



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Identificación y cuantificación de alcoholes de cadena corta  
mediante electrodos de pasta de carbono modificados con  $\alpha$  y  $\beta$   
Ciclodextrinas**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Francisco Valencia López

DIRIGIDO POR:

Dra. Gabriela Roa Morales

Co-Asesor. Dra. Patricia Balderas Hernández

TOLUCA, EDO. DE MÉXICO NOVIEMBRE DE 2017

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, agradezco a dios por haberme permitido la oportunidad de existir, darme la familia que tengo y las vivencias de las que he sido parte.

A mis padres Hilario y Estela, que desde pequeño me cuidaron dieron y vivieron de todo por mí y mis hermanos, que con su ejemplo y esfuerzo constante hicieron de mi lo que soy hoy, son una inspiración para mí, por darme la fuera para seguir adelante y tener ganas de superarme a mí mismo, sin importar que las cosas no se vean fáciles, por enseñarme a intentarlo, a crearlo, a soñarlo a hacerlo posible.

A mis hermanas: Elsa María, por ser siempre mi ejemplo de una persona que puede entablar conversación con alegría con cualquiera sin descuidar los estudios. Rosa María, por su ejemplo de perseverancia, constancia en los estudios y calidad humana. Beatriz, mi mejor referencia de superación personal, y por enseñarme que todo se puede. A mi hermanito Fernando, que, a pesar de ser joven, nunca deja de sorprenderme. A mi cuñado Bernardo y a mi sobrina Andy que están ahí para hacer un momento cálido y agradable. A mi familia por enseñarme que todo se puede hacer con curiosidad, alegría y entusiasmo, por los invaluable momentos que hemos pasado... Los amo.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECyT) por la beca otorgada.

A mis amigos José, Uriel, Fernando, Josue, Dafne, David, Yazmín, Durbis, Claudia, etc. que siempre estuvieron ahí cuando necesité de un apoyo, orientación o simplemente una palabra de aliento.

A todos ustedes, que han sido mis maestros y sin duda alguien en quien puedo confiar.

Gracias a todas las condiciones que permitieron que este momento llegara, a las personas con las que me he cruzado a lo largo de la vida, a lo bueno, los retos y actitudes que se han presentado.

Gracias, porque ahora puedo estar aquí.

## Tabla de contenido

Capítulo 1 Protocolo de tesis .....	13
Capítulo 2 Resumen .....	14
Introducción .....	16
Antecedentes .....	18
Fuentes de Etanol.....	18
Electrodos modificados .....	18
Métodos de preparación de electrodos modificados químicamente.....	18
Electrodos de pasta de carbono (EPC) .....	19
Ciclodextrinas (CD´s) .....	19
MARCO TEÓRICO.....	24
JUSTIFICACIÓN .....	28
HIPÓTESIS.....	28
OBJETIVO GENERAL.....	28
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
METODOLOGÍA.....	29
INSTRUMENTOS .....	30
PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO SIN MODIFICAR .....	30
PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS CON CD´s .....	31
EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	32
Cuantificación por VDP.....	32
Capítulo 3 CAPÍTULO II. RESULTADOS .....	34
Estudio electroquímico del electrolito soporte .....	35
Caracterización de los analitos con EPC SM comenzando a potenciales anódicos .....	35
Caracterización en HClO <sub>4</sub> 1.0M .....	36
Caracterización en Buffer pH 7 1.0M .....	37
Caracterización en NaOH 1.0 M .....	38
Caracterización de los analitos con electrodos de pasta de carbono sin modificar (EPC SM) comenzando a potenciales catódicos .....	39
Caracterización en HClO <sub>4</sub> 1.0 M .....	39
Caracterización en Buffer PH 7 1.0M .....	40
Caracterización en NaOH 1.0M .....	41
Caracterización con electrodos modificados .....	43

Síntesis de electrodos de pasta de carbono modificados con BCD en diferentes electrolitos soporte .....	43
Prueba de <b>EPC<math>\beta</math> – CD</b> para alcoholes en diferentes medios .....	44
Influencia en ciclos de deposición.....	47
Caracterización con $\alpha$ -CD .....	47
Estudio con $\beta$ -CD.....	48
Estudio de EPC Estresado .....	49
Evaluación ciclos aplicados en la electropolimerización de $\alpha$ y $\beta$ -CD's vs señal del analito ....	49
Evaluación de la influencia de potencial de análisis .....	51
Evaluación de amplitud del pulso .....	52
Evaluación del paso de potencial .....	53
Cuantificación y determinación de parámetros analíticos .....	54
Metanol .....	54
Etanol .....	56
Isopropanol .....	58
Análisis de Repetibilidad .....	60
Análisis de interferencias .....	61
Electrodo de Oro .....	62
Cuantificación en analitos .....	65
Conclusiones y perspectivas.....	68
Capítulo 4 Anexos.....	69
ANEXO 1. Técnica electroquímica de VDP .....	70
ANEXO 2. Técnica electroquímica de Voltamperometría Cíclica (VC) .....	72
Anexo 3 Adición de estándar .....	73
ANEXO 4. Materiales y reactivos Materiales e instrumentación. ....	74
ANEXO 5. Preparación de soluciones Stock .....	76
ANEXO 6 VC pruebas con <b>EPC<math>\beta</math> – CD</b> modificados en diferentes medios.....	76
ANEXO 7 VDP Evaluación de ciclos vs señal para los analitos.....	78
ANEXO 8 VDP con EPC modificados con CD's para los analitos.....	79
ANEXO 9 Datos de repetibilidad EPC .....	80
ANEXO 10 VDP con electrodo de Au como electrodo de trabajo .....	82
ANEXO 11 Ecuaciones de las curvas de adición de estándar .....	82
Capítulo 5 Referencias.....	84



## Índice de Figuras

FIGURA 1 ESTRUCTURA QUÍMICA Y DIAGRAMA DE CONO PARA BETA - CICLODEXTRINA (B-CD). MODIFICACIÓN DE A. MAGNÚSDÓTTIR ET. AL.2002 [43] .....	20
FIGURA 2 ESQUEMA DE INTERACCIÓN FÁRMACO/CICLODEXTRINA EN SOLUCIÓN [44] .....	21
FIGURA 3 ESQUEMA PARA LA ETAPA INICIAL DEL MECANISMO DE MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL EPC CON CICLODEXTRINAS MODIFICACIÓN DE [].....	25
FIGURA 4 MECANISMO ESQUEMÁTICO PROPUESTO DE LA SEGUNDA ETAPA PARA LA PROPAGACIÓN DEL POLÍMERO DE CICLODEXTRINA SOBRE LA SUPERFICIE DEL EPC [80] .....	26
FIGURA 5 MECANISMO DE OXIDACIÓN DE LOS ALCOHOLES PRIMARIO TRABAJADOS (ELABORACIÓN PROPIA) .....	26
FIGURA 6 MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL SECUNDARIO TRABAJADO (2PROPANOL) .....	27
FIGURA 7 A) POTENCIOSTATO AUTOLAB PGS TAT302N B) SISTEMA DE TRES ELECTRODOS .....	30
FIGURA 8 A) ELECTRODO DE TRABAJO (EPC SM) B) ELECTRODO AUXILIAR (BARRA DE GRAFITO AJUSTADO A 1CM DE LARGO) C) ELECTRODO DE REFERENCIA DE CALOMEL (KCL SATURADO). .....	30
FIGURA 9 ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO CONFORMADO POR PASTA DE GRAFITO EMPACADO EN TUBOS PLÁSTICOS DE PVC CON CABLE INCORPORADO. ....	31
FIGURA 10 CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES ELECTRODOS DONDE SE REALIZA EL PROCESO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LAS CD'S SOBRE LA SUPERFICIE DEL EPC A) VISTA DE CELDA CON POTENCIOSTATO B) ACERCAMIENTO DE LA CELDA.....	31
FIGURA 11 VC DEL ELECTROLITO SOPORTE (1. 0M) USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO ELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA ELECTRODO DE CALOMEL A) EN DIRECCIÓN ANÓDICA B) EN DIRECCIÓN CATÓDICA. ....	35
FIGURA 12 VC DE ANALITOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES USANDO COMO ELECTROLITO SOPORTE HClO <sub>4</sub> 1.0 M , ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO ELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA ELECTRODO DE CALOMEL (SOL. SATURADA KCL) EN DIRECCIÓN ANÓDICA. A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL .....	36
FIGURA 13 VC DE ANALITOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES USANDO COMO ELECTROLITO SOPORTE BUFFER DE FOSFATOS PH 7 1.0 M, COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA ELECTRODO DE CALOMEL (SOL. SATURADA KCL) EN DIRECCIÓN ANÓDICA A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL .....	37
FIGURA 14 VC DE ANALITOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES USANDO COMO ELECTROLITO SOPORTE NAOH 1.0 M, COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA ELECTRODO DE CALOMEL (SOL. SATURADA KCL) EN DIRECCIÓN ANÓDICA. A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL .....	38
FIGURA 15 VC DE ANALITOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES USANDO COMO ELECTROLITO SOPORTE HClO <sub>4</sub> 1.0M, COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA ELECTRODO DE CALOMEL (SOL. SATURADA KCL) EN DIRECCIÓN CATÓDICA. A) METANOL B) ETANOL C) ACERCAMIENTO DEL ETANOL D) ISOPROPANOL .....	39
FIGURA 16 VC DE ANALITOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES USANDO COMO ELECTROLITO SOPORTE BUFFER DE FOSFATOS PH 7 1.0M, COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA ELECTRODO DE CALOMEL (SOL. SATURADA KCL) EN DIRECCIÓN CATÓDICA A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL.....	40
FIGURA 17 VC DE ANALITOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES USANDO COMO ELECTROLITO SOPORTE NAOH 1.0M, COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC SM, CONTRAELECTRODO ELECTRODO DE GRAFITO Y ELECTRODO DE REFERENCIA DE CALOMEL (SOL. SATURADA KCL) EN DIRECCIÓN CATÓDICA. A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL.....	41

FIGURA 18 SÍNTESIS DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS B-CD APLICANDO VC 28 CICLOS EN DIFERENTES ELECTROLITOS SOPORTES EN DIRECCIÓN ANÓDICA A) 1.5 A -0.8 V EN HClO <sub>4</sub> 1.0 M. B) 1.3 A -0.8 V EN NaOH 1.0 M. C) ACERCAMIENTO NaOH D) 1.3 A -0.75 V EN NaClO <sub>4</sub> 1.0 M PH 10 .....	43
FIGURA 19 A) VC DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ISOPROPANOL EN NaOH 1.0 M USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO $EPC\beta - CD$ MODIFICADO EN HClO <sub>4</sub> 1.0 M. ANÁLISIS DE ALCOHOLES A DIFERENTES CONCENTRACIONES, EN NaOH 1.0 M, USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO $EPC\beta - CD$ MODIFICADO EN HClO <sub>4</sub> , NaClO <sub>4</sub> Y NaOH 1.0 M EN DIFERENTES POTENCIALES B) METANOL C) ETANOL D) ISOPROPANOL .....	44
FIGURA 20 $EPC\beta - CD(HClO_4)$ DESPUÉS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS A) VISTA FRONTAL B) VISTA SUPERIOR.....	46
FIGURA 21 VC PARA EL SISTEMA 0.01M A-CD SOBRE LA SUPERFICIE DE UN EPC EN NaClO <sub>4</sub> 1M PH 10 CON UN PROGRAMA DE POTENCIALES SUCEIVOS EN EL INTERVALO DE 1.35 A -0.80 V A UNA $V = 100 \text{ MV S}^{-1}$ , COMENZANDO EN UNA CORRIENTE DE POTENCIAL NULO ( $E_i=0$ ) = 15.2 MV EN DIRECCIÓN ANÓDICA USANDO CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y EPC SM COMO ELECTRODO DE TRABAJO APLICANDO: A) 10 CICLOS; ELECTRODO "A10", B) 20 CICLOS; ELECTRODO "A20" Y C) 30 CICLOS; ELECTRODO "A30" $\alpha 0.5, \beta 1.0, \chi 1.0, \delta 0.4, \varepsilon -0.5 \text{ V}$ .....	47
FIGURA 22 VC PARA EL SISTEMA 0.01M B-CD SOBRE LA SUPERFICIE DE UN EPC EN NaClO <sub>4</sub> 1M PH 10 CON UN PROGRAMA DE POTENCIALES SUCEIVOS EN EL INTERVALO DE 1.35 A -0.75 V A UNA $V = 100 \text{ MV S}^{-1}$ , COMENZANDO EN UNA CORRIENTE DE POTENCIAL NULO ( $E_i=0$ ) = 57 MV EN DIRECCIÓN ANÓDICA USANDO CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y EPC SM COMO ELECTRODO DE TRABAJO APLICANDO: A) 10 CICLOS; ELECTRODO "B10", B) 20 CICLOS; ELECTRODO "B20" Y C) 30 CICLOS; ELECTRODO "B30" $\alpha 1.0, \beta 0.8, \gamma 0.45 \text{ V}$ .....	48
FIGURA 23 VC EPC SM ESTRESADO EN NaClO <sub>4</sub> 1.0 M A) $EPC\alpha - CD$ "A10" 1.35 A -0.80 V B) $EPC\beta - CD$ "B30" 1.35 A -0.75 V .....	49
FIGURA 24 VDP ANALITO EN NaOH 1.0 M APLICANDO UN PRETRATAMIENTO DE 0.9 V DURANTE 10S AGITACIÓN 460 RPM, USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC MODIFICADO CON CD'S EN NaClO <sub>4</sub> 1.0 M CON DIFERENTES CICLOS A) METANOL 1.17 M ELECTRODO DE TRABAJO $EPC\alpha - CD$ B) ISOPROPANOL 0.62 M ELECTRODO DE TRABAJO $EPC\beta - CD$ . GRÁFICO DE CICLOS DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE CD'S VS CORRIENTE DEL PICO DE REDUCCIÓN CATÓDICA DE UNA SOLUCIÓN DE METANOL, ETANOL E ISOPROPANOL /NaOH 1 M PARA EL SISTEMA C) $EPC\alpha - CD$ D) $EPC\beta - CD$ .....	50
FIGURA 25 A) VC DE METANOL 1.48 M A DIFERENTES POTENCIALES DE OXIDACIÓN USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO $EPC\beta - CD$ "B20". DEPENDENCIA DE INTENSIDAD DEL $P_{RC}$ OBSERVADO EN LA VC VS EL POTENCIAL DE OXIDACIÓN APLICADO USANDO EPC MODIFICADOS CON CD'S. B) METANOL 1.48 M C) ETANOL 1.02 M D) ISOPROPANOL 0.78 M. ....	51
FIGURA 26 CORRIENTE DEL $P_{RC}$ VS AMPLITUD DEL PULSO PARA EL ANÁLISIS DE 1.17 M DE METANOL, 0.82 M DE ETANOL Y 0.62 M DE ISOPROPANOL EN NaOH 1.0 M POR VDP USANDO A) $EPC_{A-CD}$ B) $EPC\beta - CD$	52
FIGURA 27 CORRIENTE DEL $P_{RC}$ VS PASO DE POTENCIAL PARA EL ANÁLISIS DE 1.17 M DE METANOL, 0.82 M DE ETANOL Y 0.62 M DE ISOPROPANOL EN NaOH 1.0 M POR VDP USANDO A) $EPC_{A-CD}$ B) $EPC\beta - CD$	53
FIGURA 28 A) VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE METANOL EN EL SISTEMA EPC SM/ NaOH 1M: $\alpha 0.05;29.9, \beta 0.07;31.6, \chi 0.10;33.6, \delta 0.12;35.6, \varepsilon 0.15;37.2, \phi 0.17;38.6, \gamma 0.20;39.9, \eta 0.22;40.9, \iota 0.24;41.7, \varphi 0.27;42.4, \kappa 0.29;42.8 \text{ (M;}\mu\text{A)}$ B) CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LOS DIFERENTES ELECTRODOS EVALUADOS $i = f_{Metanol}$ .....	54
FIGURA 29 REPRESENTACIÓN DE ABATIMIENTO DE LA CORRIENTE CAPACITIVA EN EPC B-CD "B20" AL ADICIONAR METANOL .....	55
FIGURA 30 A) VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ETANOL EN EL SISTEMA EPC A-CD "A30" / NaOH 1.0 M: $\alpha 0.03;155.6, \beta 0.17;131.7, \chi 0.24;118.2, \delta 0.30;104.6, \varepsilon 0.37;95.3, \phi 0.43;86.9, \gamma 0.50;82.4, \eta 0.56;$	

79.5 (M; $\mu$ A) B) CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LOS DIFERENTES ELECTRODOS EVALUADOS $i = fEtanol$ .....	56
FIGURA 31 MECANISMO DE REACCIÓN POR EL CUAL SE PASIVAN LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO A) EPC A-CD B) EPC SM .....	57
FIGURA 32 A) VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ISOPROPANOL EN EL SISTEMA EPC <sub>A-CD</sub> "A10" / NAOH 1M: $\alpha$ 0.05;260.9, 0.08; $\beta$ 250.2, $\chi$ 0.10;242.6, $\delta$ 0.13;232.8, $\varepsilon$ 0.16;217.7, $\phi$ 0.18;204.1, $\gamma$ 0.21;189.0, $\eta$ 0.23; 174.9, $\iota$ 0.26;161.2, $\varphi$ 0.28;148.0, $\kappa$ 0.31;137.4, $\lambda$ 0.33;127.6 ( M; $\mu$ A) B) CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS DIFERENTES ELECTRODOS EVALUADOS $ipc = fIsopropanol$ .....	58
FIGURA 33 FORMACIÓN DE HEMICETAL A PARTIR DE 2-PROPANONA Y ALCOHOL ISOPROPÍLICO. ....	59
FIGURA 34 ELECTRODO DE TRABAJO DE ORO 24 QUILATAS A) ELECTRODO COMPLETO B) ACERCAMIENTO REGIÓN QUE CONTIENE ORO .....	62
FIGURA 35 A) VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ISOPROPANOL EN EL SISTEMA ELECTRODO DE ORO/ NAOH 1M: $\alpha$ (BLANCO) 0.00;0.07, $\beta$ 0.03;0.16, $\chi$ 0.05;0.22, $\delta$ 0.08;0.28, $\varepsilon$ 0.10;0.34, $\phi$ 0.13;0.45, $\gamma$ 0.16;0.49, $\eta$ 0.18;0.55, $\iota$ 0.21;0.61, $\varphi$ 0.23;0.66, $\kappa$ 0.26;0.73, $\lambda$ 0.28;0.77, $\mu$ 0.31;0.83, $\nu$ 0.33;0.88, $\omega$ 0.36;0.93, $\pi$ 0 .38;0.98, $\theta$ 0.41;1.04, $\rho$ 0.43;1.10, $\sigma$ 0.45;1.14, $\tau$ 0.48;1.18, $\upsilon$ 0.50;1.22, $\wp$ 0.53;1.26, $\xi$ 0.5 8;1.35, $\psi$ 0.60;1.35, $\zeta$ 0.62;1.39 (M;MA) B) CURVAS DE CALIBRACIÓN DE METANOL, ETANOL E ISOPROPANOL USANDO ELECTRODO DE ORO COMO ELECTRODO DE TRABAJO $i = fAnalito$ .....	62
FIGURA 36 MUESTRAS USADAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ANALITOS A) METANOL EN TEQUILA SUREÑO, B) ETANOL EN BRANDY TORRES 10, ANÍS Y VINO. C) ISOPROPANOL EN SOLUCIÓN LIMPIADORA DE ANTEOJOS .....	65
FIGURA 37 DETALLES DE LA VDP USADA DURANTE EL DESARROLLO DE LA TESIS.....	70
FIGURA 38 VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSOS. MODIFICACIÓN DE [ ] .....	71
FIGURA 39 SEÑAL TÍPICA DE EXCITACIÓN PARA VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA-UNA ONDA DE POTENCIAL TRIANGULAR CON INTERVALO DE 0.8 A 0.2 V VS SCE .....	72
FIGURA 40 PRESENTACIÓN USUAL DE LA ADICIÓN DE ESTÁNDAR. LA CURVA DE REGRESIÓN LINEAL DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN (LÍNEA SÓLIDA) ES EXTRAPOLADA A RESPUESTA CERO, Y LA MAGNITUD DE LA LECTURA NEGATIVA CORRESPONDIENTE (C) ES LA CONCENTRACIÓN ESTIMADA .....	73
FIGURA 41VC DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ANALITO EN NAOH 1.0 M USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC $\beta$ – CD MODIFICADO EN HClO <sub>4</sub> 1.0 M A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL.....	76
FIGURA 42 VC DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ANALITO EN NAOH 1.0 M USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPCB – CD MODIFICADO EN NAOH 1.0 M A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL....	77
FIGURA 43 VC DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ANALITO EN NAOH 1.0 M USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPCB – CD MODIFICADO EN NaClO <sub>4</sub> 1.0 M A) METANOL B) ETANOL C) ISOPROPANOL .	78
FIGURA 44 VDP ANALITO EN NAOH 1.0 M APLICANDO UN PRETRATAMIENTO DE 0.9 V DURANTE 10S AGITACIÓN 460 RPM, USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPC <sub>A</sub> – CD MODIFICADO EN NaClO <sub>4</sub> 1.0 M CON DIFERENTES CICLOS A) METANOL 1.18 M B) ETANOL 0.82 M C) ISOPROPANOL 0.62 M.....	78
FIGURA 45 VDP ANALITO EN NAOH 1.0 M APLICANDO UN PRETRATAMIENTO DE 0.9 V DURANTE 10S AGITACIÓN 460 RPM, USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EPCB – CD MODIFICADO EN NaClO <sub>4</sub> 1.0 M CON DIFERENTES CICLOS A) METANOL 1.18 M B) ETANOL 0.82 M C) ISOPROPANOL 0.62 M.....	79
FIGURA 46 VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE METANOL EN EL SISTEMA A) EPC A-CD "A30"/ NAOH 1M: $\alpha$ 0.12;122.7, $\beta$ 0.15;124.8, $\chi$ 0.17;128.1, $\delta$ 0.20;130.2, $\varepsilon$ 0.22;133.5, $\phi$ 0.24;134.2, $\gamma$ 0.29;138.2, $\eta$ 0.32; 138.7, $\iota$ 0.34;137.0 (M; $\mu$ A) B) EPC B-CD "B20" / NAOH 1M $\alpha$ 0.12;148.5, $\beta$ 0.15;140.8, $\chi$ 0.17;140.1, $\delta$ 0.20;132.9, $\varepsilon$ 0.22;133.0, $\phi$ 0.24;123.7 (M; $\mu$ A) .....	79
FIGURA 47 VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ETANOL EN EL SISTEMA A) EPC SM/ NAOH 1M: $\alpha$ 0.24;28.5, $\beta$ 0.30;28.4, $\chi$ 0.37;28.2, $\delta$ 0.43;28.0, $\varepsilon$ 0.50;27.7 ( M; $\mu$ A) B) EPC B-CD "B30" / NAOH 1M	

$\alpha$  0.07;269.0,  $\beta$  0.09;238.5,  $\chi$  0.10;215.9,  $\delta$  0.12;203.9,  $\varepsilon$  0.14;192.3,  $\phi$  0.15;178.2,  $\gamma$  0.17;174.7 (M; $\mu$ A) ..... 80  
 .....  
 FIGURA 48 VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ISOPROPANOL EN EL SISTEMA A) EPC SM/ NAOH 1M:  $\alpha$  0.03;70.8,  $\beta$  0.13;79.0,  $\chi$  0.26;87.8,  $\delta$  0.38;93.3,  $\varepsilon$  0.50;97.7,  $\phi$  0.62;101.9,  $\gamma$  0.74;105.8,  $\eta$  0.86;109.8,  $\iota$  0.97;112.4,  $\varphi$  1.08;115.9 (M; $\mu$ A) B) EPC B-CD "B30" / NAOH 1M  
 $\alpha$  0.16;98.6,  $\beta$  0.18;113.1,  $\chi$  0.21;124.0,  $\delta$  0.23;129.5,  $\varepsilon$  0.26;136.1,  $\phi$  0.28;144.0,  $\gamma$  0.31;152.0,  $\eta$  0.33;162.6,  $\iota$  0.36;165.3 (M; $\mu$ A)..... 80  
 FIGURA 49 VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE METANOL EN EL SISTEMA ELECTRODO DE ORO/ NAOH 1M:  
 (BLANCO) 0.00;0.0531,  $\beta$  0.05;0.0567,  $\chi$  0.10;0.0600,  $\delta$  0.15;0.0626,  $\varepsilon$  0.20;0.0640,  $\phi$  0.24;0.0658,  $\gamma$  0.29;0.0672,  $\eta$  0.34;0.0684,  $\iota$  0.39;0.0698,  $\varphi$  0.44;0.0711,  $\kappa$  0.48;0.0725,  $\lambda$  0.53;0.0735,  $\mu$  0.58;0.0747,  $\nu$  0.63;0.0760,  $\omicron$  0.67;0.0770,  $\pi$  0.72;0.0784,  $\theta$  0.77;0.0795,  $\rho$  0.81;0.0808,  $\sigma$  0.86;0.0818,  $\tau$  0.90;0.0831,  $\upsilon$  0.95;0.0840,  $\wp$  1.00;0.0847,  $\omega$  1.04;0.0859,  $\xi$  1.09;0.0871,  $\psi$  1.13;0.0880,  $\zeta$  1.18;0.0890 (M;MA) B) VDP PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE METANOL EN EL SISTEMA ELECTRODO DE ORO/ NAOH 1M:  
 $\alpha$  (BLANCO) 0.00;0.05,  $\beta$  0.03;0.09,  $\chi$  0.07;0.12,  $\delta$  0.10;0.14,  $\varepsilon$  0.14;0.17,  $\phi$  0.17;0.20,  $\gamma$  0.20;0.23,  $\eta$  0.24;0.26,  $\iota$  0.27;0.28,  $\varphi$  0.30;0.31,  $\kappa$  0.34;0.34,  $\lambda$  0.37;0.36,  $\mu$  0.40;0.39,  $\nu$  0.43;0.41,  $\omicron$  0.47;0.43,  $\pi$  0.50;0.46,  $\theta$  0.53;0.48,  $\rho$  0.56;0.50,  $\sigma$  0.60;0.52,  $\tau$  0.63;0.54,  $\upsilon$  0.66;0.56,  $\wp$  0.69;0.58,  $\omega$  0.72;0.61,  $\xi$  0.75;0.62,  $\psi$  0.78;0.64,  $\zeta$  0.82;0.66 (M;MA) ..... 82

## Índice de Tablas

TABLA 1 ELECTRODOS DE GRAFENO MODIFICADOS CON CICLODEXTRINAS .....	22
TABLA 2 ELECTRODOS DE METAL NOBLE MODIFICADOS CON CICLODEXTRINAS .....	22
TABLA 3 ELECTRODOS DE CARBONO MODIFICADOS CON CICLODEXTRINAS .....	24
TABLA 4 COMPARATIVA VENTANAS DE POTENCIAL DE ELECTROLITOS SOPORTE CON EPC COMO ELECTRODO DE TRABAJO .....	35
TABLA 5 COMPARATIVA PICOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE ALCOHOLES EN NAOH 1.0M CON EPC SM COMO ELECTRODO DE TRABAJO, ELECTRODO DE CALOMEL ( KCL SOLUCIÓN SATURADA) Y ELECTRODO DE GRAFITO COMO CONTRAELECTRODO. ....	38
TABLA 6 COMPARATIVA PICOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE ALCOHOLES EN NAOH 1.0 M CON EPC SM COMO ELECTRODO DE TRABAJO, ELECTRODO DE CALOMEL (SOLUCIÓN SATURADA DE KCL) Y ELECTRODO DE GRAFITO COMO CONTRAELECTRODO. ....	41
TABLA 7 EVALUACIÓN DE SENSIBILIDAD DE $EPC\beta - CD$ MODIFICADOS EN DIFERENTES MEDIOS FRENTE A METANOL, ETANOL E ISOPROPANOL.....	45
TABLA 8 MEJORES RESPUESTAS ANALÍTICAS USANDO ELECTRODOS MODIFICADOS APLICANDO CANTIDADES DIFERENTES DE CICLOS .....	50
TABLA 9 ECUACIONES DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL SISTEMA EPC / METANOL (TOMANDO EN CUENTA VALORES ABSOLUTOS DE CORRIENTE).....	54
TABLA 10 ECUACIONES DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL SISTEMA EPC / ETANOL .....	56
TABLA 11 ECUACIONES DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL SISTEMA EPC / ISOPROPANOL.....	58
TABLA 12 RESUMEN DE TÉCNICA UTILIZADA PARA CADA ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO Y PARÁMETROS ANALÍTICOS ASOCIADOS A ESTA. ....	59
TABLA 13 REPETIBILIDAD DE LOS ELECTRODOS .....	60
TABLA 14 ANÁLISIS DE INTERFERENCIA ENTRE ANALITOS PARA EPC (M ANALITO/M INTERFERENTE).....	61
TABLA 15 ECUACIONES DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN AU / ALCOHOL.....	63
TABLA 16 RESUMEN DE TÉCNICA UTILIZADA PARA ELECTRODO DE ORO Y PARÁMETROS ANALÍTICOS ASOCIADOS A ESTA .....	63
TABLA 17 REPETIBILIDAD DEL ELECTRODO DE ORO.....	63
TABLA 18 ANÁLISIS DE INTERFERENCIA ENTRE ANALITOS PARA ELECTRODO DE ORO .....	64
TABLA 19 CONCENTRACIÓN DE METANOL DETERMINADA EN TEQUILA SUREÑO POR LA TÉCNICA DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR PARA LOS ELECTRODOS ESTUDIADOS.....	65
TABLA 20 CONCENTRACIÓN DE ETANOL DETERMINADA EN LOS DISTINTOS ANALITOS POR LA TÉCNICA DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR PARA LOS ELECTRODOS ESTUDIADOS.....	66
TABLA 21 CONCENTRACIÓN DE ISOPROPANOL DETERMINADA EN SOLUCIÓN LIMPIADORA DE LENTES POR LA TÉCNICA DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR PARA LOS ELECTRODOS ESTUDIADOS.....	66

## Símbolos y abreviaturas

EPC	electrodos de pasta de carbono naturales
EPC SM	Electrodo de pasta de carbono sin modificar
EPC $\alpha$ -CD	electrodo de pasta de carbono modificado con alfa-ciclodextrina
EPC $\beta$ -CD	electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina
$EPC_{\beta-CD (HClO_4)}$	Electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina, usando HClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte
$EPC_{\beta-CD (NaClO_4)}$	Electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte
$EPC_{\beta-CD (NaOH)}$	Electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina, usando NaOH 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte
a10	Electrodo de pasta de carbono modificado con alfa-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte aplicando 10 ciclos de 1.35 a -0.8 volts en la voltamperometría cíclica
a20	Electrodo de pasta de carbono modificado con alfa-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte aplicando 20 ciclos de 1.35 a -0.8 volts en la voltamperometría cíclica
a30	Electrodo de pasta de carbono modificado con alfa-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte aplicando 30 ciclos de 1.35 a -0.8 volts en la voltamperometría cíclica
B10	Electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte aplicando 10 ciclos de 1.35 a -0.8 volts en la voltamperometría cíclica
B20	Electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte aplicando 20 ciclos de 1.35 a -0.8 volts en la voltamperometría cíclica
B30	Electrodo de pasta de carbono modificado con beta-ciclodextrina, usando NaClO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte aplicando 30 ciclos de 1.35 a -0.8 volts en la voltamperometría cíclica
VC	voltamperometría cíclica
CE	electroforesis capilar
VDP	voltamperometría diferencial de pulsos
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica

DEMS	espectrometría electroquímica diferencial
FT-IR	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier
HPLC	cromatografía líquida de alta resolución
UV-Vis	Ultravioleta-visble
IR	Infrarrojo
SWV	Voltamperometría de onda cuadrada
Ag/AgCl sat	Electrodo de referencia plata-cloruro de plata
mV	Volts-3
SCE	Electrodo de calomel saturado
Ld	Límite de detección
Lc	Límite de cuantifiación
IPC	intensidad de corriente de pico catódico
PRC	Pico de reducción catódica
POA	Pico de oxidación anódica
Ei=0	corriente de potencial nulo
iPC	Intensidad de corriente del pico catódico
Ipa	Intensidad de corriente del pico anódico
μL	Litros-6
V	volts
α-CD	alfa-ciclodextrina
β-CD	beta-ciclodextrina
CD's	ciclodextrinas
s	Segundos
CV	Coeficiente de variación
%	Porcentaje
M	mol Litro-1
mM	mol-3 Litro-1
μM	mol-6 Litro-1
GNRs	nanorribanos de grafeno
SAMs	Monocapas auto-ensambladas
ppm	gramos-3 Litro-1
S-β-CD	beta-Ciclodextrina sulfatada
HP-β-CD	hidroxipropil-beta-ciclodextrina

# Capítulo 1 Protocolo de tesis

## Capítulo 2 Resumen

Se logró identificar con los electrodos de pasta de carbono naturales (EPC) el intervalo dinámico de los electrolitos soporte (1.0 M) hacia potenciales anódicos siendo de 1.7 a -1.0, 1.0 a -1.4 y 3.25 a -3.25 V para HClO<sub>4</sub>, NaOH y Buffer de fosfatos pH 7 respectivamente, así como hacia potenciales catódicos siendo -1.0 a 1.8 (HClO<sub>4</sub>), -1.6 a 0.9 V (NAOH) y -3.25 a 3.25 V (Buffer). Además, se encontró que el estudio de metanol, etanol e isopropanol es óptimo empleando NaOH 1.0 M como electrolito soporte, partiendo en dirección anódica.

El medio óptimo para modificar los EPC por VC es NaClO<sub>4</sub> 1.0 M, como electrolito soporte, aplicando voltamperometría cíclica (VC) de 1.35 a -0.8 V para alfa-ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) y 1.35 a -0.75 para beta-ciclodextrina ( $\beta$ -CD), aunado a esto, se encuentra que la cantidad de ciclos aplicados en la electropolimerización de las ciclodextrinas (CD's) influye en la cuantificación de metanol etanol e isopropanol, en cuyo caso, resulta que aplicar 30 ciclos es óptimo para cuantificar metanol y etanol, y 10 ciclos isopropanol, usando  $\alpha$ -CD para modificar el EPC; para  $\beta$ -CD, 20 ciclos para metanol y 30 ciclos para etanol e isopropanol.

La cuantificación por VDP es óptima cuando se aplica un pretratamiento oxidativo a 1.0 V durante 10s, aplicando un paso de potencial de 0.00795 V y un pulso con una amplitud de 0.07996 V.

Se encontró que la deposición de CD's sobre la superficie del EPC conlleva un aumento en la sensibilidad hacia los analitos, siendo que  $\beta$ -CD es la más sensible para metanol y etanol;  $\alpha$ -CD para isopropanol.

Los límites de detección corresponden a 0.02 M para metanol, 0.01 M para etanol y 0.01 M para isopropanol usando  $\beta$ -CD; 0.05, 0.03 y 0.01 M con  $\alpha$ -CD. Los límites de cuantificación son 0.07 M para metanol, 0.02 M para etanol y 0.04 M para isopropanol para  $\beta$ -CD; 0.16, 0.08 y 0.02 para  $\alpha$ -CD respectivamente.

El intervalo lineal de cuantificación fue 0.12 a 0.24 M para Metanol, 0.10 a 0.17 M para etanol y 0.16 a 0.36 M para isopropanol con  $\beta$ -CD; 0.12 a 0.29, 0.03 a 0.50 y 0.05 a 0.33 M con  $\alpha$ -CD respectivamente.

Con los análisis de repetibilidad demuestran que se obtiene un coeficiente de variación (CV) mayor al 5% para ambos electrodos y todos los analitos, exceptuando al metanol con  $\beta$ -CD.

A manera de comparación se presenta una técnica alternativa usando electrodo de oro como electrodo de trabajo, donde este electrodo es más sensible a los analitos que los EPC, los límites de detección son 2.12 M para metanol, 0.08 M para etanol y 0.04 M para isopropanol, y los límites de cuantificación son 2.44, 0.09 y 0.04 M respectivamente, con un intervalo lineal de análisis de 0.05 a 1.18 M para metanol, 0.04 a 0.82 M para etanol y 0.03 a 0.62 M para isopropanol. En los análisis de repetibilidad se obtiene un CV menor al 5%.

Todos los analitos presentan interferencias por presencia de alguno de los otros alcoholes estudiados, siendo que la concentración de metanol es la más afectada, seguida del etanol y finalmente el isopropanol.

Finalmente se realizaron cuantificaciones en muestras comerciales por adición de estándar mostrando gran discrepancia en los resultados encontrados y los reportados.

## Introducción

A nivel mundial, aproximadamente 90% de la energía consumida proviene de fuentes no renovables, por lo que estos recursos fósiles se están agotando aceleradamente y su tasa de disminución es cada vez mayor. Por lo anterior, desde hace algunos años, distintas naciones han incursionado en la búsqueda de fuentes alternas de energía.

En México, sólo 9.5% de la oferta total de energía es renovable, mientras que en Brasil 38.7% de su energía es de fuentes renovables. Además, no se utiliza, hasta el momento, la producción comercial de biocombustibles a partir de cultivos agrícolas o forestales [1]. Empero el etanol se ha usado como alternativa energética alrededor del mundo en los últimos años [2, 3].

Aunque el Metanol presenta características físico-químicas similares a las del etanol no es ampliamente usado debido a su alta toxicidad relacionada a la acumulación biológica de formiato, siendo una de las principales consecuencias la ceguera por ausencia de acidosis metabólica [4].

Sin embargo, la producción de metanol es menos costosa que el etanol y por esa razón comúnmente se usa para alterar el etanol en las bebidas. En México, desde hace varios años, se produce etanol de caña de azúcar, sólo que su uso es para bebidas embriagantes e industriales, no para uso combustible. El etanol como combustible es un producto nuevo en México. No obstante que, aproximadamente, la mitad de los ingenios del país tienen destilerías, sólo se produce mayoritariamente para uso industrial y en bebidas [1].

Dentro de los métodos convencionales usados hoy en día para la cuantificación de etanol se emplean la espectroscopía Raman [5], espectroscopía de masas [6], resonancia magnética nuclear [7], etc. Pocos métodos para la determinación simultánea de etanol y metanol han sido reportados en la literatura, tales como la cromatografía de gases, análisis por inyección de flujo (FIA) con detección espectrofotométrico, infrarrojo, y métodos electroquímicos usando electrodos modificados con enzimas o biosensores [8].

En cuanto a las determinaciones electroquímicas se han hecho estudios sobre la oxidación de metanol usando diferentes electrodos de trabajo, tales como: Oro [8], platino [9, 10, 11], níquel [12] e inclusive nanopartículas de carbono incorporadas y dopadas con nitrógeno [13]. Los electrolitos soporte para cada estudio incluyen medios ácidos como el  $H_2SO_4$  [9],  $HClO_4$  [10], así como medios básicos usando NaOH o KOH [10, 12, 13] a diferentes concentraciones. Algunas de las técnicas electroanalíticas incluyen voltamperometría cíclica [10, 12] uso de electrodo de disco rotatorio [12] y técnicas galvanostáticas [9] llegando a intervalos lineales de cuantificación que van desde los 5.0 mM a 2.0 M [9].

Respecto a la cuantificación del etanol, recientemente se desarrolló un biosensor impreso en papel usado en muestras de cerveza [14], otros involucran la alternativa de usar electrodos de trabajo con óxido de indio ( $InO_3$ ), óxido de estaño ( $SnO_4$ ) [15], platino [16, 17], platino soportado en carbono [18], electrodo de disco rotatorio de platino a 0 y 400rpm [19], aleaciones Pt-IR [16], Pt-Sn [20] paladio sobre carbono [21, 22] paladio disperso en nanorribanos de grafeno (GNRs) recubiertos con  $MnO_2$  [23], paladio sobre oro [24], Pd-Ni [25] Pd-Sn- NiCo / NRG0 [26]. Uso de nanotecnología como nanotubos y Nafion® como material de soporte de una octameric-alcohol oxidasa (AOx) (Mr 675 kDa) de *Pichia pastoris* encapsulada con polietilenimina sobre electrodo de oro (AuE) [27]. Nanopartículas de Ru en electrodos con centro bimetalicos como Ni-Cu/PVC [28], Ru depositado

sobre paladio policristalino [29] y nanopartículas de Ag soportadas sobre TiO<sub>2</sub> [30]. Otros electrodos de trabajo incluyen el uso de Monocapas auto-ensambladas (SAMs) de nucleobases tio-sustituidas y sus derivados mercaptopirimidina (MPM), mercaptopurina (MPU), 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP), 6-tioguanina (TG) 2-mercaptopirimidina (DMP)) en electrodo de oro (Au) [31], electrodos modificados con nanocristales tetrahidráulicos tetrahidráulidos (PTHD) de THD en un electrodo de carbono vítreo usando un método de electrodeposición [32].

Dentro de las técnicas usadas se encuentra la voltamperometría cíclica (VC) [19, 22, 25, 28, 32], voltamperometría diferencial de pulsos (VDP) [19], espectroscopia de impedancia electroquímica [22, 25] y cronoamperometría [25], usando a su vez algunas técnicas complementarias como Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) [33], espectrometría electroquímica diferencial (DEMS) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [28]. Los estudios son abordados usando soluciones ácidas [33, 18, 19, 20] y básicas [28, 29, 23, 18, 22, 24, 32] como electrolitos soporte. Obteniendo intervalos lineales de cuantificación que abordan concentraciones desde 0,02 mM a 1,7 M [19] y 0,15 ppm a 5 ppm [30] con límites de detección por debajo de 5 ppm [30].

Por su parte el estudio electroquímico del isopropanol se ha abordado usando electrodos de trabajo de espuma de níquel [34], platino [35, 36, 37], amalgama de Hg-Ga [38], Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> soportado en Ti [39] e inclusive electrodos de carbono modificados con derivados de quinona foto excitados que están unidos químicamente a este [40]. De igual manera analizándolo mediante VC [34, 35] y cronocoulombimetría [38], además de técnicas complementarias como FT-IR [35]. Usando KOH [34], Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [38] y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [39] como electrolitos soporte.

## Antecedentes

### *Fuentes de Etanol*

El bioetanol ha sido identificado como el biocombustible más utilizado en todo el mundo ya que contribuye significativamente a la reducción del consumo de crudo y la contaminación ambiental. Se puede producir a partir de diversos tipos de materias primas tales como sacarosa, almidón, biomasa lignocelulósica y alga a través del proceso de fermentación por microorganismos como *Saccharomyces cerevisiae* [41]

### *Electrodos modificados*

De acuerdo con Pingarrón [42], el electrodo puede ser considerado como el corazón del experimento. Utilizando un electrodo modificado a través de la incorporación de un modificador superficial apropiado, se intenta ejercer un mayor control sobre sus características electroquímicas e influir no sólo en el potencial aplicado sino también en la reactividad superficial, pudiendo seleccionar o anticipar la respuesta del electrodo modificado hacia especies externas.

La capa modificadora debe permitir la comunicación electroquímica entre el material del electrodo subyacente y la disolución que contiene el analito, usando generalmente un grupo electroactivo en la capa modificadora, así como el empleo de polímeros conductores.

Dentro de los criterios básicos para la preparación de electrodos modificados se encuentran:

- a) Capacidad para adaptarse a variaciones sintéticas.
- b) Estabilidad del recubrimiento.
- c) Capacidad del centro redox para ser sometido a ciclos repetidos.
- d) Alta reproducibilidad.
- e) Los centros activos deben ser equivalentes antes y después del análisis.

### *Métodos de preparación de electrodos modificados químicamente*

*Fijación covalente:* Proceso conocido como silanización, que implica la formación de grupos hidroxilo u óxidos superficiales que reaccionan con trialcóxido o tricloro silanos para formar de uno a tres enlaces con el material electródico subyacente.

*Adsorción:* Método realizado por electroadsorción o depositando el material a partir de sus disoluciones y dejando evaporar el disolvente. La especie modificadora no puede ser considerada como una entidad enlazada covalentemente, ya que frecuentemente se produce una desorción lenta, es muy inestable y poco usada.

*Recubrimientos poliméricos:* Presenta muchas ventajas, en forma de multicapas, proporcionan una zona de reacción tridimensional en la superficie del electrodo que ocasiona un aumento en el flujo de las reacciones que ocurren en dicha superficie, lo que a su vez produce un aumento en la sensibilidad, los polímeros más usados son de tres grupos fundamentales: Polímeros redox, ionómeros cargados y polímeros conductores electrónicamente.

*Electrodos compósitos:* Puede definirse como un material que consta de, al menos una fase conductora en conjunción con al menos una fase aislante, la superficie del electrodo compuesto en

contacto con la disolución analítica consiste necesariamente en regiones de conductor separadas por regiones de aislante.

### *Electrodos de pasta de carbono (EPC)*

Adicionalmente P. Sánchez comenta que los EPC pueden ser utilizados en regiones de potenciales positivos donde los electrodos de mercurio no son aplicables [42].

La pasta de carbono se prepara mezclando íntimamente el polvo de grafito con el líquido aglutinante, la estructura superficial de la pasta puede describirse como un conglomerado de zonas conductoras (grafito) y aislantes (aglutinante). La presencia de aglutinante en la superficie disminuye la velocidad de transferencia electrónica, aumentando el sobrepotencial.

Los EPC tienen una zona de electroactividad que abarca aproximadamente de -1.0 a +1.3 V vs ECS en medio ácido y de -1.5 a +1.0 V en medios neutros y alcalinos.

Entre las desventajas de estos puede mencionarse que su naturaleza heterogénea impide su aplicabilidad en medios no acuosos, ya que se desintegra el material electrodo, además la reproducibilidad que se puede obtener arroja valores de desviación estándar relativa de alrededor del 5%.

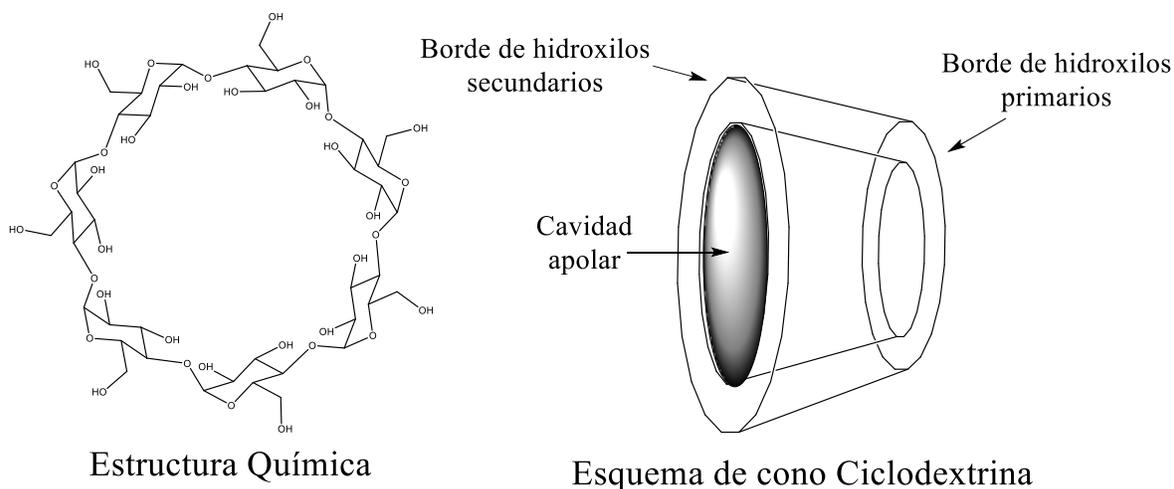
Dentro de los métodos empleados para modificar EPC pueden citarse la *adsorción directa* del modificador sobre la superficie del EPC, raramente utilizada, ya que es una técnica más apropiada para preconcentrar especies electroactivas. *La formación de enlaces covalentes* entre el modificador y el electrodo, este método requiere de tratamientos como oxidaciones o silanizaciones. *La disolución* del modificador en el líquido aglutinante es aplicable sólo a sustancia con propiedades fuertemente lipofílicas. La *mezcla directa* puede realizarse calentando ligeramente la pasta o en presencia de una pequeña cantidad de disolvente orgánico. [43, 83]

### *Ciclodextrinas (CD's)*

#### Estructura de las ciclodextrinas

Las CD's son un grupo de productos naturales estructuralmente relacionados formados durante la digestión bacteriana de la celulosa. Estos oligosacáridos cíclicos consisten en unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosas unidas de forma  $\alpha$ -1,4 y contienen una cavidad central con carácter lipófilico y una superficie externa hidrófila. Debido a la conformación de la silla de las unidades de glucopiranosas, las CD's tienen la forma de un cono truncado en lugar de cilindros perfectos. Las funciones hidroxilo están orientadas al exterior del cono con los grupos hidroxilo primarios de los residuos de azúcar en el borde estrecho del cono y los grupos hidroxilo secundarios en el borde más ancho. La  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -CD naturales consisten en seis, siete y ocho unidades glucopiranosas, respectivamente [43].

La cavidad central está revestida por los carbonos esqueléticos y los oxígenos etéreos de los residuos de glucosa, lo que le confiere un carácter lipófilo. Se ha estimado que la polaridad de la cavidad es similar a la de una solución etanólica acuosa. [43]



**Figura 1** Estructura química y diagrama de cono para beta - Ciclodextrina ( $\beta$ -CD). Modificación de A. Magnúsdóttir et. al.2002 [43]

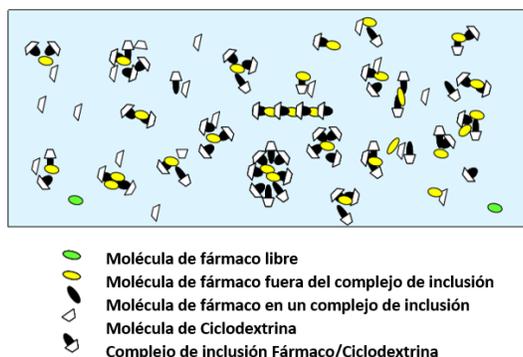
## Usos comunes de ciclodextrinas

### Complejos de formación y solubilidad de fármacos

Generalmente se ha asumido que el mecanismo por el que las CD's ejercen sus efectos como excipientes farmacéuticos, especialmente su aumento de solubilidad, es a través de la formación de complejos de inclusión no covalentes y dinámicos. Se trata de un modelo que considera las interacciones fármaco-CD como un fenómeno discreto e ignora la posible interacción de estos complejos entre sí [44].

Estudios en seres humanos y animales han demostrado que las CD's pueden usarse para mejorar la liberación de fármacos de casi cualquier tipo de formulación de fármaco. Actualmente hay alrededor del mundo alrededor de 30 productos farmacéuticos diferentes que contienen complejos de droga / CD en el mercado[45,46]

Específicamente, existe una creciente evidencia que apoya la importante contribución de aspectos no basados en la inclusión para la solubilización de fármacos por las Ciclodextrinas incluyendo efectos similares a los surfactantes y agregación molecular **Figura 2**.



**Figura 2** Esquema de interacción Fármaco/Ciclodextrina en solución [44]

### Aplicaciones de las Ciclodextrinas en electroquímica

#### Electroforesis

Se ha investigado la separación enantiomérica de fármacos quirales básicos como feniramina, bromofeniramina, metoxifenamina ciclopentolato, doxilamina y ketamina mediante electroforesis capilar (CE) y cromatografía líquida (HPLC) usando beta-Ciclodextrina sulfatada (S- $\beta$ -CD) cargada negativamente y CD's neutras doxilamina y ketamina usando S- $\beta$ -CD cargada negativamente, además de CD's neutras [47]. En otro estudio se desarrolló un método electroforético de zona capilar modificada con Ciclodextrina para la separación y determinación de trans-resveratrol, astilbina, taxifolina, ácido jerárquico y ácido ferúlico en *Rhizoma Smilacis Glabrae*. [48]

#### Ciclodextrinas en Cuantificación

Usos más especializados respecto a las Ciclodextrinas abordan estudios como la interacción de diversos análogos fosfolípidos fluorescentes con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -CD's metiladas [49], su uso en la síntesis de complejos de inclusión caracterizándose por espectroscopia UV-Vis e IR [50] y el diseño de arquitecturas biológicas nanoestructuradas basadas en interacciones huésped-huésped entre  $\beta$ -CD y adamantano utilizando la glucosa oxidasa (GOX) como modelo biomolecular [51].

Otros estudios de interacción se han identificado en electrodos de oro [52, 53], platino [54] y carbón vítreo [55], para estudio de complejos de inclusión 1:1 con (2-hidroxipropil) - $\beta$ -CD y seis colorantes de arilazo piridona clasificados a los sustituyentes presentes en el resto fenilazo y 2-piridona usando VC y voltamperometría de onsa cuadrada en NaOH 0.1M [52], estudio de los complejos de inclusión, a diferentes pH, ácido ascórbico/  $\beta$ -CD [53], comportamientos electroquímicos de acetofenona, 4-cloroacetofenona, 4-clorobenzofenona y 4-bromobenzofenona en presencia de  $\alpha$ ,  $\beta$  y metil- $\beta$ -CD's [55] y la oxidación electroquímica del 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) en presencia de hidroxipropil-beta-ciclodextrina (HP- $\beta$ -CD) [54]

Ciclodextrinas en modificación de electrodos

Se han realizado numerosas modificaciones de electrodos de Grafeno haciendo uso de CD's. En la **Tabla 1** Electrodo de grafeno modificado con Ciclodextrinas se presenta una breve descripción de estos electrodos y el estudio realizado.

**Tabla 1** Electrodo de grafeno modificado con Ciclodextrinas

Breve descripción del electrodo modificado	Analito	Límite de detección (S / N = 3)	Intervalo lineal de cuantificación	Técnica de análisis
Electrodo impreso en pantalla (SPE) con óxido de grafeno reducido (rGO) modificado con polímero de $\beta$ -CD [56]	Ácido ascórbico (AA)	0.067 mM (AA)	0,2 - 2 mM (AA)	VC y VDP
	Dopamina (DA)	0.017 $\mu$ M (DA)	0.05 a 50 $\mu$ M DA)	
	Ácido úrico (UA)	0.026 $\mu$ M (UA)	0.08 a 150 $\mu$ M (UA)	
Película de nanocompuesto de grafeno (E-GR) y polimerizado de $\beta$ -CD (P- $\beta$ CD) [57]	Quercetina	0.001 $\mu$ M	0.005 - 20 $\mu$ M	VC y VDP
Hidroxipropil- $\beta$ -CD reducido de híbrido de óxido de grafeno [58]	Pb <sup>2+</sup>	94.2 pM (Pb <sup>2+</sup> )	0.1 - 9 nM (Pb <sup>2+</sup> )	VC y Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
	-Cd <sup>2+</sup>	67.3 pM (Cd <sup>2+</sup> )	0.5 - 9 nM (Cd <sup>2+</sup> )	
Nanotubos de carbono (CNTs) modificados con CD y prepolímero de CD (pre-CDP) [59]	Glucosa	3.5 $\mu$ M	0.004 - 3.23 mM; 4.26 - 10.00 mM.	VC

Algunos estudios más, abordan el uso de CD's en la modificación de electrodos a base de metales nobles mostrados en la **Tabla 2**.

**Tabla 2** Electrodo de metal noble modificado con Ciclodextrinas

Breve descripción del electrodo modificado	Analito	Límite de detección (S / N = 3)	Intervalo lineal de cuantificación	Técnica de análisis
Complejo de inclusión de mono-6-tio- $\beta$ -CD / ferroceno dopado en nanopartículas de oro (GNPs / CD-Fc) y glucosa oxidasa (GOD) [60]	Glucosa	15 $\mu$ M	0.08 - 11.5 mM	VC
Electrodo modificado de grafeno- $\beta$ -Ciclodextrina (grafeno / $\beta$ -CD) con nanopartículas de platino [61]	Sudan I	1.6 nM	0.005 - 68.68 $\mu$ M	VC

Ciclodextrinas en aplicaciones electroquímicas hacia alcoholes

Algunos trabajos con CD's aunado con alcoholes de cadena corta incluyen la aplicación de la  $\beta$ -CD como dopante de un nanocatalizador basado en puntos cuánticos de grafeno (GQD- $\beta$ -CD) para la electro-oxidación de metanol en solución alcalina [62]. En otro trabajo se sintetiza un catalizador basado en un nanocompuesto con nanotubos de Pt (PtNWs) / p-aminotiofenol (pATP) - $\beta$ -

ciclodextrina ( $\beta$ -CDP) / óxido de grafeno reducido (PtNWs / pATP- $\beta$ -CDP / rGO) mediante técnicas de autoensamblaje, donde se demuestra que tienen mayor área de superficie activa, rendimiento y estabilidad frente a la oxidación electrocatalítica del metanol a comparación de los catalizadores comerciales Pt / C [63].

Funcionalización de los nanomateriales de carbono (incluidos los fullerenos, los nanotubos de carbono de una sola pared, los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) y las hojas de grafeno) dispersas en agua con macromoléculas utilizando el polímero  $\beta$ -CD para oxidar metanol de PATP-CDP-MWCNT dopado con Pt con posible aplicación en celdas de combustible directas de metanol [64].

Se sintetizó un electrodo donde la  $\beta$ -CD se injertó en la superficie de tubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) inmovilizados en placas de Ti para obtener el electrodo  $\beta$ -CD-MWCNT / Ti, donde se aplicó para electro-oxidación de etanol, propanol y butanol en medio alcalino, siendo el etanol quien muestra la mayor densidad de corriente de oxidación [65].

Con la investigación anterior nos damos cuenta que los alcoholes como metanol, etanol e isopropanol tiene potencial para su determinación por medios electroquímicos.

Por lo que a continuación se presenta una investigación más profunda de la modificación de los EPC con CD's y su posible aplicación a la cuantificación de estos aprovechando sus características electroquímicas.

## MARCO TEÓRICO

En este proyecto se plantea la modificación de un EPC con CD's por electrodeposición aplicando n-potenciales cíclicos (VC), con el propósito de incrementar la sensibilidad y selectividad del electrodo. Muchas de las aplicaciones analíticas potenciales de los sistemas anfitrión-huésped requieren la inmovilización de la molécula anfitrión.

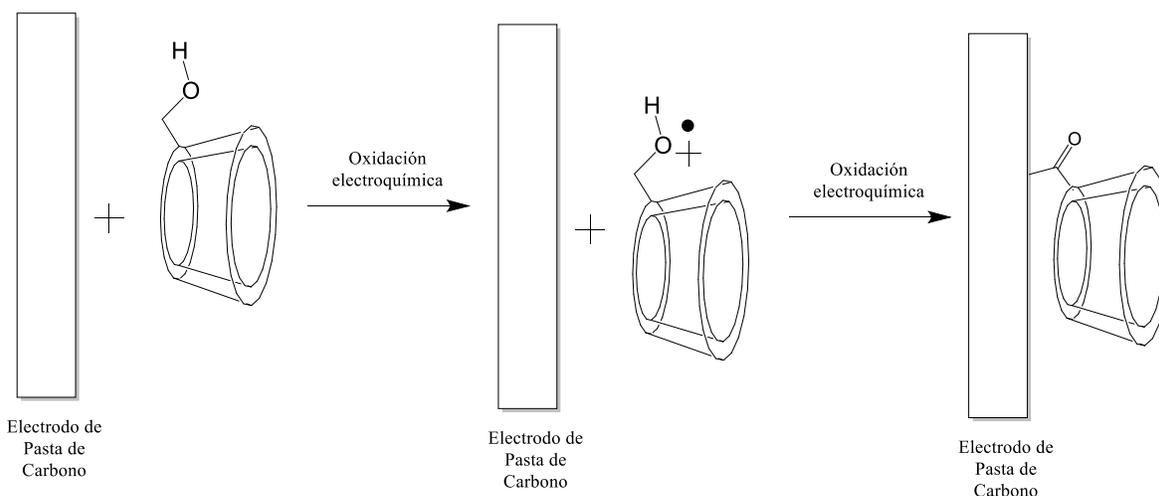
Se han realizado múltiples estudios del comportamiento de EPC modificados con distintas Ciclodextrinas cuantificando una amplia variedad de analitos orgánicos, con grupos funcionales muy diversos, un resumen se presenta en la **Tabla 3**

**Tabla 3** Electrodo de carbono modificados con Ciclodextrinas

Breve descripción del electrodo modificado	Analito	Límite de detección (S / N = 3)	Intervalo lineal de cuantificación	Técnica de análisis
Modificación con $\beta$ -Ciclodextrina reducido ( $\beta$ -CD / RGO / GCE), modificados mediante activación del área del electrodo por VC y después se aplica una solución con $\beta$ -CD y se deja secar sobre las hojas de grafeno[66].	L y D - fenilalanina	0.10 $\mu$ M L-fenilalanina 0.15 $\mu$ M D-fenilalanina	0.4 - 40 $\mu$ M	EIS
Modificación con compuesto $\beta$ -Ciclodextrina-óxido de grafeno-SO <sub>3</sub> H ( $\beta$ -CD / GO-SO <sub>3</sub> H / GCE), modificado por secado de solución en la superficie del electrodo [67].	Cadaverina	20 nM	50 - 500 nM	VC y VDP
Modificación con compuesto de grafito atrapado con $\beta$ -CD (GR / $\beta$ -CD). Modificación por mezcla directa en solución de $\beta$ -CD [68].	Dopamina (DA)	0.011 $\mu$ M	0.1 - 58.5 $\mu$ M	VDP
Modificación con grafito (GR) y compuesto $\beta$ -CD (CD). Modificación por mezcla directa en solución de $\beta$ -CD [69].	Nitritos	0.26 $\pm$ 0.01 $\mu$ M	0.7 $\mu$ M - 2.15 mM	VC y VDP
Modificación con grafeno y $\beta$ -CD. Modificación por mezcla directa, resina-grafeno- $\beta$ -CD [70]	-2-clorofenol (2-CP) -3-clorofenol (3-CP)	0.2 $\mu$ M (2-CP) 0.09 $\mu$ M (3-CP)	0.5 - 40 $\mu$ M (2-CP) 0.4 - 77 $\mu$ M (3-CP)	EIS, VC y VDP
Modificación con nanotubos de carbono $\beta$ -CD, funcionalizado con ácido carboxílico. Preparados mediante suspensión y secado del material de modificación en la superficie del electrodo [71]	Paratión de metilo (MP)	0.4 ng/mL	0.002 - 0.02 $\mu$ g/mL; 0.02 - 17.5 $\mu$ g/mL	EIS, VC y VDP
Modificación con $\beta$ -Ciclodextrina ( $\beta$ -CD) y L-arginina (L-arg). Modificación por mezcla directa [72]	Ciprofloxacina Ofloxacina Norfloxacina Gatifloxacina	0.01 $\mu$ M (ciprofloxacina) 0.04 $\mu$ M (ofloxacina) 0.04 $\mu$ M (norfloxacina) 0.02 $\mu$ M (gatifloxacina)	0.05 - 100 $\mu$ M (ciprofloxacina) 0.1 - 100 $\mu$ M (ofloxacina) 0.1 - 40 $\mu$ M (norfloxacina) 0.06 - 100 $\mu$ M (gatifloxacina)	EIS y VC

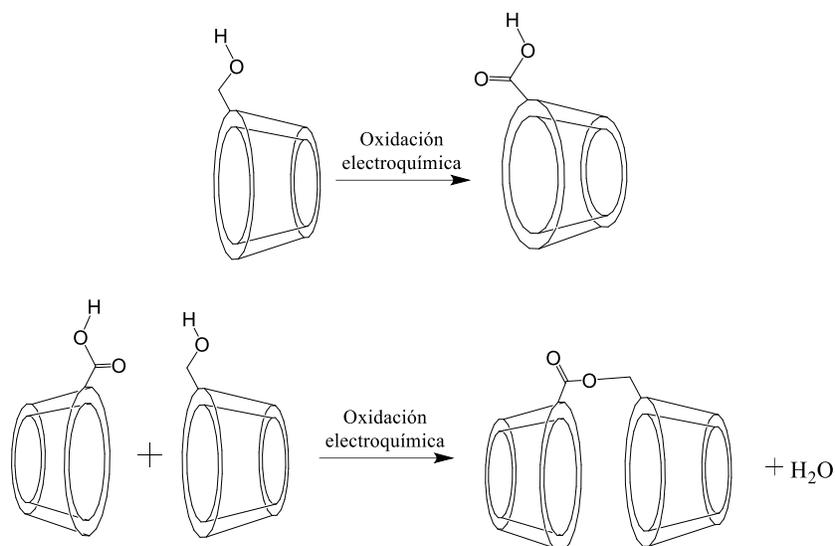
Modificación con nanopartículas de oro y grafeno (AuNPs-β-CD-Gra). Modificación por VC en una suspensión grafeno- β-CD en HNO <sub>3</sub> [73]	Ácido L-ascórbico (AA) Dopamina (DA) Ácido úrico (UA)	10 μM AA 0.15 μM DA 0.21 μM UA	30 - 2000 μM AA 0.5 - 150 μM DA 0.5 - 60 μM UA	VC y Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)
Modificación por electrodeposición de nanopartículas de óxido de grafeno, nanopartículas de oro, β-CD y azul de Prusia. Modificación de barra de grafito sumergida en suspensión, modificada por cronopotenciometría y después VC [74].	Malatión Carbaryl	4.14 pg/mL (Malatión) 1.15 pg/mL (Carbaryl)	7.98 - 2.00 ng/mL (Malatión) 4.3 - 1.00 ng/mL (carbaryl)	VC
Electrodo de carbono vítreo modificado con una película de polipirrol / β-CD. Modificación por electrodeposición usando VC en solución pirrol-CD [75].	Catecol Pirogalol	0.4 μM (catecol) 1.8 μM (pirogalol)	0.15 - 8 μM catecol 1 - 10 μM pirogalol	VC
Electrodo modificado con nanotubos de carbono incorporado a β-CD. Modificación por aplicación y secado de suspensión de β-CD en la superficie del electrodo [76]	Norepinefrina (NE).	0.5 μM	1.0 μM - 0.3 mM	VC
Carbono vítreo modificado con β-CD. Modificación in situ por adición de β-CD a la solución de análisis [77]	Cetoconazol (KCZ)	105.4 nM	10 - 80 μM	VC y VDP

Como se observa el empleo de las CD's para modificar EPC, es un área activa en el campo de los electrodos modificados. La inducción electroquímica favorece la oxidación de las CD's y su adsorción química en los EPC (*Figura 3*).



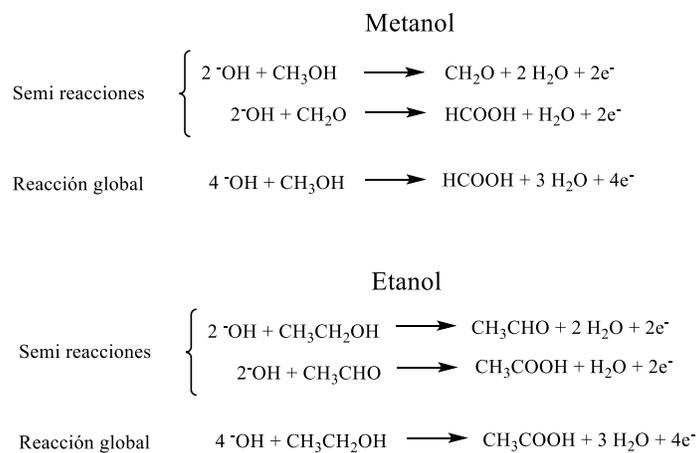
**Figura 3** Esquema para la etapa inicial del mecanismo de modificación de la superficie del EPC con Ciclodextrinas Modificación de [78]

Los radicales generados por la estimulación electroquímica pueden reaccionar con otras moléculas de CD's y formar un dímero con la subsecuente liberación de agua, durante n-ciclos (*Figura 4*).



**Figura 4** Mecanismo esquemático propuesto de la segunda etapa para la propagación del polímero de Ciclodextrina sobre la superficie del EPC [78]

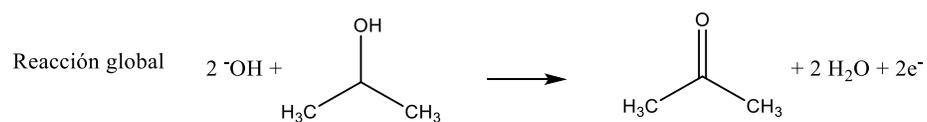
La oxidación de los grupos hidroxilo primarios en medio básico es un proceso que involucra la generación de un ácido carboxílico pasando por el aldehído correspondiente (**Figura 5**), en cuya oxidación libera cuatro electrones en total y la generación de tres moléculas de agua como subproducto de la oxidación del alcohol.



**Figura 5** Mecanismo de oxidación de los alcoholes primario trabajados (elaboración propia)

Por su parte la oxidación de un alcohol secundario conlleva a la formación de una cetona, en el caso de las moléculas de estudio la acetona, como se muestra en la **Figura 6**, siendo que la oxidación del alcohol secundario libera dos electrones.

## Isopropanol



**Figura 6** Mecanismo de oxidación del alcohol secundario trabajado (2propanol)

El conocimiento de la reactividad del grupo funcional en un compuesto dado, puede ser empleado para predecir su electroactividad. De acuerdo con estudios previos se observa una onda de reducción amplia y definida del grupo R-OH del etanol a +0.19 V (vs Ag/AgCl sat) y +1.20 V para Metanol y Etanol utilizando VC [8].

## JUSTIFICACIÓN

El etanol, junto con el agua y los carbohidratos, es uno de los componentes principales de la cerveza. Su concentración oscila entre el 0.05% (v / v) en cervezas sin alcohol y aproximadamente el 12.5% en las más fuertes. Una determinación precisa y rápida del etanol en la cerveza es importante para las aplicaciones reguladoras y el control de procesos en las industrias cerveceras, y se suele hacer un seguimiento continuo en línea. Métodos clásicos como la refractometría, la densitometría o la titulación redox de la muestra destilada, así como la cromatografía de gases, se utilizan rutinariamente en la industria y en los laboratorios de control del gobierno [79], sin embargo, son procedimientos que consumen tiempo y mano de obra. Para reemplazar estas técnicas se han hecho esfuerzos para desarrollar métodos con instrumentación de bajo costo y / o sin pretratamiento complejo de muestras. Los biosensores basados en las enzimas alcohol oxidasa y alcohol deshidrogenasa se han fabricado y aplicado con éxito a la determinación del etanol en bebidas alcohólicas. Además, la espectroscopía infrarroja en la región del infrarrojo medio y cercano, así como técnicas tales como la inyección de flujo han proporcionado posibilidades interesantes para automatizar la determinación del etanol [80]

La electrooxidación del etanol es un tema de interés en la comunidad científica. Esto se debe a que el etanol es un portador de energía renovable que puede utilizarse como combustible o mezclarse en diferentes dispositivos de conversión de energía tales como motores internos o, mejor aún, en pilas de combustible. La oxidación completa del etanol a CO<sub>2</sub> libera 12 electrones (en medio ácido acuoso) [81].

La electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas es una de las principales áreas de interés en la electrocatálisis debido a su uso potencial en la conversión de energía. [82]

Por lo anteriormente mencionado en este trabajo se aborda el estudio electroquímico de tres alcoholes de cadena corta con interés biológico, social, económico y energético, así como el desarrollo de una técnica económica, rápida y sin necesidad de tratamiento previo de la muestra.

En consecuencia, se propone la siguiente hipótesis.

## HIPÓTESIS

El empleo de electrodos de pasta de carbono modificados con  $\alpha$  y  $\beta$ -CD's para identificación y cuantificación de metanol, etanol e isopropanol en medio básico dará como resultado el desarrollo de una técnica electroanalítica eficiente y de bajo costo. Se demostrará que es posible modificar electrodos de pasta de carbono con CD's en medio básico, así como emplearlos para identificar y cuantificar metanol, etanol e isopropanol, mejorando su respuesta en comparación con electrodos sin modificar usando voltamperometría cíclica (VC) y diferencial de pulsos (VDP).

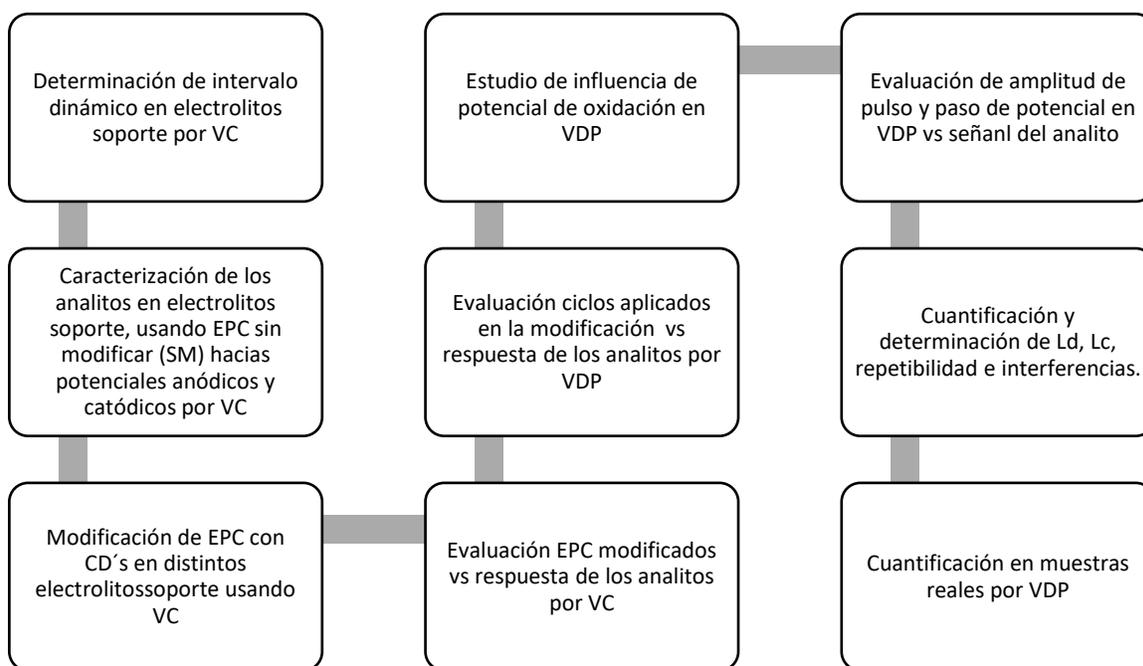
## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una técnica para identificar y cuantificar, electroquímicamente metanol, etanol, e isopropanol con electrodos de pasta de carbono modificados con CD's por medio de voltamperometría diferencial de pulsos (VDP) y voltamperometría cíclica (VC).

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

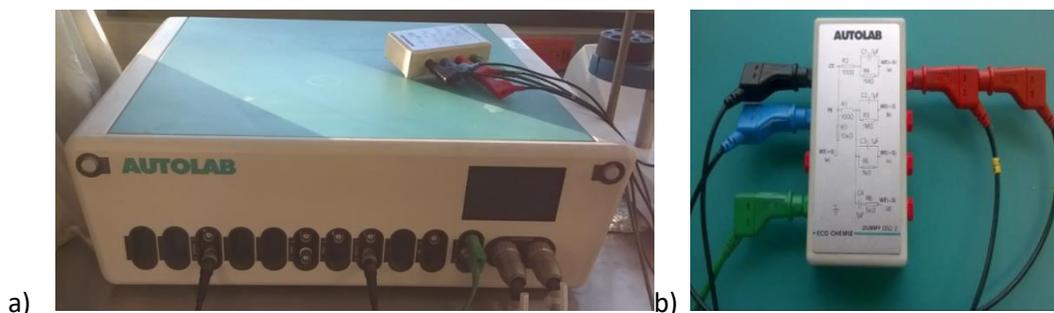
1. Determinar la ventana de potencial de distintos electrolitos soporte, a saber: NaOH, HClO<sub>4</sub> y Buffer de fosfatos pH 7 1.0M, así como la caracterización de metanol, etanol e isopropanol por VC.
2. Emplear la inducción electroquímica para modificar el electrodo por medio de la aplicación de un potencial cíclico que favorezca la oxidación de las CD's y su adsorción química en los EPC a pH 1 y 10.
3. Evaluar la capacidad de respuesta analítica de metanol, etanol e isopropanol en los electrodos de pasta de carbono sin modificar frente a los electros modificados con  $\alpha$  y  $\beta$ -CD's usando VDP.
4. Evaluar los parámetros estadísticos para el método analítico: Límite de detección (Ld), límite de cuantificación (Lc), intervalo lineal de concentraciones y repetitividad usando VDP.

## METODOLOGÍA



## INSTRUMENTOS

Las mediciones electroanalíticas se realizan con la ayuda en un potenciostato Autolab PGS TAT302N acoplado a un sistema convencional de tres electrodos (**Figura 7**), los datos fueron trabajados primeramente con programa General Purpose Electrochemical System (GPES) y posteriormente en Origin8.



**Figura 7** a) Potenciostato Autolab PGS TAT302N b) Sistema de tres electrodos

Como electrodo de trabajo, electrodo de pasta de carbono sin modificar (EPC SM) y electrodo de pasta de carbono modificado con  $\alpha$ -CD (EPC  $\alpha$ -CD) y  $\beta$ -CD (EPC  $\beta$ -CD), una barra de grafito ajustado con teflón a una superficie de contacto de 1 cm de largo como electrodo auxiliar y electrodo de referencia calomel (solución KCl saturado) **Figura 8**.



**Figura 8** a) Electrodo de trabajo (EPC SM) b) Electrodo auxiliar (barra de grafito ajustado a 1cm de largo) c) Electrodo de referencia de Calomel (KCl saturado).

### PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO SIN MODIFICAR

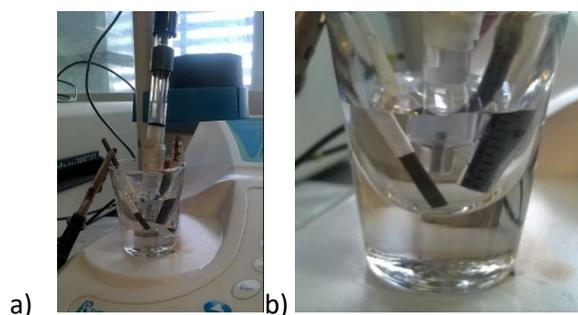
El EPC se prepara en un vaso de precipitado, mezclando polvo de grafito 99.99% grado monocristalino (Alfa AESAR) y aceite de nujol (Fluka) en una proporción 0.8262g de grafito ultracristalino/g de nujol, compactando y homogenizando durante 15 minutos, para obtener una pasta de fácil manipulación. La pasta resultante se empaqueta cuidadosamente en un tubo plástico de PVC (0.5 cm de diámetro interno y 3.5 cm de altura) sin ninguna cavidad de aire [83], posteriormente se le incorpora un cable de cobre como se muestra en la **Figura 9**.



**Figura 9** Electrodo de pasta de carbono conformado por pasta de grafito empacado en tubos plásticos de PVC con cable incorporado.

### **PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS CON CD's**

Los EPC $_{\alpha}$ -CD y EPC $_{\beta}$ -CD se obtienen mediante la inmersión del EPC SM a soluciones acuosas 0.1 M de  $\alpha$ -CD y  $\beta$ -CD respectivamente en NaClO<sub>4</sub> 1 M (pH 10), posteriormente se aplican potenciales sucesivos programados de 10 y 30 ciclos en el caso del EPC $_{\alpha}$ -CD ; 20 y 30 ciclos para el EPC $_{\beta}$ -CD, por medio de voltamperometría cíclica (ANEXO 2. Técnica electroquímica de Voltamperometría Cíclica (VC)) como se observa en la **Figura 10**, dentro de un intervalo de 1.35 V a -0.8 V para  $\alpha$ -CD y  $\beta$ -CD 1.35 V a -0.75 V a una velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>, con un tiempo de estabilización de 10 s, comenzando a un potencial de 0.0 V y corriente de potencial nula ( $E_{i=0} = 0.237$  vs calomel), paso de potencial a 10.07 mV de acuerdo a las condiciones iniciales del sistema de experimentación en dirección anódica.



**Figura 10** Celda electroquímica de tres electrodos donde se realiza el proceso de electropolimerización de las CD's sobre la superficie del EPC a) Vista de celda con potenciostato b) acercamiento de la celda

Una vez realizado el proceso de electropolimerización para cada electrodo en cuestión se enjuagan cuidadosamente con agua desionizada para su posterior uso y se almacenan a temperatura ambiente. Finalmente se estudia la capacidad de respuesta electroanalítica frente a diferentes concentraciones de metanol, etanol e isopropanol.

## EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Las soluciones que se emplean para la realización de este trabajo, son preparadas con agua desionizada (18.2 M $\Omega$ ). Todos los reactivos son grado analítico (ANEXO 4. Materiales y reactivos Materiales e instrumentación.). Las soluciones diluidas de alcoholes de cadena corta son preparadas empleando como disolvente una alícuota de 10 mL de NaOH 1 M como electrolito soporte. A partir de estas soluciones se prepararan otras por dilución para obtener soluciones de diferentes concentraciones en el intervalo 0.05 a 0.62 M.

La curva de calibración se construyó con 25 mediciones para un intervalo de concentración de analitos donde se registra señal electroquímica en el EPC SM y modificado, obteniéndose así el intervalo dinámico lineal del método desarrollado. Mediante el uso de la VDP (ANEXO 1. Técnica electroquímica de VDP), aplicando un pretratamiento de 1.0 V durante 10s con agitación magnética a 450 rpm; el barrido se realizó hacia potenciales de reducción en el intervalo de 0.0 V a -1.4 V, donde se localiza el valor asociado a la reducción del grupo carbonilo los analitos, la cual es una onda bien definida para tomarla como señal analítica de la especie en solución.

En cuanto a las determinaciones con electrodo de oro se realiza un barrido de -0.6 a 0.3 V vs electrodo de referencia de calomel, registrándose picos de oxidación anódica para diferentes concentraciones de analito.

### *Cuantificación por VDP*

Para la realización de curvas de calibración usando EPC SM y modificado con CD's, se realizaron experimentos con 10 puntos de los analitos donde se registró señal analítica dando un pretratamiento oxidativo a 1.0 V por 10 s con agitación magnética a 450 rpm, seguido de un tiempo de equilibrio de 10 s el barrido se realizó de 0.0 a -1.4 V vs electrodo de Calomel con un paso de potencial de 0.00795 V y una amplitud del pulso de 0.07995 V (Resultado de un estudio previo) a una velocidad de barrido de 0.0106 V s<sup>-1</sup>

La repetibilidad de los electrodos se calcula de diez medidas consecutivas para una misma solución estándar de cada analito analizando el coeficiente de variación (CV).

Para obtener el informe estadístico de límite de detección (Ld) y límite de cuantificación (Lc), se realizan 10 mediciones electroquímicas del blanco, de acuerdo a las siguientes expresiones matemáticas:

$$Ld = \frac{media_{blanco} + 3 SD_{blanco}}{m}$$
$$Lc = \frac{media_{blanco} + 10 SD_{blanco}}{m} \text{ [84]}$$

Donde Ld corresponde al límite de detección; Lc límite de cuantificación; SD desviación estándar de las corrientes de pico del blanco, y m es el valor de la sensibilidad que se obtiene de la pendiente de la curva de calibración, de la función lineal de la intensidad de corriente de pico catódico, I<sub>PC</sub>, para

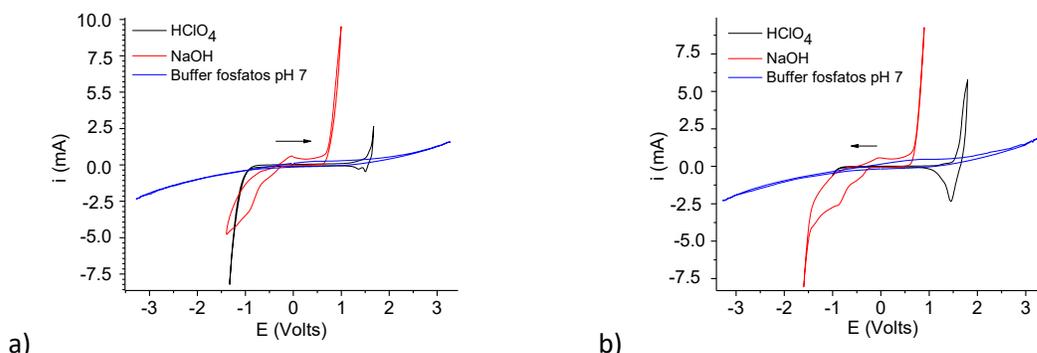
el caso de los electrodos de pasta de carbono, y la intensidad del pico anódico para el oro, en función de la concentración de analito.

La superficie del EPC sin modificar se renueva mecánicamente contra una superficie de papel, en el caso del EPC modificado ésta operación no se realiza. Usualmente, dicha operación se realiza antes de comenzar un conjunto de mediciones experimentales. Antes de cada experimento electroquímico se hace burbujear gas nitrógeno en las soluciones Stock por un tiempo de 10 minutos. Además a cada incremento de concentración de analito en la celda electroquímica, se homogeniza por medio de un agitador magnético durante 10 s y se suspende la agitación, posteriormente se estabiliza durante 3 segundos después de la operación antes de registrar el voltamperograma por VC y/o VDP.

## Capítulo 3 CAPÍTULO II. RESULTADOS

## Estudio electroquímico del electrolito soporte

En la **Figura 11** se muestran los voltamperogramas cíclicos (VC) del sistema EPC / HClO<sub>4</sub> 1M en el intervalo de potencial de -1.5 V a 1.5 V en ambos sentidos de barrido (anódico y catódico) para un ciclo de potencial. Se observa que no existen ondas asociadas a procesos de oxidación y/o reducción debido al material del electrodo así como para el electrolito soporte de HClO<sub>4</sub> 1 M. La dirección de barrido de potencial elegida es con el fin de caracterizar el medio soporte de reacción y conocer el intervalo de potencial de trabajo para la reacción electroquímica de interés.



**Figura 11** VC del electrolito soporte (1. 0M) usando como electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo electrodo de grafito y electrodo de referencia electrodo de calomel a) en dirección anódica b) en dirección catódica.

Se puede apreciar que dentro del intervalo de potencial estudiado se logra obtener una menor corriente capacitiva empleando el HClO<sub>4</sub>, seguido por el buffer de fosfatos y finalmente siendo el NaOH quien presenta una mayor corriente capacitiva.

En cuanto a la ventana de potencial, se puede apreciar que en HClO<sub>4</sub> tiene los muros de oxidación y reducción mejor definidos, seguidos por el NaOH y finalmente el buffer de fosfatos. Sin embargo, el buffer presenta una ventana de potencial más amplia (**Tabla 4**)

**Tabla 4** Comparativa ventanas de potencial de electrolitos soporte con EPC como electrodo de trabajo

Electrolito soporte	Ventana de potencial dirección anódica (V*)	Ventana de potencial dirección catódica (V*)
HClO <sub>4</sub>	1.7 a -1.0	-1.0 a 1.8
NaOH	1.0 a -1.4	-1.6 a 0.9
Buffer fosfatos pH 7	3.25 a -3.25	-3.25 a 3.25

\*E vs electrodo de calomel y electrodo de grafito como contraelectrodo.

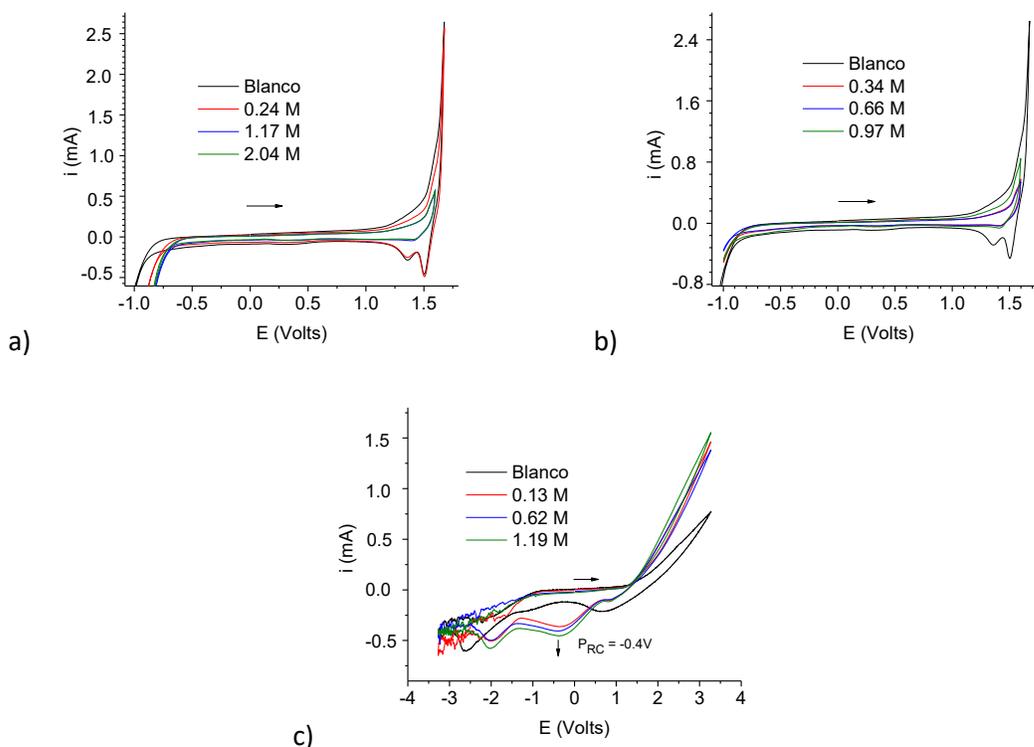
Otro aspecto que destaca es que en el caso del HClO<sub>4</sub> y el NaOH se ve que al comenzar hacia potenciales reductores la ventana de potencial es más amplia, caso contrario con el buffer.

## Caracterización de los analitos con EPC SM comenzando a potenciales anódicos

A continuación, se presenta una caracterización por VC de los analitos en diferentes electrolitos soporte, trabajando en la ventana potencial derivada del “Estudio electroquímico del electrolito soporte” con dirección a potenciales anódicos.

### Caracterización en HClO<sub>4</sub> 1.0M

En la **Figura 12** se muestra la caracterización por VC de los tres analitos en HClO<sub>4</sub> 1.0M



**Figura 12** VC de analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte HClO<sub>4</sub> 1.0 M , electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo electrodo de grafito y electrodo de referencia electrodo de Calomel (sol. Saturada KCl) en dirección anódica. a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

Conforme aumenta la concentración del metanol disminuye el muro de oxidación, lo cual sugiere que a ciertas concentraciones se comienza a oxidar preferentemente el analito. También resulta que el electrodo es más sensible al etanol que al metanol porque a menor concentración se observa la disminución del muro de oxidación más notable.

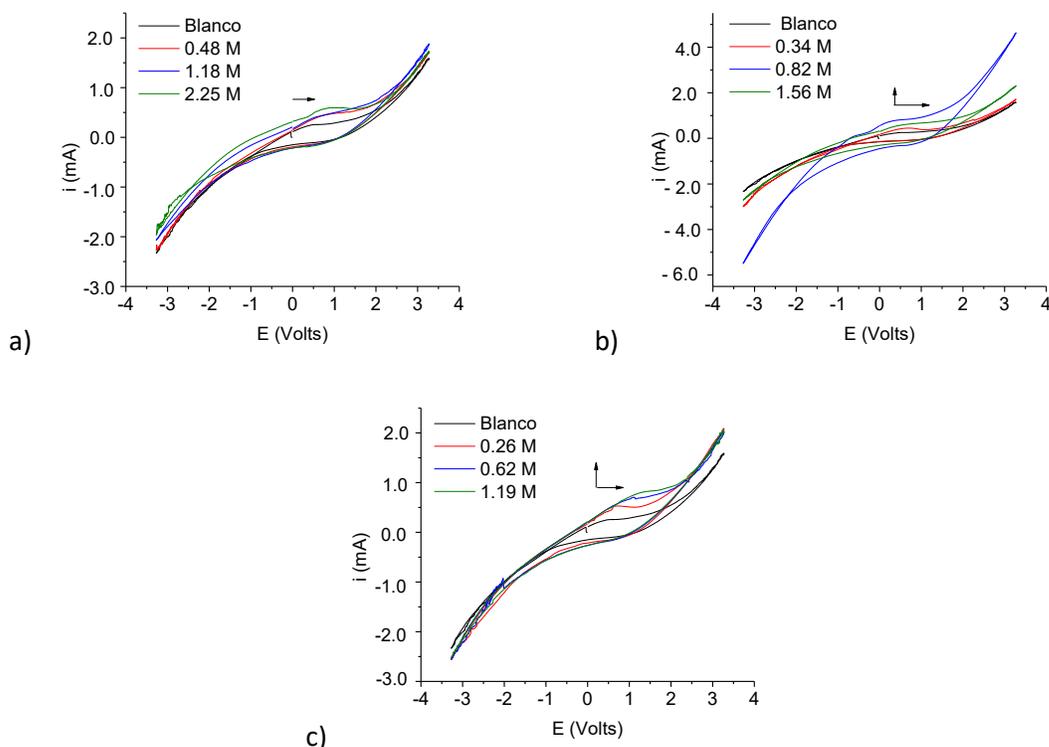
Para el caso del metanol solo se observan dos picos de reducción catódica ( $P_{RC}$ ) a 1.5 y 1.3 V, característicos del nujol en HClO<sub>4</sub> [78], siendo que, con el aumento de metanol, este pico ya no se presenta.

Para el etanol se observan nuevamente los picos de reducción a 1.5 y 1.3 v del nujol, que, con la adición de etanol a la solución, este proceso no se presenta.

Por otro lado, con la adición de isopropanol se puede observar un  $P_{RC}$  a -0.4 V cuya intensidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de isopropanol, lo cual nos indica que el HClO<sub>4</sub> puede ser buen electrolito soporte para la cuantificación de Isopropanol comenzando hacia potenciales anódicos.

### Caracterización en Buffer pH 7 1.0M

A continuación, se presenta la caracterización de los analitos por VC usando Buffer de fosfatos a pH 7 como electrolito soporte.



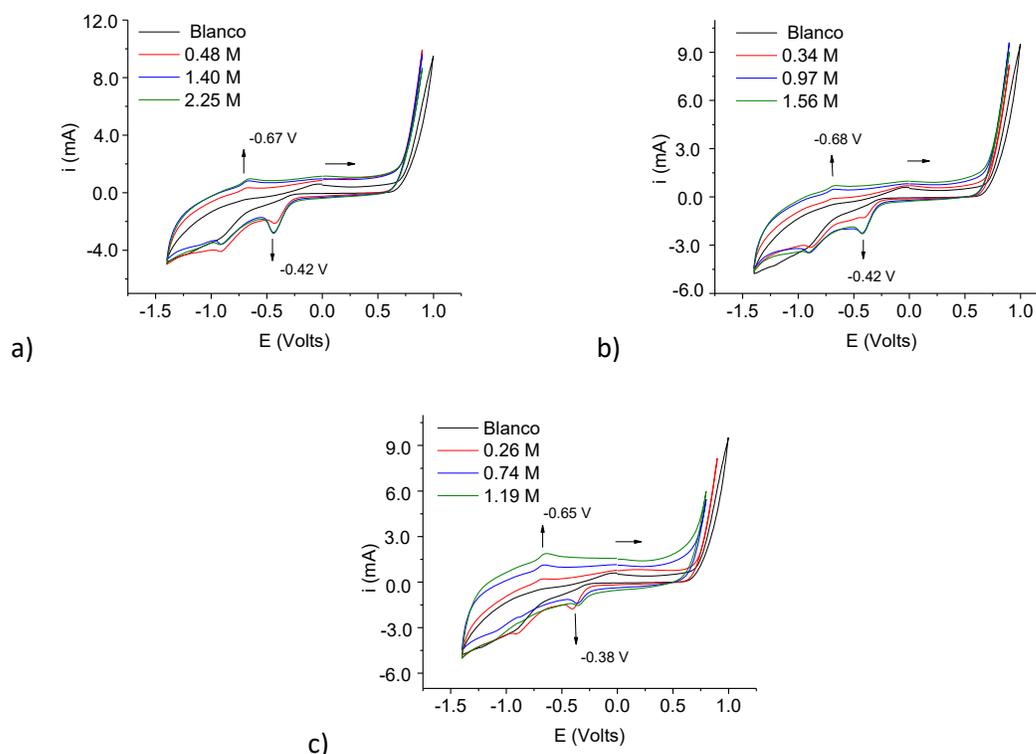
**Figura 13** VC de analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte Buffer de fosfatos pH 7 1.0 M, como electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia electrodo de calomel (sol. Saturada KCl) en dirección anódica a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

El análisis de los alcoholes de cadena corta en buffer de fosfatos pH 7 no muestra procesos óxido-reducción tipo Faraday, sin embargo, la adición de analito conlleva a un aumento directamente proporcional en la corriente capacitiva de la región anódica, siendo más evidente en el isopropanol, en cuyo caso la onda de oxidación asociada se aprecia mejor.

De lo anterior se rescata que el empleo de buffer de fosfatos a pH 7 no es un buen electrolito soporte para la cuantificación y/o caracterización de metanol, etanol e isopropanol.

### Caracterización en NaOH 1.0 M

A continuación, se presenta la caracterización de los analitos por VC usando NaOH como electrolito soporte **Figura 14**.



**Figura 14** VC de analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte NaOH 1.0 M, como electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia electrodo de calomel (sol. Saturada KCl) en dirección anódica. a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

De acuerdo a los voltamperogramas, se aprecia que en todos los analitos ocurren procesos de óxido reducción directamente proporcionales a la concentración del alcohol (**Tabla 5**), ambos picos se observan cuando el analito está presente en la solución, por lo cual estas corrientes no se deben a procesos asociados al electrodo persé o al electrolito soporte.

**Tabla 5** Comparativa picos de oxidación y reducción de alcoholes en NaOH 1.0M con EPC SM como electrodo de trabajo, electrodo de calomel ( KCl solución saturada) y electrodo de grafito como contraelectrodo.

Analito	Pico de oxidación anódica "P <sub>OA</sub> " (V)*	Pico de reducción catódica "P <sub>RC</sub> " (V)*
Metanol	-0.67	-0.42
Etanol	-0.68	-0.42
Isopropanol	-0.65	-0.38

\* E vs CSE

Se puede ver que los picos de oxidación y reducción de los tres analitos muestran semejanza entre sí, sin embargo, la diferencia en intensidades del pico de oxidación anódico vs concentración de

alcohol es más notoria en el isopropanol, esto podría deberse a que a mayor cadena alifática se tiene una mayor afinidad electrodo-analito.

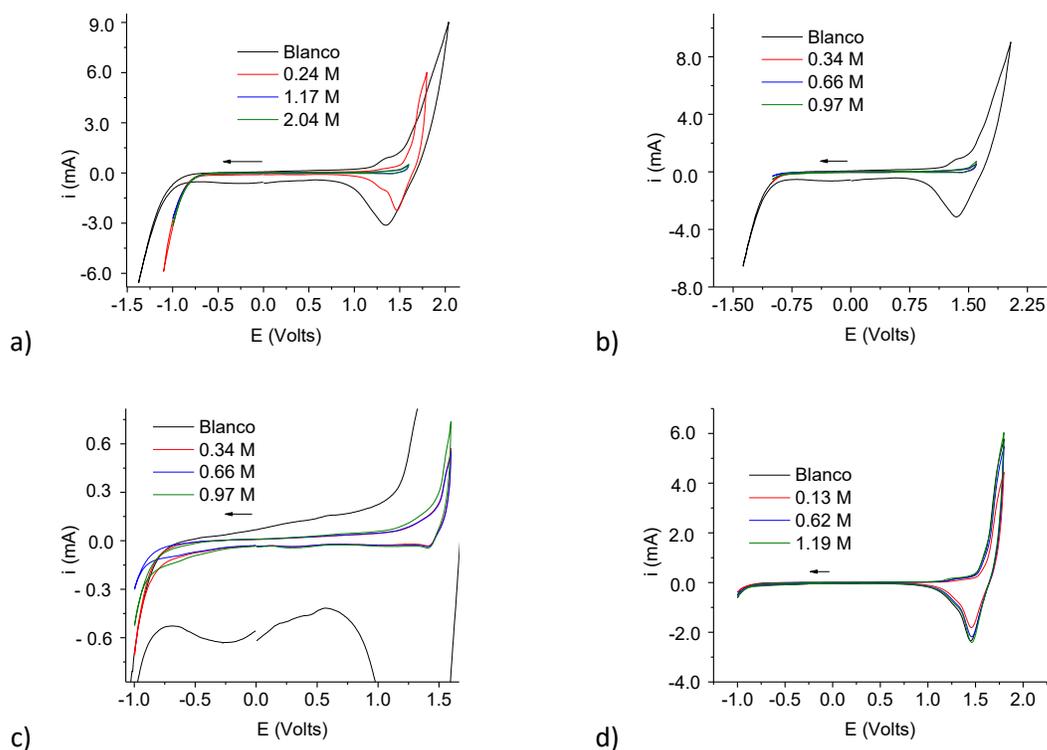
Por lo anteriormente investigado el NaOH muestra ser un buen electrolito soporte para la caracterización y cuantificación de los analitos, comenzando a potenciales anódicos.

## Caracterización de los analitos con electrodos de pasta de carbono sin modificar (EPC SM) comenzando a potenciales catódicos

A continuación, se presenta una caracterización por VC de los analitos en diferentes electrolitos soporte, trabajando en la ventana potencial derivada del “Estudio electroquímico del electrolito soporte” con dirección catódica.

### Caracterización en $\text{HClO}_4$ 1.0 M

En seguida se aborda el estudio por VC de los analitos en medio ácido **Figura 15**.



**Figura 15** VC de analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte  $\text{HClO}_4$  1.0M, como electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia electrodo de calomel (sol. Saturada KCl) en dirección catódica. a) Metanol b) Etanol c) Acercamiento del Etanol d) Isopropanol

De igual manera en el caso del Etanol y Metanol, se puede observar que al aumenta la cantidad de analito hay un cambio en el muro de oxidación, lo cual reitera que los procesos redox tienen más

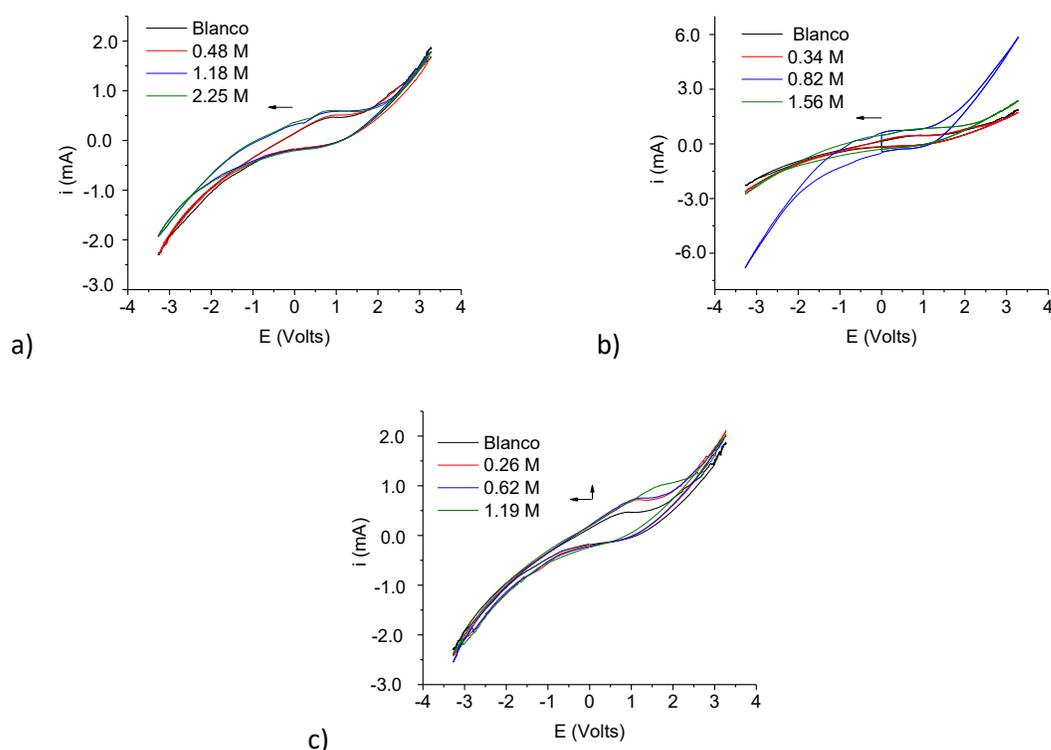
afinidad por los analitos, además no se observan procesos de oxidación o reducción asociados a la incorporación de analito en la solución, solo se aprecia para el caso del metanol, un pico de oxidación a 1.4 V, correspondiente a la reducción del nujol, que desaparece con el incremento de la concentración de analito.

Para el caso del isopropanol no se aprecia un cambio significativo en el comportamiento de la solución con la incorporación de este alcohol, sin embargo, el muro de potencial se ve ligeramente afectado.

Reiterando que el uso de  $\text{HClO}_4$  no es el óptimo como electrolito soporte para estos analitos.

### Caracterización en Buffer PH 7 1.0M

A continuación, se presentan lo análisis de VC de los analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte buffer pH 7 **Figura 16**.

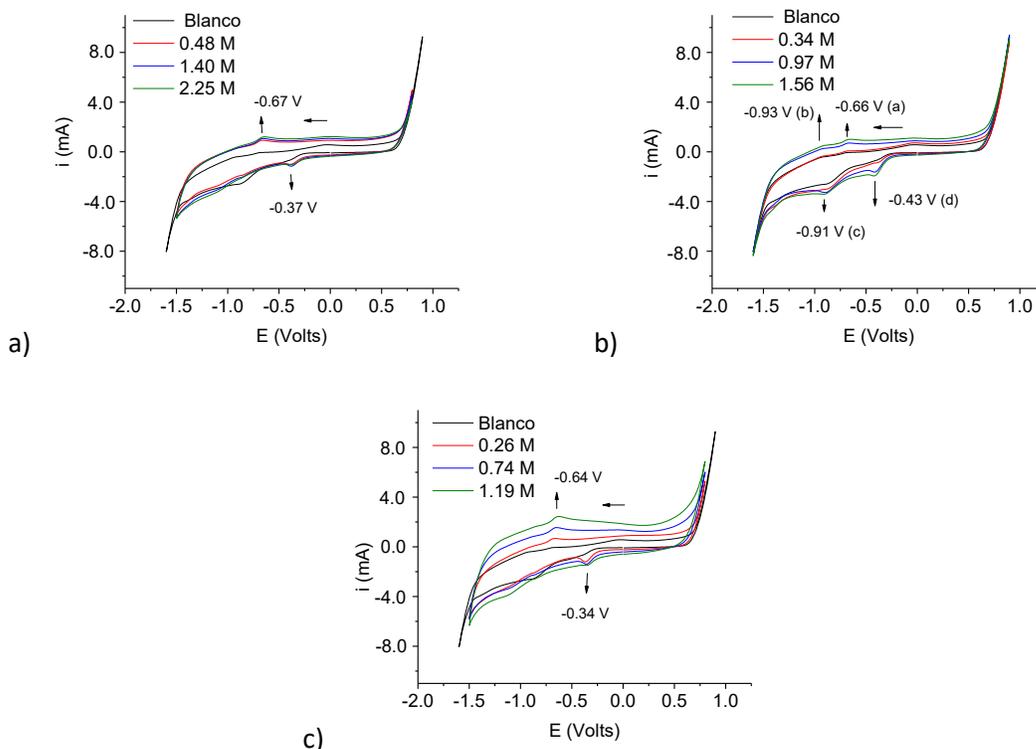


**Figura 16** VC de analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte Buffer de fosfatos pH 7 1.0M, como electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia electrodo de calomel (sol. saturada KCl) en dirección catódica a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

El análisis de los alcoholes de cadena corta en buffer de fosfatos pH 7 no muestra picos de oxidación o reducción, además de presentar corriente capacitiva. A pesar de esto se aprecia que hay un aumento de la corriente anódica dependiente de la concentración de analito, siendo más evidente para el Isopropanol.

### Caracterización en NaOH 1.0M

En seguida, se presentan los análisis de VC realizados para la caracterización de los analitos en NaOH **Figura 17**.



**Figura 17** VC de analitos a diferentes concentraciones usando como electrolito soporte NaOH 1.0M, como electrodo de trabajo EPC SM, contraelectrodo electrodo de grafito y electrodo de referencia de calomel (sol. Saturada KCl) en dirección catódica. a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

En principio se observa que la adición de analito en el caso del metanol y etanol presenta picos de oxidación y reducción parecido a los observados en dirección anódica, sin embargo, no se evidencia una correlación concentración de analito vs intensidad del pico, sólo hay una pequeña cantidad de materia que se puede reducir como lo muestra el pico a -0.67 V, posiblemente residuo de algún proceso de oxidación previo en el estándar.

Por otra parte, en el isopropanol se hace más evidente el aumento de la especie oxidada cuyo pico de reducción se precia en -0.64 V. Un resumen de los procesos observados se presenta en la **Tabla 6**

**Tabla 6** Comparativa picos de oxidación y reducción de alcoholes en NaOH 1.0 M con EPC SM como electrodo de trabajo, electrodo de calomel (solución saturada de KCl) y electrodo de grafito como contraelectrodo.

Analito	$P_{OA}$ (V)		$P_{RC}$ (V)	
Metanol	-0.67		-0.37	
Etanol	-0.66 (a)	-0.93 (b)	-0.91 (c)	-0.43 (d)
Isopropanol	-0.64		-0.34	

De acuerdo a lo observado, resulta evidente que el electrolito soporte óptimo para realizar los estudios posteriores será NaOH 1.0 M, comenzando hacia dirección anódica, debido a que en estas condiciones se aprecian mejor los procesos de oxidación y reducción, directamente proporcional a la concentración de analito, y así, posteriormente continuar con el desarrollo de la técnica analítica propuesta.

## Caracterización con electrodos modificados

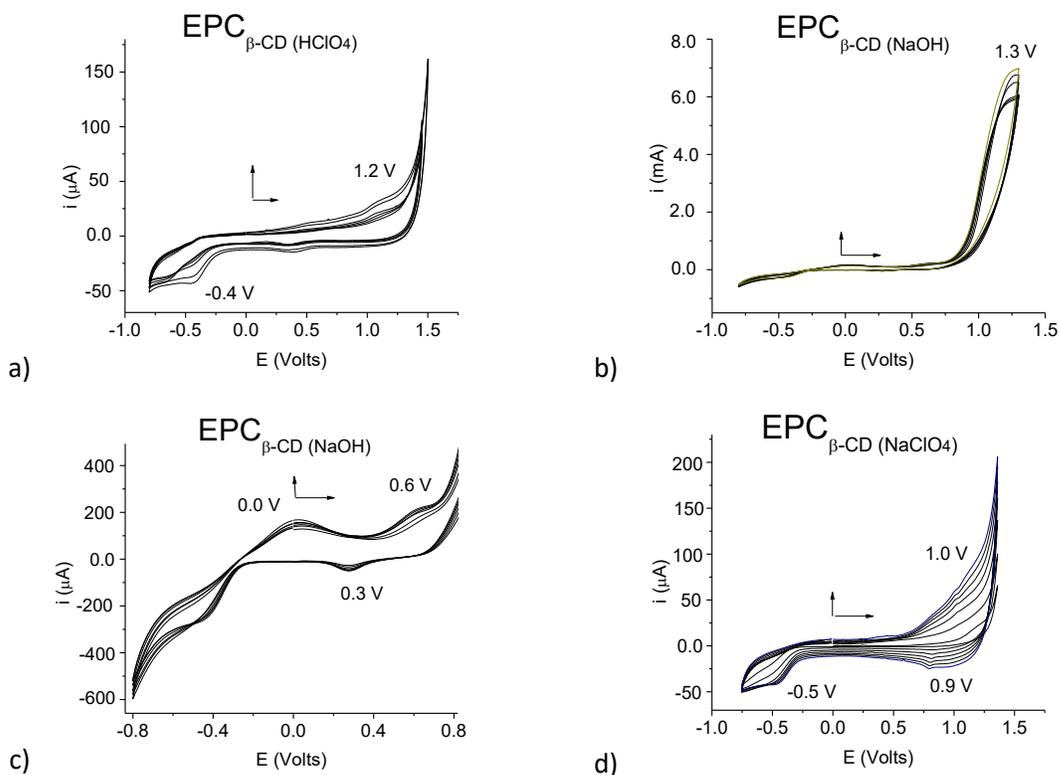
### *Síntesis de electrodos de pasta de carbono modificados con BCD en diferentes electrolitos soporte*

Una vez caracterizados los analitos por VC y determinado el electrolito soporte ideal, se procede a realizar la modificación de los electrodos con CD's, comenzando el experimento con  $\beta$ -CD (EPC  $\beta$ -CD).

La modificación de EPC con CD's por electrodeposición usando VC en  $\text{HClO}_4$  1.0 M ya ha sido llevado con éxito por G. Roa et. al. [78], por lo que se propuso la modificación de los mismos en este medio aplicando 30 ciclos consecutivos de 1.5 a -0.8 V, cuyo voltamperograma se muestra en la **Figura 18a**, partiendo de este experimento se propuso la síntesis de los demás electrodos modificados.

Se puede apreciar que todos los electrodos modificados, presentan un incremento de la corriente con cada ciclo, lo cual nos da un indicio de que se está depositando material conductor en la superficie de los mismos.

Primeramente, el electrodo modificado en  $\text{HClO}_4$  muestra un perfil bastante parecido al reportado, donde las principales regiones donde se observa un incremento de la corriente son a 1.2 y -0.4 V en cada ciclo aplicado.



**Figura 18** Síntesis de Electrodos de pasta de carbono modificados  $\beta$ -CD aplicando VC 28 ciclos en diferentes electrolitos soportes en dirección anódica a) 1.5 a -0.8 V en  $\text{HClO}_4$  1.0 M. b) 1.3 a -0.8 V en NaOH 1.0 M. c) Acercamiento NaOH d) 1.3 a -0.75 V en  $\text{NaClO}_4$  1.0 M pH 10

En el experimento donde se utilizó NaOH se registra una mayor intensidad de corriente en general, y una onda de oxidación a 1.3 V, que incrementa en cada ciclo aplicado. Del mismo modo un

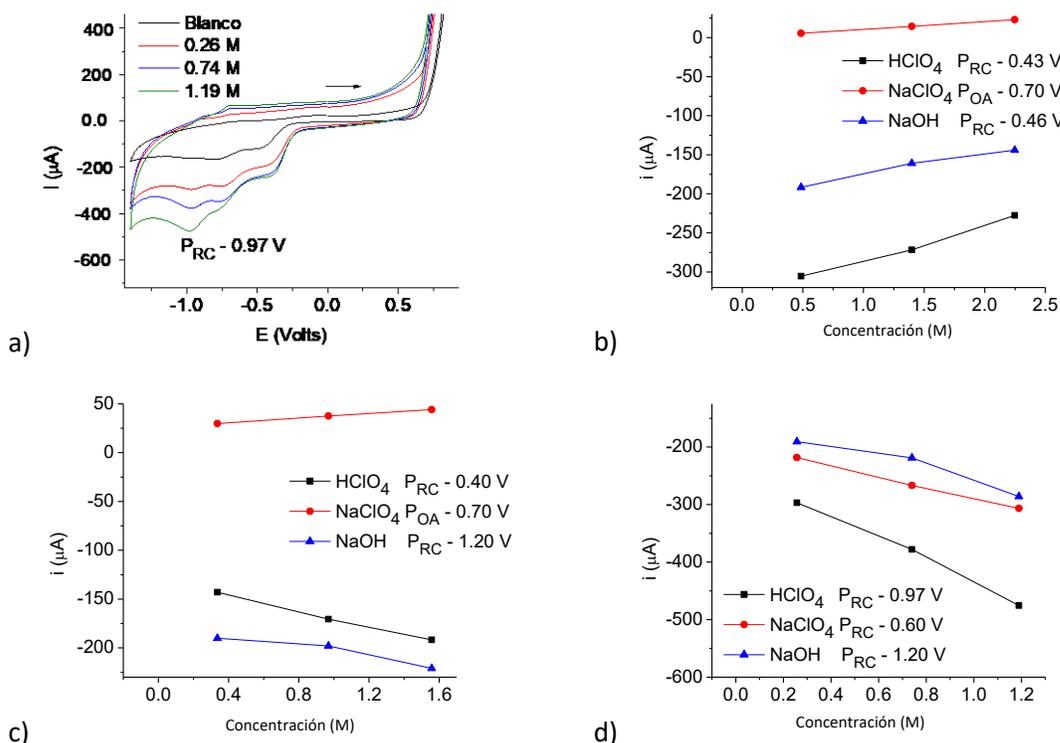
acercamiento (**Figura 18c**) muestra un incremento de corriente en 0.0, 0.6 y 0.3 V, indicativo de que se está depositando material conductor.

Sin embargo, con el  $\text{NaClO}_4$  se obtienen señales donde el incremento de corriente con cada ciclo aplicado es más evidente, del mismo modo se infiere que se está depositando material conductor en la superficie del EPC. En su estudio Retna y Ramaj [85] encontraron que la presencia de iones  $\text{ClO}_4^-$  mejora la solubilidad de la  $\beta$ -CD en agua, siendo quizás por esta razón que el material de modificación llegue más fácilmente a la superficie del electrodo y se observe este comportamiento.

En resumen, se puede apreciar una diferencia notable en cuanto al perfil de síntesis de los EPC modificados con  $\beta$ -CD dependiendo el electrolito soporte que se utilice.

### Prueba de $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$ para alcoholes en diferentes medios

A continuación, se presenta una evaluación de los  $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$  modificados en diferentes medios, frente a diferentes concentraciones de metanol, etanol e isopropanol, usando VC (para ver los análisis completos de VC consultar ANEXO 6 VC pruebas con  $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$  modificados en diferentes medios), presentándolos además en un gráfico de concentración del analito vs intensidad de corriente en donde se presenta un pico de oxidación anódica ( $P_{\text{OA}}$ ) o reducción catódica ( $P_{\text{RC}}$ ) según sea el caso (**Figura 19**).



**Figura 19** a) VC diferentes concentraciones de isopropanol en NaOH 1.0 M usando como electrodo de trabajo  $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$  modificado en  $\text{HClO}_4$  1.0 M. Análisis de alcoholes a diferentes concentraciones, en NaOH 1.0 M, usando como electrodo de trabajo  $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$  modificado en  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  y  $\text{NaOH}$  1.0 M en diferentes potenciales b) Metanol c) Etanol d) Isopropanol

Como se puede observar, en todos los experimentos realizados a los voltajes señalados se observa una correlación directa concentración de analito vs corriente, un estudio de sensibilidad tomando en cuenta sólo los tres puntos donde hay analito se muestra en la **Tabla 7**.

**Tabla 7** Evaluación de sensibilidad de  $EPC_{\beta-CD}$  modificados en diferentes medios frente a metanol, etanol e isopropanol.

Analito	Electrodo	Proceso observado	E del proceso	Sensibilidad ( $\mu A/M$ )	$r^2$
Metanol	$EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$	P <sub>RC</sub>	-0.43	44.00	0.9950
	$EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$	P <sub>OA</sub>	-0.70	9.85	0.9998
	$EPC_{\beta-CD} (NaOH)$	P <sub>RC</sub>	-0.46	27.08	0.9895
Etanol	$EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$	P <sub>RC</sub>	-0.40	-40.03	0.9985
	$EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$	P <sub>OA</sub>	-0.70	11.77	0.9999
	$EPC_{\beta-CD} (NaOH)$	P <sub>RC</sub>	-1.20	-25.09	0.9568
Isopropanol	$EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$	P <sub>RC</sub>	-0.97	-191.37	0.9973
	$EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$	P <sub>RC</sub>	-0.60	-94.68	0.9994
	$EPC_{\beta-CD} (NaOH)$	P <sub>RC</sub>	-1.20	-101.63	0.9681

Antes de comenzar la discusión se hace una aclaración, cuando se habla de un P<sub>RC</sub> debe entenderse que una corriente menor, es en realidad un incremento en esta, si se habla de valor absoluto; el signo de la corriente depende del sistema de referencia que estamos usando, en este caso el electrodo de calomel. Caso contrario de un P<sub>OA</sub>, en este sentido un incremento de la corriente sí refleja un aumento en la señal que se produce por un proceso de oxidación registra. Por lo que, en un proceso ideal, un P<sub>RC</sub> debería tener una sensibilidad con signo negativo y un P<sub>OA</sub> signo positivo.

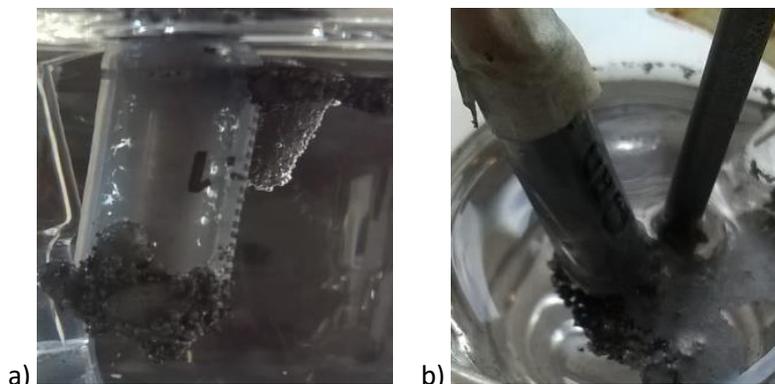
Para el metanol resulta ser que el  $EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$  muestra una mayor sensibilidad, seguido por  $EPC_{\beta-CD} (NaOH)$  y finalmente  $EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$ . Sin embargo, ambos P<sub>RC</sub> tienen sensibilidad con signo positivo, lo cual nos habla de una relación inversamente proporcional concentración de analito vs corriente, por esta razón escogemos al  $EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$  como el óptimo para el análisis de metanol.

En los análisis de etanol observamos que el signo de la sensibilidad de los electrodos corresponde a lo esperado de acuerdo a los procesos de oxidación y reducción. Y resulta que  $EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$  es el más sensible, seguido por  $EPC_{\beta-CD} (NaOH)$  y finalmente  $EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$ . De esta manera seleccionamos al  $EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$  como el óptimo para el análisis de etanol.

Finalmente, en cuestión al isopropanol, nuevamente notamos que el signo de la sensibilidad de los electrodos corresponde a los procesos observados, y nuevamente se selecciona al  $EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$  como el óptimo para el análisis.

Señalamos que en todos los analitos, el  $EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$  muestra ser el más sensible, empero, para el metanol no presenta el comportamiento esperado y un problema más se presenta, siendo que después de cierta cantidad de análisis el contenido del electrodo se vacía, pierde la modificación y por esta razón decimos que es inestable (**Figura 20**), una razón podría ser por el cambio de pH tan drástico que se tiene, ya que la síntesis del electrodo modificado se realizó en ácido y el análisis de

los alcoholes se lleva a cabo en medio básico, así el electrodo no puede soportar este cambio. Aunque el  $EPC_{\beta-CD} (NaOH)$  es un electrodo más sensible a los analitos que  $EPC_{\beta-CD} (NaClO_4)$ . Este último presenta un comportamiento esperado en cuanto a los procesos estudiados, por lo que se elige este último para los posteriores análisis y desarrollo de la técnica.



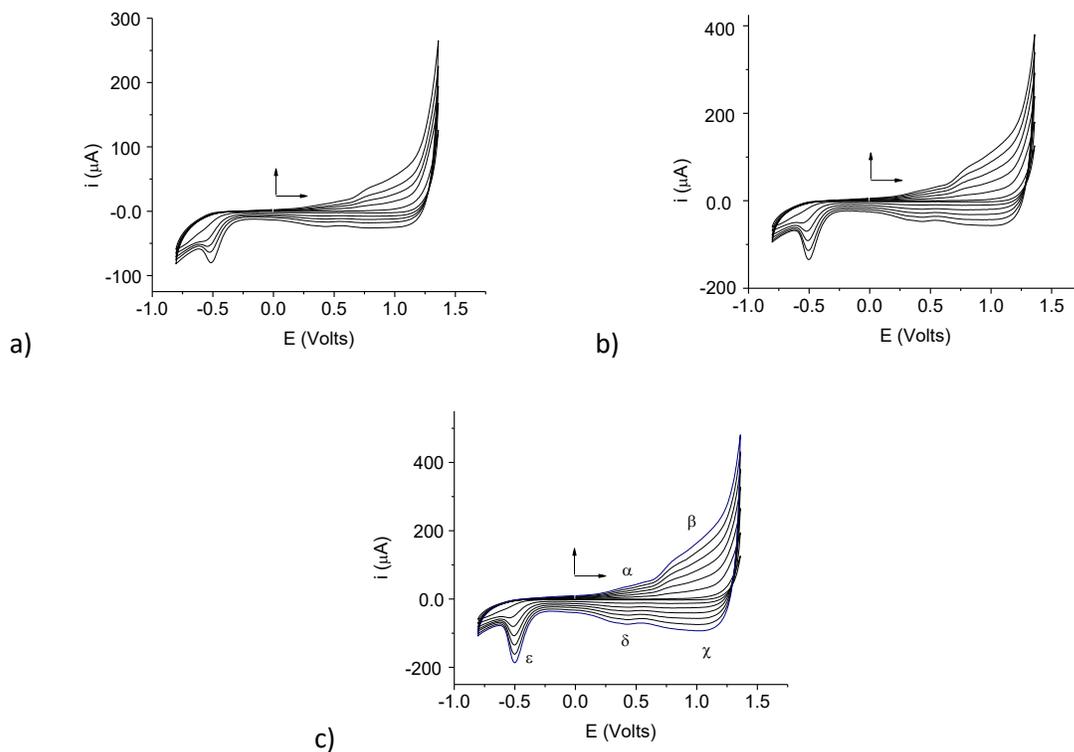
**Figura 20**  $EPC_{\beta-CD} (HClO_4)$  después de los análisis realizados a) vista frontal b) vista superior

## Influencia en ciclos de deposición

Un estudio importante en el desarrollo de la técnica es la influencia de los ciclos aplicados en la VC y su respuesta a los analitos estudiados, bajo esta idea se planteó la evaluación con 10, 20 y 30 ciclos aplicados para EPC modificados con  $\alpha$  y  $\beta$ -CD's.

### Caracterización con $\alpha$ -CD

A continuación, se presenta el perfil de los electrodos de pasta de carbono modificados con  $\alpha$ -CD ( $EPC_{\alpha-CD}$ ) usando electrolito soporte  $\text{NaClO}_4$  1.0 M pH 10 modificados por VC aplicando diferentes ciclos.

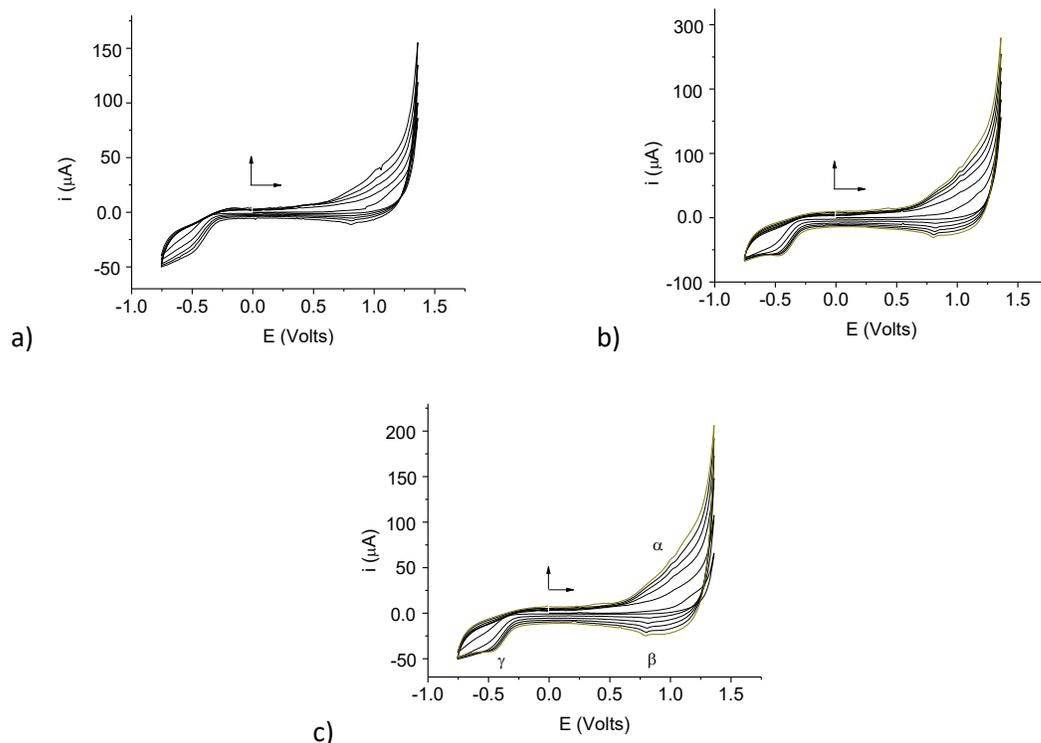


**Figura 21** VC para el sistema 0.01M  $\alpha$ -CD sobre la superficie de un EPC en  $\text{NaClO}_4$  1M pH 10 con un programa de potenciales sucesivos en el intervalo de 1.35 a -0.80 V a una  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , comenzando en una corriente de potencial nulo ( $E_i=0$ ) = 15.2 mV en dirección anódica usando contraelectrodo de grafito y EPC SM como electrodo de trabajo aplicando: a) 10 ciclos; electrodo "a10", b) 20 ciclos; electrodo "a20" y c) 30 ciclos; electrodo "a30"  $\alpha$  0.5,  $\beta$  1.0,  $\gamma$  1.0,  $\delta$  0.4,  $\epsilon$  -0.5 V.

Se puede observar que la diferencia principal en la cantidad de ciclos aplicado radica en la intensidad de corriente que se observa al incrementar los ciclos. Destaca en la síntesis 5 bandas que se especifican en la **Figura 21**.

### Estudio con $\beta$ -CD

A continuación, se presenta el perfil de los electrodos de pasta de carbono modificados con  $\beta$ -CD ( $EPC_{\beta-CD}$ ) usando electrolito soporte  $\text{NaClO}_4$  1.0 M pH 10 modificados por VC aplicando diferentes ciclos.

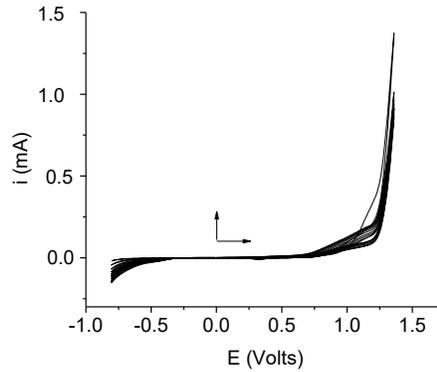


**Figura 22** VC para el sistema 0.01M  $\beta$ -CD sobre la superficie de un EPC en  $\text{NaClO}_4$  1M pH 10 con un programa de potenciales sucesivos en el intervalo de 1.35 a -0.75 V a una  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ , comenzando en una corriente de potencial nulo ( $E_i=0$ ) = 57 mV en dirección anódica usando contraelectrodo de grafito y EPC SM como electrodo de trabajo aplicando: a) 10 ciclos; electrodo "B10", b) 20 ciclos; electrodo "B20" y c) 30 ciclos; electrodo "B30"  $\alpha$  1.0,  $\beta$  0.8,  $\gamma$  0.45 V.

De igual manera la VC de la  $\beta$ -CD se aprecia que la intensidad de corriente incrementa al aumentar los ciclos, indicando que especies conductoras se depositan en la superficie del electrodo. El perfil de síntesis se diferencia principalmente de la  $\alpha$ -CD en el pico a -0.5 V ya que la  $\beta$ -CD no lo presenta.

### Estudio de EPC Estresado

Se realizó un estudio, sometiendo al EPC SM bajo estrés electroquímico, aplicando 30 ciclos en los mismos potenciales trabajados para los electrodos modificados con CD's en la **Figura 23** se muestra el perfil cíclico, se puede observar que no hay picos asociados a procesos faradaicos.



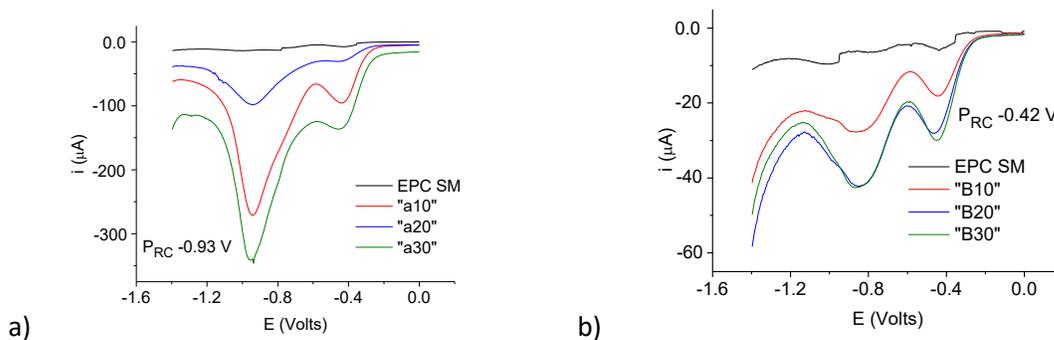
**Figura 23** VC EPC SM estresado en  $\text{NaClO}_4$  1.0 M a)  $\text{EPC}_{\alpha\text{-CD}}$  "a10" 1.35 a -0.80 V b)  $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$  "B30" 1.35 a -0.75 V

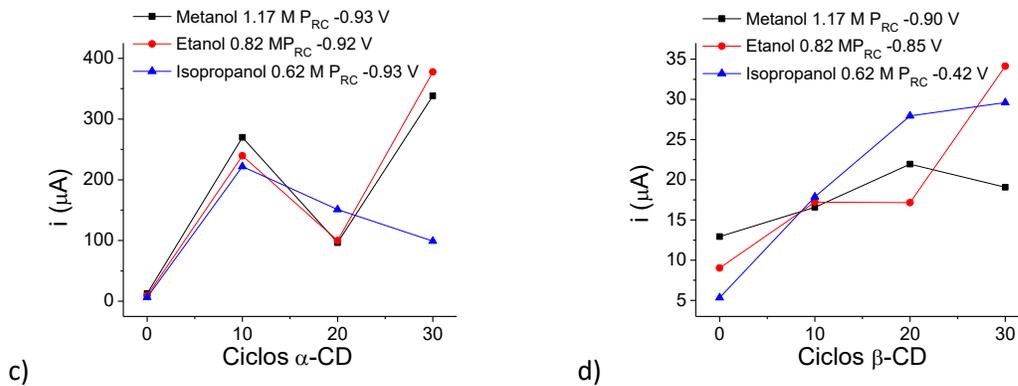
Los estudios muestran que efectivamente el incremento en la corriente con cada ciclo aplicado en la **Figura 21** y **Figura 22** se debe a la modificación de la superficie por las CD's.

### Evaluación ciclos aplicados en la electropolimerización de $\alpha$ y $\beta$ -CD's vs señal del analito

Un factor a optimizar es la cantidad de potenciales cíclicos mediante la modificación del electrodo con CD's formando una película electropolimerizada. En la **Figura 24** se muestra el efecto de la intensidad de corriente de reducción, usando VDP, del grupo hidroxilo de una solución de analito estándar en función del número de ciclos para la CD electropolimerizada en la superficie del electrodo (ver ANEXO 7 VDP Evaluación de ciclos vs señal para los analitos).

Se manifiesta un incremento de corriente faradaica con los ciclos de electropolimerización comparado con EPC SM (0 ciclos) siendo que usando  $\alpha$ -CD se observa una corriente faradaica mucho mayor, por lo que queda evidenciado que la modificación de EPC con CD's promueve el intercambio electrónico entre el analito y el electrodo.





**Figura 24** VDP analito en NaOH 1.0 M aplicando un pretratamiento de 0.9 V durante 10s agitación 460 rpm, usando como electrodo de trabajo EPC modificado con CD's en NaClO<sub>4</sub> 1.0 M con diferentes ciclos a) Metanol 1.17 M electrodo de trabajo EPC<sub>α-CD</sub> b) Isopropanol 0.62 M electrodo de trabajo EPC<sub>β-CD</sub>. Gráfico de ciclos de electropolimerización de CD's vs corriente del pico de reducción catódica de una solución de metanol, etanol e isopropanol /NaOH 1 M para el sistema c) EPC<sub>α-CD</sub> d) EPC<sub>β-CD</sub>.

Como se puede observar el número de ciclos aplicados, tiene gran impacto en la respuesta electroquímica del analito (a la misma concentración), siendo que tanto para el etanol y el metanol se tiene una mayor intensidad de corriente usando electrodo con mayor cantidad de ciclos, a saber, "a30"; caso contrario, con el isopropanol ya que se obtuvo una mejor respuesta con el electrodo al que se le aplicó el menor número de ciclos: "a10".

A su vez la respuesta electroquímica empleando electrodos modificados con β-CD es mayor para el etanol y el isopropanol con 30 ciclos; "B30", mientras que para el Metanol es usando el electrodo con 20 ciclos aplicados "B20" (**Tabla 8**)

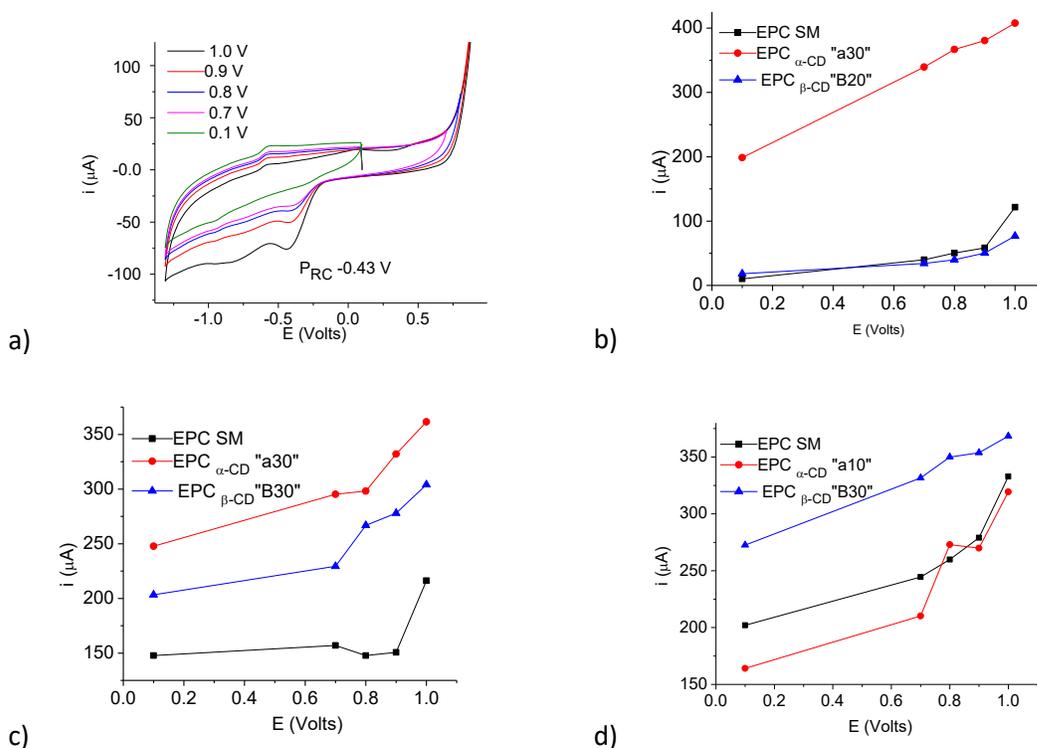
**Tabla 8** Mejores respuestas analíticas usando electrodos modificados aplicando cantidades diferentes de ciclos

Electrodo modificado	Metanol	Etanol	Isopropanol
α-CD	30 ciclos "a30"	30 ciclos "a30"	10 ciclos "a10"
β-CD	20 ciclos "B20"	30 ciclos "B30"	30 ciclos "B30"

La razón puede estar asociada con el crecimiento del grosor de la película de α-CD, la cual impide una eficiente transferencia electrónica en la superficie del electrodo en el caso de analitos pequeños como Metanol ya que un menor número de ciclos se aplica mejor con este analito a diferencia de sus análogos etanol e isopropanol.

### Evaluación de la influencia de potencial de análisis

Para optimizar la técnica de VDP, se evalúa la influencia del potencial de oxidación en el pretratamiento de esta, para ello se emplea la VC cambiando el intervalo de barrido en la región anódica, posteriormente graficando la intensidad de corriente observada en el PRC a  $-0.43$  V (**Figura 25a**)



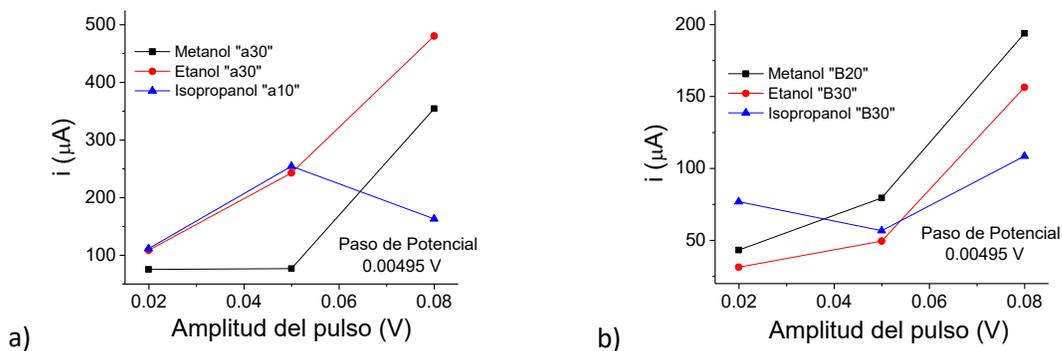
**Figura 25 a)** VC de Metanol 1.48 M a diferentes potenciales de oxidación usando como electrodo de trabajo  $EPC_{\beta-CD}$  "B20". Dependencia de Intensidad del  $P_{RC}$  observado en la VC vs el potencial de oxidación aplicado usando EPC modificados con CD's. b) Metanol 1.48 M c) Etanol 1.02 M d) Isopropanol 0.78 M.

Como se puede apreciar en la **Figura 25**, en todos los casos resulta que aplicando un mayor potencial de oxidación se obtiene una mayor señal del pico de reducción. Por lo que, para las técnicas de cuantificación por VDP se aplicara un pretratamiento de 1.0 V para oxidar los analitos y después realizar un barrido hacia potenciales catódicos.

Una vez seleccionados los electrodos de trabajo y el potencial de oxidación se procede a optimizar los parámetros de la VDP

### Evaluación de amplitud del pulso

Otro factor a optimizar es la amplitud del pulso que se aplica en la VDP, para ello se evaluaron tres valores de amplitud de pulso frente a la corriente del  $P_{RC}$  que se observa en cada analito, manteniendo constante el paso de potencial a 0.00495 V (**Figura 26**)

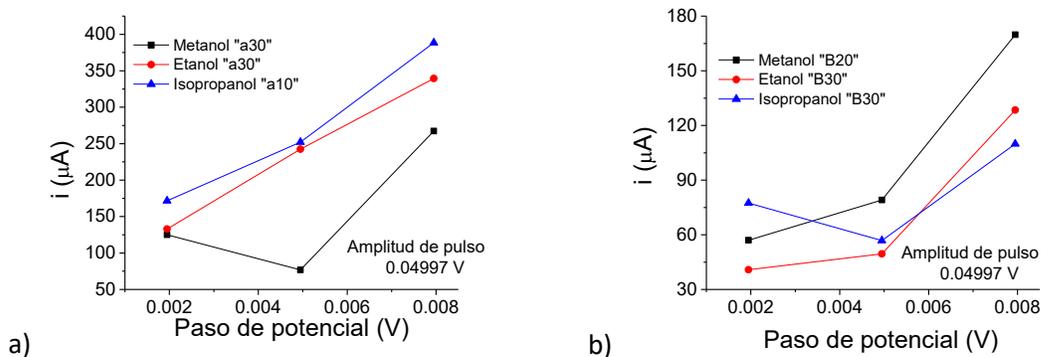


**Figura 26** Corriente del  $P_{RC}$  vs amplitud del pulso para el análisis de 1.17 M de metanol, 0.82 M de etanol y 0.62 M de isopropanol en NaOH 1.0 M por VDP usando a)  $EPC_{\alpha-CD}$  b)  $EPC_{\beta-CD}$

En primera instancia se puede apreciar que la intensidad de la señal se ve afectada por la variación de la amplitud del pulso, siendo que, para todos los análisis, excepto el isopropanol analizado con  $EPC_{\alpha-CD}$ , presentan una mayor intensidad cuando la amplitud del pulso es de 0.07996 V y 0.04996 V para el isopropanol. Por esta razón se selecciona una amplitud de pulso 0.07996 V como la óptima para el análisis de los alcoholes estudiados.

### Evaluación del paso de potencial

A su vez se realizó también un estudio de la intensidad de la señal electroquímica respecto al cambio del paso de potencial manteniendo una amplitud de pulso de 0.04997 V.



**Figura 27** Corriente del  $P_{RC}$  vs paso de potencial para el análisis de 1.17 M de metanol, 0.82 M de etanol y 0.62 M de isopropanol en NaOH 1.0 M por VDP usando a)  $\text{EPC}_{\alpha\text{-CD}}$  b)  $\text{EPC}_{\beta\text{-CD}}$

Observamos que la intensidad de la señal se ve afectada por la variación del paso de potencial, siendo que para todos los análisis presentan una mayor intensidad cuando el paso de potencial es 0.00795 V.

Con los experimentos anteriores se encuentra que las mejores condiciones para llevar a cabo la VDP es aplicando un pretratamiento de 1.0 V, y realizar el barrido con un paso de potencial de 0.00795 V y una amplitud del pulso de 0.07996V.

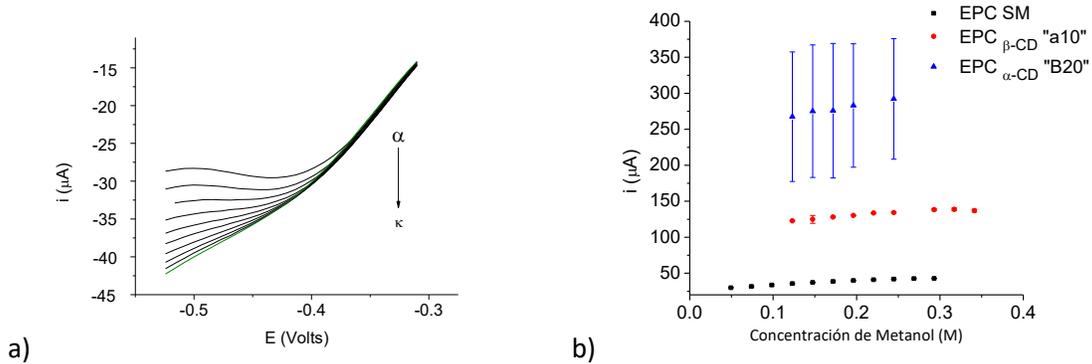
## Cuantificación y determinación de parámetros analíticos

Una vez optimizados los parámetros de análisis para VDP se procede a la determinación de los parámetros analíticos con los electrodos de pasta modificados con CD's tomando en cuenta todos los factores anteriormente analizados comparando con un EPC SM.

Para la realización de las curvas de calibración se toman en cuenta los valores absolutos de las corrientes registradas. Para los análisis de metanol con electrodo "B20", etanol con "a30" y "B30" e isopropanol con "a10" se obtuvo una señal de reducción por parte del electrodo en la prueba con el blanco, además en estas pruebas se obtuvo una señal inversamente proporcional a la concentración de analito, por lo que las curvas de calibración reflejan la diferencia de intensidad de corriente entre el blanco y cada punto. Así también los límites de detección y cuantificación se considera como cero el promedio de la señal de blanco.

### Metanol

En la **Figura 28a** se presenta la VDP utilizada para cuantificar el Metanol, como resultado del incremento de la concentración de este alcohol se aprecia un aumento de corriente capacitiva para el EPC SM y corriente faradaica para  $EPC_{\alpha-CD}$  y  $EPC_{\beta-CD}$  en la región catódica del voltamperograma (ver ANEXO 8), lo cual permite construir una curva de calibración tomando los valores absolutos de la señal registrada, mostrada en la **Figura 28b**.



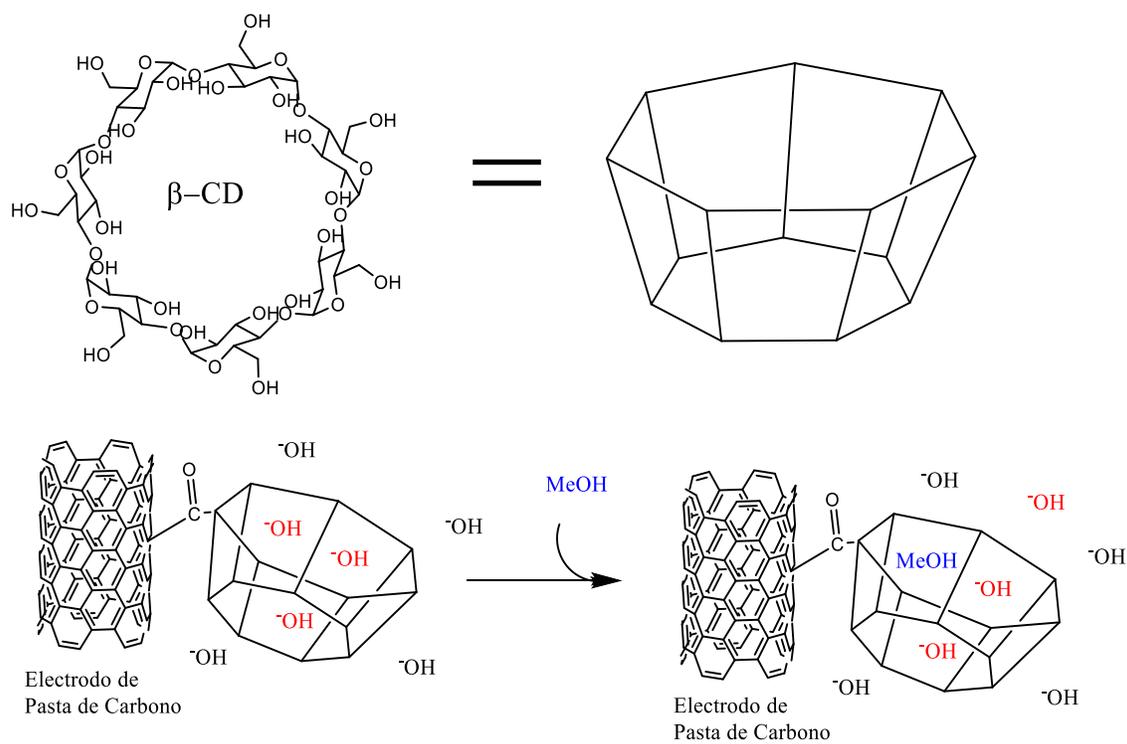
**Figura 28 a)** VDP para diferentes concentraciones de Metanol en el sistema EPC SM/ NaOH 1M:  $\alpha$  0.05;29.9,  $\beta$  0.07;31.6,  $\chi$  0.10;33.6,  $\delta$  0.12;35.6,  $\varepsilon$  0.15;37.2,  $\phi$  0.17;38.6,  $\gamma$  0.20;39.9,  $\eta$  0.22;40.9,  $\iota$  0.24;41.7,  $\varphi$  0.27;42.4,  $\kappa$  0.29;42.8 (M; $\mu$ A) **b)** Curva de calibración para los diferentes electrodos evaluados  $i = f([Metanol])$

De igual manera en la **Tabla 9** se muestra la ecuación correspondiente y el coeficiente de correlación determinado para el análisis de Metanol.

**Tabla 9** Ecuaciones de las curvas de calibración del sistema EPC / Metanol (Tomando en cuenta valores absolutos de corriente)

Electrodo	Ecuación de la recta	$r^2$
EPC SM	$I_{pc} (\mu A) = 59.32(\pm 3.38 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + 27.65(\pm 1.04 \mu A)$	$0.9746 \pm 0.0046$
$EPC_{\alpha-CD}$ "a30"	$I_{pc} (\mu A) = 93.08 (\pm 10.84 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + 111.68 (\pm 1.92 \mu A)$	$0.9784 \pm 0.0178$
$EPC_{\beta-CD}$ "B20"	$I_{pc} (\mu A) = 197.10 (\pm 66.61 \mu A \cdot M^{-1})c(M) - 243.95(\pm 100.74 \mu A)$	$0.9321 \pm 0.0166$

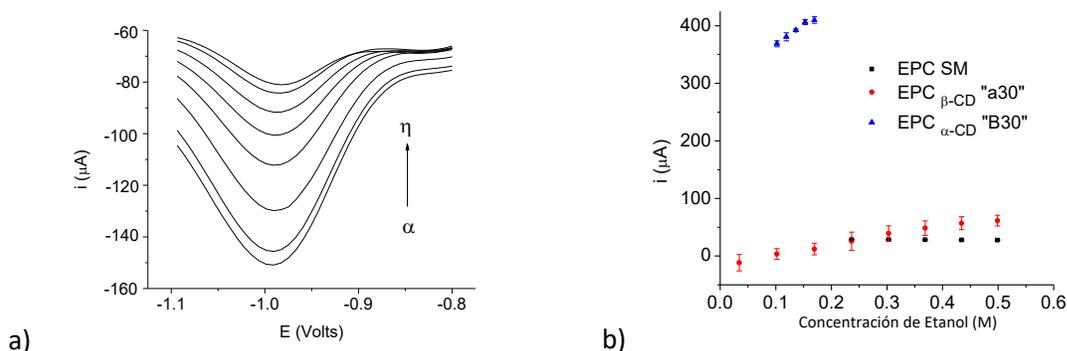
Como resultado del proceso de modificación de la superficie del EPC se obtiene un incremento en la sensibilidad analítica en  $\alpha$  y  $\beta$ -CD, para  $\alpha$  1.57 veces y  $\beta$  3.32, evidenciando que esta última es la más sensible para la cuantificación del metanol; sin embargo, se observa un decaimiento de la señal registrada por el electrodo, posiblemente debido a que con el aumento de la concentración se desplazan iones hidroxilo de la cavidad de la CD que consecuentemente disminuye la corriente registrada **Figura 29**.



**Figura 29** Representación de abatimiento de la corriente capacitiva en EPC  $\beta$ -CD "B20" al adicionar Metanol

## Etanol

Se realizó un estudio para la cuantificación de etanol, como resultado del cambio de la concentración de este alcohol se aprecia una disminución en la corriente, capacitiva para el caso del EPC SM y faradaica en el  $P_{RC}$  para los electrodos modificados con CD's (ver ANEXO 8 VDP con EPC modificados con CD's para los analitos), lo cual permite construir una curva de calibración tomando los valores absolutos de la señal registrada, mostrada en la **Figura 30b**.



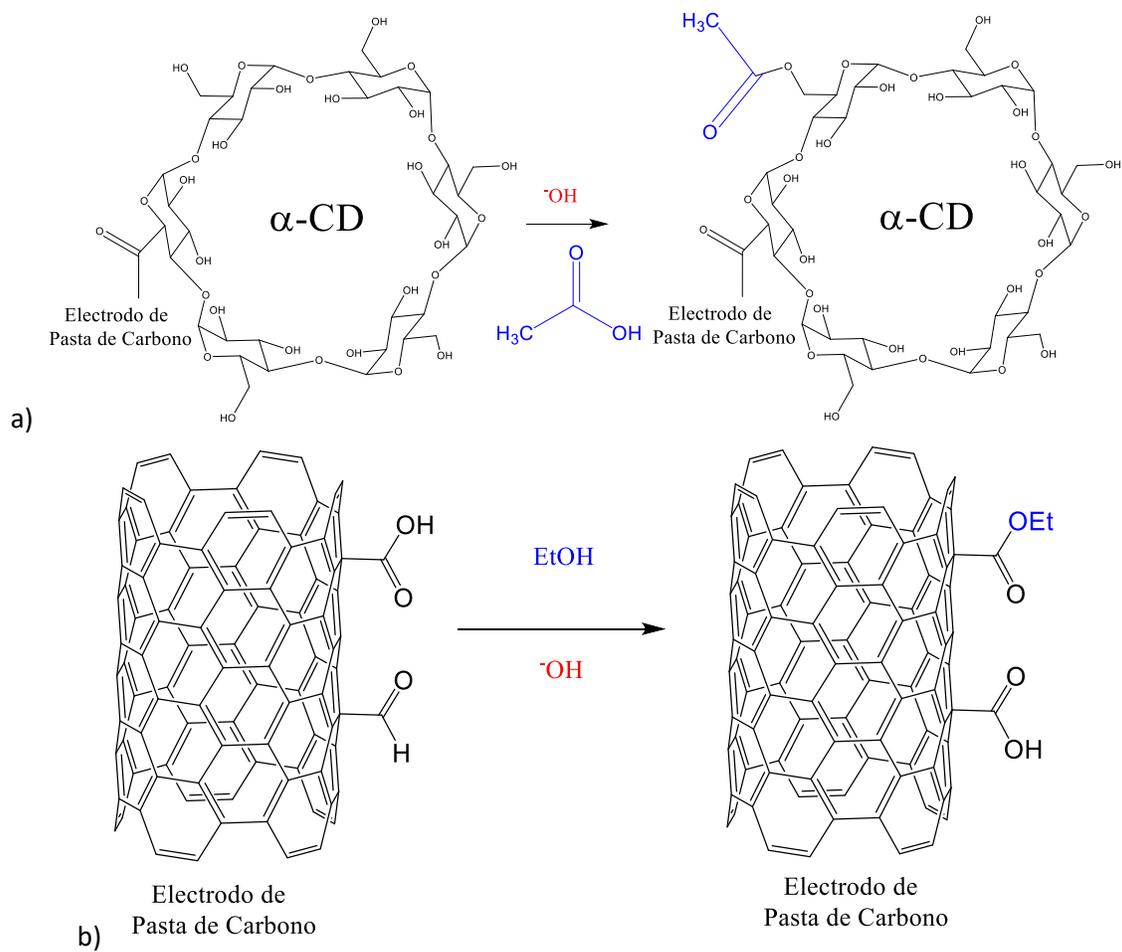
**Figura 30** a) VDP para diferentes concentraciones de Etanol en el sistema  $EPC_{\alpha-CD}$  "a30" / NaOH 1.0  
 $M: \alpha 0.03;155.6, \beta 0.17;131.7, \chi 0.24;118.2, \delta 0.30;104.6, \varepsilon 0.37;95.3, \phi 0.43;86.9, \gamma 0.50;82.4, \eta 0.56;79.5 (M;\mu A)$  b)  
 Curva de calibración para los diferentes electrodos evaluados  $i = f([Etanol])$

Además, se incluye la ecuación de las curvas de calibración y coeficiente de correlación determinado para las curvas de calibración en la **Tabla 10**

**Tabla 10** Ecuaciones de las curvas de calibración del sistema EPC / Etanol

Electrodo	Ecuación de la recta	$r^2$
$EPC_{SM}$	$I_{pc} (\mu A) = -3.16 (\pm 0.46 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + 29.33(\pm 0.01 \mu A)$	$0.9742 \pm 0.0200$
$EPC_{\beta-CD}$ "a30"	$I_{pc} (\mu A) = 161.81 (\pm 4.95 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + -13.91 (\pm 9.49 \mu A)$	$0.9700 \pm 0.0016$
$EPC_{\alpha-CD}$ "B30"	$I_{pc} (\mu A) = 640.25 (\pm 9.38 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + 304.48(\pm 6.14 \mu A)$	$0.9709 \pm 0.113$

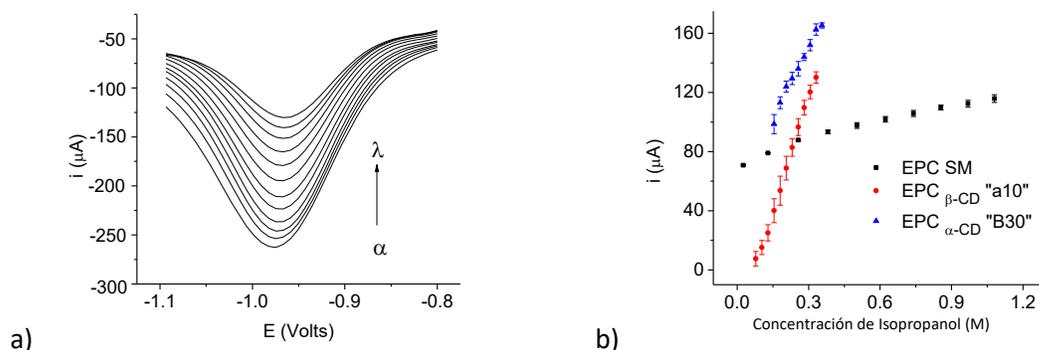
Como se puede observar nuevamente los electrodos modificados con CD's muestran un notable incremento en la sensibilidad hacia el analito, de 51.21 veces para  $\alpha$  y 202.61 veces para  $\beta$ -CD, nuevamente el  $EPC_{\beta-CD}$  es el más sensible, pero en este caso, ambos electrodos muestran un decaimiento de la corriente con el aumento de la concentración, posiblemente debido a que el electrodo modificado se pasive con generación de ésteres acéticos **Figura 31** inhibiendo la reducción de ácido acético generado en un principio. En el caso del  $EPC_{SM}$  se aprecia igualmente una pendiente negativa posiblemente debido a una acetilación de la superficie de este.



**Figura 31** Mecanismo de reacción por el cual se pasivan los electrodos de pasta de carbono a) EPC  $\alpha$ -CD b) EPC SM

### Isopropanol

Finalmente se realizó un estudio con el isopropanol, en todos los casos se observa un pico de reducción catódica (ver ANEXO 8 VDP con EPC modificados con CD's para los analitos), cuya intensidad de corriente ( $i_{pc}$ ), permitió realizar las curvas de calibración que se muestran en la **Figura 32b**.



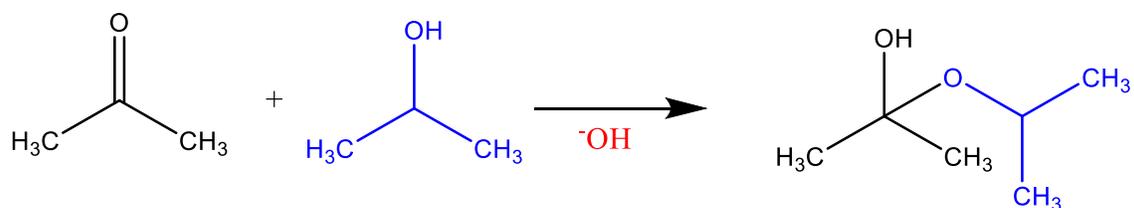
**Figura 32 a)** VDP para diferentes concentraciones de Isopropanol en el sistema  $EPC_{\alpha-CD}$  "a10" / NaOH 1M:  $\alpha$  0.05;260.9, 0.08;β 250.2,  $\chi$  0.10;242.6,  $\delta$  0.13;232.8,  $\varepsilon$  0.16;217.7,  $\phi$  0.18;204.1,  $\gamma$  0.21;189.0,  $\eta$  0.23;174.9,  $\iota$  0.26;161.2,  $\varphi$  0.28;148.0,  $\kappa$  0.31;137.4,  $\lambda$  0.33;127.6 (M;μA) **b)** Curvas de calibración para los diferentes electrodos evaluados  $i_{pc} = f([Isopropanol])$

Además, se incluye la ecuación de las curvas de calibración y coeficiente de correlación determinado para las curvas de calibración en la **Tabla 11**

**Tabla 11** Ecuaciones de las curvas de calibración del sistema EPC / Isopropanol

Electrodo	Ecuación de la recta	$r^2$
EPC SM	$I_{pc} (\mu A) = 40.54 (\pm 2.81 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + 74.88 (\pm 0.23 \mu A)$	$0.9674 \pm 0.0027$
$EPC_{\alpha-CD}$ "a10"	$I_{pc} (\mu A) = 501.86 (\pm 0.99 \mu A \cdot M^{-1})c(M) - 34.44 (\pm 5.54 \mu A)$	$0.9944 \pm 0.0029$
$EPC_{\beta-CD}$ "B30"	$I_{pc} (\mu A) = 321.98 (\pm 15.37 \mu A \cdot M^{-1})c(M) + 53.60 (\pm 2.45 \mu A)$	$0.9721 \pm 0.0241$

Nuevamente se observa un notable incremento de la sensibilidad con la modificación de los electrodos, de 12.38 y 7.94 veces para  $\alpha$  y  $\beta$ -CD respectivamente, en este caso sólo el electrodo modificado con  $\alpha$ -CD muestra una disminución de la corriente Farádica con el aumento de la concentración del analito, en este caso hablamos que el producto de la oxidación nos da un grupo "ceto" por esto suponemos que la formación de un hemicetal o cetal en dado caso inhibe la oxidación de las nuevas moléculas de cetona sin reducirse con cada adición **Figura 33**.



**Figura 33** Formación de hemiacetal a partir de 2-propanona y alcohol isopropílico.

En la **Tabla 12** se presenta un resumen de la técnica usada para cada analito y electrodo, así como los límites de detección y cuantificación determinados y el intervalo lineal de la curva de calibración

**Tabla 12** Resumen de técnica utilizada para cada Electrodo de Pasta de Carbono y parámetros analíticos asociados a esta.

Analito	Electrodo	Intervalo de barrido de potencial* (V)	Intervalo Lineal (M)	Ld (M)	Lc (M)
Metanol	EPC SM	-0.33 a -0.52	0.05 a 0.27	0.06	0.21
	EPC <sub>α-CD</sub> "a30"	-0.80 a -1.01	0.12 a 0.29	0.05	0.16
	EPC <sub>β-CD</sub> "B20"	-0.56 a -1.25	0.12 a 0.24	0.02	0.07
Etanol	EPC SM	-0.30 a -0.55	0.24 a 0.50	1.14	3.81
	EPC <sub>α-CD</sub> "a30"	-0.80 a -1.00	0.03 a 0.50	0.03	0.08
	EPC <sub>β-CD</sub> "B30"	-0.73 a -1.21	0.10 a 0.17	0.01	0.02
Isopropanol	EPC SM	-0.78 a -1.01	0.03 a 1.08	0.09	0.30
	EPC <sub>α-CD</sub> "a10"	-0.80 a -1.10	0.05 a 0.33	0.01	0.02
	EPC <sub>β-CD</sub> "B30"	0.00 a -0.55	0.16 a 0.36	0.01	0.04

\* E vs Electrodo de calomel aplicando un pretratamiento de 1.0V por 10 s

Como se puede apreciar la modificación de los EPC con CD's mejora notablemente los límites de detección y cuantificación hacia los analitos.

En cuanto al intervalo lineal de cuantificación se puede observar nuevamente que el isopropanol es el analito que mejor respuesta electroquímica tiene.

Además, se muestra que el intervalo de potencial donde se encuentra la relación señal vs concentración de analito es bastante parecida entre sí.

## Análisis de Repetibilidad

Se realizó una serie de 10 lecturas repetidas para una solución de analito con intención de evaluar la repetibilidad de los electrodos estudiados (ver ANEXO 9 Datos de repetibilidad EPC), las corrientes obtenidas se relacionaron con la concentración usando las ecuaciones de las curvas presentadas anteriormente en la **Tabla 9**, **Tabla 10** y **Tabla 11**. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (**Tabla 13**).

**Tabla 13** Repetibilidad de los electrodos

Analito	Electrodo	Concentración analizada (M)	Voltaje del Pico Catódico ( $\bar{V}$ )	CV Voltaje (%)	Concentración determinada (M)	CV concentración (%)
Metanol	<i>EPC SM</i>	0.1474	-0.4285	0.0000	0.1247	7.8544
	<i>EPC<sub><math>\alpha</math>-CD</sub></i> "a30"	0.1962	-0.9637	0.9363	0.1860	16.2201
	<i>EPC<sub><math>\beta</math>-CD</sub></i> "B20"	0.1474	-0.9601	0.0000	0.1526	3.5156
Etanol	<i>EPC SM</i>	0.2365	-0.9363	0.4364	0.2325	4.4437
	<i>EPC<sub><math>\alpha</math>-CD</sub></i> "a30"	0.2365	-0.9442	0.9363	0.2298	8.6935
	<i>EPC<sub><math>\beta</math>-CD</sub></i> "B30"	0.1022	-0.9608	0.9442	0.1051	5.4104
Isopropanol	<i>EPC SM</i>	0.1806	-0.9608	0.9608	0.1476	23.7219
	<i>EPC<sub><math>\alpha</math>-CD</sub></i> "a10"	0.1806	-0.9637	0.9637	0.1790	5.3731
	<i>EPC<sub><math>\beta</math>-CD</sub></i> "B30"	0.2312	-0.4047	0.4047	0.3070	5.5567

Como se aprecia, el voltaje en el que se analizaron las muestras no presenta una variación significativa en todos los análisis; sin embargo, todas las concentraciones determinadas, excepto para el análisis de Metanol con *EPC <sub>$\beta$ -CD</sub>* "B20"

## Análisis de interferencias

Otro parámetro evaluado fue la influencia en la respuesta electroquímica de los electrodos entre los tres analitos, evaluando una concentración conocida y posteriormente una con una concentración conocida de interferente, posteriormente se evalúa la diferencia de concentración determinada entre la concentración de analito obteniendo un coeficiente de aumento o descenso de concentración de analito por concentración de interferente. Los resultados se muestran en la **Tabla 14**.

**Tabla 14** Análisis de interferencia entre analitos para EPC ( $M$  analito/ $M$  interferente)

Analito	Interferencia	Electrodo evaluado		
		EPC SM	EPC $\alpha$ -CD "a30"	EPC $\beta$ -CD "B20"
Metanol	Etanol	9.04 ± 1.07	0.49 ± 0.07	21.31 ± 4.14
	Isopropanol	2.56 ± 0.02	5.94 ± 0.29	30.62 ± 1.22
Etanol	Metanol	-12.55 ± 5.65	0.91 ± 0.47	5.47 ± 1.73
	Isopropanol	-28.98 ± 5.18	-2.11 ± 0.25	1.69 ± 1.39
Isopropanol	Metanol	1.30 ± 0.04	2.32 ± 0.13	1.50 ± 0.51
	Etanol	0.21 ± 0.03	4.30 ± 1.13	0.16 ± 0.05

Los resultados indican que todos los electrodos evaluados registran una señal mayor del analito estudiado cuando hay otro alcohol en la solución. En cuyo caso la determinación de metanol es la más afectada, seguido por etanol y finalmente el isopropanol es el analito que presenta una menor alteración por efectos de metanol y etanol.

Como alternativa a los electrodos de pasta de carbono, y en modo de comparación, se optó por probar un electrodo de trabajo de metal noble como el oro

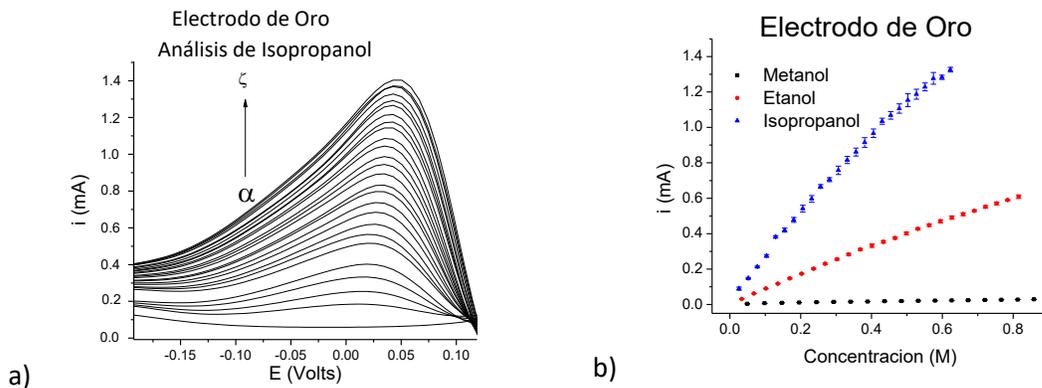
## Electrodo de Oro

La **Figura 34** muestra el electrodo de oro ocupado para las pruebas, realizado con una placa oro, adaptada a un cable de cobre, cuya área superficial se ajustó a 4mm<sup>2</sup> de superficie cubriendo con cinta de teflón.



**Figura 34** Electrodo de trabajo de oro 24 Quilates a) electrodo completo b) acercamiento región que contiene oro

De igual manera se realizaron experimentos de VDP de pulsos para evaluar el comportamiento analítico frente a metanol, etanol (ver ANEXO 10 VDP con electrodo de Au como electrodo de trabajo) e isopropanol (**Figura 35a**), la diferencia que se observó principalmente con los EPC, fue que la técnica funciona mejor con la corriente de oxidación anódica ( $I_{pa}$ ), en el cual el aumento de la corriente faradaica fue directamente proporcional a la concentración del analito, lo cual permitió construir curvas de calibración que se muestran en la **Figura 35b**.



**Figura 35 a)** VDP para diferentes concentraciones de isopropanol en el sistema electrodo de oro/ NaOH 1M:  $\alpha$  (Blanco) 0.00;0.07,  $\beta$  0.03;0.16,  $\chi$  0.05;0.22,  $\delta$  0.08;0.28,  $\varepsilon$  0.10;0.34,  $\phi$  0.13;0.45,  $\gamma$  0.16;0.49,  $\eta$  0.18;0.55,  $\iota$  0.21;0.61,  $\varphi$  0.23;0.66,  $\kappa$  0.26;0.73,  $\lambda$  0.28;0.77,  $\mu$  0.31;0.83,  $\nu$  0.33;0.88,  $\omicron$  0.36;0.93,  $\pi$  0.38;0.98,  $\theta$  0.41;1.04,  $\rho$  0.43;1.10,  $\sigma$  0.45;1.14,  $\tau$  0.48;1.18,  $\upsilon$  0.50;1.22,  $\varpi$  0.53;1.26,  $\omega$  0.55;1.30,  $\xi$  0.58;1.35,  $\psi$  0.60;1.35,  $\zeta$  0.62;1.39 (M;mA) **b)** Curvas de calibración de Metanol, Etanol e Isopropanol usando electrodo de Oro como electrodo de trabajo  $i = f([Analito])$

De igual manera se presentan las ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración en la **Tabla 15**.

**Tabla 15** Ecuaciones de las curvas de calibración Au / alcohol

Analito	Ecuación de la recta	$r^2$
Metanol	$I_{pa} (mA) = 0.0267 (\pm 0.0006 \text{ mA} \cdot M^{-1})c(M) + 0.0056 (\pm 0.0002 \text{ mA})$	0.9898 $\pm$ 0.0023
Etanol	$I_{pa} (mA) = 0.7380 (\pm 0.0087 \text{ mA} \cdot M^{-1})c(M) + 0.0243 (\pm 0.0018 \text{ mA})$	0.9962 $\pm$ 0.0003
Isopropanol	$I_{pa} (mA) = 2.0979 (\pm 0.0335 \text{ mA} \cdot M^{-1})c(M) + 0.0898 (\pm 0.0066 \text{ mA})$	0.9921 $\pm$ 0.0013

Como se puede observar la sensibilidad hacia los analitos es mucho más grande que en los electrodos de pasta de carbono ya que estos últimos están en el orden de milésimas de miliAmper. Además se aprecia que para el Isopropanol la sensibilidad es la mayor de las tres y en todos los casos se observa el aumento de la corriente, por lo que podemos decir que este electrodo es menos susceptible de pasivarse con el uso para estos analitos orgánicos.

A manera de resumen se presenta una tabla que incluye los demás aspectos analíticos obtenidos

**Tabla 16** Resumen de técnica utilizada para electrodo de Oro y parámetros analíticos asociados a esta

Analito	Intervalo de barrido de potencial* (V)	Intervalo Lineal (M)	LD (M)	LC (M)
Metanol		0.0493 a 1.1771	2.1248	2.4399
Etanol	-0.6 a 0.3	0.0342 a 0.8157	0.0779	0.0889
Isopropanol		0.0261 a 0.6228	0.0339	0.0370

\* E vs electrodo de calomel.

De los analitos estudiados, el isopropanol es quien presenta un límite de detección más bajo, seguido del etanol y finalmente el metanol.

El análisis de repetibilidad se llevó a cabo de manera similar que para los electrodos de pasta de carbono

**Tabla 17** Repetibilidad del electrodo de Oro

Analito	Concentración analizada (M)	Voltaje del Pico Catódico ( $\bar{I}V$ )	Concentración determinada (M)	CV concentración (%)
Metanol	0.3893	0.0189	0.3881	2.7172
Etanol	0.1696	0.0189	0.1702	0.5267
Isopropanol	0.1295	0.0507	0.1265	2.8022

En este caso y para todos los analitos el coeficiente de variación fue menor del 5% por ello se dice que la cuantificación de estos alcoholes es repetible y con buena aplicación.

Otro estudio realizado fue la influencia de la presencia de un interferente en la cuantificación de analito de interés, el procedimiento se siguió de manera similar que para los electrodos de pasta de carbono **Tabla 18**.

**Tabla 18** Análisis de interferencia entre analitos para electrodo de Oro

<b>Analito</b>	<b>Interferencia</b>	<b>E análisis (V)</b>	<b>[Analito] M/[Interferente] M</b>
Metanol	Etanol	0.0189	47.9230 ± 2.3536
	Isopropanol		89.2164 ± 1.3526
Etanol	Metanol	0.0189	0.0512 ± 0.0437
	Isopropanol		2.3207 ± 0.0419
Isopropanol	Metanol	0.0507	0.0040 ± 0.0044
	Etanol		0.2138 ± 0.0276

En este caso se aprecia nuevamente que la cuantificación de metanol es el analito que más se ve afectado por la presencia de sus análogos hidroxilados, por contraparte la presencia de metanol como interferente no afecta en gran medida al etanol e isopropanol, posiblemente ya que la cuantificación de este se lleva a cabo más por un aumento en la corriente capacitiva. Finalmente, el isopropanol no se ve tan afectado por la presencia de metanol y etanol, siendo que es el analito más viable a ser analizado por las técnicas manejadas en este trabajo, por el contrario, el metanol resulta ser el menos apto.

## Cuantificación en analitos

Como última prueba de para evaluar el alcance de la técnica desarrollada se procedió a cuantificar los analitos en muestras comerciales, siendo escogido el Tequila *Sureño* para el análisis de metanol ya que es bien conocido que las bebida de baja calidad tienden a tener menos control en la introducción de metanol en sus bebidas, siguiendo Brandy, Anís y Vino como muestras para la cuantificación de etanol y finalmente Solución Limpiadora de Anteojos como muestra para cuantificación de isopropanol **Figura 36**.



**Figura 36** Muestras usadas para la cuantificación de analitos a) Metanol en Tequila Sureño, b) Etanol en Brandy Torres 10, Anís y Vino. c) Isopropanol en solución limpiadora de anteojos

La cuantificación de los analitos se llevó a cabo por la técnica de adición de estándar (Anexo 3 Adición de estándar), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla. Las ecuaciones de las curvas usadas para este propósito se encuentran en el ANEXO 11 Ecuaciones de las curvas de adición de estándar.

**Tabla 19** Concentración de Metanol determinada en Tequila Sureño por la técnica de adición de estándar para los electrodos estudiados

Electrodo	Determinación % v/v	Determinación % m/v
<i>EPC SM</i>	165.52 ± 54.34	131.09 ± 43.04
<i>EPC<sub>α-CD</sub>"a30"</i>	217.50 ± 9.98	172.26 ± 7.91
<i>EPC<sub>β-CD</sub>"B20"</i>	277.94 ± 0.56	220.13 ± 0.44
<i>Oro</i>	1381.73 ± 339.59	1094.33 ± 268.96

Se puede apreciar que todas las determinaciones difieren entre sí y presentan un contenido mayor al 100% en Metanol, algo que evidente no es posible, sin embargo recordemos que las pruebas de interferencia de todos los electrodos arrojaron que el Metanol es el analito que ser propenso a arrojar resultados erróneos por una presencia de Etanol o Isopropanol, de antemano sabemos que el contenido de Tequila de baja calidad es en su mayoría etanoico, y debido a que la técnica usada no presenta una selectividad adecuada hacia Metanol, no es posible determinarlo en las muestras analizadas bajo las condiciones manejadas.

**Tabla 20** Concentración de Etanol determinada en los distintos analitos por la técnica de adición de estándar para los electrodos estudiados

Muestra	Electrodo	Determinación % v/v	Determinación % m/v
Anís	<i>EPC SM</i>	46.18 ± 11.24	36.44 ± 8.87
	<i>EPC<sub>α-CD</sub>"a30"</i>	402.60 ± 284.81	317.65 ± 224.71
	<i>EPC<sub>β-CD</sub>"B30"</i>	63.06 ± 45.39	49.76 ± 35.82
	<i>Oro</i>	87.39 ± 4.78	68.95 ± 3.77
Brandy	<i>EPC SM</i>	66.20 ± 8.69	52.23 ± 6.85
	<i>EPC<sub>α-CD</sub>"a30"</i>	33.70 ± 3.74	26.59 ± 2.95
	<i>EPC<sub>β-CD</sub>"B30"</i>	38.13 ± 31.07	30.08 ± 24.52
	<i>Oro</i>	84.28 ± 6.32	66.49 ± 4.99
Vino	<i>EPC SM</i>	115.89 ± 29.42	91.44 ± 23.21
	<i>EPC<sub>α-CD</sub>"a30"</i>	251.87 ± 94.88	198.72 ± 74.86
	<i>EPC<sub>β-CD</sub>"B30"</i>	33.17 ± 21.90	26.18 ± 17.28
	<i>Oro</i>	9.57 ± 2.14	7.55 ± 1.69

Al igual que en el caso de la cuantificación de metanol, todos los analitos muestran discrepancias en la cuantificación de etanol con diferentes electrodos. En el caso del Anís *Chinchón* se reporta una concentración alcohólica del 35%, la cuantificación más cercana a este resultado muestra ser la arrojada por el EPC SM, sin embargo tiene un alta variación, por su contraparte el electrodo de Oro muestra un resultado mayor al doble del reportado pero la variación de este resultado es menos que con los otros electrodos, un factor a considerar dentro de estas cuantificaciones es que no se evaluó la influencia de otras especies como ácido carboxílicos, sales inorgánicas, azúcares, etc.

De igual manera para el Brandy *Torres 10* se reporta una concentración alcohólica del 38% en volumen, la cuantificación más cercana a ese resultado fue la dada con el *EPC<sub>β-CD</sub>"B30"* pero esta presenta una alta desviación estándar por lo que el resultado no es confiable.

En el vino tinto *Anciano Tempranillo* reporta una concentración del 13% en volumen de alcohol se encuentra nuevamente que todas las determinaciones arrojan resultados diferentes y la determinación más cercana a este resultado es la que arroja el electrodo de Oro y también es la que menor desviación estándar presenta.

**Tabla 21** Concentración de Isopropanol determinada en Solución limpiadora de lentes por la técnica de adición de estándar para los electrodos estudiados

Electrodo	Determinación % v/v	Determinación % m/v
<i>EPC SM</i>	372.87 ± 93.99	293.07 ± 73.87
<i>EPC<sub>α-CD</sub>"a10"</i>	57.00 ± 20.27	44.80 ± 15.93
<i>EPC<sub>β-CD</sub>"B30"</i>	97.94 ± 0.91	76.98 ± 0.71
<i>Oro</i>	14.42 ± 2.49	11.34 ± 1.96

En la cuantificación de isopropanol en solución limpiadora *Opti clear* no se reporta concentración, pero nuevamente podemos observar discrepancia entre los resultados obtenidos siendo que  $EPC_{\beta-CD}$  "B30" presenta menor desviación estándar para este fin, seguido por el electrodo de Oro.

## Conclusiones y perspectivas

La ventana de potencial en la que se pueden utilizar los EPC SM es muy variada, si se corren los análisis hacia potenciales catódicos o anódicos, dependiendo a su vez del electrolito soporte. En este estudio se demostró que los electrodos presentan la ventana de potencial más amplia en buffer, seguido de NaOH y finalmente HClO<sub>4</sub> 1.0 M.

El mejor electrolito soporte para el análisis por VC y VDP de metanol, etanol e isopropanol usando EPC SM, resulta ser NaOH 1.0 M, donde se aprecia los procesos asociados a oxidación o reducción del analito.

El electrolito soporte elegido para la modificación electroquímica de los EPC con CD's es crítico, aunque se observa modificación electroquímica en HClO<sub>4</sub>, NaOH y NaClO<sub>4</sub> pH 10, y mejora de respuesta electroquímica hacia los analitos en comparación con los EPC SM.

Modificando los electrodos en HClO<sub>4</sub> se presenta inestabilidad cuando se hacen las determinaciones en medio básico. Y en NaOH, se presenta una relación inversamente proporcional señal electroquímica vs concentración de analito en metanol.

El empleo de iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> tiene como efecto un aumento de la corriente observada en la VC con cada ciclo aplicado para la modificación de los EPC con CD's. La cantidad de ciclos aplicados influye en la respuesta hacia los analitos. Resulta que aplicar 30 ciclos es óptimo para cuantificar metanol y etanol, y 10 ciclos isopropanol, usando α-CD para modificar el EPC; para β-CD, 20 ciclos para metanol y 30 ciclos para etanol e isopropanol.

En la VDP el potencial de oxidación como pretratamiento tiene gran impacto en el análisis de los alcoholes, así como el paso de potencial y la amplitud del pulso poner condiciones. La cuantificación por VDP es óptima cuando se aplica un pretratamiento oxidativo a 1.0 V durante 10s, aplicando un paso de potencial de 0.00795 V y un pulso con una amplitud de 0.07996 V.

Para la cuantificación de algunos alcoholes con EPC modificados con CD's la respuesta es indirecta, así como poco reproducible y con gran interferencia entre los tres analitos, se mejoran los límites de detección, cuantificación y sensibilidad analítica usando EPC modificados con CD's, en comparación con los EPC SM. La sensibilidad de los electrodos modificados con α y β-CD para metanol mejora 1.57 y 3.32; 51.21 y 202.61 para etanol y 12.38 y 7.94 veces respectivamente.

Una alternativa, para la cuantificación de metanol, etanol e isopropanol, se presenta con un electrodo de oro, que muestra mayor sensibilidad, repetibilidad e intervalo lineal de cuantificación.

La cuantificación de los analitos en muestras comerciales, presenta interferencias que no fueron tomadas en cuenta, se propone hacer un estudio más a fondo para su posible aplicación a nivel industrial.

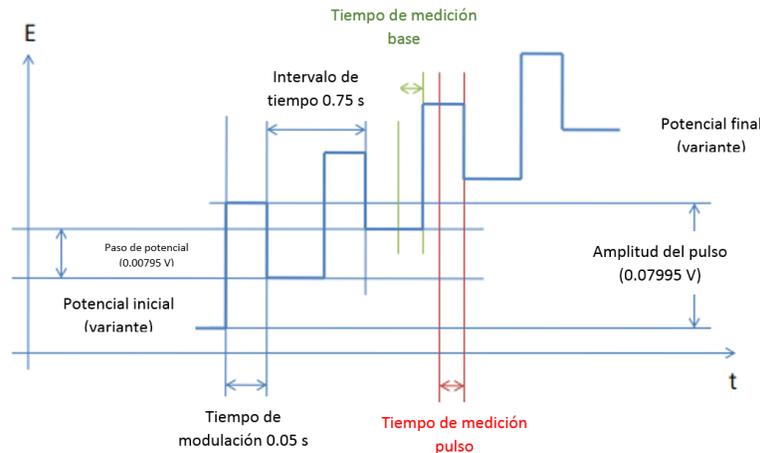
## Capítulo 4 Anexos

## ANEXO 1. Técnica electroquímica de VDP

En esta técnica es similar al método de voltamperometría lineal, con la adición de un pulso de amplitud constante al final de cada paso de potencial. La corriente se muestra sólo antes y al final del pulso, registrando la diferencia de corriente como resultado. Desde la corriente diferencial se obtienen los picos, en lugar de ondas regulares obtenidas con voltamperometría lineal o de pulso normal.

Este método mejora aún más el límite de detección. Comparado con la voltamperometría normal de pulsos, las ondas faradaicas pueden ser discriminadas desde el fondo más fácilmente debido a la mayor relación actual / potencial de la 2ª derivada para procesos faradaicos. Como la amplitud del pulso es constante, las contribuciones de corriente capacitiva se expresarán como una línea de base más o menos constante. Y las sustancias electro-oxidables y -reducibles por otro lado, aparecerán como picos reconocibles.

En la **Figura 37** se proporciona una visión general del perfil potencial y los parámetros utilizados en voltametría diferencial de pulso, utilizado en este trabajo. [86]



**Figura 37** Detalles de la VDP usada durante el desarrollo de la tesis

En VDP se superpone un pulso periódico sobre un barrido lineal en electrodo de trabajo. La corriente se registra dos veces, justo antes de la aplicación del pulso de potencial (en 1) y nuevamente 0.75 s después (en 2, cuando la corriente capacitiva ha decaído). La primera intensidad de corriente se resta instrumentalmente de la segunda, y ésta diferencia de corriente [ $\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$ ] se grafica contra el potencial aplicado **Figura 38**. El voltamperograma resultante por la técnica de VDP consiste en una curva diferencial en forma de pico cuya altura es directamente proporcional a la concentración del analito [83].

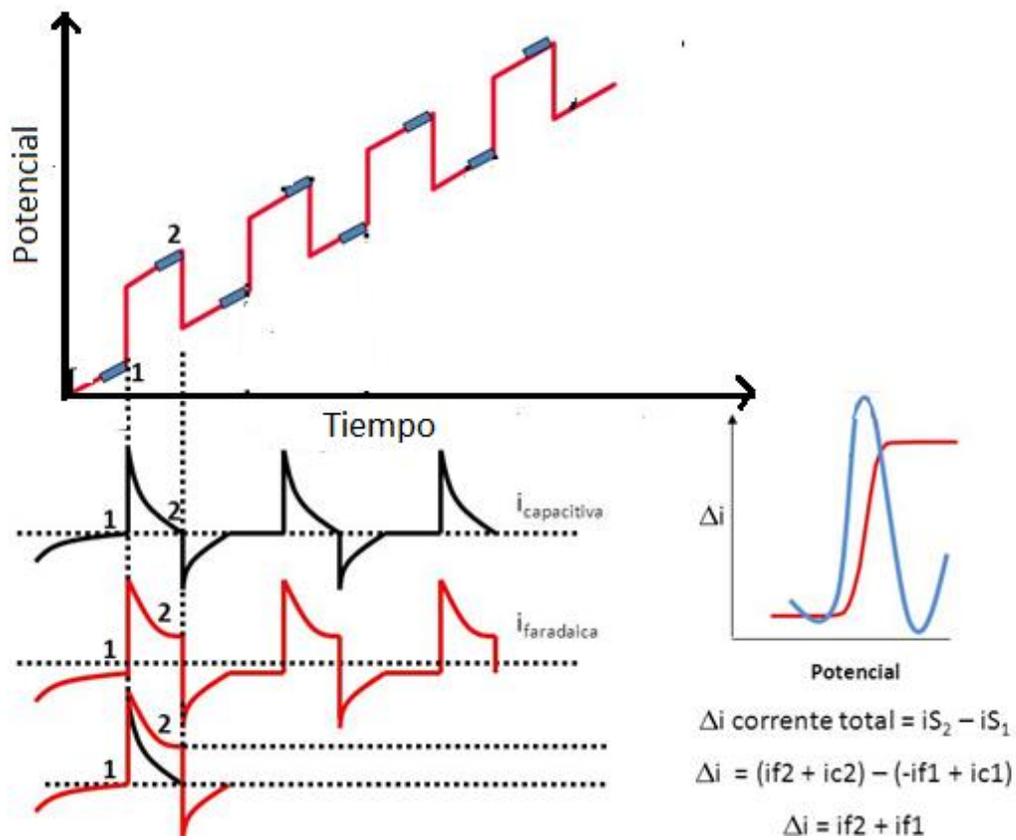
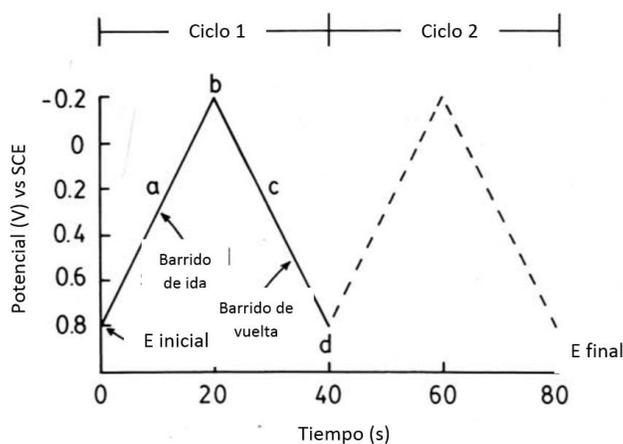


Figura 38 Voltamperometría diferencial de pulsos. Modificación de [87]

## ANEXO 2. Técnica electroquímica de Voltamperometría Cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica consiste en ciclar el potencial de un electrodo, que está sumergido en una solución no agitada, y medir la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo se controla frente a un electrodo de referencia tal como un electrodo de calomel saturado (SCE) o un electrodo de cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial de control que se aplica a través de estos dos electrodos puede considerarse una señal de excitación. La señal de excitación para CV es una exploración de potencial lineal con una forma de onda triangular, como se muestra en la **Figura 39**.



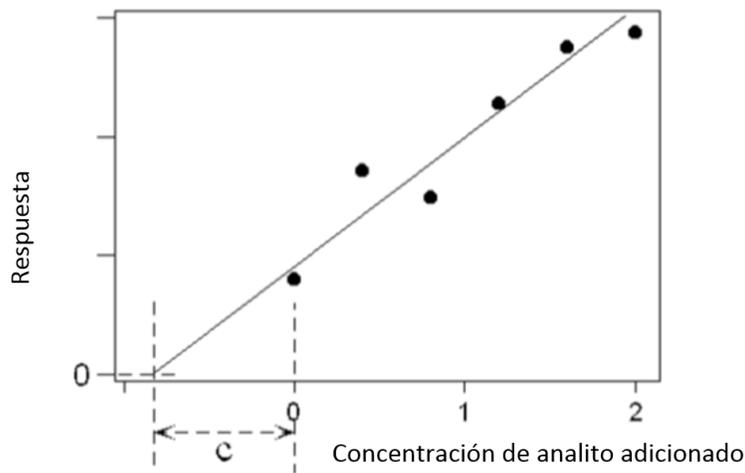
**Figura 39** Señal típica de excitación para voltamperometría cíclica-una onda de potencial triangular con intervalo de 0.8 a 0.2 V vs SCE

Esta señal de excitación triangular maneja el potencial del electrodo entre dos valores, a veces llamados potenciales de conmutación. La señal de excitación de la **Figura 39** hace que el potencial primero escanee negativamente de +0,80 a -0,20 V frente a SCE, momento en el que la dirección de exploración se invierte, provocando una pirueta de exploración positiva al potencial original de +0,80 V. La velocidad de exploración, como se refleja en la pendiente, es de 50 mV / s. Un segundo ciclo se indica mediante la línea de trazos. Se pueden usar ciclos simples o múltiples. Un voltamperograma cíclico se obtiene midiendo la corriente en el electrodo de trabajo durante el escaneo de potencial. La corriente se puede considerar la señal de respuesta al potencial de excitación aplicado. El potencial también puede ser graficado vs corriente, para entender los procesos electroquímicos que suceden [88].

### Anexo 3 Adición de estándar

La técnica de adición de estándar es una técnica de calibración, diseñada para superar un tipo particular efecto de la matriz de análisis; efecto que de otro modo daría lugar a un resultado sesgado. Este “Efecto de rotación” se manifiesta como un cambio en la pendiente de la curva de calibración.

El método se presenta generalmente como la adición separada de varias cantidades diferentes y equidistantes de analito para separar alícuotas de la solución de ensayo (**Figura 40**). La medición es seguida por extrapolación de la línea de calibración a respuesta cero. El uso de varias concentraciones de estándar tiene como propósito comprobar que la calibración es verdaderamente lineal [89].



**Figura 40** Presentación usual de la adición de estándar. La curva de regresión lineal de la curva de calibración (línea sólida) es extrapolada a respuesta cero, y la magnitud de la lectura negativa correspondiente (C) es la concentración estimada

## ANEXO 4. Materiales y reactivos Materiales e instrumentación.

### Materiales

- Matraces volumétricos de 10, 25, 50 y 100 mL.
- Espátula.
- Frascos de vidrio color ámbar de 50, 100, y 250 mL.
- Frasco gotero de polipropileno de 50 mL
- Pisseta de polipropileno de 250 mL
- Vasos de precipitados pyrex de vidrio de 100, 250 y 500mL.
- Probeta de vidrio de 100 mL.
- Micropipetas graduables de 2-20  $\mu$ L, 10-100  $\mu$ L y 100-1000  $\mu$ L.
- Jeringas de insulina de 1mL.
- Cutter.
- Celda de vidrio de 15 mL.
- Agitador magnético para la celda.
- Caimanes conectores.
- Cinta de teflón
- Alambre de cobre
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl).
- Electrodo de referencia de Calomelanos (KCl saturado)
- Electrodo auxiliar (barra de grafito).
- Potenciostato/ galvanostato BASi EPSILON versión 1.50
- Celda electroquímica de agitación y purga para voltamperometría. ☑ Balanza analítica Mettler Toledo AB204.
- Equipo de agua Milli-Q compuesto por un sistema de resinas intercambiadoras (Millipore Milli Q). Todo el material volumétrico empleado en las operaciones metodológicas para este tipo de determinaciones se lavó con agua desionizada de calidad Milli-Q.

### Reactivos

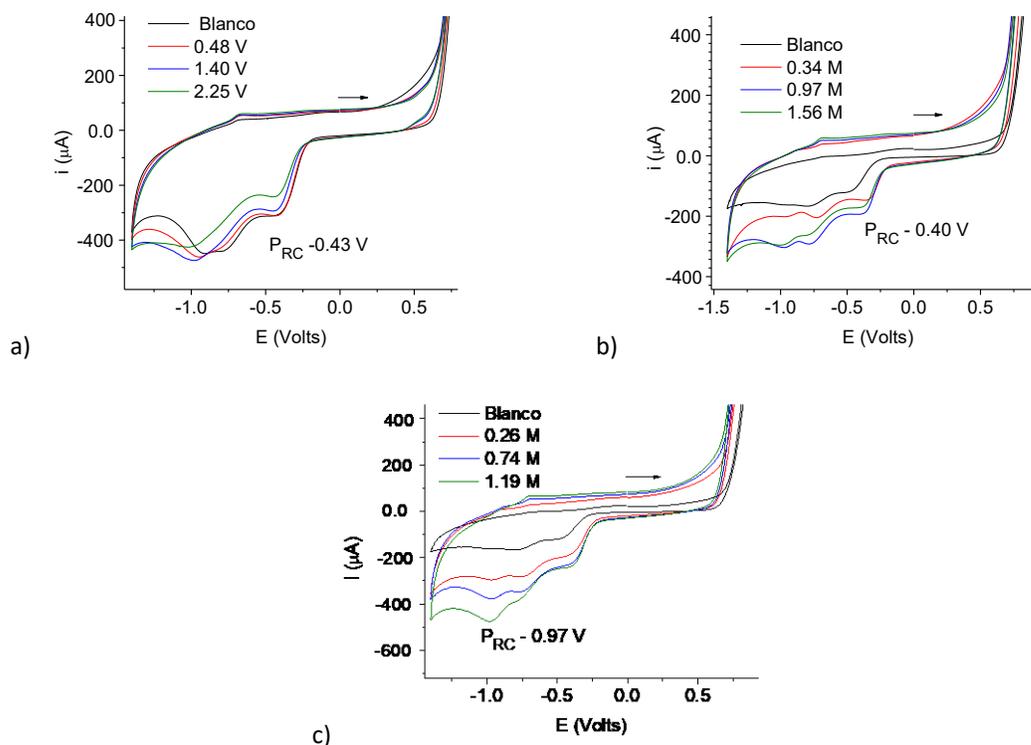
- $\alpha$ - y  $\beta$ -ciclodextrina (Fluka).
- Metanol HPLC (Fermont).
- Etanol abosoluto (Fermont)
- Alcohol isopropílico (Botica moderna)
- Polvo de grafito 99.99% (Alfa AESAR).
- Aceite Nujol (Fluka). Ácido perclórico (Merck).
- Agua desionizada (Milli-Q).
- Cloruro de potasio (JT. Baker Reactivo).
- Gas nitrógeno (INFRA)
- HClO<sub>4</sub> (Fermont)
- NaOH (Fermont)
- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Fermont)
- Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Fermont)
- Tequila *Sureño* Destilado de Agave Joven 100% de Agave, 26% alcohol en volumen. Año 2014 Lote. 7500209RE
- Anis dulce *Chinchón de la alcoholera*, 35% alcohol en volumen destilado 100%. Año 2008 Lote LVS160A
- Imperial Brandy *Torres 10*, 38% alcohol en volumen. Año 2014 Reserva R.E. 796-B2
- Vino Tinto *Anciano Tempranillo* Reserva 2008 Aged 5 years. 13% Volumen de alcohol. Año 2014 Lote L-77052347 09:05

- Solución profesional Limpiadora para todo tipo de lentes y equipo óptico *Opti clear*.  
Contiene tensoactivos, colorante, esencia y agua

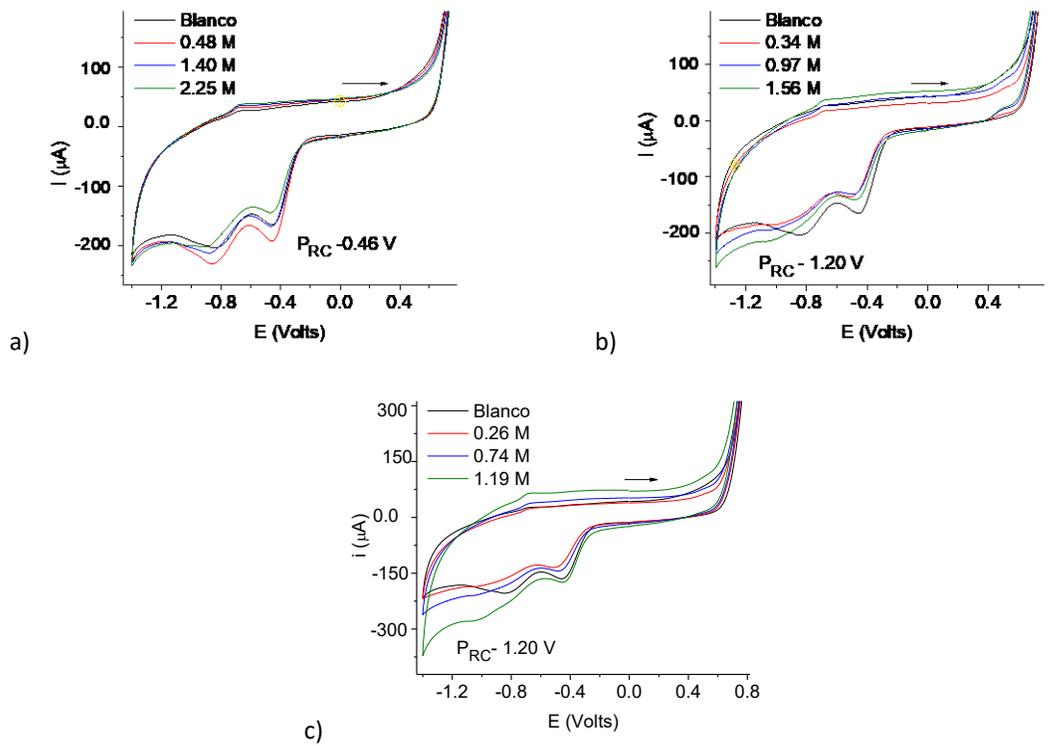
## ANEXO 5. Preparación de soluciones Stock

- Solución de HClO<sub>4</sub> 1M. Tomar una alícuota de 8.78 mL del frasco reactivo (68.9% m/m) y aforar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución de NaOH 1M. Disolver 4.01g de NaOH y aforar a 100mL
- Solución de NaClO<sub>4</sub> Colocar
- Solución de alfa-ciclodextrina 0.01 M (α-CD). Disolver 496.3 mg del reactivo en HClO<sub>4</sub> 1 M y aforar a 50 mL.
- Solución de beta-ciclodextrina 0.01 M (β-CD). Disolver 567 mg del reactivo en HClO<sub>4</sub> 1M y aforar a 50 mL.

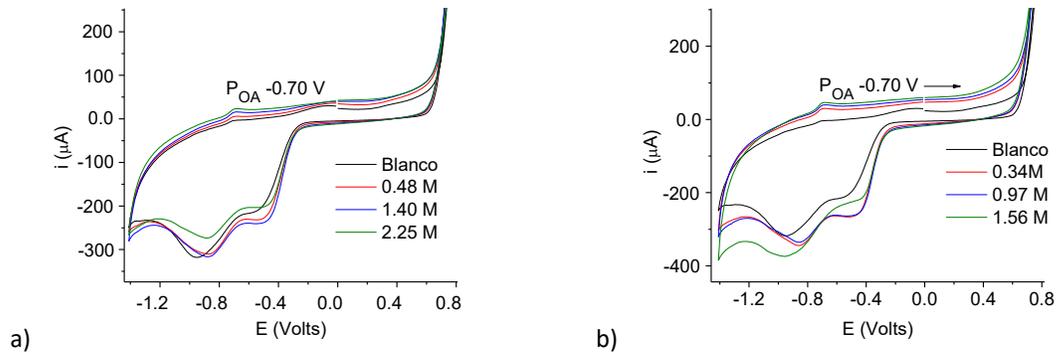
## ANEXO 6 VC pruebas con $EPC_{\beta-CD}$ modificados en diferentes medios

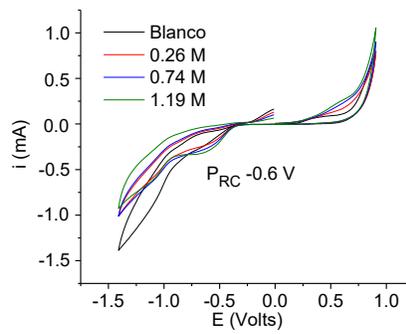


**Figura 41** VC diferentes concentraciones de analito en NaOH 1.0 M usando como electrodo de trabajo  $EPC_{\beta-CD}$  modificado en HClO<sub>4</sub> 1.0 M a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol



**Figura 42** VC diferentes concentraciones de analito en NaOH 1.0 M usando como electrodo de trabajo  $EPC_{\beta-CD}$  modificado en NaOH 1.0 M a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

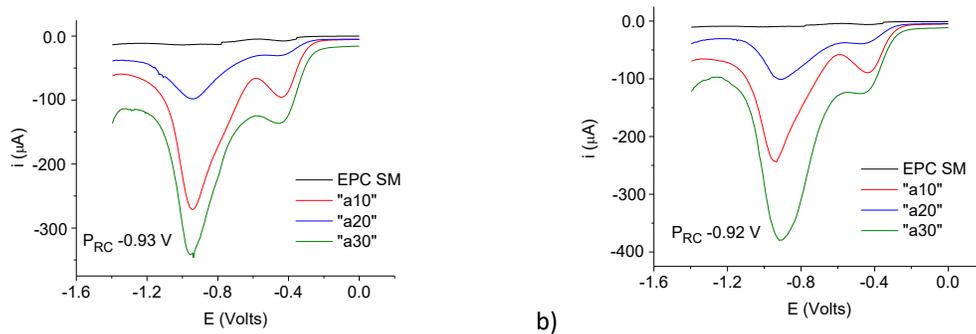




c)

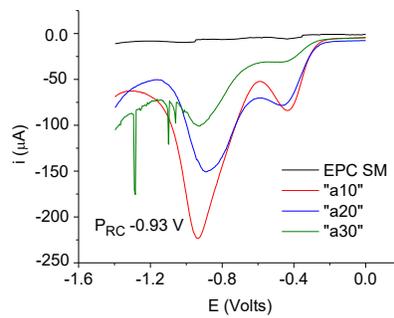
**Figura 43** VC diferentes concentraciones de analito en NaOH 1.0 M usando como electrodo de trabajo  $EPC_{\beta-CD}$  modificado en  $NaClO_4$  1.0 M a) Metanol b) Etanol c) Isopropanol

## ANEXO 7 VDP Evaluación de ciclos vs señal para los analitos



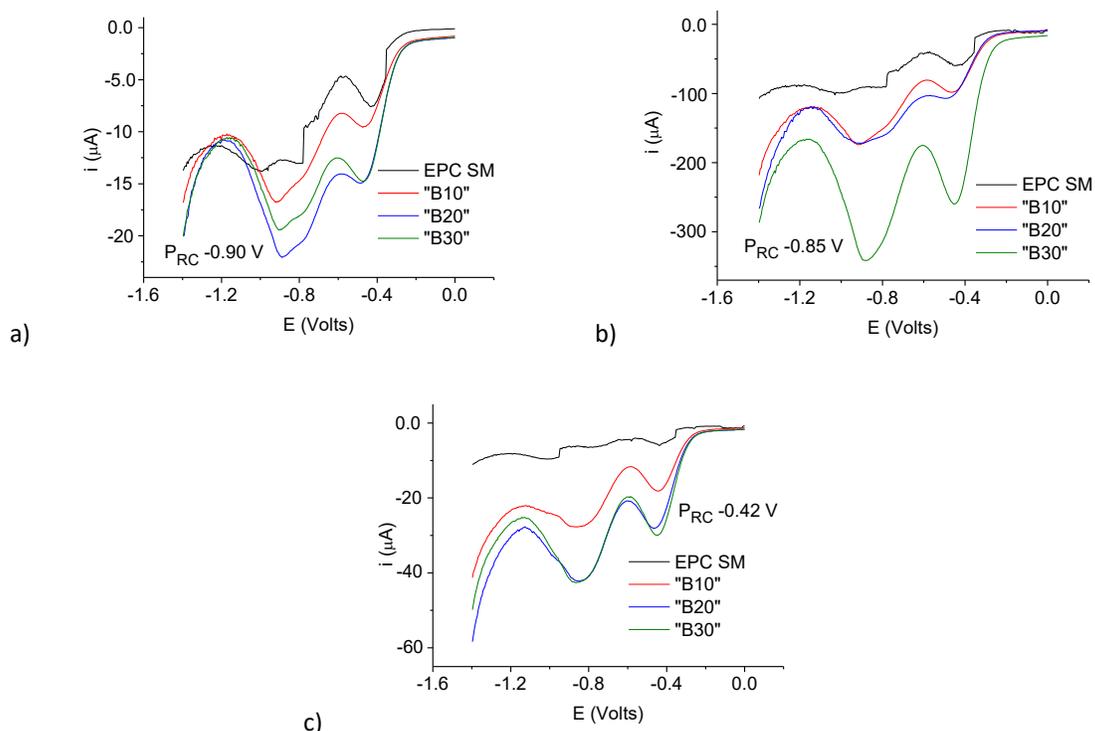
a)

b)



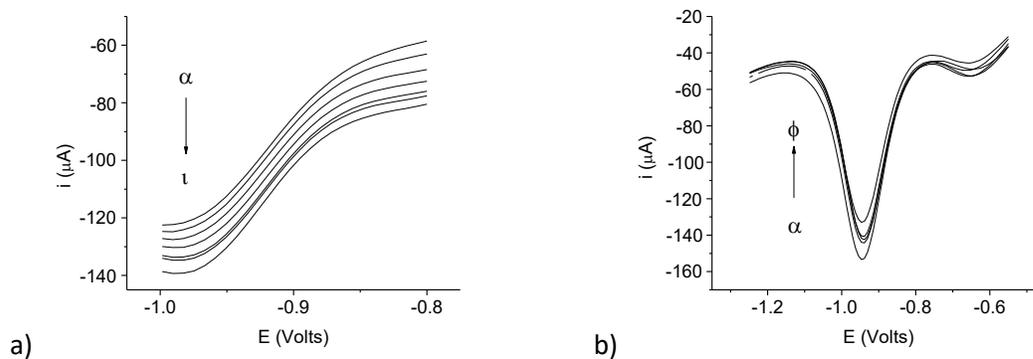
c)

**Figura 44** VDP analito en NaOH 1.0 M aplicando un pretratamiento de 0.9 V durante 10s agitación 460 rpm, usando como electrodo de trabajo  $EPC_{\alpha-CD}$  modificado en  $NaClO_4$  1.0 M con diferentes ciclos a) Metanol 1.18 M b) Etanol 0.82 M c) Isopropanol 0.62 M

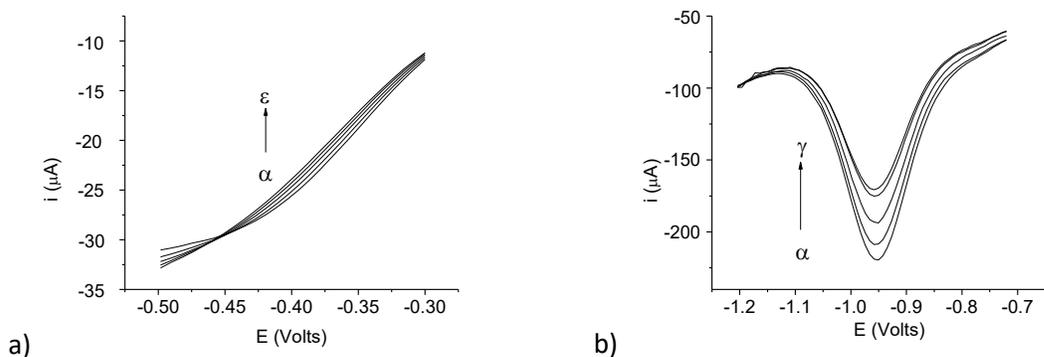


**Figura 45** VDP analito en NaOH 1.0 M aplicando un pretratamiento de 0.9 V durante 10s agitación 460 rpm, usando como electrodo de trabajo  $EPC_{\beta-CD}$  modificado en  $NaClO_4$  1.0 M con diferentes ciclos a) Metanol 1.18 M b) Etanol 0.82 M c) Isopropanol 0.62 M

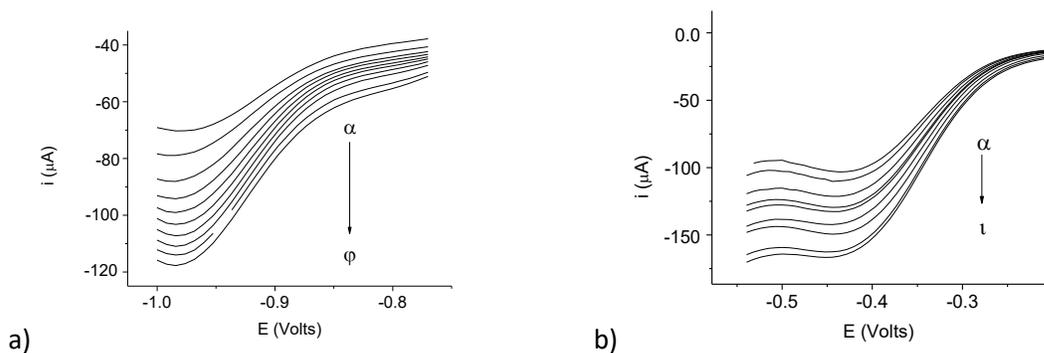
## ANEXO 8 VDP con EPC modificados con CD's para los analitos



**Figura 46** VDP para diferentes concentraciones de Metanol en el sistema **a)**  $EPC_{\alpha-CD}$  "a30" / NaOH 1M:  $\alpha$  0.12;122.7,  $\beta$  0.15;124.8,  $\chi$  0.17;128.1,  $\delta$  0.20;130.2,  $\varepsilon$  0.22;133.5,  $\phi$  0.24;134.2,  $\gamma$  0.29;138.2,  $\eta$  0.32;138.7,  $\iota$  0.34;137.0 (M; $\mu A$ ) **b)**  $EPC_{\beta-CD}$  "B20" / NaOH 1M  $\alpha$  0.12;148.5,  $\beta$  0.15;140.8,  $\chi$  0.17;140.1,  $\delta$  0.20;132.9,  $\varepsilon$  0.22;133.0,  $\phi$  0.24;123.7 (M; $\mu A$ )



**Figura 47** VDP para diferentes concentraciones de Etanol en el sistema **a)** EPC SM/ NaOH 1M:  $\alpha$  0.24;28.5,  $\beta$  0.30;28.4,  $\chi$  0.37;28.2,  $\delta$  0.43;28.0,  $\varepsilon$  0.50;27.7 (M; $\mu$ A) **b)** EPC  $\beta$ -CD "B30" / NaOH 1M  $\alpha$  0.07;269.0,  $\beta$  0.09;238.5,  $\chi$  0.10;215.9,  $\delta$  0.12;203.9,  $\varepsilon$  0.14;192.3,  $\phi$  0.15;178.2,  $\gamma$  0.17;174.7 (M; $\mu$ A)



**Figura 48** VDP para diferentes concentraciones de Isopropanol en el sistema **a)** EPC SM/ NaOH 1M:  $\alpha$  0.03;70.8,  $\beta$  0.13;79.0,  $\chi$  0.26;87.8,  $\delta$  0.38;93.3,  $\varepsilon$  0.50;97.7,  $\phi$  0.62;101.9,  $\gamma$  0.74;105.8,  $\eta$  0.86;109.8,  $\iota$  0.97;112.4,  $\varphi$  1.08;115.9 (M; $\mu$ A) **b)** EPC  $\beta$ -CD "B30" / NaOH 1M  $\alpha$  0.16;98.6,  $\beta$  0.18;113.1,  $\chi$  0.21;124.0,  $\delta$  0.23;129.5,  $\varepsilon$  0.26;136.1,  $\phi$  0.28;144.0,  $\gamma$  0.31;152.0,  $\eta$  0.33;162.6,  $\iota$  0.36;165.3 (M; $\mu$ A)

## ANEXO 9 Datos de repetibilidad EPC

### Metanol

Electrodo	EPC SM		EPC $\alpha$ -CD "a30"		EPC $\beta$ -CD "B20"	
Concentración analizada	0.1474		0.1962		0.1474	
# Prueba	E	C (M)*	E	C (M)*	E	C (M)*
1	-0.4285	0.1346	-0.9541	0.2039	-0.9601	0.1540
2	-0.4285	0.1172	-0.9592	0.2136	-0.9601	0.1639
3	-0.4285	0.1149	-0.9599	0.2105	-0.9601	0.1370
4	-0.4285	0.1099	-0.9560	0.2926	-0.9601	0.1459
5	-0.4285	0.1238	-0.9760	0.2419	-0.9601	0.1568
6	-0.4285	0.1255	-0.9680	0.3090	-0.9601	0.1545
7	-0.4285	0.1332	-0.9680	0.2475	-0.9601	0.1645
8	-0.4285	0.1287	-0.9680	0.1885	-0.9601	0.1344
9	-0.4285	0.1436	-0.9680	0.2087	-0.9601	0.1522

10	-0.4285	0.1223	-0.9601	0.2243	-0.9601	0.1675
<b>Promedio</b>	<b>-0.4285</b>	<b>0.1247</b>	<b>-0.9637</b>	<b>0.1860</b>	<b>-0.9601</b>	<b>0.1526</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0098</b>	<b>0.0065</b>	<b>0.0302</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0054</b>
<b>CV (%)</b>	<b>0.0000</b>	<b>7.8544</b>	<b>-0.6766</b>	<b>16.2201</b>	<b>0.0000</b>	<b>3.5156</b>

\* Concentración determinada (M)

#### Etanol

<b>Electrodo</b>	<b>EPC SM</b>		<b><math>EPC_{\alpha-CD}</math> "a30"</b>		<b><math>EPC_{\beta-CD}</math> "B30"</b>	
Concentración analizada (M)	0.2365		0.2365		0.1022	
# Prueba	E	C (M)	E	C (M)	E	C (M)
1	-0.4364	0.2835	-0.9363	0.1965	-0.9442	0.1034
2	-0.4364	0.2790	-0.9363	0.1965	-0.9442	0.1022
3	-0.4364	0.2611	-0.9363	0.2185	-0.9442	0.1054
4	-0.4364	0.2567	-0.9363	0.2014	-0.9442	0.1024
5	-0.4364	0.2706	-0.9363	0.1807	-0.9442	0.0953
6	-0.4364	0.2555	-0.9363	0.1910	-0.9442	0.1034
7	-0.4364	0.2652	-0.9363	0.2078	-0.9442	0.1066
8	-0.4364	0.2844	-0.9363	0.2206	-0.9442	0.1089
9	-0.4364	0.2859	-0.9363	0.2326	-0.9442	0.1136
10	-0.4364	0.2877	-0.9363	0.2407	-0.9442	0.1149
<b>Promedio</b>	<b>-0.4364</b>	<b>0.2325</b>	<b>-0.9363</b>	<b>0.2298</b>	<b>-0.9442</b>	<b>0.1051</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0103</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0200</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0057</b>
<b>CV (%)</b>	<b>0.0000</b>	<b>4.4437</b>	<b>0.0000</b>	<b>8.6935</b>	<b>0.0000</b>	<b>5.4104</b>

#### Isopropanol

<b>Electrodo</b>	<b>EPC SM</b>		<b><math>EPC_{\alpha-CD}</math> "a10"</b>		<b><math>EPC_{\beta-CD}</math> "B30"</b>	
Concentración analizada (M)	0.1806		0.1806		0.2313	
# Prueba	E	C (M)	E	C (M)	E	C (M)
1	-0.9587	0.0161	-0.9629	0.1897	-0.4047	0.3037
2	-0.9569	0.0122	-0.9589	0.1781	-0.4047	0.3101
3	-0.9565	0.0137	-0.9593	0.1906	-0.4047	0.2928
4	-0.9680	0.0195	-0.9680	0.1867	-0.4047	0.2791
5	-0.9680	0.0136	-0.9680	0.1768	-0.4047	0.3061
6	-0.9680	0.0216	-0.9680	0.1627	-0.4047	0.2942
7	-0.9601	0.0113	-0.9680	0.1869	-0.4047	0.3320
8	-0.9601	0.0107	-0.9680	0.1705	-0.4047	0.3237
9	-0.9601	0.0132	-0.9601	0.1656	-0.4047	0.3213
10	-0.9601	0.0131	-0.9599	0.1774	-0.4047	0.3251
<b>Promedio</b>	<b>-0.9608</b>	<b>0.1476</b>	<b>-0.9637</b>	<b>0.1790</b>	<b>-0.4047</b>	<b>0.3070</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0052</b>	<b>0.0350</b>	<b>0.0042</b>	<b>0.0096</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0171</b>
<b>CV (%)</b>	<b>0.5402</b>	<b>23.7219</b>	<b>-0.4373</b>	<b>5.3731</b>	<b>0.0000</b>	<b>5.5567</b>

## ANEXO 10 VDP con electrodo de Au como electrodo de trabajo

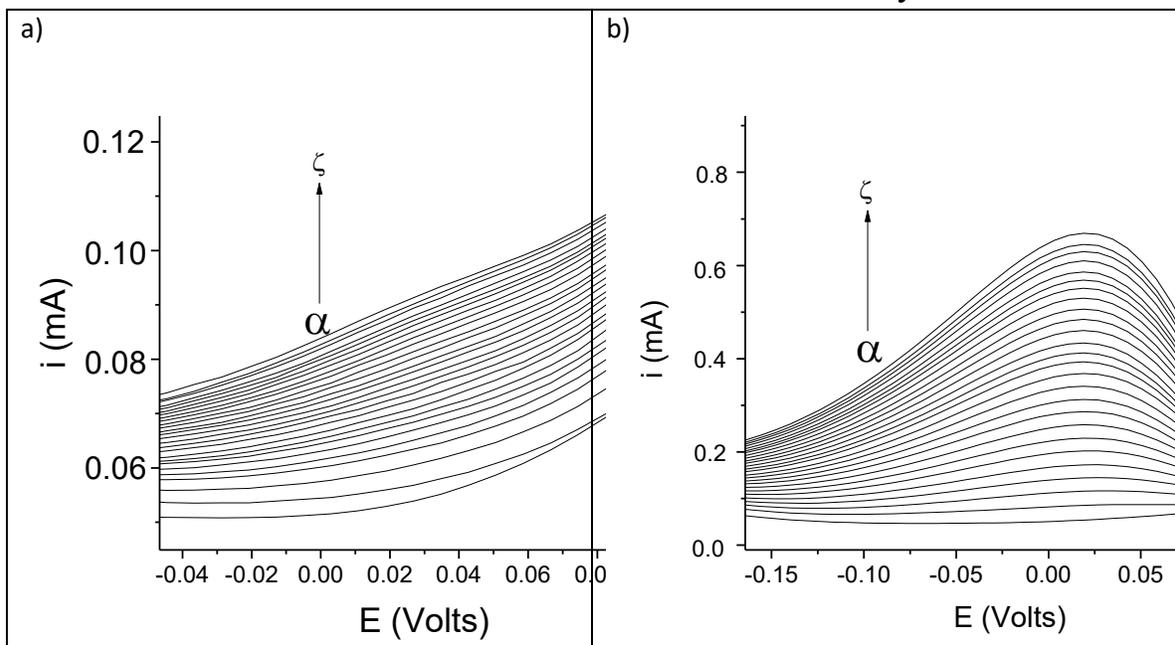


Figura 49 VDP para diferentes concentraciones de Metanol en el sistema electrodo de oro/ NaOH 1M:

(Blanco)  $0.00;0.0531$ ,  $\beta 0.05;0.0567$ ,  $\chi 0.10;0.0600$ ,  $\delta 0.15;0.0626$ ,  $\varepsilon 0.20;0.0640$ ,  $\phi 0.24;0.0658$ ,  $\gamma 0.29;0.0672$ ,  $\eta 0.34;0.0684$ ,  $\iota 0.39;0.0698$ ,  $\varphi 0.44;0.0711$ ,  $\kappa 0.48;0.0725$ ,  $\lambda 0.53;0.0735$ ,  $\mu 0.58;0.0747$ ,  $\nu 0.63;0.0760$ ,  $\omicron 0.67;0.0770$ ,  $\pi 0.72;0.0784$ ,  $\theta 0.77;0.0795$ ,  $\rho 0.81;0.0808$ ,  $\sigma 0.86;0.0818$ ,  $\tau 0.90;0.0831$ ,  $\upsilon 0.95;0.0840$ ,  $\varpi 1.00;0.0847$ ,  $\omega 1.04;0.0859$ ,  $\xi 1.09;0.0871$ ,  $\psi 1.13;0.0880$ ,  $\zeta 1.18;0.0890$  (M,mA) **b)** VDP para diferentes concentraciones de Metanol en el sistema electrodo de oro/ NaOH 1M:

$\alpha$  (Blanco)  $0.00;0.05$ ,  $\beta 0.03;0.09$ ,  $\chi 0.07;0.12$ ,  $\delta 0.10;0.14$ ,  $\varepsilon 0.14;0.17$ ,  $\phi 0.17;0.20$ ,  $\gamma 0.20;0.23$ ,  $\eta 0.24;0.26$ ,  $\iota 0.27;0.28$ ,  $\varphi 0.30;0.31$ ,  $\kappa 0.34;0.34$ ,  $\lambda 0.37;0.36$ ,  $\mu 0.40;0.39$ ,  $\nu 0.43;0.41$ ,  $\omicron 0.47;0.43$ ,  $\pi 0.50;0.46$ ,  $\theta 0.53;0.48$ ,  $\rho 0.56;0.50$ ,  $\sigma 0.60;0.52$ ,  $\tau 0.63;0.54$ ,  $\upsilon 0.66;0.56$ ,  $\varpi 0.69;0.58$ ,  $\omega 0.72;0.61$ ,  $\xi 0.75;0.62$ ,  $\psi 0.78;0.64$ ,  $\zeta 0.82;0.66$  (M,mA)

## ANEXO 11 Ecuaciones de las curvas de adición de estándar

### Metanol cuantificación con EPC

Muestra	Electrodo	m ( $\mu\text{A}/\mu\text{L}$ Estándar)	b ( $\mu\text{A}$ )	$r^2$
	EPC SM	$-0.78 \pm 0.18$	$-24.80 \pm 2.55$	$0.9863 \pm 0.0064$
Tequila <i>Sureño</i> Destilado de Agave Joven	a30	$-0.22 \pm 0.05$	$29.10 \pm 5.24$	$-0.9605 \pm 0.0329$
	B20	$0.69 \pm 0.03$	$114.72 \pm 5.46$	$0.9771 \pm 0.0040$

### Etanol cuantificación con EPC

Muestra	Electrodo	m ( $\mu\text{A}/\mu\text{L}$ Estándar)	b ( $\mu\text{A}$ )	$r^2$
	EPC SM	$-0.07 \pm 0.01$	$-4.64 \pm 1.85$	$-0.9678 \pm 0.0455$
Anis dulce <i>Chinchón de la alcoholera</i>	a30	$0.22 \pm 0.10$	$29.67 \pm 8.39$	$0.9374 \pm 0.0272$
	B30	$3.88 \pm 1.61$	$124.97 \pm 44.71$	$0.9224 \pm 0.0163$
Imperial Brandy <i>Torres</i>	EPC SM	$0.15 \pm 0.02$	$-13.73 \pm 0.18$	$0.9477 \pm 0.0363$
	a30	$2.07 \pm 0.00$	$27.86 \pm 3.03$	$0.9739 \pm 0.0144$
	B30	$3.03 \pm 0.84$	$61.54 \pm 37.34$	$0.9355 \pm 0.0172$
Vino Tinto Anciano <i>Tempranillo</i>	EPC SM	$0.09 \pm 0.03$	$-14.55 \pm 1.34$	$0.8281 \pm 0.1077$

a30	0.33 ± 0.04	32.57 ± 8.48	0.9609 ± 0.0216
B30	7.23 ± 2.12	129.96 ± 52.87	0.9802 ± 0.0026

### Isopropanol en Solución limpiadora *Opti clear* cuantificación con EPC

Electrodo	m (μA/μL Estándar)	b (μA)	r <sup>2</sup>
EPC SM	1.29 ± 0.16	284.03 ± 36.98	0.9686 ± 0.0053
a10	0.39 ± 0.05	-13.17 ± 3.10	0.9811 ± 0.0106
B30	-0.48 ± 0.06	-28.01 ± 3.84	0.9875 ± 0.0124

### Cuantificación con electrodo de Oro

Análisis	m (mA/μL Estándar)	b (mA)	r <sup>2</sup>
Tequila <i>Sureño</i> Destilado de Agave Joven <i>Sureño</i> cuantificación de Metanol	2.46E-05 ± 5.09E-06	0.0332 ± 0.0013	0.9487 ± 0.0374
Anis dulce <i>Chinchón de la alcoholera</i> cuantificación de Etanol	7.97E-04 ± 1.01E-05	0.0696 ± 0.0029	0.9985 ± 0.0005
Imperial Brandy <i>Torres 10</i> Brandy cuantificación de Etanol	1.38E-03 ± 7.49E-06	0.1165 ± 0.0081	0.9921 ± 0.0000
Vino Tinto <i>Anciano Tempranillo</i> cuantificación de Etanol	2.36E-03 ± 1.20E-04	0.0225 ± 0.0039	0.9918 ± 0.0028
Solución limpiadora <i>Opti clear</i> cuantificación de Isopropanol	1.08E-03 ± 1.86E-05	0.0156 ± 0.0030	0.9965 ± 0.0009

## Capítulo 5 Referencias

- 1** Becerra Pérez L. La industria del etanol en México. *Economíaunam*, 2009; 16 (6) 82-98.
- 2** Johansson T, Burnham L. *Renewable energy*. Washington: Island Press; 1993.
- 3** DEMİRBAŞ A. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. *Energy Sources*. 2005;27(4):327-337.
- 4** Tephly T. The toxicity of methanol. *Life Sciences*. 1991;48(11):1031-1041.
- 5** Fortunato F, Vieira A, Gomes Neto J, Donati G, Jones B. Expanding the potentialities of standard dilution analysis: Determination of ethanol in gasoline by Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*. 2017;133:76-80.
- 6** Zhang X, Zheng F, Lin Z, Johansen S, Yu T, Liu Y et al. Simultaneous determination of ethanol's four types of non-oxidative metabolites in human whole blood by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2017;963:68-75.
- 7** Zuriarrain A, Zuriarrain J, Villar M, Berregi I. Quantitative determination of ethanol in cider by <sup>1</sup>H NMR spectrometry. *Food Control*. 2015;50:758-762.
- 8** Pereira P, Sousa R, Munoz R, Richter E. Simultaneous determination of ethanol and methanol in fuel ethanol using cyclic voltammetry. *Fuel*. 2013;103:725-729.
- 9** Kauranen P, Skou E, Munk J. Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt + Ru catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;404(1):1-13.
- 10** Caram J, Gutiérrez C. Cyclic voltammetric and potential-modulated reflectance spectroscopic study of the electroadsorption of methanol and ethanol on a platinum electrode in acid and alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;323(1-2):213-230.
- 11** Holm T, Dahlstrøm P, Burheim O, Sunde S, Harrington D, Seland F. Method for studying high temperature aqueous electrochemical systems: Methanol and glycerol oxidation. *Electrochimica Acta*. 2016;222:1792-1799.
- 12** Ciszewski A, Milczarek G. Glassy carbon electrode modified by conductive, polymeric nickel(II) porphyrin complex as a 3D homogeneous catalytic system for methanol oxidation in basic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997;426(1-2):125-130.
- 13** Thamer B, El-Newehy M, Al-Deyab S, Abdelkareem M, Kim H, Barakat N. Cobalt-incorporated, nitrogen-doped carbon nanofibers as effective non-precious catalyst for methanol electrooxidation in alkaline medium. *Applied Catalysis A: General*. 2015;498:230-240.
- 14** Cinti S, Basso M, Moscone D, Arduini F. A paper-based nanomodified electrochemical biosensor for ethanol detection in beers. *Analytica Chimica Acta*. 2017;960:123-130.

- 
- 15** Zhang L, Xu Z, Sun X, Dong S. A novel alcohol dehydrogenase biosensor based on solid-state electrogenerated chemiluminescence by assembling dehydrogenase to Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Au nanoparticles aggregates. *Biosensors and Bioelectronics*. 2007;22(6):1097-1100.
- 16** Qu Y, Wang L, Li C, Gao Y, Kyong Sik J, Rao J et al. Quantitative pinhole on-line electrochemical mass spectrometry study on ethanol electro-oxidation at carbon-supported Pt and Ir-containing catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(1):228-235.
- 17** Guillén-Villafuerte O, García G, Arévalo M, Rodríguez J, Pastor E. New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration. *Electrochemistry Communications*. 2016;63:48-51.
- 18** Wang X, Zhu F, He Y, Wang M, Zhang Z, Ma Z et al. Highly active carbon supported ternary PdSnPt<sub>x</sub> (x = 0.1–0.7) catalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline and acid media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016;468:200-210.
- 19** Tarnowski D, Korzeniewski C. Amperometric detection with membrane-based sampling for percent-level determinations of ethanol. *Analytica Chimica Acta*. 1996;332(2-3):111-121.
- 20** López-Suárez F, Carvalho-Filho C, Bueno-López A, Arboleda J, Echavarría A, Eguiluz K et al. Platinum–tin/carbon catalysts for ethanol oxidation: Influence of Sn content on the electroactivity and structural characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(37):12674-12686.
- 21** Hiltrop D, Masa J, Maljusch A, Xia W, Schuhmann W, Muhler M. Pd deposited on functionalized carbon nanotubes for the electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochemistry Communications*. 2016;63:30-33.
- 22** Zhang F, Zhou D, Zhou M. Ethanol electrooxidation on Pd/C nanoparticles in alkaline media. *Journal of Energy Chemistry*. 2016;25(1):71-76.
- 23** Liu Q, Jiang K, Fan J, Lin Y, Min Y, Xu Q et al. Manganese Dioxide Coated Graphene Nanoribbons Supported Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media. *Electrochimica Acta*. 2016;203:91-98.
- 24** Oh S, Selvaraj R, Kim Y. Synthesis of paper-based porous gold electrode for electrocatalytic oxidation of ethanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;26:95-99.
- 25** Feng Y, Bin D, Yan B, Du Y, Majima T, Zhou W. Porous bimetallic PdNi catalyst with high electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;493:190-197.
- 26** Kakaei K, Marzang K. One – Step synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide with NiCo nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016;462:148-153.
- 27** Das M, Goswami P. Direct electrochemistry of alcohol oxidase using multiwalled carbon nanotube as electroactive matrix for biosensor application. *Bioelectrochemistry*. 2013;89:19-25.

- 
- 28** González Pereira M, Dávila Jiménez M, Elizalde M, Manzo-Robledo A, Alonso-Vante N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. *Electrochimica Acta*. 2004;49(22-23):3917-3925.
- 29** Maksić A, Smiljanić M, Miljanić Š, Rakočević Z, Štrbac S. Ethanol Oxidation on Rh/Pd(poly) in Alkaline Solution. *Electrochimica Acta*. 2016;209:323-331.
- 30** Zhu Z, Kao C, Wu R. A highly sensitive ethanol sensor based on Ag@TiO<sub>2</sub> nanoparticles at room temperature. *Applied Surface Science*. 2014;320:348-355.
- 31** S. Behera S, Raj C. Self-assembled monolayers of thio-substituted nucleobases on gold electrode for the electroanalysis of NADH, ethanol and uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;128(1):31-38.
- 32** Wang P, Lin X, Yang B, Jin J, Hardacre C, Yu N et al. Activity Enhancement of Tetrahedral Pd Nanocrystals by Bi Decoration towards Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media. *Electrochimica Acta*. 2015;162:290-299.
- 33** Freitas R, Pereira E, Christensen P. The selective oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub> at Ptpc/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes. *Electrochemistry Communications*. 2011;13(10):1147-1150.
- 34** van Drunen J, Napporn T, Kokoh B, Jerkiewicz G. Electrochemical oxidation of isopropanol using a nickel foam electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;716:120-128.
- 35** sun S, Lin Y. In situ FTIR spectroscopic investigations of reaction mechanism of isopropanol oxidation on platinum single crystal electrodes. *Electrochimica Acta*. 1996;41(5):693-700.
- 36** Sun S, Yang D, Tian Z. In situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of n-propanol and isopropanol at a platinum electrode in sulphuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990;289(1-2):177-187.
- 37** Rehioui A, Johansson G. Electrochemical behaviour of isopropanol at platinum electrodes. *Talanta*. 1971;18(3):329-337.
- 38** Pezzatini G, Foresti M, Moncelli M, Guidelli R. Comparative adsorption study of tert-pentanol and isopropanol on mercury and gallium from aqueous 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 32°C. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991;146(2):452-462.
- 39** Beck F, Schulz H. Kinetics of the anodic oxidation of isopropanol on chromium/titanium—oxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987;229(1-2):339-352.
- 40** Fujihira M, Tasaki S, Osa T, Kuwana T. Photo-assisted electrochemical oxidation of isopropanol to acetone on a chemically modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1983;150(1-2):665-672.
- 41** Mohd Azhar S, Abdulla R, Jambo S, Marbawi H, Gansau J, Mohd Faik A et al. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*. 2017;10:52-61.

- 
- 42** Pingarrón Carrazón J, Sánchez Batanero P. Química electroanalítica. Madrid: Síntesis; 2003. 325-337.
- 43** Loftsson T, Magnúsdóttir A, Másson M, Sigurjónsdóttir J. Self-Association and Cyclodextrin Solubilization of Drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2002;91(11):2307-2316.
- 44** Loftsson T, Másson M, Brewster M. Self-Association of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2004;93(5):1091-1099.
- 45** Loftsson T, Jarho P, Másson M, Järvinen T. Cyclodextrins in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2005;2(2):335-351.
- 46** T. Loftsson T, Magnúsdóttir A, Másson M, Sigurjónsdóttir J. Self-Association and Cyclodextrin Solubilization of Drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2002;91(11):2307-2316.
- 47** Kwatczak A, Duszczyk K, Bielejewska A. Comparison of chiral separation of basic drugs in capillary electrophoresis and liquid chromatography using neutral and negatively charged cyclodextrins. *Analytica Chimica Acta*. 2009;645(1-2):98-104.
- 48** Zhang Q, Li S, Lai W, Cheung H.  $\beta$ -Cyclodextrin facilitates simultaneous analysis of six bioactive components in *Rhizoma Smilacis Glabrae* by capillary zone electrophoresis. *Food Chemistry*. 2009;113(2):684-691.
- 49** Denz M, Haralampiev I, Schiller S, Szente L, Herrmann A, Huster D et al. Interaction of fluorescent phospholipids with cyclodextrins. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2016;194:37-48.
- 50** Wei M, Li N, Gu Z, Zhou X. Electrochemical behavior of films of C60-dimethyl-( $\beta$ -cyclodextrin) (1:1 and 1:2) inclusion complexes in mixed water and acetonitrile solutions. *Electrochimica Acta*. 2000;45(27):4441-4447.
- 51** Haddad R, Holzinger M, Villalonga R, Neumann A, Roots J, Maaref A et al. Pyrene-adamantane- $\beta$ -cyclodextrin: An efficient host-guest system for the biofunctionalization of SWCNT electrodes. *Carbon*. 2011;49(7):2571-2578.
- 52** Mirković J, Lović J, Ivić M, Mijin D. Electrooxidative Behavior of Arylazo Pyridone Dyes and Their Inclusion Complexes on Gold Electrode in 0.1M NaOH. *Electrochimica Acta*. 2014;137:705-713.
- 53** Manzanares M, Solís V, de Rossi R. Effect of cyclodextrins on the electrochemical behaviour of ascorbic acid on gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;407(1-2):141-147.
- 54** Vasantha V, Phani K. Effect of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin on the electrochemical oxidation and polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2002;520(1-2):79-88.
- 55** Amatore C, Buriez O, Labbé E, Verpeaux J. Supramolecular effects of cyclodextrins on the electrochemical reduction and reactivity of aromatic carbonyl compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;621(2):134-145.
- 56** Qin Q, Bai X, Hua Z. Electropolymerization of a conductive  $\beta$ -cyclodextrin polymer on reduced graphene oxide modified screen-printed electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;782:50-58.

- 
- 57** Zhang Z, Gu S, Ding Y, Shen M, Jiang L. Mild and novel electrochemical preparation of  $\beta$ -cyclodextrin/graphene nanocomposite film for super-sensitive sensing of quercetin. *Biosensors and Bioelectronics*. 2014;57:239-244.
- 58** Lv M, Wang X, Li J, Yang X, Zhang C, Yang J et al. Cyclodextrin-reduced graphene oxide hybrid nanosheets for the simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) using square wave anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*. 2013;108:412-420.
- 59** Yang H, Zhu Y, Chen D, Li C, Chen S, Ge Z. Electrochemical biosensing platforms using poly-cyclodextrin and carbon nanotube composite. *Biosensors and Bioelectronics*. 2010;26(1):295-298.
- 60** Chen M, Diao G. Electrochemical study of mono-6-thio- $\beta$ -cyclodextrin/ferrocene capped on gold nanoparticles: Characterization and application to the design of glucose amperometric biosensor. *Talanta*. 2009;80(2):815-820.
- 61** Palanisamy S, Kokulnathan T, Chen S, Velusamy V, Ramaraj S. Voltammetric determination of Sudan I in food samples based on platinum nanoparticles decorated on graphene- $\beta$ -cyclodextrin modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;794:64-70.
- 62** Hasanzadeh M, Shadjou N, Marandi M. Graphene quantum dot functionalized by chitosan and beta-cyclodextrin as a new support nanocomposite material for efficient methanol electrooxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;688:171-186.
- 63** Chen M, Meng Y, Zhou J, Diao G. Platinum nanoworms self-assemble on  $\beta$ -cyclodextrin polymer inclusion complexes functionalized reduced graphene oxide as enhanced catalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2014;265:110-117.
- 64** Zhang W, Chen M, Gong X, Diao G. Universal water-soluble cyclodextrin polymer-carbon nanomaterials with supramolecular recognition. *Carbon*. 2013;61:154-163.
- 65** Yi Q, Sun L, Liu X, Nie H. Palladium-nickel nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes modified with  $\beta$ -cyclodextrin for electrooxidation of alcohols. *Fuel*. 2013;111:88-95.
- 66** Zaidi S. Facile and efficient electrochemical enantiomer recognition of phenylalanine using  $\beta$ -Cyclodextrin immobilized on reduced graphene oxide. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017;94:714-718.
- 67** Saghatforoush L, Hasanzadeh M, Shadjou N.  $\beta$ -Cyclodextrin/graphene oxide grafted sulfonic acid: Application for electro-oxidation and determination of cadaverine in fish samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;714-715:79-84.
- 68** Palanisamy S, Sakthinathan S, Chen S, Thirumalraj B, Wu T, Lou B et al. Preparation of  $\beta$ -cyclodextrin entrapped graphite composite for sensitive detection of dopamine. *Carbohydrate Polymers*. 2016;135:267-273.
- 69** Palanisamy S, Thirumalraj B, Chen S. A novel amperometric nitrite sensor based on screen printed carbon electrode modified with graphite/ $\beta$ -cyclodextrin composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;760:97-104.

- 
- 70** Wei M, Tian D, Liu S, Zheng X, Duan S, Zhou C.  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized graphene material: A novel electrochemical sensor for simultaneous determination of 2-chlorophenol and 3-chlorophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;195:452-458.
- 71** Yao Y, Zhang L, Xu J, Wang X, Duan X, Wen Y. Rapid and sensitive stripping voltammetric analysis of methyl parathion in vegetable samples at carboxylic acid-functionalized SWCNTs- $\beta$ -cyclodextrin modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;713:1-8.
- 72** Zhang F, Gu S, Ding Y, Zhang Z, Li L. A novel sensor based on electropolymerization of  $\beta$ -cyclodextrin and L-arginine on carbon paste electrode for determination of fluoroquinolones. *Analytica Chimica Acta*. 2013;770:53-61.
- 73** Tian X, Cheng C, Yuan H, Du J, Xiao D, Xie S et al. Simultaneous determination of L-ascorbic acid, dopamine and uric acid with gold nanoparticles- $\beta$ -cyclodextrin-graphene-modified electrode by square wave voltammetry. *Talanta*. 2012;93:79-85.
- 74** Zhao H, Ji X, Wang B, Wang N, Li X, Ni R et al. An ultra-sensitive acetylcholinesterase biosensor based on reduced graphene oxide-Au nanoparticles- $\beta$ -cyclodextrin/Prussian blue-chitosan nanocomposites for organophosphorus pesticides detection. *Biosensors and Bioelectronics*. 2015;65:23-30.
- 75** IZAOUEN N, BOUCHTA D, ZEJLI H, KAOUTIT M, STALCUP A, TEMSAMANI K. Electrosynthesis and analytical performances of functionalized poly (pyrrole/ $\beta$ -cyclodextrin) films. *Talanta*. 2005;66(1):111-117.
- 76** Wang G, Liu X, Yu B, Luo G. Electrocatalytic response of norepinephrine at a  $\beta$ -cyclodextrin incorporated carbon nanotube modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;567(2):227-231.
- 77** El Ries M, Abdel Ghany M, Hussin L, El-Anwar F, Mohamed A. Voltammetric behavior of ketoconazole and its determination in cosmetic preparation using a  $\beta$ -cyclodextrin modified glassy carbon electrode. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*. 2013;51(1):49-55.
- 78** Roa Morales G, Ramírez Silva T, Galicia L. Carbon paste electrodes electrochemically modified with cyclodextrins. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2003;7(6):355-360.
- 79** Das M, Goswami P. Direct electrochemistry of alcohol oxidase using multiwalled carbon nanotube as electroactive matrix for biosensor application. *Bioelectrochemistry*. 2013;89:19-25.
- 80** Preedy V. *Beer in Health and Disease Prevention*. Academic Press; 2011:1055-1065
- 81** Suib S. *New and future developments in catalysis*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology; 2013: 33-67
- 82** Sallum L, Gonzalez E, Feliu J. Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites. *Electrochemistry Communications*. 2016;72:83-86.

- 
- 83** Hernández Jiménez A. Determinación electroanalítica de metronidazol con electrodos de pasta de carbono modificados con Ciclodextrinas [Maestro en Ciencias Químicas]. Facultad de química, Universidad Autónoma del Estado de México; 2015.
- 84** Meneses Marcel Alfredo, Rojas Lázara, Sifontes Rodríguez Sergio, López Yamilé, Sariago Ramos Idalia. Aplicación de un método alternativo al conteo en cámara de Neubauer para determinar la concentración de *Trichomonas vaginalis*. Rev Cubana Med Trop [Internet]. 2001 Dic [citado 2017 Oct 01]; 53( 3 ): 180-188. Disponible en: [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0375-07602001000300006&lng=es](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0375-07602001000300006&lng=es).
- 85** Retna Raj C, Ramaraj R. Electrochemical study of the cyclodextrin encapsulation of a macrocyclic nickel complex. *Electrochimica Acta*. 1999;44(16):2685-2691.
- 86** Metrohm. NOVA Voltammetric Analysis Potentiometric Stripping Analysis Tutorial. Versión 1.11.0
- 87** Universidade Federal de Goiás Instituto de Química. Esquema Voltamperometría diferencial de pulson [Internet]. 2015 [cited 4 October 2017]. Available from: <http://slideplayer.com.br/slide/3214441/>
- 88** Kissinger P, Heineman W. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 1983;60(9):702.
- 89** Ellison S, Thompson M. Standard additions: myth and reality. *The Analyst*. 2008;133(8):992