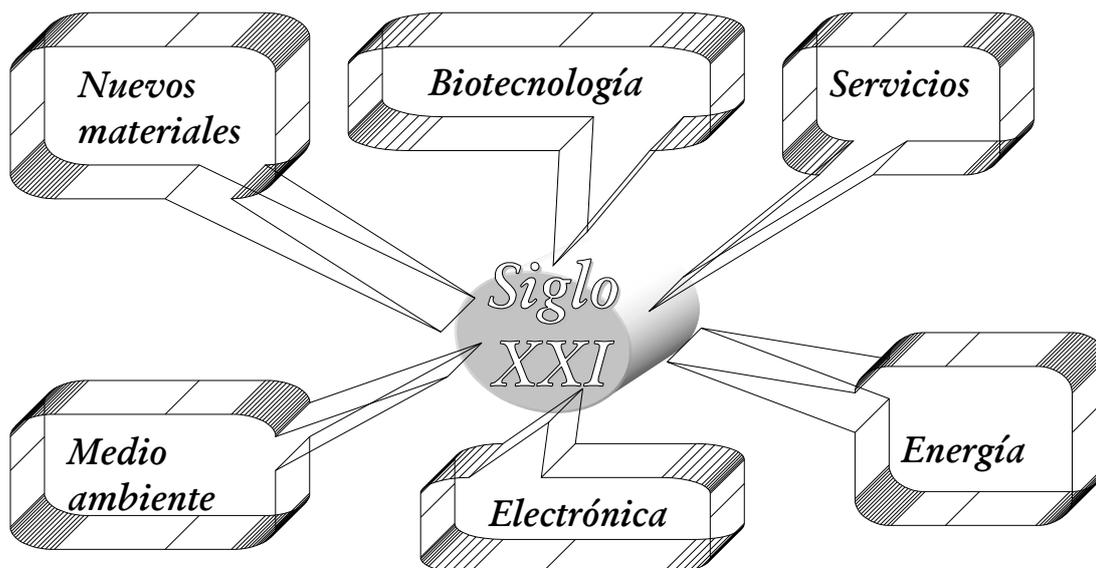


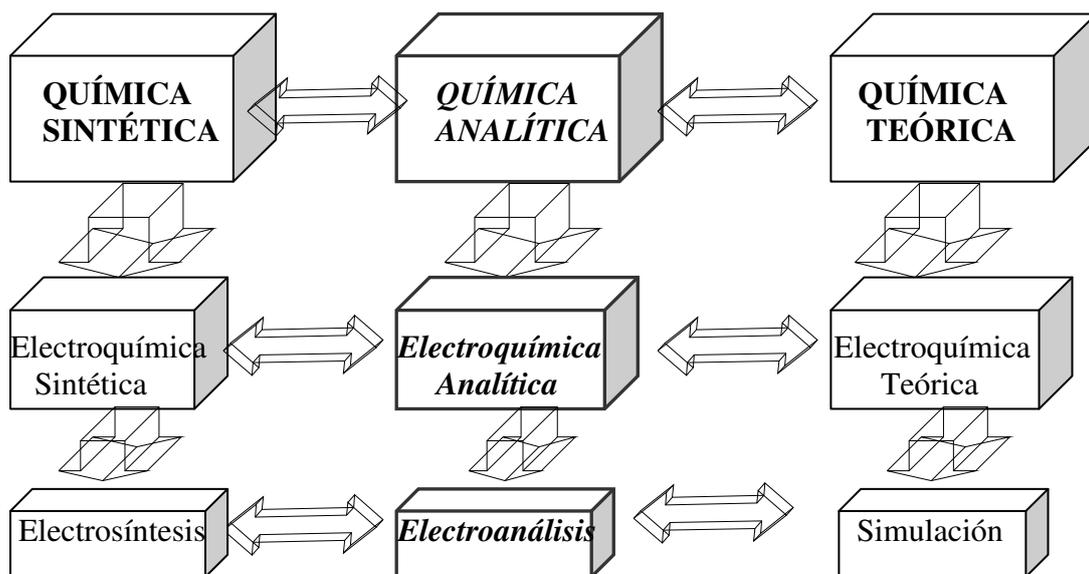
# Electroquímica Analítica *estado del arte.*

## La Química y el siglo XXI.

Diversos análisis prospectivos indican las áreas prioritarias en el desarrollo de las actividades humanas para el próximo milenio <sup>(1)</sup>:

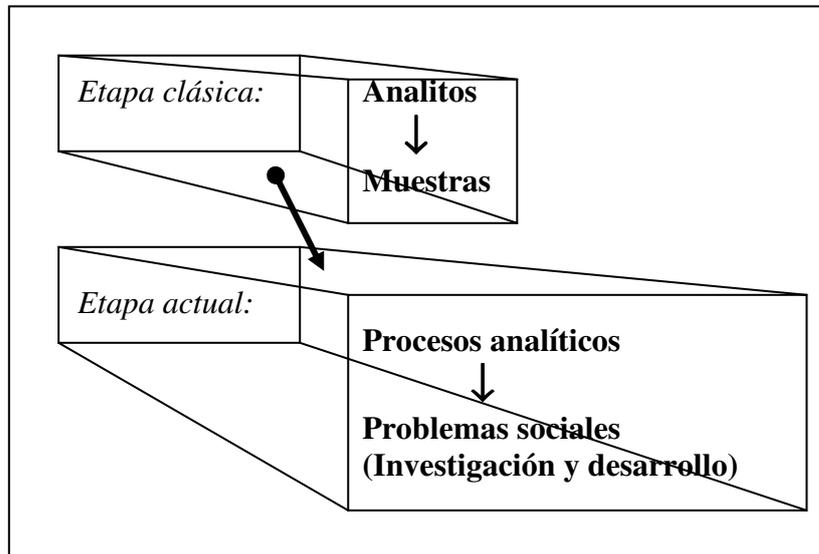


La electroquímica tiene impacto en las áreas prioritarias arriba mencionadas a todos los niveles de los tres cuerpos metodológicos que conforman la ciencia química:

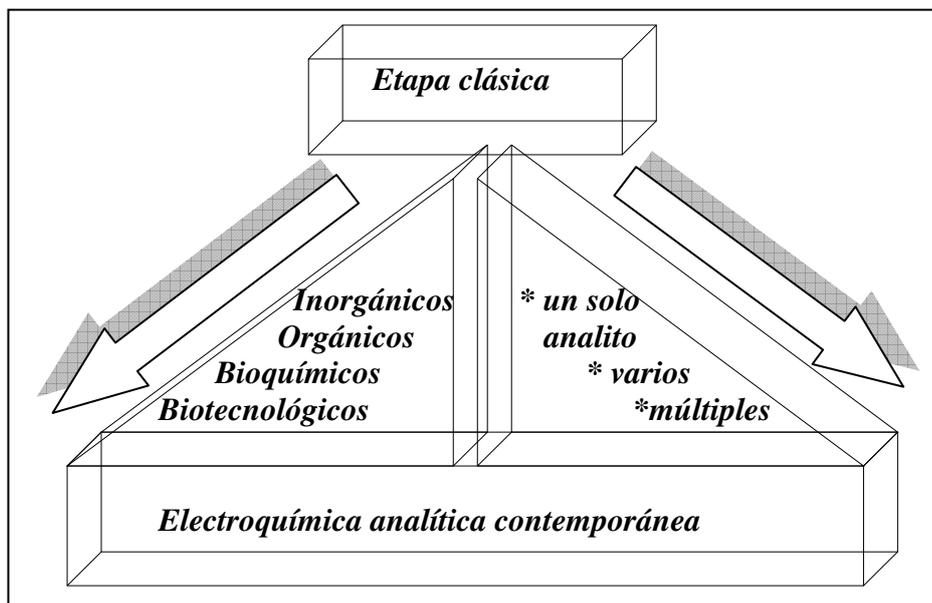


La Química Analítica, y por consecuencia la electroquímica analítica, desde su nacimiento con Antoine L. Lavoisier y Michael. Faraday han evolucionado tanto a nivel de alcances objetos de estudio, niveles de detección, y objetivos <sup>(2, 39)</sup>:

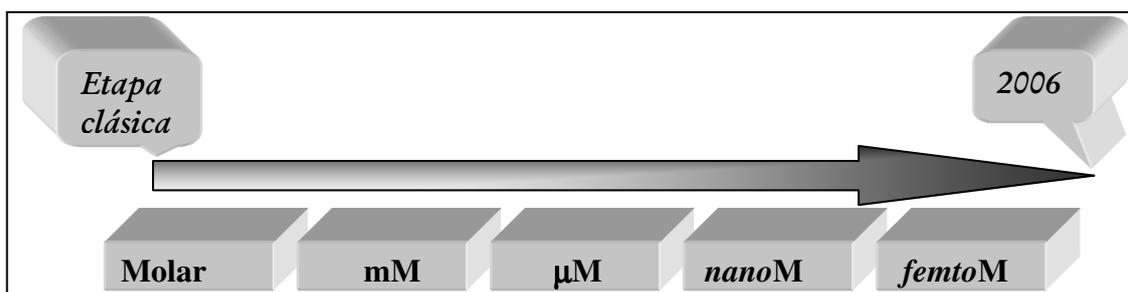
A nivel de alcances:



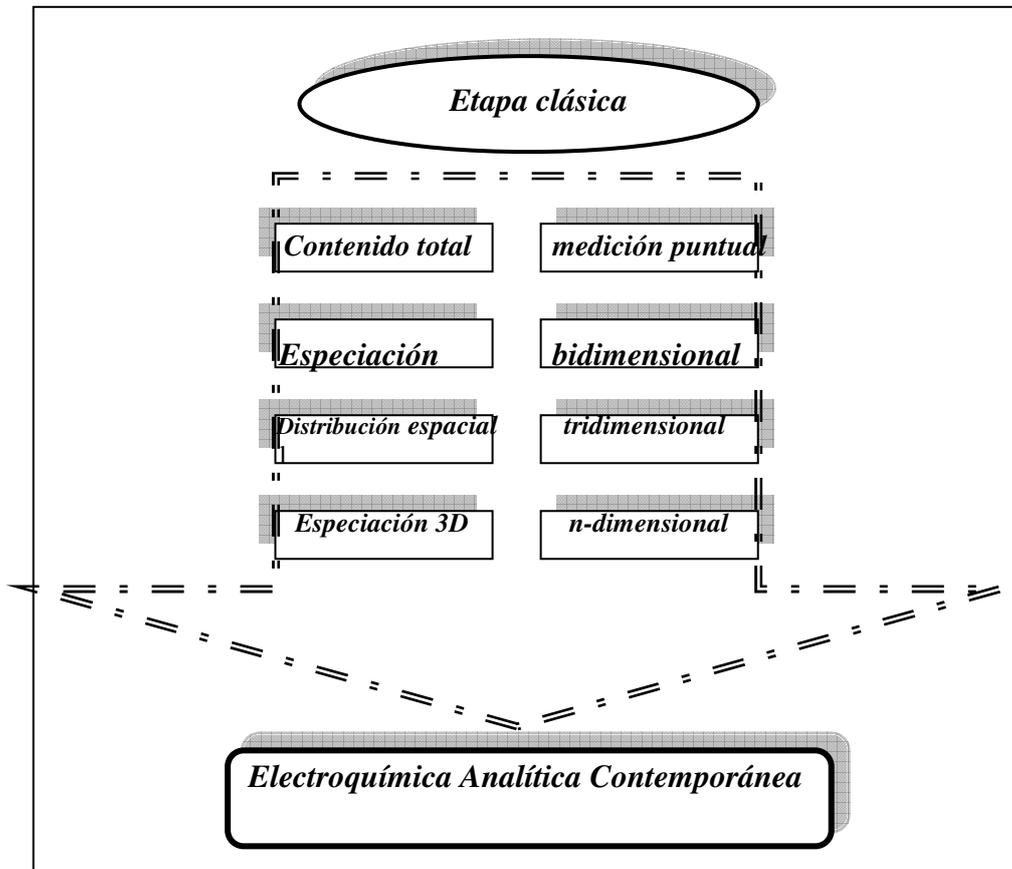
A nivel de objetos de estudio y número de analitos por muestra:



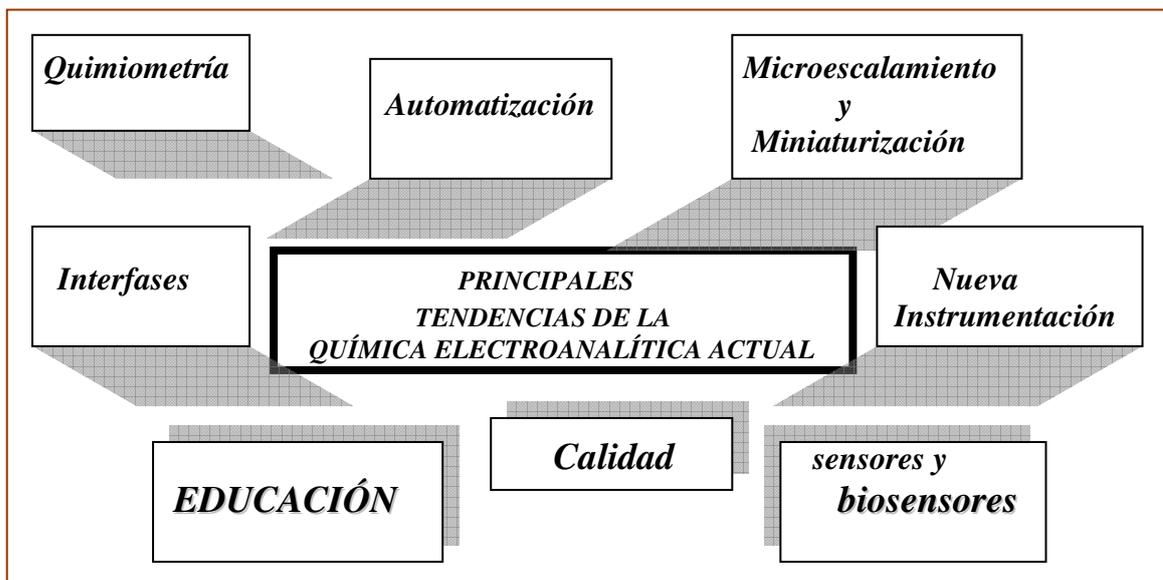
A nivel de sensibilidad electroanalítica:



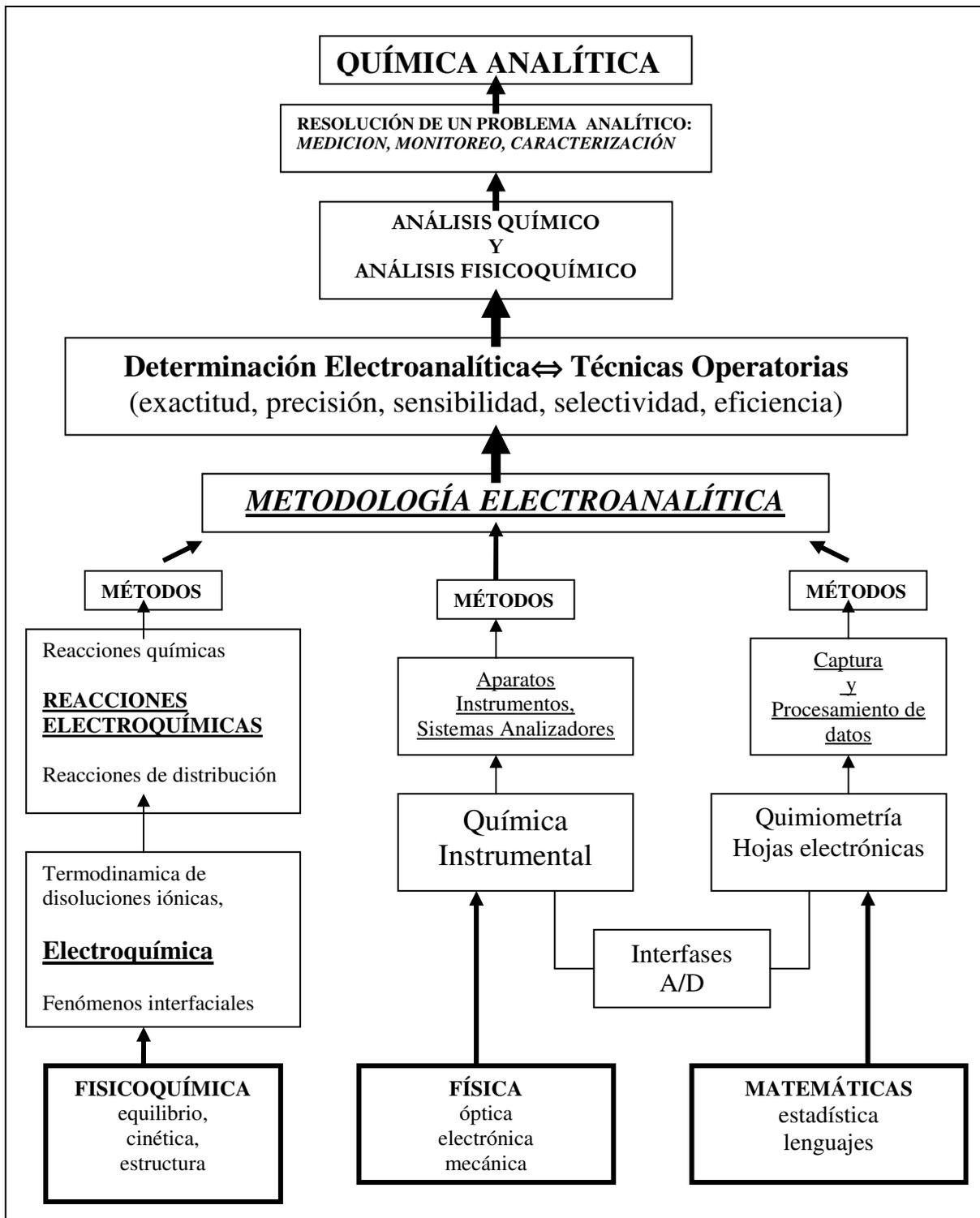
A nivel de objetivos y dimensiones de la información electroanalítica:



En la siguiente figura se resumen los principales campos de acción de la electroquímica analítica contemporánea de acuerdo a las características mencionadas arriba.



El siguiente mapa conceptual muestra los elementos formativos que construyen la *electroquímica analítica* dentro de la disciplina de la *Química Analítica* y su relación con las disciplinas básicas formativas <sup>(3)</sup>:



De manera muy simplificada puede definirse a la electroquímica analítica como el estudio de las reacciones de transferencia de carga interfacial (metal-solución, solución-solución o membrana-solución) con la finalidad de *medir, monitorear o caracterizar* especies químicas o procesos de reacción en el laboratorio o en la naturaleza.

La investigación en este campo implica la puesta a punto de las condiciones operatorias óptimas para resolver el análisis que una muestra, que en lo general son complejas, exige. Cada problema en particular requiere investigar diferentes aspectos.

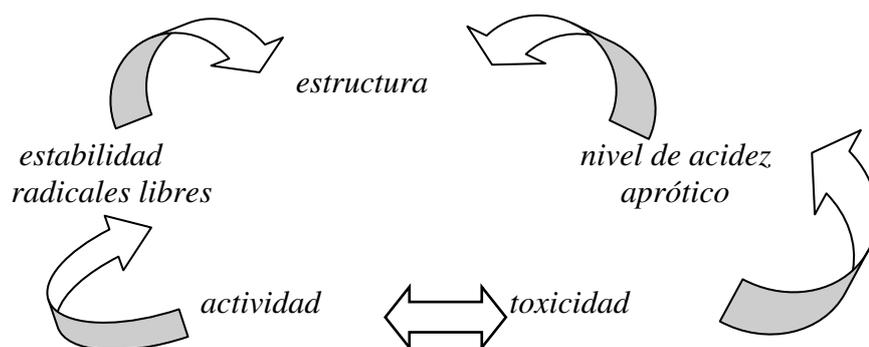
A continuación a modo de ilustración se presentan algunos ejemplos de diversas líneas de investigación electroanalítica que han permitido resolver tanto problemas interdisciplinarios como el desarrollo metodológico de la electroquímica analítica en la Facultad de Química de la U.N.A.M.<sup>(4)</sup>.

### **Caracterización electroanalítica**

#### *Electroreducción de moléculas orgánicas en medios apróticos a pH controlado.*

Este estudio básico ha permitido determinar los productos de la reducción de compuestos quinoideos con propiedades farmacológicas<sup>(5)</sup>, nitroderivados<sup>(6-7)</sup> básicos en el estudio de nitrofármacos como el metronidazol. Dichos estudios nos han permitido abordar el estudio de la electrooxidación de aminas<sup>(8)</sup> aromáticas y derivados de dihidropirimidonas con propiedades farmacológicas bloqueadoras de canales de Ca(II).

En todos los casos es posible determinar las especies radicales aniones o cationes electrogenerados, su estabilidad y sus propiedades ácido-base en estos medios no acuosos similares a la membrana celular. Dicha información es muy importante para diseñar principios activos en función de la relación:

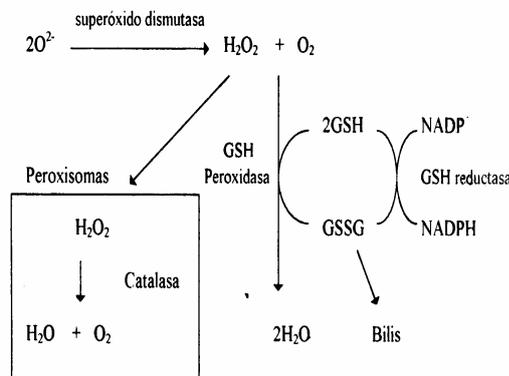


Una utilidad adicional muy importante del conocimiento del mecanismo de las reacciones electro-orgánicas se encuentra en el diseño de las condiciones óptimas en **Química Sintética**. Por ejemplo es posible aumentar el rendimiento y la selectividad de la metilación de sustrato orgánicos si se realiza por vía electroquímica<sup>(9)</sup>.

El estudio de estos medios permite estudiar moléculas más complejas y aplicarlas a transformaciones selectivas. Tal es el caso de la hemoglobina y su afinidad a sustratos hidrofóbicos<sup>(10)</sup> y enzimas oxidasas extraídas de microorganismos con aplicaciones biotecnológicas<sup>(38-39)</sup> con fines de bioremediación ambiental.

### Caracterización electroanalítica de metabolitos y enzimas del estrés oxidativo.

El cuadro siguiente muestra los procesos que regulan el estado redox celular y tisular.



Alimentos ricos en grasas, el alcohol, el tabaco y otros contaminantes alteran la relación de glutatión reducido/glutatión oxidado, GSH/GSSG, los niveles de peróxido y la actividad de las enzimas involucradas. La detección de dichas alteraciones es difícil ya que las muestras deben analizarse de inmediato a niveles de trazas. La electroquímica analítica permite realizar mediciones prácticamente *in situ* por lo que resulta ideal para estudiar los procesos de estrés oxidativo metabólico.

Se ha caracterizado electroanalíticamente a las enzimas catalasa, superóxido dismutasa<sup>(11)</sup> y glutatión reductasa<sup>(12)</sup> y se ha detectado la actividad redox de la glutatión peroxidasa por reducción del selenio en su estructura. La información de  $K_m$ , de la velocidad máxima de transformación enzimática y el tipo de actividad enzimática permite diseñar métodos analíticos cinéticos hacia los metabolitos involucrados en dichos procesos.

### Caracterización electroanalítica de Caseopeínas®.

Los complejos de coordinación de Cu(II) con ciertos ligantes han mostrado ampliamente actividad anticancerígena. La polarografía diferencial de pulsos ha permitido detectar dichos complejos, sus componentes y sus posibles compuestos de degradación. Dicha técnica permite efectuar los análisis en muestras biológicas con un mínimo de tratamiento de muestras y realizar estudios de biodegradación del principio activo<sup>(13)</sup>. Este tipo de estudios puede aplicarse a medicamentos de muy variada naturaleza.

### Medición y monitoreo electroanalíticos.

En efecto, la polarografía diferencial de pulsos es una herramienta muy poderosa en *electroanálisis*, toda vez que puede detectar niveles del orden micromolar o aun más pequeñas con gran precisión. La selectividad está asegurada por la buena elección del medio de análisis (pH, complejantes, disolvente, electrolitos, etc.).

---

### Determinación de $H_2O_2$ en sangre

Como ya se mencionó anteriormente, el peróxido de hidrógeno es un metabolito involucrado en el metabolismo relacionado con el estrés oxidativo. La cuantificación de dicho analito es un reto interesante en electroquímica analítica toda vez que es inestable, se encuentra en concentraciones muy bajas en la sangre la cual es un medio muy complejo desde un punto de vista analítico. La investigación en polarografía diferencial de pulsos ha permitido cuantificar peróxido de hidrógeno en muestras de sangre de animales de experimentación<sup>(14)</sup> y demostrar su utilidad como marcador metabólico de hipertensión<sup>(15)</sup> de manera selectiva y precisa de acuerdo a estudios estadísticos en Desarrollo Analítico<sup>(16)</sup>.

### Especiación de metales traza en medios naturales

Una ventaja de la metodología electroanalítica es su capacidad de diferenciar el estado químico de las especies, *i.e.* su grado de oxidación, de protonación, etc. En el caso de los cationes metálicos, su toxicidad y movilidad está determinada por el grado de oxidación y la forma en que se encuentra en la naturaleza (libre, unido a materia orgánica o en sedimentos).

Se ha podido cuantificar por polarografía diferencial de pulsos Cr(VI), muy tóxico, y Cr(III) simultáneamente en muestras de tierra contaminadas y poner en evidencia el papel de los componentes del suelo en la interacción con este contaminante<sup>(17)</sup> así como la distribución de Cu, Pb, Cd y Zn en jales minerales de San Luis Potosí<sup>(18)</sup>.

Es posible efectuar la cuantificación y **especiación** de cationes metálicos a nivel de trazas a diferentes profundidades de agua de mar de costas mexicanas por concentración microelectrolítica y posterior redisolución anódica sobre microelectrodos de mercurio. Es posible cuantificar dichos cationes metálicos a niveles de ppb con gran precisión<sup>(19)</sup>.

En todos los casos, el diseño del medio de reacción es fundamental. Un ejemplo muy ilustrativo lo representa la utilidad de los diagramas de predominio de estado  $pe = f(pH)$  a  $pC_{\text{itrato}}$  y  $pNH_3$  para resolver la cuantificación de Ni(II) y Cd(II) en el diseño de procesos de reciclado de baterías de cadmio-níquel<sup>(20)</sup>.

### Sensores y biosensores

Los sensores y biosensores electroquímicos conforman un área de vigorosa investigación en electroanalítica toda vez que tienen impacto por su alta selectividad y sensibilidad en un gran número de áreas de investigación. Por ejemplo, ha sido posible diseñar un sensor selectivo a glutatión reducido, GSH, a base de monocapas de Hg-glutatión sobre sustratos de  $Au^0$  o  $C^0$  en un intervalo de 1 a 10  $\mu M$  con curvas de calibración potenciométricas<sup>(21)</sup>.

La determinación del pH con los electrodos combinados de vidrio se ha usado ampliamente, sin embargo su utilización está limitada a medios naturales complejos o por cantidades muy pequeñas de muestras. Se han desarrollado microsensores que permiten determinar el pH *in situ* en rizoma de plantas de trigo y de *Lupinus sp.* en cultivos agronómicos y diseñar técnicas de cultivo provechosas para la agronomía<sup>(22-24)</sup>. Estos microsensores han demostrado su utilidad en la determinación del pH en microcapas para estudio de la corrosión y directamente en película fílmica como monitoreo en conservación del acervo de la Filmoteca de la UNAM y del CNA.

---

**Impacto de la investigación electroanalítica en la docencia.**

El desarrollo de nuevas metodologías electroanalíticas para resolver problemas en investigación con un mínimo de gastos en reactivos, tiempo y equipo, ha permitido diseñar equipo de bajo costo de gran utilidad en la Enseñanza Experimental. De esta manera se ha construido y puesto a punto equipo a microescala para la enseñanza y la investigación de la titulometría, potenciometría, microbiosensores, conductimetría, cronoamperometría, polarografía y fotolorimetría sin perder calidad analítica para el trabajo personal de los estudiantes en el laboratorio docente cotidiano así como en cursos tanto nacionales como extranjeros<sup>(25-37)</sup>.

**Conclusión**

Todos los ejemplos anteriores muestran el carácter interdisciplinario y versátil de la investigación en *electroanálisis* y en *electrosíntesis* en Electroquímica Analítica y su impacto en las diversas áreas prioritarias para el siglo XXI.

---

**Bibliografía.**

- (1) Alejandro Baeza  
“La Química, la electricidad y el siglo XXI”  
<http://mx.geocities.com/electroquimika>
- (2) M. Valcarcel  
“Analytical Chemistry- today’s definition and interpretation”  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **343**(1992)814-816
- (3) Alejandro Baeza  
“Resolución de un problema químico”  
<http://mx.geocities.com/electroquimika>
- (4) Alejandro Baeza.  
“Electroquímica Analítica de Sistemas”  
*Gaceta de la Facultad de Química* **VII(6)** (2004)8-11.
- (5) J. L. Ortiz, J. Delgado, A. Baeza, I. Gonzalez, R. Sanabria, R. Miranda  
Control of the electrochemical reduction of horminone by pH imposition in acetonitrile  
*Journal of Electroanalytical Chemistry* **411**(1996)103-107
- (6) Alejandro Baeza, José Luis Ortiz and Ignacio Gonzalez  
Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile  
*Journal of Electroanalytical Chemistry* **429**(1997)121-127

- 
- (7) A. Baeza, J. L. Ortiz, N. Macias, M. Aguilar, F. Gonzalez and I. Gonzalez  
Electrochemistry in buffered organic solvents. Effect of the level on the extension of total pathways of the organic molecules transformation”  
*Recent Research Developments in Electrochemistry* **1**(1998)85-100
- (8) José Luis Ortiz Aparicio  
Electrooxidación de difenil-amina a pH controlado en acetonitrilo”  
Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Facultad de Química. UNAM. Noviembre de 2003.
- (9) Bernardo A. Frontana, Jorge Cárdenas, Lidia Rodríguez-Han and Alejandro Baeza  
Preparative Electrochemical Reductive Methylation of Ortho-hydroxy-para-benzoquinones  
*Tetrahedron* **53**(1997)469-478.
- (10) Eduardo Torres, Alejandro Baeza, Rafael Vazquez-Duhalt  
Chemical Modification of the Heme Group improves hemoglobin affinity for hydrophobic in organic media substrates  
*Journal of Molecular Catalysis: B Enzymatic* **19-20**(2002)437-441
- (11) Jesus Garcia Valdés  
Electroquímica analítica de sistemas enzimáticos catalasa y superóxido-dismutasa  
Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Facultad de Química. UNAM. Mayo de 1993.
- (12) Heriberto Prado, Patricia Diaz, Jose Luis Ortiz and Alejandro Baeza  
Polarographic Determination of  $K_m$  and  $V_{max}$  of Glutathione Reductase  
*Current Separations* **1[2]**(2003)16-19
- (13) Eduardo Galicia, Magdalena Ruiz, Lena Ruiz y Alejandro Baeza  
Detección Electroanalítica de Casiopeína IIIi-a® a pH amortiguado  
Memorias del XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica  
9-14 de Febrero de 2004. San José de Costa Rica. Pág. 82.
- (14) Patricia Diaz, Marte Lorenzana, Horacio Vidrio and Alejandro Baeza  
Hydrogen Peroxide Electroanalytical Determination in Biological Liquid Samples  
*Proceedings of the Western Pharmacology Society* **45**(2002)112-113
- (15) Horacio Vidrio, Martha Medina, Pilar Gonzalez, Marte Lorenzana, Patricia Diaz and Alejandro Baeza  
Semicarbazide-Sensitive Amine Oxidase Substrates potentiate Hydralazine Hypotension  
*The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* **307**(2003)497-504.
- (16) Patricia Diaz Arista  
Determinación Electroanalítica de Peróxido de Hidrógeno en Suero  
Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Facultad de Química. UNAM. Abril de 2004.

- 
- (17) Flores-Velez, Gutierrez-Ruiz, Reyes-Salas, Cram Heydrich, Baeza-Reyes  
Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in Soil Extracts with Polarographic Methods  
*International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **61**(1995)177-187
- (18) Silvia Citlalli Gama González  
Especiación Electroanalítica de Metales Traza en Tierras Industrialmente Contaminadas  
Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Facultad de Química. UNAM. Mayo de 2003.
- (19) G. F. Vazquez, D.M. Elias, J. E. Aguayo, A. Baeza and V.K. Sharma  
Trace Metal Species in Aquatic Samples of Tabasco Lagoons, México  
*Environmental International* **22**(1996)1-6.
- (20) Rodrigo Mayen, Alejandro Baeza and Jorge Ibañez  
Simultaneous Determination of Nickel and Cadmium by Differential Pulse Polarography  
*Analytical Sciences* **18**(2002)1-3
- (21) Gerardo Martínez Jardines  
Estudio Electroanalítico del Sistema Glutación  
Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Facultad de Química. UNAM. Noviembre de 1999.
- (22) Mohamed Akhtar, Vicente Espinoza, Alejandro Baeza and Abdul Mujeeb  
*Lupinus-silvestris* pH decreases and the use of W microsensor to measure the site specific change  
*Pakistan Journal of Soil Science*. **22**(2)(2003)41-46.
- (23) Mohamed Akhtar, Vicente Espinoza, Alejandro Baeza and Abdul Mujeeb  
Effect of incubation period on phosphate suction form P Sources in Morelos Soil  
*Pakistan Journal of Biological Science*. **8**(1)(2005)61-64.
- (24) Verónica Guerrero Mothelet  
Leguminosa Cooperativa  
*Biotecnología*. Suplemento del periódico *La Jornada*. Año 20. 15 de enero de 2004.
- (25) Alejandro Baeza  
Microbureta a Microescala Total para Titulometría  
*Revista Chilena de Educación Científica* **1**[2](2003)4-7
- (26) Alejandro Baeza  
Titulaciones Ácido-Base Potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo  
*Revista Chilena de Educación Científica* **1**[2](2003)16-19
- (27) Alejandro Baeza, Adrián de Santiago y Eduardo Galicia  
Titulación de Halogenuros a Microescala Total con Microsensores de Ag y de Microreferencia de Bajo Costo sin Puente Salino.  
*Revista Chilena de Educación Científica*. **3**[1](2004)22-25

- 
- (28) A. Baeza  
Análisis Instrumental a Microescala Total para la Docencia  
*Memorias de la II Conferencia Internacional de Química.*  
Universidad Central de las Villas. Cuba. 2003.
- (29) Página electrónica: <http://mx.geocities.com/electroquimika>
- (30) J. R. Casanova Moreno, J. A. Baeza  
Estudio integral del cloro en desinfectantes hospitalarios  
*Revista Cubana de Química XVII[1](2005)43-51*
- (31) Irissol Hernández, Alejandro Baeza  
“Detección de Fosfatos en disolución acuosa a pH controlado con *ISE* a Microescala Total”  
*Revista Cubana de Química. XVII[1](2005)20*
- (32) A. Baeza, A. de Santiago, E. Galicia, J. Martínez  
“Total Microscale Analytical Chemistry: Instrumental Analysis Experimental Teaching”  
*3rd International Microscale Chemistry Symposium. 1(2005)1-4*
- (33) Karen López, Arturo García, Adrián de Santiago, Alejandro Baeza  
“Química Analítica a Microescala Total: Conductimetría”  
*Revista Cubana de Química. XVII[1](2005)19*
- (34) Carlos Reyna Tapia  
Separación electrolítica de cationes níquel y cadmio en baterías de desecho con monitoreo electroanalítico, utilizando micropolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP).  
Tesis de licenciatura. Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Facultad de Química. UNAM. Junio de 2006.
- (35) Xochiquetzal González Rodríguez, Alejandro Baeza  
Estudio electroanalítico por voltamperometría de barrido triangular del glutatión oxidado en microceldas  
*Revista Cubana de Química XIX[1](2007)1*
- (36) Alejandro Baeza, Adrián de Santiago  
Química Analítica a Microescala Total  
*Revista Cubana de Química XIX[1](2007)6-11*
- (37) Nuria Jiménez-Juarez, Rosa Roman-Miranda, Alejandro Baeza, Antonio Sánchez-Amat, Rafael Vazquez-Duhalt, Brenda Valderrama.  
Alkali and halide-resistant catalysis by the multipotent oxidase from *Marinomonas mediterranea*  
*Journal of Biotechnology 117(2005)73-82*
-

- (38) Jorge Verdín, Rebecca Pogni, Alejandro Baeza, M. Camilla Baratto, Ricardo Basosi, Rafael Vázquez-Duhalt  
Mechanism of versatile peroxidase inactivation by Ca<sup>2+</sup> depletion  
*Biophysical Chemistry* **121**(2006)163-170
- (39) R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, M. Valcárcel, H. M. Widmer  
Analytical Chemistry. A Modern Approach to Analytical Science. Second Edition  
Wiley-VCH. 2004.
-