

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DISEÑO Y PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE ORO
MODIFICADOS CON COMPLEJOS DE Ni-
HEXACIANOFERRATO Y DENDRÍMEROS PAMAM PARA LA
DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE
POTASIO EN MEDIO ACUOSO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

JESÚS ALBERTO LÓPEZ DOMÍNGUEZ

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2006.

BIBLIOTECA CENTRAL UAQ

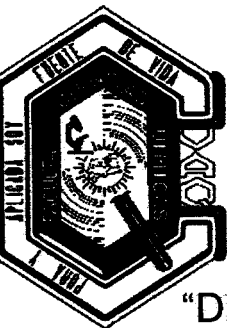
No. Adq. 472347

No. Título _____

Clas. TS

541.3124

L864d



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DISEÑO Y PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE ORO
MODIFICADOS CON COMPLEJOS DE Ni-
HEXACIANO FERRATO Y DENDRÍMEROS PAMAM PARA LA
DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE
POTASIO EN MEDIO ACUOSO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

JESÚS ALBERTO LÓPEZ DOMÍNGUEZ

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR

SINODALES

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR
DIRECTOR

Dra. SANDRA OLIMPIA MENDOZA DÍAZ
SINODAL

M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES
SINODAL

Dr. YUNNY MEAS VONG
SINODAL

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar con financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT.

...A mis padres, Pilar y Guillermo por el amor que vertido en mi persona ha sido el ímpetu y la fuerza que me mueve, por su ejemplo de vida que es timón en mi caminar... A mi hermano Guillermo por su cariño tan grande, por ser modelo que me inspira, por ser mi "hermano mayor"...

A Dios tributo esta ofrenda sencilla, por el don de la vida, por llenar mi camino de dicha y permitirme conocer el mundo en compañía de un gran número de personas de las que he podido aprender y que han sido sustento, apoyo, aliento... y a quienes no puedo menos que dar mi más sincero

AGRADECIMIENTO.

A mis padres por su comprensión y apoyo, por su caricia y ejemplo...

A mi hermano, por el tierno cariño que me llena de confianza, por el apoyo desmedido que siempre me ha dado...

A mis tías Blanca y María por el interés en mi persona, en mi trabajo, por su cariño sincero.

A la memoria de mi mamá Tere, quien me dio tanto cariño y, quien seguro estoy, comparte gustosa la realización de esta meta.

A la memoria de mi abuelito Jesús Domínguez.

Al Profr. Gustavo Pedraza por el apoyo brindado a lo largo de mi carrera y ahora por la dedicación puesta en la revisión y consejos a este trabajo.

A la Dra. Sandra Mendoza por los oportunos comentarios a mi trabajo y por apoyar mis inquietudes académicas.

Al Dr. Yunny Meas por la revisión minuciosa de mi trabajo y las observaciones tan enriquecedoras que de ahí derivaron.

A Luis Godínez por aceptar dirigir mi trabajo de tesis, por inspirar con su ejemplo como profesionalista mi carrera y aún más, por su sincera amistad.

Al Profr. Alfonso Pérez Buenrostro, que en su desinteresada labor como formador he tenido la fortuna de encontrarme desde los años previos a la licenciatura y que siempre ha apoyado mi carrera.

A Carolina por el tiempo compartido, por el apoyo que me ha otorgado, por ser hoy y siempre mi amiga.

A Diana por su amistad y cariño, por el apoyo brindado y sus palabras de aliento que fueron fuerza impulsora cuando era presa de la fatiga y por todo lo demás.

A Sheila por su tiempo y compañía, por ser un apoyo constante en lo mundano y lo emotivo, por contagiarme su alegría y entusiasmo y arrancarme sonrisas...

A Marisol y Ardelia por la paciencia concedida a mi palabra, por darme su amistad y su cariño.

A Mari y Ariana por su cariño y amistad tan especial.

A mis amigos y amigas que han estado cerca de mí y que han dado a mi paso por la licenciatura matices tan entrañables: Claudia, Diego, Nadia, Víctor, José Antonio, Fátima, Pablo, Bricia, Virgilio, Gilda, Edith, Iliana, Carolina E., Rodrigo, Vero, Lupita L., Luz...

A mis compañeras(o) de QFB Susi, Bere, Ceci, Karla, Carina, Mariane, Mireya, Lupita, Marisol, Ardelia, Irene y Rogelio, por la gran paciencia, por la experiencia compartida y por permitirme aprender de ellos y haber compartido una linda amistad.

Al grupo de investigación en el CIDETEQ: Erika, Janet, Juan, Juan Manuel, Miguel, les agradezco profundamente que me arroparan entre ustedes, compartiendo tan generosamente su tiempo, espacio y conocimiento. Mi particular agradecimiento a Juan por su generosidad al dar respuesta a mis

interrogantes, por compartir desinteresadamente sus métodos de trabajo, por su disponibilidad en todo tiempo que este aprendizaje requería.

Al CIDETEQ por la oportunidad brindada para desarrollar mi trabajo de tesis en sus instalaciones.

A la Facultad de Química, a su gente, por haber sido cobijo de mis inquietudes académicas y haber dado forma al anhelo, más que de una profesión, de conocimiento. Por la oportunidad de formarme entre sus muros y la buena acogida que siempre dio a mi persona e iniciativas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de licenciatura.

A los maestros que ya sea académicamente o en una forma más personal han contribuido en mi formación...

A los lectores de mi trabajo por el interés en éste y el tiempo invertido.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE CUADROS	viii
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1 Dendrímeros	3
II.1.1 Estructura	4
II.1.1.1 Constitución	4
II.1.1.2 Geometría fractal	5
II.1.1.2.1 Fractalidad de los dendrímeros	5
II.1.2 Síntesis	5
II.1.2.1 Síntesis divergente	6
II.1.2.2 Síntesis convergente	8
II.1.3 Propiedades	9
II.1.4 Dendrímeros PAMAM	9
II.1.4.1 Estructura	10
II.2 Electroquímica	13
II.2.1 Métodos electroquímicos	13
II.2.1.1 Métodos a potencial controlado	14
II.2.1.1.1 Voltametría cíclica	14
II.2.2 Electroodos	16
II.2.2.1 Potencial de electrodo	16
II.2.2.1.1 Potencial químico	17
II.2.2.1.2 Potencial electroquímico	17
II.2.2.1.3 Potencial eléctrico	18
II.2.2.1.4 Determinación del potencial de una interfase	18
II.2.2.1.5 Relación entre E y a_i	19

II.2.2.1.6	Electrodos de primera clase	19
II.2.2.1.7	Electrodos de segunda clase	19
II.2.2.2	Electrodo de referencia	20
II.2.2.2.1	Electrodo de plata-cloruro de plata	20
II.2.2.3	Sobrepotencial	21
II.2.2.4	Contra electrodo	21
II.2.2.5	Electrodos selectivos de iones	21
II.2.2.5.1	Método de iso-potencial	23
II.2.2.5.2	Método gráfico	23
II.3	Superficies modificadas	24
II.3.1	Electrodos modificados	24
II.3.1.1	Adsorción física	25
II.3.1.2	Adsorción química	25
II.3.2	Modificación de electrodos de oro	26
II.3.2.1	Electrodos de oro modificados con alcanotioles	27
II.3.2.2	Electrodos modificados con materiales dendríticos	29
II.3.3	Materiales electroactivos	29
II.3.3.1	Hexacianometalatos	30
II.3.3.1.1	Ferrocianuro de níquel	31
II.3.3.1.1.1	Reacciones de inserción electroquímica del NiHCF	32
II.4	El potasio	32
II.4.1	Importancia biológica del potasio	33
III.	HIPÓTESIS	35
IV.	OBJETIVOS	36
IV.1	General	36
IV.2	Específicos	36
V.	METODOLOGÍA	37
V.1	Materiales	37
V.2	Reactivos	37
V.3	Métodos	37
V.3.1	Limpieza del electrodo de oro policristalino	37

V.3.1.1 Verificación de la limpieza del electrodo	38
V.3.2 Modificación del electrodo de oro policristalino con tioles	39
V.3.2.1 Verificación de la agregación de SC y SA sobre la superficie del electrodo	39
V.3.3 Agregación electrostática de materiales dendríticos sobre las submonocapas de tioles	39
V.3.4 Agregación covalente de materiales dendríticos sobre las submonocapas de tioles	39
V.3.5 Formación del hexacianoferrato de níquel sobre las superficies preparadas	40
V.3.6 Caracterización del electrodo en cloruro de potasio	40
V.3.6.1 Sin controlar la fuerza iónica	40
V.3.6.2 Controlando la fuerza iónica con adición de cloruro de estroncio	40
VI. RESULTADOS	42
VI.1 Limpieza del electrodo y determinación del área real	42
VI.2 Determinación del área geométrica del electrodo	43
VI.3 Caracterización de las monocapas autoensambladas de SA y SC	45
VI.3.1 Calculo de la masa asociada a la desorción de tioles sobre oro	46
VI.4 Formación del hexacianoferrato de níquel en las superficies preparadas	47
VI.5 Caracterización en cloruro de potasio	50
VII. DISCUSIONES	56
VIII. CONCLUSIONES	63
IX. BIBLIOGRAFÍA	65
X. ANEXOS	70
Anexo I – Reactivos	70
Anexo II – Preparación de disoluciones	73
Anexo III – Lista de abreviaturas, acrónimos y símbolos utilizados.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Semejanza entre un árbol y un dendrímero.	3
2	Regiones de un dendrímero (en color negro); a) centro; b) ramificaciones, c) grupos periféricos.	4
3	Esquema de la formación de generaciones de crecimiento monomérico (G0, G1, G2, G3).	6
4	Construcción de dendrímeros por la ruta divergente.	7
5	Síntesis divergente. Esquema de la síntesis de Vögtle y col.	7
6	Construcción de dendrímeros por la ruta convergente.	8
7	Síntesis convergente. Esquema de la síntesis de dendrímeros aril esterés con la incorporación de unidades de tetrafulvalenos.	8
8	Imágenes instantáneas de dendrímeros PAMAM G7 y G8 luego de simulación de dinámica molecular a $T = 300$ K.	10
9	Imagen esquemática de dos dimensiones de dendrímeros starburst generación n.5.	11
10	Mecanismos postulados para la captación y alojamiento de Cu(II) por dendrímeros Gx NH ₂ -PAMAM en solución acuosa y en presencia de iones NO ₃ ⁻ a temperatura ambiente y pH neutro (6 < pH < 9).	13
11	A) Variación del potencial aplicado como función del tiempo en el experimento de voltametría cíclica en B y, B) forma ideal de un voltamperograma cíclico para una reacción reversible controlada por difusión.	15
12	Medición de la diferencia de potencial en una sola interfase.	18
13	Determinación de $k_{pot}^{A,B}$, por el método gráfico.	23
14	Diagramas de energía potencial vs. distancia típicos para una A) adsorción química y B) adsorción física.	26

15	Vista esquemática de las fuerzas presentes en una monocapa auto ensamblada.	27
16	Monocapa autoensamblada de alcanotioles sobre una superficie de oro.	28
17	Compuestos organosulfurados activos superficialmente que forman monocapas en oro.	28
18	1/8 de una celda unitaria de hexacianoferrato de níquel, en la que se puede apreciar la transferencia del ion potasio.	31
19	Equilibrios químicos y electroquímicos para el hexacianoferrato de níquel.	32
20	Celda electroquímica de trabajo, que muestra el sistema de tres electrodos conectados al potenciostato. Donde R representa al electrodo de referencia, T al de trabajo y C al contraelectrodo.	38
21	Representación esquemática de la metodología seguida para la preparación de cada una de las superficies estudiadas.	41
22	Efecto de la velocidad de barrido de potencial sobre la respuesta voltamperométrica del electrodo de oro limpio en una solución del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ en buffer de fosfatos de pH 7. (En la figura, cada VC corresponde a la respuesta del electrodo a las diferentes velocidades de barrido de potencial, $\nu / \text{mV s}^{-1} = \{20, 40, 60, 80, 100, 500, 1000, 1500, 2000\}$, aumentando en el sentido de la flecha).	42
23	Gráfica de $\ln i_{pc}$ vs $\ln \nu$ que se utiliza para calcular el área geométrica del electrodo.	44

24	Voltamperogramas cíclicos que muestran la desorción de las monocapas (línea negra sólida) de a) Au-SA y b) Au-SC; y el barrido sucesivo luego de la desorción (líneas en gris punteada) en KOH 0.5 M a una $v / Vs^{-1} = 0.1$.	45
25	Ejemplo de voltamperograma obtenido para la formación del NiHCF en las superficies formadas. El sentido de la flecha indica el orden en la sucesión de ciclos (del primero al último). (Este ejemplo corresponde a los primeros doce ciclos del sistema Au-SC+DA)	48
26	Representación que muestra la relación entre la carga del pico I (ver Figura 25) y el número de ciclo para los sistemas con terminación amino. (●) Au-SA; (◆) Au-SC-DA; (▲) Au-SC+DA.	49
27	Representación que muestra la relación entre la carga del pico I (ver Figura 25) y el número de ciclo para los sistemas con terminación carboxilato. (■) Au-SC; (—) Au-SA-DC;(—) Au-SA+DC.	49
28	Voltamperometrías cíclicas de Au-SA a concentración 1000 mM de potasio (—) controlando la fuerza iónica, (—) sin controlar la fuerza iónica; y 1 mM (—) controlando la fuerza iónica y (—) sin controlar la fuerza iónica.	51
29	Voltamperometrías cíclicas para Au-SC a concentración 1000 mM de potasio (—) controlando la fuerza iónica, (—) sin controlar la fuerza iónica; y 1 mM (—) controlando la fuerza iónica y (—) sin controlar la fuerza iónica.	51
30	Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SA (●) manteniendo la fuerza iónica constante; (▲) con fuerza iónica variable.	52

31	Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SC+DA (●) manteniendo la fuerza iónica constante; (▲) con fuerza iónica variable.	53
32	Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SC (■) manteniendo la fuerza iónica constante; (◆) con fuerza iónica variable.	53
33	Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SA+DC (■) manteniendo la fuerza iónica constante; (◆) con fuerza iónica variable.	54
34	Representación esquemática de las superficies A) Au-SA y B) Au-SC, formadas luego de la modificación del electrodo de oro policristalino con 2-aminoetanotiol (SA) y, ácido 3-mercaptopropiónico (SC).	56
35	Oxidación y reducción del hierro y níquel en la celda de hexacianoferrato de níquel. Los números romanos muestran la correspondencia de las especies presentes en cada uno de los cuatro picos del voltamperograma de la Figura 24.	58
36	Representación esquemática de las superficies A) Au-SA-DC y Au-SA+DC; B) Au-SC-DA y Au-SC+DA.	59
37	Muestra el arreglo del NiHCF en una capa uniforme. Este arreglo tendría un valor de recubrimiento igual a $\Gamma_{m, NiHCF}$.	60

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Parámetros de diferentes generaciones de dendrímeros PAMAM.	11
2	Grado de protonación de los grupos amino (A) terciarios y (B) terminales de los dendrímeros PAMAM G3.0, 4.0 y 5.0 a diferente pH en disolución acuosa.	12
3	Velocidad de barrido v , y corriente de pico catódico I_{pc} correspondientes a las VC de la Figura 21.	44
4	Valores de área real y geométrica para el electrodo de oro policristalino.	45
5	Parámetros voltamperométricos de la desorción de SC y SA sobre oro policristalino.	46
6	Masas asociadas a la desorción de MAEs de tioles sobre oro policristalino.	47
7	Parámetros voltamperométricos de la agregación del NiHCF sobre los sistemas bajo estudio.	50
8	Parámetros analíticos para cada uno de las interfases preparadas.	55
9	Número de moles de SC y SA en Au-SC y Au-SA respectivamente.	57
10	Parámetros de red para las formas oxidada y reducida del hexacianoferrato de níquel potasio.	60
11	Número de capas de NiHCF formadas en cada sistema estudiado.	61
12	Relación entre la fuerza iónica y las concentraciones y masas de cloruro de estroncio y cloruro de potasio para la preparación de las disoluciones de la sección All.2.1.2.	74

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon sensores potenciométricos para detectar potasio utilizando para tal efecto un electrodo soporte de oro policristalino, al que se adsorben compuestos orgánicos lineales tiolados en un extremo y con terminaciones carboxílicas o amino en el extremo opuesto, que a su vez permiten la unión electrostática de complejos de níquel-hexacianoferrato. Además, se propone y evalúa el uso y eficiencia de dendrímeros PAMAM generación 3.5 y 4.0, para incrementar la señal obtenida. Éstos se adsorben electrostática y covalentemente entre el tiol con terminación aminada (fijado en la superficie del electrodo de oro) y el complejo de níquel-hexacianoferrato, lo cual permite aumentar la señal al tener un mayor número de grupos electroactivos susceptibles de transferir carga al electrodo al entrar en contacto con los cationes evaluados en disolución. La caracterización de los electrodos de oro modificados, se lleva a cabo utilizando voltametría cíclica, la cual permite determinar los valores de recubrimiento de los compuestos modificadores. Posteriormente, los datos obtenidos se analizan y permiten obtener los límites de detección y cuantificación de los electrodos preparados así como un modelo de la transferencia iónica y electrónica para cada interfase preparada.

I. INTRODUCCIÓN

La determinación de la concentración y naturaleza de las especies químicas presentes en una disolución ha sido motivo de estudio desde hace muchos años. Este interés ha llevado a los investigadores y químicos a través de técnicas muy diversas, pasando por la gravimetría y llegando a las colorimétricas e instrumentales, para lograr métodos más sensibles y selectivos. La electroquímica plantea un gran número de posibilidades en el ámbito de la detección y cuantificación de especies químicas en disolución, siendo una de las técnicas más sensibles, ya que permite llegar a la determinación cuantitativa de compuestos en concentraciones realmente pequeñas.

Un avance en el proceso de cuantificación mediante técnicas electroquímicas, es la creación de electrodos selectivos de iones, que permiten identificar un solo tipo de catión o anión en disolución, haciendo una discriminación de otros que pudieran generar interferencias y conducir a un error, al menos es lo que se esperaría de manera ideal.

Aunque existen electrodos selectivos de iones comerciales muy variados y de muy buena calidad, éstos no abarcan todo el espectro de especies que pueden estar presentes en una disolución y, en ocasiones, no tienen la selectividad ni la capacidad para detectar algunas especies presentes en concentraciones realmente bajas.

Un método para preparar electrodos que tengan la capacidad de reconocer químicamente sustancias presentes en disolución, consiste en la modificación de superficies, lo que permite hacer de un electrodo simple de platino, cobre, oro o algún otro material, un sensor químico muy adecuado.

Para el caso particular de los metales alcalinos, se conoce que las superficies de electrodos de oro modificados con complejos de níquel-hexacianoferrato (NiHCF), exhiben un buen reconocimiento molecular. Sin embargo, la modificación de electrodos de esta manera conlleva la precipitación del complejo níquel-hexacianoferrato en la superficie del electrodo, dando lugar a un crecimiento desordenado tridimensional en multicapas poco conveniente. Es posible la

I. INTRODUCCIÓN

La determinación de la concentración y naturaleza de las especies químicas presentes en una disolución ha sido motivo de estudio desde hace muchos años. Este interés ha llevado a los investigadores y químicos a través de técnicas muy diversas, pasando por la gravimetría y llegando a las colorimétricas e instrumentales, para lograr métodos más sensibles y selectivos. La electroquímica plantea un gran número de posibilidades en el ámbito de la detección y cuantificación de especies químicas en disolución, siendo una de las técnicas más sensibles, ya que permite llegar a la determinación cuantitativa de compuestos en concentraciones realmente pequeñas.

Un avance en el proceso de cuantificación mediante técnicas electroquímicas, es la creación de electrodos selectivos de iones, que permiten identificar un solo tipo de catión o anión en disolución, haciendo una discriminación de otros que pudieran generar interferencias y conducir a un error, al menos es lo que se esperaría de manera ideal.

Aunque existen electrodos selectivos de iones comerciales muy variados y de muy buena calidad, éstos no abarcan todo el espectro de especies que pueden estar presentes en una disolución y, en ocasiones, no tienen la selectividad ni la capacidad para detectar algunas especies presentes en concentraciones realmente bajas.

Un método para preparar electrodos que tengan la capacidad de reconocer químicamente sustancias presentes en disolución, consiste en la modificación de superficies, lo que permite hacer de un electrodo simple de platino, cobre, oro o algún otro material, un sensor químico muy adecuado.

Para el caso particular de los metales alcalinos, se conoce que las superficies de electrodos de oro modificados con complejos de níquel-hexacianoferrato (NiHCF), exhiben un buen reconocimiento molecular. Sin embargo, la modificación de electrodos de esta manera conlleva la precipitación del complejo níquel-hexacianoferrato en la superficie del electrodo, dando lugar a un crecimiento desordenado tridimensional en multicapas poco conveniente. Es posible la

preparación de monocapas autoensambladas de tioles con grupos funcionales que permiten obtener arreglos estables en monocapas de níquel-hexacianoferrato perfectamente ancladas a la superficie del electrodo. Este arreglo permite un acomodo ordenado de los grupos electroactivos responsables de la detección de los cationes alcalinos, que resulta tener ventajas sobre la simple modificación con el complejo metal-hexacianoferrato en oro. Sin embargo, aún se puede mejorar este arreglo, dando posibilidades de aumentar la sensibilidad, disminuir los límites de detección y cuantificación e inclusive hacer más estable la monocapa a posibles cambios de pH, si se logra aumentar el número de grupos electroactivos, manipulando adecuadamente el ordenamiento y logrando que éstos grupos formen uniones estables con las moléculas ancladas a la superficie de oro.

Los dendrímeros, polímeros en cascada o hiper ramificados, son un grupo de compuestos orgánicos que ofrecen la posibilidad de conseguir todo lo antes señalado. Si se emplean compuestos tiolados que se adsorben químicamente formando uniones covalentes fuertes y estables con la superficie de oro y a éstos se agregan dendrímeros de poli(amidoamina) (PAMAM) con terminaciones aminadas o carboxiladas, que permiten por un lado la unión electrostática con los grupos terminales carboxílicos o amino, presentes en los tioles y, por otro pueden unir grupos de níquel-hexacianoferrato en cada una de sus terminaciones (recordar que son compuestos hiper ramificados con un crecimiento geométrico de grupos funcionales específicos ordenado y controlado), será posible incrementar, al menos en teoría, el número de grupos electroactivos en casi el número de grupos terminales del dendrímero utilizado. Al tener mayor número de moléculas del complejo níquel-hexacianoferrato, que es el responsable de la transferencia electrónica en la interfase del electrodo, se tendrán mejores límites de detección y cuantificación, posiblemente se aumentará la sensibilidad y se logrará una mayor estabilidad al cambio de pH, pudiendo corroborarse lo anterior al comparar su comportamiento con el de electrodos modificados ya reportados, mediante estudios de voltametría cíclica que además, nos pueden permitir estudiar la cinética de la transferencia electrónica en cada caso.

II. ANTECEDENTES

II.1 Dendrimeros

Los dendrimeros son macromoléculas caracterizadas por una estructura altamente ramificada de gran regularidad, forma compacta, numerosos grupos terminales y espacios entre las ramificaciones donde se pueden alojar especies presentes en su entorno. A diferencia de los polímeros típicos, donde las ramificaciones ocurren de manera aleatoria, los dendrimeros tienen una estructura ordenada y uniforme con ramificaciones controladas en cuanto a tipo y posición, características que los hacen de particular interés y que les confieren propiedades químicas y físicas diferentes a las de la mayoría de los polímeros (Froehling, 2001).

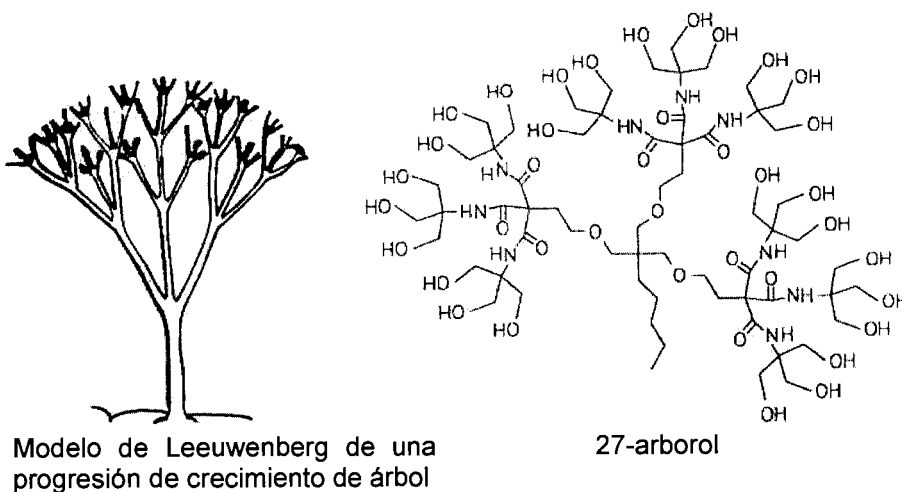


Figura 1. Semejanza entre un árbol y un dendrimer (Newkome y col., 1996).

La palabra dendrimer es un término compuesto que deriva de la expresión griega *dendron* que significa árbol y *meros* que significa parte; también se les ha llamado arboroles (ver Figura 1). La naturaleza de estos compuestos ha generado gran interés en la comunidad científica, hecho que se puede corroborar en el aumento casi exponencial de publicaciones relacionadas con el tema en las últimas décadas (Vögtle y col., 2000). Las posibilidades de uso de los dendrimeros crecen de tal manera, que su campo de aplicación se extiende a la cromatografía, fabricación de membranas, como acarreadores de tintas, en la industria farmacéutica se investigan

como transportadores de principios activos y en la formación de complejos para la producción de fármacos hasta la terapia génica, sólo por mencionar algunas de las aplicaciones reales y potenciales de estos compuestos (Newkome y col., 1996).

II.1.1 Estructura

La mayoría de las macromoléculas naturales y sintéticas tienen una estructura lineal simple consistente en la unión covalente de unidades repetitivas llamadas monómeros. Generalmente los grupos terminales no tienen el papel determinante en la actividad de estos polímeros y son más bien los grupos funcionales en los monómeros los que determinan su actividad.

II.1.1.1 Constitución

Un dendrímero tiene tres regiones fundamentales, a saber: el centro, las ramificaciones internas y los grupos periféricos, como se muestra en la Figura 2.

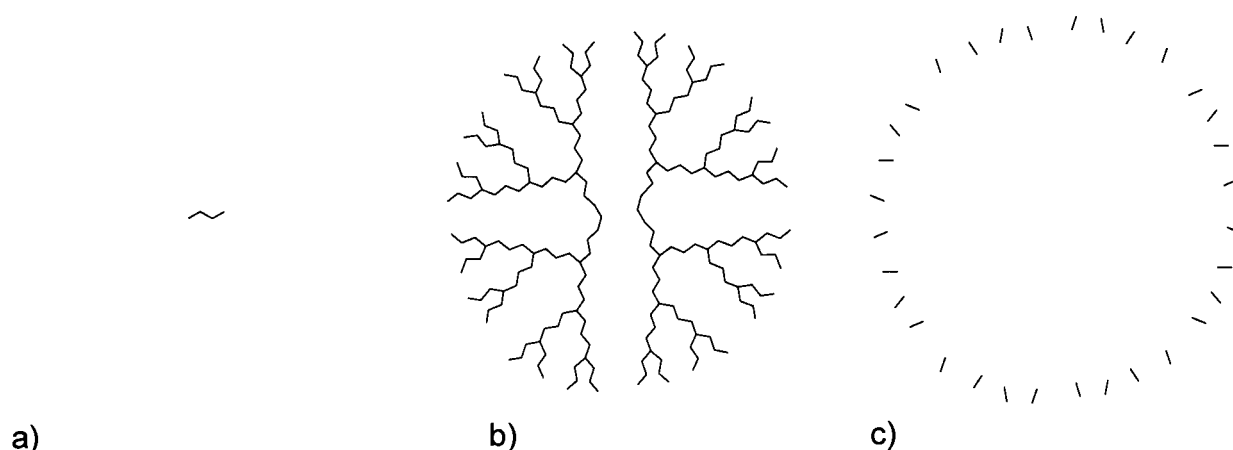


Figura 2. Regiones de un dendrímero (en color negro); a) centro, b) ramificaciones, c) grupos periféricos.

Gracias a las estructuras ampliamente ramificadas, son compuestos de gran interés desde el punto de vista funcional y que al ser monodispersos, muestran propiedades físicas diferentes a los polímeros como viscosidad, flexibilidad y distribución de densidad. Los sitios responsables de sus propiedades químicas (grupos funcionales activos) se pueden localizar en cualquiera de estas tres regiones y pueden ser de un

solo tipo, lo que daría lugar a un dendrímero monofuncional o bifuncional si contiene dos tipos de grupos funcionales diferentes (Vögtle y col., 2000).

II.1.1.2 Geometría fractal

El entendimiento de la geometría molecular permite un mejor entendimiento de las propiedades físicas de un compuesto. La geometría euclidiana clásica es indispensable para hacer un estudio de las moléculas pequeñas; de la misma manera la geometría fractal permite introducirnos en las estructuras y propiedades de los dendrímeros.

La geometría fractal, iniciada por el matemático B. B. Mandelbrot; describe patrones fractales que se adecuan al modelado de objetos naturales como las nubes, montañas y los cristales de hielo. Dos características presentes en los fractales son la “auto-semejanza”, donde cada parte es geoméricamente similar al todo, y la “no variación a escala”, que está descrita por formas que permanecen constantes sin importar la escala de observación.

II.1.1.2.1 Fractalidad de los dendrímeros

Los dendrímeros al igual que otras macromoléculas siguen una geometría fractal de crecimiento, lo cual es evidenciado al menos por las dos características mencionadas en el apartado anterior. La “auto semejanza” que es observable en cada generación, similar a la anterior y a la siguiente, así como la “no variación a escala”, apreciable en cada nivel de observación en los límites de la macroestructura (Newkome y col., 1996).

II.1.2 Síntesis

La síntesis de dendrímeros requiere de una secuencia, paso a paso, que permita construir una estructura perfectamente regular. Esto difiere con las reacciones de polimerización convencionales, en las cuales se repite la adición de monómeros a una cadena con un grupo terminal activado o la combinación aleatoria de monómeros y oligómeros en reacciones de policondensación. En la síntesis de

dendrimeros, existen dos estrategias generales: la ruta divergente y la convergente (Froehling, 2001).

II.1.2.1 Síntesis divergente

La síntesis divergente es el resultado de la adición secuencial de ramificaciones o dendrones comenzando a partir del núcleo central polifuncional, que representa la generación cero, G0 (a cada capa adicionada se le conoce como generación, ver la Figura 3).

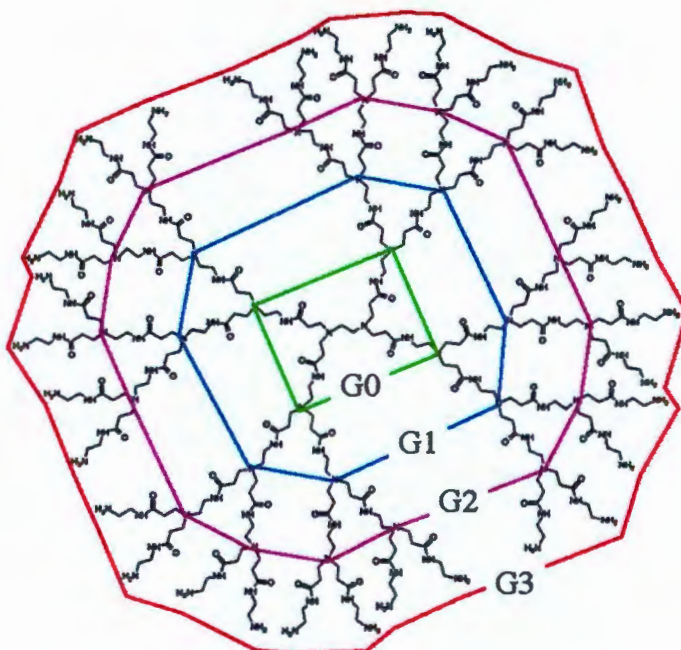


Figura 3. Esquema de la formación de generaciones de crecimiento monomérico (G0, G1, G2, G3).

El número de dendrones que se adicionan depende del número de sitios activos que posea el centro. La adición repetida de unidades (usualmente siguiendo un esquema de protección-desprotección) va formando las generaciones sucesivas (G1, G2, ...) y en cada generación, el número de grupos terminales expuesto va creciendo de manera exponencial (Figura 4).

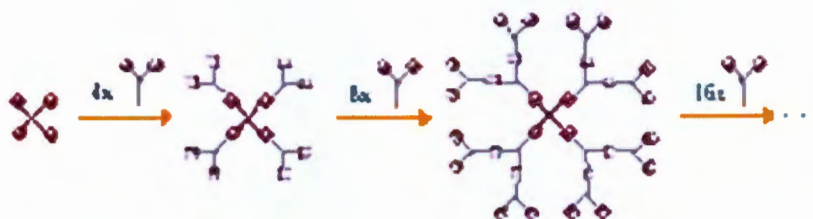


Figura 4. Construcción de dendrímeros por la ruta divergente (Cruz y Guadarrama, 2004).

Un crecimiento defectuoso o reacciones incompletas darán lugar a errores en la ramificación, los cuales resultan más problemáticos cuando ocurren en la síntesis de las primeras generaciones.

Un ejemplo de síntesis divergente puede ser apreciado en la Figura 5:

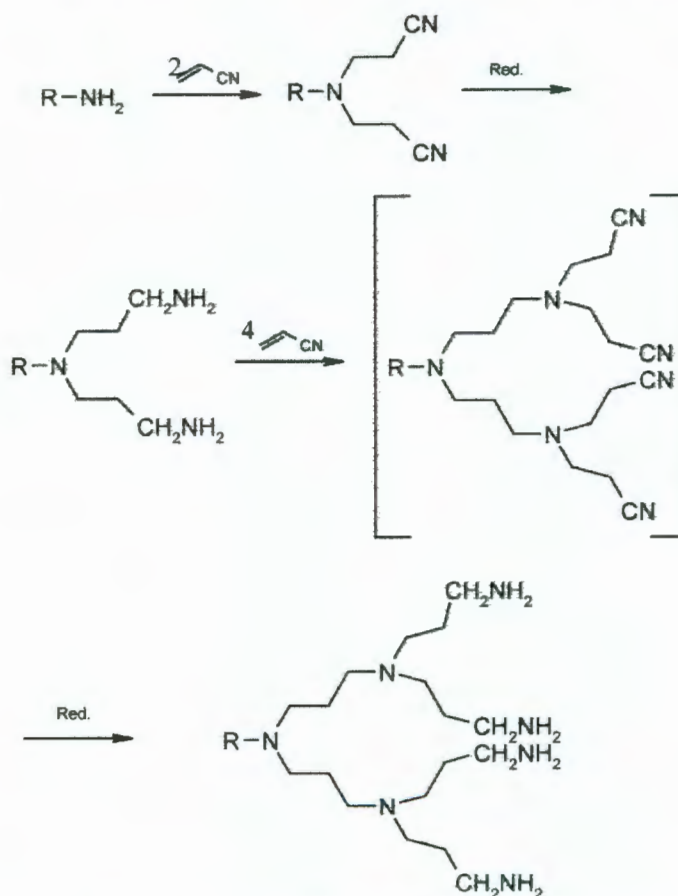


Figura 5. Síntesis divergente. Esquema de la síntesis original de Vögtle y col. (Newkome y col., 1996).

II.1.2.2 Síntesis convergente

Otra estrategia para la construcción de dendrímeros es la síntesis convergente, donde los dendrones son sintetizados y posteriormente unidos para formar el dendrímero, es una síntesis de afuera hacia adentro, como se muestra en la Figura 6 (Newkome y col., 1996).

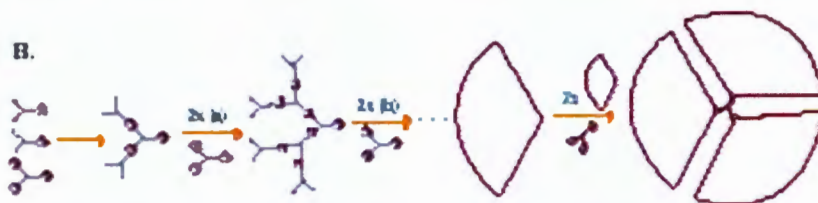


Figura 6. Construcción de dendrímeros por la ruta convergente (Cruz y Guadarrama, 2004).

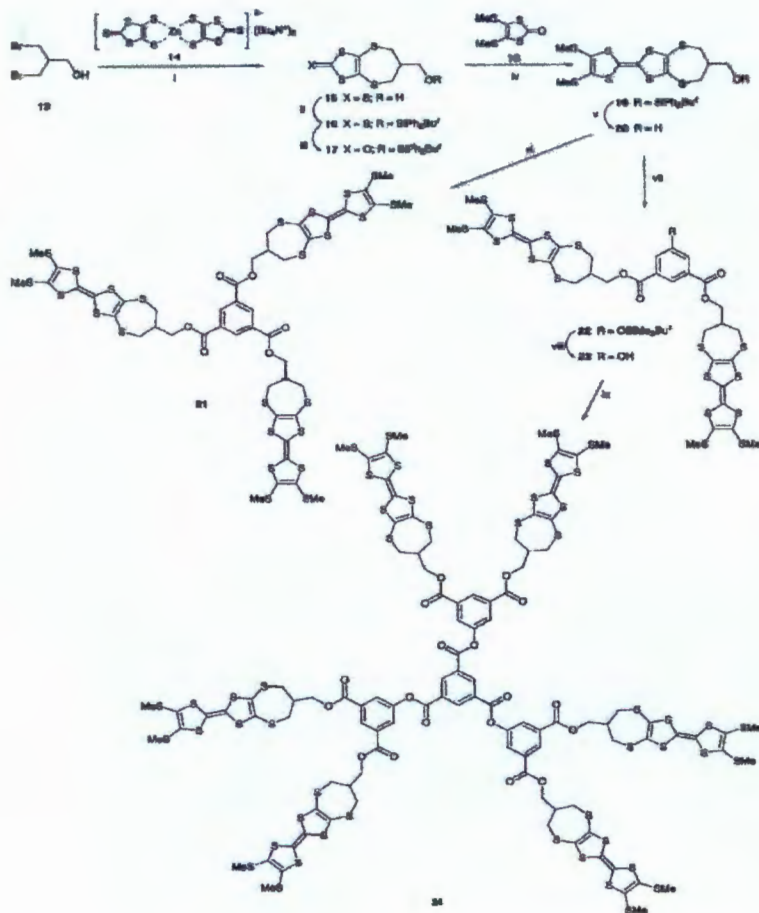


Figura 7. Síntesis convergente. Esquema de la síntesis de dendrímeros aril ester con la incorporación de unidades de tetrafulvalenos (Devonport y col., 1998).

En la actualidad la síntesis de nuevos dendrímeros ha disminuido debido al gran número que existe de éstos y a las posibilidades de modificación de los ya existentes. Por lo tanto, la mayoría de las investigaciones se han centrado en la funcionalización de los mismos.

II.1.3 Propiedades

Una característica común a todos los dendrímeros es la presencia de un gran número de grupos terminales y puntos de ramificación. La mayoría de las propiedades físicas y químicas de los dendrímeros, como su estado de agregación, reactividad, estabilidad y solubilidad se encuentran relacionados con la naturaleza de sus grupos terminales. La forma esférica de los dendrímeros implica una interacción con los disolventes muy diferente a la de los polímeros lineales (Froehling, 2001).

Entre las ramificaciones de los dendrímeros existe espacio para albergar moléculas como solventes simples o moléculas más grandes (ésta es una de las características que les han valido un mayor número de aplicaciones), dando la posibilidad de funcionar como acarreador, protector o como agente que permite la solubilización de otras especies.

II.1.4 Dendrímeros PAMAM

Como se ha visto, la variedad de dendrímeros es muy amplia, ya sea por el número de generaciones o por su funcionalidad. Los dendrímeros PAMAM (ver Figura 8) son un ejemplo notable de esta familia de compuestos. Las posibilidades de aplicación de los dendrímeros PAMAM van desde su uso como agentes liberadores de fármacos, hasta la encapsulación molecular y terapia génica, de la formación de unidades nanoestructuradas a la constitución de mimetizadores de micelas como agentes descontaminantes (Maiti y col., 2004).

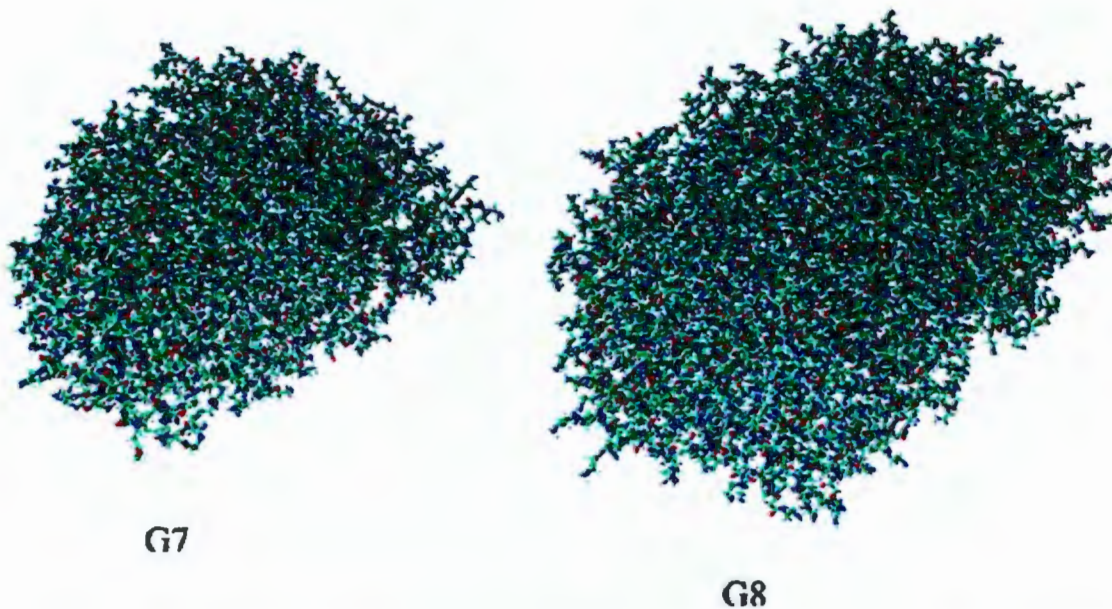


Figura 8. Imágenes instantáneas de dendrímeros PAMAM G7 y G8 luego de simulación de dinámica molecular a $T = 300$ K (Maiti y col., 2004).

II.1.4.1 Estructura

Los dendrímeros PAMAM pertenecen a la familia de dendrímeros Starburst (DSB), cuya característica estructural es la simetría fractal en constitución y forma con respecto al centro de la molécula. La agregación de unidades de amidoamina a un centro de etilendiamina (EDA) da origen a la familia de los dendrímeros PAMAM. La terminación de las ramificaciones con grupos amino, da origen a las llamadas generaciones completas ($G = n.0$) (ver Figura 3). Por otro lado, los dendrímeros PAMAM con grupos carboxilo terminales son llamados de media generación ($G = n.5$) (Ottaviani y col., 1994) y se pueden observar en la Figura 9.

La alta población de grupos amino y amido en las moléculas de dendrímeros PAMAM ($G = n.0$), da lugar a una alta densidad de grupos ligando nitrógeno (ver Cuadro 1), que aunado a la posibilidad de unir grupos funcionales variados (carboxilos, hidroxilos, etc.), los hace particularmente atractivos como agentes quelantes para iones metálicos (Diallo y col., 2004).

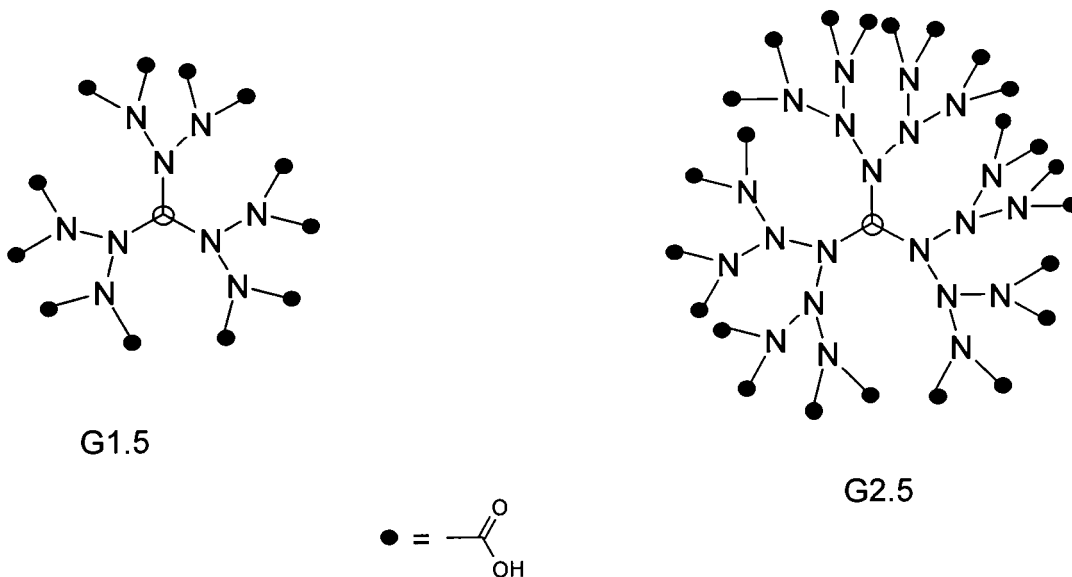


Figura 9. Imagen esquemática en dos dimensiones de dendrímeros starburst generación n.5.

Cuadro 1. Parámetros de diferentes generaciones de dendrímeros PAMAM (Maiti y col., 2004; Al-Rabe, 2004).

Generación	No. de átomos	Peso molecular	No. de aminas primarias	No. de N terciarios	Diámetro hidrodinámico/Å
3	1092	6909	32	30	36
4	2244	14214	64	62	45
5	4548	28826	128	126	54
6	9156	58048	256	254	67

Debido a que los grupos amino primarios y terciarios son bases de Lewis es posible que se enlacen a numerosos cationes metálicos. En el caso de dendrímeros PAMAM G4.0, se ha encontrado que a $\text{pH} \leq 5$ todos los grupos amino se encuentran protonados y, contrariamente a $\text{pH} > 10.5$, todos los grupos amino son neutros. En el intervalo de pH de 7.0 a 9.0, solamente los grupos terciarios permanecen sin protonarse (Al-Rabe, 2004). En el Cuadro 2, se muestra la relación de grupos amino protonados de acuerdo al pH de la disolución.

Cuadro 2. Grado de protonación de los grupos amino (A) terciarios y (B) terminales de los dendrímeros PAMAM G3.0, 4.0 y 5.0 a diferente pH en disolución acuosa (Diallo y col., 2004).

A. Fracción de grupos amino terciarios protonados

Dendrímero	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
G3.0-NH ₂	0.99	0.94	0.14	0.001
G4.0-NH ₂	0.99	0.97	0.26	0.003
G5.0-NH ₂	0.99	0.99	0.42	0.007

B. Fracción de grupos amino terminales protonados

Dendrímero	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
G3.0-NH ₂	0.99	0.99	0.99	0.80
G4.0-NH ₂	0.99	0.99	0.99	0.88
G5.0-NH ₂	0.99	0.99	0.99	0.94

En la literatura se encuentran numerosos reportes que ejemplifican la capacidad quelante de los dendrímeros PAMAM con diferentes metales, tal es el caso del trabajo de Al-Rabe y col., quienes estudiaron la interacción de Co(II) con dendrímeros PAMAM-G4.0 en medio acuoso; en otros trabajos similares se estudian las reacciones del cromo (III) y cobalto(III) con dendrímeros G *n*.0 (Jendrusch-Borkowski y col., 1999) o la captación de Cu(II) por dendrímeros PAMAM aminados (Diallo y col., 2004) sugiriéndose en todos los casos modelos de la estructura de los complejos metal-PAMAM similares, como el que se muestra en la Figura 10.

Existen otros trabajos donde se estudia la formación de complejos metal-PAMAM *Gn*.5, como el de Ottaviani y col., donde la estructura de los complejos Cu(II) con dendrímeros starburst aniónicos en soluciones acuosas se ha investigado, lo cual tiene sentido, considerando que el cobre tiende a formar complejos diméricos con ligandos carboxilato, así como con ácidos carboxílicos de cadenas hidrocarbonadas largas o cortas.

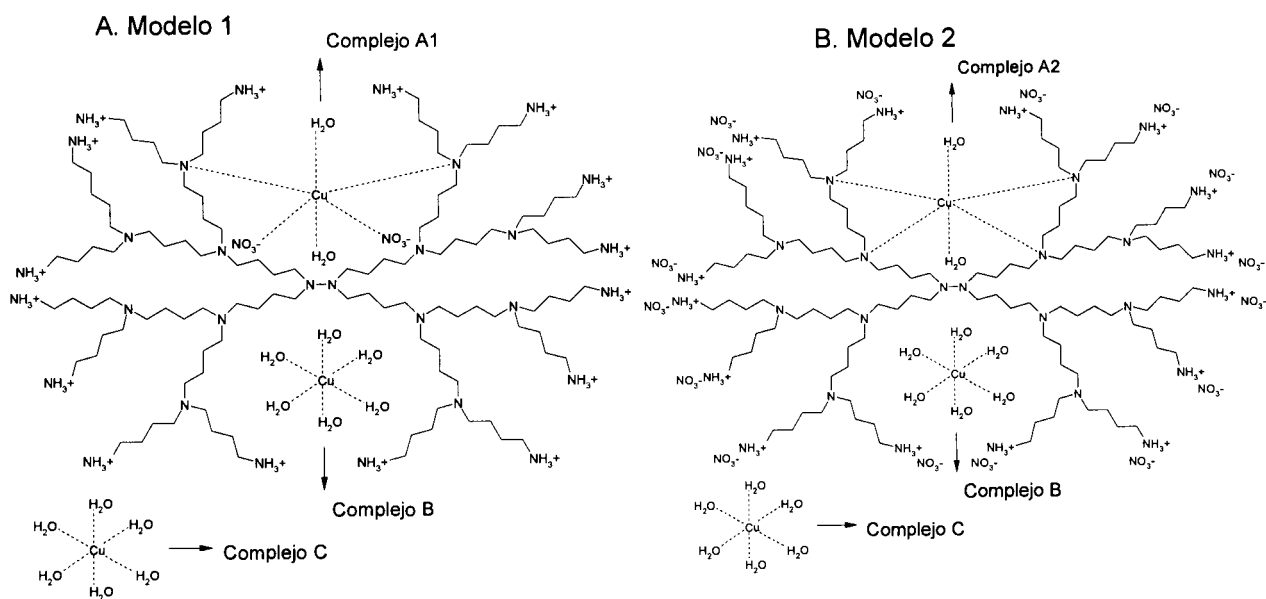


Figura 10. Mecanismos postulados para la captación y alojamiento de Cu(II) por dendrímeros G_x NH₂-PAMAM en disolución acuosa y en presencia de iones NO₃⁻ a temperatura ambiente y pH neutro (6 < pH < 9) (Diallo y col. 2004).

II.2 Electroquímica

II.2.1 Métodos electroquímicos

La base de los métodos electroquímicos consiste en construir una celda electroquímica colocando un par de electrodos en una disolución de conductora, evaluando después las características relativas a los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfase electrodo-disolución. En los métodos potenciométricos interesa la relación entre el potencial del electrodo y la cantidad de iones; en los amperométricos el parámetro a medir es la cantidad de corriente que fluye a través del electrodo con un voltaje dado en relación a la cantidad de iones y; en los conductimétricos, la resistencia entre dos electrodos relacionada con la cantidad de iones en la disolución examinada.

II.2.1.1 Métodos a potencial controlado

En los métodos a potencial controlado, se mide la corriente, que es dependiente de la transferencia de masa en un gradiente de concentración, ocasionado por el potencial impuesto.

Luego de que Michael Faraday estableciera las leyes de la electrólisis, los principios necesarios para relacionar la corriente con la concentración de especies quedaron establecidos. La transferencia de corrientes electrolíticas requiere de una transferencia de masa desde o hacia el electrodo, por lo cual la formulación de las leyes de difusión de Fick, fue un evento importante para completar la teoría que conduciría al desarrollo de los métodos a potencial controlado o voltamétricos (Sawyer y col., 1995). Aunque posiblemente en la actualidad la técnica más empleada es la voltametría cíclica, ésta junto con todos los métodos voltamétricos, tuvieron su origen en la polarografía. La polarografía se refiere a la técnica potenciodinámica particular en que se utiliza un electrodo de trabajo de mercurio (Hamann y col., 1998).

II.2.1.1.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es un método electroquímico, dinámico, para medir eventos redox. Puede ser utilizado para estudiar el comportamiento electroquímico de especies difundiendo hacia la superficie de un electrodo y, propiedades de materiales en o sobre electrodos (Rusling y Suib, 1994).

Las técnicas voltamétricas en general involucran la perturbación de la corriente cero en una celda electroquímica mediante la imposición de un potencial en el electrodo de trabajo (Zanello, 2003). De aquí que la voltametría sea una técnica a potencial controlado. El cambio de potencial impuesto da lugar a un flujo de corriente como función del tiempo. Como resultado de la operación anterior se obtiene una curva de corriente vs. potencial.

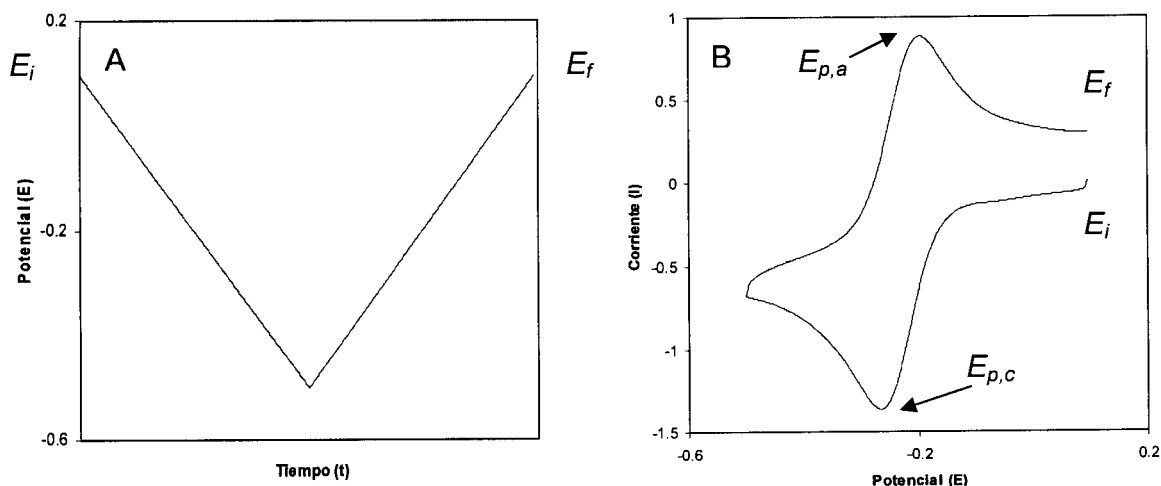


Figura 11. A) Variación del potencial aplicado como función del tiempo en el experimento de voltametría cíclica en B y, B) forma ideal de un voltamperograma cíclico para una reacción reversible controlada por difusión.

En el caso de la voltametría cíclica, se impone sobre el electrodo de trabajo una señal triangular de potencial cíclico, descrito generalmente por un valor inicial E_i , un potencial de cambio y un potencial final E_f y, por una velocidad de barrido ($v / V s^{-1}$) (Gosser, 1993). Aunque se pueden hacer barridos más complicados, en la Figura 11 se ejemplifica la respuesta de potencial contra tiempo y la correspondiente curva de corriente contra potencial que se obtendría para un sistema reversible típico.

En las voltametrías cíclicas de reacciones reversibles, es decir con cinéticas de reacción rápidas, los productos de reducción u oxidación son oxidados o reducidos respectivamente al cambiar el sentido del barrido de potencial (Brett y Oliveira, 1998); y la corriente de pico está dada por la ecuación de Randles- Ševčík, que modela este proceso:

$$i_p = 0.4463nFA \left[\frac{nF}{RT} \right]^{1/2} CD^{1/2}v^{1/2}$$

que a 25°C toma la forma:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} CD^{1/2}v^{1/2} A$$

Donde: i_p es la corriente de pico dada en A.
 n es el número de moles de electrones transferidos.
 C es la concentración de la especie en disolución, dada en mol cm⁻³.
 D es el coeficiente de difusión en cm² s⁻¹.
 v es la velocidad de barrido de potencial en V s⁻¹.
 A es el área en cm².

Existen diferentes criterios para verificar la reversibilidad de una transferencia electrónica, a saber: la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico debe ser aproximadamente 60 mV (Gosser, 1993; Sawyer y col., 1995; Brett y Oliveira, 1998) para una reacción donde se transfiere un electrón (si se transfiere un

número de electrones, n_{e^-} , el valor de $\Delta E_p \approx \frac{60 \text{ mV}}{n_{e^-}}$);

$$\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}| \approx 60 \text{ mV}$$

El análisis de la respuesta de corriente puede proporcionar información sobre la termodinámica y cinética de transferencia electrónica en la interfase electrodo-disolución.

II.2.2 Electrodo

Los electrodos son, en su mayoría, conductores eléctricos (sólidos o líquidos) a partir de los cuales puede extenderse de forma controlada un campo eléctrico a través de una disolución electrolítica (Hamann y col., 1998). Dependiendo de su naturaleza pueden ser de primera clase, segunda clase, tercera clase, etc., y de su función pueden ser, electrodos de referencia, electrodo de trabajo o contra electrodos (Yu y Ji, 1993).

II.2.2.1 Potencial de electrodo

Cuando dos fases de composición química diferente se ponen en contacto, en la zona de unión se genera una interfase y debido a la diferencia en la composición química entre las dos fases ocurrirá un reajuste de las cargas de cada una, lo

que dará, finalmente, lugar a una diferencia de potencial eléctrico entre las dos fases.

II.2.2.1.1 Potencial químico

Aunque el potencial químico puede ser definido en términos de la entalpía, de la energía de Helmholtz, de la energía interna y de la energía libre de Gibbs, tomaremos por conveniencia ésta última y diremos que es la energía molar libre parcial del i -ésimo componente de un sistema:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_{j \neq i}\}}$$

El potencial químico de una sustancia está relacionado con la actividad de i , según lo establece la expresión para el potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

En esta expresión, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, a_i la actividad de i , que es un valor muy cercano al de la concentración en soluciones diluidas y μ_i^0 es el valor del potencial químico en un estado estándar definido, en el cual $a_i = 1$ (Silbey y Alberty, 2001).

II.2.2.1.2 Potencial electroquímico

Las partículas que poseen una carga eléctrica tienen una contribución al potencial químico debido a su carga, por lo tanto la expresión para el potencial electroquímico será:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\phi$$

donde zF es la carga del ion multiplicado por la constante de Faraday y ϕ es el potencial eléctrico (Yu y Ji, 1993).

II.2.2.1.3 Potencial eléctrico

El potencial eléctrico se define como la cantidad de trabajo necesaria para desplazar una unidad de carga positiva Q desde una distancia infinita al punto en cuestión y está dado por:

$$\phi = - \int_{\infty}^r \frac{Qdr}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Donde Q es la carga, r es la distancia entre la carga y el campo eléctrico, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y ϵ_r es la permitividad relativa (Silbey y Alberty, 2001).

II.2.2.1.4 Determinación del potencial de una interfase

En la práctica, lo que resulta más interesante es la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución, desafortunadamente este valor no puede ser medido directamente. Si se desea saber el potencial que existe entre un electrodo M_1 y la disolución S , será necesario emplear un potenciómetro y un electrodo conductor M_2 para construir un circuito como el que se muestra en la Figura 12.

Sin embargo, si se utiliza un electrodo estándar común para hacer las mediciones, será posible comparar la diferencia de potenciales de electrodo con este estándar y evaluar la variación relativa. En electroquímica se ha acordado que el potencial de un electrodo estándar de hidrógeno sea cero.

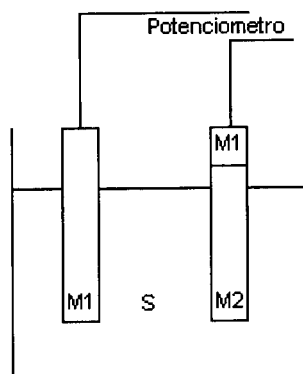


Figura 12. Medición de la diferencia de potencial en una sola interfase (Yu y Ji, 1993).

II.2.2.1.5 Relación entre E y a_i

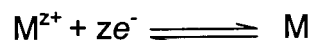
La diferencia de potencial en una interfase está relacionada tanto con la naturaleza del material del electrodo como con la cantidad de la sustancia de estudio en la disolución. Existe una expresión matemática que relaciona la actividad de la especie en disolución con el potencial y es la ecuación de Nernst que en su forma más general se escribe:

$$E = E^0 - \frac{RT}{|v_e|F} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

En donde E^0 corresponde al potencial en condiciones estándar, v_e es el número de carga, que en celdas electroquímicas se le representa como n o z . Basados en el mecanismo de reacción del electrodo, los electrodos que pueden establecer un potencial de equilibrio se han clasificado según su clase, existiendo para cada uno de ellos un modelo adaptado de la ecuación de Nernst.

II.2.2.1.6 Electrodo de primera clase

Estos electrodos generalmente están formados por un metal en equilibrio con una disolución que contiene cationes del mismo metal. La ecuación general para estos electrodos es:



Y la ecuación de Nernst para este caso resulta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

debido a que las actividades de los metales y electrones tienen valor de uno.

II.2.2.1.7 Electrodo de segunda clase

Estos electrodos constan de tres fases: un metal, una sal poco soluble que contenga los cationes del metal y una disolución que contenga los aniones de la sal. En estos electrodos entre mayor sea la concentración de los aniones, será más negativo el potencial del electrodo.

II.2.2.2 Electrodo de referencia

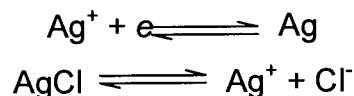
Un electrodo de referencia es un electrodo que mantiene un potencial constante y puede ser utilizado para la observación, medición y control del potencial de un electrodo de trabajo. El electrodo utilizado por excelencia en la determinación de potenciales de otros electrodos, es el de hidrógeno como se ha mencionado; sin embargo, tiene el inconveniente de una elaboración y manejo difíciles, por lo cual se suelen emplear electrodos de referencia secundarios.

Todos los electrodos a ser utilizados como referencia deben tener ciertas características: mantener un potencial estable durante períodos considerables de tiempo, que no sean polarizables, un potencial de electrodo reproducible, baja resistencia, un potencial de unión líquida bajo y, que no tenga efecto en la disolución con que se trabaja (Yu y Ji, 1993).

II.2.2.2.1 Electrodo de plata-cloruro de plata

Es un electrodo de segunda clase y se puede representar: $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$

La reacción involucrada en este electrodo reversible presenta dos equilibrios:



Si tomamos el ion plata, tendríamos para un electrodo de plata:

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

El segundo equilibrio se relaciona con la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) para el AgCl:

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = K_{ps}(\text{AgCl})$$

Por lo tanto, para el potencial de equilibrio del electrodo $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ tendremos:

$$E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{ps(\text{AgCl})} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Considerando que los dos primeros términos después de la igualdad corresponden al potencial estándar del electrodo:

$$E = E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

II.2.2.3 Sobrepotencial

Se conoce como sobrepotencial a la magnitud de la desviación del potencial del electrodo en el cátodo o ánodo con respecto al valor de equilibrio termodinámico E_r y se define como:

$$\eta = E - E_r$$

Tomando en cuenta si las corrientes son bajas o altas, la transferencia de carga se verá controlada por efectos cinéticos o de transferencia de masa, dando lugar a sobrepotenciales de transferencia electrónica o de difusión, respectivamente (Hamann y col., 1998).

II.2.2.4 Contraelectrodo

El contraelectrodo se utiliza conjuntamente con el electrodo de trabajo, para formar el circuito por donde fluye la corriente, como el potencial de un electrodo por el cual fluye corriente no puede ser determinado con respecto al otro "acarreador" de corriente, se introduce el electrodo de referencia (Hamann y col., 1998; Vassos y Ewing, 1998).

II.2.2.5 Electrodo selectivos de iones

Los electrodos selectivos de iones reciben este nombre debido al potencial de respuesta a la actividad de algún ion y, son el elemento fundamental para las

mediciones potenciométricas. En un electrodo selectivos de iones, la respuesta de su potencial es lineal con el logaritmo de la actividad de los iones en disolución. Cuando un electrodo se comporta de acuerdo a la función Nernstiana, la diferencia de potencial del electrodo con la disolución será:

$$E = E^{0''} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

donde $E^{0''}$ es llamado potencial termodinámico estándar del electrodo y es la suma del potencial de la membrana del electrodo con la disolución interna, y el potencial del electrodo interno del selectivos de iones (Yu y Ji, 1998).

Un electrodo selectivos de iones consiste de una membrana de vidrio que envuelve una media celda de referencia interna que se compara con una externa. Si tenemos en cuenta que existen presentes en la disolución, además de los iones de interés A de carga z_A , otros iones, B, C, \dots , con cargas z_B, z_C, \dots , respectivamente, el potencial de respuesta E estará dado por:

$$E = E^{0''} + \frac{RT}{Z_A F} \ln \left[a_A + k_{pot}^{A,B} (a_B)^{z_A/z_B} + k_{pot}^{A,C} (a_C)^{z_A/z_C} + \dots \right]$$

Donde las k_{pot} son los coeficientes de selectividad potenciométrica y representan los efectos relativos de los diversos iones sobre el potencial. Un valor grande de k_{pot} indica que las especies correspondientes podrán interferir con la medición del ion de interés y deberán estar ausentes. Es importante señalar que no se trata de una constante, sino que depende de la concentración de la especie que está generando la interferencia. Existen varios métodos para determinar su valor, a continuación se presentan dos diferentes (Vassos y Ewing, 1998).

II.2.2.5.1 Método de iso-potencial

Si la concentración de dos soluciones, una con iones A y otra con iones B se ajustan de tal manera que $E_1 = E_2$ se puede obtener la siguiente ecuación (Yu y Ji, 1993):

$$k_{pot}^{A,B} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}$$

II.2.2.5.2 Método gráfico

Se realiza una serie de mediciones de potencial teniendo una disolución con una concentración fija del ion interferente B, y modificando las concentraciones del ion de interés A. Se obtendrá una curva con dos secciones, una será una recta con una pendiente de acuerdo a la ecuación de Nernst y otra donde el electrodo responde a la actividad del ion interferente, y el valor de k_{pot} se localizaría en el punto de intersección de las rectas resultantes de extrapolar las dos zonas de la gráfica como se muestra en la Figura 13. Es de notarse que si las cargas (z_A y z_B) no fueran iguales, una de las actividades se elevaría a una potencia y el valor de k_{pot} cambiaría substancialmente (Vassos y Ewing, 1998).

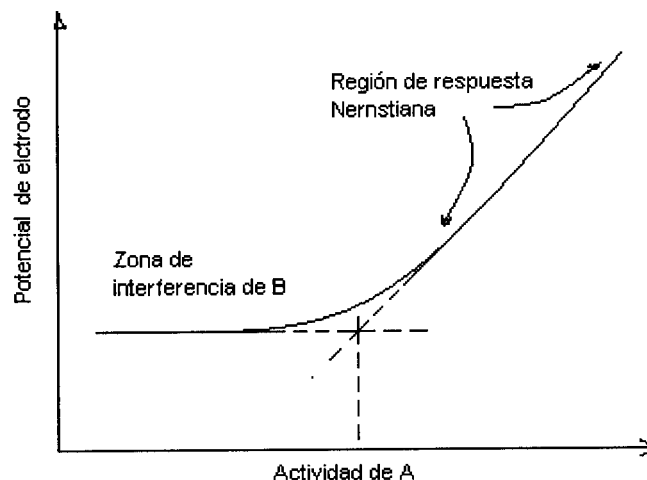


Figura 13. Determinación $k_{pot}^{A,B}$, por el método gráfico.

II.3 Superficies modificadas

El interés en las reacciones interfaciales está aumentando constantemente. La habilidad para controlar las propiedades químicas y físicas de las superficies es crucial para conseguir avances en catálisis selectivas y ambientalmente amigables, en electrónica, sensores químicos y en muchas otras aplicaciones. El creciente interés en procesos de síntesis orgánica sobre soportes sólidos y el desarrollo industrial de metodologías químicas basadas en el conocimiento de la química interfacial van de la mano. Paralelamente, el entendimiento de las reglas que gobiernan las reacciones en superficie proporcionan información muy valiosa para estudios fundamentales de química y bioquímica. Estas consideraciones y, la disponibilidad de numerosas técnicas analíticas capaces de detectar cambios químicos en películas que tienen solamente una molécula de grosor, han hecho viable el estudio de reacciones interfaciales y han desarrollado un área de suma importancia para la ciencia moderna (Chechik y col., 2000).

II.3.1 Electrodo modificado

El alcance, aplicación y uso de los electrodos clásicos se ha potencializado debido a la modificación de las superficies de éstos propuesta en los últimos años por investigadores con la finalidad de mejorar la reactividad y selectividad de las reacciones que ocurren en su superficie. Teniendo en consideración las diferentes propiedades químicas, electroquímicas, catalíticas, fotoquímicas u ópticas que tengan las especies utilizadas como modificadores, se puede controlar la velocidad y dirección de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo, logrando además, eliminar posibles interferencias o reacciones indeseables (Manríquez, 2002).

Esta claro que la adsorción de átomos y/o moléculas en superficies limpias de metales tiene un efecto dramático en la estructura de su superficie y, ocasiona la reconstrucción o deconstrucción de ésta, ya que en ocasiones los enlaces formados entre el modificador y el substrato son superiores a los existentes entre las moléculas del metal que forman el electrodo (Lucas y Marković, 2003).

Un electrodo modificado está formado de dos partes: el sustrato (o material del electrodo) y la capa de modificador químico. Las superficies modificadas se pueden obtener por diferentes métodos de inmovilización de modificadores: a) fisisorción, b) quimiadsorción y c) modificación de la matriz de electrodo o electrodos compósitos (Manríquez, 2002). En este trabajo sólo se abordan las primeras dos.

II.3.1.1 Adsorción física

Las fuerzas que participan son de naturaleza física o de tipo van der Waals, por este motivo también se le conoce como adsorción de van der Waals (Laidler y Meiser, 1998). En este caso, la adsorción del modificador a partir de una disolución es espontánea, o bien se puede llevar a cabo colocando en la superficie del sustrato un volumen pequeño de la mezcla seguido de la evaporación del disolvente.

II.3.1.2 Adsorción química

Esta inmovilización se realiza vía una reacción química del modificador con la superficie del sustrato (Manríquez, 2002). Debido a que involucra la formación de enlaces químicos, los procesos de adsorción química tienen cambios de entalpía asociados mayores a los que registra la adsorción física y forman monocapas o submonocapas de gran estabilidad que no se desorben fácilmente (Silbey y Alberty, 2001). A continuación en la Figura 14 se muestra esquemáticamente la relación entre energía y distancia para una adsorción física y una adsorción química, quedando claro que en la adsorción química, la desorción requiere de una energía de desorción E_{des} mayor a la energía de adsorción Q , en una cantidad E_A , conocida como energía de activación. En algunos procesos de adsorción, primero ocurre una aproximación a la superficie acompañada de una adsorción física, seguida por un paso más lento en el cual se forman los enlaces adsorbato-adsorbente y, que es el determinante de la cinética del proceso.

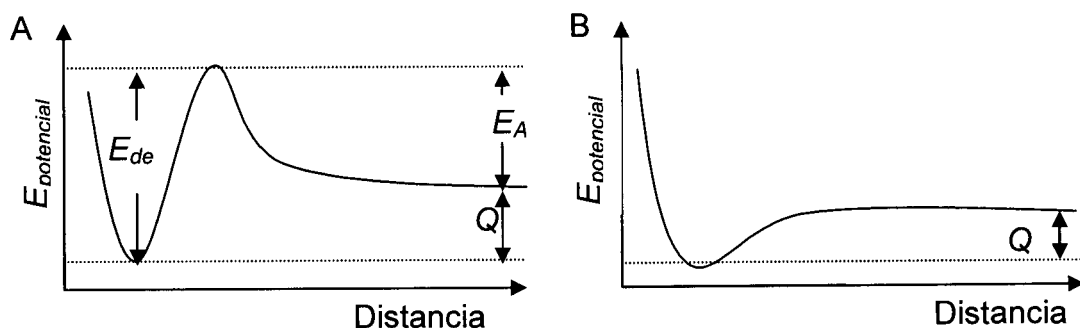


Figura 14. Diagramas de energía potencial vs. distancia típicos para una A) adsorción química y B) adsorción física.

II.3.2 Modificación de electrodos de oro

Aunque se ha investigado la adsorción de modificadores químicos sobre diferentes metales como el cobre, plata y platino, el oro ha sido el más empleado en la mayoría de las investigaciones debido a que no forma óxidos estables bajo condiciones ambientales (Manríquez, 2002). Así se ha probado la adsorción de compuestos inorgánicos y orgánicos en superficies de oro. Estudios recientes muestran que es posible adsorber dendrímeros de poli(propilenimina) con un centro de diaminobutano (Noble IV y McCarley, 1999) y dendrímeros PAMAM además de alcanotioles (Tokuhisa y col., 1998; Manríquez y col., 2003) en superficies de oro para obtener monocapas auto ensambladas (MAEs).

Las MAEs, son arreglos moleculares que se forman espontáneamente por la inmersión de un sustrato (en este caso oro) en una disolución que contenga un agente modificador en un disolvente orgánico.

Dos familias de MAEs son las que han recibido la mayor parte de la atención, una de ellas es justamente aquella preparada por la exposición de oro a soluciones de tioles o disulfuros y está fundada en las fuertes interacciones oro-sulfuro y la segunda está basada en la reacción de tricloro- o trialcoxi-silanos con superficies de silicon hidroxiladas (Chechik y col., 2000).

El proceso de adsorción involucra las tres interacciones fundamentales que se pueden apreciar en la Figura 15: la del grupo que forma la unión con el sustrato metálico, las interacciones de van der Waals entre las cadenas alquílicas de los

compuestos adsorbidos y finalmente la del grupo o grupos expuestos en la superficie del electrodo con la disolución (Ulman, 1991).

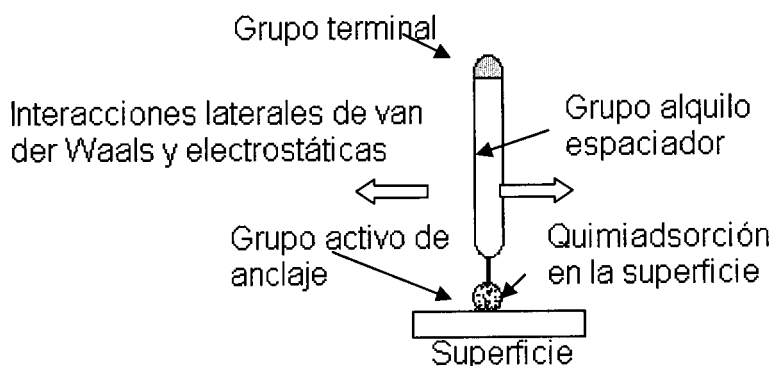


Figura 15. Vista esquemática de las fuerzas presentes en una monocapa autoensamblada (Ulman, 1991; Manríquez, 2002).

II.3.2.1 Electrodo de oro modificados con alcanotioles

Se ha puesto gran atención en la formación de MAEs de tioles y disulfuros en electrodos de oro debido al gran potencial de aplicación que tienen en diseño molecular, óptica, tribología, etc. (Bharathi y col., 1995).

Entre las diferentes técnicas reportadas para la síntesis de superficies modificadas, la formación del enlace covalente de especies tioladas en superficies de oro limpias, ha demostrado ser una de las más confiables y fáciles de llevar a cabo. Además el uso de compuestos tiolados por un lado, con grupos terminales diferentes en su extremo opuesto han permitido estudiar y aprovechar propiedades de reconocimiento molecular en la interfase electrodo-disolución.

Se ha encontrado que el azufre coordina fuertemente con el oro, además de hacerlo con plata, cobre y platino, sin embargo la mayor parte de trabajos se llevan a cabo utilizando oro. Generalmente la modificación se lleva a cabo sumergiendo un sustrato de oro limpio en una disolución diluida (10^{-3} M) del compuesto organosulfurado en un disolvente orgánico polar. Para los alcanotioles se requieren tiempos de inmersión que van de algunos minutos a horas, mientras que para los sulfuros y disulfuros los tiempos necesarios para la modificación alcanzan varios

días (Ulman, 1991). Como resultado se obtiene una monocapa orientada y bien empacada, como se puede ver en la Figura 16.

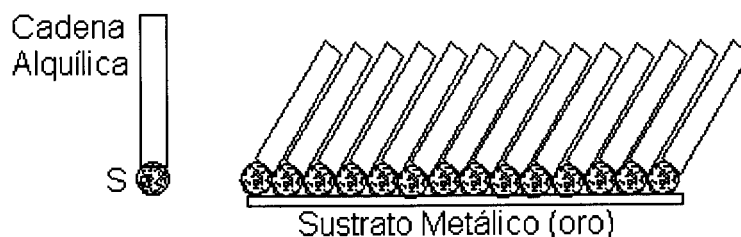


Figura 16. Monocapa autoensamblada de alcanotioles sobre una superficie de oro (Ulman, 1991).

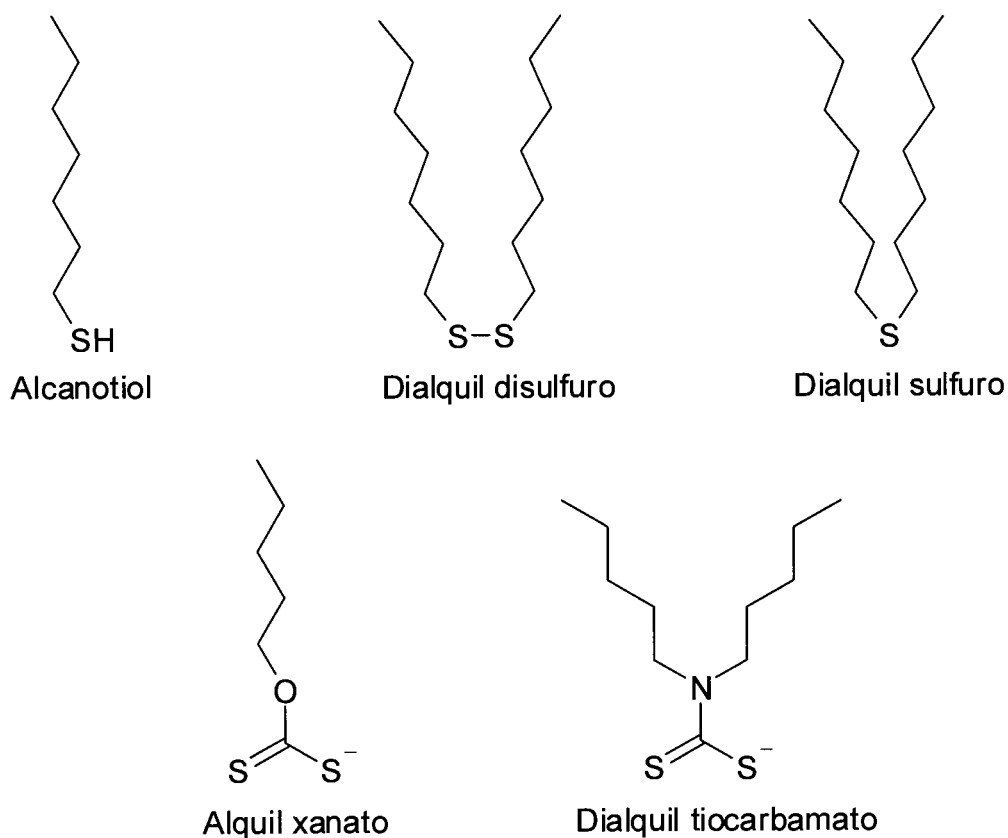


Figura 17. Compuestos organosulfurados activos superficialmente que forman monocapas en oro (Ulman, 1996).

La quimiadsorción de alcanotioles en oro es una adición oxidativa del enlace S-H en la superficie de oro, seguida por una reducción que elimina el hidrógeno, de tal

forma que el protón termina probablemente como H₂. Lo anterior basado en la capacidad de formar monocapas de éste tipo en ausencia de oxígeno. La reacción del proceso anterior será:



El enlace entre el grupo tiolato y la superficie de oro es muy fuerte, con una energía del enlace homolítico de 40 kcal mol⁻¹ (Ulman, 1996). Ejemplos de compuestos capaces de anclarse al oro mediante un enlace azufre-oro, se muestran en la Figura 17.

II.3.2.2 Electrodo modificados con materiales dendríticos

Una de las propiedades que presentan los dendrímeros es la posibilidad de funcionalizar su centro, ramificaciones y /o grupos terminales por lo cual es posible tener un gran control sobre la interacción entre estas macromoléculas y su medio ambiente (Manríquez y col., 2003).

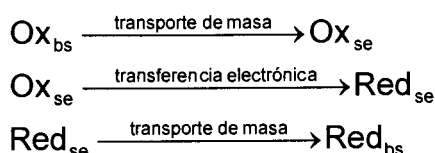
Las monocapas dendríticas ofrecen numerosas ventajas: a) una densidad de grupos funcionales mucho mayor a la presentada por MAEs de compuestos de cadena lineal, b) los grupos funcionales de los dendrímeros pueden ser modificados sin la desorción de éstos de la superficie de oro y c) se pueden diseñar monocapas compuestas con propiedades diferentes a las de sus constituyentes (Tokuhisa y col., 1998).

II.3.3 Materiales electroactivos

Los materiales electroactivos son aquellos que tienen la capacidad de actuar como transmisores de carga eléctrica, ya sea por la intervención de un agente químico o por la mediación de un electrodo. En general en las reacciones de transferencia electrónica, existe una especie o agente que recibe electrones (la cual se reduce) y una especie que los dona (la cual se óxida) de ahí el nombre genérico de éstos procesos o reacciones como "redox". Una reacción redox que ocurre a través de un agente reductor que se encuentre en la misma fase que la especie reducida, es de fase homogénea y, las reacciones redox que ocurren a través de un electrodo son sabidas de fase heterogénea. En ambos casos el proceso, desde un punto de vista

mecanístico, ocurre a través de una serie de pasos intermedios donde se involucran los siguientes fenómenos: a) difusión de las especies a través de la disolución hasta la interfase, b) interacción entre los reactivos (o entre reactivos y electrodo, en fase heterogénea), c) difusión desde la interfase al seno de la disolución.

Partiendo de un modelo general del proceso redox de la forma $Ox + ne^- \rightarrow Red$, en el cual Ox, representa la especie oxidada y Red representa a la especie reducida, podríamos resumir de manera muy sucinta los pasos intermediarios anteriormente descritos para las reacciones redox en fase heterogénea de la siguiente manera:



Donde los subíndices bs y se, representan “bulto de la disolución” y “superficie del electrodo” respectivamente (Zanello, 2003). Existen diferentes compuestos que han sido ampliamente utilizados como modelos para estudiar la cinética de las reacciones heterogéneas en electrodos, entre los que se encuentran los hexacianometalatos (Kawiak y col., 1983).

II.3.3.1 Hexacianometalatos

Los hexacianometalatos del tipo azul de Prusia constituyen uno de los más notables miembros de este grupo de compuestos, con centros metálicos redox fijos y bien identificados, son materiales inorgánicos polinucleares tipo zeolitas, que han sido estudiados ampliamente, lo que ha permitido aprovechar sus propiedades redox y de transporte de carga en películas delgadas para producir sensores electroquímicos, membranas selectivas de iones y mediadores o electrocatalizadores de reacciones, entre otras (Malik y col., 2004). En el presente trabajo se aborda con particular interés el modelo del hexacianoferrato de níquel (ferrocianuro de níquel), por ser éste, el material electroactivo utilizado en la modificación de las superficies del electrodo de oro.

II.3.3.1.1 Ferrocianuro de níquel

Como la mayoría de los hexacianometalatos, el ferrocianuro de níquel (NiHCF) exhibe una estructura cúbica como la que se muestra en la Figura 18, los iones metálicos situados en las esquinas del cubo, se encuentran coordinados octaédricamente por el carbono o nitrógeno de los grupos cianuro. Es decir, los grupos cianuro se encuentran uniendo los iones metálicos en las aristas del cubo. Dependiendo del número de cargas de los metales coordinados por el nitrógeno y carbono, un cierto número de cationes pueden encontrarse posicionados intersticialmente en la celda para compensar la carga.

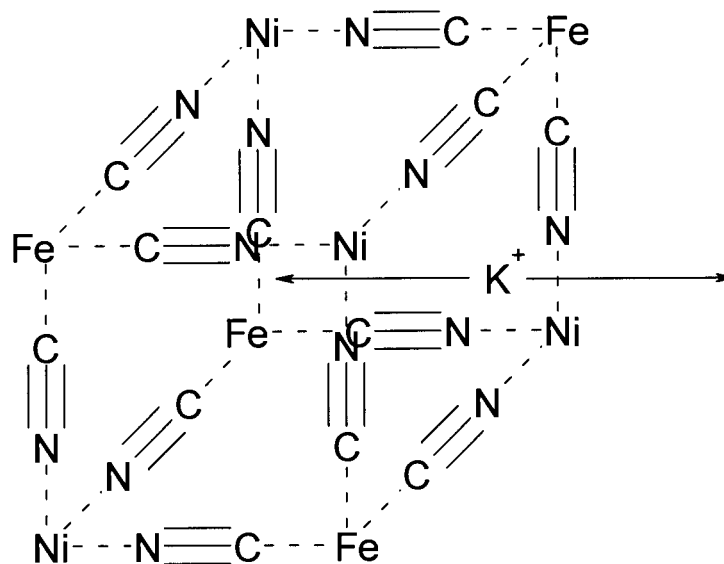


Figura 18. 1/8 de una celda unitaria de hexacianoferrato de níquel, en la que se puede apreciar la transferencia del ion potasio.

En las reacciones electroquímicas del NiHCF una transferencia electrónica está generalmente acompañada de la transferencia de cationes entre el compuesto sólido y la disolución adyacente (ver Figura 18). Debido a que en la mayoría de los casos conocidos estas reacciones son reversibles, resulta un buen modelo para el estudio de las reacciones electroquímicas de inserción (Widmann y col., 2002).

II.3.3.1.1.1 Reacciones de inserción electroquímica del NiHCF

Con respecto a la termodinámica de las reacciones electroquímicas de inserción de los HCF, y en particular del NiHCF, se han establecido relaciones entre los potenciales formales de éstas reacciones con sus productos de solubilidad y con parámetros estructurales como potenciales iónicos y constantes de red. A continuación en la Figura 19 se presenta un esquema que muestra como es la electroquímica del NiHCF sólido y en disolución (Bárcena Soto y Scholz, 2002).

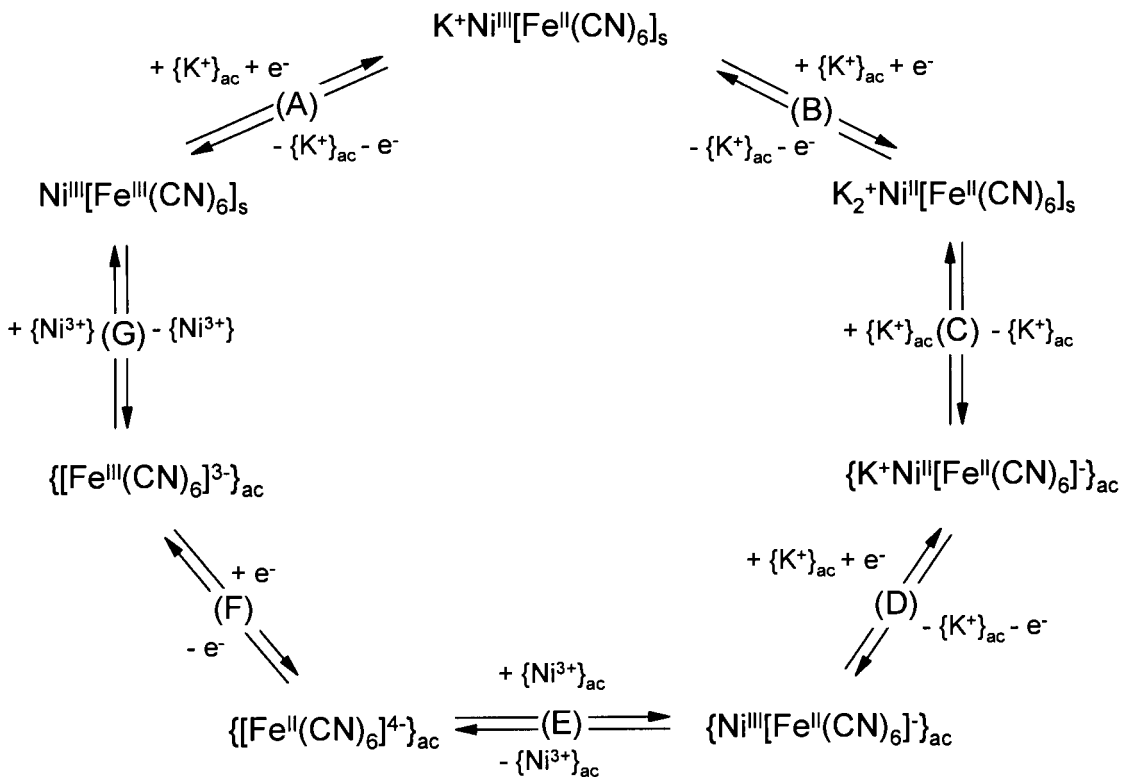


Figura 19. Equilibrios químicos y electroquímicos para el hexacianoferrato de níquel.

II.4 El potasio

Este elemento pertenece al grupo 1 de la tabla periódica. Al igual que los demás metales que conforman este grupo, tiene un color plateado brillante y conductividades eléctrica y térmica elevadas (lo cual es común a la gran mayoría de los elementos metálicos). Sin embargo también presenta características disímiles con la mayoría de los metales de otros grupos, al ser un metal blando, con

punto de fusión bajo siendo además, altamente reactivo en presencia de oxígeno o algún otro agente oxidante (Rayner-Canham, 2000).

II.4.1 Importancia biológica del potasio

Aunque son muchos los elementos que tienen importancia en la regulación de procesos biológicos en el ser humano, el potasio juega un papel preponderante junto con el ion sodio y cloruro, por mencionar algunos, en la regulación y establecimiento de potenciales de acción.

Gran parte de las funciones celulares son sensibles a los cambios en las concentraciones de potasio en el líquido extracelular. Por ejemplo un aumento de la concentración plasmática de sólo 4 mEq L^{-1} puede ser causante de arritmias cardíacas y, las concentraciones más altas pueden dar lugar a fibrilación cardíaca.

Estos efectos son producidos en parte porque si existe una concentración elevada de potasio en los líquidos extracelulares, disminuye el potencial de membrana de reposo de las fibras musculares cardíacas. A medida que disminuye el potencial de membrana, decrece también la intensidad del potencial de acción, lo que debilita progresivamente la contracción cardíaca.

El mantenimiento del equilibrio del potasio depende, principalmente de su excreción por los riñones, lo que requiere de un ajuste rápido y preciso de éstos órganos a grandes variaciones de ingesta del mineral en cuestión. De lo anterior resulta evidente que es la mayor parte del potasio (entre el 95 y 90%) el que se excreta por la orina, por lo cual, la determinación de la cantidad de potasio eliminado por esta vía resulta un indicador de suma utilidad para el diagnóstico y tratamiento de gran número de patologías.

Algunos de los factores que pueden alterar la distribución de potasio entre el líquido intra y extracelular son las concentraciones de insulina, cuyo aumento provoca el desplazamiento de K^+ al interior de la células y su déficit (como ocurre en la diabetes mellitus) provoca un aumento en la concentración de K^+ extracelular que

también ocurre en otras patologías como la enfermedad de Addison (déficit de aldosterona), acidosis, lisis celular e inclusive con el ejercicio extenuante.

Además de las funciones anteriormente descritas, las variaciones en las concentraciones de potasio tendrán una ingerencia determinante en los procesos de conducción nerviosa, estimulación del dolor, flujo sanguíneo, etc. (Guyton y Hall, 2001).

III. HIPÓTESIS

El empleo de dendrímeros PAMAM G3.5 y 4.0 confinados a un electrodo de oro modificado con submonocapas ya sean de cloruro de 2-aminoetanotiol o ácido 3-mercaptopropiónico respectivamente, mejorará la señal obtenida mediante voltametría cíclica para el sensado de iones potasio en disolución acuosa y disminuirá los límites de detección y cuantificación del electrodo en relación al arreglo de un electrodo modificado solamente con los compuestos tiolados y el complejo níquel-hexacianoferrato.

IV. OBJETIVOS

IV.1 General

Diseñar, preparar y caracterizar electrodos de oro modificados con MAEs de compuestos tiolados, complejos de Ni-hexacianoferrato y dendrímeros PAMAM para la detección y cuantificación de potasio en medio acuoso mediante voltametría cíclica.

IV.2 Específicos

- Modificar electrodos de oro con compuestos orgánicos tiolados y dendrímeros PAMAM.
- Determinar el recubrimiento de cada uno de los electrodos preparados con modificación mediante MAEs.
- Estudiar los procesos electroquímicos en las superficies preparadas por medio de voltametría cíclica.
- Preparar electrodos de oro con compuestos tiolados, dendrímeros PAMAM G3.5 y 4.0, y Ni-hexacianoferrato.
- Evaluar la sensibilidad, límite de detección y cuantificación de cada uno de los electrodos preparados frente a potasio.

V. METODOLOGÍA

V.1 Materiales

Para la celda electroquímica:

- a) Minielectrodo de oro (trabajo)
- b) Electrodo de platino (contra electrodo)
- c) Electrodo de Ag|AgCl 3M KCl (referencia) y SCE.
- d) Material de vidrio en general

Potenciostato/galvanostato Epsilon acoplado a un Cell Stand C3-BAS

V.2 Reactivos

Para conocer detalles sobre cada reactivo ver el Anexo I.

HS(CH₂)₂COOH, HS(CH₂)₂NH₃, dendrímero PAMAM G3.5 y PAMAM G4.0, Na₂SO₄, NiCl₂, K₃Fe(CN)₆, KCl, KH₂PO₄, Na₂HPO₄, SrCl₂, etanol, acetonitrilo, agua deionizada ($\rho \geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) y N_{2(g)}.

V.3 Métodos

A continuación se describen los métodos generales que se siguieron para el desarrollo experimental del proyecto. El orden de los métodos sigue en su mayoría la secuencia lógica de ocurrencia, aunque en algunos casos por considerar que favorece al entendimiento, se anteponen algunos métodos a procedimientos que involucran a todos los demás. Primero se describe el método de limpieza, después todos los métodos de modificación (con tioles y dendrímeros) y, es hasta el final que se aborda la formación del hexacianoferrato de níquel y la caracterización de las superficies, por incluir éstas metodologías, a todas las superficies formadas.

V.3.1 Limpieza del electrodo de oro policristalino

El electrodo de oro policristalino se pule inicialmente sobre un paño Buheler utilizando una suspensión de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver anexo All.1.2), luego se enjuaga con una cantidad abundante de agua deionizada y se repite este procedimiento otras dos veces. Una vez que se ha concluido con esta etapa, se seca la cubierta polimérica del electrodo teniendo especial cuidado de no tocar la superficie de trabajo, acto

seguido se introduce en una disolución de mezcla crómica (ver preparación en anexo All.1.3) la cual oxidará la mayor cantidad de materia orgánica presente que pudiera contaminar la superficie del electrodo. Al extraer el electrodo de la disolución oxidante, se enjuaga repetidamente con una disolución de HNO₃ al 10% (ver preparación en anexo All.1.4) y luego con abundante agua deionizada.

V.3.1.1 Verificación de la limpieza del electrodo.

Una vez que el procedimiento de limpieza se ha seguido minuciosamente, se verifica que la superficie de oro se encuentre lo suficientemente limpia, caracterizándola mediante voltametría cíclica (VC) en una disolución 0.5 mM del par reversible Ru(NH₃)₆^{2+/3+} en buffer de fosfatos de pH 7 (BF7) y fuerza iónica I = 0.1 a diferentes velocidades de barrido: 20, 40, 60, 80, 100, 500, 1000, 1500 y 2000 mV s⁻¹ debiéndose observar una señal reversible en la VC (Bustos y col. 2005) (ver preparación en el anexo All.2.10). Una vez que se comprueba la limpieza de la superficie, se enjuaga con abundante agua deionizada para eliminar posibles residuos de la superficie y se continua con la modificación del electrodo.

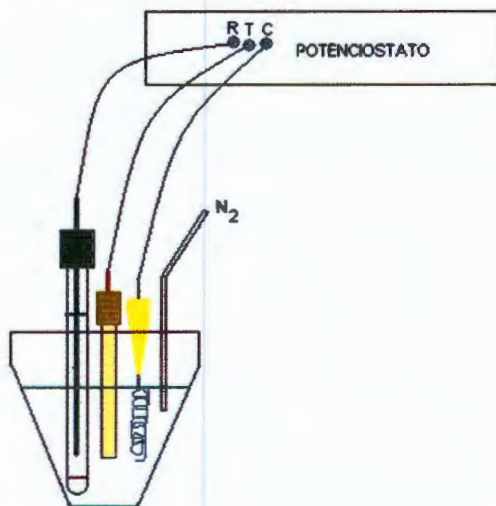


Figura 20. Celda electroquímica de trabajo, que muestra el sistema de tres electrodos conectados al potencióstato. Donde R representa al electrodo de referencia, T el de trabajo y C el contraelectrodo.

En la Figura 21 se pueden apreciar de manera esquemática los procedimientos descritos en las secciones V.3.2, V.3.2.1, V.3.3 y V.3.5.

V.3.2 Modificación del electrodo de oro policristalino con tioles.

La modificación del electrodo con los compuestos tiolados, ácido 3-mercaptopropiónico (SC) y, 2-aminoetanotiol (SA), da lugar a las superficies Au-SC y Au-SA respectivamente (ver Figura 34) y, se logra introduciendo inicialmente el electrodo limpio en etanol puro para eliminar los posibles restos de humedad que pudieran impedir la adecuada formación de la monocapa de tioles. Luego el electrodo se sumerge en una disolución etanólica 1 mM de SC o SA (ver anexos All.2.3.1 y All.2.2.1) respectivamente, para así formar las correspondientes superficies en cada caso.

V.3.2.1 Verificación de la agregación de SC y SA sobre la superficie del electrodo.

Para comprobar que las superficies con las que se iba a trabajar estuvieran adecuadamente modificadas con los compuestos tiolados, se caracterizaron por desorción electroquímica en medio alcalino (disolución acuosa de KOH 0.5 M). La reacción de desorción electroquímica de los tioles muestra un pico catódico cerca de -1.1 V vs SCE en la VC (Manríquez, 2002; Arias y col., 1996).

V.3.3 Agregación electrostática de materiales dendríticos sobre las submonocapas de tioles.

La modificación no covalente de los electrodos con los dendrímeros PAMAM G3.5 (DC) y PAMAM G4.0 (DA), se consiguió sumergiendo las superficies Au-SA y Au-SC en soluciones $21 \mu\text{M}$ de DC (ver All.2.6.1) y DA (ver All.2.7.1) respectivamente, durante quince minutos. Como resultado se obtienen las superficies Au-SA-DC y Au-SC-DA.

V.3.4 Agregación covalente de materiales dendríticos sobre las submonocapas de tioles.

Para efecto de anclar covalentemente los dendrímeros a las submonocapas de compuestos tiolados, se sumergen los sistemas Au-SA y Au-SC en una disolución modificadora (ver All.2.11.1) que contenga el dendrímero correspondiente y EDC 5

mM en metanol (ver A1.17), durante doce horas. Como resultado se obtienen las superficies Au-SA+DC y Au-SC+DA.

V.3.5 Formación del hexacianoferrato de níquel sobre las superficies preparadas.

De acuerdo a reportes previos en la literatura (Bharathi y col., 1995; Xu y col., 2000), la formación de hexacianoferrato de níquel se logró en dos etapas. Primero, se sumerge el electrodo con las superficies Au-SC, Au-SA, Au-SC-DA, Au-SC+DA, Au-SA-DC y Au-SA+DC en una disolución 10 mM de cloruro de níquel (ver AII.2.4) por espacio de 30 minutos, luego se elimina el exceso de disolución de níquel, sumergiendo cuidadosamente el electrodo en una disolución de cloruro de potasio 1 M (ver AII.2.1).

Después, el electrodo se sumerge en una disolución 1 mM de ferricianuro de potasio en KCl (ver AII.2.12) y se cicla a 100 mV s^{-1} en una ventana de potencial de 0.071 a 0.771 V vs Ag|AgCl 3M NaCl, durante 30 minutos, utilizando como contraelectrodo un alambre de platino (ver arreglo en la Figura 20).



V.3.6 Caracterización del electrodo en cloruro de potasio

V.3.6.1 Sin controlar la fuerza iónica

La caracterización de las superficies se realiza mediante VC, utilizando el mismo sistema de tres electrodos descrito en la sección anterior, en soluciones de concentraciones 1000, 500, 100, 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 mM de cloruro de potasio (ver AII.2.1 y AII.2.1.1), con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , en una ventana de potencial de 0.071 V a 0.771 V.

V.3.6.2 Controlando la fuerza iónica con adición de cloruro de estroncio.

La caracterización de las superficies mediante VC, sigue el mismo procedimiento descrito cuando no se controla la fuerza iónica, la preparación de las disoluciones 1000, 500, 100, 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 mM de cloruro de potasio a fuerza iónica constante se sigue el procedimiento descrito en AII.2.1.2.

 - PAMAM G4.0
 - PAMAM G3.5

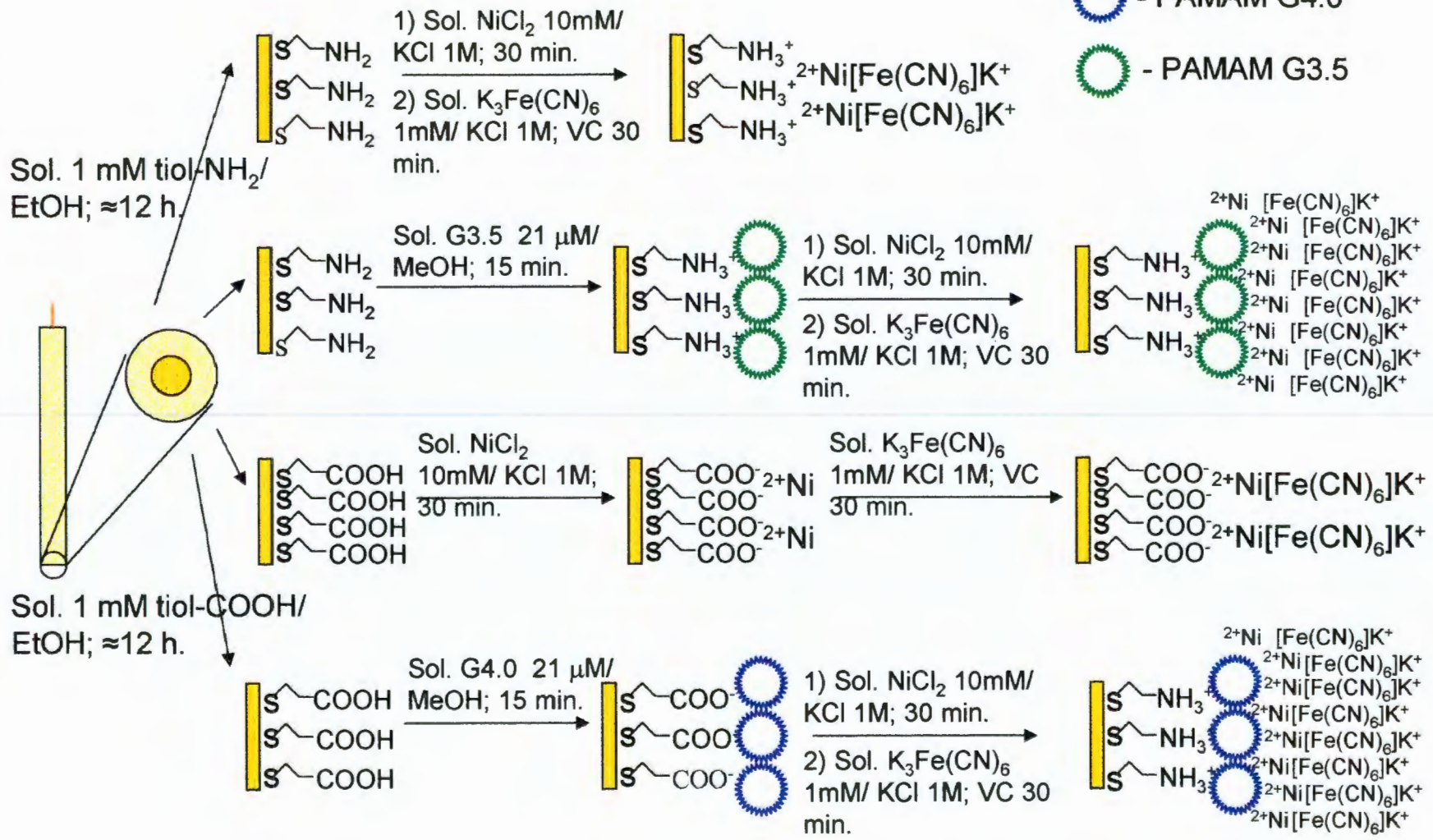


Figura 21. Representación esquemática de la metodología seguida para la preparación de cada una de las superficies estudiadas.

VI. RESULTADOS

VI.1 Limpieza del electrodo y determinación del área real

Una vez que el electrodo se limpia de acuerdo a la metodología descrita anteriormente, la verificación de su limpieza garantizará que existan disponibles los sitios necesarios sobre la superficie de oro para que ocurra adecuadamente la agregación de los compuestos con los cuales se modifica. Para evaluar la limpieza del electrodo, basta con caracterizar su superficie mediante VC en una disolución que contenga a la especie reversible $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}|\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. La electroquímica de este sistema es muy característica y, cualquier contaminación en la superficie del electrodo alteraría los resultados. En la Figura 22 se observan los mismos.

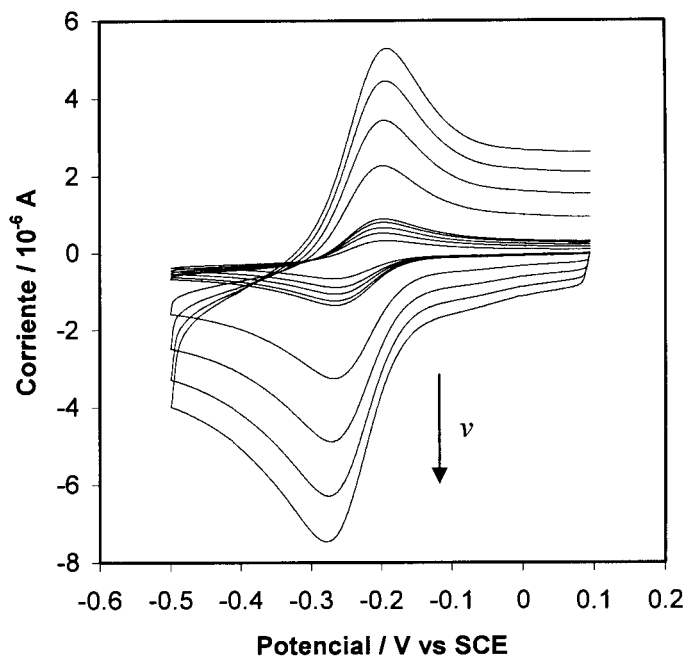


Figura 22. Efecto de la velocidad de barrido de potencial sobre la respuesta voltamperométrica del electrodo de oro limpio en una disolución del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}|\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ en buffer de fosfatos de pH 7. (En la figura, cada VC corresponde a la respuesta del electrodo a las diferentes velocidades de barrido de potencial, $\nu / \text{mV s}^{-1} = \{20, 40, 60, 80, 100, 500, 1000, 1500, 2000\}$, aumentando en el sentido de la flecha).

Esta prueba se realizó siempre antes de dar inicio a cualquier modificación.

VI.2 Determinación del geométrica real del electrodo

Una vez que se verifica la limpieza del electrodo, estas voltametrías son utilizadas para determinar el área geométrica del electrodo, ya que si se grafica la corriente de pico catódico, i_{pc} , contra la velocidad de barrido, v , se obtendrá un gráfico que deberá ajustarse a la expresión para i_{pc} de Randles-Ševčík (para sistemas de transferencia electrónica reversible) (Gosser, 1993) (aunque en los antecedentes se incluye una anotación sobre esta ecuación, por requerirse un manejo ligeramente distinto de la misma nuevamente se plantea en esta sección):

$$i_{pc} = 0.4463nFA \left[\frac{nF}{RT} \right]^{1/2} CD^{1/2}v^{1/2}$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases ideales y T la temperatura de trabajo. Cuando el valor de la temperatura es de 25 °C la ecuación anterior toma la forma de la Ley de Randles-Ševčík:

$$i_{pc} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A_{geom} C v^x$$

Donde n representa el número de electrones transferidos, D es el coeficiente de difusión, A_{geom} es el área geométrica del electrodo, C es la concentración, v la velocidad de barrido y x tiene un valor de $1/2$. Ahora bien, si obtenemos logaritmos en ambos miembros de la ecuación obtendremos la siguiente expresión:

$$\ln i_{pc} = \ln(2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A_{geom} C) + x \ln v$$

que al simplificar sustituyendo algunos términos por nuevas variables quedaría:

$$\ln i_{pc} = \ln k + x \ln v$$

A continuación se presentan en la Cuadro 3, los datos de i_{pc} y v junto con la gráfica de $\ln i_{pc}$ vs $\ln v$, ver Figura 23:

Cuadro 3. Velocidad de barrido v , y corriente de pico catódico i_{pc} correspondientes a las VC de la Figura 22.

$v / V s^{-1}$	i_{pc} / A
0.02	5.09E-07
0.04	7.54E-07
0.06	9.09E-07
0.08	1.05E-06
0.1	1.19E-06
0.5	2.58E-06
1	3.45E-06
1.5	4.51E-06
2	4.99E-06

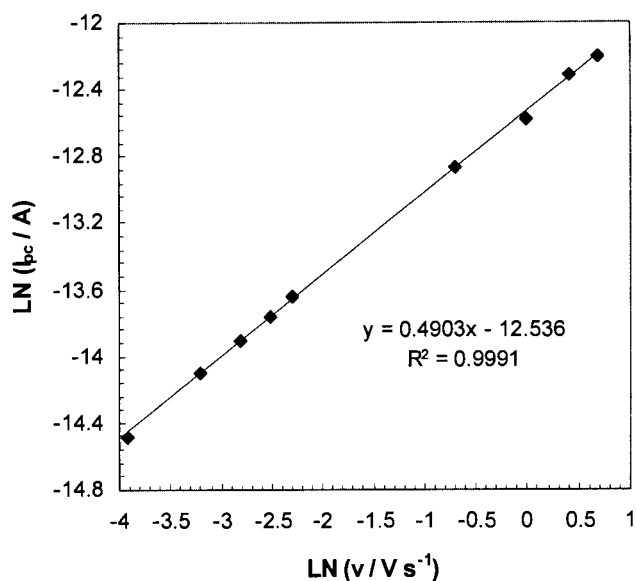


Figura 23. Gráfica de $\ln i_{pc}$ vs $\ln v$ que se utiliza para calcular el área geométrica del electrodo.

En la literatura se encuentra reportado un valor de $D = 0.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en este medio (Gosser, 1993) y dado que la concentración de la especie es $C = 0.5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$. De lo anterior, se obtiene el valor de área geométrica que se muestra en Cuadro 4. El área real geométrica se calcula a partir del valor del factor de rugosidad reportado para electrodos de oro (111) de aproximadamente 1.1

(Godínez y col., 1996). Teniendo la siguiente expresión que relaciona el factor de rugosidad (f_r) con el área real (A_{real}) y geométrica (A_{geom}):

$$f_r = \frac{A_{real}}{A_{geom}}$$

Cuadro 4. Valores de área real y geométrica para el electrodo de oro policristalino.

Electrodo	$A_{geom} / 10^{-2} \text{ cm}^2$	$A_{real} / 10^{-2} \text{ cm}^2$
Au (policristalino)	1.1397	1.2537

VI.3 Caracterización de las monocapas autoensambladas de SA y SC

Con la finalidad de verificar la correcta agregación del ácido 3-mercaptopropiónico y del 2-aminoetanotiol, para formar las superficies Au-SC y Au-SA respectivamente, las superficies se caracterizaron por desorción electroquímica en medio alcalino (según se describe en la sección V.3.2.1, ver también II.3.2.1). Los voltamperogramas cíclicos para estas desorciones se muestran en la Figura 24, donde se aprecia un pico catódico cercano a -1.1 V vs SCE que es atribuido a la reducción del tiol (Arias y col., 1996; Manríquez, 2002).

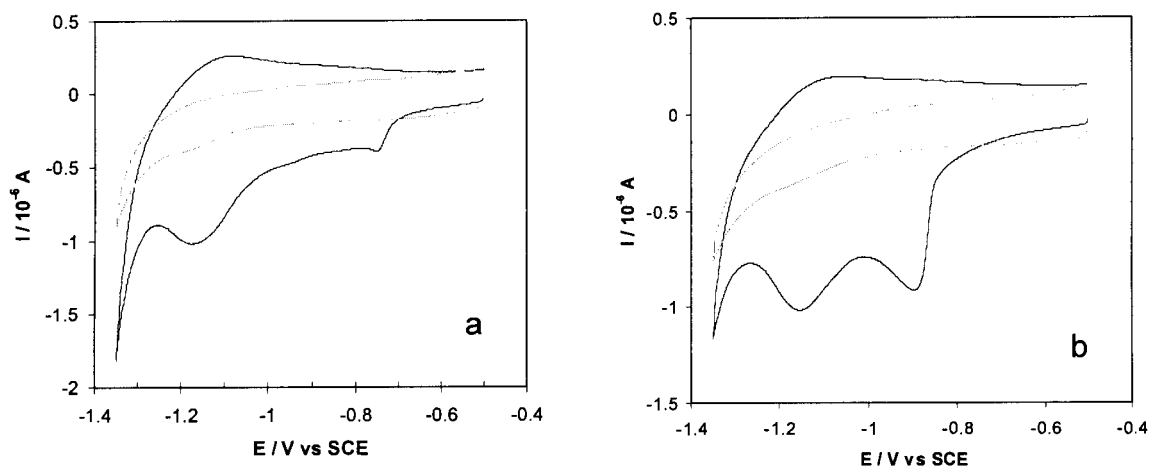


Figura 24. Voltamperogramas cíclicos que muestran la desorción de las monocapas (línea negra sólida) de a) Au-SA y b) Au-SC; y el barrido sucesivo luego de la desorción (líneas en gris punteada) en KOH 0.5 M a una $v / \text{Vs}^{-1} = 0.1$.

Dado que el recubrimiento de una superficie puede ser evaluado mediante VC cuando el adsorbato es activo electroquímicamente y se conoce el área real del electrodo en cuestión, utilizando la carga correspondiente a la desorción electroquímica de los tioles se puede obtener el valor del recubrimiento de acuerdo a la expresión de la ley de Farady en la forma $\Gamma_{tiol} = \frac{Q_{des}}{nFA_{real}}$ donde Γ_{tiol} es el recubrimiento, n corresponde al número de equivalentes de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A_{real} es el área (encontrada en la sección anterior), y Q_{des} es la carga asociada a la desorción. Por lo cual bajo las condiciones experimentales descritas para este proceso, se determinaron los valores que se muestran en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Parámetros voltamperométricos de la desorción de SC y SA sobre oro policristalino.

Sistema	$E_{pc} / \text{V vs SCE}$	$Q_{des} / 10^{-6} \text{ C}$	$\Gamma_{tiol} / 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$
Au-SC	-1.152 (-0.897*)	1.943	16.06
Au-SA	-1.176	0.577	4.77

* Carga correspondiente al primer pico que aparece en el sentido del barrido.

VI.3.1 Cálculo de la masa asociada a la desorción de tioles sobre oro

Dado que el valor del recubrimiento es $\Gamma_{tiol} = \frac{\text{moles}}{A_{real}}$ el valor de la masa de tiol

normalizada al área tendrá un valor de $m_{tiol} = \Gamma_{tiol} \cdot PM_{tiol}$ donde PM_{tiol} (ver anexos) corresponde al peso molecular del tiol de que se trate.

Por lo tanto los valores de las masas de tioles formando las MAEs, para cada sistema son los que se muestran en el Cuadro 6.

Cuadro 6. Masas asociadas a la desorción de MAEs de tioles sobre oro policristalino.

Sistema	$m_{\text{tiol}} / 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$
Au-SC	17.05
Au-SA	3.68

La metodología utilizada para la agregación electrostática y covalente de dendrímeros sobre MAEs de tioles, ha sido previamente estudiada y probada (Manríquez, 2002), por lo cual el trabajo siguiente se centra en la formación del hexacianoferrato de níquel sobre las superficies de Au-SA, Au-SC, Au-SA-DC, Au-SC-DA, Au-SC+DA y Au-SA+DC.

VI.4 Formación del hexacianoferrato de níquel en las superficies preparadas.

La formación del recubrimiento de NiHCF, se logra mediante VC, haciendo un barrido de potencial como se ha descrito en la metodología por espacio de 30 minutos, lo que lleva a la agregación constante de NiHCF, obteniéndose como respuesta volamperogramas semejantes a los que se muestran en la Figura 25.

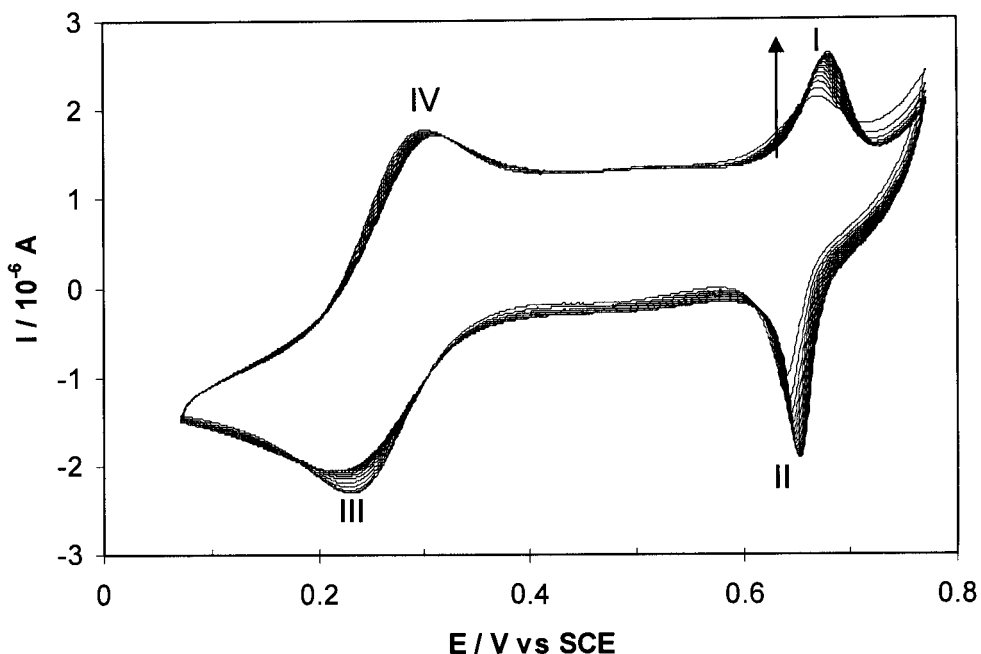


Figura 25. Ejemplo de voltamperograma obtenido para la formación del NiHCF en las superficies formadas. El sentido de la flecha indica el orden en la sucesión de ciclos (del primero al último). (Este ejemplo corresponde a los primeros doce ciclos del sistema Au-SC+DA)

Para caracterizar las superficies formadas con el NiHCF, se estimó la cantidad de este compuesto que se agregaba durante los ciclos sucesivos de potencial, estableciendo la cantidad de carga para cada ciclo. En las Figuras 26 y 27 se aprecia como aumenta el valor de Q con cada ciclo hasta, en la mayoría de los casos alcanzar un valor máximo de saturación.

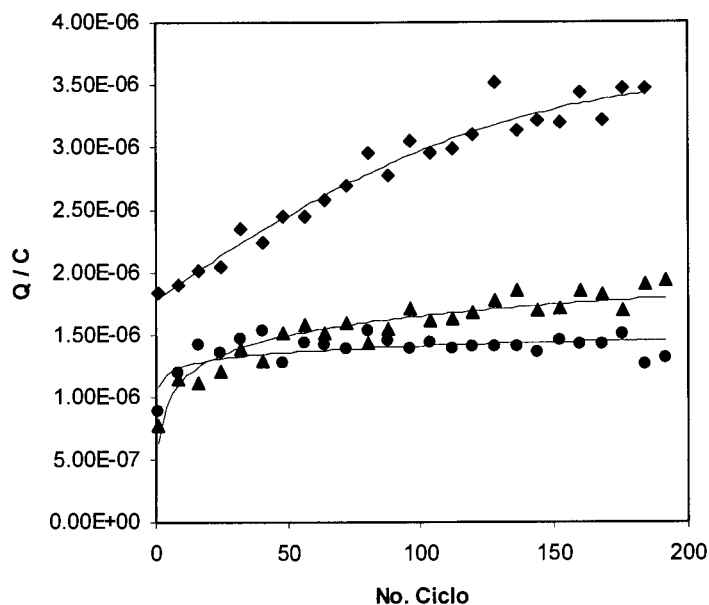


Figura 26. Representación que muestra la relación entre la carga del pico I (ver Figura 25) y el número de ciclo para los sistemas con terminación amino. (●) Au-SA; (◆) Au-SC-DA; (▲) Au-SC+DA

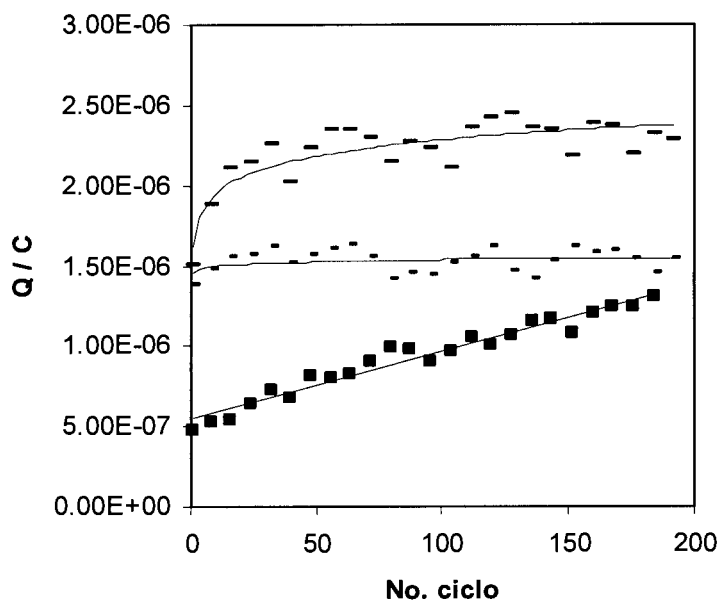


Figura 27. Representación que muestra la relación entre la carga del pico I (ver Figura 25) y el número de ciclo para los sistemas con terminación carboxilato. (■) Au-SC; (—) Au-SA-DC; (—) Au-SA+DC.

Considerando el valor máximo de carga alcanzado (para el sistema Au-SC) o el valor de saturación (para el resto de los sistemas), es posible calcular el recubrimiento Γ_{NiHCF} utilizando nuevamente la ley de Faraday, obteniéndose para cada caso los valores que se muestran en el Cuadro 7.

Cuadro 7. Parámetros voltamperométricos de la agregación del NiHCF sobre los sistemas bajo estudio.

Sistema	$Q / 10^{-6} \text{ C}$	$\Gamma_{\text{NiHCF}} / 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$
Au-SA	1.409	1.165
Au-SC-DA	3.357	2.775
Au-SC+DA	1.941	1.605
Au-SC	1.299	1.074
Au-SA-DC	1.537	1.271
Au-SA+DC	2.271	1.878

VI.5 Caracterización en cloruro de potasio acuoso

Los resultados obtenidos para la caracterización en cloruro de potasio acuoso de las seis superficies preparadas se muestran a continuación, comparando en cada caso el resultado obtenido con una fuerza iónica variable, al obtenido manteniendo la fuerza iónica constante. Las Figuras 28 y 29 muestran las voltamperometrías cíclicas para los sistemas Au-SA y Au-SC respectivamente, con una $v / \text{V s}^{-1} = 100$ en concentraciones 1000 mM y 1mM (son sólo ejemplos para mostrar en que orden se modifica la respuesta cuando se controla la fuerza iónica y se mantiene constante).

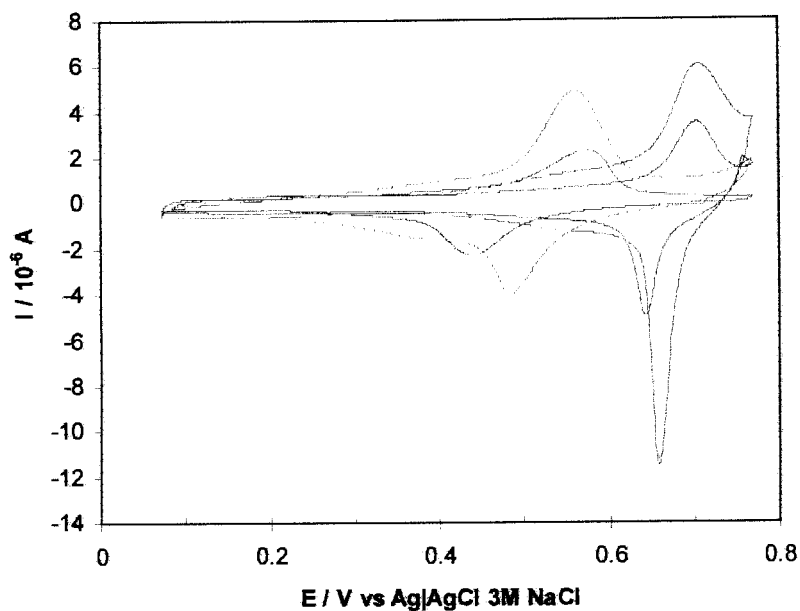


Figura 28. Voltamperometrías cíclicas de Au-SA a concentración 1000 mM de potasio (—) controlando la fuerza iónica, (---) sin controlar la fuerza iónica; y 1 mM (· · ·) controlando la fuerza iónica y (- · -) sin controlar la fuerza iónica.

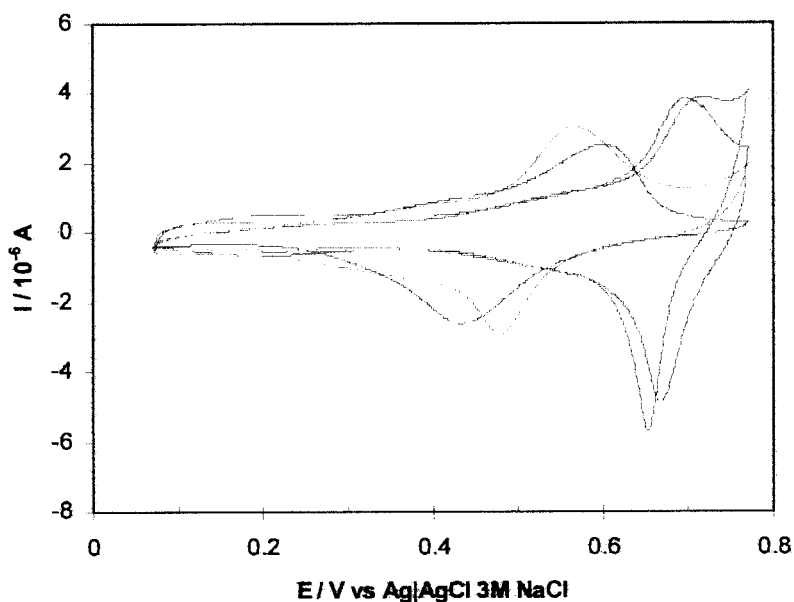


Figura 29. Voltamperometrías cíclicas para Au-SC a concentración 1000 mM de potasio (—) controlando la fuerza iónica, (---) sin controlar la fuerza iónica; y 1 mM (· · ·) controlando la fuerza iónica y (- · -) sin controlar la fuerza iónica.

Como se trata de un sensor potenciométrico, la variación en la concentración del ion potasio (K^+) traerá como consecuencia la variación en los valores de potencial para los picos de oxidación y reducción de la especie electroactiva (en este caso el NHCF). A continuación se muestra en las Figuras 30, 31, 32 y 33 la evolución del potencial de pico anódico E_{pa} con respecto a la concentración de iones potasio en disolución acuosa.

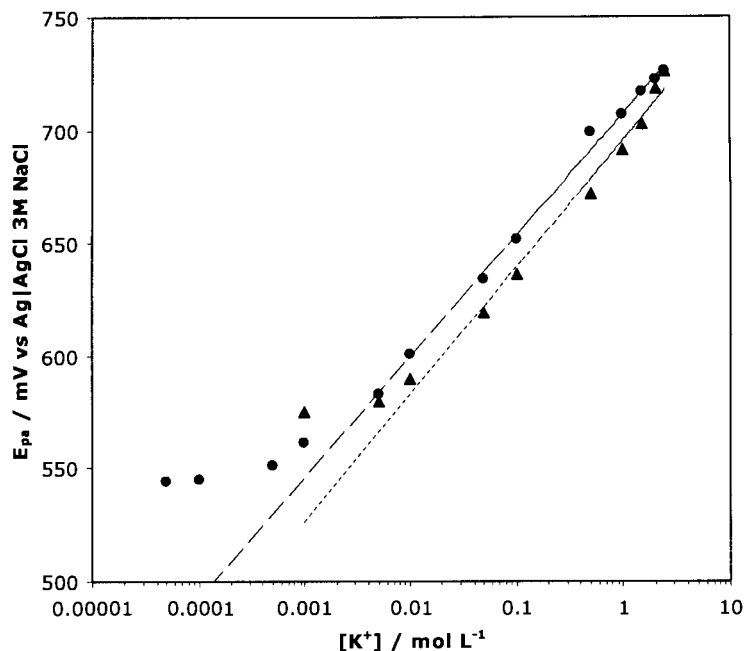


Figura 30. Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SA (●) manteniendo la fuerza iónica constante; (▲) con fuerza iónica variable.

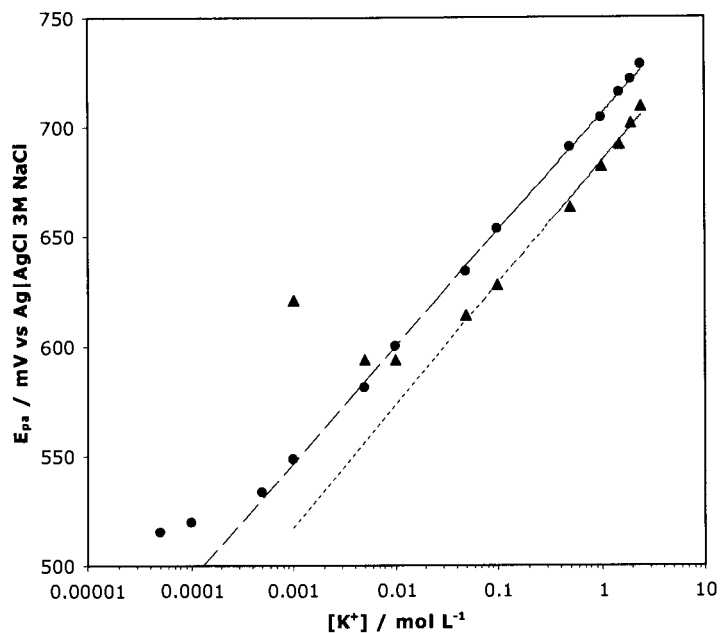


Figura 31. Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SC+DA (●) manteniendo la fuerza iónica constante; (▲) con fuerza iónica variable.

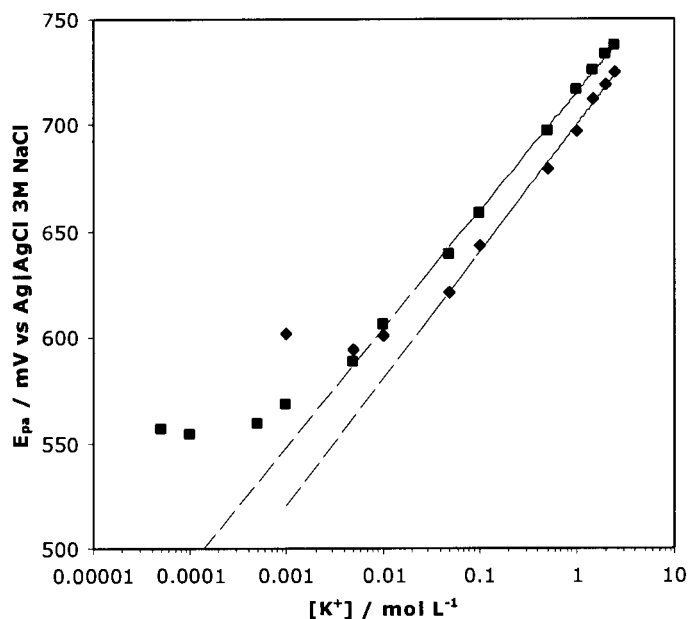


Figura 32. Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SC (■) manteniendo la fuerza iónica constante; (◆) con fuerza iónica variable.

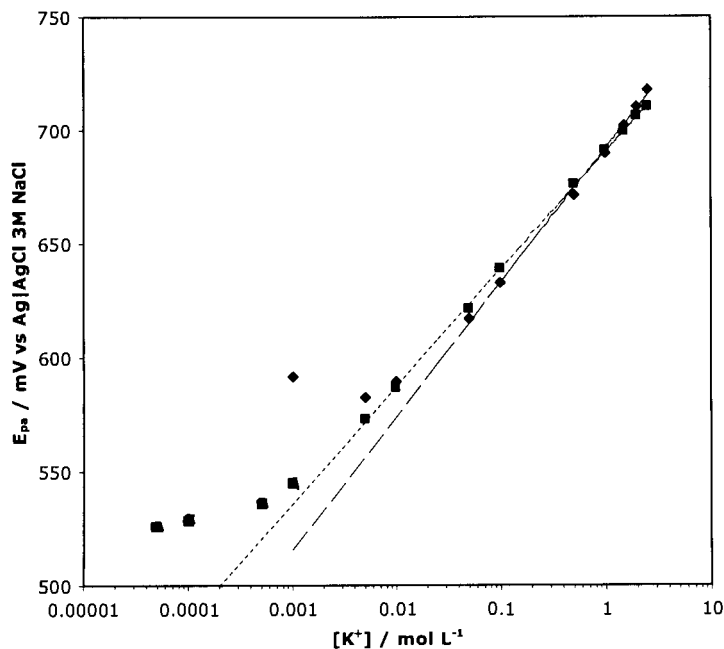


Figura 33. Gráfica de respuesta "Nernstiana" de potencial de pico anódico (E_{pa}) contra concentración de potasio ($[K^+]$). Respuestas de Au-SA+DC (■) manteniendo la fuerza iónica constante; (◆) con fuerza iónica variable.

Las Figuras 30, 31, 32 y 33 muestran la respuesta de las superficies modificadas con la variación de la concentración. Dado que se trata de un sensor potenciométrico se evidencia en la variación lineal del potencial (dentro de una cierta región), un comportamiento que se modifica al disminuir la concentración de potasio y que lleva a una variación en la respuesta del potencial.

Se evaluaron los límites de cuantificación y detección de cada uno de los sistemas según la metodología descrita por la IUPAC para electrodos selectivos de iones (Buck y Lindner, 1994; Inczedy y col., 1997), obteniéndose los resultados que se muestran en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Parámetros analíticos para cada una de las interfases preparadas.

Sistema	$LD_K^+ / \text{mol L}^{-1}$	$LC_K^+ / \text{mol L}^{-1}$
Au-SA	0.00724	0.01
*Au-SA	0.00269	0.005
Au-SC+DA	0.0240	0.05
*Au-SC+DA	0.000248	0.0005
Au-SC	0.00171	0.05
*Au-SC	0.00128	0.005
Au-SA+DC	0.0141	0.05
*Au-SA+DC	0.000644	0.005

VII. DISCUSIONES

Es conveniente observar en la Figura 22, como los potenciales de pico anódico, E_{pa} y catódico, E_{pc} , no se desplazan al ir aumentando la velocidad de barrido, lo cual demuestra que se conserva la reversibilidad del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}|\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ y comprueba la limpieza de la superficie del electrodo. De los datos de potencial y corriente, se tiene un $|\Delta E_p| \approx 67$ mV constante.

De las reacciones de desorción electroquímica mostradas en la Figura 24, podemos concluir que el recubrimiento formado corresponde a las superficies planteadas inicialmente, dado que como se muestra en el Cuadro 5, los valores de potencial en que ocurren las desorciones corresponden con los reportados en la literatura para procesos de esta naturaleza (Manríquez, 2002; Arias y col., 1996).

Por la evidencia experimental anterior es posible suponer que la agregación del ácido 3-mercaptopropiónico (SC) y, 2-aminoetanotiol (SA) según se describe en la metodología, está dando lugar a las superficies Au-SC y Au-SA, las cuales tendrán presumiblemente y de manera esquemática una estructura como la que se muestra en la Figura 34. Los valores de recubrimiento en el Cuadro 5 se encuentran dentro del orden de magnitud reportado para estos sistemas (Manríquez, 2002).

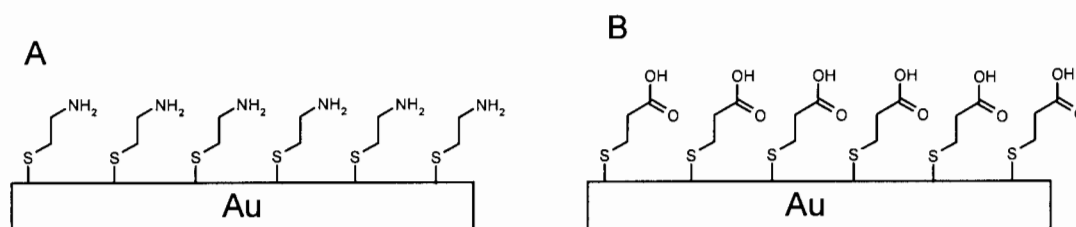


Figura 34. Representación esquemática de las superficies A) Au-SA y B) Au-SC, formadas luego de la modificación del electrodo de oro policristalino con 2-aminoetanotiol (SA) y, ácido 3-mercaptopropiónico (SC).

La Figura 24 permite además identificar que la desorción electroquímica de Au-SA requiere una cantidad de energía ligeramente mayor que la de Au-SC. Por otro lado, la desorción de Au-SC muestra además del pico característico de la desorción (-1.15 V) uno en -0.897 V, lo cual es explicable considerando que se trata de un

electrodo de oro policristalino y, que las desorciones en el primer valor ocurren en electrodos de oro (111), (Manríquez, 2002) lo cual hace pensar que se trata de la desorción en un segundo plano cristalino. Además de éste, pudieran existir varios otros planos “encubiertos” dentro de la misma señal, ya que como se aprecia es un pico extendido que puede estar agrupando las desorciones en diferentes planos cristalinos, aunque sigue mostrándose como el preferencial el (111).

Utilizando los valores de factor de recubrimiento mostrados en el Cuadro 5 para cada uno de los tioles, sus pesos moleculares reportados en los anexos (Al.13 y Al.14, eliminando el cloro para el SA) y el valor del área real (Cuadro 4) es posible obtener el número de moles de tiol (n_{Au-SA} y n_{Au-SC}) presentes en cada submonocapa.

La relación $\varphi = \frac{n_{Au-SC}}{n_{Au-SA}}$ muestra que por cada tres moléculas en la

superficie Au-SA existen diez moléculas en la superficie Au-SC, es decir que el recubrimiento en función del número de moles de Au-SC con Au-SA tiene una proporción de aproximadamente 10:3. Por lo cual la superficie Au-SC está más recubierta. En el Cuadro 9 se muestran los valores correspondientes.

Cuadro 9. Número de moles de SC y SA en Au-SC y Au-SA respectivamente.

Sistema	$n / 10^{-11}$ mol
Au-SC	2.013
Au-SA	0.598

La formación del hexacianoferrato de níquel sobre cada una de las superficies utilizadas mediante VC, muestra una tipología semejante a la de los voltamperogramas de la Figura 25, aunque con cargas diferentes, lo que permite establecer diferencias sobre cada sistema. La Figura 25, es el resultado del proceso de inserción y expulsión (ver Figura 18) del ion potasio de la celda de hexacianoferrato, que acompaña la oxidación y reducción de los iones fierro y níquel en dicha molécula. Observamos que en la Figura 25 aparecen dos procesos de oxidación-reducción, uno de ellos (el de los picos I y II) del fierro, que concuerda con los valores de potencial reportados para el hierro de alto spin en la celda de azul de

prusia (Bárcena Soto y Scholz, 2002) y el de los picos III y IV que corresponde a la reducción y sucesiva oxidación del níquel ($\text{Ni}^{\text{II} \rightarrow \text{III}}$). En la Figura 35, se esquematizan estos procesos.

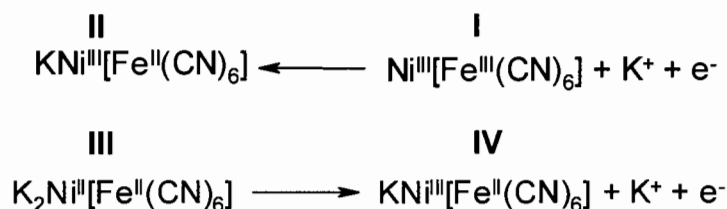


Figura 35. Oxidación y reducción del fierro y níquel en la celda de hexacianoferrato de níquel. Los números romanos muestran la correspondencia de las especies presentes en cada uno de los cuatro picos del voltamperograma de la Figura 25.

Las Figuras 26 y 27 muestran como aumenta la cantidad de NiHCF con cada ciclo sucesivo. Todos los sistemas bajo estudio muestran como se alcanza un valor de saturación, a excepción del Au-SC el cual muestra un crecimiento constante en la cantidad de carga durante todos los ciclos, aunque no es el que tiene la mayor cantidad de NiHCF, todos los demás muestran un crecimiento exponencial hasta alcanzar su valor límite. En el Cuadro 7 se muestran los valores de carga y de recubrimiento para cada sistema. Como se puede apreciar, los valores de carga una vez que están presentes los dendrímeros son mayores que los obtenidos cuando únicamente se modifica el electrodo con los compuestos SA y SC, lo cual por un lado habla de la existencia de la modificación con el material dendrítico (por haber una respuesta diferente) aunado a las evidencias ya existentes con respecto al proceso de modificación (Manríquez, 2002) y por otro lado, comprueba que al aumentar -con la presencia de los dendrímeros- la cantidad de grupos amino (Au-SC-DA y Au-SC+DA) y carboxilato (Au-SA-DC y Au-SA+DC) aumenta la capacidad de coordinar celdas de NiHCF de las terminaciones expuestas a la disolución y por lo tanto la cantidad de grupos electroactivos es mayor cuando hay dendrímeros que cuando solamente se modifica con SA y SC. De este modo se puede suponer que las superficies formadas cuando se agregan DA y DC son como se muestra en la Figura 36.

Cabe mencionar que la Figura 36 puede ser usada para entender la morfología tanto de las superficies donde hay unión meramente electrostática entre SA y SC con DC y DA, como para los casos en que existen uniones covalentes, dado que no muestra el tipo de interacción existente, sino solamente el orden en que se presentan cada especie sobre la superficie. (De igual forma, los dendrímeros utilizados en este diagrama, no corresponden del todo en el número de grupos, ni en el tipo de éstos en el interior del compuesto).

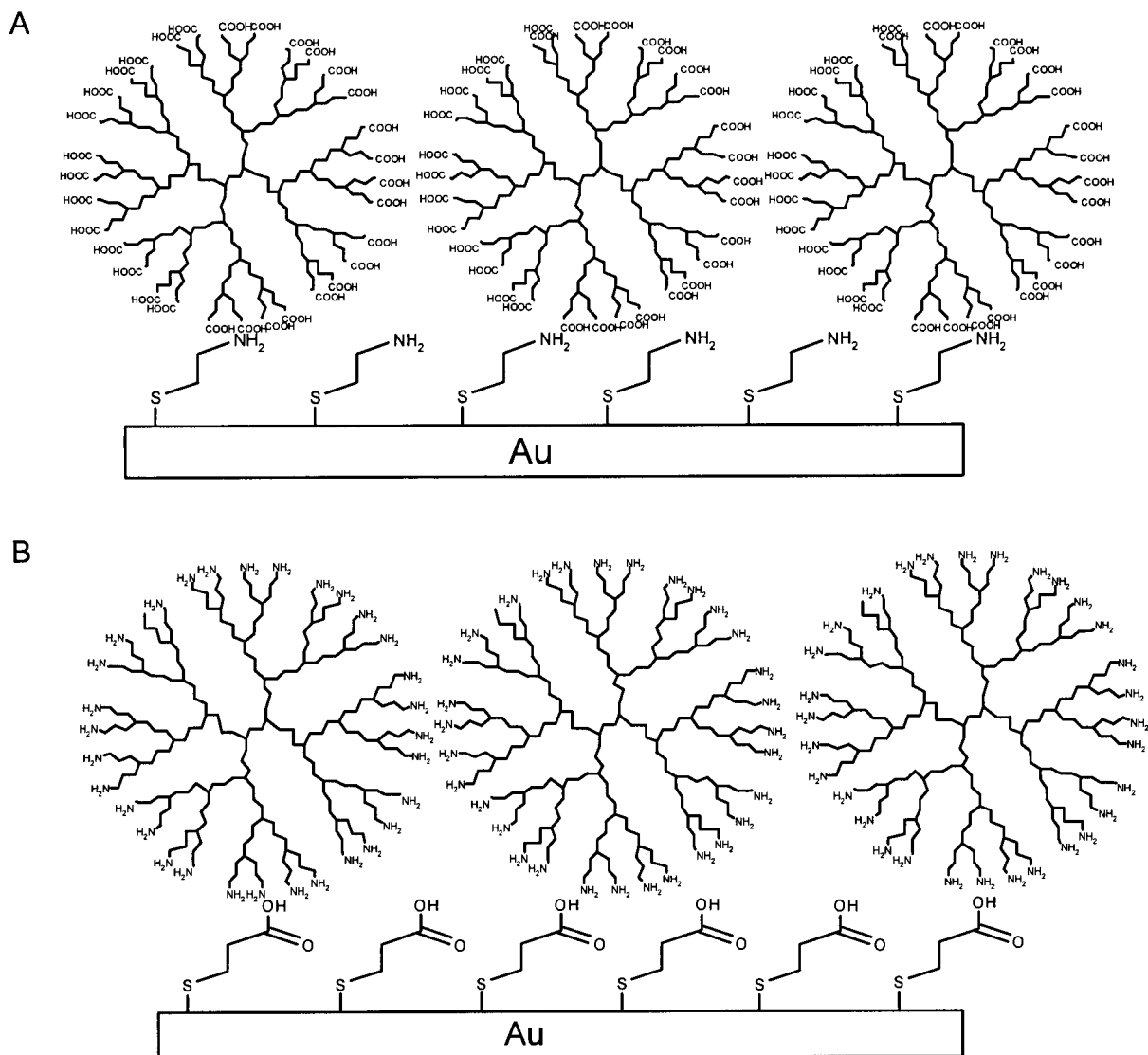


Figura 36. Representación esquemática de las superficies A) Au-SA-DC y Au-SA+DC; B) Au-SC-DA y Au-SC+DA.

Es posible hacer un estimado del número de capas de NiHCF que se están depositando sobre cada sistema, haciendo una consideración teórica y estableciendo un valor de recubrimiento máximo posible $\Gamma_{m,NiHCF}$, considerando los datos de la cristalografía del NiHCF, que se muestran en el Cuadro 10.

Cuadro 10. Parámetros de red para las formas oxidada y reducida del hexacianoferrato de níquel potasio (Kelly y col., 2001).

Estado	Parámetro de red $a / \text{Å}$
Oxidado	10.185
Reducido	10.167

Con estos valores se puede definir la expresión para calcular $\Gamma_{m,NiHCF}$, que correspondería a un “enladrillado” uniforme sobre toda la superficie (ver Figura 37)

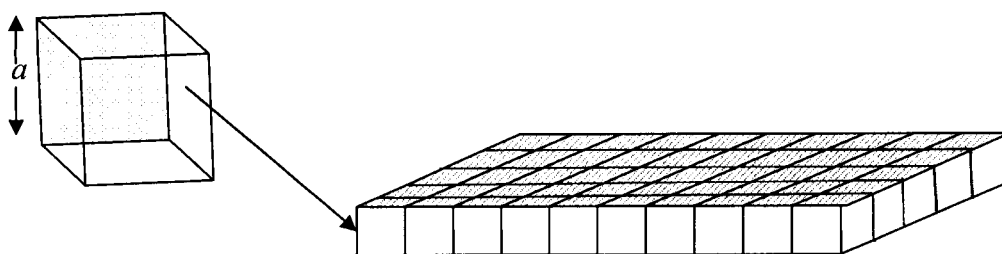


Figura 37. Muestra el arreglo del NiHCF en una capa uniforme. Este arreglo tendría un valor de recubrimiento igual a $\Gamma_{m,NiHCF}$.

Entonces el valor de $\Gamma_{m,NiHCF}$ estará dado por la siguiente expresión:

$$\Gamma_{m,NiHCF} = \frac{1}{N_A \cdot A} \quad A = a^2$$

El valor de A corresponde al área de una cara de la celda de NiHCF, y el valor de N_A es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Tomando en cuenta que el pico que se utiliza para obtener los valores de carga asociados a la agregación del NiHCF son los del pico I (ver Figura 25) donde el compuesto en cuestión se encuentra completamente oxidado, es posible utilizar los parámetros de red de la

especie oxidada para calcular el valor de A . Con lo anterior se llega a un valor de $\Gamma_{m,NiHCF} = 1.22 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.

Considerando este valor se puede encontrar el número aproximado de capas N formadas para cada sistema:

$$N = \frac{\Gamma_{NiHCF}}{\Gamma_{m,NiHCF}}$$

En el Cuadro 11 se muestran los valores calculados de N para cada sistema, ya sea en el valor de recubrimiento de saturación o en el máximo alcanzado, según el caso (ver datos en el Cuadro 7).

Cuadro 11. Número de capas de NiHCF formadas en cada sistema estudiado.

Sistema	Número de capas, N
Au-SA	9.55
Au-SC-DA	22.75
Au-SC+DA	13.15
Au-SC	8.80
Au-SA-DC	10.42
Au-SA+DC	15.39

Del Cuadro 11, resulta evidente que los sistemas con terminaciones aminadas tienen la capacidad de agrupar una mayor cantidad de NiHCF, en comparación a las superficies con terminaciones carboxiladas y, las que tienen dendrímeros mayor capacidad que los sistemas únicamente con tioles. Aunque en los casos de las superficies Au-SA y Au-SC los valores del número de capas son muy cercanos, es necesario recordar del Cuadro 5, como los valores de recubrimiento son mucho mayores para Au-SC que para Au-SA y aún así, Au-SA muestra una mayor cantidad de NiHCF en su superficie, lo cual habla de una mayor afinidad del compuesto electroactivo por los grupos amino que por los carboxilato, debida a una mayor capacidad de coordinación entre el níquel (y los metales de transición en general) y el grupo amino.

De los resultados obtenidos para la caracterización de las superficies en cloruro de potasio (ver Figuras 30, 31, 32 y 33; y del Cuadro 8) resultan dos observaciones fundamentales. En primer lugar, dados los límites de detección y cuantificación, de la interfase Au-SC+DA, ésta resulta ser la más sensible potenciométricamente a concentraciones más bajas del ion K^+ y, por otro lado, se observa que el control sobre la fuerza iónica influye profundamente los resultados obtenidos. Así se logran valores de cuantificación de potasio ($[K^+]/\text{mol L}^{-1}$), para el Au-SC+DA, hasta diez veces menores que los sistemas Au-SA, Au-SC y Au-SA+DC en las mismas condiciones de control de la fuerza iónica y, valores cien veces menores que los obtenidos para este mismo sistema sin control de la fuerza iónica.

Es posible controlar la fuerza iónica utilizando el cloruro de estroncio, en primer lugar porque el anión en la disolución es el mismo que ya se encuentra presente debido al cloruro de potasio y, en segundo lugar debido a que el estroncio no ocasiona interferencia en el proceso, toda vez que se ha probado y no aparecen señales dobles de óxido-reducción en los voltamperogramas, esto debido probablemente a un número de coordinación diferente al del potasio o simplemente a que no existe afinidad por parte del NiHCF hacia el estroncio.

Por otro lado resulta lógico pensar que al mantener la fuerza iónica (I) constante en todo el intervalo de concentraciones de potasio, se favorezca la reacción de intercalación del potasio con el NiHCF, mientras el ion utilizado para compensar I , no interfiera, dado que según la teoría del complejo activado, la agregación de iones inertes aumentará la constante de reacción de la formación del complejo (Atkins y de Paula, 2002) (en este caso corresponderá al proceso de intercambio iónico y electrónico por la entrada y salida del potasio en la celda de NiHCF). De manera general para este sistema se podría decir que la variación en la constante de transferencia iónica (y electrónica) de una reacción aumentará al incrementarse la fuerza iónica con la adición de los iones de estroncio (Sr^{2+}).

VIII. CONCLUSIONES

Luego de haber seguido la metodología planteada al inicio y de acuerdo a los objetivos e hipótesis planteadas se puede concluir lo siguiente:

1. Es posible preparar las superficies de Au-SA y Au-SC de acuerdo a la metodología planteada donde los valores de potenciales de desorción y los valores de recubrimiento concuerdan con los mencionados en la literatura, lo que da suficiente evidencia experimental para aceptar que la naturaleza de estas interfases es la que se sugiere en este trabajo.
2. La agregación del NiHCF ocurre de acuerdo a lo planteado en diversas fuentes, sin embargo con el seguimiento de la agregación de este compuesto por cada ciclo, es posible establecer el número de ciclos óptimos mínimos para alcanzar los valores de saturación de la superficie, logrando hacer más eficiente el tiempo de modificación con esta especie. Para los sistemas Au-SA, Au-SA-DC, Au-SA+DC se estiman suficientes entre 32 y 40 ciclos, para el Au-SC que al parecer no alcanza un valor de saturación y para el Au-SC+DA que aunque alcanza un valor de saturación, este se logra cerca del total de ciclos, se sugiere como óptimo 192 ciclos (el número total).
3. La agregación de NiHCF ocurre de mejor forma en los sistemas con terminaciones amino debido a una mayor afinidad por formar complejos con metales de transición que la que tienen los grupos carboxilato.
4. La compensación de la fuerza iónica en el intervalo de concentraciones de potasio estudiadas, permite detectar y cuantificar en valores por debajo de los alcanzados cuando la fuerza iónica depende únicamente de la especie estudiada.
5. Los electrodos modificados con materiales dendríticos además de monocapas de compuestos tiolados, resultan ser mejores sensores potenciométricos que los que sólo están formados por MAEs de tioles, debido a que aumentan la cantidad de grupos electroactivos en la superficie.
6. De todos los sistemas probados el que contiene al dendrímero aminado agregado covalentemente, muestra la mejor respuesta de todos. Mejorando

sensiblemente la detección de potasio en disolución acuosa. En comparación con otros electrodos preparados modificando la matriz de oro policristalino con ácido 3,3'-tiodipropiónico donde se reporta la cuantificación en concentraciones de potasio hasta 0.01 M (Bharathi y col., 1995) y con ácido bi-(2-aminoetil)-aminoditiocarboxílico donde alcanzan a medir concentraciones hasta 0.001 M (Xu y col., 2000), resulta el sistema propuesto en este trabajo 100 y 10 veces mejor respectivamente.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Al-Rabe, K. 2004. Characterization of Co(II) Binding to PAMAM G4-NH₂ Dendrimer in Aqueous Solutions Using UV and EPR Spectroscopy. Research report. Materials and Process Simulation Center Beckman Institute, California Institute of Technology.

Arias, F., Godínez, LA., Wilson, SR., Kaifer, AE., Echegoyen, L. 1996. Interfacial Hydrogen Bonding. Self-Assembly of a Monolayer of a Fullerene-Crown Ether Derivative on Gold surfaces Derivatized with an Ammonium-Terminated Alkanethiolate. *Journal of the American Chemical Society*: Vol. 118: 6086-6087.

Atkins, PW., de Paula, J. 2002. *Atkins' Physical Chemistry*. 7th ed. Oxford University Press. USA: 956-963.

Bárcena Soto, M., Scholz, F. 2002. The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometallates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: Vol. 521: 183-189.

Bárcena Soto, M., Scholz, F. 2002. Cyclic voltammetry of immobilized microparticles with in situ calorimetry; Part II: Application of a thermistor electrode for in situ calorimetric studies of the electrochemistry of solid metal hexacyanoferrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: Vol. 528: 27-32.

Bard, AJ. 1966. *Electroanalytical chemistry*, Vol. 1. 1^a. ed. UMI Books on demand, USA: 242-352.

Bharathi, S., Yegnaraman, V., Prabhakara, G. 1995. Molecular recognition of alkali metal cations by a nickel hexacyanoferrate monolayer anchored to self-assembled monolayers of 3,3'-thiodipropionic acid on gold. *Langmuir*: Vol. 11: 666-668.

Brett, CMA., Oliveira Brett AM. 1998. *Electroanalysis*. 1a ed. Oxford University Press, Great Britain: 48-54.

Buck, RP., Lindner, E. 1994. Recommendations for Nomenclature of Ion-selective Electrodes. *Pure and Applied Chemistry*: Vol. 66: 2527-2536.

Bustos, E., Manríquez, J., Orozco, G., Godínez, LA. Preparation, Characterization and Electrocatalytic Activity of Surface Anchored, Prussian Blue Containing Starburst PAMAM Dendrimers on Gold Electrodes. *Langmuir*: Vol. 21: 3013-3021.

Chechik, V., Crooks, RM., Stirling, CJM. **2000**. Reactions and Reactivity in Self-Assembled Monolayers. *Advanced Materials*: Vol. 12: 1161-1171.

Cruz, JA., Guadarrama P. **2004**. Dendrímeros: imitando la naturaleza. *Materiales Avanzados*, Instituto de Investigación en Materiales UNAM. Num. 3: 19-28.

Devonport, W., Bryce, MR., Marshallsay, GJ., Moore, AJ., Goldenberg, LM. **1998**. Aryl ester dendrimers incorporating tetrathiafulvalene units: convergent synthesis, electrochemistry and charge-transfer properties. *Journal of Materials Chemistry*: Vol. 8: 1361-1372.

Departamento de química inorgánica. Universidad de Alcalá.
<http://www2.uah.es/inorg/metalodendrimeros/dendrimeros.htm>

Diallo, MS., Christie, S., Swaminathan, P., Balogh, L., Shi, X., Um, W., Papelis, C., Goddard, WA. III., Johnson, JH. Jr. **2004**. Dendritic Chelating Agents. 1. Cu(II) Binding to Ethylene diamine core Poly(amidoamine) Dendrimers in Aqueous Solutions. *Langmuir*: Vol. 20: 2640-2651.

Froehling, PE. **2001**. Dendrimers and dyes – a review. *Dyes and pigments*: Vol. 48: 187-195.

Godínez, LA., Castro, R., Kaifer, AE. **1996**. Adsorption of Viologen-Based Polyelectrolytes on Carboxylate-Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*: Vol.12: 5087-5092.

Gosser, DK. **1993**. Cyclic voltametry: simulation and analysis of reaction mechanisms. 1^a. ed. Wiley-VCH. USA.

Guyton, AC., Hall, JE. **2001**. Tratado de fisiología médica. 10^a ed. Editorial McGraw-Hill Interamericana. México, D.F.: 127, 411-413, 669-670, 981-982.

Hamann, CH., Hamnett, A., Vielstich, W. **1998**. Electrochemistry. 1^a. ed. Wiley-VCH, Weinheim:1-57, 66-140.

Hoffmann, R. Nuevas moléculas que parecen árboles o una explosión de fuegos artificiales.

<http://alephzero.udlap.mx/archivo/historico/az32/dendrimerhoffman.html>

Inczédy, J., Lengyel, T., Ure, AM. 1997. Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules. 3rd ed. IUPAC: Capítulo 8.

http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/

Jendrusch-Borkowski, B., Awad, J., Wasgestian, F. 1999. Reactions of Chromium(III)- and Cobalt(III)-amine-complexes with Starburst(PAMAM)dendrimers. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry: Vol. 35: 355-359.

Kawiak, J., Jedral, T., Galus, Z. 1983. A reconsideration of the kinetic data for the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ system. Journal of Electroanalytical Chemistry: Vol. 145: 163-171.

Kelly, MT., Arbuckle-Keil, A., Johnson, LA., Su, EY., Amos, LJ., Chun, JKM., Bocarsly, AB. 2001. Nickel ferrocyanide modified electrodes as active cation-exchange matrices: real time XRD evaluation of overlayer structure and electrochemical behavior. Journal of Electroanalytical Chemistry: Vol. 500: 311-321.

Laidler, KJ., Meiser, JH. 1998. Fisicoquímica. 2^a. ed. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V. México: 829-847.

Lucas, CA., Marković, NM. 2003. Structure relationships in electrochemical reactions. Encyclopedia of electrochemistry: Vol. 2 (Interfacial kinetics and mass transport): 295-321.

Maiti, PK., Çağın, T., Wang, G., Goddard, WA., III. 2004. Structure of PAMAM Dendrimers: Generations 1 through 11. Macromolecules: Vol. 37: 6236-6254.

Malik, MA., Kulesza, PJ., Marassi, R., Nobili, F., Miecznikowski, K., Zamponi, S. 2004. Countercation intercalation and kinetics of charge transport during redox reactions of nickel hexacyanoferrate. Electrochimica Acta: Vol. 49: 4253-4258.

Manríquez, J. 2002. Diseño y construcción de superficies de oro modificadas electrostáticamente con materiales dendríticos. Pedro Escobedo, Qro. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Tesis para obtener el grado de: Maestría en electroquímica.

Manríquez, J., Juaristi, E., Muñoz-Muñoz, O., Godínez, LA. 2003. QCM Study of the aggregation of starburst PAMAM dendrimers on the surface of bare and thiol-modified gold electrodes. Langmuir: Vol. 19: 7315-7323.

Matos, MS., Gehlen, Mh., Schriver, FC., Fréchet, JMJ. Efeito do tamanho do núcleo dendrítico sobre a estrutura e propriedades hidrodinâmicas de dendrímeros de poliariléter. <http://www.sbgq.org.br/ranteriores/23/resumos/0258/>

Newkome, GR., Moorefield, CN., Vögtle, F. **1996**. Dendritic molecules: concepts, syntheses, perspectives. 1ª. ed. VCH, Weinheim: 1-34, 49-56, 107-112, 241-249.

Noble IV, CO., McCarley, RL. **1999**. Surface-confined monomers on electrode surfaces. 7. Synthesis of pyrrole-terminated poly(propylene imine) dendrimers. Organic Letters: Vol. 1: 1021-1023.

Ottaviani, MF., Bossmann, S., Turro, NJ., Tomalia, DA. **1994**. Characterization of Starburst Dendrimers by the EPR Technique. 1. Copper Complexes in Water Solution. Journal of the American Chemical Society: Vol. 116: 661-671.

Rayner-Canham, G. **2000**. Química inorgánica descriptiva. 2ª ed. Pearson Education. México, D.F.: 180-190.

Richardson, JN., Rowe, GK., Carter, MT., Tender, LM., Curtin, LS., Peck, SR., Murray, RW. **1995**. Electron transfer kinetics of self-assembled ferrocene (C12)alkanethiol monolayers on gold electrodes from 125K to 175K. Electrochimica Acta: Vol. 40: 1331-1338.

Rusling, JF., Suib, SL. **1994**. Characterizing materials with cyclic voltammetry. Advanced Materials: Vol. 6: 922-930.

Sawyer, DT., Sobkowiak, A., Roberts, JL. Jr. **1995**. Electrochemistry for chemists. 2a ed. John Wiley & Sons. USA.: 53-94.

Silbey, RJ., Alberty, RA. **2001**. Physical chemistry. 3ra. ed. John Wiley & Sons, USA: 178-255.

Tokuhisa, H., Zhao, M., Baker, LA., Phan, VyT., Dermody, DL., Garcia, ME., Peez, RF., Crooks, RM., Mayer, TM. **1998**. Preparation and characterization of dendrimer monolayers and dendrimer-alkanethiol mixed monolayers adsorbed to gold. Journal of the American Chemical Society: Vol. 120: 4492-4501.

Tsubokawa, N., Ichioka, H., Satoh, T., Hayashi, S., Fujiki, K. **1998**. Grafting of 'dendrimer-like' highly branched polymer onto ultrafine silica surface. Reactive & Functional Polymers: Vol. 37: 75-82.

- Ulman, A. 1991.** An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Academic Press, USA.: 237-300.
- Ulman, A. 1996.** Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. Chemical Reviews: Vol. 96: 1533-1554.
- Uosaki, K., Sato, Y., Kita, H. 1991.** A self-assembled monolayer of ferrocenylalkane thiols on gold as an electron mediator for the reduction of Fe(III)-EDTA in solution. Electrochimica Acta: Vol. 36: 1799-1801.
- Vassos, BH., Ewing, GW. 1998.** Electroquímica analítica. 1ª. reimp. Limusa Noriega Editores, México, D.F.:
- Vögtle, F., Gestermann, S., Hesse, R., Schwierz, H., Windisch, B. 2000.** Functional dendrimers. Progress in Polymer Science: Vol. 25: 987-1041.
- Widmann, A., Kahlert, H., Petrovic-prelevic, I., Wulff, H., Yakjmi, JV., Bagkar, N., Scholz, F. 2002.** Structure, Insertion Electrochemistry, and Magnetic Properties of a New Type of Substitutional Solid Solutions of Copper, Nickel, and Iron Hexacyanoferrates/Hexacyanocobaltates. Inorganic Chemistry: Vol. 41: 5706-5715.
- Xu, JJ., Wang, C., Chen, HY. 2000.** Electrochemical Characteristics of Nickel Hexacyanoferrate Monolayer Anchoring to Bi-(2-aminoethyl)-aminodithiocarboxyl Acid Self-assembled Film Modified Electode. Analytical Sciences: Vol. 16: 231-234.
- Yu, TR., Ji, GL. 1993.** Electrochemical methods in soil and water research. 1ª. ed. Pergamon Press, Oxford: 1-38, 71-94, 121-143.
- Zanillo, P. 2003.** Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application. RSC., United Kingdom.

X. ANEXOS

ANEXO I - Reactivos

AI.1 Cloruro de potasio (KCl)

J.T. Baker; PM. 74.55 g mol⁻¹, 100%.

Karal; PM. 74.55; 99-100.5%.

AI.2 Fosfato de potasio monobásico (KH₂PO₄)

J.T. Baker; PM. 136.09 g mol⁻¹; 99.2%

AI.3 Fosfato de sodio dibásico (Na₂HPO₄)

J.T. Baker; PM. 141.96 g mol⁻¹; 99.1%.

AI.4 Hidróxido de potasio (KOH)

J.T. Baker; PM. 56.11 g mol⁻¹; 88.0%

AI.5 Ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₆])

Merck; PM. 329.26 g mol⁻¹; 99%.

AI.6 Cloruro de níquel(II) hexahidratado (NiCl₂·6H₂O)

J.T. Baker; PM. 237.71 g mol⁻¹; 99%

AI.7 Agua deionizada (H₂O)

Proporcionada por el Laboratorio de Materiales de Referencia del CIDETEQ, S.C., con una resistividad ≥ 18 MΩ cm.

AI.8 Etanol absolute (CH₃CH₂OH)

J.T. Baker; 99%.

AI.9 Metanol grado HPLC (CH₃OH)

Karal; PM. 32.04; 99.8%.

Al.10 Ácido sulfúrico (H₂SO₄)

J.T. Baker; PM. 98.08 g mol⁻¹; 97.9%.

Al.11 Cloruro de hexaamin rutenio(III) (Ru(NH₃)₆Cl₃)

STREM Chemicals; PM. 309.61 g mol⁻¹; 99%.

Al.12 Ácido nítrico (HNO₃)

Karal; PM. 63.01 g mol⁻¹; 69.0-71.0%.

Al.13 Ácido 3-mercaptopropiónico (HSCH₂CH₂CO₂H)

Aldrich; PM. 106.14 g mol⁻¹; d 1.28. 99+%.

Al.14 Cloruro de 2-aminoetanotiol (HSCH₂CH₂NH₃Cl)

Aldrich; PM. 113.61 g mol⁻¹; 98%. **para el calculo de las masas asociadas a la desorción del tiol, se utilizó una masa de 77.16 g mol⁻¹ eliminando el átomo de cloro)

Al.15 Dendrímero PAMAM G3.5

Aldrich; disolución en peso al 10% en metanol; d 0.81.

Al.16 Dendrímero PAMAM G4.0

Aldrich; disolución en peso al 10% en metanol. PM. 14215 g mol⁻¹.

Al.17 EDC, cloruro de 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida

Aldrich; 98+%.

Al.18 Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇)

J.T. Baker; PM. 294.19 g mol⁻¹; 99.9%.

Al.19 Cloruro de estroncio (SrCl₂)

Al.20 Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

J.T. Bakerl; PM. $142.04 \text{ g mol}^{-1}$; 99.5%

Al.21 Nitrógeno (N_2)

INFRA grado UAP.

ANEXO II - Preparación de disoluciones

All.1 Disoluciones de limpieza

All.1.1 Agua desionizada (H₂O)

Ver Anexo Al.7

All.1.2 Suspensión de α -Al₂O₃

All.1.3 Mezcla crómica

Preparada formando una disolución saturada de dicromato de potasio (ver Al.18) en aproximadamente 100 mL de agua deionizada (ver Al.7), seguida de la adición de ácido sulfúrico (ver Al.10), con agitación, hasta la disolución completa del precipitado rojo ladrillo y formación de la disolución color café oscuro.

Una vez preparada la disolución se conservó en frasco de vidrio ámbar.

All.1.4 Ácido nítrico al 10% v/v

Para la preparación de 250 mL de disolución, se miden 25 mL de ácido nítrico (ver Al.12) y se disuelven cuidadosamente en agua deionizada (ver Al.7), luego con ésta misma, se lleva hasta el aforo a 250 mL.

All.2 Disoluciones de trabajo

All.2.1 Cloruro de potasio 1 M (1000 mM)

Para la preparación de 1 L de disolución se toman 74.55 g de cloruro de potasio (ver Al.1) y se disuelven y, se aforan a 1 L utilizando agua deionizada (ver Al.7).

All.2.1.1 Disoluciones 500, 100, 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 mM de cloruro de potasio.

Para preparar 25 mL de cada disolución, se hacen diluciones sucesivas, para lo cual se considera lo siguiente:

Sea para cada disolución de concentración 1000, 500, 100, 50, ..., 0.05 mM un valor D_n igual al valor de concentración milimolar de la disolución correspondiente, donde $n = \{1, 2, 3, \dots, 10\}$ respectivamente, y sea el volumen (V_D) de D_{n-1} utilizado para la preparación de cada dilución de concentración D_n , $V_D / \text{mL} = 25 D_{n-1} \cdot D_n^{-1}$.

Considerando lo anterior, para preparar cada dilución, se mide el valor V_D que corresponda a la dilución de concentración D_n , deseada y se lleva al aforo utilizando agua deionizada (ver A1.7).

Nota: la única excepción corresponderá a la disolución de concentración 1000 mM, para la cual es conveniente revisar el procedimiento en A11.2.1.

A11.2.1.2 Disoluciones 500, 100, 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 mM de cloruro de potasio con adición de cloruro de estroncio para mantener la fuerza iónica constante.

En el Cuadro 12 se muestra la concentración de cloruro de potasio (ver A1.1) C_{KCl} , concentración de cloruro de estroncio (ver A1.19) C_{SrCl_2} , además de la masa pesada de cloruro de potasio, m_{KCl} y masa pesada de cloruro de estroncio hexahidratado, $m_{SrCl_2 \cdot 6H_2O}$, para la preparación de cada una de las disoluciones requeridas, donde el volumen fue de 10 mL. La disolución y aforo de las diluciones se hizo con agua deionizada (ver A1.7).

Cuadro 12. Relación entre la fuerza iónica y las concentraciones y masas de cloruro de estroncio y cloruro de potasio para la preparación de las disoluciones de la sección A11.2.1.2.

$I / \text{mol L}^{-1}$	$C_{KCl} / \text{mmol L}^{-1}$	$C_{SrCl_2} / \text{mol L}^{-1}$	m_{KCl} / g	$m_{SrCl_2 \cdot 6H_2O} / \text{g}$
2.5	2500	0.0000	1.8638	0.0000
2.5	2000	0.1670	1.4910	0.4475
2.5	1500	0.3330	1.1183	0.8923
2.5	1000	0.5000	0.7455	1.3398
2.5	500	0.6670	0.3728	1.7873
2.5	100	0.8000	0.0746	2.1436
2.5	50	0.8170	0.0373	2.1892
2.5	10	0.8300	0.0075	2.2240
2.5	5	0.8320	0.0037	2.2294
2.5	1	0.8330	0.00075	2.2321

Nota: Las masas y concentraciones se calculan a partir de la ecuación de la fuerza iónica:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

Donde:

I corresponde a la fuerza iónica

z_i corresponde a la carga del i -ésimo ion.

c_i corresponde a la concentración del i -ésimo ion.

All.2.2 Disolución stock 10 mM de cloruro de 2-aminoetanotiol en etanol

Basado en la pureza, molaridad requerida y peso molecular, para preparar 25 mL de esta disolución, se pesan 0.02898 g del cloruro de 2-aminoetanotiol (ver Al.14) y se disuelven y aforan al volumen deseado utilizando etanol (ver Al.8).

All.2.2.1 Disolución 1 mM de cloruro de 2-aminoetanotiol en etanol

Se prepara agregando 333 μ L de la disolución stock (ver All.2.2) a 3 mL de etanol (ver Al.8). Lo anterior de acuerdo a las siguientes equivalencias:

$$10X \text{ mL} = 1(3 \text{ mL} + X \text{ mL}) \quad (\text{número de moles})$$

$$X \text{ mL} = 0.333 \text{ mL} = 333 \mu\text{L}$$

All.2.3 Disolución stock 10 mM de ácido 3-mercaptopropiónico en etanol

Basado en la pureza, molaridad requerida, peso molecular y densidad, para preparar 25 mL de esta disolución, se miden 0.0220 mL de ácido 3-mercaptopropiónico (ver Al.13) y se disuelven y aforan al volumen deseado utilizando etanol (ver Al.8).

All.2.3.1 Disolución 1 mM de ácido 3-mercaptopropiónico en etanol

Se prepara agregando 333 μ L de la disolución stock (ver All.2.3) a 3 mL de etanol (ver Al.8). Ver cálculos en All.2.2.1.

All.2.4 Disolución 10 mM de cloruro de níquel(II)

Para la preparación de 25 mL de esta disolución, se pesan 0.0594 g de cloruro de níquel(II) (ver A1.6) y se disuelven y llevan al aforo deseado utilizando una disolución 1 M de cloruro de potasio (ver All.2.1).

All.2.5 Disolución 0.0333M de sulfato de sodio ($\mu = 0.1$)

Para preparar 25 mL, se pesan 0.1182 g de sulfato de sodio (ver A1.20) y se disuelven y llevan al aforo señalado utilizando agua deionizada (ver A1.7)

All.2.6 Disolución stock 0.5 mM de dendrímero PAMAM G3.5 en metanol

Para preparar 5 mL de disolución stock de dendrímero PAMAM G3.5, considerando la concentración de la disolución original (ver A1.15) y la concentración y volumen deseados, se miden 409.2 μL de la disolución original.

All.2.6.1 Disolución 21 μM de dendrímero PAMAM G3.5 en sulfato de sodio 0.0333 M ($\mu = 0.1$).

Se prepara agregando 132 μL de la disolución stock (ver All.2.6) a 3 mL de la disolución de sulfato de sodio (ver All.2.5). Lo anterior de acuerdo a las siguientes equivalencias:

$$(500 \mu\text{M}) (X / \mu\text{L}) = (21 \mu\text{M}) (3000 \mu\text{L} + X / \mu\text{L})$$

$$X = 132 \mu\text{L}$$

All.2.7 Disolución stock 0.5 mM de dendrímero PAMAM G4.0 en metanol

Para preparar 5 mL de disolución stock de dendrímero PAMAM G4.0, considerando la concentración de la disolución original (ver A1.16) y la concentración y volumen deseados, se miden 450.45 μL de la disolución original.

All.2.7.1 Disolución 21 μM de dendrímero PAMAM G4.0 en sulfato de sodio 0.0333 M ($\mu = 0.1$)

Se prepara agregando 132 μL de la disolución stock (ver AII.2.7) a 3 mL de la disolución de sulfato de sodio (ver AII.2.5). Lo anterior de acuerdo a las siguientes equivalencias:

$$(500 \mu\text{M}) (X / \mu\text{L}) = (21 \mu\text{M}) (3000 \mu\text{L} + X / \mu\text{L})$$

$$X = 132 \mu\text{L}$$

AII.2.8 Disolución 1 mM de ferricianuro de potasio en cloruro de potasio 1 M

Para la preparación de 100 mL de esta disolución, se pesan 0.0329 g de ferricianuro de potasio (ver AI.5) y se disuelven y llevan al aforo deseado utilizando una disolución 1 M de cloruro de potasio (ver AII.2.1).

AII.2.9 Buffer de fosfatos pH 7

Para la preparación de 250 mL de buffer de fosfatos pH 7 (BF7), se pesan 1.1874 g de fosfato de potasio monobásico (ver AI.2) y, 0.7666 g de fosfato de sodio dibásico (ver AI.3); se disuelven juntos y se llevan al aforo señalado utilizando agua deionizada (ver AI.7).

AII.2.10 Disolución 0.5 mM de cloruro de hexaamin rutenio(III) en BF7

Para la preparación de 10 mL de ésta disolución, se pesan 0.0015 g de cloruro de hexaamin rutenio(III) (ver AI.11) y se disuelven y llevan al aforo en el volumen señalado utilizando buffer de fosfatos de pH 7 (ver AII.2.8).

AII.2.11 Disolución stock 100 mM de EDC en etanol

Considerando los datos de peso molecular, volumen y concentración deseada, para la preparación de 5 mL de esta disolución, se pesan 0.09585 g de EDC (ver AI.17) y, se disuelve y lleva al aforo utilizando etanol (ver AI.8).

AII.2.11.1 Disolución 5 mM de EDC en etanol (y dendrímero PAMAM G3.5 o G4.0, 21 μM)

Para preparar esta disolución, se colocan 3 mL de etanol, a los que se agregan por un lado 132 μL de disolución stock de dendrímero (ver AII.2.6 o AII.2.7 según se

deseo) y 165 μL de la disolución stock de EDC (ver All.2.11). Nota: se desprecia la variación de concentración producida por el incremento de volumen.

All.2.12 Disolución 1 mM de ferricianuro de potasio en cloruro de potasio 1 M.

Para preparar 25 mL de la disolución, se pesan 0.00823 g de ferricianuro de potasio (ver Al.5) y se disuelven y llevan al aforo correspondiente utilizando una disolución 1 M de cloruro de potasio (ver All.2.1)

ANEXO III – Lista de abreviaturas, acrónimos y símbolos utilizados.

Acrónimo	Significado
DSB	Dendrímero(s) Starburst.
DA	Dendrímero PAMAM G4.0 (dendrímero aminado).
DC	Dendrímero PAMAM G3.5 (dendrímero carboxilado).
EDA	Etilendiamina
EDC	cloruro de 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida
HCF	Hexacianoferrato
MAEs	Monocapas autoensambladas.
NiHCF	Hexacianoferrato de níquel, ferrocianuro de níquel.
PAMAM	Poli(amidoamina).
SA	Ácido 3-mercaptopropiónico (tiol aminado).
SC	2-aminoetanotiol (tiol carboxilado).
SCE	Electrodo estándar de calomel.
VC	Voltametría cíclica.

Símbolo	Significado, definición y/o valor.
A	Área.
A_{real}	Área real.
A_{geom}	Área geométrica.
a	Parámetro de red (arista de una celda unitaria).
a_i	Actividad del compuesto i .
BF7	Buffer de fosfatos de pH 7
C	Coulomb.
D	Coefficiente de difusión.
E	Potencial.
E°	Potencial estándar.
E_A	Diferencia entre la energía de desorción y de absorción.
E_{des}	Energía de desorción.
E_f	Potencial final.

E_i	Potencial inicial.
ΔE_p	Valor absoluto de la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico.
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico.
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico.
F	Constante de Faraday (96485 C mol ⁻¹)
G	Energía de Gibbs.
Gn.x	Generación n.x (haciendo referencia a los dendrímeros PAMAM).
I	Fuerza iónica.
I_{pc}, i_{pc}	Corriente de pico catódico.
K	Grados Kelvin.
k_{pot}	Coefficiente de selectividad potenciométrica.
$k_{pot}^{A,B}$	Coefficiente de selectividad potenciométrica de la especie A con respecto a la especie B.
LC _x	Límite de cuantificación de la especie "x".
LD _x	Límite de detección de la especie "x".
M	Molar (mol dm ⁻³).
M ^{z+}	Metal con carga z+.
M	Metal neutro (en el contexto de una reacción de óxido-reducción).
m_x	Masa de la substancia "x".
N	Número de capas de recubrimiento en alguno de los sistemas bajo estudio.
N_A	Número de Avogadro (6.022 x 10 ²³ mol ⁻¹).
n_i	Número de moles de la especie "i".
pH	Potencial de hidrógeno (pH = -log[H ⁺]).
PM _x	Peso molecular del compuesto "x".
Q _{des}	Carga asociada a una desorción.
Q	Carga.

R	Constante de proporcionalidad de los gases ideales (8.314 J mol ⁻¹).
T	Temperatura.
t	Tiempo.
z	Número de cargas.
Γ_x	Recubrimiento de la especie "x".
$\Gamma_{m,x}$	Recubrimiento máximo de la especie "x".

Notas:

1. Los símbolos de los elementos y los compuestos químicos expresados utilizando esta nomenclatura se obvian en esta lista por ser de dominio público.
2. Los símbolos utilizados únicamente en una sección del trabajo no se escriben por quedar bien definido su significado en la sección en que se utilizan.
3. Los símbolos de unidades de medición se obvian por ser de dominio público y, por tener su significado habitual.