

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

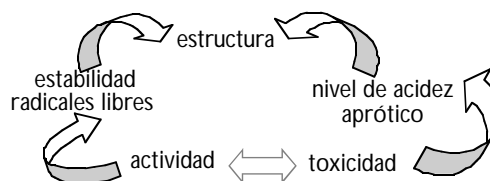
La investigación en este campo implica la puesta a punto de las condiciones operatorias óptimas para resolver el análisis que una muestra, que en lo general son complejas, exige. Cada problema en particular requiere investigar diferentes aspectos. En nuestro laboratorio hemos desarrollado diversas líneas de investigación electroanalítica, que nos han permitido resolver tanto problemas interdisciplinarios como el desarrollo metodológico de la electroquímica analítica misma.

Caracterización electroanalítica

Electroreducción de moléculas orgánicas en medios apróticos a pH controlado

Este estudio básico nos ha permitido determinar los productos de la reducción de compuestos quinoideos con propiedades farmacológicas⁽¹⁾, nitroderivados⁽²⁻³⁾ básicos en el estudio de nitrofármacos como el metronidazol. Dichos estudios nos han permitido abordar el estudio de la electrooxidación de aminas⁽⁴⁾ aromáticas y derivados de dihidropirimidonas con propiedades farmacológicas bloqueadoras de canales de Ca(II).

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



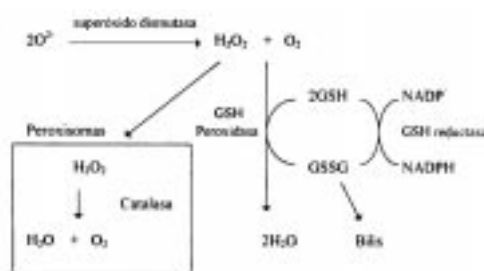
Una utilidad adicional muy importante del conocimiento del mecanismo de las reacciones electro-orgánicas, se encuentra en el diseño de las condiciones óptimas en Química Sintética. Por ejemplo, es posible aumentar el rendimiento y la selectividad de la metilación de sustrato orgánicos si se realiza por vía electroquímica⁽⁵⁾.

El estudio de estos medios permite estudiar moléculas más complejas y aplicarlas a transformaciones selectivas. Tal es el caso de la hemoglobina, y su afinidad a sustratos hidrofóbicos⁽⁶⁾.

Caracterización electroanalítica de metabolitos y enzimas del estrés oxidativo.

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





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

En nuestro laboratorio hemos caracterizado electroanalíticamente a las enzimas catalasa, superóxido dismutasa⁽⁷⁾ y glutación reductasa⁽⁸⁾, y hemos detectado la actividad redox de la glutación peroxidasa por reducción del selenio en su estructura. La información de K_m , de la velocidad máxima de transformación enzimática, y el tipo de actividad enzimática permite diseñar métodos analíticos cinéticos hacia los metabolitos involucrados en dichos procesos.

Caracterización electroanalítica de Caseopeínas.

Los complejos de coordinación de Cu(II) con ciertos ligantes, han mostrado ampliamente actividad anticancerígena. La polarografía diferencial de pulsos nos ha permitido detectar dichos complejos, sus componentes y sus posibles compuestos de degradación. Dicha técnica permite efectuar los análisis en muestras biológicas con un mínimo de tratamiento de muestras, y realizar estudios de biodegradación del principio activo⁽⁹⁾. Este tipo de estudios puede aplicarse a medicamentos de muy variada naturaleza.

Medición y monitoreo electroanalíticos

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

Determinación de H_2O_2 en sangre

Como ya se mencionó, el peróxido de hidrógeno es un metabolito involucrado en el metabolismo relacionado con el estrés oxidativo. La cuantificación de dicho analito es un reto interesante en electroquímica analítica, toda vez que es inestable, y se encuentra en concentraciones muy bajas en la sangre, la cual es un medio muy complejo



desde un punto de vista analítico. La investigación en polarografía diferencial de pulsos nos ha permitido cuantificar peróxido de hidrógeno en muestras de sangre de animales de experimentación⁽¹⁰⁾ y demostrar su utilidad como marcador metabólico de hipertensión⁽¹¹⁾ de manera selectiva y precisa de acuerdo a estudios estadísticos en Desarrollo Analítico⁽¹²⁾.

Especiación de metales traza en medios naturales

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

Hemos podido cuantificar por polarografía diferencial de pulsos Cr(VI), muy tóxico, y Cr(III) simultáneamente en muestras de tierra contaminadas y poner en evidencia el papel de los componentes del suelo en la interacción con este contaminante⁽¹³⁾, así como la distribución de Cu, Pb, Cd y Zn en *jales* minerales de San Luis Potosí⁽¹⁴⁾.

La cuantificación y especiación de cationes metálicos a nivel de traza a diferentes profundidades de agua de mar de costas mexicanas, es posible efectuarla por concentración microelectrolítica y posterior redisolución anódica sobre microelectrodos de mercurio. Es posible cuantificar cationes metálicos a niveles de ppb con gran precisión⁽¹⁵⁾.

En todos los casos el diseño del medio de reacción es fundamental. Un ejemplo muy ilustrativo lo representa la utilidad de los diagramas de predominio de estado $pe = f(pH)$ a pCitrato y pNH₃ para resolver la cuantificación de Ni(II) y Cd(II) en reciclados de pilas de cadmio-niquel⁽¹⁶⁾.

Sensores y biosensores

Los sensores y biosensores electroquímicos conforman un área de vigorosa investigación en

electroanalítica, toda vez que tienen impacto por su alta selectividad y sensibilidad en un gran número de áreas de investigación. Por ejemplo, ha sido posible diseñar en nuestro laboratorio un sensor selectivo a glutatión reducido, GSH, a base de monocapas de Hg-glutatión sobre sustratos de Au⁰ ó C⁰ en un intervalo de 1 a 10 mM con curvas de calibración potenciométricas⁽¹⁷⁾.

La determinación del pH con los electrodos combinados de vidrio se han usado ampliamente; sin embargo, su utilización está limitada en medios naturales complejos o por cantidades muy pequeñas de muestras. Hemos desarrollado microsensores que permiten determinar el pH *in situ* en rizomas de plantas de trigo y *Lupinus sp.*, en cultivos agronómicos y diseñar técnicas de cultivo provechosas para la agronomía⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Estos microsensores han demostrado su utilidad en la determinación del pH en microcapas para estudio de la corrosión y directamente en película filmica como monitoreo en conservación del acervo de la Filmoteca de la UNAM y del CNA.

Impacto de la investigación electroanalítica en la docencia

El desarrollo de nuevas metodologías electroanalíticas para resolver problemas en investigación con un mínimo de gastos en reactivos, tiempo y equipo, nos ha permitido diseñar equipo de bajo costo de gran utilidad en la Enseñanza Experimental. De esta manera hemos construido y puesto a punto equipo a microescala para la enseñanza de la titulometría, potenciometría, microbiosensores, conductimetría, cronoamperometría, polarografía y fotocolorimetría sin perder calidad analítica para el trabajo personal de los estudiantes en el laboratorio docente cotidiano y en cursos nacionales y extranjeros⁽²¹⁻²⁵⁾.

Conclusión

Todos los ejemplos anteriores muestran el carácter interdisciplinario y versátil de la investigación del *electroanálisis*, y la *electrosíntesis* en Electroquímica Analítica.



- (1) Ortiz, J. L.; Delgado, J.; Baeza, A.; González, I.; Sanabria, R.; Miranda, R. "Control of the electrochemical reduction of hormone by pH imposition in acetonitrile", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **411**(1996)103-107.
- (2) Baeza, Alejandro; Ortiz, José Luis; González, Ignacio. "Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **429**(1997)121-127.
- (3) Baeza, A.; Ortiz, J.L.; Macías, N.; Aguilar, M.; González, F.; González, I. "Electrochemistry in buffered organic solvents. Effect of the level on the extension of total pathways of the organic molecules transformation", *Recent Research Developments in Electrochemistry* **1**(1998)85-100.
- (4) Ortiz Aparicio, José Luis. *Electrooxidación de difenil-amina a pH controlado en acetonitrilo*, Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química, UNAM, noviembre de 2003.
- (5) Frontana, Bernardo A.; Cárdenas, Jorge; Rodríguez-Han, Lidia; Baeza, Alejandro. "Preparative Electrochemical Reductive Methylation of Ortho-hydroxy-para-benzoquinones", *Tetrahedron* **53**(1997)469-478.
- (6) Torres, Eduardo; Baeza, Alejandro; Vázquez-Duhalt, Rafael. "Chemical Modification of the Heme Group improves hemoglobin affinity for hydrophobic in organic media substrates", *Journal of Molecular Catalysis: B Enzymatic* **19-20**(2002)437-441.
- (7) García Valdés, Jesús. *Electroquímica analítica de sistemas enzimáticos catalasa y superóxido-dismutasa*. Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química, UNAM, mayo de 1993.
- (8) Prado, Heriberto; Díaz, Patricia; Ortiz, José Luis; Baeza, Alejandro. "Polarographic Determination of K_m and V_{max} of Glutathione Reductase", *Current Separations* **1**[2](2003)16-19.
- (9) Galicia, Eduardo; Ruiz, Magdalena; Ruiz, Lena; Baeza, Alejandro. "Detección Electroanalítica de Casiopeina IIII-a" a pH amortiguado", *Memorias del XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica*, 9-14 de febrero de 2004, San José de Costa Rica, pág. 82.
- (10) Díaz, Patricia; Lorenzana, Marte; Vidrio, Horacio; Baeza, Alejandro. "Hydrogen Peroxide Electroanalytical Determination in Biological Liquid Samples", *Proceedings of the Western Pharmacology Society* **45**(2002)112-113.
- (11) Vidrio, Horacio; Medina, Martha; González, Pilar; Lorenzana, Marte; Díaz, Patricia; Baeza, Alejandro. "Semicarbazide-Sensitive Amine Oxidase Substrates potentiate Hydralazine Hypotension" *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* **307**(2003)497-504.
- (12) Díaz Arista, Patricia. *Determinación Electroanalítica de Peróxido de Hidrógeno en Suero*. Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química, UNAM, abril de 2004.
- (13) Flores-Vélez; Gutiérrez-Ruiz; Reyes-Salas; Cram Heydrich; Baeza-Reyes. "Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in Soil Extracts with Polarographic Methods", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **61**(1995)177-187.
- (14) Gama González, Silvia Citlalli. *Especiación Electroanalítica de Metales Traza en Tierras Industrialmente Contaminadas*. Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química, UNAM, mayo de 2003.
- (15) Vázquez, G. F.; Elías, D.M.; Aguayo, J. E.; Baeza, A.; Sharma, V.K. "Trace Metal Species in Aquatic Samples of Tabasco Lagoons, México", *Environmental International* **22**(1996)1-6.
- (16) Mayén, Rodrigo; Baeza, Alejandro; Ibáñez, Jorge. "Simultaneous Determination of Nickel and Cadmium by Differential Pulse Polarography", *Analytical Sciences* **18**(2002)1-3.
- (17) Martínez Jardines, Gerardo. *Estudio Electroanalítico del Sistema Glutión*. Tesis de maestría. Asesor: Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química, UNAM, noviembre de 1999.
- (18) Akhtar, Mohamed; Espinoza, Vicente; Baeza, Alejandro; Mujeeb, Abdul. "Lupinus-silvestris pH decreases and the use of W microsensors to measure the site specific change", *Pakistan Journal of Soil Science*. **In press**. 2004.
- (19) Akhtar, Mohamed; Espinoza, Vicente; Baeza, Alejandro; Mujeeb, Abdul. "Effect of incubation period on phosphate suction form P Sources in Morelos Soil", *Pakistan Journal of Biological Science*. **In press**. 2004.
- (20) Guerrero Mothelet, Verónica. "Leguminosa Cooperativa", *Biocología* (Suplemento del periódico *La jornada*). Año 20, 15 de enero de 2004.
- (21) Baeza, Alejandro. "Microbureta a Microescala Total para Titulometría", *Revista Chilena de Educación Científica* **1**[2](2003)4-7.
- (22) Baeza, Alejandro. "Titulaciones Ácido-Base Potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo", *Revista Chilena de Educación Científica* **1**[2](2003)16-19.
- (23) Galicia, Eduardo; De Santiago, Adrián; Baeza, Alejandro. "Titulación de Halogenuros a Microescala Total con Microsensores de Ag y de Microreferencia de Bajo Costo sin Puente Salino", *Revista Chilena de Educación Científica*. **En prensa**. 2004.
- (24) Baeza, A. "Análisis Instrumental a Microescala Total para la Docencia", *Memorias de la II Conferencia Internacional de Química*. Universidad Central de las Villas, Cuba, 2003.
- (25) Página electrónica: <http://mx.geocities.com/electroquimika>.

