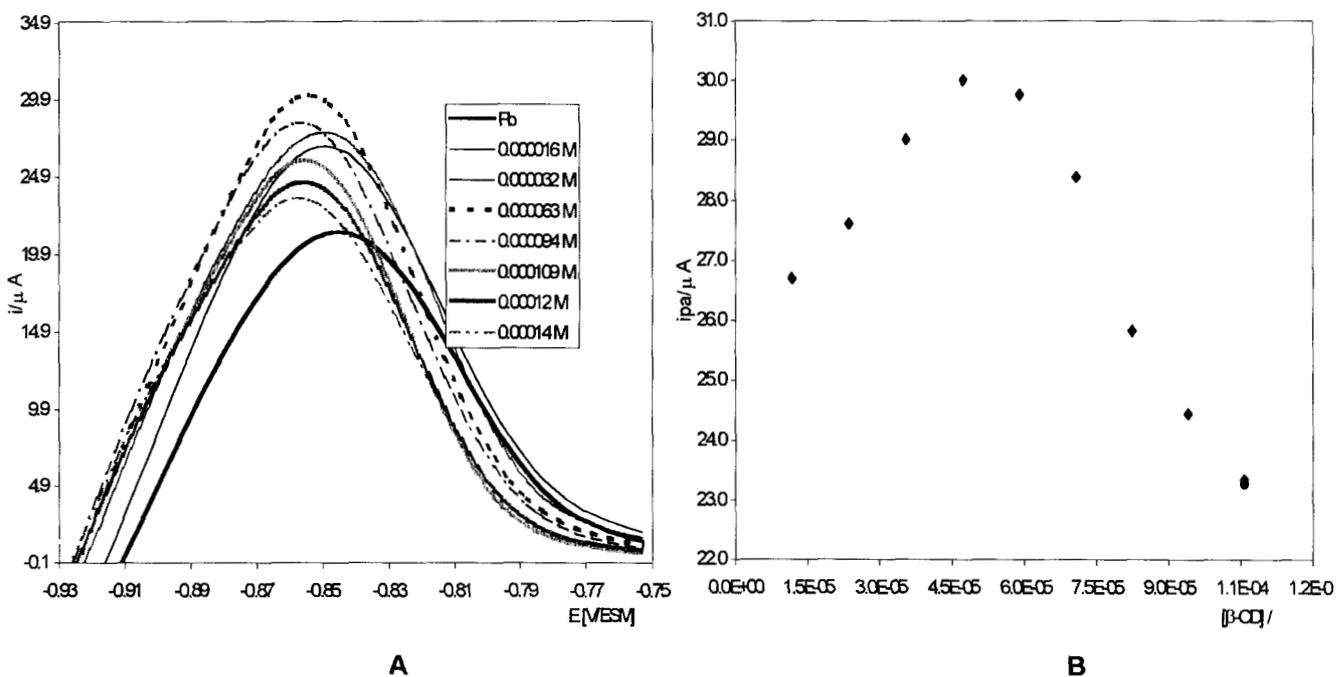


Figura.4.15. A) Voltamperograma cíclico del sistema $\text{Pb (II)} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} 0.024 \text{ M}$ $\text{pH} = 6.2 \text{ M}$, con adiciones sucesivas de $12.5 \mu\text{L}$ de una solución de $\beta\text{-CD} 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, iniciando de $E_{i=0} = -0.05 \text{ V}$ a una velocidad de barrido de 0.1 V/s . B) Gráfico de ipa en función de la $[\beta\text{-CD}]$.

4.4.3.2. Estudio espectrofotométrico.

Se estudio el comportamiento espectrofotométrico de los complejos de inclusión en un medio de acetatos, para calcular una constante de formación entre PbAc_2 β -CD

El sistema de trabajo consistió en una solución de Pb(II) en acetato de amonio 0.024 M pH 6.2, al que se realizaron adiciones sucesivas de una solución de β -CD de concentración 4×10^{-3} M. En la figura 4.17, se muestran los espectros de absorción experimentales corregidos por dilución. Se puede observar en los espectros de absorción que a medida que se incrementa la concentración de β -CD, la banda de absorción localizada en una longitud de onda de 226 nm, va disminuyendo y se desplaza, lo cual indica que el plomo esta interaccionando con la β -CD formando un complejo de inclusión. Es importante mencionar que a las condiciones experimentales de Pb(II) esta coordinado con los iones acetato y es muy probable que este último favorezca la formación del complejo de inclusión con la β -CD.

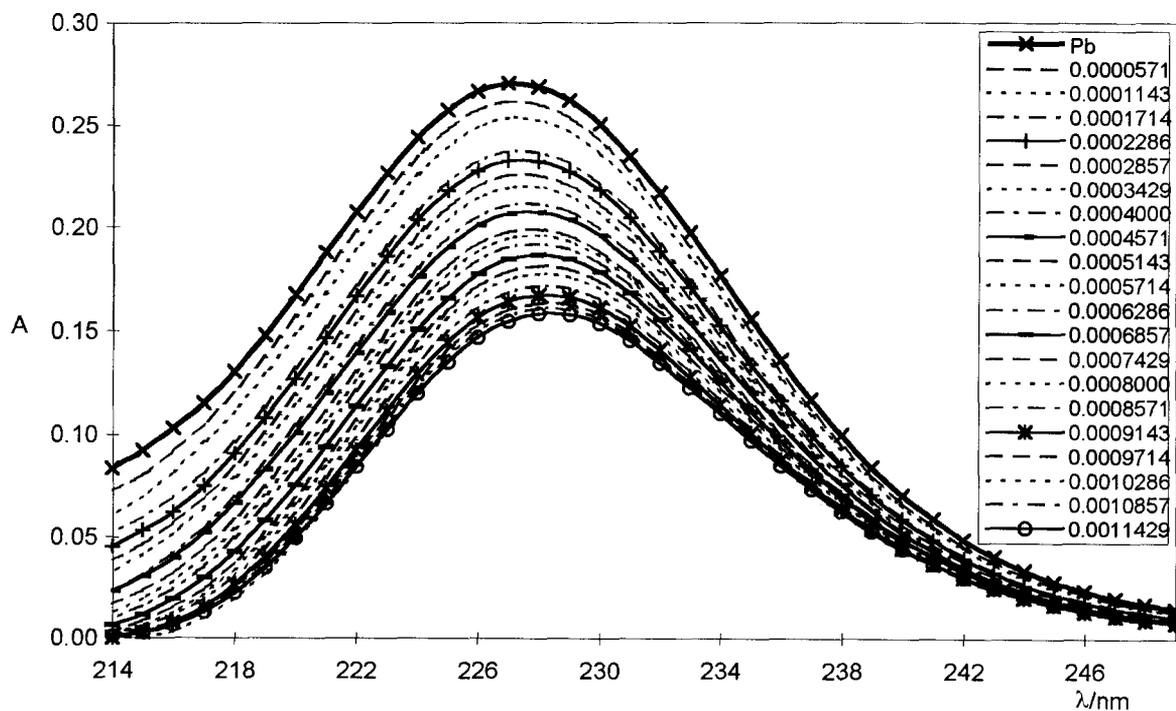


Figura 4.16. Espectros de absorción de un sistema de Pb^{2+} 10^{-4} M en un medio de acetatos con adiciones sucesivas de β -CD

A partir de los espectros obtenidos y con ayuda de un programa computacional Squad, se calculó una $\log\beta$ de formación para un modelo químico de estequiometría 1:1, obteniendo un valor de constante de formación de $3.216 \pm 3.1 \times 10^{-2}$, para el mejor refinamiento de los datos experimentales se ajustaron mejor a los datos teóricos. En la figura 4.18, se muestran los espectros de absorción teóricos para este sistema. Se observa que presentan la disminución de la absorbencia y el desplazamiento de la banda de absorción.

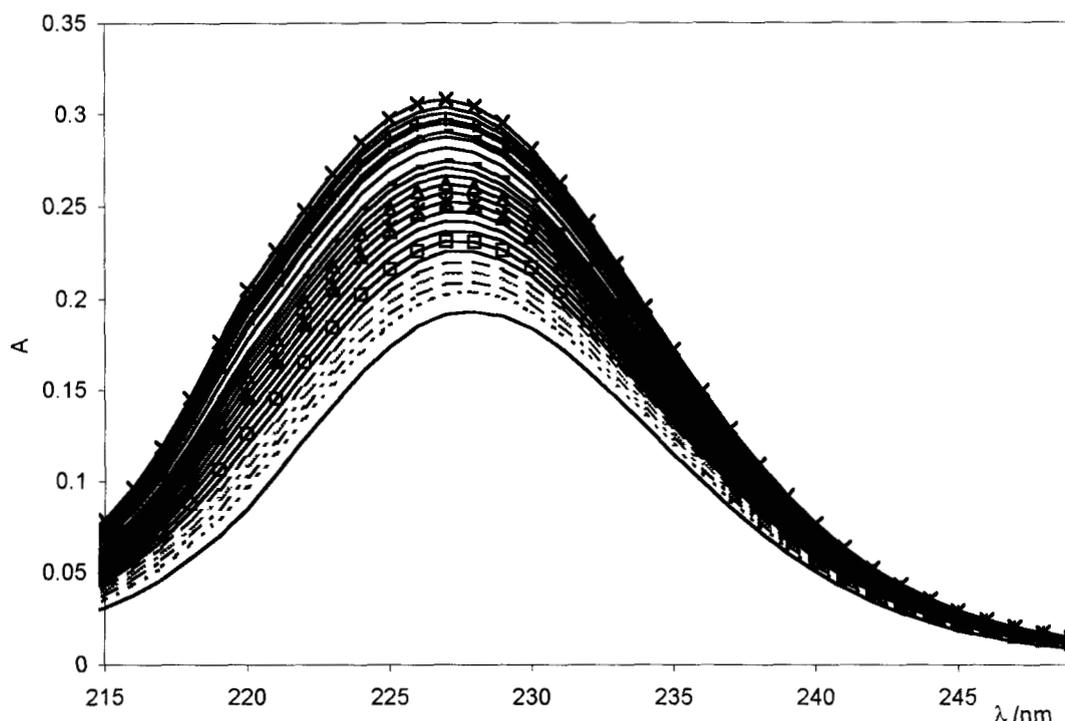


Figura 4.17. Espectros de absorción teóricos del sistema de $\text{Pb}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$ en un medio de acetatos con adiciones sucesivas de $\beta\text{-CD}$.

Con la obtención de este resultados, se comprueba la formación de un complejo de inclusión en solución.

Con todo los estudios realizados para las especies de $\beta\text{-CD}$ con Pb(II) , se obtuvo mayor información de la formación del complejo de inclusión, tanto en solución como en la superficie del electrodo, con lo que se confirma que los electrodos modificados sí detectan Pb(II) libre y $\text{Pb-}\beta\text{-CD}$.

Conclusiones.

Con base en los resultados anteriores se propone que el Pb^{+2} con β -CD, interaccionan formando complejo de inclusión, esto se establece en función del procesos electroquímicos del Pb^{+2} en presencia de CD.

A partir de los resultados obtenidos hasta el momento, se concluye que el Pb^{2+} y la β -CD puede interaccionar dependiendo de la relación de concentraciones en que se encuentran en la solución. En el caso en que el Pb^{2+} están en exceso la disminución de en la corriente de pico anódico se puede atribuir a la formación de un complejo de inclusión, por lo que al ir adicionando β -CD gradualmente se da mayor oportunidad al Pb^{2+} de incluirse en su cavidad y por lo tanto el Pb(II) ya no se encuentra expuesto en la solución. Por otro lado en el caso del S4 podemos decir que la interacción entre estas especies también esta dada por la formación de un complejo de inclusión, comparando el S4 y el S0, es evidente que al ir incrementando la concentración de Pb (II) la corriente de pico también se incrementa, sin embargo, en el S4 la corriente de pico es aproximadamente la mitad que la del S0, además de que existe un desplazamiento en los potenciales de pico entre estos sistemas y por lo tanto podemos decir que esto corrobora lo encontrado en el S3.

Por otro lado, otra confirmación de la formación del complejo de inclusión fue en el E_{eq} y la constante de formación superficial del complejo de inclusión calculada.

La evidencia de un complejo superficial ratifica la proposición que se realizó en el capítulo 3, ya que por medio de un a película polimérica se podrá utilizar para detectar Pb(II) cuando se incluye en la CD.

Se evidencia la formación del complejo de inclusión en solución entre el Pb(II) y β -CD, favorecido por el medio electrolítico. La constante de formación fue calculada en solución, se obtuvo alimentando datos de los espectros de absorción a un programa computacional SQUAD.

REFERENCIAS.

1. Clarke J.R., John H. C. and Stephen F. L.. Adv. Carboh. Chem. and Biochem. 46 (1988) 205-249.
2. Kaifer E. Á., Pablo A. Q. and Jodi M. S. J.Inclus. Phenom. 7 (1989) 107-115.
3. Buvári Ágnes and Lajos Barcza. J.Inclus. Phenom. 7 (1989) 379-389.
4. Martín V.J., P. Letellier and P. Hemery. Electrochem. Acta 17 (1995) 2749-2753.
5. Rekharsky V. Mikhal, Yoshihica Inoue. Chem. Rev. 98 (1998) 1875-1917.
6. Greef, R. Peat. Potencial sweep technicques and cyclic voltammetry. Instrumental Methods in Electrochemistry. Edit. Ellis Horwood Limeted. Gran Bretaña (1980) 178-228.
7. Bard Allens. "Electrochemicals Methods" Edit U.S.A. (1980)
- 8 Retna Raj C., R. Ramaraj. Electrochemical acta. 44 (1999) 2685-2691.
9. D'Annibale A., R. Regoli. Electroanalysis. 11 (1999) 505-510.

CONCLUSIONES GENERALES



CONCLUSIONES GENERALES.

En función de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se establece que las Ciclodextrinas son sistemas moléculas de gran interés, ya que por sus propiedades moleculares han sido aplicadas ampliamente. Presentan una gran capacidad de atrapar moléculas dentro de su cavidad, propiedad que en este trabajo fue bien aprovechada, tanto en la generación de películas y en la formación de complejos de inclusión.

Se determinó la capacidad de las CDs para formar polímeros conductores por Voltamperometría cíclica, aplicando un programa de potencial de ciclos sucesivos.

Los voltamperogramas cíclicos para CD presenta el comportamiento típico de la formación de un polímero conductor sobre la superficie del electrodo, y se determinaron las condiciones óptimas donde se favorece la formación, las cuales se enuncian a continuación: en un medio electrolítico de HClO_4 1M pH = 6, sobre un EPC aplicando un programa de potencial iniciando en dirección anódica de 0.9 a -1.3 V/ESM.

Por consiguiente, se obtuvo un EPC modificado con una película polimérica de α y β -CD ($\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$ y $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$), donde $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ presenta estabilidad al ser expuestas a diferentes medios electrolíticos (HClO_4 , NaClO_4 1 y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) y presentan sensibilidad, ya que incrementan la propiedad de una especie electroactiva presente en la solución, en comparación con un EPC normal, en este caso se empleo como objeto de estudio al Pb (II), además en medios a pH = 6.2, presentan la capacidad de detectar diferentes especies, es decir se obtienen dos procesos de oxidación de Pb(0) a Pb(II) y al del complejo de inclusión Pb(II)- β -CD. En el caso del $\text{EPC}_{\text{POLI}\alpha\text{-CD}}$, presenta el mismo comportamiento de $\text{EPC}_{\text{POLI}\beta\text{-CD}}$ para un medio de HClO_4 1 M.

Se comprobó la existencia de la formación del complejo de inclusión, el cual se favorece por la presencia del los ClO_4^- y CH_3COO^- del medio electrolítico.

Se obtuvieron las constantes de formación de Pb(II)- β -CD y Pb(II)- α -CD en HClO_4 por voltamperometría cíclica y de Pb(II)- β -CD en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ por

espectrofotometría, comprobando la formación de complejos de inclusión en la superficie del electrodo y en la solución.

Por lo tanto, se pueden concretar que las especies detectadas por el $EPC_{POLI\beta-CD}$, en los electrolitos a $pH = 6.2$, si están asociadas al proceso de oxidación de $Pb(0)/Pb(II)$ para el primer pico ($-0.855 V/ESM$) y para el proceso de $Pb(0)/Pb(II)-\beta-CD$.

Y de acuerdo a que las películas poliméricas presentar mayor sensibilidad en la detección de $Pb(II)$, se pueden emplear como una alternativa para desarrollar una técnica de determinación de $Pb(II)$ en los diferentes afluentes.

Anexo A

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Desarrollo Experimental

A.1. Reactivos.

Las soluciones empleadas para la realización de este trabajo, fueron preparadas con agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega$). Todos los reactivos fueron grado analítico.

Para determinar la solubilidad de α y β -CD (Sigma), se prepararon las siguientes soluciones electrolíticas: H_2SO_4 (Merck), KCl (Baker), KOH (Baker), NaOH (Baker), HClO_4 (Merck) a una concentración 1 M y una solución de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH 6, que se preparó a partir de CH_3COOH (Mallinckrodt) y NH_4OH (EM-Merck).

Las soluciones que se emplearon como electrolitos soporte fueron HClO_4 1 M a pH 0 y 6, H_2SO_4 1 M pH 0 y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH 6.

Las cantidades de β -CD (Sigma) fueron para obtener disoluciones de 0.01 M y 4×10^{-3} M adicionándolo en HClO_4 1 M. Las soluciones de anilina fueron preparadas adicionando ésta, en una disolución de H_2SO_4 1 M.

Las soluciones de plomo fueron preparadas a partir de una sal de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (J.T. Baker) la concentración de estas soluciones fueron de 0.1 M y 1×10^{-4} M.

El electrodo de pasta de carbono (EPC), se preparó a partir de polvo de grafito 99.99% grado monocristalino (Alfa AESAR) y aceite de nujol (Fluka).

A.2 Instrumentos.

La voltamperometría cíclica se realizó en un Potenciostato BAS-100W, empleando una celda con un sistema de tres electrodos. Un electrodo de sulfato mercuroso (ESM) como electrodo de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y como electrodos de trabajo se utilizaron una placa de Au, un

electrodo de carbón vítreo (ECV) y un electrodo de pasta de carbono (EPC). La celda electroquímica empleada se muestra en la figura A.1.

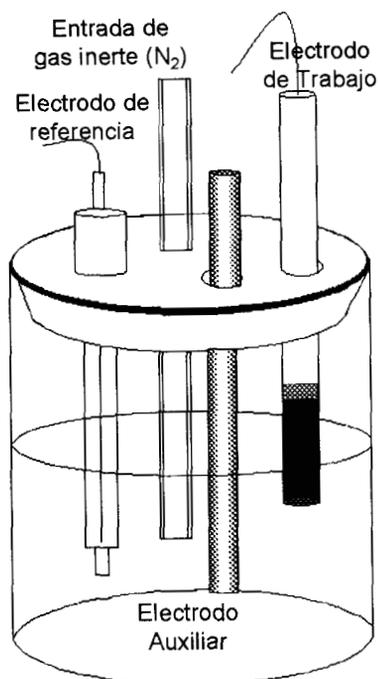


Figura A.1. Celda electroquímica empleada en este trabajo.

Para la obtención de los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS Lamda-20 Perkin-Elmer, un baño térmico para mantener la temperatura a $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, un potenciómetro Tacussel LPH430T con electrodo de vidrio.

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

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

Es importante mencionar que la superficie del electrodo fue renovada después de cada barrido de potencial, esto se realizó expulsando un poco de pasta y limpiando el exceso sobre un papel filtro.

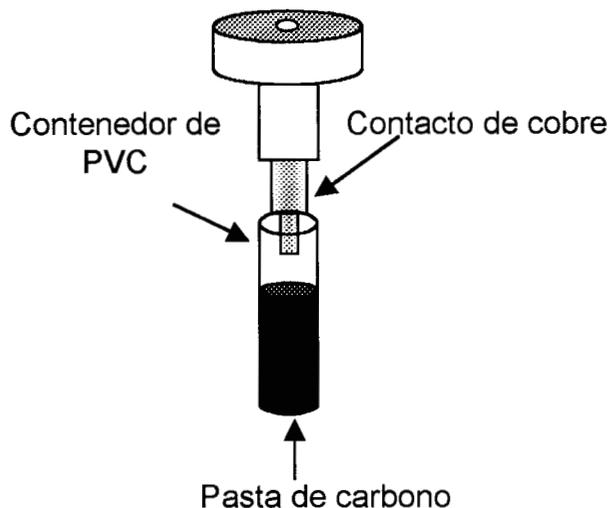


Figura A.2. Construcción del electrodo de pasta de carbono.

A.4. Soluciones para el proceso de electropolimerización.

En el estudio de la electropolimerización de β -CD, se emplearon diferentes electrolitos. Para la selección de las condiciones óptimas obtención de polímeros conductores de CD, se emplearon diferentes electrolitos soportes, preparando las siguientes soluciones:

A.4.1. Soluciones de β -CD.

Para la electropolimerización de β -CD, se utilizó una solución 0.01 M y 4×10^{-3} M en HClO_4 1 M en HClO_4 1 M

Soluciones de 0.01 M de β -CD en NaClO_4 1 M y en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M.

A partir de encontrar las condiciones óptimas de polimerización para β -CD, se prepara una solución de α -CD 0.01 M en HClO_4 1 M.

A.4.2 Soluciones de Anilina.

Con la finalidad de mejorar el crecimiento de la película polimérica de β -CD, se realizó un estudio de un polímero conductor de anilina (PANI), para formar un composite con la β -CD, por lo que se prepararon las siguientes soluciones:

Es importante mencionar que la anilina fue destilada antes de la preparación de la solución.

Para tener un punto de comparación se preparó una solución de anilina 0.1 M en un electrolito de H_2SO_4 1 M.

Para el composite, se preparó una solución de anilina 0.1 M más β -CD 0.01 en un electrolito de H_2SO_4 1 M.

A.4.3. Estabilidad de la película polimérica.

Para el estudio de la estabilidad de la película polimérica sintetizada a partir de β -CD en HClO_4 1 M sobre EPC, se utilizaron los siguientes electrolitos: HClO_4 1 M, NaClO_4 1 M pH = 6.2 y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH =6.2

A.4.4. Aplicación de la película polimérica.

En el estudio de la detección de Pb(II) con la película polimérica sintetizada a partir de β -CD en HClO_4 1 M sobre EPC, se emplearon los electrolitos anteriores y se les adicionó Pb(II) para obtener una concentración de 1×10^{-4} M.

A.5. Soluciones para la formación del complejo de inclusión.

Para este estudio se caracterizó por voltamperometría cíclica al Pb(II), a partir de una solución de Pb(II) 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M.

Posteriormente, se prepararon soluciones de β -CD y Pb^{2+} en HClO_4 1M, para los diferentes estudios por voltamperometría cíclica de la formación de los complejos de inclusión, a los cuales se les designó el nombre de sistema 1, 2, 3, 4 y 0. Estos sistemas se describen a continuación.

A.5.1. Sistema 1 y 2.

Estos sistemas se emplearon para encontrar las condiciones óptimas de estudio del complejo de inclusión entre β -CD y Pb^{2+} en solución, ya que se encontró evidencia de la formación de oligómeros en la solución. Por lo tanto, los sistemas consisten de soluciones de β -CD 0.01 M y Pb^{2+} a 10^{-4} M en HClO_4 1M.

Sistema 1 es una solución no tratada y el **Sistema 2** es solución con un tratamiento de sonificación durante 15 minutos previo a la experimentación, con la finalidad de mantener la solución homogénea

A.5.2. Sistema 3, 4 y 0.

Estos sistemas, se emplearon para evidenciar y obtener una constante de formación superficial de la formación del complejo de inclusión entre β -CD y Pb^{2+} .

Sistema 3 (S3), consistió en una solución de Pb^{2+} 1×10^{-4} M en HClO_4 1 M, al que se realizaron adiciones sucesivas de 12.5 μL de una solución de β -CD 4×10^{-3} M.

Sistema 4 (S4), consistió en una solución de β -CD 0.01 en HClO_4 1 M a la que se realizaron adiciones sucesivas de 12.5 μL de Pb^{2+} 0.1 M. Este sistema también se realizó con α -CD 0.01 en HClO_4 1 M.

Sistema 0 (S0), consistió en una solución de HClO_4 1 M a la que se realizaron adiciones sucesivas de 12.5 μL de Pb^{2+} 0.1 M.

Los sistemas fueron desoxigenados burbujeando Nitrógeno (N_2) durante 30 minutos y después de cada adición se burbujeo N_2 por 2 minutos.

A.5.3. Sistema de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH 6.

Este sistema se preparó para estudiar la formación de un complejo de inclusión en solución por las técnicas de voltamperometría cíclica y espectrofotométrica.

Para este sistema se preparó una solución de Pb^{2+} 10^{-4} M en $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0.024 M pH 6, al que se realizaron adiciones sucesivas de 12.5 μL de una solución de β -CD 4×10^{-3} M.

Anexo B
Voltamperometría cíclica

B.1. Voltamperometría cíclica

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

B.2. Fundamentos de Voltamperometría cíclica.

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

además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento.

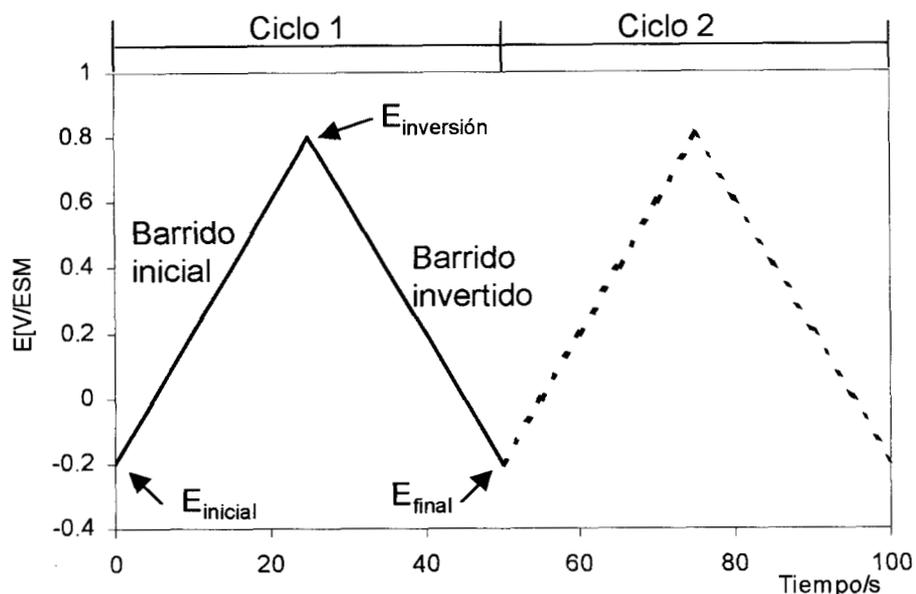


Figura 1. Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.

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

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

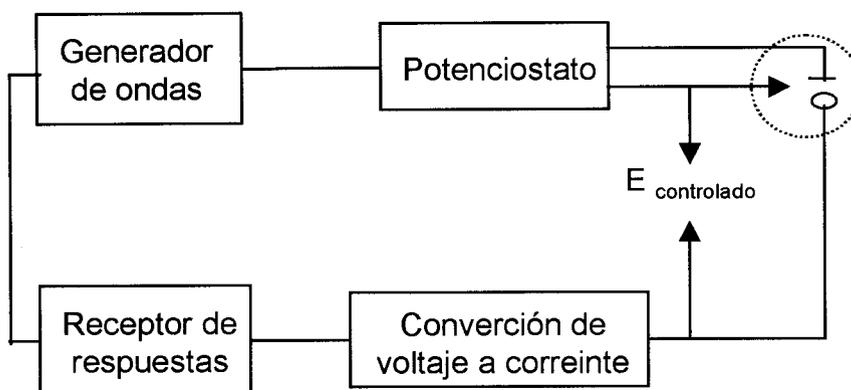


Figura 2. Instrumentos para VC. Designación de electrodos: O — Trabajo, I — auxiliar, ← referencia.

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

Referencias.

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

Anexo C

**MÉTODO COMPUTACIONAL
SQUAD**

C.1. SQUAD.

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

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

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

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

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

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

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

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

Se alimentan datos: Espectrofotométricos y modelos químicos (estequiométricos). Método empleado es por minimización de la suma de cuadrados residuales de las absorbancias.

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

Referencias.

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