

30cm.

α 644068

φ

C/28.23

**TESIS DOCTORAL
MONTSERRAT COLILLA NIETO**



UNIVERSIDAD AUTONOMA MADRID
REGISTRO GENERAL
Entrada 01 Nº. 200400015164
08/07/04 11:46:06

**Sensores basados en materiales híbridos organo-
inorgánicos controlados por Inteligencia Artificial:
Aplicación al análisis de líquidos complejos**

Directores:

**Dr. Eduardo Ruiz-Hitzky
Dra. Margarita Darder Colom**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC.

Res. FC. 34647



Departamento de Química Inorgánica
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, 2004

A mis padres

Esta Tesis doctoral ha sido realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, y presentada ante el Departamento de Química Inorgánica, de la Facultad de ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid. Expreso mi gratitud a la Dra. Carmen María Casado Santana, Profesora Titular de dicho Departamento, por prestarse amablemente a ser tutora de esta Tesis.

Deseo manifestar mi agradecimiento a mis Directores de Tesis, el Dr. Eduardo Ruiz-Hitzky y la Dra. Margarita Darder Colom, del Departamento de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación del ICMM, donde he llevado a cabo este trabajo, por su apoyo y apropiada orientación en todos los aspectos del mismo.

Asimismo, agradezco a la Dra. Pilar Aranda Gallego su colaboración y sugerencias en muchas de las fases de este trabajo.

Quisiera expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros, con los cuales he compartido el trabajo diario en el laboratorio.

Quiero hacer constar mi agradecimiento por su colaboración en diferentes aspectos técnicos de este trabajo al Dr. Jesús Sanz Lázaro, a la Dra. Isabel Sobrados de la Plaza, a Dña. M^a Ángeles Muro y a D. Fernando Pinto.

Finalmente me queda mencionar el agradecimiento a las personas que me han apoyado incondicionalmente durante estos años, y que son una parte muy importante de mi vida. A mis padres, a mi hermana Merche y a Juanjo. A mi gran amiga Gema (ADAPS). A Silvia, Patricia, Nieves, Loli, Miguel, Ainhoa, Robert y Kayto.

Deseo agradecer a la Comunidad Autónoma de Madrid el apoyo económico por la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador para la realización de esta Tesis Doctoral.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

18C6	18-corona-6; 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclo-octadecano
2MPy	2-mercaptopiridina
4MPy	4-mercaptopiridina
AETAPTS	[3-(2-aminoetilamino) propil] trimetoxisilano
ANN	Red neuronal artificial
ASV	Voltametría de Redisolución Anódica
ATD	Análisis Térmico Diferencial
BME	Electrodo Íntegramente Modificado
CBR	Razonamiento Basado en Casos
CCC	Capacidad de Cambio Catiónico
CCE	Electrodo Composite Cerámico de Carbón
CME	Electrodo Químicamente Modificado
CPE	Electrodo de Pasta de Carbón
CP-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Polarización Cruzada
CV	Voltametría Cíclica
DMS17C6	1,1-dimetilsila-17-corona-6; 1,1-dimetilsila-2,5,8,11,14,17-hexaoxaciclo heptadecano
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Energía dispersiva de Rayos X
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier
GW	Montmorillonita GelWhite
ISE	Electrodo iono-selectivo
MAPTS	γ -metacriloxiopropiltrimetoxisilano
MDS	Método de las Disoluciones Separadas
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
MSC	Caso más similar
PCA	Análisis de Componentes Principales
SHCa-1	Hectorita de County of San Bernardino
SWy-1	Montmorillonita de Wyoming
TG	Análisis Termogravimétrico
TMOS	Tetrametoxisilano
TPB	Tetrafenilborato

Introducción	1
I.1. Materiales híbridos organo-inorgánicos funcionales nanoestructurados	2
I.2. Electroodos modificados y su aplicación en electroanálisis	7
I.3. Técnicas de inteligencia artificial aplicadas en química analítica	12
I.4. Objetivos y metodología	17
1. Métodos y técnicas experimentales	19
1.1. Materiales y métodos de preparación	20
1.1.1. Materiales híbridos preparados por sol-gel	21
a. Alcoxisilanos precursores	21
b. Agentes de reconocimiento iónico (ionóforos)	22
c. Matrices polisiloxánicas generadas por sol-gel	23
1.1.2. Materiales derivados de la intercalación de mercaptopiridina y quitosano en arcillas esmectíticas	26
1.1.2.a. Compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridinas	28
1.1.2.b. Bionanocomposites arcilla-quitosano	30
1.2. Técnicas experimentales de caracterización	31
1.2.1. Análisis químico elemental	32
1.2.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD /TG)	32
1.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	32
1.2.4. Resonancia magnética nuclear de alta resolución en sólidos	33
1.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)	33
1.2.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	34
1.2.7. Microscopía electrónica de transmisión (MET) con microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX)	34
1.3. Técnicas electroanalíticas y electroquímicas	34
1.3.1. Técnicas potenciométricas	35
1.3.2. Técnicas voltamperométricas de resolución anódica (ASV)	37
2. Materiales híbridos preparados por sol-gel a partir de organoalcoxisilanos	40
2.1. Incorporación de compuestos macrocíclicos en matrices organopolisiloxánicas	41
2.2. Matrices polisiloxánicas funcionalizadas con grupos amino	57
3. Materiales de intercalación de mercaptopiridinas y quitosano en arcillas esmectíticas	72
3.1. Compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridinas	73
3.2. Bionanocomposites arcilla-quitosano	94

4. Sensores electroquímicos basados en los materiales híbridos estudiados como fases activas	109
4.1. Diseño y construcción de los sensores	110
4.2. Evaluación electroanalítica individual de los sensores	113
4.2.1. Sensores basados en materiales híbridos preparados por sol-gel	113
4.2.1.a. Electrodo potenciométrico basado en matrices polisiloxánicas que incorporan macrociclos como agentes de reconocimiento iónico	113
4.2.1.b. Electrodo basado en matrices polisiloxánicas funcionalizadas con grupos amino	117
4.2.2. Sensores basados en compuestos de intercalación en arcillas esmectíticas	121
4.2.2.a. Compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridina	121
4.2.2.b. Sensores potenciométricos basados en nanocomposites arcilla-quitosano	124
5. Matrices de sensores: control por Inteligencia Artificial y aplicación a la evaluación de la calidad del agua	131
5.1. Sistema basado en un array de 6 electrodos iónico-selectivos (ISEs)	133
5.2. Sistema basado en un array de 7 electrodos	136
5.2.a. Mejoras realizadas en el tratamiento de datos	137
5.2.b. Mejoras realizadas en la función de similitud	139
5.2.c. Soluciones propuestas por CBR	140
Conclusiones	142
Bibliografía	146

INTRODUCCIÓN

1.1. LOS COMPUESTOS HÍBRIDOS ORGANO-INORGÁNICOS COMO MATERIALES FUNCIONALES NANOESTRUCTURADOS

En los últimos años, existe un creciente interés en las actividades de investigación relacionadas con los materiales organizados a la escala nanométrica, esto es, a la escala atómica o molecular (Ozin, 1992). En particular, el desarrollo de materiales funcionales (no estructurales, específicamente activos), flexibles (de carácter versátil) y clasificables como materiales nanoestructurados (organizados a escala nanométrica) recibe hoy en día una gran atención dirigida a disponer de sólidos con propiedades físicas y químicas útiles en diversas tecnologías avanzadas (Bruce y O'Hare, 1992; Gómez-Romero y Sanchez, 2004). Las estrategias de preparación de este tipo de materiales suelen basarse en métodos físicos o químicos, dentro de la denominada ingeniería microcristalina que, de una manera controlada, permiten preparar, por ejemplo, materiales *nanocomposites* de naturaleza mixta organo-inorgánica (Ruiz-Hitzky, 1988).

Convencionalmente se entiende por materiales composites, aquellos sólidos resultantes de la combinación de dos o más materiales simples (o monolíticos) que se presentan en una fase continua (polímero, metal, cerámica) y otra dispersa (fibra de vidrio, etc.), teniendo propiedades distintas a las que presentan de los componentes por separado. Pueden definirse los materiales *nanocomposites* como aquellos materiales composites en los que una de las fases dispersas presenta al menos una dimensión nanométrica.

Los métodos más sencillos de preparación de estos compuestos están basados en la modificación controlada de sólidos inorgánicos utilizando diferentes reactivos orgánicos y organometálicos. Dentro de los materiales híbridos organo-inorgánicos se incluyen los compuestos de intercalación y los materiales híbridos *sol-gel*.

Materiales híbridos sol-gel

Un proceso *sol-gel* se define como aquel en el cual una solución monofásica de varios componentes miscibles, llamado *sol*, evoluciona a un sistema bifásico, denominado *gel*, donde uno de los sólidos tiene sus poros embebidos de líquido, dando lugar a una transición irreversible (Klein, 1985). Los *soles* son dispersiones de partículas coloidales

(diámetros de 1-100 nm) en un líquido. Un *gel* es una red rígida, interconectada mediante poros de dimensiones submicrométricas, y cadenas poliméricas cuya longitud media es mayor de 1 μm . El término *gel* abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que se pueden clasificar en cuatro categorías: (1) estructuras laminares bien ordenadas, (2) redes poliméricas covalentes completamente desordenadas, (3) redes poliméricas formadas a partir de agregados físicos, predominantemente desordenados, y (4) estructuras particulares desordenadas (Hench y West, 1990).

Cuando se evapora el líquido del poro a presión próxima a la atmosférica o, por evaporación térmica, durante la etapa de secado se produce un encogimiento, y el material resultante se denomina *xerogel*. El término *aerogel* se utiliza cuando el líquido del poro se elimina como una fase gaseosa desde la red interconectada del *gel*, bajo condiciones hipercríticas en las cuales la red no colapsa y se producen *geles* de muy baja densidad. Los *aerogeles* pueden tener volúmenes de poro del 98% y densidades menores de 80 Kg/m^3 (Hench y West, 1990).

El método *sol-gel* es un proceso complejo que se desarrolla espontáneamente en sucesivas etapas: (a) hidrólisis y condensación de los reactivos, (b) gelificación, (c) envejecimiento del gel, (d) secado, (e) deshidratación o estabilización química y (f) densificación.

El desarrollo de la metodología *sol-gel* ofrece una importante vía para la preparación de materiales híbridos organo-inorgánicos fundamentalmente derivados de sílice (Judeinstein y Sanchez, 1996). Las condiciones suaves en que se desarrollan los procesos *sol-gel* (Brinker y Scherer, 1990) permiten la incorporación de especies orgánicas, bien como aditivos en la etapa de hidrólisis-condensación, o incluso a través de precursores que llevan incorporados grupos orgánicos covalentemente unidos al átomo central, como son, por ejemplo, un gran número de organo-alcoxilanos y organo-clorosilanos. Teniendo en cuenta estas aproximaciones, ha sido posible preparar una gran variedad de nanocompuestos organo-inorgánicos que están permitiendo, en los últimos años, desarrollar nuevos materiales para muy diversos campos de aplicación, que incluyen la óptica, la electrónica, los conductores iónicos, la mecánica y la biología (Sanchez y col., 2000 y 2003). Algunos ejemplos representativos se refieren, por ejemplo, a la

incorporación de colorantes en sílices y organosílices para aplicaciones en óptica (Levy y Avnir, 1988), compuestos macrocíclicos para el desarrollo de membranas iónico-selectivas y sensores de iones (Galván y col., 1993; Aranda y col., 1995; Ruiz-Hitzky y col., 1995; Ruiz-Hitzky y col., 1999; Jiménez-Morales y col., 2003). En algunos casos las matrices silíceas rígidas obtenidas por la técnica de *sol-gel* se han empleado para la incorporación de sistemas complejos y especies biológicas como enzimas (Lev y col., 1997; Heller y Heller, 1998) y en menor escala células o fragmentos de ellas (Conroy y col., 2000), así como para el atrapamiento de elementos biológicos de mayor tamaño, como por ejemplo líquenes para el desarrollo de sensores amperométricos (Darder y col., 2002).

Compuestos de intercalación

Cronológicamente, los primeros materiales organo-inorgánicos estudiados fueron los compuestos de intercalación resultantes de la inserción intracristalina de compuestos orgánicos entre las capas de ciertos silicatos de estructura laminar del tipo de las arcillas esmectíticas (Theng, 1974; Whittingham y Jacobson, 1982; Ruiz-Hitzky y col., 2004). A través de diferentes mecanismos de intercalación pueden insertarse en los espacios interlaminares de sólidos 2D de muy diversa naturaleza, tanto de especies iónicas como neutras, e incluso algunos polímeros (Bruce y O'Hare, 1992).

Intercalación de especies iónicas

Es sabido que los cationes metálicos localizados en el espacio interlaminar de las arcillas esmectíticas pueden ser reemplazados por diferentes cationes orgánicos, de naturaleza más amplia como los iones alquilamonio, los heterociclos protonados, etc. De esta manera, estas especies orgánicas interactúan electrostáticamente con los centros de la arcilla cargados negativamente, compensando así la carga eléctrica que habitualmente está neutralizada por cationes metálicos. Es especialmente importante el caso de las arcillas intercambiadas con iones alquilamonio, con importantes aplicaciones industriales (*organo-clays*; Bentonitas[®]). A partir de datos de DRX han sido propuestos diferentes tipos de disposición de las cadenas alquílicas respecto al plano definido por la lámina del silicato, que puede ser en monocapas o bicapas y otras disposiciones geométricas como es la

organización pseudo-trimolecular (Lagaly, 1986). La orientación de las moléculas intercaladas fue estudiada inicialmente por Serratosa (1968) analizando el efecto dicroico de las bandas de IR asociadas a un anillo de piridinio intercalado en un filosilicato 2:1 como la montmorillonita. Estos procedimientos son igualmente aplicables a especies orgánicas catiónicas basadas en anillos aromáticos (anilinio, piridinio, etc.) (Ruiz-Hitzky y col., 2004).

Intercalación de especies neutras

La formación de compuestos organo-inorgánicos por intercalación de moléculas neutras en sólidos laminares fue estudiada por primera vez en los minerales de la arcilla por Bradley (1945) y MacEwan (1946). Posteriormente se han estudiado extensivamente este tipo de compuestos. Así, se conocen mecanismos de coordinación directa con los cationes intercambiables que tiene lugar en complejos de esmectitas y vermiculitas con una amplia variedad de compuestos orgánicos, como alcoholes, cetonas, aminas, nitrilos, amidas, etc. Los complejos podrían formarse con cationes de metales alcalinos o alcalino-térreos o con metales de transición, existiendo excelentes recopilaciones bibliográficas en esta materia (Theng, 1974; Rausell-Colom y Serratosa, 1987; Yariv y Cross, 2002). Algunos ejemplos ilustrativos son los complejos que forman las esmectitas y vermiculitas homoiónicas con macrociclos orgánicos como éteres corona y criptandos (Ruiz-Hitzky y Casal, 1978; Casal y col., 1994; Ruiz-Hitzky y col., 2001). También las moléculas orgánicas neutras pueden asociarse a cationes a través de puentes de agua, como es el caso de la piridina adsorbida en montmorillonita (Farmer y Mortland, 1966; Serratosa, 1966). Otros mecanismos de adsorción implican la transferencia de protones o electrones cuando se adsorben determinadas moléculas neutras entre las láminas del silicato. Así, la protonación de bases orgánicas se observó por primera vez para la adsorción de aminas alifáticas de cadena corta en montmorillonita (Fripiat y col., 1962), mientras que la formación de complejos σ y π entre compuestos aromáticos (benceno) y metales de transición (Cu^{2+}) fue inicialmente descrita por Doner y Mortland (1969).

Intercalación de polímeros: nanocomposites

Se conoce la posibilidad de formar compuestos de intercalación polímero/arcilla por la polimerización *in situ* de monómeros como acrilonitrilo, metil metacrilato y acetato de vinilo, previamente intercalados en esmectitas y tratados con un iniciador radicalar (Blumstein, 1961). Los productos resultantes son materiales organo-inorgánicos estables que hoy en día se conocen como *nanocomposites polímero-arcilla*, y están recibiendo un interés aplicativo muy importante. Se han propuesto varios métodos para preparar estos *nanocomposites*, que resultan determinantes para lograr el comportamiento deseado en el material y híbrido arcilla/polímero resultante (Ruiz-Hitzky y col., 2004). Los métodos principales se basan en: (1) intercalación directa del polímero por adsorción a partir de sus disoluciones, reacciones de cambio iónico, o mediante intercalación del polímero fundido, y (2) polimerización *in situ* procediendo a la intercalación previa del monómero en el espacio interlaminaar y en un segundo paso induciendo su polimerización (normalmente activada por un tratamiento térmico o por adición de un catalizador) (Blumstein, 1961). En algunos casos, la intercalación de polímeros conlleva la deslaminación del sólido inorgánico, perdiendo su orden de apilamiento (001).

La intercalación de materiales orgánicos con propiedades electroactivas ha representado una nueva posibilidad para preparar materiales nanoestructurados derivados de sólidos laminares con carácter aislante o semiconductor (Ruiz-Hitzky, 1993). Así, la posibilidad de intercalar polímeros conductores en sólidos inorgánicos de estructura laminaar constituye una nueva vía para obtener compuestos híbridos de naturaleza organo-inorgánica, en los que el carácter eléctrico de la matriz inorgánica puede jugar un papel complementario o sinérgico con las características intrínsecas del compuesto orgánico electroactivo (Ruiz-Hitzky, 1993; Ruiz-Hitzky y Aranda, 1997). Los polímeros electroactivos son materiales que presentan un creciente interés científico y tecnológico gracias a sus potenciales aplicaciones en baterías recargables, dispositivos electrocrómicos, membranas electroactivas y sensores. Algunos ejemplos de especial interés son: *i*) la intercalación de polioxi-etileno (POE) en montmorillonita (Ruiz-Hitzky y Aranda, 1990; Aranda 1991; Aranda y Ruiz-Hitzky, 1992; Aranda y col., 1993); *ii*) la polimerización del pirrol previamente intercalado en FeOCl (Kanatzidis y col., 1987); *iii*) la obtención de sistemas

polianilina/ V_2O_5 por reacción in situ de anilina con hidrogeles de V_2O_5 (Lira-Cantú y Gómez-Romero, 1999); iv) la utilización de distintos polímeros como plantilla en torno a los cuales se generan por tratamiento hidrotérmal silicatos laminares sintéticos como la hectorita (Carrado y Xu, 1998; Carrado, 2000); v) la preparación de nanotubos de carbón tras la grafitización de poliacrilonitrilo (PAN) previamente formado en el interior de los túneles de sepiolita (Fernández-Saavedra y col., 2004).

I.2. LOS ELECTRODOS MODIFICADOS Y SU APLICACIÓN AL ELECTROANÁLISIS

Los electrodos químicamente modificados (CMEs) resultan de la modificación de un sustrato conductor para producir un electrodo adecuado a una función particular y cuyas propiedades son diferentes del sustrato sin modificar. Los CMEs han alcanzado un interés considerable en las dos últimas décadas y por ello se han publicado numerosas revisiones bibliográficas en este área (Murray, 1984; Mitchell, 1992; Cox y col., 1996; Kutner y col., 1998; Zen y col., 2003).

En el campo del electroanálisis, los CMEs son una herramienta poderosa y sensible que permite medidas mediante métodos voltamétricos, amperométricos, potenciométricos e incluso medidas de impedancia electroquímica o microgravimétricas. Se preparan por modificación deliberada de la superficie o de la masa del material de base del electrodo (matriz) con un reactivo dado (monomérico o polimérico) que gobierna sus propiedades electroquímicas. La capacidad de modificar la matriz de un electrodo, y su superficie en particular, ha originado numerosas aplicaciones analíticas y con ello ha creado además, poderosas oportunidades para el electroanálisis. La manipulación de la composición molecular del electrodo está dirigida a mejorar la sensibilidad, selectividad y/o estabilidad, permitiendo su adecuación a las necesidades analíticas requeridas.

El material del electrodo debe poseer una alta conductividad eléctrica, buena estabilidad química y robustez física, que permita así construir electrodos que sean estables a potenciales muy positivos, bajo condiciones de temperatura y acidez elevadas y que

además sean mecánicamente estables. Los soportes más empleados son platino, oro, carbón vítreo, polvo de grafito para la construcción de electrodos de pasta de carbón (CPEs), etc.

Se conocen cuatro vías principales de preparación de los electrodos modificados (Murray y col., 1987):

- a) Fisiorción o quimisorción de compuestos orgánicos u organometálicos en bases de carbón poroso como carbón vítreo, grafito, grafito pirolítico o nanotubos de carbono, simplemente por recubrimiento de una disolución no acuosa y posterior evaporación. En este tipo de modificación se incluyen las monocapas autoensambladas (SAMs) (Allara, 1995; Hernández y col., 2003)
- b) Enlace covalente de compuestos orgánicos u organometálicos a los grupos superficiales del material del electrodo. Puesto que la superficie de diversos tipos de carbón resultan muy eficientes para modificaciones covalentes debido a la presencia de grupos funcionales adecuados (hidroxilos, epóxidos, etc.), se han realizado numerosas investigaciones para funcionalizar estos materiales (Downard, 2000). La superficie del electrodo suele pretratarse, generalmente por reacción oxidativa, para aumentar la concentración en grupos superficiales, tratándose posteriormente con organosilanos y otros agentes enlazantes asociándolos al componente activo deseado (Kimura y col., 2000; Walcarius, 2001).
- c) Recubrimientos poliméricos en los cuales films de polímeros conductores y no conductores se soportan en la superficie del electrodo por combinación de procesos de quimisorción y baja solubilidad en la solución de contacto o por adsorción física en electrodos porosos. Se han utilizado distintos tipos de polímeros para modificar superficies de electrodos (Zen y col., 2003): *i*) polímeros electroactivos conteniendo grupos oxidables o reducibles en la red polimérica, como el poli(vinilferroceno); *ii*) polímeros coordinantes como la poli(vinilpiridina); polímeros de cambio-iónico como el Nafion[®] y la poli(vinilpiridina) protonada; *iii*) polímeros conductores como el polipirrol y la polianilina; *iv*) polímeros biológicos, como enzimas y otras proteínas.

- d) Composites y nanocomposites, en los cuales el agente modificador se mezcla con la matriz del material del electrodo, como es el caso de los electrodos de pasta de carbón (CPEs) (Lorenzo y col., 1991; Agraz y col., 1993; Kalcher y col., 1995). Asimismo pueden emplearse ciertos films Langmuir-Blodgett, arcillas (Navratilova y Kula, 2003), zeolitas (Walcarius, 1996) y otros tamices moleculares, para contener el agente modificador. En este apartado se incluyen los electrodos modificados objeto del presente trabajo.

La modificación química de los electrodos resulta de gran interés para el desarrollo de dispositivos electrocatalíticos, electrocrómicos y quimiluminiscentes, así como para proteger el sustrato frente a procesos de corrosión. Asimismo, los CMEs pueden funcionar como diodos, transistores y redes eléctricas. Finalmente, es conocido el amplio campo de aplicación de los CMEs como sensores analíticos y electrodos de referencia (Murray, 1984; Murray y col., 1987).

En esta Tesis nos centraremos en el desarrollo de CMEs potenciométricos y amperométricos, que serán caracterizados mediante las técnicas electroanalíticas de Potenciometría Directa y Voltametría de Redisolución Anódica, cuyas características principales se describen a continuación.

Sensores potenciométricos iono-selectivos. - Potenciometría directa

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial entre el electrodo de trabajo (electrodo iono-selectivo) y un electrodo de referencia en ausencia de corrientes apreciables. Para llevar a cabo la evaluación del comportamiento potenciométrico de un electrodo iono-selectivo es necesario determinar los siguientes parámetros:

Sensibilidad: de acuerdo con la ecuación de Nernst, la pendiente de la zona lineal de la curva de calibrado del electrodo debería ser $59,16/z_i$ mV/década (a 25 °C), siendo z_i la carga del ion a medir. Sin embargo, en ciertas ocasiones el valor de la pendiente del electrodo difiere del valor ideal, originando respuestas sub- o súper-nernstianas (según quede la pendiente por debajo o por encima del valor $59,16/z_i$ mV/década).

Intervalo de respuesta lineal: a actividades altas y muy bajas de los iones hay desviaciones de la linealidad. Típicamente, una curva de calibración de un electrodo exhibe respuesta lineal en el intervalo entre 10^{-1} y 10^{-5} M.

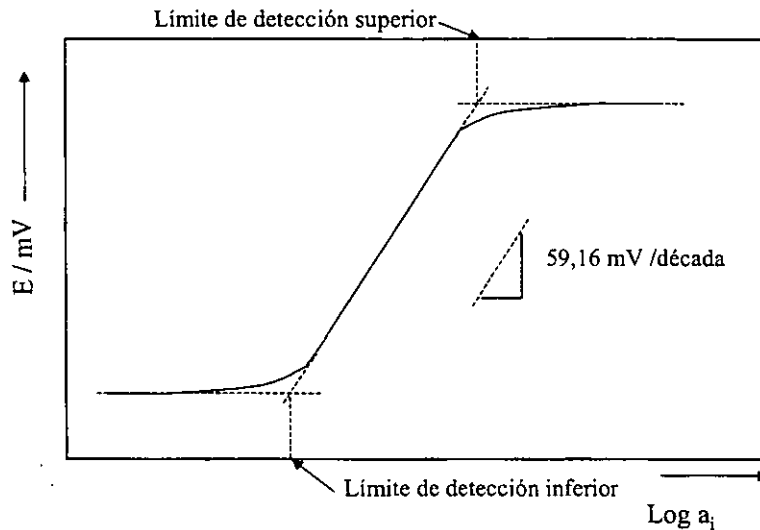


Figura 1.1. Definición de intervalo de linealidad y de los límites de detección superior e inferior de un electrodo potenciométrico (Bakker y col., 1997).

Límite de detección: de acuerdo con la recomendación de la IUPAC, el límite de detección se define por el punto de intersección de la extrapolación de las dos zonas lineales de la curva de calibración.

Tiempo de respuesta: las recomendaciones más recientes de la IUPAC definen el tiempo de respuesta, como el tiempo transcurrido entre el instante en el que el electrodo potenciométrico y un electrodo de referencia se ponen en contacto con una solución muestra y el instante en el cual el potencial de celda alcanza un valor que queda a 1 mV del valor del estado estacionario, o ha alcanzado un 95 % del valor final.

Selectividad: este parámetro determina la influencia de otras especies químicas presentes en la muestra sobre la respuesta en el potencial del sensor hacia el analito objeto del estudio, así como el grado de interferencia que éstas presentan. Para ello, se determina el coeficiente de selectividad potenciométrico, $K_{A,B}^{POT}$, mediante uno de los siguientes métodos recomendados por la IUPAC (Buck y Lindner, 1994): *i*) método de las interferencias fijas (MIF); *ii*) método de las disoluciones separadas (MDS); *iii*) método de los potenciales iguales (MPI). A continuación se describe el método de las disoluciones separadas (MDS) (Bakker y col., 2000), que tiene especial interés en este trabajo por haber

sido aplicado en el mismo. En este procedimiento el potencial se mide, como su propio nombre indica, en disoluciones independientes conteniendo una de ellas el ion principal A de actividad a_A y la otra el ion B con la misma actividad $a_B = a_A$. Si los potenciales medidos son E_A y E_B , respectivamente, el valor de la constante $K_{A,B}^{POT}$ se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$\log K_{A,B}^{POT} = \frac{(E_B - E_A)z_A F}{2,303RT} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A \quad (\text{Ecuación I.1})$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura termodinámica y F la constante de Faraday y z_A y z_B son las cargas de los iones principal e interferente, respectivamente.

Sensores amperométricos. - Voltametría de redisolución anódica

La voltametría de redisolución anódica (*anodic stripping voltammetry*, ASV) es la técnica electroquímica más utilizada en el estudio y determinación de metales-traza en aguas naturales por su alta sensibilidad (Wang, 1982). Para la monitorización medioambiental de metales tóxicos, la técnica de potenciometría directa con electrodos selectivos de iones (ISEs) tiene el inconveniente de que las concentraciones en que se encuentran dichos metales en aguas naturales son generalmente demasiado bajas para su determinación con este tipo de sensores. La principal ventaja de la técnica ASV tiene que ver con la etapa de preconcentración del analito en un pequeño volumen en la capa modificada del CME, que precede a la detección, y su principal propósito es mejorar la *sensibilidad* del método. La etapa de medida influye en la selectividad del método, por su capacidad de distinguir especies electroactivas en función de sus potenciales redox. Por otra parte, la sensibilidad de la técnica electroquímica empleada, contribuye a la sensibilidad del procedimiento analítico global. Las técnicas voltamétricas diferencial de impulsos (DPV), de barrido lineal (LSV), de onda cuadrada (SWV) y cíclica (CV), son las más utilizadas. La representación de la lectura de la intensidad de pico anódico frente a la concentración de analito permite obtener las rectas de calibrado correspondientes, cuya pendiente proporciona directamente la *sensibilidad* del electrodo.

Los límites de detección (L.D.) y de determinación (L.Det.) pueden obtenerse a partir de las rectas de calibrado correspondientes, utilizando las siguientes ecuaciones (Mocak y col., 1997)

$$L.D. = \frac{3.\sigma}{m} \quad (\text{Ecuación I.2})$$

$$L.Det. = \frac{10.\sigma}{m} \quad (\text{Ecuación I.3})$$

donde m es la pendiente de la recta de calibrado y σ es la desviación estándar de una serie de medidas de la disolución del blanco.

I.3. LAS TÉCNICAS DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL APLICADAS A LA QUÍMICA ANALÍTICA

Cuando coexisten diferentes especies en disolución en concentraciones comparables, el reconocimiento de cada uno de los componentes integrantes es un verdadero reto científico y tecnológico. Se plantea un problema urgente en abordar la aplicación de sensores químicos al análisis de líquidos complejos ya que la selectividad y sensibilidad de la mayoría de los sensores disponibles es a menudo insuficiente para efectuar medidas directas. Aunque la aplicación de *arrays* de sensores constituye una gran ventaja, su uso implica la dificultad del procesado de la señal. Para resolver este problema se han desarrollado herramientas matemáticas, como la Regresión Multi-Lineal (MLR) y los Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) (Otto y Thomas, 1985; Beebe y col., 1988). Procedimientos modernos de Inteligencia Artificial y de reconocimiento de perfiles, como son las Redes Neuronales Artificiales (ANNs) o el Análisis de Componentes Principales (PCA) han sido empleados para ajustar los datos de *arrays* de sensores iono-selectivos (Bos y col., 1990; Baret y col., 2000, Winqvist y col., 2000).

Vlasov y Legin introdujeron el concepto “revolucionario” de *lengua electrónica* (Legin y col., 1996 y 1997; Vlasov y col., 1997; Di Natale y col., 1997; Vlasov y Legin, 1998), un instrumento analítico que incluye un *array* de sensores electroquímicos inespecíficos, con

selectividad parcial a diferentes componentes en disolución (*sensibilidad-cruzada*), junto con métodos apropiados de reconocimiento de perfiles, capaz de reconocer composiciones cualitativas y cuantitativas de disoluciones simples o complejas. Dichos dispositivos se han aplicado para distinguir características entre diferentes tipos de una bebida determinada, ya sea cerveza, café, agua mineral o leche (Toko, 1998). También se han aplicado al análisis de aguas minerales y vinos (Legin y col., 1999a), líquidos biológicos (Legin y col., 1999b), así como para clasificar muestras para análisis clínicos y de alimentos (Di Natale y col., 2000).

La composición de las aguas naturales puede ser muy compleja, y por lo tanto es imposible predecir y considerar todas las interacciones e interferencias entre sus componentes. Como más adelante se detalla, uno de los objetivos de esta Tesis es tratar de contribuir a resolver estos problemas cruciales, presentando una alternativa mejorada basada en el uso del concepto de “sensibilidad- cruzada” junto con la innovación de aplicar técnicas innovadoras de Inteligencia Artificial como el CBR para el reconocimiento de perfiles.

Razonamiento Basado en Casos (CBR)

El Razonamiento Basado en Casos (*Case Based Reasoning*, CBR) es una rama de la Inteligencia Artificial que se ocupa del estudio de los mecanismos mentales necesarios para repetir algo que se ha producido con anterioridad, ya sea mediante casos concretos recopilados de la propia experiencia, de la bibliografía e incluso de la sabiduría popular (Watson y Marir, 1994; Watson, 1997).

Estructura de CBR

El ciclo clásico de CBR se divide en cuatro pasos (Aamodt y Plaza, 1994) (Figura I.2):

- 1) Aprender: el primer paso consiste en una etapa de instrucción en que cada experiencia representa un caso que enriquece el sistema mediante almacenamiento de datos en una “*base de casos*”. Cuanto más extensa es la experiencia previa (fase de aprendizaje) las soluciones propuestas por CBR serán más fiables.

- 2) Recuperar los casos más parecidos de entre los disponibles en la “base de casos”: un nuevo problema se empareja con casos similares previamente almacenados en dicha base. Recuperar un caso comienza con una descripción del problema (posiblemente parcial) y termina cuando se ha encontrado el caso más similar. Esta operación implica:
 - Identificar un conjunto de descriptores relevantes del problema.
 - Identificar el caso y retomar un conjunto de casos suficientemente similares (dado un umbral de similitudes determinado).
 - Seleccionar el mejor caso del grupo de casos retomados.
- 3) Reutilizar la solución propuesta en los casos para tratar de resolver el problema.
- 4) Revisar la solución propuesta y adaptarla en caso de ser necesario
- 5) Almacenar la nueva solución como parte de un nuevo caso, dando lugar al *aprendizaje máquina*.

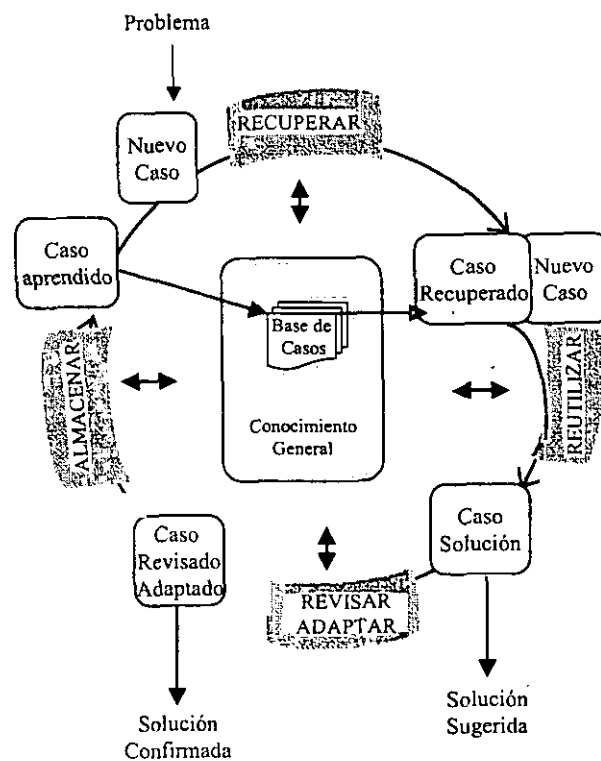


Figura 1.2. Ciclo de CBR clásico (Aamodt y Plaza, 1994), incluyendo la etapa de almacenamiento de un nuevo caso cuando el usuario valida la solución sugerida.



Heurística de CBR

El problema de encontrar el “mejor” caso involucra heurísticas para restringir/dirigir la búsqueda de soluciones. El método CBR sirve para abordar problemas a gran escala una vez resueltos los problemas de recuperación eficiente, ya que en ese caso se puede disponer de un número muy elevado de casos. Las heurísticas deben permitir hacer emparejamientos parciales. Uno de los métodos más utilizados es el denominado “*método de vecinos más cercanos*”, que consiste en la suma pesada de atributos que permiten el emparejamiento de casos. El problema radica esencialmente en cómo determinar dichos pesos. Para ello se ha propuesto la utilización de diversos algoritmos, siendo uno de ellos típico el que se muestra en la Ecuación I.4 (Kolodner, 1993).

$$\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot \text{sim}(f_i^I, f_i^R)}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (\text{Ecuación I.4})$$

donde w_i es el peso de importancia de un atributo, sim es la función de similitud, f_i^I y f_i^R son los valores del atributo i en el caso de entrada (I) y el caso recuperado (R), respectivamente.

Una vez que se recupera un caso es posible que la solución deba adaptarse, fijándose en las diferencias entre los casos y aplicándose criterios de adaptación. La adaptación puede ser:

- Estructural: la adaptación se efectúa sobre la solución propuesta.
- Derivacional: reutiliza los algoritmos, métodos o criterios usados para generar la solución (la solución debe de guardarse con la secuencia o plan utilizado).

Comparación de los métodos CBR y ANN

Las Redes Neuronales Artificiales (Artificial Neural Networks, ANN) son una rama de la Inteligencia Artificial ampliamente aplicadas en el procesamiento de información que se inspira en el modo en el que las redes de neuronas biológicas del cerebro procesan información. Debido a la inspiración ya mencionada de las ANN en el cerebro, sus aplicaciones principales están centradas en campos donde la inteligencia humana no puede ser emulada de forma satisfactoria por algoritmos aritméticos, que pueden ser



implementados en ordenadores. Además es de prever que dichas redes neuronales tengan características similares a las del cerebro: serán robustas y tolerantes a fallos, serán flexibles (se adapta a nuevas circunstancias mediante el aprendizaje), las neuronas estarán interconectadas entre sí (formando redes neuronales).

Es importante establecer comparaciones entre los dos métodos de inteligencia artificial que a nuestro juicio representan más interés en relación con el presente trabajo y con la aplicación de la Inteligencia Artificial a la Química Analítica, esto es CBR y ANN, con el fin de establecer las ventajas y limitaciones de ambos métodos (Tabla I.1) (Chen y Burrel, 2001; Basheer y Hajmeer, 2000).

Tabla I.1. Ventajas y desventajas de CBR frente a ANN.

	Ventajas	Desventajas
CBR	<ul style="list-style-type: none"> ✓ No está basado en reglas ✓ Alta exactitud: establece características y da una razón ✓ En continua evolución: aprende de la experiencia, mejorando la eficiencia y competencia. ✓ Maneja mayores volúmenes de información ✓ Alta aceptación del usuario: desarrollo rápido y mantenimiento fácil ✓ Gran rango de aplicaciones en muchos campos diferentes 	<ul style="list-style-type: none"> * Entrenamiento del sistema: se requieren bases de casos grandes (recomendado pero no obligatorio) * Dificultad de verificar la exactitud de las bases de casos
ANN	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Capacidad de manejar relaciones no-lineales ✓ No se requieren fórmulas matemáticas ni algoritmos ✓ Tolerante en cuanto a defectos en la construcción del modelo y uso final 	<ul style="list-style-type: none"> * Sólo da resultados aislados * No está garantizada la convergencia * Falta de una teoría de diseño general

La principal ventaja del método CBR es su mayor flexibilidad cuando el sistema se actualiza con nuevos casos, tiene mayor facilidad de razonamiento, y es capaz de manejar una mayor número de datos y características, comparado con ANN. Es decir, CBR tiene una enorme capacidad de aprender de la propia experiencia, utilizando experiencias exitosas de soluciones pasadas para justificar soluciones nuevas, y usando experiencias no-exitosas de soluciones pasadas para predecir posibles problemas (Colilla y col., 2002).

Por lo tanto, la utilización del método CBR por primera vez en Química Analítica para el tratamiento de datos procedentes de un *array* de electrodos se presenta como una excelente alternativa al método ANN, ampliamente utilizado para el control de *arrays* de sensores y el análisis de sistemas complejos (Bos y col., 1990; Simons y col., 1995; Legin y col., 1999b).

4. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

El objetivo de la presente Tesis es doble, ya que se pretende por una parte conseguir el diseño y la preparación de nuevos materiales híbridos organo-inorgánicos funcionales nanoestructurados con propiedades predeterminadas, y por otra utilizar dichos materiales como fases activas de sensores electroquímicos para el reconocimiento iónico. Además, se proyecta aplicar por primera vez el método de Inteligencia Artificial denominado Razonamiento Basado en Casos (*Case Based Reasoning*, CBR) para el control y tratamiento de datos provenientes de *arrays* de dichos sensores, además de evaluar su aplicación a la determinación multicomponente de líquidos complejos.

En relación con los materiales de naturaleza híbrida organo-inorgánica objeto de la Tesis, se abordarán dos procedimientos de preparación: *i)* la síntesis por métodos *sol-gel* y *ii)* la intercalación de especies orgánicas en sólidos inorgánicos de estructura laminar.

La funcionalidad de las matrices organopolisiloxánicas generadas vía *sol-gel* a su vez se abordará mediante dos procedimientos diferenciados: por un lado la incorporación de agentes de reconocimiento iónico del tipo de los éteres corona, capaces de actuar como ionóforos, y por otro la síntesis de matrices organopolisiloxánicas que incorporan grupos funcionales activos como por ejemplo funciones amino.

Por otra parte, se planifica la preparación y el estudio como fases activas de electrodos de compuestos de intercalación en arcillas esmectíticas y especies orgánicas del tipo de las mercaptopiridinas, o del biopolímero quitosano.

Se aplicarán diversas técnicas de caracterización para obtener información estructural y textural de los materiales desarrollados, así como para evaluar sus propiedades de estabilidad y su posible aplicación como fases activas para el reconocimiento iónico.

Para abordar el segundo objetivo de este trabajo se desarrollarán, a partir de las fases activas ya mencionadas, electrodos selectivos a iones de diversa naturaleza, incluyendo cationes de metales pesados en disolución. La estrategia que será aplicada en este sentido, deberá basarse en la adición de carbono conductor, como por ejemplo polvo de grafito, que podría incorporarse durante la síntesis de las fases activas, tratando así de obtener electrodos modificados en toda su masa (*bulk modified electrodes*).

La aplicación de técnicas electroanalíticas, especialmente la Potenciometría Directa y la Voltametría de Redisolución Anódica, se aplicarán con el fin de evaluar el comportamiento de estos materiales como dispositivos electroquímicos.

En cuanto a la aplicación del CBR para el tratamiento de datos generados por los *arrays* de sensores electroquímicos, objeto de esta Tesis, se pretende crear una nueva filosofía de trabajo que contribuya al desarrollo de la denominada “*lengua electrónica*”. Este trabajo pretende ser una primera aproximación que permita evaluar su aplicabilidad a temas tan cruciales como es la calidad del agua de consumo, elegido como ejemplo ilustrativo.

CAPÍTULO 1
MÉTODOS Y TÉCNICAS
EXPERIMENTALES

En este Capítulo se detallan los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis de materiales funcionalizados que constituyen las fases activas de los sensores electroquímicos objeto de este trabajo. Asimismo se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización estructural y textural, así como para determinar la estabilidad de los materiales obtenidos, haciendo especial hincapié en las técnicas electroquímicas y electroanalíticas utilizadas para caracterizar los sensores desarrollados.

1.1. MATERIALES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN

En este apartado se describe la parte experimental correspondiente a la síntesis de nuevos materiales funcionalizados con capacidad para actuar como fases activas de los diversos sensores electroquímicos que se pretenden obtener. En este sentido los materiales se han desarrollado por distintos procedimientos, como son: a) obtención de materiales híbridos organo-inorgánicos preparados por el método sol-gel, mediante el atrapamiento de agentes sensibles del tipo de los éteres corona y otros ionóforos relacionados, o bien mediante la funcionalización de la matriz polisiloxánica con grupos amino; b) obtención de materiales a partir de la intercalación de entidades moleculares (mercaptopiridinas) o biopoliméricas (quitosano) en arcillas.

Productos químicos generales

Metanol (99,9%, Fluka), ácido clorhídrico (HCl, 32%, Fluka), ácido nítrico (HNO₃, 60% Panreac) y ácido acético (HAc, 100%, Merck).

Nitratos metálicos: Pb(NO₃)₂·H₂O (≥99%, Riedel-de Haën), Cu(NO₃)₂·½H₂O (≥99%, Riedel-de Haën), Cd(NO₃)₂·4H₂O (99%, Riedel-de Haën) y Hg(NO₃)₂·H₂O (≥99,0%, Fluka). Todas las disoluciones se almacenaron en recipientes de polietileno, excepto las disoluciones de mercurio, que se almacenaron en vidrio.

Disoluciones acuosas preparadas a partir de reactivos de grado para análisis: LiCl (99,0 %, Merck), NaCl (99,5%, Riedel-de Haën), NaNO₃ (99%, Fluka), NaHCO₃ (Panreac, >99%), NaOH (Aldrich, 98%), NaF (99%, Carlo Erba), tetrafenilborato sódico (NaTPB, 99%, Aldrich), Na₂SO₄ (99%, Aldrich), acetato sódico (NaAc, 99,5%, Carlo Erba), benzoato

sódico (98%, Panreac), KCl (99,5%, Riedel-de Haën), KNO₃ (≥99%, Fluka), KSCN (98%, Panreac), KH₂PO₄ (Probus, ≥98%), K₂Cr₂O₇ (99%, Carlo Erba), CaCl₂·2H₂O (≥99,5%, Fluka) MgCl₂·2H₂O (≥99%, Fluka), K₄Fe(CN)₆·3H₂O (98%, Fluka), K₃Fe(CN)₆ (99%, Carlo Erba).

Agua “ultra pura” (resistividad 18,2 MΩ.cm) obtenida con un sistema Elga modelo Maxima Ultra Pure Water.

1.1.1. MATERIALES HÍBRIDOS PREPARADOS POR SOL-GEL

Hemos elegido una mezcla de alcoxisilanos precursores adecuados y hemos optimizado su relación molar con el fin de obtener una matriz que presente flexibilidad mecánica suficiente para atrapar especies moleculares, que actuarán como fases activas de los sensores objeto de esta Tesis.

1.1.1.a. Alcoxisilanos precursores

Los alcoxisilanos utilizados como precursores de la red polisiloxánica han sido tetrametoxisilano (TMOS), γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTS) y [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano (AETAPTS) (Figura 1.1), suministrados por Fluka. Las características de estos productos comerciales se muestran en la Tabla 1.1.

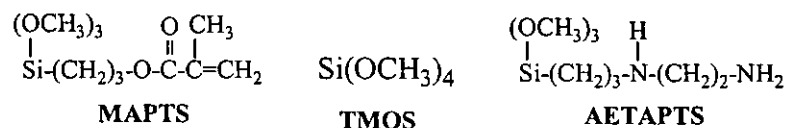


Figura 1.1. Alcoxisilanos precursores empleados en este trabajo.

Los alcoxisilanos se almacenaron en atmósfera controlada operando en “una caja seca” o “caja de guantes” (BRAUM LabMaster 100) que mantiene una atmósfera inerte (argón) y que está prácticamente libre de agua (menos de 0,2 ppm) y de oxígeno. La caja seca dispone de una ventilación interna forzada que hace circular su atmósfera a través de una trampa de zeolitas y de un catalizador de cobre que eliminan el agua y el oxígeno, respectivamente. La manipulación de muestras en estas condiciones es fundamental para

evitar la hidrólisis no controlada de dichos compuestos que tiene lugar con el agua presente en la atmósfera.

Tabla 1.1. Nomenclatura y características de los alcoxisilanos empleados en este trabajo

<i>Alcoxisilano</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Notación</i>	<i>Densidad, 20 °C (g/cm³)</i>	<i>P.E. (°C)</i>	<i>Pureza</i>
tetrametoxisilano	C ₄ H ₁₂ O ₄ Si	TMOS	1,033	118-122	≥ 98%
γ-metacriloxipropil-trimetoxisilano	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	MAPTS	1,045	-----	~ 99%
[3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	AETAPTS	1,020	261-263	≥ 98%

1.1.1.b. Macrociclos: éteres corona y silano-coronas (“sila-crowns”) como agentes de reconocimiento iónico (ionóforos)

Los agentes ionóforos que se han incorporado como fases activas en distintas matrices polisiloxánicas han sido del tipo de los compuestos macrocíclicos oxietilénicos y derivados de los mismos, constituidos básicamente por segmentos etilénicos, unidos a través de distintos heteroátomos (O, N, S, etc.), que delimitan cavidades intramoleculares susceptibles de alojar cationes, formando complejos de coordinación.

Los éteres-corona son compuestos monocíclicos de fórmula general (CH₂CH₂O)_n, donde el valor de *n* determina el tamaño de la cavidad central, que oscila, por ejemplo, entre 0,18 y 0,4 nm para ciclos que contienen de 4 a 7 átomos de oxígeno, respectivamente (Pedersen, 1967). Debido a que la nomenclatura establecida por la IUPAC para nombrarlos resulta muy compleja, se ha adoptado el nombre simplificado de los mismos, ampliamente aceptada, que antepone al término “corona” un número que corresponde al número total de átomos que forman el ciclo, indicando a continuación el número total de heteroátomos de oxígeno. En este trabajo se ha empleado uno de los elementos más pequeños de la serie, con valor de *n* igual a 6, en concreto el denominado 18-corona-6 (18C6) (≥ 99%, Fluka), cuya estructura molecular se muestra en la Figura 1.2 y sus características se recogen en la Tabla 1.2. El silano-corona (*sila-crown*) comercial empleado en este trabajo ha sido el 1,1-

dimetilsila-17-corona-6, suministrado por Lancaster (85%), cuya estructura se representa en la Figura 1.2 y cuyas características se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Nomenclatura y características de los éteres corona empleados en este trabajo.

Notación	Nomenclatura	P.F. (°C)	P.E. (°C)	P.M. (g/mol)
18-corona-6 (18C6)	1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclo octadecano	38-39	118	264.32
1,1-dimetilsila-17-corona-6 DMS17C6	1,1-dimetilsila-2,5,8,11,14,17-hexaoxaciclo heptadecano	110	168-170	294.42

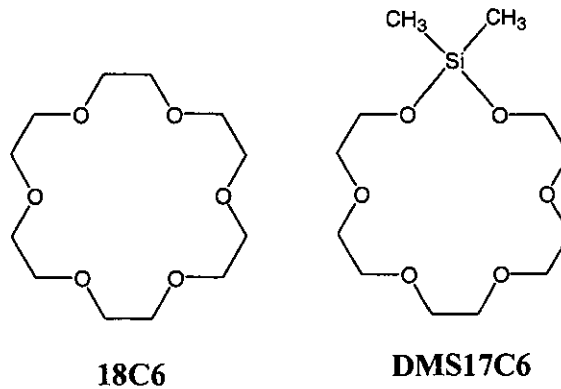


Figura 1.2. Representación de la estructura molecular de los macrociclos empleados en este trabajo.

1.1.1.c. Matrices polisiloxánicas generadas por el método sol-gel

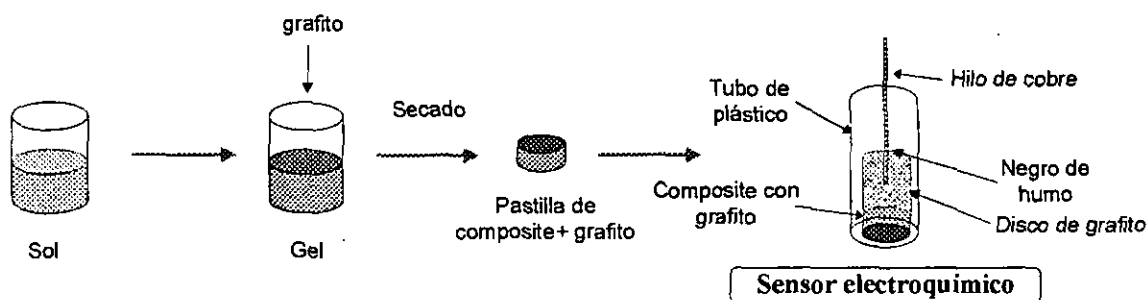
A) Polisiloxanos que incorporan macrociclos como agentes de reconocimiento iónico

En el desarrollo de matrices polisiloxánicas para la incorporación de ionóforos, se han utilizado MAPTS y TMOS como alcoxisilanos precursores. El procedimiento experimental que se ha seguido es el que se describe a continuación: trabajando a temperatura ambiente, en un vial de 15 ml, se mezclan 856 μl (3,33 mmoles) de MAPTS y 266 μl (1,67 mmoles) de TMOS (relación molar MAPTS:TMOS 2:1), dejándose la muestra bajo agitación magnética durante 2 minutos. Seguidamente se añade la cantidad correspondiente del ionóforo junto con tetrafenilborato sódico (TPB-Na) (en proporción 1:30 respecto a la cantidad de ionóforo), disueltos previamente en 406 μl (10 mmoles) de metanol, dejando la

mezcla bajo agitación durante 4 minutos. A continuación se añade gota a gota una mezcla consistente en 202 μl (5 mmoles) de metanol y 270 μl de agua, manteniendo la agitación durante otros 6 minutos. En este caso, las cantidades de los reactivos se han elegido para procurar una relación molar final silanos:agua:metanol de 1:3:3. A continuación el vial se tapa con papel de aluminio, para evitar una rápida evaporación de los disolventes, y se introduce en una estufa a 60 °C. A intervalos de una hora se saca la muestra de la estufa, se pesa y se agita para homogeneizar la mezcla. Se efectúan pequeñas perforaciones en el papel de aluminio para facilitar la evaporación de disolventes. El proceso se repite hasta lograr una pérdida de peso de unos 0,6 g. En ese momento se observa la lenta evolución de la fase de sol a gel, momento en que se introduce la muestra en moldes adecuados de polipropileno que se introducen en una estufa a 60 °C durante 2 días. Transcurrido este tiempo los materiales están aparentemente secos, habiéndose formado un composite estable. Para el estudio de algunas de las propiedades físico-químicas del material se procede a la molienda en un mortero de ágata. Las cantidades de ionóforo se han elegido para procurar una relación molar final del compuesto selectivo en la mezcla de silanos de 1:15, en el caso del 18C6 y 1:20 en el caso del DMS17C6, debido a su mayor volumen.

Para el desarrollo de sensores potenciométricos, se añadieron 0,1903 g de polvo de grafito (1-2 μm , sintético, de Aldrich) a la mezcla en estado de sol hasta una relación final del 15% respecto al peso total de silanos, con el fin de dotar al sistema de conductividad electrónica. Con la mezcla grafito-composite se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente, depositándose en moldes adecuados y dejándolos secar en la estufa a 60°C hasta obtener un *xerogel* estable.

Para la construcción de los sensores se emplearon los composites conductores resultantes, en forma de discos (7 mm de diámetro y 3 mm de altura), se insertaron en tubos de metacrilato, se sellaron con resina epoxi (Struers), y finalmente se pulieron consecutivamente utilizando discos de carburo de silicio de 600 y 1200-grit (Electron Microscopy Sciences). Se estableció el contacto eléctrico con un hilo de cobre, en contacto con negro de humo (Conductex 975 Ultra Beads, de Columbia Chemicals Co). En el Esquema 1.1 se representa el diseño general de los sensores desarrollados.



Esquema 1.1. Método general de preparación y construcción de sensores potenciométricos basados en composites con grafito.

B) Polisiloxanos funcionalizados

El procedimiento utilizado en este trabajo para generar las matrices alquilaminopolisiloxánicas ha sido el siguiente: en un vial de vidrio de 15 ml se mezclaron, a temperatura ambiente, 856 μl (3,33 mmoles) de MAPTS y 371 μl (1,67 mmoles) de AETAPTS, bajo agitación, que se mantuvo durante 2 minutos (relación molar MAPTS:AETAPTS 2:1). A la mezcla se añadieron 406 μl de metanol, agitando de nuevo otros 2 minutos. A continuación se añadió gota a gota una mezcla homogénea de 270 μl de agua y 202 μl de metanol, agitándose otros 6 minutos. De este modo se obtiene una mezcla de composición molar MAPTS:AETAPTS 2:1 y una relación molar final silanos:agua:metanol de 1:3:3. Esta mezcla se depositó en moldes adecuados de polipropileno y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas, obteniéndose un composite estable. Para realizar los distintos estudios físico-químicos del material, se molió la muestra en un mortero de ágata.

Para realizar el estudio del comportamiento ácido-base del *xerogel* MAPTS-AETAPTS (2:1), se añadieron 25 mg de dicho material en polvo a 25 ml de agua "ultra pura" (cuyo pH inicial era de 5,9) y se agitó vigorosamente durante aproximadamente 20 minutos hasta obtener una suspensión estable, cuyo pH fue de 6,7, aumento del pH que de por sí es un indicativo de la basicidad del sólido añadido. A continuación se realizó la valoración adicionando de volúmenes crecientes de NaOH 10^{-2} M, bajo agitación magnética, y registrando la variación del pH en un ionómetro marca Orion (EA-920) utilizando un electrodo combinado de pH (Thermo-Orion ROSS 8172BN).

Para proporcionar la conductividad adecuada a los composites obtenidos, y su posterior utilización en el desarrollo de sensores potenciométricos, se añadieron lentamente 0,2114 g de polvo de grafito (15% respecto al peso total de silanos), a la mezcla silanos:metanol:agua y se agitó vigorosamente durante 6 minutos, depositándose posteriormente en moldes adecuados de polipropileno y dejándose secar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta obtener un *xerogel* estable. El montaje de los electrodos se realizó introduciendo el composite conductor en un tubo de metacrilato y estableciendo el contacto eléctrico mediante negro de humo y un hilo de cobre, sellándose con resina epoxi. Finalmente se pulieron consecutivamente utilizando discos de carburo de silicio de 180, 600 y 1200-grit. El Esquema 1.1 muestra la secuencia en la construcción de los sensores. En la Figura 1.3 podemos observar fotografías de algunos de los sensores desarrollados en este trabajo, así como del aspecto que presentan las fases activas que los constituyen.

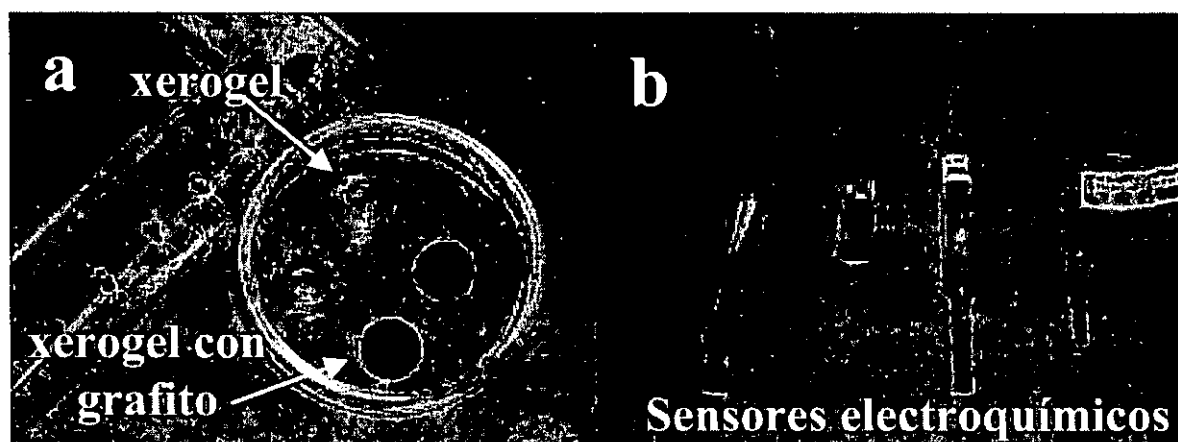


Figura 1.3. Fotografías de los *xerogels* obtenidos en este trabajo, sin adición de grafito y tras la adición del mismo (a), y de los sensores electroquímicos construidos a partir de distintas fases activas (b).

1.1.2. MATERIALES BASADOS EN LA INTERCALACIÓN DE MERCAPTOPYRIDINAS Y QUITOSANO EN ARCILLAS ESMECTÍICAS

Arcillas empleadas en este trabajo

Las arcillas empleadas en este trabajo, han sido montmorillonita y hectorita, de diversa procedencia, cuyas composiciones químicas se recogen en la Tabla 1.3.

Montmorillonita procedente Crook County, Wyoming (USA) (SWy-1), arcilla de referencia, que posee una CCC de 76,4 mEq/100 g, suministrada por Source Clay Minerals Repository of the Clay Minerals Society, Columbia, Missouri.

Hectorita de County of San Bernardino, California (SHCa-1), con CCC de 43,9 mEq/100g, se recibió de Source Clay Minerals Repository of the Clay Minerals Society, Columbia, Missouri.

Tabla 1.3. Composición química de las arcillas esmectíticas utilizadas en este trabajo

Esmectita	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	F
Montmorillonita SWy-1	62,9%	19,6%	3,05%	1,53%	1,68%	3,35%	0,53%	0,11%
Hectorita SHCa-1	34,7%	0,69%	15,3%	1,26%	23,4%	0,02%	0,13%	2,60%

Para la caracterización por RMN de sólidos, se ha empleado en algún caso la montmorillonita exenta de hierro de GelWhite, Bill Moll de Georgia Kaolin Company. Es una montmorillonita natural libre de impurezas paramagnéticas, cuyas características han sido publicadas por Tilak y colaboradores (1986).

Purificación de arcillas y preparación de las muestras sódicas

El método experimental aquí aplicado consiste en disgregar y dispersar 30 gramos del mineral en 500 mL de una disolución acuosa de NaCl 1N, manteniendo el sistema bajo agitación durante unas 12 horas a 25°C, recuperándose el sólido por centrifugación. El proceso se repite al menos una vez más para asegurar el desplazamiento de otros cationes de cambio distintos al sodio. Posteriormente el sólido se lava sucesivas veces con agua desionizada para eliminar el exceso de NaCl. Se observa que tras cada centrifugado se va formando un gel y la decantación del líquido sobrenadante es cada vez más difícil. Alcanzado este punto, el gel se dispersa en gran cantidad de agua hasta conseguir una suspensión muy diluida. Dicha disolución se deja reposar en probetas de 2l y se deja sedimentar. Aplicando la ley de Stokes se recoge la parte de la suspensión correspondiente a un tamaño de partícula < 2µm, garantizando de esta manera la eliminación mayoritaria de otras impurezas que acompañan a las esmectitas. Para ello aplicamos la fórmula $V(\text{cm/s})=35000 r^2$, donde V es la longitud de la probeta que ocupa la suspensión de tamaño

de partícula $< 2\mu\text{m}$ por segundo y r es el radio de la partícula de la arcilla considerando partículas de sección circular (densidad de la arcilla = $2,65\text{g/cm}^3$). Tras concentrar esta suspensión se introduce en membranas de diálisis (membranas semipermeables de acetato de celulosa), que se sumergen en agua desionizada. Esta diálisis permite la salida de los iones Na^+ y Cl^- por gradiente de concentración, mientras que las partículas de la arcilla homoiónica no pueden atravesar la membrana. Se efectúa un cambio de agua (desionizada) una vez al día y durante varios días hasta que no se detecten cloruros. El test de cloruros se realiza añadiendo unas gotas de AgNO_3 0,2N. El sólido se recupera de la suspensión por secado en rotavapor a 70°C y vacío hasta eliminación total del agua. El material resultante se muele en un mortero de ágata y se tamiza ($74\mu\text{m}$).

1.1.2.a. Compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridinas

En este trabajo se han intercalado en montmorillonita- Na^+ los mercapto-derivados orto- (2-mercaptopiridina, 2MPy) y para- (4-mercaptopiridina, 4MPy) de la piridina, suministrados por Aldrich, cuyas estructuras moleculares se muestran en la Figura 1.4, y sus propiedades fisico-químicas se recogen en la Tabla 1.4.

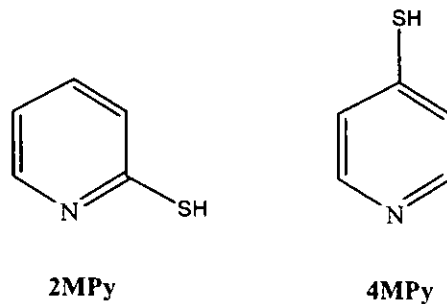


Figura 1.4. Representación de la estructura molecular de las mercaptopiridinas empleadas en este trabajo.

Tabla 1.4. Nomenclatura y características de las mercaptopiridinas utilizadas en este trabajo.

<i>Mercaptopiridina</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Notación</i>	<i>P.M. (g/mol)</i>	<i>P.F. (°C)</i>	<i>Pureza</i>
2-mercaptopiridina	2-piridinatiol	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NS}$	2MPy	111,17	128-130	99%
4-mercaptopiridina	4-piridinatiol	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NS}$	4MPy	111,17	-----	95%

Se han preparado los compuestos de intercalación a partir de una suspensión acuosa homogénea de la montmorillonita- Na^+ correspondiente, al 1% (200 mg en 20 ml). Esta suspensión se filtró lentamente sobre una membrana microporosa Millipore (0,22 μm), dejándose secar a temperatura ambiente. Para el estudio de la intercalación en medio neutro, los films de arcilla se introdujeron en disoluciones de mercaptopiridina 0,3 M en metanol, dejándose en contacto durante toda la noche. Los films resultantes se lavaron posteriormente con metanol, dejándose secar a temperatura ambiente. Para estudiar la intercalación en medio ácido, los films resultantes se introdujeron en disoluciones de mercaptopiridina de diferentes concentraciones (en metanol:HCl 1M en relación 1:1 en volumen), dejándose en contacto durante toda la noche, permitiendo de manera sencilla realizar los procesos de adsorción de las moléculas de mercaptopiridina. Los films resultantes se lavaron con metanol y se dejaron secar al aire a temperatura ambiente. Las muestras así preparadas (agregados orientados) son adecuadas para su manipulación y estudio por distintas técnicas físico-químicas, permitiendo efectuar la correspondiente caracterización de los materiales resultantes.

Con el fin de evaluar el efecto de la interacción del medio ácido en las mercaptopiridinas de partida (2MPy y 4MPy), se prepararon disoluciones de las mismas 0,3 M en metanol:HCl 1M (1:1), manteniéndose la mezcla bajo agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. A continuación se introdujeron las disoluciones en el rotavapor para lograr la evaporación del disolvente a presión reducida y recuperar el sólido resultante.

Los electrodos amperométricos utilizados en el caso de los compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridinas, han sido electrodos de pasta de carbón (CPEs). Para el desarrollo de dichos electrodos se siguieron los pasos que se describen a continuación:

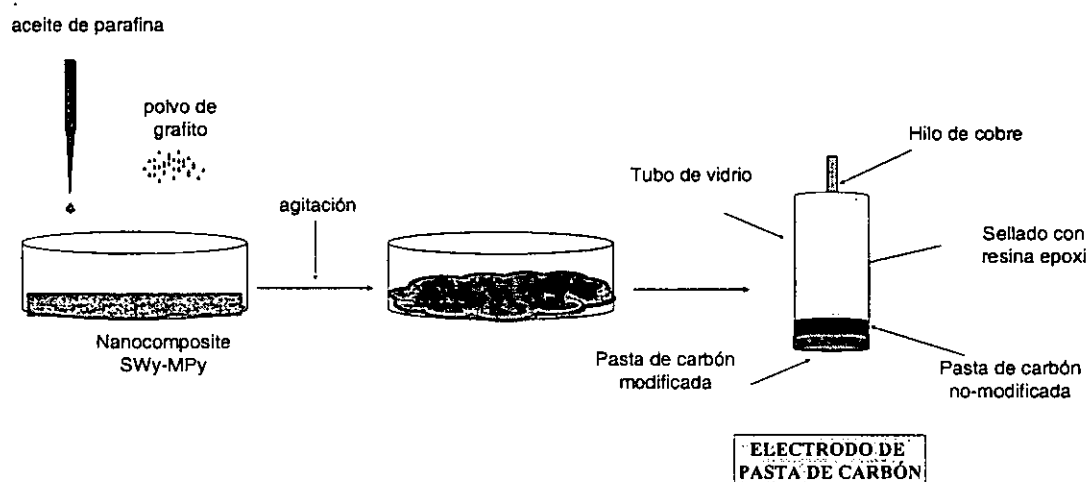
Preparación de las pastas de carbón

La pasta de carbón no modificada se preparó añadiendo 0,6 g de polvo de grafito y 0,4 g (475 μl) de aceite de parafina, mezclándose en un mortero de ágata hasta obtener una pasta homogénea. Las pastas de carbón modificadas se prepararon de la siguiente manera: se mezclaron 40 mg de muestra con 80 mg de polvo de grafito y a continuación se añadieron

96 μl de aceite de parafina, para obtener un 20% de muestra, en peso. La muestra se mezcló en un mortero de ágata para conseguir una pasta homogénea.

Preparación de los electrodos modificados

La pasta modificada se empaquetó (aprox. a 0,5 mm de profundidad respecto al borde) en un tubo de vidrio (3 mm diámetro interno y 6 cm de longitud) provisto de un contacto de pasta no modificada-cobre. La superficie del electrodo se pulió sobre papel de filtro para obtener una superficie completamente plana (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Esquema de preparación de un electrodo de pasta de carbón (CPE)

1.1.2.b Bionanocomposites arcilla-quitosano

Se empleó quitosano suministrado por Aldrich de alto peso molecular (PM promedio = $342500 \text{ g mol}^{-1}$), conteniendo aproximadamente 2130 unidades de glucosamina y con un grado de desacetilación (GD) de aproximadamente un 75%.

El procedimiento experimental empleado para la obtención de los nanocomposites arcilla-quitosano, es el que se describe a continuación: las disoluciones de quitosano se han preparado mediante la adición de cantidades correspondientes de polisacárido a ácido acético al 1% en volumen, y después de agitar magnéticamente la disolución resultante durante 4 horas, el pH de la solución de polisacárido se ajusta a 4,9 con NaOH antes de mezclarse con la suspensión de arcilla.

Las disoluciones de quitosano, conteniendo 20,1; 40,2; 80,5 y 161,0 mg de biopolímero en 25 ml de disolución, se añaden lentamente mediante una bomba peristáltica a una suspensión del 2% de arcilla (0,5 g de montmorillonita- Na^+ o hectorita- Na^+ en 25 ml de agua bidestilada) a 50°C, para obtener nanocomposites con relaciones iniciales quitosano-arcilla de 0,25:1; 0,5:1; 1:1 y 2:1, respectivamente. Para la preparación de nanocomposites con relaciones arcilla-quitosano de 5:1 y 10:1, disoluciones con 402,5 mg de biopolímero en 125 ml y 805,0 mg en 250 ml, respectivamente, se mezclaron con la suspensión de arcilla. En todos los casos, la mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 2 días y finalmente se lava con agua “ultra pura” hasta estar libre de acetatos.

Al objeto de efectuar los análisis térmicos y espectroscópicos, las muestras de nanocomposites se secaron a 50 °C en atmósfera de aire y se molieron a polvo.

Para el desarrollo de los electrodos potenciométricos, se añadió polvo de grafito al nanocomposite arcilla-quitosano hasta una relación final arcilla-grafito de 1:0,2 en peso, con el fin de dotar al sistema de conductividad electrónica. Dicha cantidad óptima de grafito se determinó a partir de determinaciones potenciométricas de nitrato con sensores preparados con diferentes relaciones arcilla-grafito. La mezcla grafito-nanocomposite se dejó secar a 50°C en moldes apropiados, y los discos resultantes (3 mm de diámetro y 2 mm de altura) se insertaron en tubos de polipropileno, se sellaron con resina epoxi, y finalmente se pulieron consecutivamente utilizando discos de carburo de silicio de 600 y 1200-grit. Se estableció el contacto eléctrico con un hilo de cobre. En el Esquema 1.1 se representa el diseño general de los sensores desarrollados.

1.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas empleadas para la caracterización de los distintos materiales obtenidos nos permiten realizar el estudio estructural y de la estabilidad de las fases activas generadas por los diversos procedimientos. Para ello se han utilizado las siguientes técnicas experimentales: microanálisis elemental; técnicas de análisis térmico, que incluyen el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD); espectroscopias

de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de alta resolución en estado sólido (RMN) para los núcleos ^{13}C y ^{29}Si ; técnica de difracción de rayos X (DRX); microscopías electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) con microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDS).

1.2.1. Análisis químico elemental

La cantidad de materia orgánica presente en las muestras estudiadas se ha determinado mediante análisis químico elemental. Usando un equipo de microanálisis Perkin-Elmer modelo 2400 CHN, se han determinado los porcentajes de C, H y N presentes en la muestra correspondientes a la parte orgánica asociada al material. A partir del porcentaje de carbono se calcularon las cantidades de dichos compuestos presentes en las muestras objeto de estudio. La determinación de las muestras sólidas, secas y molidas depositadas en crisoles de aluminio que se introduce en un horno a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, se efectúa mediante análisis automático de los gases de combustión. El contenido en C, H y N se obtiene por comparación con las curvas patrón establecidas antes de cada serie de medidas utilizando acetanilida de muy alto grado de pureza como muestra estándar.

1.2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG)

Los análisis térmicos (diferencial y termogravimétrico) de las muestras se han llevado a cabo en un analizador SEIKO modelo SSC/5200 con registro simultáneo de temperatura, análisis termogravimétrico (TG), su derivada (DTG) y análisis térmico diferencial (ATD). Unos 10 mg de cada muestra en forma de polvo se introducen en cápsulas de platino, en atmósfera de aire dinámico (flujo de 50 ml/minuto para las matrices polisiloxánicas y 100 ml/minuto para las muestras que contienen arcilla,) y se calientan a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, barriendo temperaturas comprendidas desde $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de absorción en el infrarrojo se registraron con un espectrofotómetro de infrarrojo NICOLET 20SXC por transformada de Fourier, de tipo interferómetro de

Michelson. Las medidas se realizaron ya sea sobre agregados orientados, o bien sobre muestras en polvo dispersadas en KBr y compactadas a presión (5 Kp/cm²).

1.2.4. Resonancia magnética nuclear de alta resolución en sólidos

Los espectros RMN de ¹³C y ²⁹Si de las muestras en polvo, se obtuvieron girando la muestra alrededor del ángulo mágico (54° 44') en un espectrómetro de pulsos marca Bruker Avance-400 de transformada de Fourier, utilizando frecuencias de observación de 100,62 y 79,49 MHz respectivamente. El campo magnético externo utilizado fue de 9,4 T. Para ambos núcleos, y de manera imprescindible para el ¹³C, se ha aplicado la técnica de polarización de núcleos de mayor abundancia (como puede ser ¹H) al núcleo de estudio. En este caso, la técnica recibe el nombre de RMN de ángulo mágico de spin con polarización cruzada, RMN-CP-MAS.

Los espectros de ¹³C se obtuvieron con una secuencia de polarización cruzada (CP-MAS) utilizando un tiempo de contacto de 1 ms y 400 acumulaciones, a una frecuencia de giro de 10 kHz. En el caso del ²⁹Si, se han utilizado una secuencia de pulso sencillo con una duración de pulso de 6µs un tiempo de espera de 5 s y 800 acumulaciones, a una frecuencia de giro de 5 kHz. Las medidas se hicieron a temperatura ambiente, utilizándose el TMS como referencia externa para los desplazamientos químicos. En todos los casos se han utilizado unos 200 mg de muestra en polvo, empleándose como portamuestras cápsulas de alúmina o zircona.

1.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Los diagramas de DRX se han obtenido indistintamente empleando dos equipos: un aparato de la marca BRUKER-AXS (modelo D-8-Advance) y otro de la casa SIEMENS (modelo D-500). En los dos casos se utilizó la radiación K_α del Cu, empleando un filtro de Ni y un monocromador de grafito para eliminar la radiación k_β del cobre. La tensión y corriente del filamento generador han sido de 40 kV y 25 mA, respectivamente y los diagramas fueron registrados con tamaños de paso de 0,02° y tiempos de contaje de 1s. Los difractogramas se registraron sobre muestras en polvo y muestras en forma de agregados orientados ("films").

En los sólidos laminares empleados en este trabajo, las señales del patrón de difracción de Rayos X asociadas a las reflexiones $(00l)$ dan el valor del espaciado basal, es decir, la distancia entre láminas. La intercalación se caracteriza porque estos picos se desplazan y el valor de su incremento está directamente relacionado con el aumento del espaciado basal y, por tanto, con el volumen que ocupa la molécula huésped en el espacio interlaminar del sólido anfitrión.

1.2.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las muestras han sido examinadas por microscopía electrónica de barrido en un equipo ZEISS DSM-950, operando a 20 kV. Se trataron las muestras con N_2 líquido e inmediatamente se partieron con ayuda de unas pinzas, consiguiendo de esta forma una fractura limpia. A continuación se colocaron las muestras sobre soportes de acero con ayuda de cobre adhesivo (Electron Microscopy Sciences). Posteriormente las muestras se metalizaron metalizado con oro (equipo Polaron SC7610 Sputter Coater de Fisons Instruments).

1.2.7. Microscopía electrónica de transmisión (MET) con microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX)

Sobre una rejilla de cobre (3 mm) recubierta con una fina lámina de carbón, se depositan unas gotas de una disolución muy diluida de la muestra a estudiar.

Los espectros de MET se han obtenido en un microscopio LEO-910 operando a un potencial de aceleración de 80k V con un sistema analizador EDX de Oxford, INCA 200.

1.3. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS Y ELECTROQUÍMICAS

A continuación se detallan las técnicas electroanalíticas y electroquímicas empleadas para la caracterización de las fases activas y electrodos desarrollados en este trabajo. Para ello se han empleado técnicas potenciométricas y voltamperométricas. También se incluye en este apartado el método desarrollado para efectuar el estudio del comportamiento o

evaluación conjunta de *arrays* de electrodos con fines analíticos semicuantitativos, realizándose el tratamiento de datos mediante métodos de Inteligencia Artificial.

1.3.1. Técnicas potenciométricas

La caracterización electroquímica individual de los sensores potenciométricos desarrollados, se efectuó empleando indistintamente un multímetro Keithley 2700 controlado por el software Xlink y un potenciostato PAR 273A de EG&G controlado por el software M352.

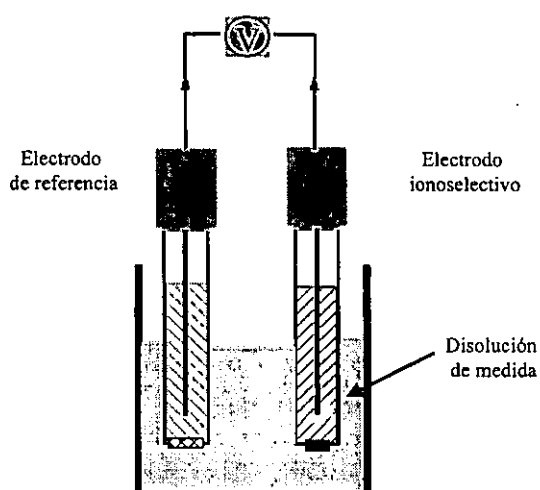


Figura 1.5. Esquema de la célula electroquímica empleada para la caracterización potenciométrica individual de los electrodos.

Con estos equipos se pueden registrar las variaciones que experimenta el potencial de equilibrio termodinámico o estacionario del sistema, dependiendo de cada caso, con el tiempo. Con esta técnica se registra la diferencia de potencial entre el electrodo ionoselectivo y el electrodo de referencia cuando ambos se ponen en contacto con la solución electrolítica en la célula electroquímica. Se utilizó la configuración convencional de dos electrodos, según se indica en el esquema de la Figura 1.5. El sensor desarrollado en este trabajo actuó como electrodo de trabajo y el potencial se midió (a temperatura ambiente) frente a un electrodo de referencia comercial de Ag/AgCl (Crison, modelo 52-40). En esta configuración, el electrodo ionoselectivo actúa como una semipila galvánica, siendo la otra semipila el electrodo de referencia externo convencional. De esta forma, al conectar

los dos electrodos al equipo descrito anteriormente, y ponerlos en contacto con una disolución acuosa determinada, se obtiene una respuesta de potencial.

Tanto para estudiar el tiempo de respuesta de los diferentes electrodos iónico-selectivos, como para establecer la estabilidad de los potenciales medidos, se han realizado ensayos de dos minutos de duración, registrándose el valor del potencial de equilibrio a intervalos de 5 segundos.

Se llevaron a cabo estudios preliminares empleando un conjunto o matriz (*array*) de 6 electrodos iónico-selectivos comerciales: electrodo de combinación de pH (Orion 8102BN ROSS), calcio (Orion, 93-20BN), sodio (Orion, 97-11BN), potasio (Orion, 93-19BN), nitrato (Orion, 93-07BN), y cloruro (Metrohm, 6.0502.120). El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Ag/AgCl (Crison, modelo 52-40), funcionando como electrodo de referencia para todos ellos, excepto para el electrodo de pH. El sistema de adquisición de datos estaba basado en un multímetro Keithley 2700, con un Multiplexor Diferencial de 40 canales 7702, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.6.

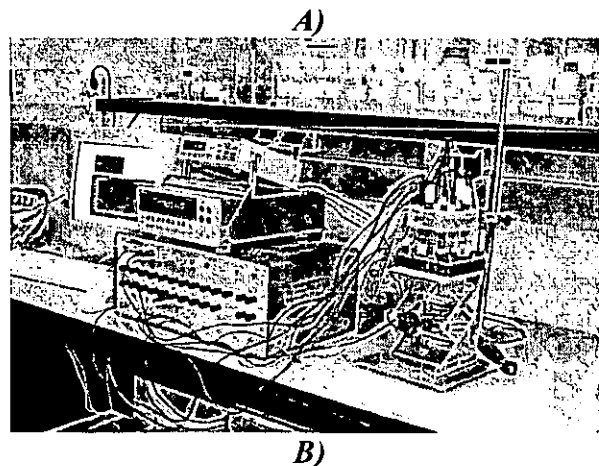
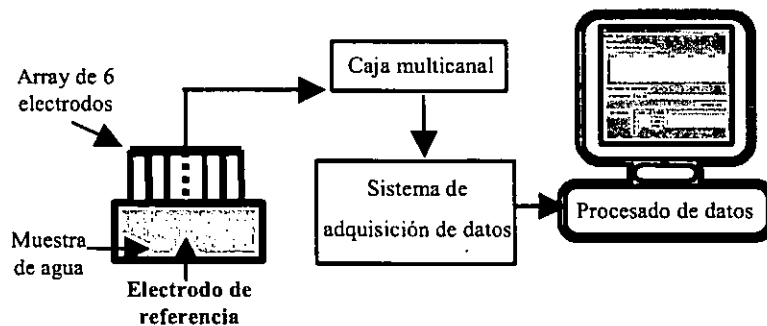


Figura 1.6. A) Representación esquemática del dispositivo *array* de 6 electrodos iónico-selectivos B) Fotografía del equipo desarrollado para este estudio.

En los experimentos para la evaluación conjunta de *arrays* formados por electrodos comerciales y desarrollados en este trabajo, para su aplicación a la determinación de la calidad de muestras de aguas de consumo, se utilizó un sistema desarrollado íntegramente en nuestro grupo de trabajo en el ICMM. Este sistema consiste en una tarjeta de adquisición de datos (PC-Lab Card, PCL-818HG) con ocho canales en modo diferencial, controlada por un software de diseño propio programado en C++, que permite registrar los potenciales de equilibrio en el estado estacionario para cada uno de los 8 electrodos, incluyendo un termopar de tipo K, y el posterior procesamiento de datos mediante tratamiento por inteligencia artificial basada en el método CBR.

1.3.2. Técnicas voltamperométricas de redisolución anódica (anodic stripping voltammetry, ASV)

La aplicación de técnicas voltamperométricas de redisolución anódica con electrodos químicamente modificados (CMEs) permite la determinación de metales-traza en aguas naturales. Las técnicas voltamétricas diferencial de impulsos (DPV), de barrido lineal (LSV), de onda cuadrada (SWV) y cíclica (CV), son las más utilizadas.

Las medidas se llevaron a cabo con un potenciostato PAR 273A de EG&G controlado por el software M270. Se empleó la configuración convencional de tres electrodos. El electrodo de fabricación propia actuó como electrodo de trabajo, un hilo de platino en espiral sirvió como contraelectrodo y todos los potenciales se midieron frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Crison, 52-40).

El procedimiento de medida electroquímico con este tipo de electrodos amperométricos se resume en tres etapas principales, esquematizadas en la Figura 1.7:

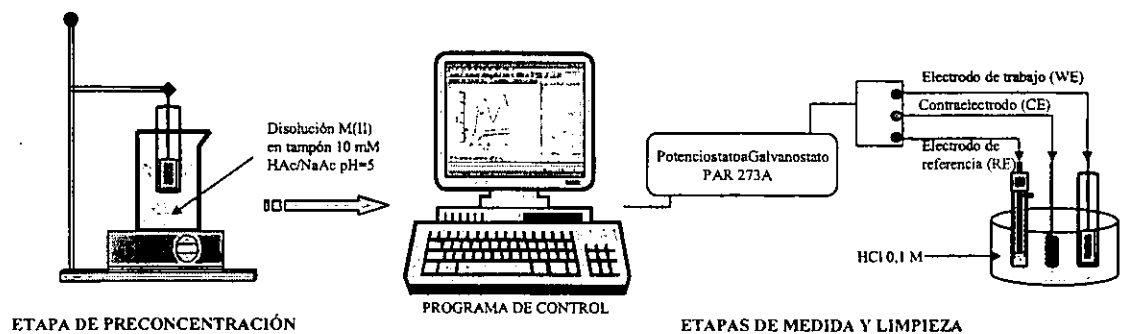


Figura 1.7. Esquema de la medida mediante voltametría de redisolución anódica.

1. Etapa de preconcentración

La preconcentración o acumulación del analito en un pequeño volumen en la capa modificada del CME normalmente precede a la detección y su principal propósito es mejorar la sensibilidad del método. Esta etapa consiste en la introducción del CME en una disolución sometida a agitación magnética que contiene el analito de interés, en condiciones de circuito abierto y durante un tiempo determinado. La acumulación del analito de interés es preferencial, debido a las interacciones selectivas entre esta especie y el reactivo inmovilizado en el CME.

En nuestro caso, la preconcentración se llevó a cabo en disoluciones de concentración 5 mg/l de nitratos de metales pesados M(II), siendo M = Cd, Pb, Cu y/o Hg, en tampón acético/acetato (HAc/NaAc) 10mM, pH 5,0, durante 20 minutos de preconcentración a circuito abierto.

2. Etapa de medida

En esta etapa, el electrodo (una vez enjuagado con agua bidestilada) se transfiere a la célula de medida, donde se encuentra un electrolito soporte adecuado para facilitar la redisolución anódica del metal y se cuantifica la cantidad de analito acumulado utilizando una técnica electroquímica adecuada. Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo fueron las voltametrías de barrido lineal (AS-LSV) y cíclica (AS-CV).

Esta etapa influye de un modo determinante en la selectividad del método, por su capacidad de distinguir especies electroactivas en función de sus potenciales redox. Asimismo la sensibilidad de la técnica electroquímica empleada, contribuye a la sensibilidad del procedimiento analítico global.

Experimentalmente las medidas se llevaron a cabo en HCl 0,1 M como electrolito soporte en la célula de medida. Primero se aplicó un potencial de $-1,0$ V durante 20 s, para provocar la reducción del analito acumulado en el CME, y posteriormente se realizó un barrido de potencial entre $-1,0$ y $+1,0$ V a una velocidad de barrido de 500 mV/s para inducir la redisolución anódica del metal reducido.

3. Etapa de limpieza

La regeneración de la superficie del electrodo es necesaria para eliminar cualquier componente electroactivo que permanezca adsorbido en el material del electrodo o bloqueando los grupos funcionales del agente modificador. La limpieza podría lograrse de manera sencilla por renovación física de la superficie del electrodo. Sin embargo, en este trabajo se ha optado por procedimientos de limpieza electroquímicos, basados en la aplicación de barridos cíclicos de potencial (entre $-1,0$ y $+1,0$ V) a 500 mV/s en el medio de medida (HCl $0,1$ M) hasta comprobar que efectivamente los centros activos del electrodo están disponibles para nuevas realizar medidas.

**2. MATERIALES HÍBRIDOS
PREPARADOS POR SOL-GEL A PARTIR
DE ORGANOALCOXISILANOS**

En este Capítulo se discuten los resultados obtenidos de la caracterización estructural de distintos materiales híbridos organo-inorgánicos obtenidos por sol-gel. Se estudiarán dos tipos de materiales: los materiales híbridos sol-gel que incorporan ionóforos como agentes de reconocimiento iónico, y las matrices organopolisiloxánicas funcionalizadas con grupos amino.

2.1. INCORPORACIÓN DE COMPUESTOS MACROCÍCLICOS EN MATRICES ORGANOPOLISILOXÁNICAS

Es ampliamente conocido el uso de matrices silícicas obtenidas por el método sol-gel para la incorporación de diferentes agentes ionóforos para el desarrollo de sensores electroquímicos, como son por ejemplo los compuestos macrocíclicos del tipo de los éteres corona (Galván y col., 1993; Aranda y col. 1995; Jiménez-Morales y col., 1998; Ruiz-Hitzky y col., 1999 y 2001; Ruiz-Hitzky, 2003 y 2004). En este trabajo se ha preparado una matriz organopolisiloxánica generada por sol-gel a partir de una mezcla de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTS) y tetrametoxisilano (TMOS) (Figura 2.1), como se describe en la parte experimental (1.1.1.c), para atrapar en ella diversas especies ionóforas y desarrollar electrodos selectivos de iones con los materiales resultantes.

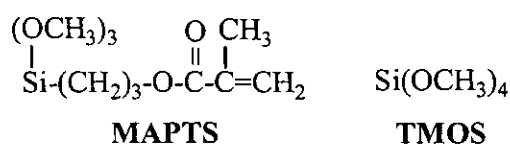


Figura 2.1. Alcoxisilanos precursores utilizados para generar la matriz polisiloxánica.

Por otro lado, es sabido que en los macrociclos polioxietilénicos que contienen átomos de silicio, denominados “silano-coronas” y de fórmula general $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}$ (siendo R_1 y R_2 cadenas alquílicas), éste actúa de manera más parecida al carbono que a heteroátomos respecto a su capacidad de complejación con cationes. En realidad, los silano-coronas presentan propiedades ionóforas comparables a los éteres corona, tanto en su especificidad catiónica como en el incremento de la reactividad aniónica (Arkles y col., 1982).

Algunos de los primeros compuestos sintetizados de este tipo, fueron los denominados dimetilsila-8-corona-3 y dimetilsila-11-corona-4 (Kriehle R. H. Y col., 1947). Otros ejemplos específicos son los dimetilsila-17-corona-6, dimetilsila-3,6,9-trimetil-11-corona-4, y [3-(N-(2-amino-etil)amino)propil]metilsila-14-corona-5. Estos compuestos se preparan habitualmente por transesterificación de alcoxisilanos con polietilenglicoles, seleccionando las condiciones para promover la ciclación respecto a la polimerización.

Los silano-coronas son ionóforos débiles, siendo las constantes de estabilidad de los diferentes complejos sistemáticamente más bajas que las de los correspondientes éteres corona (Olliff y col., 1980), aunque el reemplazo de una unidad simple $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ por una unidad OSiO en un éter corona no elimina su capacidad de formar complejos catiónicos. La basicidad reducida de los átomos de oxígeno unidos al Si comparados con la de aquellos en los éteres resulta ser más grande de la que cabría esperar por los momentos dipolares. En general, los momentos dipolares de los enlaces Si-O-C son mayores que los enlaces Si-O-Si y similares a los enlaces C-O-C. Aunque es difícil establecer una analogía entre el enlace Si-O y C-O debido a la naturaleza más electropositiva del silicio y la interacción orbital no enlazante de los átomos de silicio y oxígeno, puede al menos admitirse que, en términos generales, las interacciones de los silano-coronas deberían ser comparables a las de los éteres corona. La diferencia de reactividad más clara de los silano-coronas comparados con los éteres corona simples es la susceptibilidad del enlace Si-O-C a la hidrólisis, particularmente a valores de pH extremos.

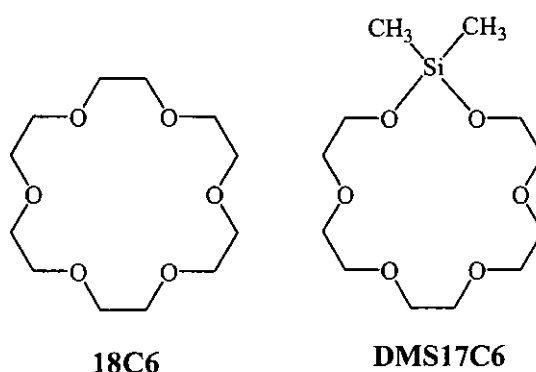


Figura 2.2. Estructura de los compuestos ionóforos utilizados.

En este estudio hemos trabajado con fines comparativos con 18-corona-6 (18C6) y dimetilsila-17-corona-6 (DMS17C6), cuyas estructuras se muestran en la Figura 2.2, las cuales se han incorporado a matrices organopolisiloxánicas derivadas de MAPTS-TMOS.

En nuestro grupo de trabajo ya se han desarrollado con anterioridad fases activas de distintos dispositivos electroquímicos basadas en materiales preparados por procesos de tipo sol-gel que generan matrices organopolisiloxánicas que atrapan distintos agentes ionóforos (Jiménez-Morales, 1999; Ruiz-Hitzky y col., 1999). En concreto se utilizaron como alcoxisilanos precursores los mismos que se emplean en este trabajo, MAPTS y TMOS (4:1), con el fin de generar matrices aptas para el recubrimiento mediante la técnica de *spin-coating* de electrodos de grafito.

El criterio adoptado en el presente estudio ha tenido como objetivo la obtención de matrices organopolisiloxánicas que presenten propiedades mecánicas adecuadas para el desarrollo de electrodos cerámicos de carbón (*ceramic carbon composites electrodes*, CCEs), en los cuales las partículas de carbón se encuentran embebidas en el propio *xerogel* junto con los agentes ionóforos (¶3.1). En este sentido, ha sido necesario optimizar la relación molar MAPTS/TMOS así como las condiciones de síntesis para obtener fases activas que presenten buenas propiedades mecánicas y minimizando el tiempo de secado del *xerogel*. En este trabajo hemos empleado la relación MAPTS/TMOS 2:1, la cual proporciona excelentes propiedades mecánicas en los materiales de electrodo sintetizados, imprescindibles para el empleo de este tipo de sensores. Asimismo se han elegido relaciones molares finales silanos:ionóforo en la mezcla de silanos de 15:1, en el caso del 18C6 y 20:1 en el caso del DMS17C6. A continuación se pretenden evaluar las características de los materiales obtenidos y establecer las similitudes y diferencias entre dichos *xerogels* y los desarrollados anteriormente en nuestro grupo. Estas propiedades constituyen un factor determinante en las respuestas potenciométricas de los sensores construidos, como se verá más adelante (¶4.2.1.a).

Análisis químico elemental

En la Tabla 2.1 se muestran los valores del contenido en carbono obtenidos a partir del análisis químico elemental de las matrices polisiloxánicas formadas a partir de los organoalcoxisilanos MAPTS y TMOS (2:1), sin ionóforo (blanco) y conteniendo los macrociclos 18C6 y DMS17C6. Observamos que en todos los casos los valores de porcentaje en carbono calculados son ligeramente más bajos a los valores experimentales.

Este exceso de carbono puede explicarse por la presencia de grupos metoxi residuales que permanecen aún sin hidrolizarse tras los procesos de hidrólisis y condensación de los precursores (MAPTS y TMOS), así como por la posible retención de moléculas de metanol que permanecerían atrapadas en la matriz polisiloxánica.

Tabla 2.1. Contenido en carbono teórico y experimental del *xerogel* blanco y de *xerogeles* con distintos ionóforos.

Ionóforo	% Carbono	
	Experimental	Teórico
Blanco	34,0	33,7
18C6 ^a	41,9	35,7
DMS17C6 ^b	39,6	34,9

^aRelación molar ionóforo:silanos de 1:15

^bRelación molar ionóforo:silanos de 1:20

Estudio por Espectroscopia Infrarroja

Los distintos *xerogeles* preparados se han caracterizado mediante espectroscopía infrarroja (IR). Esta técnica, útil para detectar la presencia del ionóforo en el *xerogel*, puede suministrar información adicional muy valiosa acerca de la estructura de la matriz polisiloxánica generada y de los distintos entornos atómicos en estos materiales polisiloxánicos.

En los espectros infrarrojos de los *xerogeles* preparados en este trabajo (Figura 2.3) se pone de manifiesto la presencia de los ionóforos en los *xerogeles* correspondientes, ya que aparecen bandas características de cada uno de ellos. Tanto en el *xerogel* que incorpora 18C6 como en el que contiene DMS17C6, observamos una banda muy característica de los éteres corona, a 1352 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de deformación de grupos CH_2 del éter, atrapado en la matriz organopolisiloxánica. En el *xerogel* que contiene 18C6 encontramos otras bandas que son características del ionóforo, como puede ser la banda a 1473 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de flexión del grupo CH_2 . La banda de notable intensidad a 1108 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de tensión asimétricas de los grupos $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ del éter corona 18C6 (Gherrou y col., 2004). Las bandas características del ionóforo para el *xerogel* que incorpora DMS17C6 aparecen a 1263 cm^{-1} , atribuida a

vibraciones de deformación Si-C del grupo Si-CH₃ del silano-corona, así como la banda a 1071 cm⁻¹ característica de las vibraciones de tensión ν_{C-O} de la cadena oxietilénica -CH₂-O-CH₂- (Pretsch y col., 1980).

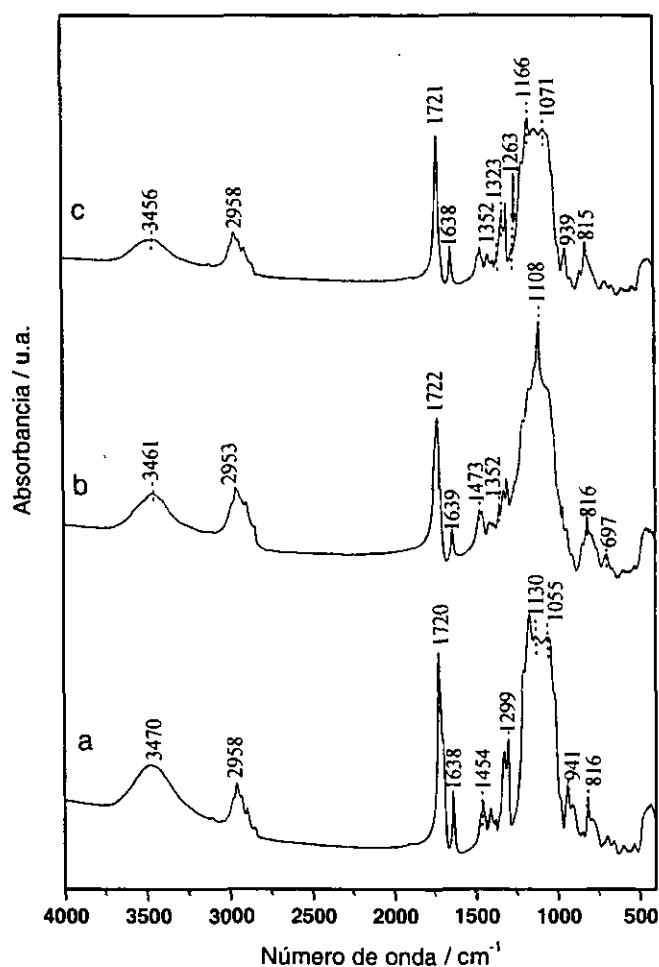


Figura 2.3. Espectros infrarrojos (región 4000-400 cm⁻¹) de los xerogeles basados en silanos MAPTS/TMOS (2:1): blanco (a), conteniendo 18C6 (relación molar de la mezcla de silanos:18C6 de 15:1) (b) y conteniendo DMS17C6 (relación silanos/DMS17C6 de 20:1) (c).

La Tabla 2.2 recoge las frecuencias características y asignación de las bandas más significativas que aparecen en los espectros IR de los xerogeles preparados en este trabajo (Decottignies y col., 1978; Pretsch y col., 1980; Bertoluzza y col., 1982; Sokoll y col., 1991; Capozzi y col., 1993; Lan y col., 1993; Aranda y col., 1995; Abboud y col., 1997).

Tabla 2.2. Frecuencias observadas y asignación de las bandas IR en la región 4000-400 cm^{-1} del *xerogel* (MAPTS/TMOS 2:1) blanco y de estos *xerogeles* conteniendo los ionóforos 18C6 y DMS17C6.

Frecuencias características (cm^{-1})			Asignación
Blanco*	18C6*	DMS17C6*	
3470	3461	3456	$\nu_{\text{O-H}}$ (Si-OH)
2958	2953	2958	$\nu_{\text{C-H}}$ (Si-R) $\nu_{\text{C-H}}$ (O-CH ₂ CH ₂)
2930	227	2930	
2896	2896	2896	
2852	2847	2844	
1720	1722	1721	$\nu_{\text{C=O}}$ (grupo metacriloxi)
1638	1639	1638	$\nu_{\text{C=C}}$ (grupo metacriloxi)
---	1473	---	δ_{CH_2} (ionóforo y grupo orgánico del Si-R)
1454	1455	1455	
1406	1409	1407	
1378	1378	1377	
---	1352	1352	$\delta_{\text{CH}_2, \text{w}}$ (O-(CH ₂) ₂ -O)
1324	1323	1323	$\delta_{\text{CH}_2, \text{w}}$ (grupo propilo)
1299	1300	1298	$\nu_{\text{as C-O}}$ (grupo metacriloxi)
---	---	1263	$\delta_{\text{Si-C}}$ (Si-CH ₃)
1202	1202	1203	$\nu_{\text{as Si-O}}$ (SiOSi)
1168	1165	1166	$\nu_{\text{s C-O}}$ (metacriloxi)
1130	1130	1124	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (SiOSi)
1055	1057	1057	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (grupos Si-OCH ₃)
---	1108	---	$\nu_{\text{as C-O}}$ (-CH ₂ -O-CH ₂ -)
---	---	1071	$\nu_{\text{as C-O}}$ (-CH ₂ -O-CH ₂ -)
941	942	939	$\nu_{\text{Si-O}}$ (SiOH de TMOS)
908	906	906	$\nu_{\text{Si-O}}$ (SiOH de MAPTS)
845	840	847	$\delta_{\text{CH}_2, \text{r}}$ (grupo propilo)
816	816	815	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (Si-O-Si)
789	790	790	$\nu_{\text{s Si-C}}$ (grupos Si-R)
694	697	696	$\nu_{\text{as Si-C}}$ (grupos Si-R)
600	597	600	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (Si-O-Si)
534	528	533	δ_{OSiOH} (grupos silanoles)
435	453	439	δ_{SiOSi} ("bending" matriz)

* indica el ionóforo incorporado en la matriz, excepto en el blanco que no contiene ionóforo.
Nota: "s" significa simétrica, "as" asimétrica, "w" *wagging*, "r" *rocking*.

En la zona comprendida entre 1200 y 900 cm^{-1} se observan las bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces Si-O de la matriz polisiloxánica. Estos enlaces pueden perturbarse por la presencia de los distintos ionóforos, por interacción con los mismos, o por modificaciones de la estructura de la matriz polisiloxánica provocadas por la presencia del ionóforo durante los procesos de polimerización. Por esta razón, las intensidades relativas de las bandas IR que aparecen en esta región (atribuidas a $\nu_{\text{Si-O}}$) pueden variar, ya que puede cambiar también la cantidad de grupos metoxi residuales y la proporción de grupos silanoles procedentes de los alcoxisilanos precursores, MAPTS y TMOS.

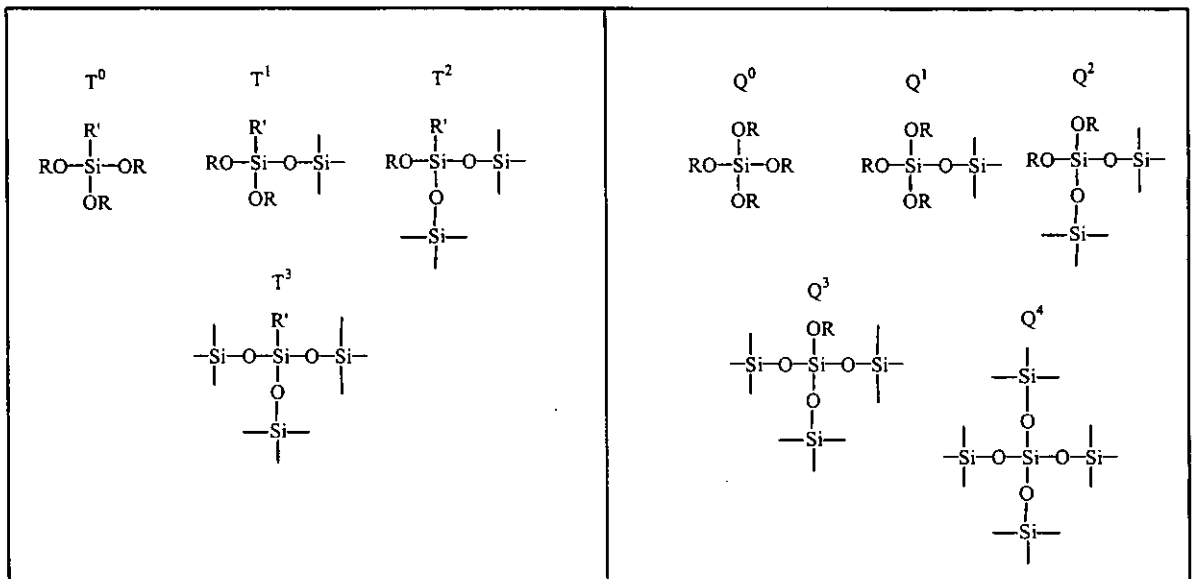
Otro aspecto que cabe resaltar es el hecho de que todos los *xerogels* estudiados en este trabajo, no contienen prácticamente moléculas de agua atrapadas en su interior (Figura 2.3). Este hecho se pone de manifiesto por la ausencia de la banda característica asociada a las vibraciones de deformación δ_{HOH} de las moléculas de agua en torno a 1630 cm^{-1} . En este sentido, puede admitirse que la banda ancha que aparece hacia 3500 cm^{-1} está asociada a vibraciones de tensión ν_{OH} de los grupos -OH unidos a átomos de Si (grupos silanoles de la matriz) (Aranda y col., 1995). Se confirma esta observación por los resultados del ATD y del TG que se presentan más adelante y que indican que no hay apenas pérdida ni de agua ni de metanol.

Resonancia magnética nuclear ^{29}Si -RMN

La espectroscopía de RMN de sólidos (núcleo ^{29}Si) se ha aplicado al estudio del entorno de los átomos de silicio de estas matrices, con el fin de obtener información del grado de entrecruzamiento y polimerización de los compuestos híbridos organo-inorgánicos preparados. Como la matriz polisiloxánica está formada a partir de dos precursores, MAPTS y TMOS, con tres y cuatro grupos hidrolizables, respectivamente, en los espectros de ^{29}Si -RMN de los *xerogels* resultantes se deben esperar picos a desplazamientos químicos, correspondientes a señales de tipo Tⁿ entre -50 y -70 ppm, y señales tipo Qⁿ, entre -90 y -110 ppm, respectivamente.

Las señales de tipo T indican que los átomos de silicio implicados están unidos directamente a un grupo orgánico, como es en nuestro caso el grupo propilmetacriloxi,

quedando solamente tres posibilidades de unión, por puentes de oxígeno (siloxano) con otros átomos de silicio. El superíndice n se refiere al número de uniones a otros átomos de silicio a través de puentes siloxano, y puede ser como máximo igual a tres. Si un átomo de silicio está unido a un grupo distinto, como es por ejemplo, un grupo $-OH$ (silanol) o un grupo orgánico de tipo alcóxido, el número n es tantas veces menor como el número de estos enlaces tenga. Así, si alguno de estos tres enlaces no se produce con un átomo de silicio, se obtienen señales denominadas T^2 , T^1 o T^0 , dependiendo de la existencia de dos puentes de oxígeno $Si-O-Si$, uno o ninguno (monómero) (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Estructuras de los átomos de silicio en entornos T^n y Q^n , donde R' = cadena orgánica del MAPTS y $R = H$ ó CH_3 .

En el caso de las señales de tipo Q corresponden a átomos de silicio que están enlazados, a través de cuatro átomos de oxígeno. Por lo tanto, en este caso n puede valer como máximo cuatro. Así, una señal Q^3 se asocia a átomos de silicio que están unidos mediante puentes siloxano a tres átomos de silicio, y el cuarto enlace, por ejemplo, a un átomo de hidrógeno para formar un grupo silanol.

Debe tenerse en cuenta que, tanto en las señales T^n como Q^n , los valores de desplazamiento químico hacia campos más altos aparecen a valores del número n más grandes.

En los espectros ^{29}Si -RMN de todos los *xerogels* estudiados, aparecen señales tanto de tipo T^n como de tipo Q^n (Figura 2.4). La información más relevante que podemos adquirir de los espectros se refiere al grado de condensación de los alcoxisilanos precursores, así como el grado de entrecruzamiento de los polímeros generados en cada caso. Las relaciones de intensidad entre las distintas señales T^n , así como de las Q^n , son una fuente de información sobre el grado de entrecruzamiento de las distintas matrices organopolisiloxánicas generadas (Tabla 2.3) (Crandall y Morel-Fourrier, 1995; Peeters y col., 1995; Aranda y col., 1995). En los espectros de todos los *xerogels* obtenidos, observamos que la señal T^3 es más intensa (en área) que la correspondiente a silicios en entornos T^2 , lo que indica un mayor grado de entrecruzamiento de las matrices organopolisiloxánicas generadas y menor número de cadenas lineales no ramificadas. Además, la señal T^3 en todos los *xerogels* estudiados es ancha y asimétrica, lo cual se debe probablemente a la existencia de distintos entornos para las cadenas entrecruzadas.

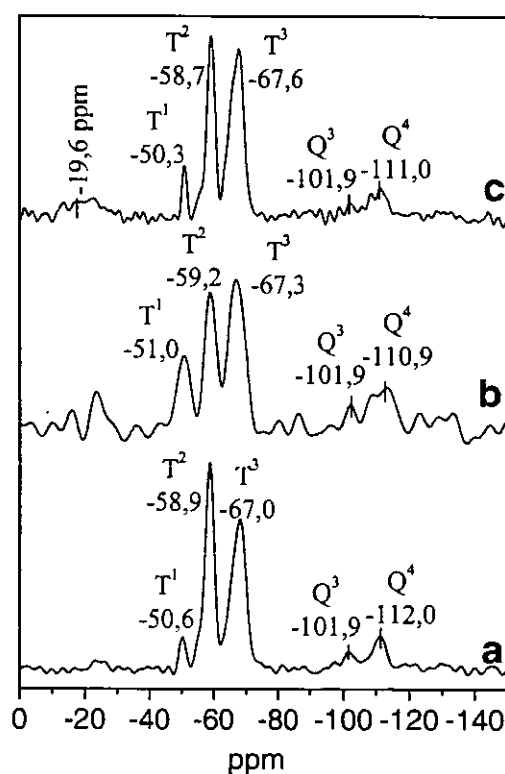


Figura 2.4. Espectros de RMN de ^{29}Si (pulso sencillo) de *xerogels* de matriz polisiloxánica MAPTS/TMOS (2/1): blanco (a), conteniendo 18C6 (b) y conteniendo DMS17C6 (c).

En los espectros del *xerogel* blanco y en el que contiene DMS17C6 aparece una pequeña señal, correspondiente a silicios en entornos T¹ de mucha menor intensidad que las anteriores, lo que sugiere la existencia de pocos grupos terminales. Este hecho nos indica que el grado de entrecruzamiento para el *xerogel* MAPTS-TMOS es relativamente alto, aunque predomine un gran número de cadenas lineales.

En el *xerogel* que contiene 18C6, se produce un aumento considerable de la intensidad de la señal correspondiente a silicios en entornos T¹, lo que sugiere que aumenta el número de grupos terminales, es decir, que las cadenas de la matriz polisiloxánica deben de ser más cortas. De este resultado podemos deducir que la matriz generada es más abierta y rígida, y por lo tanto el grado de reticulación es menor. Este fenómeno podría explicarse si suponemos que el ionóforo 18C6 actúa como “plantilla” en el proceso de crecimiento de la matriz polisiloxánica. Este efecto ya se ha observado en otros *xerogeles* que incorporan agentes ionóforos de gran volumen, como es el caso de la nonactina (Jiménez-Morales, 1999).

Tabla 2.3. Valores del desplazamiento químico de las señales de ²⁹Si-RMN y proporción relativa de átomos de silicio en entornos T³, T² y T¹ en los *xerogeles* basados en MAPTS-TMOS (2:1) dopados con distintos ionóforos.

Ionóforo	Desplazamiento químico, δ (ppm)					
	T ¹	T ²	T ³	T ³ /T ² /T ¹	Q ³	Q ⁴
Blanco*	-50,6	-58,9	-67,0	51/44/4	-101,9	-112,2
18C6	-51,0	-59,2	-67,3	48/31/20	-101,9	-110,9
DMS17C6	-50,3	-58,7	-67,6	57/37/6	-101,9	-111,0

**xerogel* que no contiene ionóforo incorporado en la matriz polisiloxánica.

En cuanto a las señales asociadas a átomos de silicio en entornos Q, sólo aparecen las señales asignables a Q⁴ y Q³ (Figura 2.2). Estos picos son de menor intensidad que los correspondientes a átomos en entornos T, debido a que provienen de la polimerización del precursor TMOS, el cual está en menor proporción con respecto al otro alcoxisilano (relación MAPTS/TMOS de 2:1). Para los *xerogeles* estudiados, las intensidades de estas señales, Q⁴ y Q³, son muy parecidas entre sí, excepto en el caso del *xerogel* que incorpora

DMS17C6, donde es mucho más intensa la asignada a entornos Q⁴. En este caso, debido a un mayor tamaño del ionóforo, la matriz generada presenta una estructura diferente, con cadenas más cortas y menos entrecruzadas, y donde se favorece que las unidades del precursor TMOS condensen entre sí en mayor extensión, llegándose a una reticulación menos homogénea. No obstante, también se sabe que los puentes siloxano formados, pueden tener lugar entre unidades monoméricas tanto de un MAPTS como de un TMOS, y esto explicaría la existencia de diversas situaciones para los átomos de silicio, originando la aparición de picos anchos.

Por último, la señal a -19,6 ppm observada en el *xerogel* que contiene DMS17C6 se asigna al silicio del silano-corona unido a grupos oxietilénicos y a dos grupos metilo, que aparece dentro del intervalo típico de respuesta de alcoxisilanos bifuncionales (-7 a -20 ppm) (Weinberg y Wooley, 1997; Coman y col., 2001).

Resonancia magnética nuclear ¹³C-RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de polarización cruzada (CP-MAS-RMN) de ¹³C ha sido aplicada al estudio de los diferentes *xerogeles* con objeto de determinar tanto la presencia del ionóforo dentro de la matriz polisiloxánica, como para detectar la presencia de restos de grupos de alcóxido no hidrolizados y/o de restos de metanol, así como de posibles modificaciones que pueden haber ocurrido en el grupo orgánico del MAPTS durante el proceso de condensación. La Figura 2.5 muestra los espectros ¹³C-RMN de los diferentes *xerogeles*.

En la Tabla 2.4 se muestran los valores de desplazamiento químico y la asignación de las señales de ¹³C-RMN observadas en los espectros correspondientes a los diferentes *xerogeles* preparados.

Podemos observar la aparición de señales características de los carbonos del grupo propilo del MAPTS, que aparecen a valores aproximados de 9, 22 y 66 ppm. La semejanza en la posición e intensidad de todas las señales en todos los *xerogeles*, indica que el grupo orgánico se encuentra en entornos parecidos. Se distinguen también las señales propias del grupo metacriloxi por la aparición de las señales a aproximadamente 18, 125, 136 y 167 ppm, que aparecen en todos los *xerogeles* estudiados.

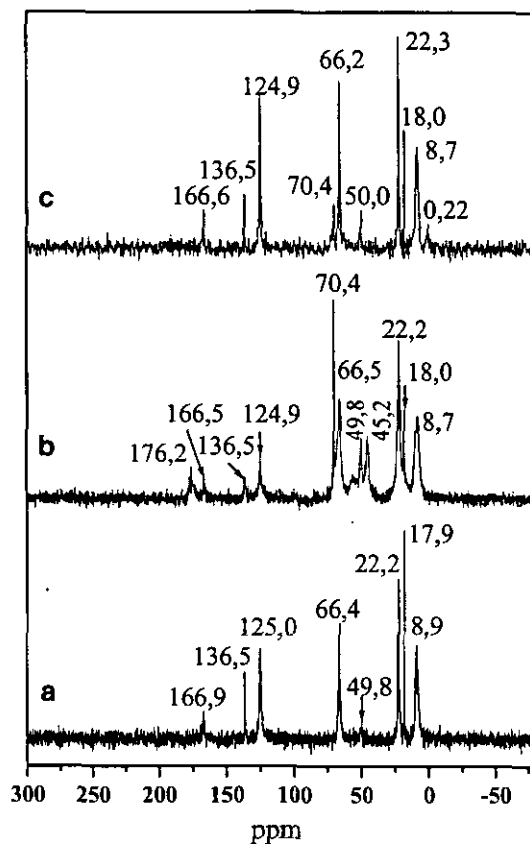


Figura 2.5. Espectros ^{13}C -RMN de distintos xerogeles basados en MAPTS-TMOS (2:1): blanco (a), conteniendo éter corona 18C6 (b) y conteniendo silano-corona DMS17C6 (c).

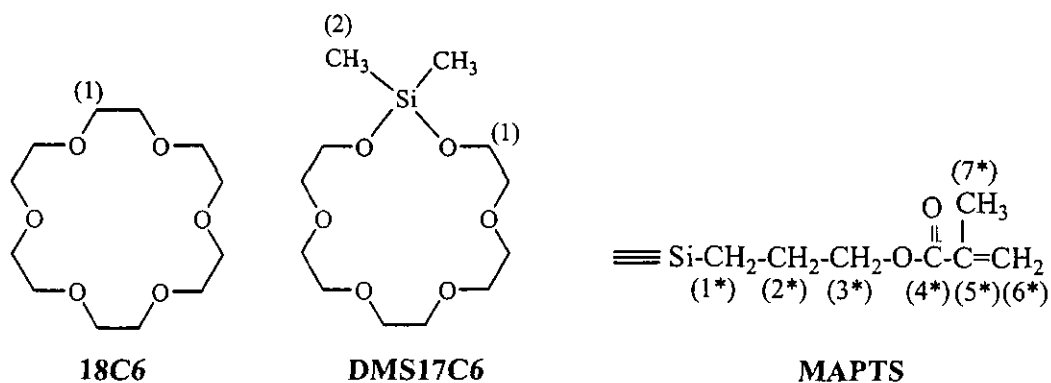


Figura 2.6. Estructuras de los macrociclos utilizados en este trabajo y del alcoxisilano precursor MAPTS (se representa únicamente la parte funcional orgánica, omitiendo los grupos alcoxi), con la designación de los carbonos para el estudio RMN.

Tabla 2.4. Valores del desplazamiento químico y asignación de las señales de ^{13}C -RMN en los *xerogels* basados en el sistema MAPTS-TMOS (2:1) dopados con distintos ionóforos.

Asignación ^a	Desplazamiento químico, δ (ppm)		
	Blanco ^b	18C6 ^b	DMS17C6 ^b
C1	---	---	0,22
C1*	8,9	8,7	8,7
C7*	17,9	18,0	18,0
C2*	22,2	22,2	22,3
Si-OCH ₃	---	45,2	---
Metanol	49,8	49,8	50,0
C3*	66,4	66,5	66,2
C1	---	70,4	70,4
C6*	125,0	124,9	124,9
C5*	136,5	136,5	136,5
C4*	166,9	166,5	166,6
C4* ^c	---	176,2	---

^a Numeración de átomos de C correspondientes a las fórmulas MAPTS, 18C6 y DMS17C6 (Figura 2.6).

^b Se indica el ionóforo incorporado en el *xerogel*, excepto el blanco que no contiene ionóforo.

^c De grupo ácido carboxílico o grupo metacriloxi polimerizado (Lacan y col., 1995).

En todos los *xerogels* aparecen señales de pequeña intensidad, a 50 ppm, atribuibles a la presencia de moléculas residuales de metanol. En el caso del *xerogel* que incorpora 18C6 aparece una señal adicional a 45 ppm asignable a la presencia de grupos metoxi no hidrolizados. No obstante, la poca intensidad de estas señales indica que la mayor parte de los grupos metoxi han sido hidrolizados, y además todo el metanol ha sido prácticamente eliminado en la etapa de secado.

En los *xerogels* que incorporan macrociclos, podemos observar una banda hacia 70 ppm, debida a los grupos metilenos equivalentes (-CH₂-O-CH₂-), señal que no presenta el *xerogel* blanco (Aranda y col., 1995). Esta señal es más intensa para el *xerogel* que incorpora 18C6 debido a que éste presenta un mayor número de grupos metilenos equivalentes y además se encuentra en mayor proporción que el DMS17C6 respecto a la relación inicial de alcoxisilanos. Para el *xerogel* que contiene DMS17C6 aparece además una señal a 0,22 ppm, atribuible a los grupos metilo equivalentes del silano-corona (Marzouk y col. 2004).

En el caso del *xerogel* que contiene 18C6 aparece, además una nueva señal, en torno a 176 ppm, que puede ser asignada al carbono del carbonilo de grupos metacriloxi polimerizados (Lacan y col., 1995). No obstante esta señal es de poca intensidad, lo que indica que el grado de polimerización del grupo metacriloxi es pequeño, lo cual se corrobora por la ausencia de modificaciones significativas en las bandas de IR de dicho grupo ($\nu_{C=O}$ del grupo metacriloxi a 1720 cm^{-1} y $\nu_{C=C}$ del grupo metacriloxi 1638 cm^{-1}). De nuevo el estudio mediante ^{13}C -RMN del *xerogel* que contiene 18C6 presenta analogías con otras matrices organopolisiloxánicas que incorporan nonactina (Jiménez-Morales, 1999).

Estabilidad térmica: Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG)

Los derivados silícicos de tipo *xerogel* preparados a partir de alcoxisilanos y organoalcoxisilanos mediante procesos de tipo sol-gel, se presentan generalmente como sistemas metaestables que siguen evolucionando con el tiempo. Otros factores, como la temperatura y humedad del medio, también pueden afectarlos y modificar sus características y propiedades. Con el fin de establecer la estabilidad térmica de los materiales preparados en este trabajo, se han caracterizado dichos sistemas mediante análisis térmico diferencial (ATD), registrándose simultáneamente las curvas de análisis termogravimétrico (TG) en atmósfera de aire dinámico (Figura 2.7).

De las curvas ATD de los *xerogeles* estudiados se observa que, por debajo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ no aparecen señales ni endotérmicas ni exotérmicas y además, las curvas TG no presentan cambios de masa. Este hecho nos indica que los *xerogeles* están secos, o que los posibles restos de disolvente (metanol y agua) están ocluidos en cavidades internas cerradas. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR, nos indica que los *xerogeles* preparados tienen un bajo contenido en agua. De hecho, los materiales presentan un carácter fundamentalmente hidrofóbico, lo que apoya estas observaciones.

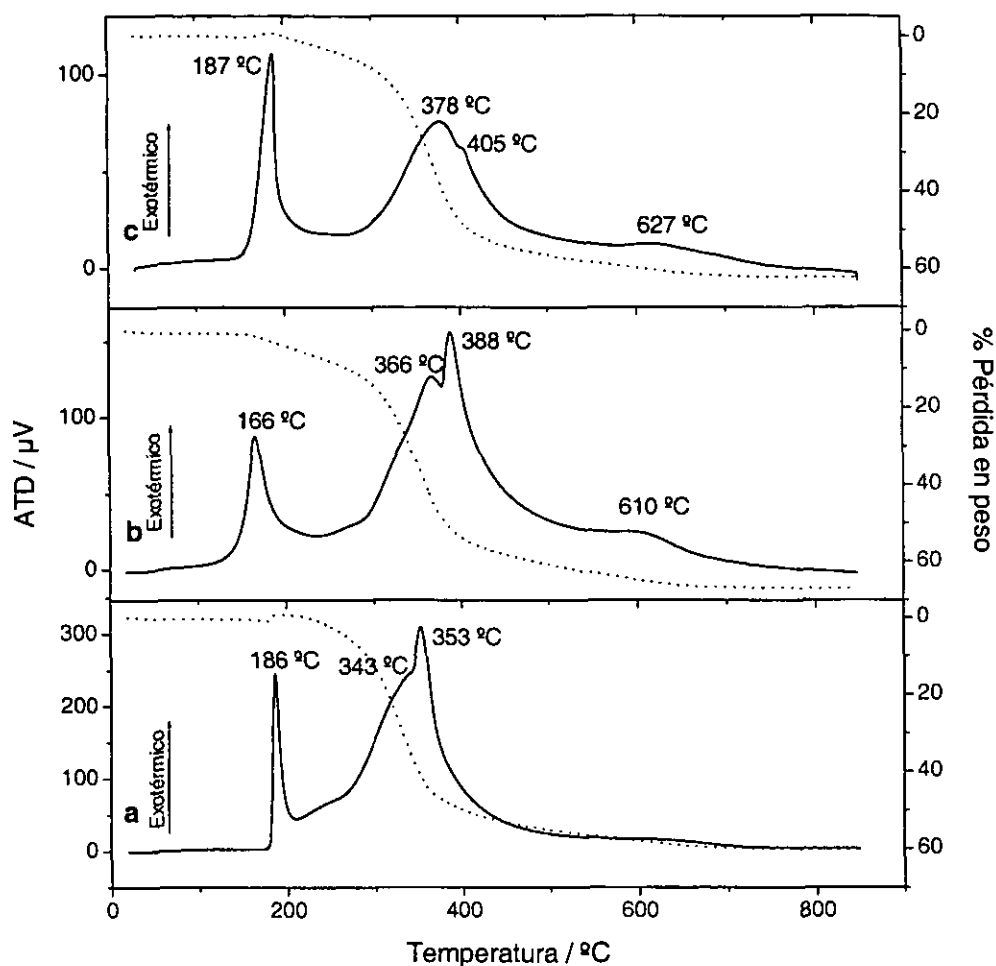
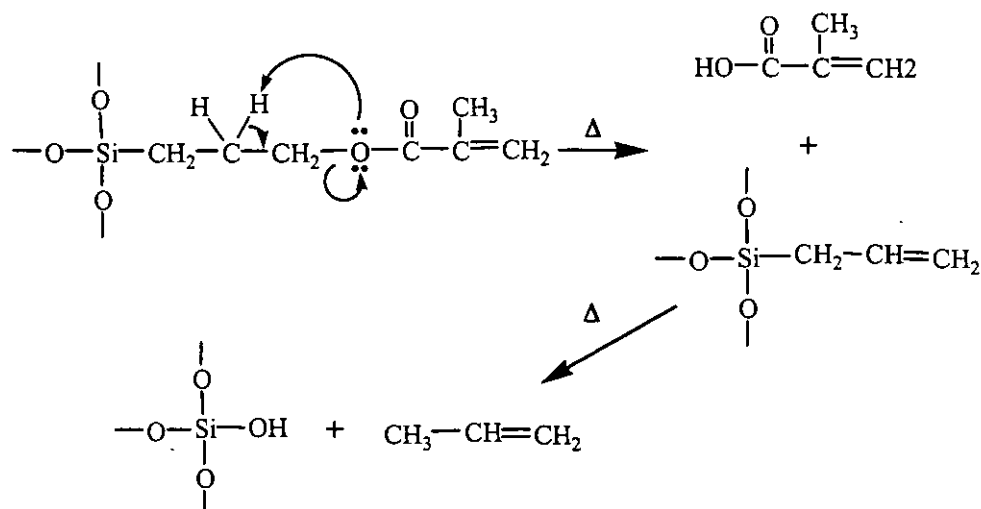


Figura 2.7. Curvas ATD (-) y TG (·) de los *xerogels* de matriz polisiloxánica MAPTS-TMOS (2:1): blanco (a), conteniendo 18C6 (b) y conteniendo DMS17C6 (c). (Atmósfera de aire dinámico)

En la curva ATD del *xerogel* blanco (Figura 2.7.a), se observa un pico exotérmico a 186 °C, el cual viene asociado a una pequeña pérdida de masa. La explicación de este fenómeno térmico está relacionada con la degradación del grupo metacriloxi del MAPTS que forma parte de la cadena organopolisiloxánica, mediante una reacción de transposición de McLafferty (Abboud y col., 1997). El proceso transcurre con la eliminación del ácido metacrílico entre 150 y 400 °C, y formación de un radical alílico que queda enlazado al átomo de silicio, el cual se pierde a temperaturas más altas (250-650 °C) (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Mecanismo de degradación térmica de la cadena orgánica del MAPTS.

El comportamiento del *xerogel* que incorpora DMS17C6 es similar al del blanco, con un primer pico exotérmico a 187 °C también relacionado con la degradación del grupo metacriloxi. Sin embargo, este proceso lleva asociada una pequeña ganancia de peso en la curva TG, fenómeno que podría explicarse por la oclusión de algunas moléculas de oxígeno durante el proceso de apertura de la red polisiloxánica. En el caso del *xerogel* que contiene 18C6 el primer pico exotérmico es más ancho y aparece a temperaturas más bajas (166 °C). Este hecho, al igual que ocurre en otras matrices que contienen ionóforos voluminosos, como la nonactina (Jiménez-Morales, 1999), puede estar relacionado con un proceso más complejo de ruptura del grupo metacriloxi y reorganización de la estructura del *xerogel*, debido, probablemente, a que la matriz polisiloxánica ha crecido de manera que el radical orgánico se dispone en una mayor variedad de entornos químicos.

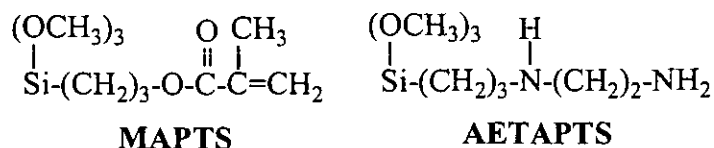
El efecto ligeramente endotérmico por encima de 700 °C está acompañado de una progresiva pérdida de masa, y está asociado a los procesos de condensación de los grupos silanoles, para formar puentes siloxano. Este efecto se refleja en un pico ancho debido a que dichos procesos son complejos, ya que los grupos silanoles pueden estar en entornos muy diferentes. El proceso puede prolongarse a más elevadas temperaturas, hasta llegar a la densificación total del *xerogel* para formar un vidrio que fundiría en torno a 1110 °C (Wen y Mark, 1995; Campero y col., 1997).

En las curvas ATD-TG de los *xerogels* que contienen 18C6 y DMS17C6, observamos dos señales exotérmicas adicionales, a 388 y 405 °C, respectivamente, que se asocian con la eliminación del macrociclo (Casal, 1983). La pérdida de masa asociada a este proceso se encuentra enmascarada con la pérdida de masa asociada a la degradación del radical orgánico de la matriz polisiloxánica, que ocurre en este mismo intervalo de temperaturas (300-500 °C).

Las pérdidas de masa globales para el *xerogel* blanco, conteniendo 18C6 y conteniendo DMS17C6 (Figura 2.7) son del 62, 66 y 61 %, respectivamente. Teóricamente, los valores de pérdida de masa calculados son del 51, 62 y 54 %, respectivamente. La pequeña discrepancia entre los valores experimentales y calculados, puede explicarse por la posible existencia de grupos metoxi no hidrolizados durante los procesos de hidrólisis y policondensación de los precursores (MAPTS y TMOS), y/o a las moléculas de metanol ocluidas en la matriz del *xerogel*.

2.2. MATRICES POLISILOXÁNICAS FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS AMINO

Se prepararon estos materiales híbridos por métodos sol-gel siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental (ϕ1.1.1.c), combinando los dos alcoxisilanos siguientes:



Las características ácido-base de las matrices amino-polisiloxánicas ofrecen una gran versatilidad en el campo de aplicación de dichos materiales. Las proporciones de los alcoxisilanos utilizados en este trabajo MAPTS:AETAPTS (2:1) se han escogido con el fin de obtener *xerogels* que presenten una alta estabilidad físico-química de manera que sean adecuados para la construcción de sensores electroquímicos (CCEs). El MAPTS es capaz

de conferir a la matriz buenas propiedades mecánicas, originando matrices más flexibles, y dotarlas de un mayor carácter hidrofóbico (como se comprobará en los estudios realizados más adelante). Por otra parte, se sabe que los alcoxisilanos que presentan grupos amino actúan como catalizadores básicos eficientes en los procesos hidrólisis y condensación durante el proceso sol-gel (Blitz y col., 1988; Innocenzi y Brusatin, 2004), de modo que la capacidad catalítica del AETAPTS nos permite trabajar a temperatura ambiente durante el proceso de síntesis.

Análisis químico elemental

Los resultados del análisis químico elemental de las matrices polisiloxánicas formadas a partir de los organoalcoxisilanos MAPTS y AETAPTS, indican un contenido del 42,5 % en carbono y del 5,2 % en nitrógeno. Si comparamos los resultados experimentales con los valores teóricos, (39,0 %C y 4,8 % N) observamos que el valor obtenido en el caso del carbono es ligeramente superior al valor calculado. Este exceso de carbono podría explicarse por la presencia de grupos metoxi que permanecen aún sin hidrolizarse tras los procesos de hidrólisis y condensación de los precursores (MAPTS y AETAPTS), así como por la permanencia de moléculas de metanol atrapadas en la matriz polisiloxánica.

Espectroscopia Infrarroja

La técnica de espectroscopía infrarroja se empleó con el fin de obtener información sobre la naturaleza del entorno atómico en el *xerogel* mixto formado a partir de MAPTS-AETAPTS (2:1) (Figura 2.8.a). A efectos comparativos se obtuvo también el espectro de IR del *xerogel* formado tras hidrolizar por exposición a la atmósfera AETAPTS puro a temperatura ambiente (Figura 2.8.b). La asignación de las bandas en los espectros IR registrados en la región 400-4000 cm^{-1} se recoge en la Tabla 2.5.

En primer lugar, en el espectro IR correspondiente al *xerogel* derivado del AETAPS (Figura 2.8.b), observamos las bandas características de los grupos amino. Las bandas a 3368 y 3292 cm^{-1} , pueden asignarse, respectivamente, a vibraciones de tensión $\nu_{\text{N-H}}$ de amina primaria (-NH₂) y secundaria(-NH-).

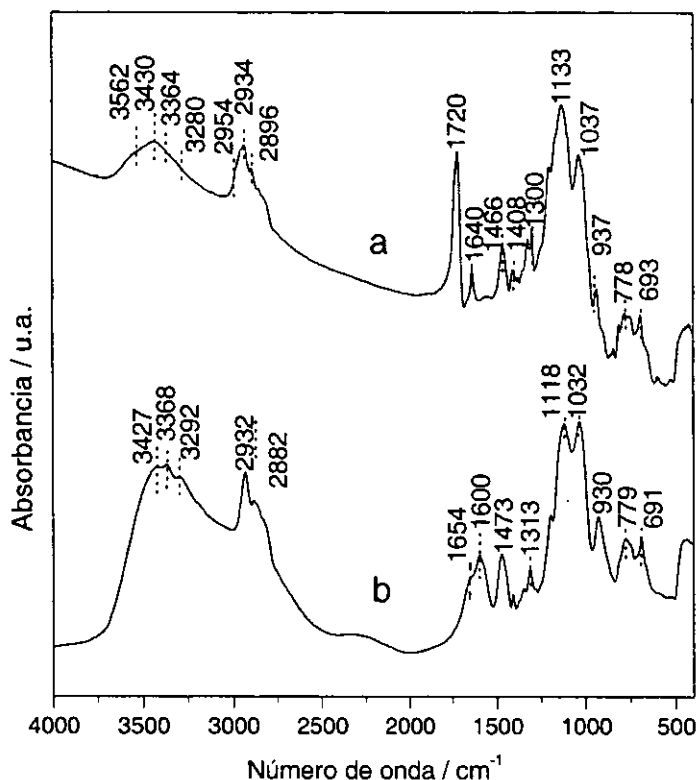


Figura 2.8. Espectro IR del xerogel MAPTS-AETAPTS (2:1) (a) y AETAPTS (b) en la región 4000-400 cm^{-1}

A 1654 y 1600 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}-$, δ_{NH_2} y δ_{NH} , respectivamente, de las dos funciones amino. Asimismo, a 1473 cm^{-1} , se observa una banda de absorción IR que puede atribuirse a las vibraciones de tensión $\nu_{\text{C-N}}$ (de $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2-$) ya observadas en compuestos similares (Rodríguez-Fernández y Gilbert, 1997). Si comparamos estas bandas, con las obtenidas en el espectro del xerogel mixto MAPTS-AETAPTS (Figura 2.8.a), observamos que hay un ligero desplazamiento de las bandas hacia números de onda más pequeños. Este desplazamiento puede explicarse por dos razones diferentes. Por una parte, la reducción de intensidad y ensanchamiento de las bandas correspondientes a vibraciones ν_{NH} de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}-$, puede deberse a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares de los nitrógenos de las funciones amino con hidrógenos de los grupos silanoles. Por otra parte, la protonación de los grupos amino primario y secundario

provocados por el medio hidroalcohólico adoptado para el proceso sol-gel, produce a su vez el desplazamiento correspondiente en las bandas de vibración (Pretsch y col., 1980) ν_{NH} de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}-$.

También es importante señalar que en el espectro del *xerogel* AETAPTS, aparece una banda a 3427 cm^{-1} , asignable a vibraciones de tensión $\nu_{\text{O-H}}$ de Si-OH asociados mediante enlaces de hidrógeno. Esta banda aparece también en el espectro del *xerogel* MAPTS-AETAPTS. Sin embargo, en este último, aparece una banda débil adicional a 3562 cm^{-1} , que podría asignarse a las vibraciones $\nu_{\text{O-H}}$ de Si-OH libres, que no se observa en el *xerogel* formado a partir del AETAPTS puro. Esto sugiere que el AETAPTS es el responsable del alto grado de entrecruzamiento en el *xerogel* mixto MAPTS-AETAPTS. Este hecho se corrobora también por la alta intensidad de las bandas de siloxano $\nu_{\text{Si-O}}$ a 1133 cm^{-1} junto con la banda débil $\nu_{\text{Si-O}}$ (de Si-OH) a 937 cm^{-1} , lo cual sugiere el alto grado de polimerización y la formación de una red tridimensional (Bharathi y col., 1999).

Por otro lado debe señalarse que la banda asociada a la vibración de tensión $\nu_{\text{C=O}}$ del grupo metacriloxi del MAPTS, aparece hacia 1720 cm^{-1} (Figura 2.8.a). En cuanto a otras bandas características del grupo metacriloxi, debe destacarse la correspondiente a las vibraciones $\nu_{\text{C=C}}$, que aparecen a 1640 cm^{-1} , señalando la presencia de grupos metacriloxi aunque se haya podido producir una disminución del número de funciones insaturadas debido a posibles procesos de polimerización inducidos por los grupos amino del AETAPTS, que actúan como catalizadores de las polimerizaciones tanto inorgánica (red polisiloxánica) como orgánica (grupos metacriloxi del MAPTS) (Innocenzi y Brusatin, 2004). Este hecho se confirma más adelante mediante el estudio realizado por RMN de ^{13}C . No obstante, esta banda está probablemente solapada con la banda δ_{HOH} de H_2O , que también aparece a 1640 cm^{-1} , produciendo un ensanchamiento de la misma.

Tabla 2.5. Frecuencias características y asignación de las bandas IR en la región de 400 a 4000 cm^{-1} del xerogel obtenido a partir de MAPTS-AETAPTS y de AETAPTS.

Frecuencias características / cm^{-1}		Asignación
MAPTS-AETAPTS	AETAPTS	
3562 3430	3427	$\nu_{\text{O-H}}$ (Si-OH), $\nu_{\text{O-H}}$ (H_2O)
3364	3368	ν_{NH} ($-\text{NH}_2$), $\nu_{\text{O-H}}$ (H_2O)
3280	3292	ν_{NH} ($-\text{NH}-$)
2954 2934 2896 2855 2813 ---	--- 2932 2882 2827 2780	$\nu_{\text{C-H}}$ ($\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$) $\nu_{\text{C-H}}$ (Si-R) $\nu_{\text{C-H}}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{HN}-\text{CH}_2\text{CH}_2$)
1720	---	$\nu_{\text{C=O}}$ (grupo metacriloxi)
1640	---	$\nu_{\text{C=C}}$ (grupo metacriloxi); δ_{HOH}
---	1654	δ_{HOH}
---	1600	$\delta_{>\text{NH}_2\oplus}$, $\delta_{-\text{NH}_3\oplus}$
1466	1473	$\delta_{>\text{NH}_2}$, $\delta_{-\text{NH}_2\oplus}$ δ_{CH_2} (Si-R ; Si-R')
1408	1411	$\nu_{\text{C-N}}$ ($-\text{CH}_2-\text{NH}-$); $\delta_{-\text{NH}_2\oplus}$
1377	1348	δ_{CH_2} (Si-R ; Si-R')
1322	1313	$\delta_{\text{CH}_2, \text{w}}$ (grupo propilo)
1300	---	$\nu_{\text{as C-O}}$ (grupo metacriloxi)
1202	1196	$\nu_{\text{as Si-O}}$ (SiOSi, matriz)
1167	---	$\nu_{\text{s C-O}}$ (metacriloxi)
1133	1118	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (SiOSi en distintos entornos)
1037	1032	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (Si-OCH ₃)
937	930	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-OH de AETAPTS)
901	---	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-OH de MAPTS)
843	---	$\delta_{\text{CH}_2, \text{R}}$ (grupo orgánico)
813	814	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (SiOSi, matriz)
778	779	$\nu_{\text{s Si-C}}$ (grupos Si-R; Si-R')
693	691	$\nu_{\text{as Si-C}}$ (grupos Si-R; Si-R')
600	590	$\nu_{\text{s Si-O}}$ (SiOSi, matriz)
528	522	δ_{OSiOH} (grupos silanoles)
430	435	δ_{SiOSi} ("bending" matriz)

Otro de los aspectos más significativos deducidos del estudio espectroscópico realizado, es la diferencia que se pone de manifiesto entre los espectros de IR del *xerogel* mixto MAPTS-AETAPTS y el generado a partir de AETAPTS puro. El *xerogel* AETAPTS presenta carácter hidrofílico, lo que explica la retención de agua como se deduce de la intensidad de la banda a 1654 cm^{-1} , atribuible a vibraciones de tensión δ_{HOH} de H_2O . El desplazamiento de esta banda hacia números de onda más altos es indicativa de que el agua se encuentra fuertemente enlazada a los grupos amino del AETAPTS. En este sentido, la banda ancha y de gran intensidad que aparece en torno a 3430 cm^{-1} , puede tener relación con las bandas ν_{OH} de H_2O . Por otra parte, en este intervalo se encuentran las bandas de vibración ν_{NH} de $-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}-$ de AETAPTS, que podrían contribuir asimismo al ensanchamiento de la absorción IR en esta zona espectral. Los resultados del ATD y del TG que se presentan más adelante corroboran la presencia de moléculas de agua atrapadas en la matriz organopolisiloxánica. Es decir, la adición de MAPTS en el *xerogel* mixto, contribuye a generar una matriz que presente una mayor hidrofobicidad, propiedad deseada en las fases activas de los dispositivos electroquímicos desarrollados en este trabajo.

En el espectro IR del *xerogel* mixto MAPTS-AETAPTS se observan una banda a 1466 cm^{-1} atribuible a vibraciones de flexión $\delta_{>\text{NH}}$ y $\delta_{>\text{NH}_2\oplus}$, aunque en ese mismo intervalo deben igualmente aparecer las bandas δ_{CH_2} (de los grupos $\text{Si}-\text{CH}_2-$ de MAPTS y AETAPTS). A 1408 cm^{-1} aparece una banda característica de vibraciones $\delta_{>\text{NH}_2\oplus}$ (junto con la banda $\nu_{\text{C-N}}$). Por lo tanto podemos deducir que este *xerogel* mixto, al igual que el *xerogel* AETAPTS, posee grupos amino protonados, como se comprobará más adelante en el estudio de las propiedades ácido-base del *xerogel* mixto.

Resonancia magnética nuclear ^{29}Si -RMN

Como era de esperar, en el espectro ^{29}Si -RMN del *xerogel* sintetizado a partir de MAPTS y AETAPTS (Figura 2.9), solamente aparecen señales de tipo T^n , ya que los átomos de silicio implicados están todos ellos unidos directamente a un grupo orgánico: propilmetacriloxi o propilaminoetilamino. Por lo tanto, únicamente quedan tres posibilidades de unión, por puentes de oxígeno (siloxano) con otros átomos de silicio (Esquema 2.1, donde $\text{R}' =$ cadena orgánica del MAPTS o AETAPTS).

La información más útil que podemos obtener a partir de estos espectros se refiere al grado de condensación de la matriz polisiloxánica generada. Es importante establecer la asignación de las señales (desplazamiento químico, δ/ppm), y también la intensidad relativa de las distintas señales de tipo T^n entre sí, que proporciona información sobre el grado de entrecruzamiento de las matrices organosilícicas generadas (Crandall y Morel-Fourrier, 1995; Peeters y col., 1995; Aranda y col., 1995).

En el espectro del *xerogel* AETAPTS (Figura 2.9.a) observamos las señales correspondientes a T^1 (-51,2 ppm) T^2 (-60,1 ppm) y T^3 (-68,7 ppm), con una relación de intensidades de las señales $T^3/T^2/T^1$ de 56/37/7.

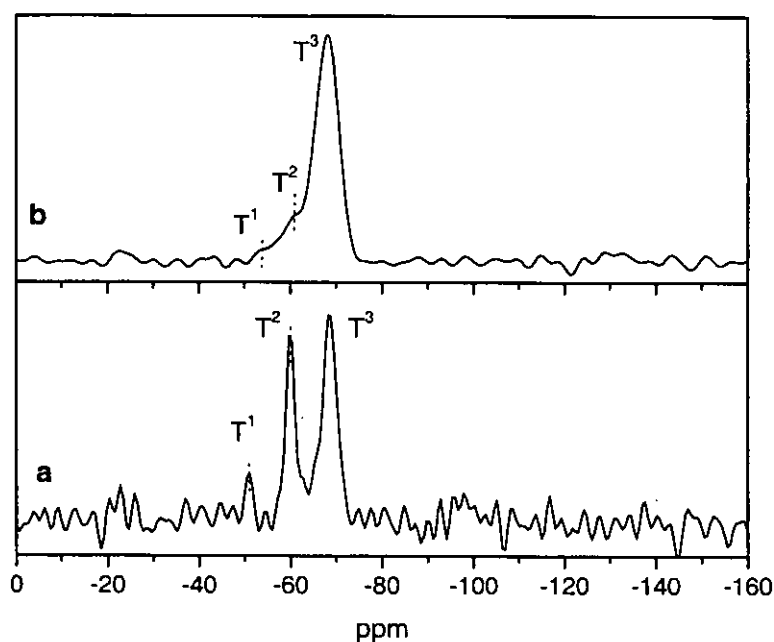


Figura 2.9. Espectros de RMN de ^{29}Si de los *xerogeles* AETAPTS (a) y MAPTS-AETAPTS (2:1) (b).

En el caso del *xerogel* MAPTS-AETAPTS (2:1) (Figura 2.9.b), también se observan los tres tipos de señales, correspondientes a T^1 (-53,2 ppm) T^2 (-60,5 ppm) y T^3 (-68,3 ppm), con una relación de intensidades de las señales $T^3/T^2/T^1$ de 86/12/2, lo que indica que esta matriz presenta un mayor grado de entrecruzamiento, originando una red polisiloxánica muy densa, con un pequeño porcentaje de grupos silanoles libres.

Resonancia magnética nuclear ^{13}C -RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de polarización cruzada (CP-RMN) de ^{13}C proporciona información sobre la presencia de restos de grupos de alcóxido no hidrolizados y/o moléculas de metanol atrapadas en la matriz polisiloxánica. Igualmente puede indicar las posibles modificaciones sufridas por los grupos orgánicos durante el proceso sol-gel.

En la Figura 2.10 se muestran los espectros ^{13}C -RMN característicos de los *xerogeles* AETAPTS (a) y MAPTS-AETAPTS (2:1) (b), cuyos valores de desplazamiento químico son asignados en la Tabla 2.6.

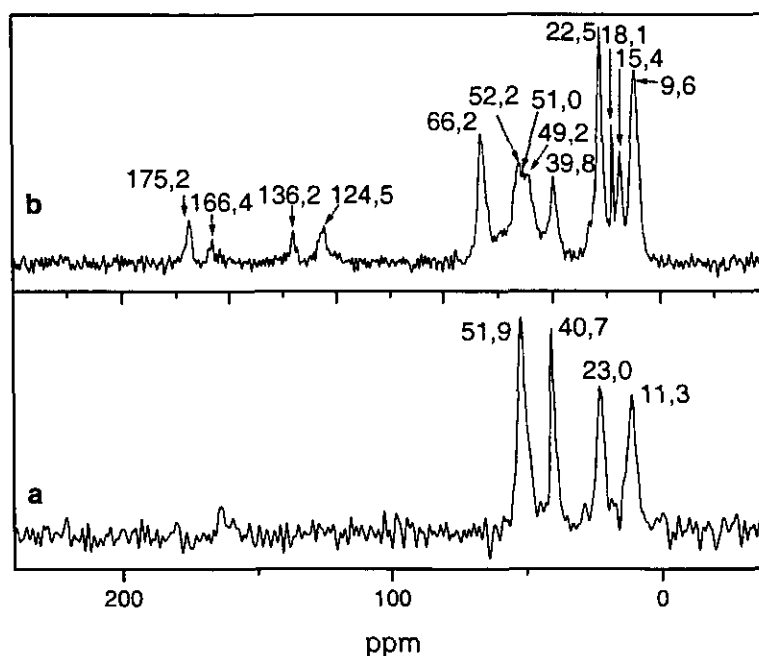


Figura 2.10. Espectro ^{13}C -RMN de los *xerogeles* basados en AETAPTS (a) y en MAPTS-AETAPTS (2:1) (b).

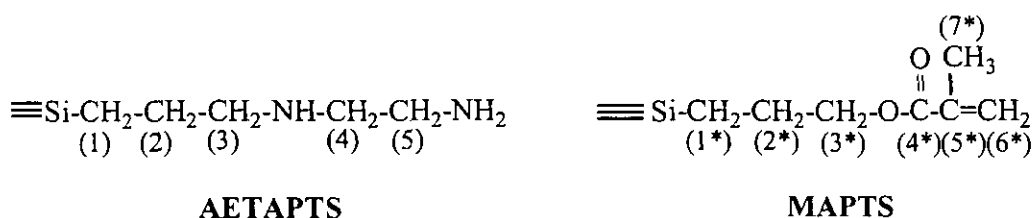


Figura 2.11. Estructuras de los alcoxisilanos precursores y designación de los carbonos en el estudio RMN (se representa solamente la parte funcional orgánica, omitiendo los grupos alcoxi).

Tabla 2.6. Valores de desplazamiento químico y asignación de las señales de ^{13}C -RMN de los *xerogels* AETAPTS y MAPTS-AETAPTS (2:1).

Desplazamiento químico, δ (ppm)		Asignación ^a
AETAPTS	MAPTS-AETAPTS	
---	9,6	C1*
11,3	15,4	C1
---	18,1	C7*
23,0	22,5	C2*, C2
40,7	39,8	C5
---	49,2	C3, C4
---	51,0	C3, C4
51,9	52,2	C3, C4
---	66,2	C3*
---	124,5	C6*
---	136,2	C5*
---	166,4	C4*
---	175,2	C4* ^b

*Numeración de átomos de C de acuerdo con las fórmulas MAPTS y AETAPTS (Figura 2.11)

^bDe grupo ácido carboxílico o grupo metacriloxi polimerizado (Lacan y col., 1995).

En el *xerogel* MAPTS-AETAPTS observamos las señales Las señales a 9,6; 22,5 y 66,2 ppm, se asignan a los carbonos C1*, C2* y C3*, respectivamente, de los grupos CH_2 del grupo propilo del MAPTS. La presencia del grupo metacriloxi se comprueba por la aparición de señales a 18,1; 124,5; 136,2 y 166,4 ppm, asignables a los carbonos C7*, C6*, C5* y C4*, respectivamente. En nuestro caso, aparece también una señal a 175,2 ppm que, de acuerdo con Lacan y colaboradores (1995), puede ser asignada al carbono C4* del carbonilo de grupos metacriloxi polimerizados. Esta señal es intensa, lo que indica que el grado de polimerización del grupo metacriloxi es apreciable, lo cual resultaría en una mayor rigidez y fuerte interacción dentro de la matriz del *xerogel*. Los procesos secundarios de polimerización pueden atribuirse a la presencia de los grupos amino de AETAPTS, que afectan tanto al grado de policondensación de la parte inorgánica de los alcoxisilanos como a la activación de reacciones de polimerización del grupo metacriloxi del MAPTS para formar diferentes estructuras (Innocenzi y Brusatin, 2004). Este hecho corrobora los resultados de la espectroscopía IR, en el que además se produce un ensanchamiento de la banda $\nu_{\text{C=O}}$ del grupo metacriloxi del MAPTS en el *xerogel* mixto,

comparado con el *xerogel* estudiado en el apartado anterior MAPTS-TMOS (§3.1.1), lo que se justificaría por la existencia de una mayor variedad de entornos químicos.

Las señales que aparecen a 49,2; 51,0 y 52,2 ppm se atribuyen indistintamente a los carbonos C3 y C4 del AETAPTS. Estos carbonos son contiguos a los centros de protonación (grupos amino), y por lo tanto pueden presentar una diversidad de entornos químicos dando lugar a las tres señales observadas. En el caso del espectro del *xerogel*-AETAPTS puro, se observa una señal ancha centrada en 51,9 ppm, atribuible a los carbonos C3 y C4 del AETAPTS, que probablemente sea la envolvente de los tres picos mencionados anteriormente. Descartamos la asignación de la señal que aparece a 49,2 ppm a la presencia de grupos metoxi (Si-OCH₃), ya que no se observan en el espectro del *xerogel* AETAPTS puro (Figura 2.10.a), que es el *xerogel* que contiene un mayor número de átomos de silicio en entornos T². Por lo tanto debe haber pocos siloxanos sin hidrolizar y los átomos de silicio en entornos T² y T¹ pertenecerían mayoritariamente a grupos Si-OH. Las señales bien definidas a 39,8; 22,5 y 15,4 ppm se asignan respectivamente a los carbonos C5, C2 y C1 del AETAPTS (Silva y Airoidi, 1997; Yang y col., 1997). La aparición de estos picos es indicativa de que durante el proceso sol-gel no se produce ninguna modificación apreciable de la cadena orgánica del aminosilano, excepto la protonación anteriormente discutida al interpretar los espectros IR y que concuerda con las propiedades encontradas de tipo ácido base. La señal del carbono C2, que aparece a 22,5 ppm es también indicativa de la protonación de los grupos amino del AETAPTS, tanto en el *xerogel* que contiene MAPTS como en el que está constituido únicamente por AETAPTS. Esta señal debería aparecer en torno a 26 ppm pero sufre un desplazamiento hacia campos más altos, confirmando de nuevo que tiene lugar el fenómeno de protonación (Caravajal y col., 1988; Yang Y col., 1997).

Estabilidad térmica (ATD-TG)

Como ya se expuso anteriormente, los derivados silícicos generados mediante procesos de tipo sol-gel, siguen evolucionando con el tiempo debido a los procesos lentos de hidrólisis/condensación de los alcoxisilanos precursores. Se registraron las curvas de análisis térmico diferencial (ATD) y de análisis termogravimétrico (TG) con el fin de

evaluar la estabilidad de los *xerogel*s desarrollados en este trabajo a partir de MAPTS y AETAPTS, así como del *xerogel* de AETAPTS puro obtenido por exposición a la atmósfera a temperatura ambiente.

Del estudio termogravimétrico del *xerogel* AETAPTS (Figura 2.12.b) la información principal que se obtiene hace referencia al contenido en agua debido al carácter hidrofílico del *xerogel* obtenido, hecho que se deduce del pico endotérmico a 94 °C que va acompañado de una importante pérdida de peso (19,5 %). En efecto, esta etapa es atribuible a la pérdida de moléculas de agua atrapadas la red organopolisiloxánica del *xerogel*. Si comparamos los valores globales de pérdida de masa calculado (57,2 %) y obtenido mediante el estudio TG (77,6 %), hay una discrepancia entre los resultados atribuible al 20 % aproximadamente que correspondería a las moléculas de agua atmosférica ocluidas en la matriz del *xerogel*.

La evolución térmica del *xerogel* mixto MAPTS-AETAPTS (Figura 2.12.a), puede dividirse en varias etapas principales (se expresa el porcentaje de pérdida de masa entre paréntesis). Por debajo de 150 °C hay un pico endotérmico con una pequeña pérdida de peso (2,2 %) que puede asociarse a la eliminación de moléculas de agua y/o metanol que puedan permanecer ocluidas en la matriz organopolisiloxánica. A continuación, en el intervalo de temperaturas de 150-490 °C, se suceden varios procesos exotérmicos, con importantes pérdidas de masa (43,9 %) en etapas sucesivas. Estos procesos están asociados a la combustión de los grupos orgánicos del *xerogel*. Aparte de la degradación del grupo metacriloxi del MAPTS ya mencionada anteriormente en el estudio termogravimétrico realizado para el *xerogel* MAPTS-TMOS (2:1) (Esquema 2.2), por último se produce una pérdida de aproximadamente un 20% en peso entre 490 y 750 °C, con un pico exotérmico a 612 °C, atribuible a la oxidación del carbón residual formado en etapas previas de combustión incompleta (Maliavski y col., 1997). La pérdida de masa total deducida del análisis TG, es del 65,8 % siendo los principales productos formados NH₃, CO₂ y CO, de acuerdo con los estudios realizados por otros autores (Bois y col., 2003; Maliavski y col., 1997). El cálculo teórico de pérdida de masa total, corresponde a un 60,1 %, esto es un 5,7 % inferior a la pérdida de peso obtenida por el análisis termogravimétrico. Esta discrepancia puede justificarse de nuevo debido al carácter hidrofílico del AETAPTS, que origina un *xerogel* mixto MAPTS-AETAPS en el que pueden permanecer ocluidas

moléculas de agua tras el proceso sol-gel. Este comportamiento es completamente diferente al del *xerogel* basado en MAPTS-TMOS (2.1.1), en el cual no se observan picos endotérmicos acompañados de pérdidas de masa en las curvas TG a temperaturas por debajo de los 100 °C (Figura 2.7), lo que indica el escaso contenido en agua de esta matriz hidrofóbica.

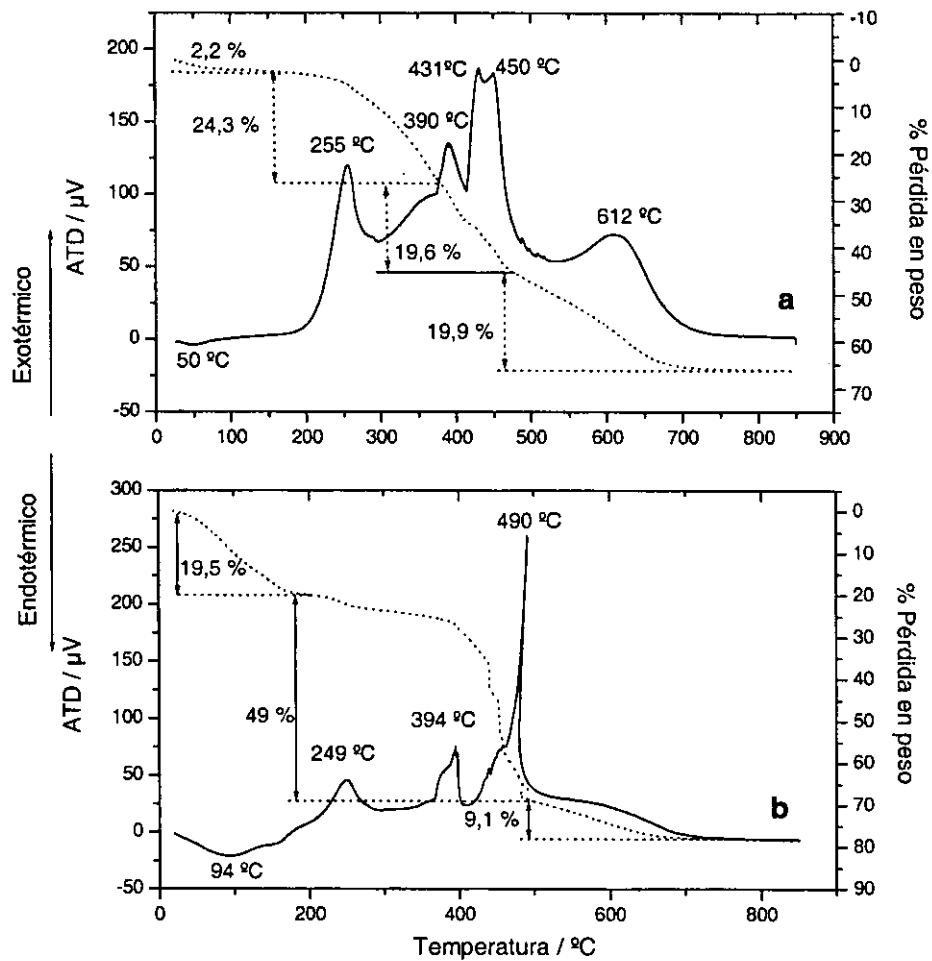


Figura 2.12. Curvas ATD (—) y TG (---) del xerogel mixto MAPTS-AETAPTS (2:1) (a) y xerogel AETAPTS (b) en atmósfera de aire dinámico.

Estudio del comportamiento ácido-base del material

El *xerogel* MAPTS-AETAPTS (2:1) presenta el carácter básico característico de los grupos amino primario y secundario presentes en el material. Para estudiar estas

propiedades ácido-base, se procedió a valorar con NaOH una suspensión acuosa de dicho material, tal y como se describe en la sección experimental (ϕ1.1.1.c). La representación del pH frente al volumen de NaOH añadida se representa en la Figura 2.13.

Se aprecian dos puntos de inflexión, que coinciden con los máximos de la derivada, a partir de los cuales obtenemos valores de pK ácido, pK_{a1} y pK_{a2} , de 7,3 y 9,2, respectivamente. Obviamente, de los valores de pK_a podemos deducir los correspondientes valores de pK_b , obteniéndose valores de pK_{b1} 6,7 y pK_{b2} 4,8. El valor de pK_{b2} es característico de grupos amino alifáticos, y correspondería a la desprotonación tanto de los grupos amino primarios como de los secundarios del AETAPTS protonado. En efecto, los valores encontrados son muy próximos y por ello no podemos discernir entre los valores de pK individuales de los grupos amino primario y secundario. El valor de pK_{b1} 6,7, puede asignarse a la desprotonación de los grupos silanoles libres presentes en la superficie del *xerogel* (Coche-Guérente y col., 1998).

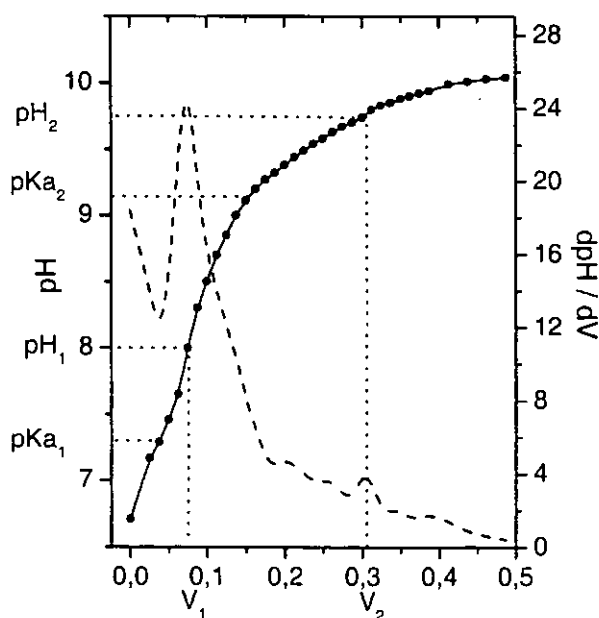
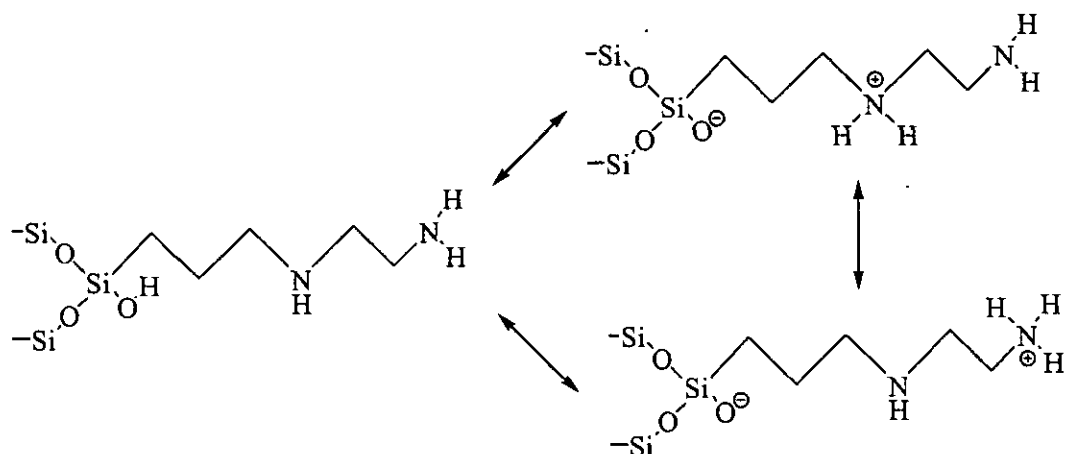
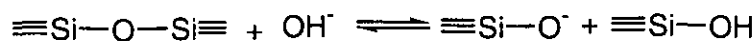


Figura 2.13. Valoración ácido-base con NaOH 10⁻² M de una suspensión del xerogel MAPTS-AETAPTS en NaCl 10⁻² M. Se muestra también la derivada (línea discontinua).

Se sabe que los *xerogeles* de polisiloxano funcionalizados con grupos amino exhiben especies tipo *zwitterion* (Zhmud y col., 1995; Zhmud y Sonnefeld, 1996). Estas especies resultan de la desprotonación de los grupos silanoles, induciendo la protonación de grupos amino adyacentes, coexistiendo ambas especies en equilibrio en un amplio intervalo de pH. En la matriz polisiloxánica basada en AETAPTS pueden proponerse las siguientes especies *zwitterion*:



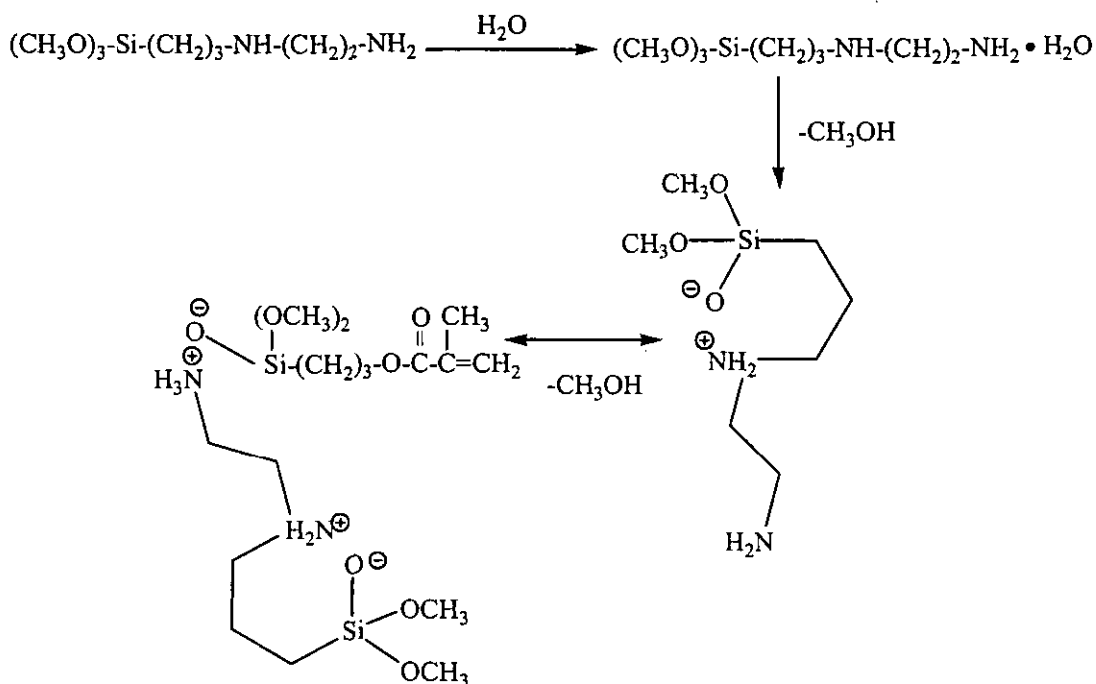
Es importante señalar que cualquier sílice, modificada o sin modificar, dispersada en soluciones acuosas, posee una pronunciada tendencia a disolverse a pH muy básico (Iler, 1979; Zhmud y col., 1995). Este proceso se debe a una rotura de enlaces siloxano que tendría lugar a valores de pH por encima de 10, lo cual conlleva a la disolución completa de la matriz polisiloxánica:



En el estudio realizado en este trabajo, el pH se mantiene siempre por debajo de 10, por lo que se supone que el proceso de fragmentación de la matriz organopolisiloxánica no tiene lugar en nuestro caso.

En medio acuoso, al pH del “agua ultrapura” empleada en este trabajo (aproximadamente 6), las propiedades observadas de cambio aniónico del material se deben exclusivamente a la protonación de los grupos amino presentes en el *xerogel*. Debe señalarse que las propiedades de cambio aniónico de matrices alquilaminopolisiloxánicas, originadas por la protonación de los grupos amino presentes en su superficie, han sido estudiadas precedentemente por varios autores (Hsueh y Collinson, 1997; Kaneko, 2003).

Por otra parte, debido al carácter básico de los grupos amino del AETAPTS, tiene lugar una catálisis de los grupos silanoles induciendo en el medio hidroalcohólico reacciones de hidrólisis y condensación durante el proceso sol-gel, para formar enlaces siloxano en la red organosilícica (Blitz y col., 1988). La única reacción rápida en nuestro sistema MAPTS-AETAPTS, es la hidratación de los grupos amino del AETAPTS, siguiendo el mecanismo de iniciación expresado genéricamente en el siguiente esquema (Zhmud y Sonnefield, 1996):



A continuación las especies primarias que contienen grupos silanoles continuarían induciendo la hidrólisis con la subsiguiente policondensación. No hay duda de que el aminosilano es la especie iniciadora, ya que en su ausencia, la policondensación del MAPTS sólo, transcurre de manera muy lenta. La existencia de fragmentos cíclicos similares a los representados anteriormente, se ha establecido anteriormente en otros casos de sílices modificadas con aminosilanos (Caravajal y col., 1988; Hook y col., 1991). En nuestro caso, la formación de dichos intermedios cíclicos podría generar un camino de reacción energéticamente favorable, acelerando de este modo la hidrólisis y posterior policondensación para la formación del *xerogel* MAPTS-AETAPTS (2:1).

**3. MATERIALES DE INTERCALACIÓN
DE MERCAPTOPYRIDINA Y QUITOSANO
EN ARCILLAS ESMECTÍICAS**

En este Capítulo se discuten los resultados obtenidos de la caracterización estructural y textural de los compuestos de intercalación de mercaptopiridina y quitosano en esmectitas, así como la estabilidad de los materiales obtenidos. Asimismo, se proponen modelos estructurales que justifiquen los comportamiento físico-químicos observados en estos materiales.

3.1. COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN ARCILLA-MERCAPTOPYRIDINAS

La intercalación de piridina y una gran parte de derivados de la misma en arcillas ha sido ampliamente estudiada desde hace varias décadas (Farmer y Mortland, 1966; Serratos, 1965 y 1966). Así se han descrito compuestos de intercalación en los que la piridina se intercala en forma neutra interaccionando mediante enlaces de hidrógeno con moléculas de agua de la esfera de hidratación de los cationes interlaminares, o bien por intercambio iónico a partir de su forma protonada (catión piridinio). Especialmente interesante es el hecho de que las moléculas de piridina pueden adoptar distinta orientación en el espacio interlaminar dependiendo de la naturaleza de dichas moléculas y de la carga de la arcilla, como puso en evidencia por primera vez Serratos (1965 y 1966) mediante estudios del dicroísmo de las bandas IR.

En este Trabajo nos hemos planteado la posibilidad de preparar nuevos compuestos de intercalación de derivados de piridina, en concreto 2-mercaptopiridina (2MPy) y 4-mercaptopiridina (4MPy) (Figura 3.1), para aprovechar la afinidad del grupo mercapto hacia metales de transición (Teixidor y col., 1986; Casabó y col., 1991; Colilla, 2000) y tratar así de desarrollar, a partir de los mismos, electrodos modificados (Murray, 1984) para la determinación de metales pesados en disolución acuosa. Para ello hemos ensayado dos vías: tratamiento de la montmorillonita con las mercaptopiridinas, en medio neutro (metanol), y tratamiento en medio ácido (metanol:HCl).

La primera vía tiene como objeto la intercalación de las moléculas de mercaptopiridina en el espacio interlaminar de la montmorillonita mediante puentes de hidrógeno. Con la segunda vía pretendemos protonar las moléculas de mercaptopiridina (para formar catión

mercaptopyridinio) y realizar la intercalación mediante un mecanismo de cambio iónico. Esta segunda vía debería originar compuestos de intercalación más estables por las interacciones electrostáticas entre los cationes mercaptopyridinio y los centros cargados negativamente de la arcilla.

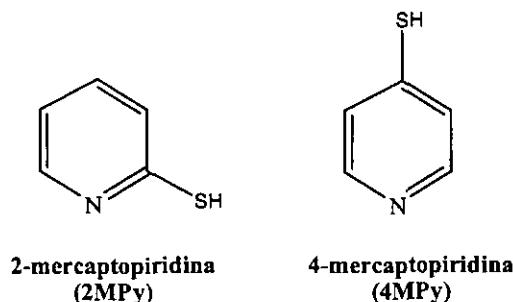


Figura 3.1. Derivados de la piridina empleados en este Trabajo.

Un aspecto muy importante a destacar es la tautomería *tiol-tiona* que presentan las moléculas de mercaptopyridina. Es sabido que la 4MPy en estado sólido presenta especies tautómeras del tipo *tiol-tiona* (Figura 3.2), y que la 2MPy se presenta en su forma tiona formando dímeros por enlace de hidrógeno (Penfold, 1953), según el esquema indicado en la Figura 3.2 (Stoyanov y col., 1990; Moran y col., 2002; Zhang y col., 2003).

La técnica de espectroscopía IR es imprescindible para distinguir entre las formas tautómeras, obteniéndose sin embargo espectros con un perfil muy complejo que dificulta la asignación de las bandas de vibración. Para solucionar este problema ha necesario recurrir a cálculos teóricos de los espectros IR de dichas moléculas (Zhang y col., 2003).

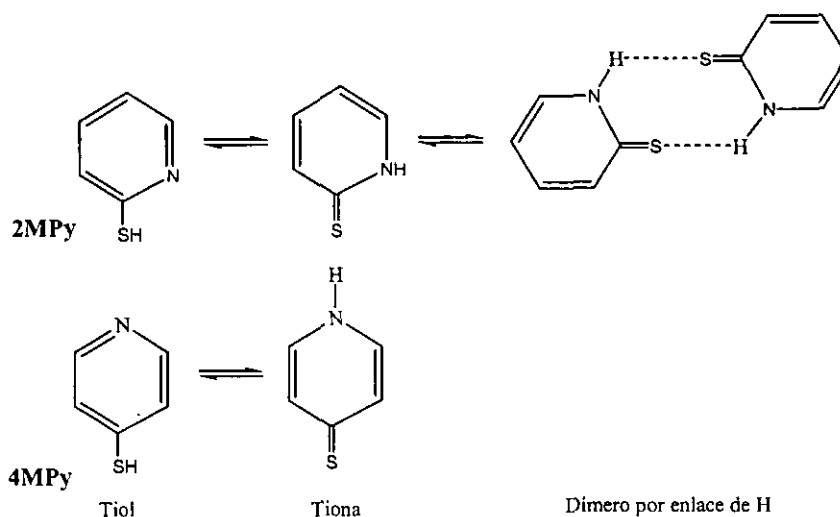


Figura 3.2. Estructuras químicas de las moléculas estudiadas en este trabajo y su posible tautomería *tiol-tiona*.

ADSORCIÓN EN MEDIO NEUTRO

Con el fin de estudiar la intercalación de dichas moléculas en medio neutro, se trató la montmorillonita- Na^+ con disoluciones de las dos mercaptopiridinas, 2MPy y 4MPy, disueltas en metanol, como se describe en la parte experimental (¶1.1.2.a).

Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 3.3 muestra los difractogramas de Rayos X de la montmorillonita- Na^+ de partida y de las muestras resultantes del tratamiento de dicha arcilla con 2MPy y 4MPy en metanol, que denominaremos SWy-2MPy_{MeOH} y SWy-4MPy_{MeOH}, respectivamente.

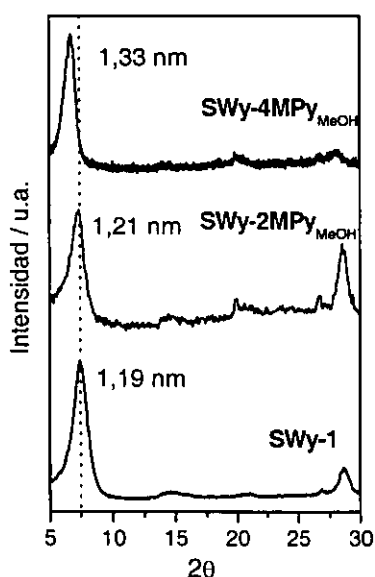


Figura 3.3. DRX de montmorillonita- Na^+ de partida (SWy-1), de SWy-2MPy_{MeOH} y de SWy-4MPy_{MeOH}

Los espaciados basales d_{00l} se han determinado utilizando los primeros órdenes racionales correspondientes a reflexiones $00l$. Teniendo en cuenta el espesor de la lámina de silicato (alrededor de 0,96 nm), el aumento de la distancia interlaminar, Δd_L , se calculó a partir del espaciado correspondiente d_{00l} . Se observó un incremento de la distancia interlaminar en la arcilla Δd_L de 0,25 nm para la montmorillonita- Na^+ tratada con 2MPy, que es prácticamente el espesor del catión sodio hidratado (como en la arcilla de partida). Esto indica que en este caso no se ha producido intercalación de moléculas de 2MPy en la

arcilla. El valor de Δd_L obtenido para la arcilla tratada con 4MPy fue 0,37 nm, lo que indica que en este caso sí se produce la intercalación de la molécula de 4MPy. Teniendo en cuenta que el espesor del anillo aromático es de alrededor de 0,30 nm, puede suponerse que las moléculas de 4MPy se disponen paralelamente a las láminas del silicato (plano a,b). En este caso, si las moléculas se intercalan en forma neutra, en el espacio libre entre moléculas deben permanecer los cationes Na^+ con su esfera de hidratación. Del estudio de DRX podemos concluir que en medio neutro (metanol) solamente se produce la intercalación en montmorillonita de las moléculas de 4MPy.

Análisis químico elemental

El análisis químico elemental de la montmorillonita tratada con 2MPy en metanol, confirma que no existe intercalación de la molécula en la arcilla.

Los valores obtenidos para el compuesto de intercalación $\text{SWy-4MPy}_{\text{MeOH}}$, indican que la cantidad adsorbida es de 80,5 mEq por 100 g de arcilla. Este dato, junto con el valor de DRX sugiere que la 4MPy se intercala en forma de monocapa entre las láminas de la arcilla. De acuerdo con el área media de la molécula de mercaptopiridina (aproximadamente $42 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) (modelos moleculares) y el área superficial del espacio interlaminaar ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) (Clark y Smith, 1936), la cantidad calculada de moléculas en disposición plana que entrarían en dicho espacio es de 138 mEq/100g.

Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

El espectro FTIR que se muestra en la Figura 3.4 (SWy-1) corresponde a la montmorillonita- Na^+ en pastilla de KBr (SWy-1), y presenta una banda a 3633 cm^{-1} , asignable a vibraciones de tensión ν_{OH} de hidroxilos asociados a agrupaciones (Al^{3+} , Mg^{2+}). Las bandas correspondientes a las vibraciones ν_{OH} del agua, aparecen a 3438 y 3245 cm^{-1} , y a 1640 cm^{-1} se observan las bandas δ_{HOH} . Entre 1010 - 1050 cm^{-1} aparecen las vibraciones de tensión ν_{SiO} de Si-O-Si de gran intensidad. La banda a 915 cm^{-1} es típica de vibraciones δ_{OH} de agrupaciones (Al,Al)OH, mientras que la banda a 884 cm^{-1} es atribuible a vibraciones δ_{OH} de agrupaciones (Al,Fe)OH, y a 846 cm^{-1} aparece una banda asignada a

vibraciones de deformación de grupos OH de los grupos (Fe,Fe)OH (Serratosa, 1960; Stuvican y Roy, 1961). La banda que aparece a 800 cm^{-1} es típica de vibraciones δ_{OH} en agrupaciones (Mg,Fe)OH.

El espectro de la muestra SWy-2MPy_(MeOH) no difiere prácticamente del de la arcilla de partida anteriormente comentado, confirmando que la 2MPy no se ha intercalado en la montmorillonita.

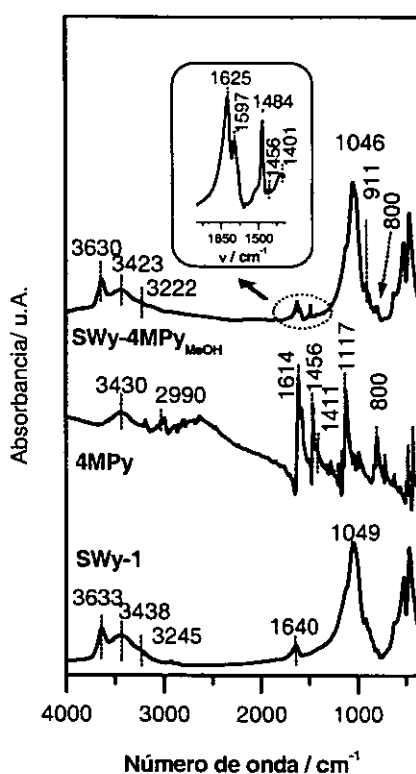


Figura 3.4. Espectros FTIR en pastilla de KBr de la montmorillonita- Na^+ sin tratar (SWy-1), de 4MPy y de SWy-4MPy_{MeOH}. También se muestra la ampliación de la región $1750\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ del espectro de SWy-4MPy_{MeOH}.

En el caso del espectro del compuesto de intercalación SWy-4MPy_{MeOH} (Figura 3.4) aparecen bandas nuevas asociadas a la 4MPy. Es sabido que la 4MPy en estado sólido se presenta principalmente en su forma tiona (Stoyanov y col., 1990; Zhang y col., 2003), hecho que se corrobora por la similitud de las bandas IR del espectro obtenido y los valores

teóricos para este tautómero (Figura 3.4 y Tabla 3.1). En el perfil del espectro de SWy-4MPy_{MeOH} se producen desplazamientos en las bandas de IR. Las bandas correspondientes a vibraciones de tensión del anillo aromático (modos de esqueleto) aparecen a 1597, 1484 y 1401 cm⁻¹. Estos valores se asemejan más a los calculados para la 4MPy en su forma tiol (Tabla 3.1). Además, obtenemos vibraciones de tensión del anillo a 1625 y 1456, que se asemejan a los valores teóricos para la 4MPy en su forma tiona. La banda a 800 cm⁻¹, se asigna a vibraciones de deformación δ_{CH} fuera del plano. Las bandas a 3423 y 3247 son asignables a vibraciones ν_{OH} del agua, y la banda en torno a 1655 cm⁻¹, que se encuentra solapada con la banda a 1625 cm⁻¹, es atribuible a vibraciones δ_{HOH} . Las bandas ν_{OH} características de las moléculas de agua interlaminaar están ligeramente desplazadas hacia números de onda más bajos, y la banda δ_{HOH} está desplazada hacia números de onda más altos, lo que nos indica que quedan moléculas de agua que no han sido desplazadas durante el proceso de intercalación y que la 4MPy (formas *tiol-tiona*) interacciona con las mismas, probablemente mediante puentes de agua (Farmer y Mortland, 1966). Es importante destacar que la banda a 1625 cm⁻¹ es característica de vibraciones de flexión ν_{8a} del anillo del catión piridinio (Serratosa, 1966 y 1968), lo que indicaría que el nitrógeno del anillo, debido a su carácter básico, es capaz de arrebatar el protón del agua con la que forma enlaces de hidrógeno y protonarse para formar catión mercaptopiridinio.

Tabla 3.1. Asignación de los modos de vibración del espectro IR de moléculas 4MPy en sus formas tautómeras tiol y tiona.

4MPy sólido (experimental)	SWy-4MPy _{MeOH} (experimental)	4MPy-tiona (calculada)	Asignación	4MPy-tiol (calculada)	Asignación
1614	1625	1623	ν_{8b}	---	---
---	1597	---	ν_{8b}	1601	ν_{8b}
---	1484	---	---	1482	ν_{14}
1456	1456	1475	ν_{14}	---	---
1411	1401	1433	ν_{19a}	1398	ν_{19}
800	800	819	$\delta_{anillo\ op.}$	810	$\delta_{anillo\ ip.}$

La especificación de los modos de vibración se toma de los modos normales de asignación del benceno (Szymanski, 1964). "op" denota fuera del plano, "ip" denota en el plano. Todas las frecuencias están en números de onda / cm⁻¹.

ADSORCIÓN EN MEDIO ÁCIDO

La segunda vía para abordar la intercalación de las mercaptopiridinas pretende la transformación de las mismas en catión mercaptopiridinio y luego intentar producir el cambio iónico entre las láminas de la arcilla. Para ello, se trató la montmorillonita- Na^+ con disoluciones de 2MPy y 4MPy en metanol conteniendo ácido clorhídrico (Metanol/HCl (1M) en relación 1:1 en volumen), según el procedimiento descrito en la parte experimental (1.1.2.a). Las muestras resultantes las denominaremos SWy-2MPy_{Ácido} y SWy-4MPy_{Ácido}, respectivamente.

Isotermas de adsorción

La Figura 3.5 muestra las isotermas de adsorción a 25° C de las muestras obtenidas del tratamiento de la montmorillonita- Na^+ con disoluciones de 2MPy y 4MPy en HCl/MeOH, Las cantidades adsorbidas de las mercaptopiridinas se dedujeron del análisis químico elemental. Ensayos preliminares nos indicaron que hay una gran adsorción de materia orgánica que se deposita en la superficie externa de la arcilla, por lo que se procedió a realizar un lavado suave con metanol antes de efectuar las medidas mediante análisis químico.

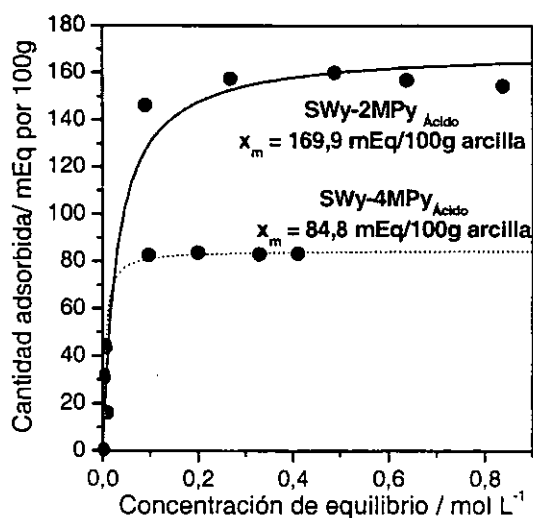


Figura 3.5. Isotermas de adsorción a 25 °C de SWy-2MPy_{Ácido} y de SWy-4MPy_{Ácido}. Cantidades adsorbidas deducidas del análisis químico elemental.

Estos resultados se ajustan bien a las isotermas de tipo L (Langmuir), según la clasificación de Giles (Giles y col., 1960):

$$\Gamma = \frac{bx_m C_s}{1 + bC_s} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde Γ es la cantidad adsorbida, C_s es la concentración en el equilibrio, x_m es la cantidad máxima adsorbida y b es la constante de afinidad entre los centros de interacción de las mercaptopiridinas y los centros de interacción de la arcilla.

El valor de b obtenido del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de tipo Langmuir está relacionado con la energía libre del proceso de adsorción a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln K \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura de adsorción y $K = (b\rho/4)^2$ para especies iónicas (Miller y col., 2002), siendo ρ la relación de la densidad del disolvente (agua tomada como aproximación) a su peso molecular, $\rho \approx 55,6 \text{ mol. l}^{-1}$.

En ambos casos el buen ajuste de los datos a la isoterma de tipo Langmuir y la caída hacia pendiente cero a un recubrimiento completo de la superficie, son indicativas de la gran afinidad entre las mercaptopiridinas y la superficie de la arcilla. En el caso de la 2MPy, la cantidad máxima adsorbida x_m , fue de 169,9 mEq por 100g de arcilla, y el valor de b obtenido del ajuste de los datos experimentales fue de $33,2 \text{ mol}^{-1}$. La energía de adsorción de Gibbs, ΔG_{ads} , fue de $-30,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En el caso de la 4MPy, la cantidad máxima adsorbida x_m , fue de 84,8 mEq por 100g de arcilla, y el valor de b obtenido del ajuste de los datos experimentales fue de $229,3 \text{ mol}^{-1}$, siendo $\Delta G_{\text{ads}} = -39,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ambos valores de energías de adsorción de Gibbs indican una fuerte adsorción de las mercaptopiridinas a la superficie del silicato, si bien esta interacción es más intensa todavía en el caso de la 4MPy.

De acuerdo con el área media de cada molécula de mercaptopiridina (aproximadamente $42 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) (modelos moleculares) y el área superficial del espacio interlamilar ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) (Clark y Smith, 1936), la cantidad teórica que entra en dicho espacio es de 138 mEq/100g. Para la 4MPy, la cantidad máxima adsorbida es de 84,8 mEq/100g, ya que coincide con la CCC de la arcilla, sugiriendo la presencia de cationes mercaptopiridinio.

En el caso de la 2MPy, la cantidad máxima adsorbida es de 169,9 mEq/100g, lo que sería aproximadamente el doble de la CCC de la arcilla.

Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 3.6 muestra los difractogramas de Rayos X de la montmorillonita- Na^+ de partida y de las muestras resultantes del tratamiento de dicha arcilla con 2MPy y 4MPy en metanol/HCl 1M (1:1). En el caso de la intercalación de 4MPy se observa un incremento del espaciado basal de 0,32 nm, lo que es explicable si los anillos se disponen paralelamente al plano del silicato. El espaciado es mayor en el compuesto de intercalación de 2MPy (0,42 nm), lo que sugiere que al haber una mayor cantidad de estas especies en el espacio interlaminar, las moléculas no caben para formar una monocapa y posiblemente adoptan una disposición inclinada con respecto al plano definido por las láminas del silicato.

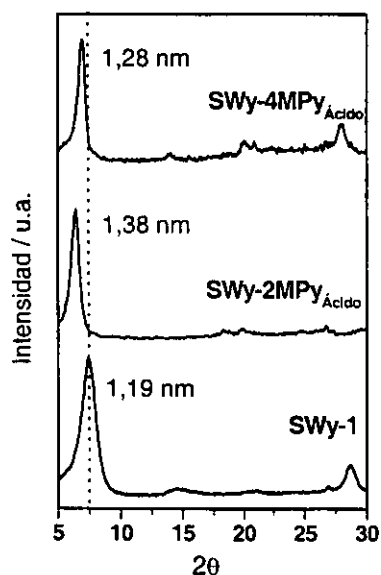


Figura 3.6. Difractogramas DRX de montmorillonita- Na^+ sin tratar (SWy-1), de SWy-2MPy_{Acido} y de SWy-4MPy_{Acido}.

Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Es sabido que la 2MPy se presenta principalmente en su forma tautómera tiona en estado sólido formando dímeros por enlace de hidrógeno (Penfold, 1953), de acuerdo con

el esquema de la Figura 3.2. Nuestro objetivo ahora es determinar qué configuración adoptan dichas moléculas en el espacio interlamilar de la montmorillonita, realizando la intercalación en medio ácido para tratar de conseguir catión mercaptopiridinio y efectuar la intercalación por cambio iónico.

La Figura 3.7 muestra los espectros IR en la región 4000 y 400 cm^{-1} , de la 2MPy en estado sólido, de la 2MPy tratada con HCl/MeOH (2MPy_{Ácido}) (ver parte experimental (ϕ1.1.2.a)), y del compuesto de intercalación SWy-2MPy_{Ácido}. Para tratar de asignar las bandas de IR, de nuevo utilizaremos los cálculos teóricos para la molécula de 2MPy en sus formas tiol y tiona (Zhang y col., 2003).

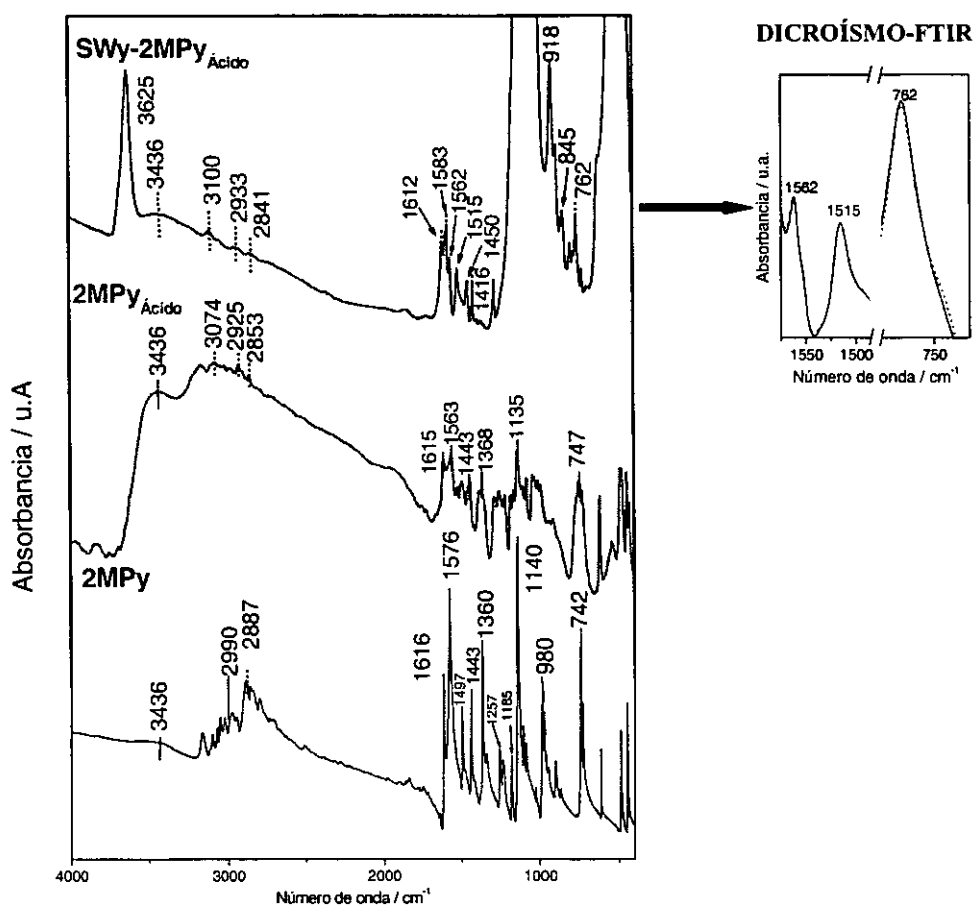


Figura 3.7. Espectros FTIR en pastilla de KBr de 2MPy y 2MPy_{Ácido}. Espectro FTIR de un film de SWy-2MPy_{Ácido}. A la derecha se muestra el análisis de posibles efectos de dicroísmo en las bandas de efecto de SWy-2MPy_{Ácido} (Ángulo de incidencia 0° (—) y 45° (---)).

Las bandas obtenidas en el espectro IR de 2MPy en estado sólido (Figura 3.7) están en concordancia con las bandas teóricas que predice el modelo para la 2MPy en su forma tiona (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Asignación de los modos de vibración del espectro IR de moléculas 2MPy en sus formas tautómeras tiol y tiona.

2MPy (exp.)	2MPy _{Ácido} (exp.)	SWy- 2MPy _{Ácido}	2MPy-tiona (calculada)	Asignación	2MPy-tiol (calculada)	Asignación
1616	1615	1612	1641	ν_{8b}	1601	ν_{8b}
1576	1576	1583	1569	ν_{8a}, δ_{CNH} "bending"	1582	ν_{8b}, δ_{CSH} "bending"
1456	1443	1450	1467	ν_{19a}, δ_{CNH} "bending"	1461	ν_{14}
1440	1368	1416	1345	ν_3	1416	ν_{19b}
742	747	762	733	$\nu_{11}, \delta_{CNHop.}$ "bending"	764	ν_{10b}

La especificación de los modos de vibración se toma de los modos normales de asignación del benceno (Szymanski, 1964). "op" denota fuera del plano. Todas las frecuencias están en números de onda / cm^{-1} .

En el caso del espectro IR del compuesto 2MPy_{Ácido}, observamos diferencias significativas con el espectro 2MPy puro. En primer lugar, uno de los aspectos más importantes es el perfil complejo en la zona del espectro comprendida entre 3300 y 2800 cm^{-1} , característico de vibraciones de tensión ν_{NH} de grupo $-\text{N}^{\oplus}\text{H}$ de catión piridinio (Farmer y Mortland, 1966).

El espectro IR del compuesto de intercalación SWy-2MPy_{Ácido} (Figura 3.7) presenta un perfil similar al espectro 2MPy_{Ácido} en la región 3300-2800 cm^{-1} , confirmando de nuevo la presencia de catión piridinio. Otra banda de importancia práctica es la que aparece a 1583 cm^{-1} , característica de vibraciones de flexión $\delta_{>\text{N}^{\oplus}\text{H}}$ del catión piridinio (Zaki y col., 2001). Una vez identificadas las bandas correspondientes a la protonación de la 2MPy, recurrimos al modelo teórico para intentar establecer las formas tautómeras predominantes. Las bandas que se predicen según el modelo teórico para la 2MPy-tiona, 1641, 1569 y 1467 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de tensión del anillo combinadas con los modos de vibración de flexión N-H en el plano. Experimentalmente (Figura 3.7, Tabla 3.2) obtenemos bandas a 1612, 1563 y 1450 cm^{-1} , para la 2MPy intercalada en SWy-Na⁺ (medio ácido), que muestra un buen acuerdo entre los valores calculados y experimentales.

El modelo teórico para la 2MPy-tiol, correspondiente a las vibraciones de tensión del anillo y de flexión S-H, predice una banda intensa a 1582 cm^{-1} , que en nuestro caso aparece a 1583 cm^{-1} . A 1461 y 1416 cm^{-1} se predicen bandas correspondientes a modos de vibración del anillo, obteniéndose experimentalmente estas bandas a 1450 y 1416 cm^{-1} . De los resultados obtenidos podemos concluir que la 2MPy en medio ácido se intercala en la montmorillonita formando dímeros por enlace de hidrógeno entre sus formas tautómeras *tiol-tiona* (Figura 3.8). La protonación del dímero 2MPy-tiona en medio ácido, permite la intercalación de dicha especie en el espacio interlaminar de la arcilla, fenómeno que no tiene lugar en medio neutro (metanol).

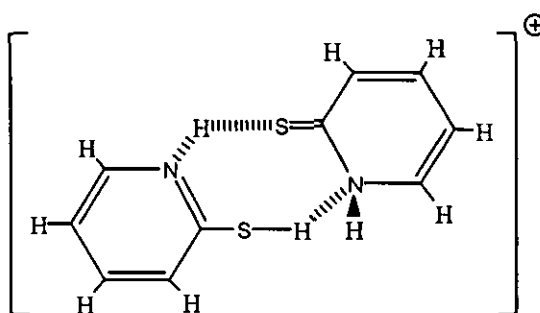


Figura 3.8. Estructura molecular propuesta para el dímero 2MPy-tiol-tiona protonado.

Es importante señalar que no se observan las bandas características de vibraciones ν_{OH} del agua a 3438 , 3245 , ni la banda a 1640 cm^{-1} característica de vibraciones δ_{HOH} . Esto indica que la intercalación del dímero 2MPy-tiol-tiona protonado desplaza prácticamente todo el agua del espacio interlaminar de la arcilla durante el proceso de cambio iónico. Este hecho se comprobará más adelante mediante el estudio ATD y TG del compuesto de intercalación. Asimismo se puede comprobar que la disposición en este caso no es plana, debido a la ausencia de dicroísmo de la banda a 762 cm^{-1} (variando el ángulo de incidencia del haz IR con respecto al film de la muestra entre 0° y 45° (Serratos, 1965 y 1966), asignada a modos de vibración C-H del anillo fuera del plano (Figura 3.7). Este hecho está de acuerdo con los resultados del análisis químico elemental ($169,9\text{ mEq}$ 2MPy adsorbidos por 100 g arcilla), así como del espaciado basal determinado por de DRX ($\Delta d_L = 0,42\text{ nm}$). Es decir, existe una cierta inclinación entre las dos moléculas que conforman el dímero (Moran y col., 2002), así como una inclinación adicional respecto a las láminas de la

arcilla, lo cual permite que la cantidad adsorbida sea mayor que la calculada teóricamente si las moléculas se organizasen en disposición plana.

La Figura 3.9 muestra los espectros IR en la región 4000 y 400 cm^{-1} , de la 4MPy en estado sólido, de 4MPy tratada con HCl (4MPy_{Ácido}) (ver parte experimental (1.1.2.a), y del compuesto de intercalación SWy-4MPy_{Ácido}. Para tratar de asignar las bandas de IR, de nuevo utilizaremos los cálculos teóricos para la molécula de 4MPy en sus formas tiol y tiona (Zhang y col., 2003).

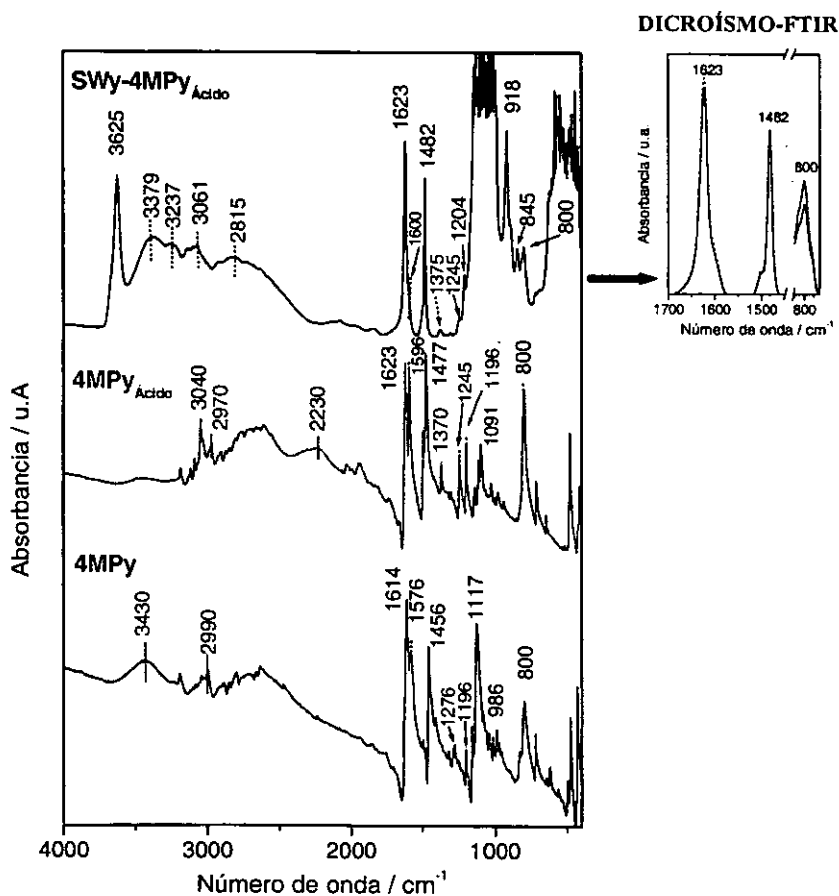


Figura 3.9. Espectros FTIR en pastilla de KBr de 4MPy y 4MPy_{Ácido}. Espectro FTIR de un film de SWy-4MPy_{Ácido}. A la derecha se muestra el análisis de posibles efectos de dicroísmo en las bandas de efecto de SWy-4MPy_{Ácido} (Ángulo de incidencia 0° (—) y 45° (---)).

En el caso del espectro IR del compuesto 4MPy_{Ácido}, observamos diferencias significativas con el espectro 4MPy puro. Al igual que en el caso de 2MPy_{Ácido} observamos el perfil complejo, en la zona del espectro comprendida entre 3300 y 2800 cm^{-1} ,

característico de vibraciones de tensión ν_{NH} de grupo $-\text{N}^{\oplus}\text{H}$ de catión piridinio (Farmer y Mortland, 1966) y la banda a 1623 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de flexión ν_{8a} del anillo del catión piridino protonado (Serratosa 1966 y 1968).

En el espectro IR de la 4MPy intercalada en SWy- Na^+ en medio ácido (SWy-4MPy_{Ácido}) (Figura 3.9, Tabla 3.3), observamos de nuevo las bandas asociadas a vibraciones de tensión del grupo $-\text{N}^{\oplus}\text{H}$ entre 3300 y 2800 cm^{-1} y la banda a 1623 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de flexión ν_{8a} del anillo del catión piridinio (Serratosa 1966 y 1968), corroborando la protonación de la 4MPy. El modelo teórico para el tautómero 4MPy-tiol predice bandas asociadas a los modos de vibración del anillo a 1601 , 1482 y 1398 cm^{-1} . En nuestro caso, estas bandas aparecen a 1600 , 1482 y 1375 cm^{-1} , y suponen un buen acuerdo entre los valores calculados y experimentales. En este caso, la forma predominante es la forma tiol, ya que no aparecen las bandas características de la 4MPy-tiona. Por último, la banda teórica que corresponde a vibraciones de deformación C-H fuera del plano, a 810 cm^{-1} , aparece experimentalmente a 800 cm^{-1} , y se trata de una banda dicroica que probablemente es la envolvente de varias bandas correspondientes a las vibraciones de deformación del anillo fuera del plano. El dicroísmo de la banda a 800 cm^{-1} y los valores del espaciado basal indican que en este caso las moléculas de 4MPy se encuentran intercaladas con el anillo paralelo a las láminas de la montmorillonita. Este hecho está de acuerdo con los datos obtenidos del análisis químico elemental ($84,8\text{ mEq}$ 4MPy adsorbidos por 100 g arcilla) y DRX ($\Delta d_L = 0,32\text{ nm}$).

Tabla 3.3. Asignación de los modos de vibración del espectro IR de moléculas 4MPy en sus formas tautómeras tiol y tiona.

Experimental SWy-4MPy _{Ácido}	4MPy-tiona (calculada)	Asignación	4MPy-tiol (calculada)	Asignación
1600	1623	ν_{8b}	1601	ν_{8b}
1482	1475		1482	ν_{14}
1375	1433	ν_{19a}	1398	ν_{19}
800	819	$\delta_{\text{anillo op.}}$	810	$\delta_{\text{anillo ip.}}$

“op” denota fuera del plano, “ip” denota en el plano. Todas las frecuencias están en números de onda / cm^{-1} .

Las bandas a 3379 y 3237 cm^{-1} podrían corresponder a las vibraciones ν_{OH} del agua, ligeramente desplazadas hacia números de onda más bajos, pero no se observa la banda

δ_{HOH} en torno a 1640 cm^{-1} . Esto indicaría que la cantidad de moléculas de agua que no han sido desplazadas durante el proceso de intercalación es pequeña, y que la 4MPy protonada (forma tiol) interacciona con las mismas, probablemente mediante puentes de agua (Farmer y Mortland, 1966). Este hecho también tiene lugar en la intercalación del catión piridinio en montmorillonita, en el que permanecen moléculas de agua que forman un vínculo entre el grupo NH y el oxígeno de las láminas del silicato. El grupo NH no puede formar enlaces de hidrógeno directamente con estos oxígenos ya que el catión piridinio se encuentra con el anillo paralelo a las láminas del silicato (Farmer y Mortland, 1966). El estudio ATD y TG que se realizará más adelante servirá para comprobar este hecho.

Aunque debe señalarse que al haber tratado las muestras en medio ácido se produce una ligera extracción de elementos metálicos de la red (como se ha comprobado por ejemplo con el Fe^{3+} , test de ferrocianuro potásico), no se aprecian cambios en los espectros FTIR indicativos de una alteración significativa del filosilicato.

Resonancia magnética nuclear ^{13}C -RMN

La espectroscopía RMN de alta resolución en estado sólido, se aplicó al estudio de la 2MPy y 4MPy intercaladas en medio ácido en muestras de montmorillonita- Na^+ de bajo contenido en hierro GelWhite (GW), ya que la montmorillonita- Na^+ (SWy-1) contiene impurezas paramagnéticas (Fe^{3+}) que perturban las señales de RMN. Los resultados de DRX y análisis químico elemental de los compuestos de intercalación de las dos mercaptopiridinas en la arcilla GW indican valores de espaciados basal de 1,43 nm ($\Delta d_L = 0,47 \text{ nm}$) y 138,9 mEq por 100 g de arcilla, para la 2MPy; y de 1,26 nm ($\Delta d_L = 0,30 \text{ nm}$) y 65,4 mEq por 100 g de arcilla, en el caso de la 4MPy, valores ligeramente inferiores a los determinados en los compuestos de intercalación en la montmorillonita SWy-1 previamente descritos en este Capítulo.

Dada la elevada complejidad de los espectros ^{13}C -RMN cuando coexisten especies tautómeras, para realizar la asignación de las señales ^{13}C correspondientes a las moléculas 2MPy y 4MPy en sus forma tiol ha sido necesario utilizar modelos teóricos basados en herramientas espectroscópicas de simulación: “*JCAMP ^{13}C -Chemical Shift Calculation*” (<http://www.chem.uni-Potsdam.de/tools/calcnmr.html>, Institute for Organic Chemistry and

Structure Elucidation, University of Postdam, Germany) y “UpSol NMR Prediction” (Scientific Software Engineering). En el caso de la 4MPy, hemos tenido en cuenta la cantidad de carbonos equivalentes y sus relaciones de intensidad, aunque en algunos casos no coincidan con los modelos teóricos. Para efectuar las asignaciones de las señales en sus formas tiona hemos empleado diferentes estudios recogidos en la bibliografía (Schanck y col., 1983; Shunmugam y Sathyanarayana, 1985).

En el espectro del compuesto 2MPy puro (Figura 3.10) se observan señales bien definidas a 140,2; 138,5; 133,1 y 113,6 ppm, atribuibles a los carbonos C6*, C4*, C3* y C5* de la forma 2MPy-tiona, junto a una señal de menor intensidad a 177,4 ppm asignable al carbono C2*.

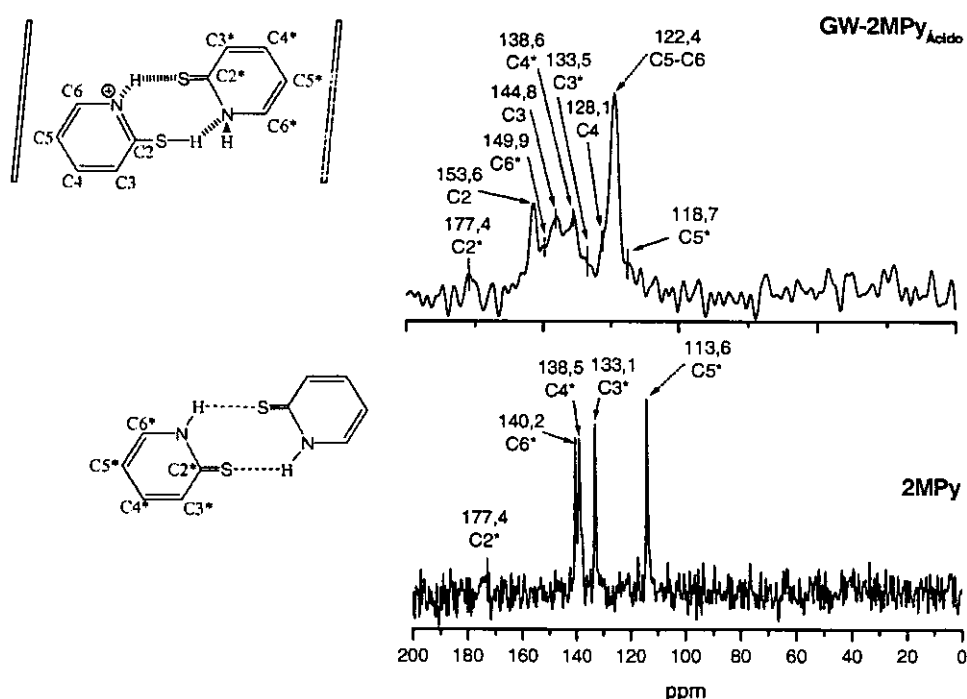


Figura 3.10. Espectros ^{13}C NMR de la mercaptopiridina 2MPy y del compuesto de intercalación GW-2MPy_{Acido}. Se muestran las figuras sobre las que se ha realizado la asignación de los carbonos.

El espectro ^{13}C NMR del compuesto de intercalación GW-2MPy_{Acido} (Figura 3.10), aunque no está muy bien resuelto, utilizando métodos de deconvolución exhibe señales a 118,7; 122,4; 127,9; 137,4; 138,6; 144,8; 146,8; 153,6 y 177,4 ppm. Estas señales pueden asignarse a los carbonos C5*, C5-C6, C4, C3*, C4*, C3, C6*, C2 y C2*, evidenciando en

este caso la presencia de ambas especies tautómeras (*tiol-tiona*), lo cual estaría de acuerdo con el modelo de dímero protonado propuesto anteriormente (Figura 3.8) a partir de los estudios realizados por espectroscopía IR.

En el caso del compuesto de intercalación de 4MPy en montmorillonita en medio ácido (GW-4MPy_{Ácido}), ha sido necesario obtener los espectros ¹³C-RMN de la molécula neutra de 4MPy en estado sólido (4MPy), y después de ser tratada con HCl (4MPy_{Ácido}) (Figura 3.11) con el fin de realizar las asignaciones de los carbonos correspondientes. Observamos que las señales que se obtienen para el compuesto de partida 4MPy aparecen a 117,2; 130,8; 132,5; 136,0; 152,9 y 194,9 ppm, asignables a los carbonos señalados en la figura 3.11 como: C3*, C3, C2*, C4, C2 y C4*, respectivamente. Esta observación corrobora la presencia de las dos especies tautómeras *tiol-tiona*.

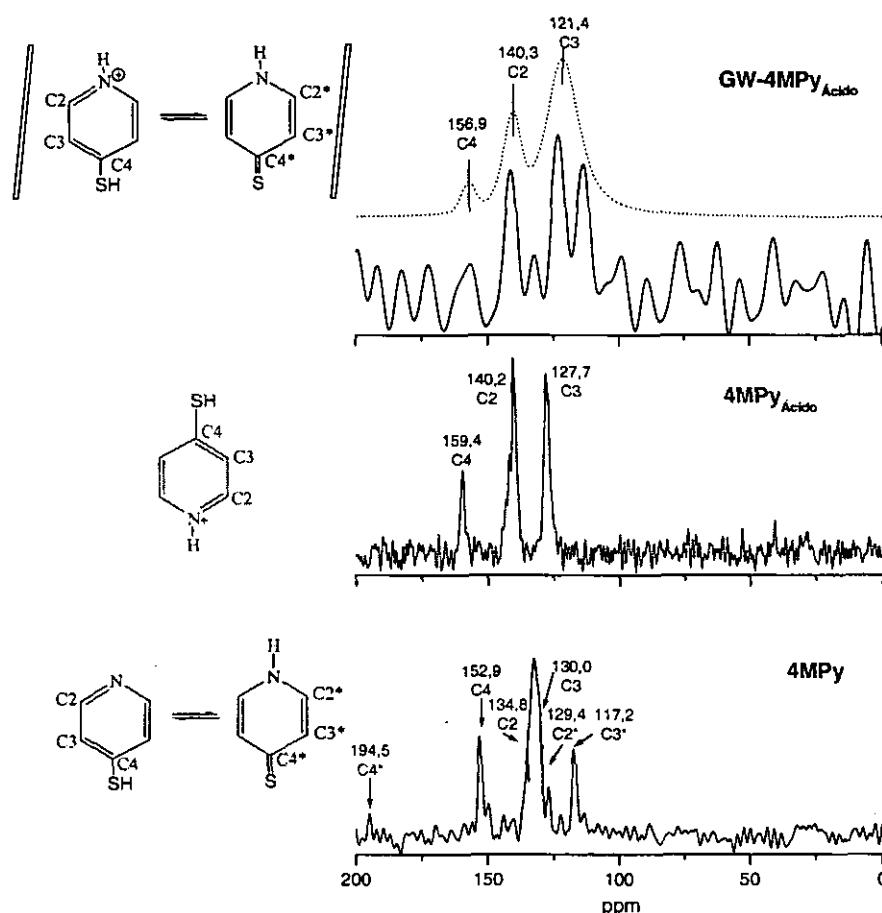


Figura 3.11. Espectros ¹³C NMR de la mercaptopiridina de partida (4MPy), tratada en medio ácido (4MPy_{Ácido}), y del compuesto de intercalación GW-4MPy_{Ácido}. Se muestran las figuras sobre las que se ha realizado la asignación de los carbonos. La línea punteada (···) representa el espectro simulado para el compuesto de intercalación GW-4MPy_{Ácido}.

A efectos comparativos se registró el espectro RMN del sólido 4MPy_{Acido} (Figura 3.11), que presenta tres señales bien definidas a 127,7; 140,2 y 159,4 ppm, atribuibles a los carbonos C3, C4 y C2, respectivamente, de la forma 4MPy-tiol. Observamos que el tratamiento con el medio ácido ha estabilizado la forma tiol, aunque se han producido ligeros desplazamientos de las señales de los carbonos C2 y C4 ($\Delta\delta \approx 6$ ppm) hacia campos más altos, probablemente por efecto de la protonación (que tiene lugar preferentemente en el N del anillo aromático de la molécula 4MPy-tiol), de manera similar a las observaciones realizadas por otros por otros autores para monoaminopiridinas en medio ácido (Beltram y col., 2002).

El espectro RMN del compuesto de intercalación GW-4MPy_{Acido} no está muy bien definido, con baja relación señal/ruido que no ha sido posible mejorar (Figura 3.11), lo que dificulta la determinación y asignación de las señales. Nos hemos planteado la posibilidad de la existencia de tres señales principales, centradas a 121,4; 140,3 y 156,9 ppm, atribuibles a los carbonos C3, C2 y C4, respectivamente de la 4MPy en su forma tiol, de manera similar al perfil del espectro RMN obtenido para la 4MPy en medio ácido (4MPy_{Acido}). En el espectro, puede observarse que la banda a 121,4 ppm (C3) se encuentra desdoblada en dos picos, a 113,4 y 122,4 ppm. Resulta complicado establecer los mecanismos de intercalación de estos compuestos en arcillas, y además es sabido que el comportamiento de las moléculas orgánicas en el espacio interlamilar confinado es distinto del que presentan en superficies abiertas o en disolución (Ruiz-Hitzky y col., 2004). Por lo tanto, es posible postular distintos fenómenos que podrían producir un desdoblamiento de dicha señal, como por ejemplo la formación de aductos del tipo 4MPy---H---4MPy en el espacio interlamilar, de manera similar a las asignaciones realizadas por otros autores para monoaminopiridinas en medio ácido (Marincola y col., 1999; Beltram y col., 2002). Además, la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los grupos NH⁺ y los grupos SH de moléculas de 4MPy adyacentes (Spsychala, 2003), podría ser causa del desdoblamiento espectral observado.

Los estudios realizados mediante espectroscopía de ¹³C-RMN corroboran los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR, siendo capaces de discernir entre las especies

tautómeras predominantes en cada caso así como los efectos de protonación en medio ácido.

Estabilidad térmica (ATD-TG)

La estabilidad térmica de los distintos compuestos de intercalación preparados se estudió mediante ATD y TG en el intervalo de 25-1000 °C, bajo flujo de aire dinámico. Los resultados del análisis TG indican que la pérdida de peso entre temperatura ambiente y alrededor de 100 °C es aproximadamente de un 8% en la montmorillonita de partida (SWy-1) (Figura 3.12.a), mientras que en el caso del compuesto de intercalación SWy-4MPy_{MeOH}, esta pérdida es de un 4,2% (Figura 3.12.b). Esta pérdida puede estar relacionada con la eliminación de moléculas de agua físicamente adsorbidas.

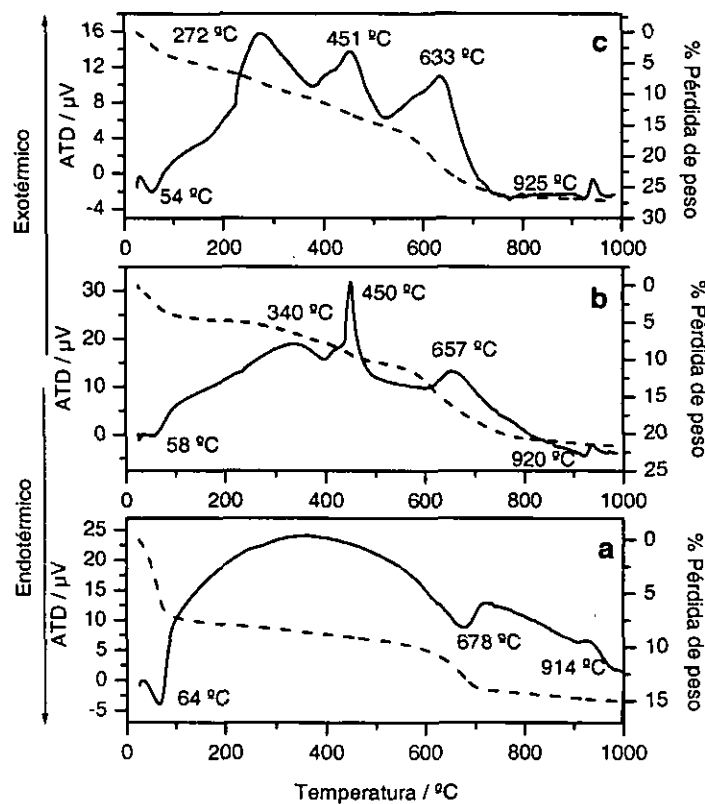


Figura 3.12. Curvas TG en el rango de temperatura de 25 a 1000 °C (en flujo de aire) de montmorillonita- Na^+ sin tratar (a), y de los compuestos de intercalación SWy-4MPy_{MeOH} (b) y SWy-4MPy_{Acido} (c). Las curvas ATD se muestran como líneas discontinuas.

La intercalación de la 4MPy en forma neutra desplaza sólo parcialmente moléculas de agua, y el resto de ellas permanecen en interacción con la 4MPy mediante puentes de hidrógeno en el espacio interlaminar de la arcilla, pudiendo coexistir con cationes Na^+ hidratados, siendo eliminados en el rango de temperatura señalado. Este hecho confirma los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR (Figura 3.4), donde podemos observar las bandas correspondientes a los modos de vibración ν_{OH} y δ_{HOH} ligeramente desplazados, corroborando la presencia de puentes de agua.

En el caso del compuesto de intercalación SWy-4MPy_{Ácido}, la pérdida de agua es del 2,3% (Figura 3.12.c), es decir que la 4MPy en forma protonada desplaza cationes Na^+ del espacio interlaminar, pero aún permanece una pequeña cantidad de agua en esta región intracristalina. Las bandas IR características del agua interlaminar se observan también en los espectros de IR correspondientes (Figura 3.8).

En la curva TG del compuesto SWy-2MPy_{Ácido} se observa una pérdida de peso atribuida a la eliminación de agua de sólo un 1,6 %, lo que está de acuerdo con el hecho de que la intercalación de la 2MPy en forma de dímero protonado desplaza prácticamente la totalidad de los cationes sodio del espacio interlaminar. De nuevo este hecho justifica que no se observen las bandas características del agua en los espectros IR de dicho compuesto (Figura 3.7). Debe tenerse en cuenta que la combustión de especies orgánicas intercaladas en arcillas es un proceso de gran complejidad (Yariv, 1985). Durante la primera etapa tiene lugar la oxidación del hidrógeno a agua y del carbón que produce parcialmente CO_2 y negro de carbón. La oxidación posterior del carbón formado se completa sólo a altas temperaturas y depende del grado de entrecruzamiento de este material complejo y del tamaño de partícula de las especies intercaladas (Langier-Kuzniarowa, 2002). La alta estabilidad térmica de estos materiales se pone de manifiesto dada la elevada temperatura necesaria para eliminar la materia orgánica asociada a la arcilla. Este hecho tiene lugar aproximadamente en el intervalo de 230 a 550 °C, que corresponde a la combustión de las mercaptopiridinas intercaladas.

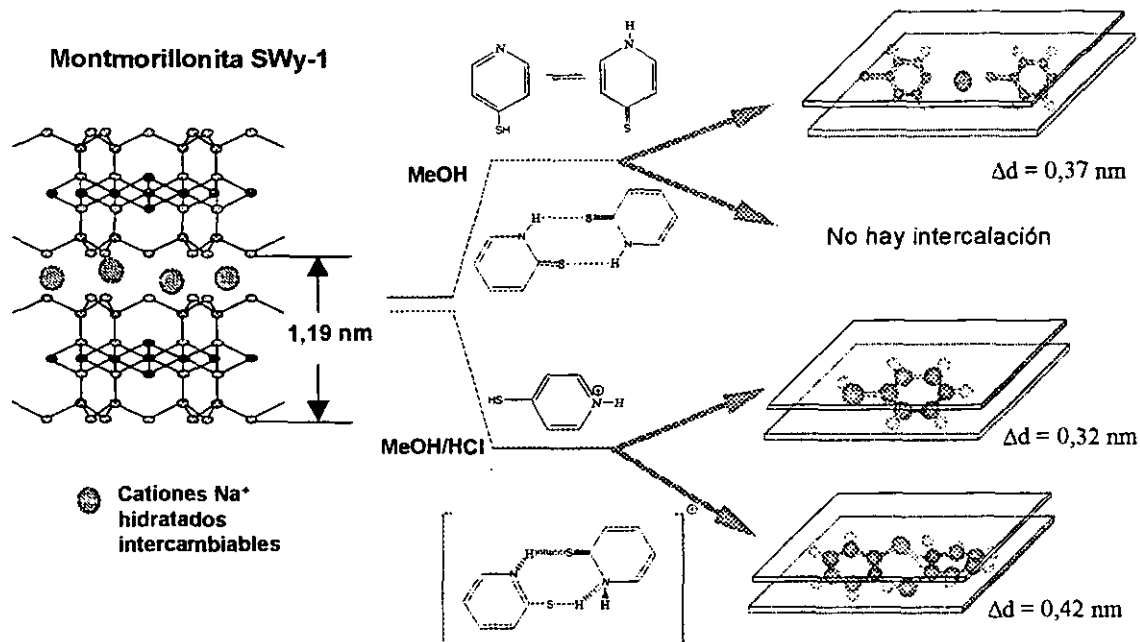
De los resultados del ATD, observamos que para el caso de la montmorillonita de partida la curva presenta tres picos endotérmicos (Figura 3.12.a): el primero alrededor de 64 °C, que corresponde a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la arcilla; el

segundo aproximadamente a 680 °C corresponde a la pérdida de los grupos hidroxilo estructurales de la arcilla; por último, el tercer pico endotérmico, a 914°C, se atribuye a un proceso de transformación estructural, sin pérdida de masa, que conduce a la cristalización de γ -Al₂O₃. En el caso de los compuestos de intercalación SWy-4MPy_{MeOH} y SWyMPy_{Ácido}, se observa una gran complejidad en las curvas ATD.

En nuestro caso es probable que la oxidación del material interlaminar ocurra en etapas sucesivas (Bradley y Grim, 1948; Allaway, 1949), junto con los procesos de deshidroxilación de la arcilla, originando una sucesión de picos exotérmicos y endotérmicos de naturaleza compleja.

MODELOS MOLECULARES

De los resultados precedentes se obtienen conclusiones que permiten postular modelos que explican la interacción de la 2MPy y la 4MPy con montmorillonita-Na⁺, tanto en medio neutro como en medio ácido (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Resumen esquemático de los modelos propuestos en la interacción de 2MPy y 4MPy con montmorillonita-Na⁺ en medio neutro y en medio ácido.

3.2. BIONANOCOMPOSITES ARCILLA-QUITOSANO

Determinados polímeros cargados positivamente, como por ejemplo, β -dimetil-aminoetilmetacrilato hidroacetato (DMAEM) y otros policationes, pueden ser intercalados en arcillas esmectíticas siguiendo mecanismos de cambio catiónico (Ruehrwein y Ward, 1952; Breen, 1999). Dada la naturaleza policationica del quitosano en medio ácido, este biopolímero parece un excelente candidato para la intercalación en montmorillonita- Na^+ por medio de procesos de cambio catiónico.

El quitosano (Figura 3.13), poly- $\beta(1,4)$ -2-amino-2desoxi-D-Glucosa, es el producto desacetilado de la quitina, poli(N-acetil-D-glucosamina), un polímero natural que se encuentra en el exoesqueleto de los crustáceos e insectos y en la pared celular de los hongos y microorganismos. La quitina con un grado de desacetilación (GD) del 75% o superior se conoce generalmente como quitosano, el cual puede ser considerado como un copolímero compuesto de unidades de glucosamina y N-acetilglucosamina que se disuelve rápidamente en ácidos orgánicos diluidos, dando lugar a soluciones transparentes, homogéneas y viscosas.

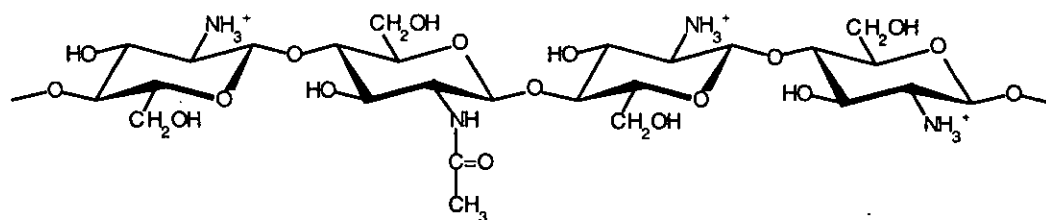


Figura 3.13. Estructura del quitosano

La mayoría de las aplicaciones del quitosano están basadas en la naturaleza polielectrolítica y en la capacidad quelatante de los grupos amino que posee en su estructura. Dichas propiedades están principalmente controladas por la acidez del grupo $-\text{NH}_3^+$ ($\text{pK}_a = 6,3$) (Muzzarelli, 1978).

Con el fin de estudiar las características de los nanocomposites generados a partir de diferentes relaciones montmorillonita-quitosano, se trataron suspensiones de montmorillonita- Na^+ con disoluciones de concentraciones crecientes de polisacárido,

según el procedimiento descrito en la sección experimental (1.1.2.b). El valor de pH de cada disolución de quitosano se ajustó a 4,9 antes de ser añadido a la suspensión de arcilla, con el fin de evitar alteraciones estructurales del filosilicato. Por otra parte, se requiere operar a pH ácido para disponer de grupos $-\text{NH}_3^+$ en la estructura del quitosano. Dado que el pK_a de los grupos amino primarios es 6,3, un 95% de los grupos amino estarán protonados al valor de pH final ($\text{pH} = 5$) de la mezcla quitosano-arcilla. En dichas condiciones, el proceso de adsorción está principalmente controlado por un mecanismo de cambio catiónico debido a interacciones coulombicas entre los grupos cargados positivamente $-\text{NH}_3^+$ del biopolímero y los centros negativos de la estructura de la arcilla.

Isotermas de adsorción

La Figura 3.14 muestra la isoterma de adsorción a 50 °C de disoluciones de quitosano en montmorillonita- Na^+ . La cantidad de quitosano adsorbida se dedujo del análisis químico elemental. Estos resultados se ajustan bien a la isoterma de tipo-L (Langmuir) de la clasificación de Giles de las isotermas de adsorción.

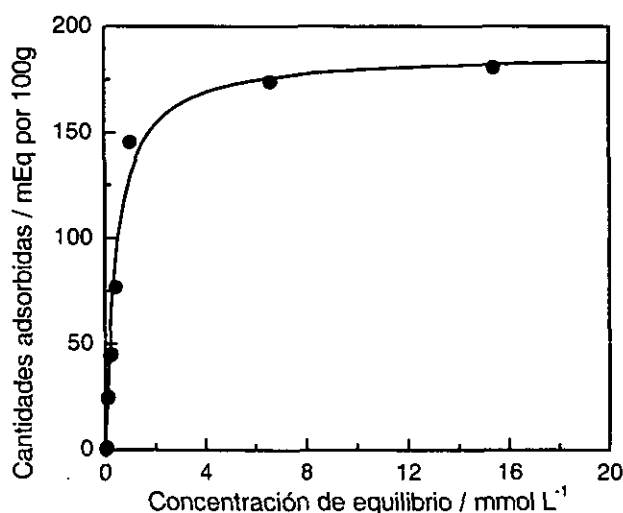
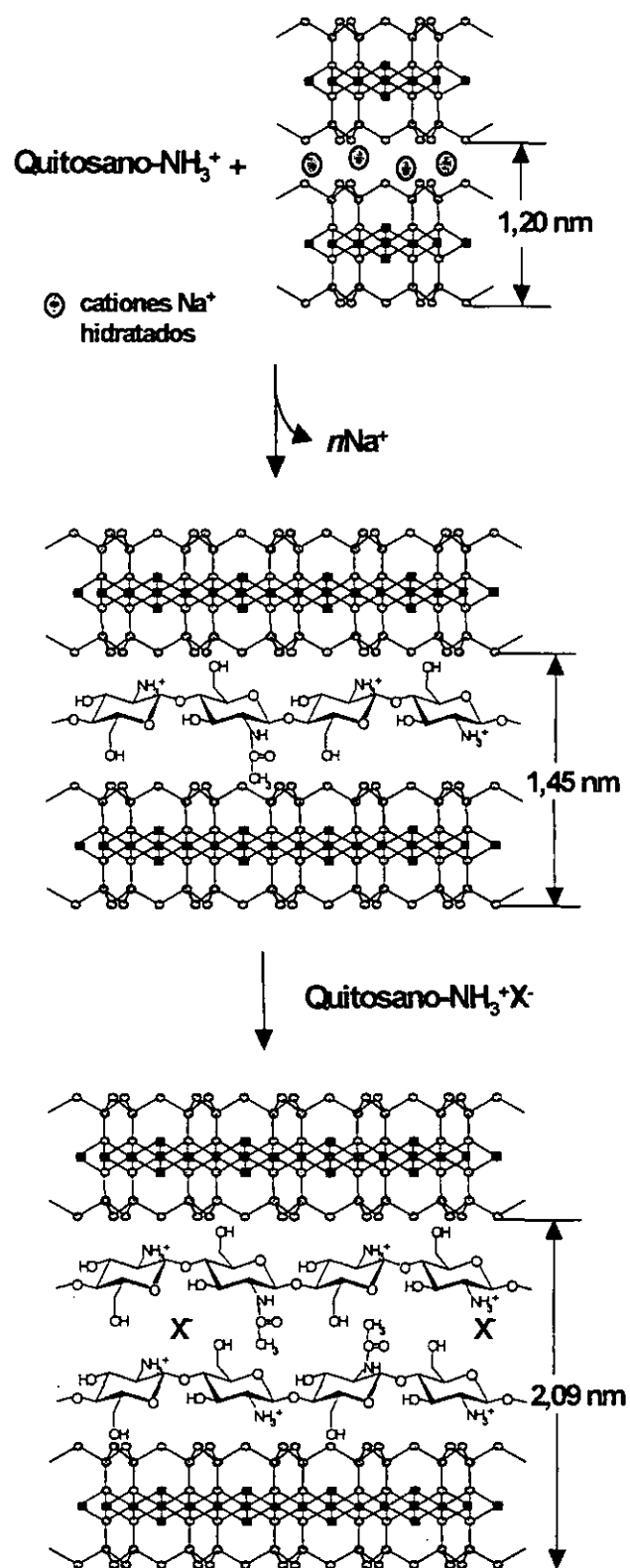


Figura 3.14. Isoterma de adsorción de quitosano en montmorillonita- Na^+ , en dispersión acuosa a 50 °C. Cantidades adsorbidas deducidas del análisis químico.

El buen ajuste de los datos a la isoterma de tipo Langmuir y la rápida caída de la pendiente a cero cuando hay un recubrimiento completo de la superficie, son indicativos de la gran afinidad entre el quitosano y la superficie de la arcilla. El valor b (constante de afinidad entre los centros de interacción arcilla-quitosano) obtenido del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de tipo-L fue de $2,26 \text{ mmol}^{-1}$ [Ecuación 3.1 (3.1)]. La energía libre de Gibbs del proceso de adsorción [Ecuación 3.2 (3.1)] fue de $-55,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicativa de una fuerte adsorción del biopolímero a la superficie de la arcilla.

Se asume que los centros de cambio catiónico de la arcilla, $76,4 \text{ mEq}/100 \text{ g}$, imponen la adsorción del mismo número de equivalentes de $-\text{NH}_3^+$ del biopolímero. Dado que el quitosano está compuesto de un 75% de unidades de glucosamina y de un 25% de unidades de N-acetilglucosamina, y a su vez que el 5% de los grupos amino en las unidades de glucosamina permanecen sin protonar a pH 5, podemos estimar que la cantidad máxima de biopolímero adsorbido por interacciones coulombicas es de $107,2 \text{ mEq}/100 \text{ g}$. Dicho valor está de acuerdo con el calculado considerando el área media de cada unidad en la cadena de quitosano ($55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) (Clark y Smith, 1936) y el área superficial del espacio interlaminar de la arcilla ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) (Van Olphen, 1977), que es $105,7 \text{ mEq}/100 \text{ g}$. Sin embargo, la cantidad máxima de polisacárido adsorbido obtenida del ajuste de los datos experimentales a la isoterma de tipo-L fue de $187,4 \text{ mEq}/100 \text{ g}$. El exceso de biopolímero, $80,2 \text{ mEq}/100 \text{ g}$, no interaccionará electrostáticamente con la superficie de la arcilla, dado que la CCC de la arcilla ya ha sido compensada. Dicha cantidad de biopolímero podría estar asociada por interacciones entre los grupos amino no protonados e hidroxilo de las cadenas de quitosano, mientras que los grupos amino protonados pertenecientes a este exceso de quitosano, se compensarán con los aniones acetato de la disolución de partida. Esto sugiere que el exceso de biopolímero debería intercalarse como una bicapa, con una de las cadenas de quitosano como sal de acetato (Esquema 3.2), lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX. La presencia de especies $-\text{NH}_3^+\text{Ac}^-$ transforma este material, el nanocomposite arcilla-quitosano, en un potencial cambiador-aniónico ($57,1 \text{ mEq}/100 \text{ g}$ de capacidad) que se utiliza para el desarrollo de sensores potenciométricos para la determinación de aniones, como se verá en el Capítulo siguiente de esta Tesis.

Esquema 3.2. Intercalación de quitosano en montmorillonita- Na^+ .



Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 3.15 muestra los difractogramas DRX de muestras de arcilla y quitosano, y nanocomposites quitosano-arcilla.

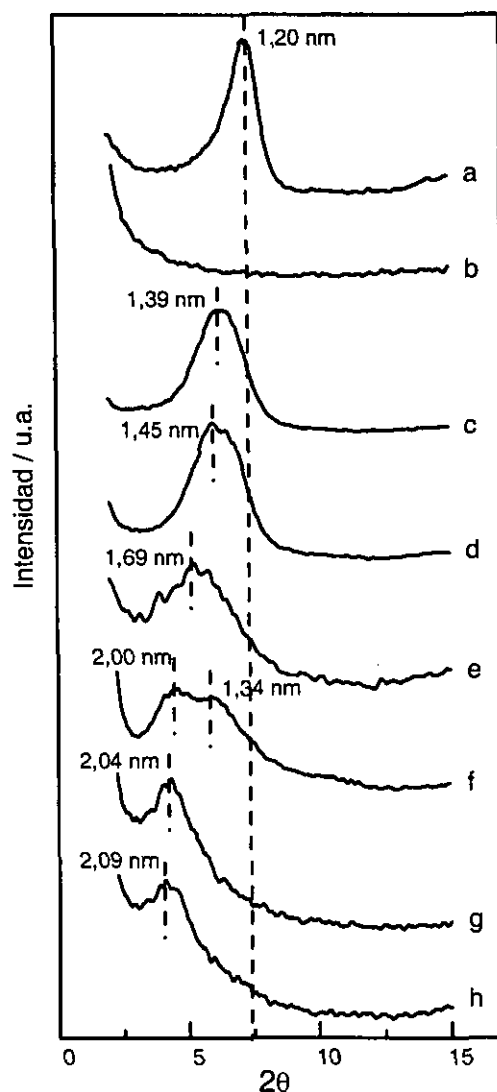


Figura 3.15. DRX de (a) montmorillonita- Na^+ (b) film de quitosano, y nanocomposites preparados de relaciones quitosano-arcilla de (c) 0,25:1, (d) 0,5:1, (e) 1:1, (f) 2:1, (g) 5:1 y (h) 10:1.

La intercalación del biopolímero en el espacio interlamina de la arcilla se confirma por el decrecimiento de los valores de 2θ aumenta, que corresponde a los aumentos de

espaciados basales que se determinan utilizando los primeros órdenes racionales correspondientes a reflexiones $00l$. Teniendo en cuenta el espesor de la capa de silicato (aprox. 0,96 nm), el aumento de la distancia interlamina (Δd_L) en cada nanocomposite se calcula a partir del valor del espaciado d_{00l} correspondiente.

En disoluciones ácidas, el quitosano muestra una estructura expandida que podría facilitar la intercalación de biopolímero en el espacio interlamina de la arcilla (Pan y col., 1999) opuestamente a polisacáridos análogos con estructuras en espiral o helicoidales que de hecho sólo se adsorben en la superficie externa de las arcillas (Chenu y col., 1987). Hemos encontrado de los difractogramas de RX de un film de quitosano, un espaciado d_{00l} de 0,38 nm, indicativo de que los films de quitosano consisten en un conjunto de capas paralelas de cadenas de una forma similar a la quitina (Clark y Smith, 1936; Blackwell y col., 1978). Por otra parte, los valores del espaciado basal en los nanocomposites preparados a partir de relaciones quitosano-arcilla de 0,25:1 y 0,5:1 (Figura 3.10) pueden relacionarse con el espesor de una capa de quitosano. Por lo tanto, puede afirmarse que la intercalación se produce en estos casos en monocapa cubriendo la superficie interlamina de la arcilla, como se muestra en el Esquema 3.2. Por encima de dichas relaciones quitosano-arcilla, el aumento del espaciado basal puede explicarse como la captación de dos capas de quitosano por la arcilla. Como se ha mencionado anteriormente, la segunda capa debería corresponder a la adsorción del quitosano en su forma de sal de acetato; en este caso los valores de Δd_L obtenidos corresponden al espesor de dos capas de quitosano junto con el espesor del anión acetato.

Los valores Δd_L obtenidos a partir de los difractogramas de RX de todos los nanocomposites resultantes montmorillonita-quitosano se resumen en la Tabla 3.4. Los nanocomposites con una cantidad de quitosano próxima a la CCC de la arcilla (76,6 y 145,3 mEq de quitosano por 100g de arcilla) pueden considerarse como estados intermedios entre la adsorción de una monocapa o una bicapa. Por ejemplo, en el caso de la adsorción de 145,3 mEq/100g de arcilla, se observan dos picos, con valores Δd_L de 0,38 nm (monocapa) y 1,04 nm (bicapa).

Tabla 3.4. Valores Δd_L obtenidos para los nanocomposites arcilla-quitosano.

Quitosano adsorbido (mEq/100g arcilla)	Δd_L (nm)
24,7	0,43
44,1	0,49
76,6	0,73
145,3	1,04 – 0,38
173,8	1,08
180,8	1,13

Microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX)

La adsorción de la primera capa de quitosano en montmorillonita a través de un mecanismo de cambio catiónico también se corrobora por los resultados de EDX. La interacción electrostática de los grupos $-\text{NH}_3^+$ del quitosano con los centros de la arcilla cargados negativamente, produce el desplazamiento de los iones Na^+ inicialmente presentes en la montmorillonita. En efecto, teniendo en cuenta que el contenido en silicio es constante antes y después de la adsorción de quitosano, la representación de la relación Na/Si determinada por EDX en función de la cantidad de quitosano adsorbida (Figura 3.16) presenta un notable decrecimiento de los iones Na^+ a medida que la cantidad de biopolímero aumenta.

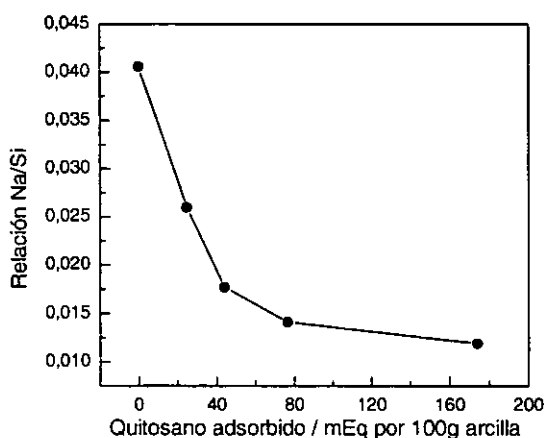


Figura 3.16. Relaciones Na/Si obtenidas de medidas de EDX de nanocomposites montmorillonita-quitosano en función de la cantidad de quitosano adsorbida.

Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La Figura 3.17 muestra el espectro IR (4000–350 cm^{-1}) de montmorillonita- Na^+ , de quitosano puro y de dos nanocomposites quitosano-arcilla preparados a partir de relaciones biopolímero-arcilla de 1:1 y 5:1, respectivamente. Además de las bandas de vibración características del silicato (ν_{OH} de Al, Mg(OH) $\sim 3635 \text{ cm}^{-1}$; ν_{OH} de H_2O ~ 3430 y 3250 cm^{-1} ; $\delta_{\text{HOH}} \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$; y ν_{SiO} de Si–O–Si $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$) también se observan en el espectro de ambos nanocomposites las bandas atribuidas al quitosano intercalado (Figura 3.17.c y d).

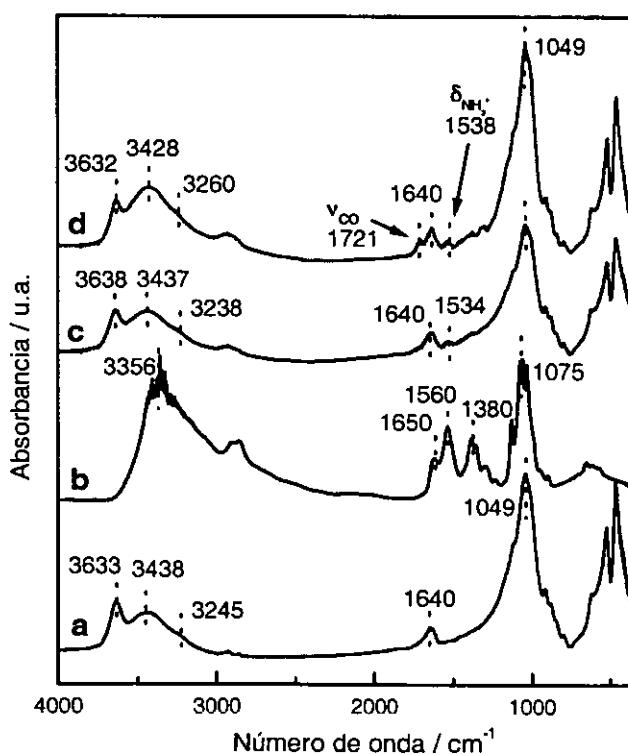


Figura 3.17. Espectros FTIR (región 4000–350 cm^{-1}) de la montmorillonita- Na^+ de partida (a), del film de quitosano (b) y de dos nanocomposites con relaciones iniciales quitosano-arcilla de 1:1 (c) y 5:1 (d).

Se ha demostrado que cuando tiene lugar la quelación de iones de metales de transición con el quitosano (Yaku, 1978), se produce un desplazamiento de las bandas de vibración

δ_{NH_3} . Cabría esperar un comportamiento similar cuando los grupos $-\text{NH}_3^+$ interactúan electrostáticamente con los puntos cargados negativamente en la estructura de la arcilla. En efecto, la frecuencia de la banda de vibración a 1560 cm^{-1} en el quitosano de partida, que corresponde a la vibración de deformación (δ_{NH_3}) del grupo amino protonado, se desplaza hacia valores de frecuencia más bajos en todos los nanocomposites montmorillonita-quitosano, dependiendo de la cantidad de biopolímero intercalado (Tabla 3.5). Sin embargo, este desplazamiento es mayor para nanocomposites con las menores cantidades de quitosano, mientras que los nanocomposites con las mayores cantidades de biopolímero presentan valores de frecuencia que tienden a los observados en los films de quitosano puro. Este hecho puede relacionarse con los grupos $-\text{NH}_3^+$ que no interactúan electrostáticamente con la arcilla. Además, la intensidad de la banda δ_{NH_3} también aumenta en función de la cantidad de quitosano intercalado. La banda de amida I a 1650 cm^{-1} del quitosano está solapada con la banda de vibración de flexión δ_{HOH} a 1640 cm^{-1} de las moléculas de agua asociadas a los nanocomposites, los cuales están presentes en cantidad similar a la de la arcilla de partida, como cabría esperar para un biopolímero con una alta capacidad de retención de agua. Las bandas de vibración en el quitosano de partida (ν_{CO} de $\text{C}-\text{O}-\text{C} \sim 1075 \text{ cm}^{-1}$, característico del anillo piranosa; y $\nu_{\text{OH}} \sim 3356 \text{ cm}^{-1}$) solapan con las bandas del silicato. La banda a 1721 cm^{-1} , en el caso del nanocomposite preparado a partir de la relación más alta quitosano-arcilla (Figura 3.17.d), podría atribuirse a vibraciones de tensión ν_{CO} de los iones acetato asociados a la segunda capa del quitosano, como se describe en el Esquema 3.2.

Tabla 3.5. Valores de frecuencias de las bandas de vibración correspondientes a las moléculas de agua asociadas al silicato y al grupo amino protonado en la cadena de quitosano.

	Arcilla	Film de quitosano	Nanocomposites quitosano-arcilla				
			0,5:1	1:1	2:1	5:1	10:1
$\delta_{\text{HOH}} (\text{cm}^{-1})$	1640	1650*	1640	1640	1640	1640	1640
$\delta_{\text{NH}_3} (\text{cm}^{-1})$	-	1560	1531	1534	1534	1538	1541

* Banda de tensión de amida I (C=O)

Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía RMN de alta resolución en estado sólido, se aplicó al estudio del quitosano intercalado en una esmectita exenta de iones Fe^{3+} como es la hectorita, en lugar de emplear la montmorillonita, ya que esta última arcilla contiene centros paramagnéticos debido a la presencia de hierro estructural, los cuales perturban las señales de RMN. A partir de los datos de DRX y del análisis químico de los nanocomposites hectorita-quitosano se deduce que en este caso el espaciado basal es de 1,87 nm de d_{001} ($\Delta d_L = 0,91$ nm) y el contenido en biopolímero de 196,5 mEq por 100 g de arcilla, respectivamente. Estos resultados confirman la intercalación del quitosano en bicapa en el espacio interlamilar de la hectorita, originando un sistema análogo al montmorillonita-quitosano. El espectro ^{13}C NMR (Figura 3.18) de este nanocomposite hectorita-quitosano exhibe señales a 102,6; 56,4; 74,7; 82,7 y 60,6 ppm que están asignadas a C1, C2, C3, C4-C5 y C6, respectivamente. Estas señales son bastante similares a las observadas en el espectro ^{13}C NMR del quitosano (Guibal y col., 1999), aunque presentan un ligero desplazamiento hacia campos más bajos comparando con el espectro del biopolímero puro. Es importante destacar el aumento de intensidad de los picos a 174,9 y 23,4 ppm asignados a los carbonos de los grupos $>\text{C}=\text{O}$ y $-\text{CH}_3$ pertenecientes a las especies acetato en el quitosano. El tratamiento de la muestra hectorita-quitosano con una disolución 1,0 M NaNO_3 durante 6 horas origina un desplazamiento de los iones acetato por los iones nitrato. Se observa claramente un importante decrecimiento en la intensidad de la señal ^{13}C NMR asignada a CH_3 , así como la desaparición de la señal atribuida a $>\text{C}=\text{O}$ en el espectro correspondiente (Figura 3.18.b); este comportamiento confirma el intercambio aniónico entre los iones acetato y nitrato.

La señal permanente asignada al grupo CH_3 en la muestra intercambiada está relacionada con las unidades acetiladas de la cadena de quitosano. Este hecho confirma la presencia de iones CH_3COO^- como contraiones de los grupos $-\text{NH}_3^+$ del quitosano intercalados en la forma de sal. Ya que los resultados de DRX y el análisis químico elemental probaron la similitud entre los sistemas arcilla-quitosano basados tanto en montmorillonita como en hectorita, los resultados de RMN obtenidos para el nanocomposite basado en hectorita puede extrapolarse al nanocomposite montmorillonita-

quitosano. Por otra parte se ha corroborado que los sistemas $-\text{NH}_3^+\text{X}^-$ son los responsables de las propiedades de cambio aniónico y de la aplicación de los nanocomposites montmorillonita-quitosano como fases activas en sensores electroquímicos para la detección aniones. Esta aplicación de los nuevos materiales arcilla-biopolímero será estudiada en el siguiente capítulo (4.2.2.b).

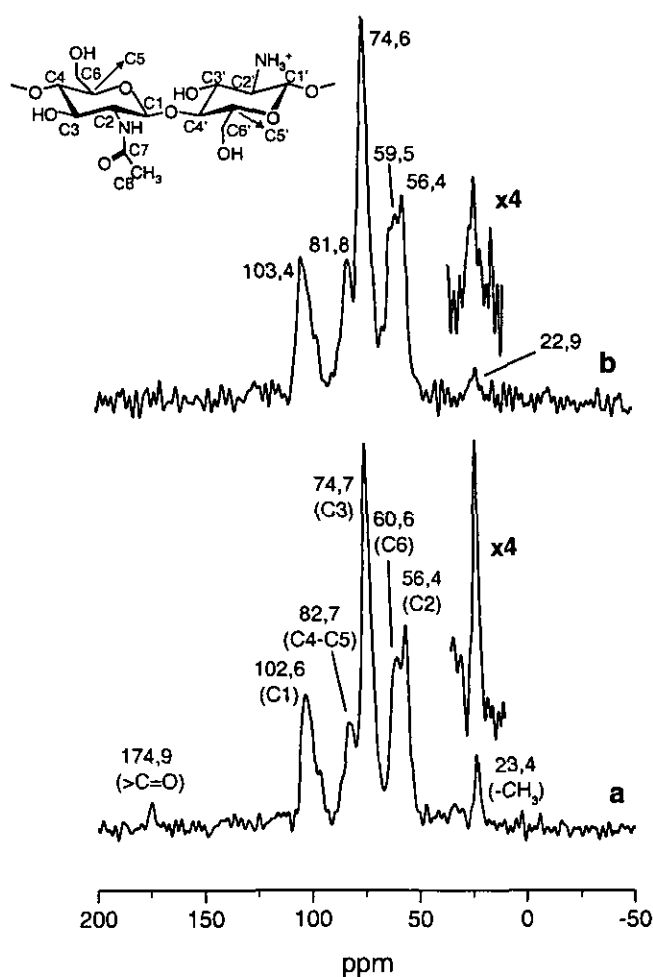


Figura 3.18. Espectro ^{13}C NMR de quitosano puro (a) y nanocomposite quitosano-hectorita conteniendo 196,5 mEq de quitosano por 100g de arcilla (b).

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las imágenes MET (Figura 3.19) realizadas para materiales con diferentes relaciones quitosano-arcilla muestran las plaquetas características de los *tactoides* de montmorillonita.

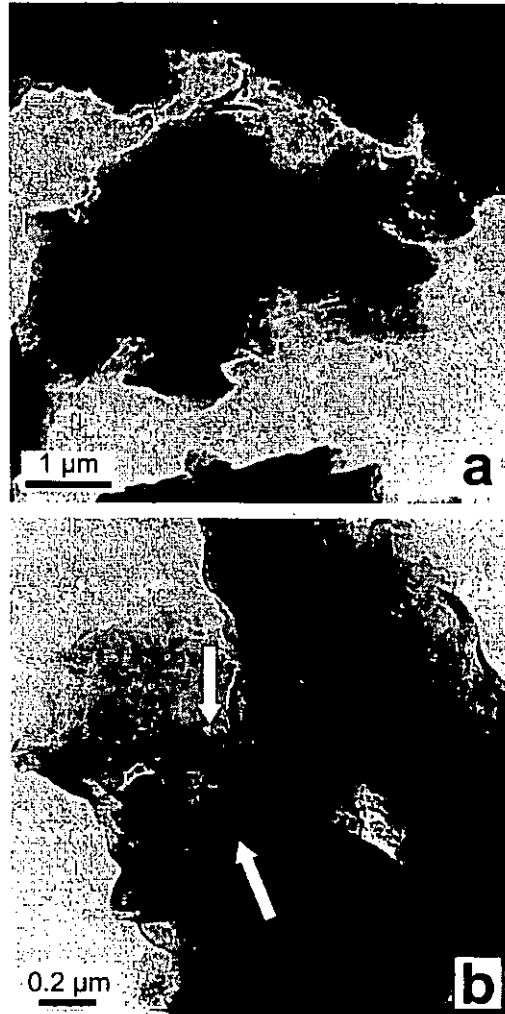


Figura 3.19. Imágenes MET de nanocomposites preparados de relaciones quitosano-arcilla de (a) 1:1 y (b) 5:1.

No se observa exceso de polímero al menos para relaciones de quitosano-arcilla de 5:1 o menores, confirmando que los nanocomposites consisten esencialmente en fases bien intercaladas. Las ondulaciones en las laminas de la arcilla (ver flechas en la Figura 3.19.b) son indicativas de la acción constrictora del polímero interaccionando con la arcilla.

Estabilidad química

Estudios previos han demostrado que los procesos de adsorción policationica en minerales de arcilla son esencialmente irreversibles, ya que la desintercalación requiere una desorción simultánea de todos los sitios iónicos de la cadena polimérica, además de la difusión de las especies macromoleculares desde el espacio interlaminar de la arcilla (Breen, 1999; Theng, 1979). La buena estabilidad de los materiales arcilla-biopolímero frente a la desorción del quitosano se ha deducido mediante la aplicación de diferentes técnicas después del tratamiento de los nanocomposites con disoluciones acuosas de sales conteniendo diferentes tipos de aniones. El tratamiento de un nanocomposite montmorillonita-quitosano (173,8 mEq de quitosano adsorbido por 100g de arcilla) con NaCl 1,0 M durante un largo periodo no produjo una pérdida considerable de biopolímero del espacio interlaminar de la arcilla. Así por ejemplo, después de 2 meses de tratamiento continuo con NaCl 1,0 M a temperatura ambiente, sólo se libera del nanocomposite un 6,8 % de la materia orgánica inicial, como se deduce de los análisis termogravimétricos.

Los difractogramas de RX de los mismos nanocomposites montmorillonita-quitosano (173,8 mEq de quitosano/100g arcilla) que se mantuvieron durante 15 horas en disoluciones de NaTPB, NaNO₃, KSCN, NaCl, NaF, NaBr, K₄Fe(CN)₆ y K₃Fe(CN)₆ (0,02 M) sometidas a agitación magnética, proporcionan los valores de los espaciados basales d_{00l} recogidos en la Tabla 3.6. Estos resultados indican un pequeño decrecimiento en los valores del espaciado basal, lo cual está de acuerdo con el intercambio de los aniones acetato iniciales por dichos aniones (excepto para TPB y Fe(CN)₆⁴⁻), sugiriendo que el quitosano permanece intercalado en doble capa en todos los materiales estudiados. Por el contrario, no hay modificación o bien se observa un muy pequeño decrecimiento del espaciado d_{00l} en los casos del tetrafenilborato y Fe(CN)₆⁴⁻, respectivamente, indicando que el proceso de intercambio con dichos aniones está desfavorecido y prácticamente no tiene lugar en estos casos. El rechazo de dichos aniones por el nanocomposite hidrofílico por podría deberse tanto a su gran tamaño molecular como al carácter hidrofóbico que presenta el anión tetrafenilborato.

Tabla 3.6. Variación de los valores d_{00l} deducidos de los difractogramas de DRX del nanocomposite montmorillonita-quitosano conteniendo 173,8 mEq/100g arcilla de quitosano adsorbido, tras el tratamiento con disoluciones acuosas de sales de diferentes aniones.

Anión intercambiado	Diámetro* (nm)	d_{00l} (nm)	$d_{X^-} - d_{\text{acetato}}$ (nm)
$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	0,45	2,04	-
Tetrafenilborato	$\approx 1,1$	2,05	+0,01
NO_3^-	0,35	1,95	-0,09
SCN^-	0,35	1,90	-0,14
Benzoato	0,6	1,95	-0,09
Cl^-	0,3	1,90	-0,14
F^-	0,35	1,89	-0,15
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,5	2,02	-0,02
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,4	1,96	-0,08

* Diámetro efectivo del ion hidratado (Kielland, 1937).

Estabilidad térmica (ATD-TG)

Se investigó la estabilidad térmica de las curvas ATD y TG registradas en el intervalo de temperatura de 25-1000 °C, en atmósfera de aire dinámico (Figura 3.20).

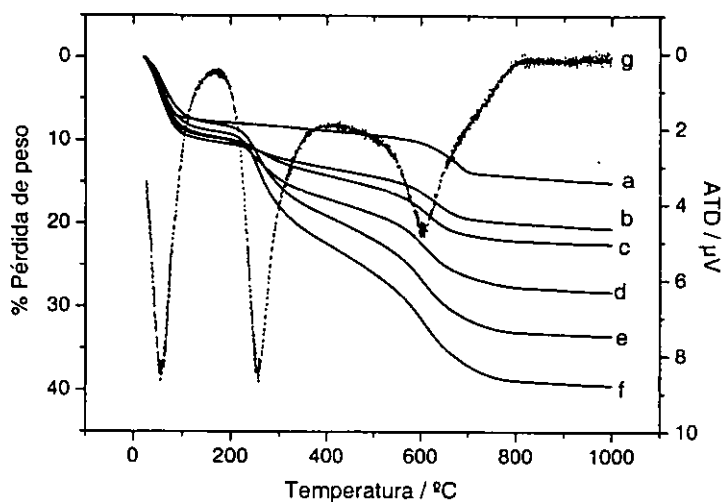


Figura 3.20. Curvas TG en el intervalo de temperatura 25-1000°C (obtenidas bajo atmósfera de aire) de (a) montmorillonita- Na^+ y nanocomposites preparados con relaciones quitosano-arcilla de (b) 0,25:1, (c) 0,5:1, (d) 1:1, (e) 2:1 y (f) 5:1. La curva ATD corresponde al nanocomposite 5:1 (g).

La pérdida de peso entre la temperatura ambiente y alrededor de 230 °C está relacionada con la eliminación de moléculas de agua adsorbidas. Dicha pérdida de peso es aproximadamente del 7,9% en el silicato de partida, mientras que los nanocomposites biopolímero-arcilla muestran pérdidas ligeramente superiores (entre 8,4 y 10,5%). Este hecho está de acuerdo con la gran capacidad del quitosano para retener agua incluso cuando se localiza en el espacio intracristalino. Una vez perdida el agua asociada al nanocomposite, la alta estabilidad térmica de estos materiales se pone de manifiesto por la elevada temperatura necesaria para eliminar la totalidad de la materia orgánica asociada a la arcilla. Este hecho ocurre entre 230 y 530 °C, y se atribuye a la combustión del quitosano intercalado.

CAPÍTULO 4
SENSORES ELECTROQUÍMICOS BASADOS
EN LOS MATERIALES HÍBRIDOS
ESTUDIADOS COMO FASES ACTIVAS

En este Capítulo se describe el diseño y la construcción de los sensores electroquímicos cuyas fases activas se basan en los materiales descritos en el Capítulo 1. Asimismo, se aborda la evaluación electroanalítica de los diferentes tipos de sensores, tanto los obtenidos por el método sol-gel como los basados en compuestos de intercalación en arcillas esmectíticas.

4.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LOS SENSORES

Las diversas estrategias empleadas en este trabajo para el desarrollo de materiales híbridos han permitido el diseño de tres grupos principales de electrodos químicamente modificados en toda su masa (BMEs, *bulk modified electrodes*): electrodos cerámicos de carbón (CCEs, *ceramic carbon composite electrodes*), electrodos de pasta de carbón (CPEs, *carbon paste electrodes*) y electrodos basados en nanocomposites arcilla-biopolímero.

El primer grupo de sensores, denominados CCEs, consiste esencialmente en electrodos basados en materiales de carbón, presentados por primera vez por el grupo de Lev (Tsionsky y col., 1994). Estos electrodos están basados en polvo de grafito dispersado homogéneamente en materiales cerámicos producidos por sol-gel. El protocolo de preparación de los CCEs permite la incorporación de otros compuestos durante la etapa de preparación, permitiendo la modificación de toda la muestra. Otra ventaja adicional es que la superficie electroquímicamente activa del electrodo en disoluciones acuosas, puede ser manipulada por la elección de monómeros adecuados para preparar la matriz polisiloxánica. Los CCEs presentan una elevada robustez y estabilidad mecánica, así como la gran ventaja de que la sección activa del electrodo puede ser renovada mediante pulido mecánico en caso de que se produzca una contaminación o pérdida de sensibilidad. Como más adelante veremos, en nuestro caso se efectúa esta operación puliendo el sensor en discos de carburo de silicio de 1200-grit para una fácil regeneración de la superficie. En este grupo de sensores se incluyen los electrodos basados en matrices polisiloxánicas que contienen macrociclos y los basados en matrices polisiloxánicas funcionalizadas con grupos amino, fabricados según el procedimiento descrito en la sección experimental

(§1.1.1.c). Los electrodos potenciométricos basados en la incorporación de macrociclos en matrices polisiloxánicas tienen como objetivo su aplicación en la determinación de cationes de metales alcalinos en disolución. En el caso de los sensores potenciométricos basados en matrices amino-polisiloxánicas, se pretende aquí evaluar su respuesta hacia aniones en disolución basándonos en la propiedad de intercambiador aniónico del material que lo constituye, comprobada en los estudios realizados previamente en este trabajo (§2.2).

Los electrodos de pasta de carbón constituyen un segundo grupo de los electrodos utilizados en este trabajo. Estos electrodos se han utilizado para evaluar la respuesta de los compuestos de intercalación mercaptopiridina-montmorillonita frente a metales pesados en disolución. Los CPEs ofrecen la ventaja adicional de la rápida y sencilla preparación y regeneración de la superficie del electrodo. En la mayoría de los casos, debido a la simplicidad del procedimiento, el agente modificador (en nuestro caso los correspondientes compuestos de intercalación) se añade directamente al material de la pasta (§1.1.2.a). Los CPEs desarrollados tienen como objeto evaluar la disponibilidad de grupos tiol capaces de interaccionar con metales pesados en disolución mediante técnicas de redisolución anódica (AS-CV).

Por último, los electrodos basados en los compuestos de intercalación de quitosano en montmorillonita presentan unas características muy particulares, ya que la incorporación de polvo de grafito origina un sistema robusto arcilla-quitosano-grafito (§1.1.2.b). Debido a estas características físicas, la construcción de BMEs se puede realizar sin necesidad de añadir agentes de entrecruzamiento como son epóxidos u organosilanos. Además, estos electrodos están compuestos exclusivamente de materiales naturales, es decir, arcilla, quitosano y grafito, y por lo tanto presentan un bajo impacto medioambiental. Una de las características más importantes de estos materiales está relacionada con sus excelentes propiedades mecánicas. La combinación de quitosano y montmorillonita reduce la capacidad de formación de films que presentan ambos componentes por separado, es decir, tanto las disoluciones de quitosano como las suspensiones de arcilla. Hemos observado que las mezclas arcilla-quitosano tienden a encoger a medida que la relación quitosano-arcilla

aumenta. Puede suponerse que se originan así redes tridimensionales robustas y manejables que permiten su empleo directo para la construcción de electrodos íntegramente modificados por adición de polvo de grafito, necesario para conferir al sistema la conductividad electrónica necesaria. En este Capítulo se evaluará la respuesta potenciométrica de los electrodos así desarrollados frente a iones en disolución, utilizando en este caso las propiedades de cambio iónico de los nanocomposites arcilla-quitosano.

En la Tabla 4.1 se resumen las características principales de los sensores desarrollados en este trabajo, así como el tipo de respuesta electroquímica que se va a obtener con cada uno de ellos, ya sea potenciométrica o amperométrica. Como comentaremos más adelante (§4.2), la elección de la técnica de medida (Potenciometría o Amperometría) para un sensor u otro depende del tipo de analito objeto de estudio.

Tabla 4.1. Tipos de sensores utilizados en este trabajo: fases activas, métodos de preparación y tipo de respuesta.

<i>Sensor</i>	<i>Método preparación fase activa</i>	<i>Método preparación fase activa sensor</i>	<i>Tipo de respuesta</i>
CCE-18C6 CCE-DMS17C6	Sol-gel (§1.1.1.c – A) MAPTS:TMOS (2:1) NaTPB, 18C6 (1/15) o DMS17C6 (1/20) Polvo de grafito (15%)	Composite conductor (Esquema 1.1)	Potenciométrica
CCE-AMINO	Sol-gel (§1.1.1.c – B) MAPTS:AETAPTS (2:1) Polvo de grafito (15%)	Composite conductor (Esquema 1.1)	Potenciométrica
CPEs-SWy-MPy	Intercalación en medio neutro o ácido de 2MPy o 4MPy en SWy-1 (§1.1.2.a)	Pasta de carbón: polvo de grafito + compuesto de intercalación (polvo) + Aceite de parafina. (Esquema 1.2)	Amperométrica (AS-CV)
BME-SWy-QT	Intercalación (§1.1.2.b) de quitosano en SWy-1	Nanocomposite conductor (Esquema 1.1)	Potenciométrica

4.2. EVALUACIÓN ELECTROANALÍTICA INDIVIDUAL DE LOS SENSORES

A continuación se explica el estudio electroquímico individual realizado sobre los diferentes sensores desarrollados, tanto potenciométricos como amperométricos. Para ello se utilizaron las técnicas de potenciometría directa y la voltametría cíclica de redisolución (*anodic stripping cyclic voltammetry*, AS-CV).

4.2.1. SENSORES BASADOS EN MATERIALES HÍBRIDOS PREPARADOS POR SOL-GEL

4.2.1.a. Electrodo potenciométrico basado en matrices polisiloxánicas que incorporan macrociclos como agentes de reconocimiento iónico

Los macrociclos incorporados en estos electrodos fueron el éter corona 18C6 y el silano-corona DMS17C6, como se describe en el Capítulo 1. Las relaciones molares empleadas se optimizaron con el fin de cumplir dos requisitos principales: en primer lugar obtener composites que presenten propiedades mecánicas adecuadas, con el fin de evitar fracturas, minimizando asimismo el tiempo de secado del xerogel; en segundo lugar, desarrollar CCEs que presenten respuestas potenciométricas adecuadas en cuanto a sensibilidad y estabilidad.

Para preparar los electrodos potenciométricos ha sido necesario incorporar un aditivo iónico, como el tetrafenilborato sódico, $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$, sal lipofílica con un anión voluminoso (TPB^-) que queda completamente atrapado en la fase activa del xerogel. En nuestro caso, se añadió dicho aditivo iónico en una relación molar macrociclo/NaTPB de 30:1. La misión del NaTPB es asegurar la presencia de un nivel de cationes intercambiables que favorezcan el cambio-catiónico con el electrolito, evitando el cambio aniónico (Jiménez-Morales y col., 2003). Por otra parte, el NaTPB influye directamente en los valores de resistencia iónica de la membrana, por formación de pares iónicos entre el anión presente en el interior de la membrana y el catión alcalino procedente de la solución

externa, una vez complejoado éste con el transportador neutro (macrociclo), mejorando por lo tanto la respuesta nernstiana del electrodo (Kimura y col., 1998).

El objetivo principal de este estudio ha sido evaluar el funcionamiento y establecer las similitudes y diferencias en la respuesta potenciométrica de los diversos sensores potenciométricos desarrollados frente a disoluciones acuosas de cationes alcalinos, como son los cationes Li^+ , Na^+ y K^+ , de interés en muy diversas aplicaciones de la Química Analítica.

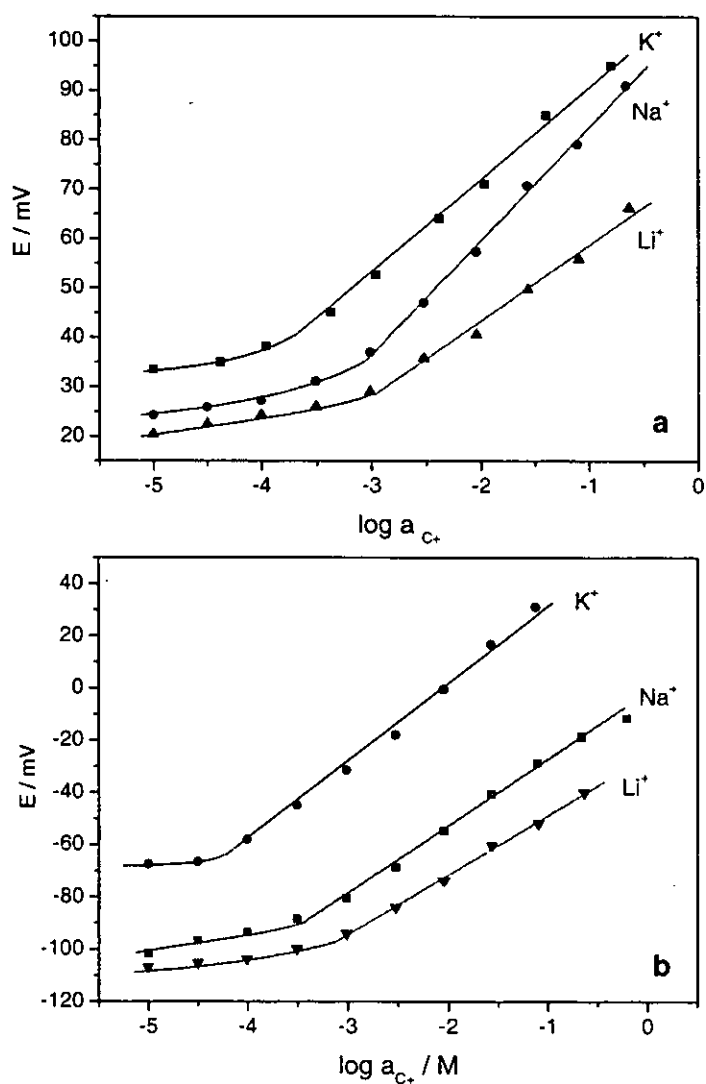


Figura 4.1. Variación del potencial de electrodo con la actividad del catión para los sensores CCE-18C6 (a) y CCE-DMS17C6 (b), cuando las medidas potenciométricas se llevan a cabo en disoluciones que contienen K^+ , Na^+ y Li^+ .

Antes de efectuar las medidas potenciométricas, los electrodos se acondicionaron, durante al menos 1 hora, en disoluciones 10^{-4} M de cloruro de los cationes anteriormente mencionados. Posteriormente se introdujeron en agua destilada durante un corto periodo de estabilización y a continuación se realizaron las medidas correspondientes a temperatura ambiente (en torno a 25 °C).

Las respuestas potenciométricas obtenidas para los electrodos que contienen 18C6 (CCE-18C6) y DMS17C6 (CCE-DMS17C6) frente a la actividad de los cationes alcalinos ensayados (C^+), se muestran en la Figura 4.1. En la Tabla 4.2 se resumen los parámetros característicos obtenidos para cada uno de estos sensores. Los ensayos realizados para el electrodo denominado “blanco”, correspondiente al CCE que no contiene ionóforo, no originaron variaciones en la respuesta potenciométrica frente a concentraciones crecientes de los cloruros de cationes alcalinos estudiados.

Tabla 4.2. Parámetros característicos de los electrodos CCE-18C6 y CCE-DMS17C6 en contacto con soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos.

<i>Electrodo CCE-18C6</i>			
Catión medido	Pendiente	Intervalo Lineal	Límite de
C^+	(mV/década)	(M)	Detección (M)
Li^+	15,4	$10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$	$8,4 \times 10^{-4}$
Na^+	23,0	$10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-4}$
K^+	18,6	$4 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-4}$
<i>Electrodo CCE-DMS17C6</i>			
Catión medido	Pendiente	Intervalo Lineal	Límite de
C^+	(mV/década)	(M)	Detección (M)
Li^+	22,7	$10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-4}$
Na^+	24,8	$3 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-4}$
K^+	31,3	$10^{-4} - 10^{-1}$	$4,8 \times 10^{-5}$

En ambos casos, los electrodos originan respuestas sub-nernstianas, con pendientes que se alejan de la pendiente teórica ideal que predice la ecuación de Nernst para cationes monovalentes (59,16 mV/década a 298,15 K) (Buck y Lindener, 1994). Este



comportamiento, ya observado en matrices organopolisiloxánicas que incorporan éteres corona como agentes de reconocimiento iónico (Aranda y col., 1995; Jiménez-Morales, 1999; Jiménez-Morales y col., 2003), puede ser debido a la complejidad de los procesos de difusión que tienen lugar en el interior del electrodo. El alejamiento de un comportamiento nernstiano ideal puede justificarse teniendo en cuenta la resistencia de la membrana polisiloxánica, que provoca una disminución en la eficiencia de los procesos de difusión, lo cual se traduce en una disminución de la sensibilidad del electrodo (Kimura y col., 2000).

Observamos que el electrodo CCE-DMS17C6 ofrece la mejor respuesta hacia Na^+ , mientras que el electrodo CCE-18C6 ofrece la mejor respuesta hacia K^+ . Se determinaron los coeficientes de selectividad potenciométricos para el K^+ ($K_{\text{K}^+,B}^{\text{POT}}$) utilizando el método de las disoluciones separadas (MDS) descrito en la introducción de esta Tesis. El potencial se midió en disoluciones separadas conteniendo los diferentes cationes en la misma actividad que el catión de la disolución principal, $a_{\text{K}^+} = a_{\text{B}} = 10^{-3}$ M, donde $\text{A} = \text{K}^+$, acondicionándose cada sensor en disoluciones de $\text{KCl } 10^{-4}$ M, previamente a cada medida. Los coeficientes de selectividad potenciométricos cada uno de los electrodos, calculados mediante la Ecuación I.1 (Introducción), se muestran en la Figura 4.2.

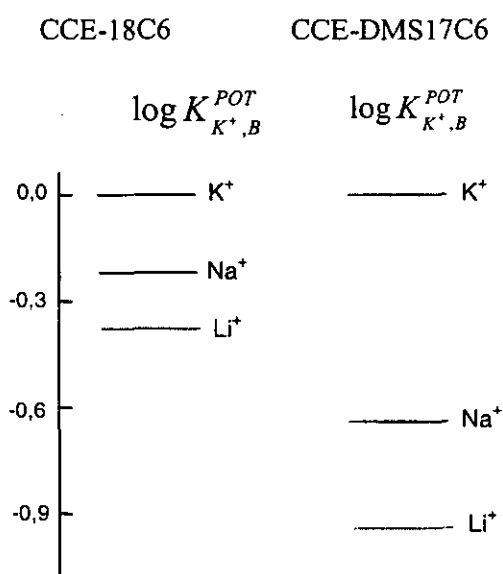


Figura 4.2. Coeficientes de selectividad para los sensores CCE-18C6 y CCE-DMS17C6 para K^+ .

Para los dos sensores estudiados la secuencia de valores de los coeficientes de selectividad obtenidos es la siguiente: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, obteniéndose sin embargo distintos

grados de selectividad para cada uno de ellos (Figura 4.2). En el caso del sensor CCE-18C6, éste presenta una escasa selectividad, siendo tan sólo 2 veces más selectivo a K^+ que a Na^+ , y 2,5 veces más selectivo que a Li^+ . Por el contrario, el sensor CCE-DMS17C6 presenta un mayor grado de selectividad, siendo 5 veces más selectivo a K^+ que a Na^+ , y 9 veces más selectivo que a Li^+ . La selectividad del sensor CCE-DMS17C6 aumenta considerablemente respecto al sensor CCE-18C6, pero aún así la selectividad del mismo respecto a los cationes alcalinos ensayados no es suficiente para su utilización en la determinación específica de K^+ cuando se encuentran presentes en disolución los cationes alcalinos Na^+ y Li^+ . Sin embargo, esta propiedad de sensibilidad-cruzada hacia cationes de metales alcalinos, ofrece la posibilidad de utilización del electrodo CCE-DMS17C6 en un *array* de sensores para realizar determinaciones multicomponente en disoluciones acuosas de naturaleza compleja, utilizando métodos de inteligencia artificial para el tratamiento de datos, como por ejemplo el CBR (Colilla y col., 2002), como se describirá más adelante.

La desviación estándar obtenida para una serie de medidas ($n = 5$), para los electrodos desarrollados, basados en los macrociclos 18C6 y DMS17C6, fue del 2 %, con tiempos de respuesta de 30 s. El tiempo de vida del electrodo CCE-DMS17C6 es de aproximadamente seis meses sin que se vean alteradas sus propiedades electroanalíticas, sin embargo en el caso del electrodo CCE-18C6, se observa una pérdida importante de sensibilidad en el periodo de un mes, probablemente debida a una lixiviación del ionóforo relacionada con la red más abierta y rígida de la matriz polisiloxánica, con un menor grado de reticulación, como se dedujo del estudio mediante espectroscopía ^{29}Si -RMN (§2.1).

4.2.1.b. Electrodos basados en matrices polisiloxánicas funcionalizadas con grupos amino

Las características ácido-base de las matrices amino-polisiloxánicas ofrecen una gran versatilidad en el campo de aplicación de dichos materiales. Así por ejemplo, diversas matrices amino-polisiloxánicas han sido empleadas como sólidos extractantes para la adsorción de iones de metales pesados, como son Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y el anión $Cr(VI)$ (Bois y col., 2003; Airoidi y col., 1986) teniendo siempre en cuenta que la estabilidad de la matriz en medio acuoso es dependiente del pH, y decrece significativamente en

disoluciones alcalinas (Etienne y Walcarius, 2003). También han sido empleadas este tipo de matrices para realizar estudios de adsorción de Cr(III) y Fe(III) en medio acuoso (De Farias y col., 2002). En el desarrollo de sensores de iones de metales pesados, se han utilizado electrodos de pasta de carbón conteniendo amino-polisiloxanos para la detección voltamétrica de Cu(II) (Etienne y col., 2001).

En este trabajo nos centraremos en la detección aniónica basada en las propiedades de cambio aniónico del sensor que hemos denominado CCE-AMINO originadas por la protonación de los grupos amino presentes en su superficie, como se ha descrito en el Capítulo 2 (¶ 2.2), y que ya han sido estudiadas precedentemente por otros autores en otras matrices alquilaminopolisiloxánicas (Hsueh y Collinson, 1997; Kaneko, 2003).

En primer lugar se evaluó el efecto del tiempo de acondicionamiento en la respuesta del sensor potenciométrico. Para conseguir una estabilización de la señal de potencial obtenida, es necesario efectuar las medidas tras un tiempo de acondicionamiento de al menos 1 hora en una disolución acuosa 0,1 M del anión ha seleccionado, previamente a la medida potenciométrica. La respuesta potenciométrica del sensor desarrollado hacia diferentes aniones (X^-) en disolución acuosa se muestran en la Figura 4.3 y sus parámetros característicos se resumen en la Tabla 4.3.

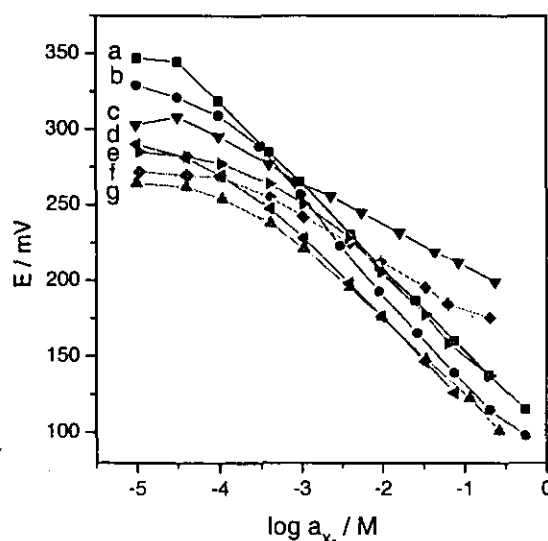


Figura 4.3. Variación del potencial de electrodo con la actividad del anión para el sensor CCE-AMINO, cuando las medidas potenciométricas se llevan a cabo en disoluciones que contienen (a) Cl^- , (b) NO_3^- , (c) SO_4^{2-} , (d) F^- (e) HCO_3^- , (f) $H_2PO_4^-$ (g) CH_3COO^- .

El sensor presenta una respuesta sub-nerstiana en el caso de los aniones HCO_3^- y H_2PO_4^- , debido probablemente a la coexistencia de distintas especies ácido-base en el medio. No obstante el sensor sería adecuado para su aplicación en el control de soluciones nutritivas en cultivos de alto rendimiento (Alarcón, 2000), donde estos aniones resultan de un especial interés.

Tabla 4.3. Pendientes obtenidas en la medida potenciométrica de diferentes aniones con un sensor basado en el sensor CCE-AMINO.

Anión medido	Pendiente (mV/década)	Intervalo Lineal (M)	Límite de Detección (M)
Cl^-	-54,5	3×10^{-5} - 5×10^{-1}	3×10^{-5}
NO_3^-	-62,2	3×10^{-4} - 5×10^{-1}	2×10^{-4}
CH_3COO^-	-48,6	4×10^{-4} - 3×10^{-1}	3×10^{-4}
SO_4^{2-}	-28,3	3×10^{-5} - 2×10^{-1}	3×10^{-5}
H_2PO_4^-	-30,4	10^{-4} - 10^{-1}	10^{-4}
F^-	-53,8	5×10^{-4} - 10^{-1}	4×10^{-4}
HCO_3^-	-48,2	4×10^{-4} - 10^{-1}	2×10^{-4}

Debido a las mejores respuestas del sensor hacia cloruro y nitrato, bastante similares, se determinaron los coeficientes de selectividad potenciométricos del anión cloruro ($K_{\text{Cl}^-,B}^{\text{POT}}$) utilizando el método de las disoluciones separadas (MDS) (Bakker y col., 2000). El potencial se midió en disoluciones independientes conteniendo diferentes aniones en la misma actividad que el anión de la disolución principal, $a_{\text{Cl}^-} = a_B = 10^{-3}$ M, acondicionándose el sensor en disoluciones de cloruro (0,1 M), previamente a cada medida. Los coeficientes de selectividad potenciométricos se calcularon mediante la Ecuación I.1 (Introducción). Los valores resultantes de coeficientes de selectividad potenciométricos se muestran en la Figura 4.4.

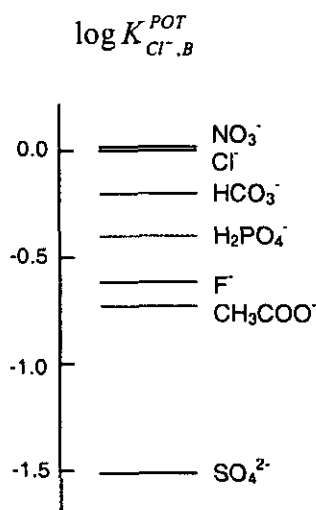


Figura 4.4. Coeficientes de selectividad del sensor basado en sensor CCE-AMINO para Cl^- frente a diferentes aniones.

Considerando la determinación de cloruro, la selectividad observada varía en el siguiente orden $NO_3^- \approx Cl^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- > F^- > CH_3COO^- \gg SO_4^{2-}$. El sensor es aproximadamente 32 veces más selectivo a cloruro y nitrato que a SO_4^{2-} , pero estos dos aniones no se pueden determinar individualmente y también presenta una interferencia importante debido al HCO_3^- y $H_2PO_4^-$ así como al F^- y CH_3COO^- . Por esta razón, este sensor daría resultados fiables solamente cuando la concentración de cloruro fuera mayor que la de dichos aniones interferentes. Este sensor es adecuado para su incorporación en un *array* de sensores que presenten sensibilidad-cruzada frente a diferentes aniones en disolución, controlados mediante métodos de inteligencia artificial (§5.2).

Aunque el objetivo final sea utilizar la inespecificidad del sensor e incorporarlo en un *array* para determinaciones multicomponente, hemos evaluado la estabilidad de la respuesta individual. Para ello se realizaron medidas de cloruro en ausencia de aniones interferentes, ya que este anión es el que nos ofrece la mejor respuesta en pendiente y selectividad. Se realizaron varias medidas ($n = 3$), obteniéndose una pendiente de $-54,5 \pm 0,5$ mV/década, un intervalo de respuesta lineal entre $3 \times 10^{-5} - 1$ M, un límite de detección de $2,8 \times 10^{-5}$ M (Figura 4.5), y un tiempo de respuesta del sensor menor de 20 s. La estabilidad del electrodo es elevada, pudiendo utilizarse durante más de seis meses sin que exista una pérdida apreciable de sensibilidad.

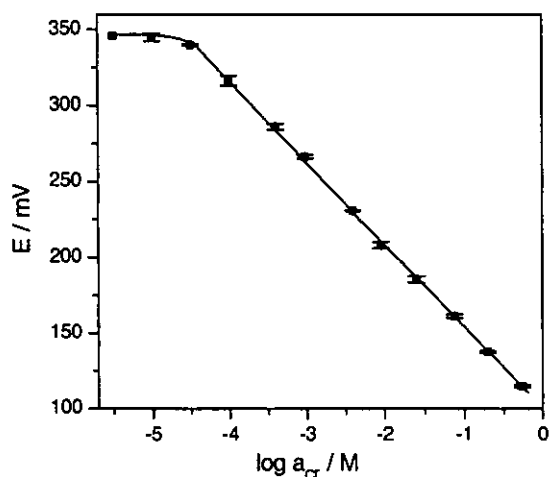


Figura 4.5. Respuesta potenciométrica hacia cloruro del sensor CCE-AMINO.

4.2.2. SENSORES BASADOS EN COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN EN ARCILLAS ESMECTÍICAS

4.2.2.a. Sensores amperométricos basados en compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridina

Se conoce la capacidad de complejación de la 2MPy con algunos iones metálicos de transición, como son Fe(III), $UO_2(II)$, Mn(II), Ni(II) y Cu(II), de los cuales se han realizado estudios potenciométricos (Marathwada, 1996). Algunos autores han aislado sólidos cristalinos a partir de complejos de 2MPy con Cd(II) (Rjalingam y col., 2000), Cu(I) (Davies y col., 1997), Mn(II) (Schmidt y col., 1997), Pt(II) y Pt(III) (Jolley y col., 2001), donde la mercaptopiridina coordina con el catión metálico a través del átomo de S, o de ambos átomos, N y S, dependiendo del compuesto de coordinación formado. Otros estudios se han centrado en la preparación de complejos de 4MPy y Zn(II), Cd(II) y Hg(II) (Anjali y col., 2003), en medio no acuoso, originando conformaciones estructurales muy diversas, por interacción con el S de las moléculas de 4MPy.

El objetivo del presente trabajo es conocer el efecto que produce la intercalación de 2MPy y 4MPy en montmorillonita, y desarrollar sensores amperométricos para estudiar la

respuesta de dichos compuestos de intercalación hacia cationes de metales pesados, como son Cd (II), Pb(II), Cu(II) y Hg(II), en disolución acuosa.

Los electrodos amperométricos utilizados en el caso de los compuestos de intercalación arcilla-mercaptopiridina, han sido electrodos de pasta de carbón (CPEs), siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental (¶1.1.2.a). Se prepararon CPEs de las mercaptopiridinas de partida sin intercalar (2MPy y 4MPy); del compuesto de intercalación de 4MPy en montmorillonita, en metanol (SWy-4MPy_{MeOH}); y de los compuestos de intercalación de 2MPy y 4MPy en montmorillonita en medio ácido (MeOH/HCl) (SWy-2MPy_{Ácido} y SWy-4MPy_{Ácido}).

La técnica electroquímica empleada fue la voltametría cíclica de redisolución anódica (AS-CV), empleado los parámetros de preconcentración y medida que se describen en el apartado (¶1.3.2). Los estudios se realizaron en disoluciones conteniendo 5 mg / l de Cd (II), Pb(II), Cu(II) y Hg(II), en tampón acético/acetato (HAc/NaAc) 10 mM, pH 5,0.

Las distintas respuestas de los CPEs basados en compuestos de intercalación de mercaptopiridinas en montmorillonita se muestran en la Figura 4.6. Los sensores amperométricos preparados a partir de los compuestos de intercalación de 4MPy en metanol (SWy-4MPy_{MeOH}) y en medio ácido (SWy-2MPy_{Ácido}), presentan una buena respuesta hacia los distintos iones de metales pesados estudiados. En el caso de la 4MPy intercalada en metanol, el fenómeno de la retención de cationes de metales pesados tiene lugar a través de los grupos -SH libres de la forma tión de la 4MPy en equilibrio con la forma tiona. Sin embargo, la existencia de un mayor número de grupos -SH libre, en el caso de la 4MPy intercalada en montmorillonita en medio ácido (que se intercala en su especie tautómera tión), origina una mejor respuesta hacia iones Hg(II).

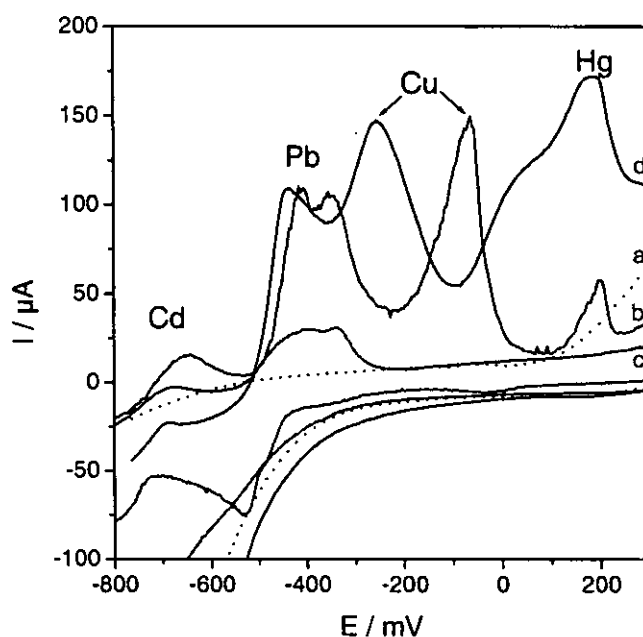


Figura 4.6. Respuestas AS-CV de los CPEs sin modificar (a), y modificado con SWy-4MPy_{MeOH} (b), SWy-2MPy_{Acido} (c), y SWy-4MPy_{Acido} (d). Preconcentración: 20 min. a circuito abierto en una disolución de Cd (II), Pb (II) y Cu (II) (5 mg l^{-1} de cada uno), en tampón acetato 10 mM, pH 5,0. Medida: $-1,0 \text{ V}$ aplicado durante 20 s, seguido de un barrido de potencial a una velocidad de barrido de 500 mV s^{-1} en el intervalo de $-1,0$ a $+1,0 \text{ V}$ en HCl $0,1 \text{ M}$.

Con respecto al sensor preparado a partir del compuesto de intercalación de 2MPy en montmorillonita en medio ácido (SWy-2MPy_{Acido}), éste no origina una respuesta significativa hacia los distintos iones metálicos ensayados. Este hecho se explica según el modelo de formación de agregados moleculares propuesto en §3.1 (Figura 3.8) (dímeros *tiol-tiona*), por el cual no existen grupos $-\text{SH}$ libres susceptibles de coordinar con los cationes metálicos, ya que éstos se encuentran formando puentes de hidrógeno.

Hemos observado que los CPEs preparados a partir de las mercaptopiridinas de partida (2MPy y 4MPy), no presentan respuesta hacia los iones de metales pesados ensayados. Este resultado es lógico si tenemos en cuenta que la especie predominante de dichos compuestos en estado cristalino es la forma tiona, que no dispone de grupos $-\text{SH}$ libres capaces de interaccionar con los cationes metálicos (Figura 3.2).

Queda así demostrada la gran utilidad que presenta la intercalación de especies activas en sólidos inorgánicos, al permitir estabilizar moléculas, haciéndolas útiles para su aplicación como sensores electroquímicos.

4.2.2.b. Sensores potenciométricos basados en nanocomposites arcilla-quitosano

La capacidad de cambio aniónico como base débil del quitosano puro ha sido utilizada por distintos autores para el desarrollo de sensores para la detección de aniones, basados en la formación de films de quitosano recubriendo superficies de electrodos de carbón vítreo (Xin y col. 2001; Lu y col., 2001). Sin embargo, estos dispositivos carecen de estabilidad a largo plazo, probablemente por la alteración de las características de los films de quitosano. Un aumento notable de la estabilidad de los films de quitosano se ha obtenido por recubrimiento con capas organosilícicas generadas por procedimientos sol-gel (Zhao y col., 1998).

En el presente trabajo, la intercalación de quitosano en silicatos laminares origina nanocomposites arcilla-biopolímero como un método mejorado para desarrollar sensores robustos y estables para la detección aniónica en medio acuoso (Darder y col. 2003; Darder y col., 2004). La presencia de especies $-\text{NH}_3^+\text{Ac}^-$ actuando como cambiadores aniónicos en los nanocomposites con las mayores cantidades de biopolímero, excediendo la CCC de la arcilla, permite que estos sistemas sean aplicados como sensores de aniones. Este hecho se ha confirmado por las respuestas potenciométricas de sensores basados en los nanocomposites con relaciones iniciales quitosano-arcilla de 1:1 y 5:1, respectivamente, que originaron diferentes respuestas al medir las mismas disoluciones de NaCl (Figura 4.7).

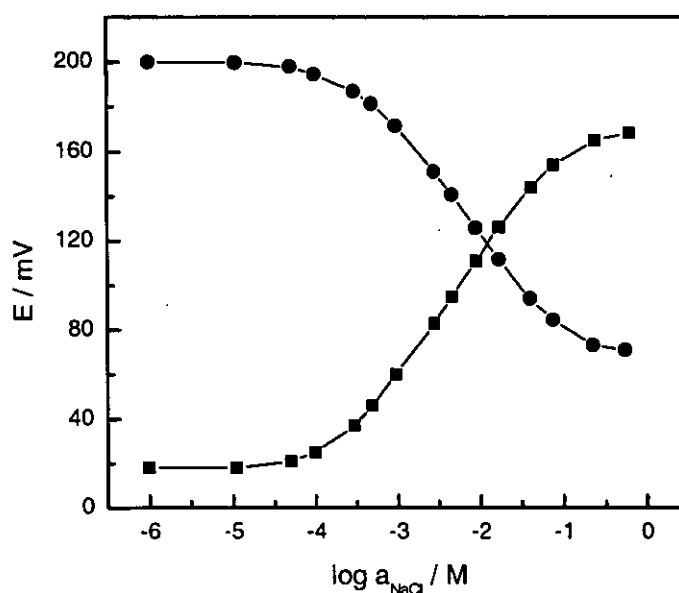


Figura 4.7. Dependencia del potencial del electrodo BME-SWy-QT de la actividad de disoluciones de NaCl para sensores basados en nanocompuestos resultantes de relaciones quitosano-arcilla de (■) 1:1 y (●) 5:1.

La pendiente positiva (+52,7 mV/década) que exhibe el primer sensor, indica el comportamiento como cambiador catiónico del nanocomposite obtenido de una relación quitosano-arcilla de 1:1. Esto está de acuerdo con el análisis químico y los resultados de DRX (ϕ 3.2), que mostraban el requisito de cationes compensadores (iones Na^+ residuales) ya que la cantidad de quitosano adsorbida en la arcilla no es suficiente en este caso para equilibrar las cargas negativas iniciales. Por el contrario, el sensor construido con el nanocomposite quitosano-arcilla 5:1 originó el esperado decrecimiento en el potencial eléctrico a medida que la actividad del anión aumenta (pendiente negativa de -48,2 mV/década) debido a la presencia de puntos de cambio aniónico en la segunda capa del quitosano adsorbido. Estos resultados revelan la capacidad de modificar la propiedad inicial de cambio catiónico de la arcilla, dependiendo de la cantidad de quitosano intercalado, y transformar deliberadamente al nanocomposite en un cambiador aniónico cuando el quitosano se intercala en bicapa.

Se estudió la respuesta del sensor con una relación quitosano-arcilla-grafito de 5:1:0,2 en disoluciones de diferentes aniones. En primer lugar, se evaluó el efecto del tiempo de acondicionamiento en la respuesta potenciométrica del sensor. Con este objetivo, se midieron disoluciones de concentraciones crecientes de nitrato con este sensor antes de la etapa de acondicionamiento. A continuación, las medidas se llevaron a cabo después de un tiempo de acondicionamiento de 1 hora en una disolución de nitrato de cobre (II) 10^{-2} M. La pendiente inicial fue de $-13,3$ mV/década, mientras que la pendiente obtenida después de la etapa de acondicionamiento fue de $-58,7$ mV/década. Por lo tanto, se requiere una etapa de acondicionamiento de al menos 1 hora en una disolución acuosa 10^{-2} M del anión antes de realizar las medidas potenciométricas. Aplicado a la determinación de diferentes aniones (X^-) (Figura 4.8), el sensor mostró pendientes negativas esperadas que se resumen en la Tabla 4.4.

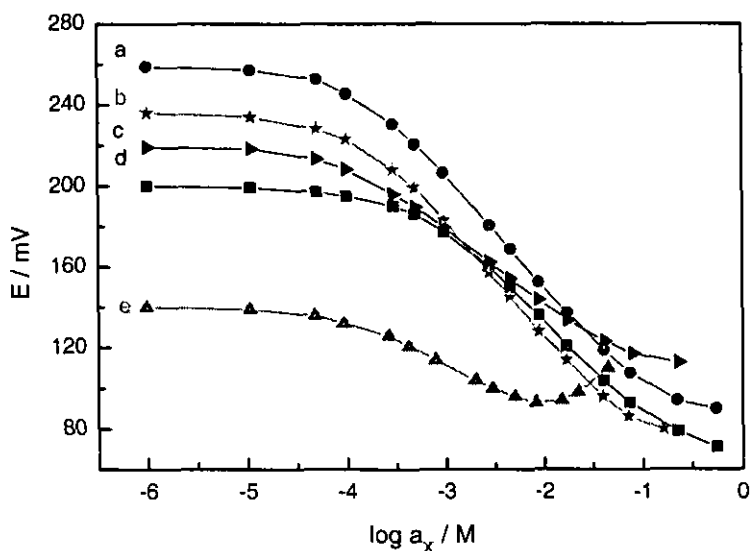


Figura 4.8. Variación del potencial de electrodo con la actividad del anión para el sensor BME-SWy-QT (quitosano-arcilla 5:1) cuando las medidas potenciométricas se llevan a cabo en disoluciones que contienen (a) NO_3^- , (b) F^- , (c) CH_3COO^- , (d) Cl^- , (e) SO_4^{2-} .

Tabla 4.4. Pendientes obtenidas en la medida potenciométrica de diferentes aniones con un sensor basado en la relación quitosano-montmorillonita 5:1.

Anión medido	Pendiente (mV/década)	Intervalo Lineal (M)	Límite de Detección (M)
CH ₃ -COO ⁻	-36,4	10 ⁻⁴ – 5×10 ⁻²	9×10 ⁻⁵
NO ₃ ⁻	-57,4	3×10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	2×10 ⁻⁴
Cl ⁻	-48,7	5×10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	3×10 ⁻⁴
F ⁻	-56,1	3×10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	2×10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁻	-24,9	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	8×10 ⁻⁵

Los resultados obtenidos indican que el sensor presenta una respuesta nernstiana hacia nitrato (-57,4 mV/década) y fluoruro (-56,1 mV/década), así como respuestas subnernstianas hacia Cl⁻, CH₃COO⁻ y SO₄²⁻ (-48,7; -36,4 y -24,9 mV/década, respectivamente). Es importante mencionar que el sensor muestra pendientes negativas para todos los aniones medidos excepto para el tetrafenilborato (no representado en la Figura 4.8). En este caso, se obtiene una pendiente positiva (+25,6 mV/década), indicando la respuesta del sensor hacia el catión Na⁺. Dicho comportamiento podría estar relacionado con la exclusión del anión debido a su carácter hidrofóbico y a su gran tamaño molecular. Debido a las mejores respuestas del sensor hacia nitrato y fluoruro, se determinaron los coeficientes de actividad de dichos aniones ($K_{NO_3^-,B}^{POT}$ y $K_{F^-,B}^{POT}$) por el método de las disoluciones (MDS) (Bakker y col., 2000). Se midió el potencial de disoluciones independientes conteniendo diferentes aniones de la misma actividad que la disolución del anión principal ($a_A = a_B = 10^{-3}$ M, en este caso, donde A = NO₃⁻ o F⁻), siendo previamente el sensor acondicionado en disoluciones de nitrato o fluoruro (10⁻² M), respectivamente, antes de cada medida. Los coeficientes de selectividad potenciométricos se calcularon utilizando la Ecuación I.1 (Introducción). Los valores de coeficientes de selectividad potenciométricos obtenidos se muestran en la Figura 4.9.

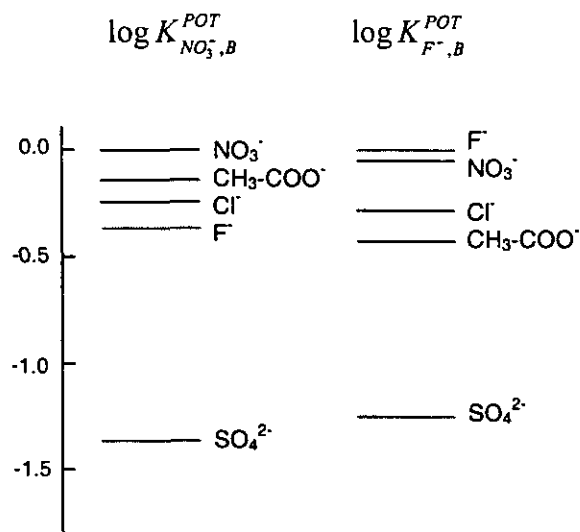
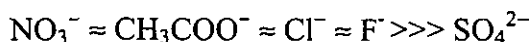


Figura 4.9. Coeficientes de selectividad del sensor basado en el electrodo BME-SWy-QT (quitosano-arcilla 5:1) para NO_3^- y F^- , respectivamente, frente a diferentes aniones.

Considerando la determinación de nitrato, el sensor mostró la siguiente secuencia de selectividad:



El sensor es alrededor de 25 veces más selectivo hacia nitrato que hacia sulfato, pero presenta una interferencia importante debido a cloruro, acetato y fluoruro. En el caso de la determinación de fluoruro, el sensor muestra unos coeficientes de selectividad similares a los encontrados en el estudio previo, con interferencias importantes debidas a otros aniones monovalentes, principalmente nitrato ($\log K_{F^-,NO_3^-}^{POT} = -0,04$). Las diferencias en los coeficientes de selectividad potenciométricos para ambos aniones pueden estar relacionadas con la disolución empleada en la etapa de acondicionamiento. El intercambio de acetato con el anión a medir parece afectar a la selectividad del sensor.

Morigi y colaboradores (Morigi y col., 2001), mostraron la aplicación de sólidos basados en hidrotalcitas (LDHs) como ionóforos hacia el anión presente en su espacio interlaminar. De acuerdo con estos resultados, se esperaría un aumento de la selectividad hacia SO_4^{2-} después de acondicionar el sensor basado en quitosano-montmorillonita en una disolución

0,01 M de sulfato. Sin embargo, la secuencia de selectividades resultante fue bastante similar a la obtenida tras el acondicionamiento del sensor en una disolución de nitrato:



Estos resultados confirman una notable selectividad del sensor hacia aniones monovalentes, que podría estar relacionado con la reorganización especial de las láminas de quitosano, en una conformación extendida, pero confinada y constreñida en el espacio interlaminar de la montmorillonita. Ya que el biopolímero adsorbido está confinado en dicha región nanoestructurada, podría ser incapaz de cambiar su conformación para equilibrar más de una carga negativa por anión, originando por tanto una mejor respuesta hacia aniones monovalentes. Por esta razón, este sensor daría sólo resultados fiables cuando la concentración de nitratos fuese mayor que las concentraciones de iones cloruro, acetato o fluoruro.

Debido a su selectividad parcial, se hace difícil el empleo del sensor como un electrodo iono-selectivo (ISE) para la determinación de un anión determinado en una muestra compleja con una mezcla de especies monovalentes. Por ello, estos sensores no específicos han sido incorporados al sistema experto desarrollado en este trabajo, basado en un *array* de electrodos que utiliza la propiedad de sensibilidad cruzada de sensores para determinar la composición de mezclas complejas de aniones por medio de inteligencia artificial (CBR), tal y como se describirá en el Capítulo siguiente.

Con el fin de evaluar la estabilidad de la respuesta individual del sensor, se realizaron estudios para la determinación de nitrato en ausencia de aniones interferentes. Se efectuaron varias medidas ($n = 3$), obteniéndose una pendiente de $-57,0 \pm 2,1$ mV/década, un intervalo de respuesta lineal entre $10^{-4} - 10^{-1}$ M, y un límite de detección de $9,3 \times 10^{-5}$ M (Figura 4.10). El tiempo de respuesta del sensor fue de menos de 20 s y la estabilidad de la señal fue también bastante buena, con desviaciones de -1,2 mV/h. El tiempo de estabilidad de este sensor ha sido evaluado después de tres meses, obteniendo una pendiente de $-53,9$ mV/década en la medida de nitrato. Este hecho confirma la excelente estabilidad de la respuesta del sensor con el tiempo, con una pérdida de sensibilidad de sólo el 5,4 %.

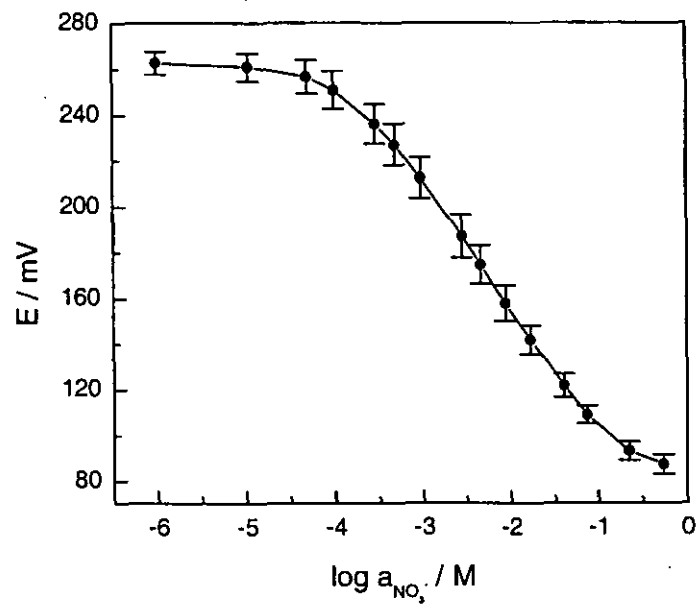


Figura 4.10. Respuesta potenciométrica hacia nitrato del sensor BME-SWy-QT (quitano:arcilla 5:1)

CAPÍTULO 5
MATRICES DE SENSORES: CONTROL
POR INTELIGENCIA ARTIFICIAL Y APLICACIÓN
A LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA

El objetivo de este Capítulo es demostrar la eficiencia del método de inteligencia artificial “Razonamiento Basado en Casos” (CBR) en Química Analítica, presentando resultados preliminares en el control de *arrays* de sensores para el análisis multicomponente. Se reflejan los resultados relativos a la aplicación de CBR al reconocimiento y rápida evaluación de muestras de agua mineral, elegidas como ejemplo ilustrativo, con el fin de explorar si el sistema es capaz de inferir características menos accesibles a partir de medidas analíticas directas.

El método CBR, como ya se ha comentado en la Introducción de esta Tesis, se basa esencialmente en la intuición de que nuevos problemas suelen ser similares a problemas previamente encontrados, y que por lo tanto, soluciones pasadas pueden ser utilizadas y adaptadas para una nueva situación. En este tipo de problemas, el método CBR puede aplicarse a conjuntos de datos extensos y complejos. Los datos puntuales se consideran como descripciones del caso, y el nombre y las propiedades físico-químicas de los perfiles reales, la solución. Las descripciones de los casos pueden describirse por decenas, o incluso cientos de propiedades. Una propiedad será utilizada como objetivo de diagnóstico, y CBR intentará separar un conjunto de datos de entrenamiento con la máxima exactitud. Factores críticos para el éxito del método CBR son la cantidad de datos para que el sistema aprenda de ellos (“base de casos” inicial), y la existencia de propiedades particulares en los datos en sí mismos para discriminar asignaciones. Como en la mayoría de los procesos de CBR clásicos, la estructura de un caso está basada en una descripción, en este caso la respuesta potenciométrica obtenida por el array de 6 electrodos para cada agua, relacionada con la solución problema, es decir el tipo de agua (información cualitativa) y los intervalos de concentración iónica (información semi-cuantitativa).

Con estas premisas, nos hemos propuesto evaluar la respuesta de dos tipos de sistemas aplicados a la evaluación de la calidad de aguas de consumo. El primer sistema consistió en un array de 6 electrodos iono-selectivos (ISEs) comerciales. Con el segundo sistema pretendemos mejorar e implementar los resultados obtenidos anteriormente, para lo cual se utilizó un array de 7 electrodos, combinando algunos de los electrodos inespecíficos desarrollados en este Trabajo con ISEs comerciales. Asimismo se realizaron mejoras en el

tratamiento de datos con el fin de mejorar la mejor adaptación entre un caso muestra y las soluciones propuestos por CBR.

5.1. SISTEMA BASADO EN UN ARRAY DE 6 ELECTRODOS IONO-SELECTIVOS (ISEs)

En este primer estudio, se utilizó un *array* de 6 ISEs de pH, calcio, sodio, potasio, nitrato y cloruro, empleando el dispositivo electroquímico descrito en la parte experimental (ϕ1.3.1) (Figura 1.6).

Tabla 5.1. Conjunto de datos de potencial (mV) obtenidos para las muestras de agua denominadas A1-A20 durante la etapa de entrenamiento.

Agua	H ⁺ -ISE	Ca ²⁺ -ISE	Na ⁺ -ISE	K ⁺ -ISE	NO ₃ ⁻ -ISE	Cl ⁻ -ISE
A1	228,1	-3,3	72,5	-71,9	129,8	188,6
A2	213,9	8,0	184,7	-52,8	158,6	140,0
A3	235,9	16,2	167,5	-72,4	158,6	179,3
A4	203,9	15,2	64,9	-91,0	162,5	204,8
A5	203,2	13,3	45,0	-89,9	156,4	207,8
A6	173,3	1,8	174	-57,6	145,6	148,0
A7	210,4	13,1	72,6	-86,6	156,2	199,9
A8	238,2	-2,8	184,1	-57,6	147,0	113,1
A9	297,4	21,8	85,0	-118,1	178,2	190,2
A10	199,5	9,5	66,0	-97,6	147,8	196,9
A11	239,2	0,6	71,8	-91,8	152,0	206,6
A12	330,5	1,8	93,5	-90,0	195,9	202,8
A13	202,6	3,5	83,3	-95,4	141,9	197,2
A14	263,0	-30	66,4	-73,4	162,1	190,3
A15	179,1	1,0	88,0	-76,2	142,9	188,8
A16	216,6	12,2	57,4	-78,0	149,6	194,4
A17	292,9	13,0	64,4	-74,1	178,3	196,8
A18	176,8	6,1	90,0	-87,2	146,9	196,6
A19	200,0	10,3	115,8	-85,2	149,3	170,0
A20	185,9	14,2	96,9	-77,6	149,9	170,2

Se midió una selección de aguas minerales comerciales a 25 °C tal y como fueron recibidas, es decir, sin tratamiento previo de las mismas. Se eliminó el exceso de CO₂ de las aguas carbonatadas mediante una agitación intensiva durante un tiempo antes de realizar las medidas. El entrenamiento del sistema (fase de aprendizaje) se llevó a cabo utilizando 20 tipos de aguas minerales comerciales, que denominaremos A1-A20, de

composiciones iónicas considerablemente diferentes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- ...). Se registraron las lecturas de potencial de cada uno de los sensores que constituyen el array para cada una de las muestras (Tabla 5.1).

En la Figura 5.1 se muestran los perfiles de respuesta potenciométrica de algunas de las aguas utilizadas en entrenamiento del sistema. Los perfiles de respuesta indican variaciones significativas entre ciertos tipos de agua, como por ejemplo A2 vs A10, que corresponden a composiciones iónicas muy divergentes expresadas en mg.l^{-1} (A2: HCO_3^- 2989, SO_4^{2-} 138, NO_3^- 2, Cl^- 235, Ca^{2+} 103, Mg^{2+} 10, Na^+ 1172, K^+ 66, A10: HCO_3^- 278, SO_4^{2-} 19, NO_3^- 3, Cl^- 8, Ca^{2+} 60, Mg^{2+} 25, Na^+ 5, K^+ 1). Por el contrario, muestras de agua de composiciones químicas parecidas presentan trazados o perfiles de reconocimiento similares.

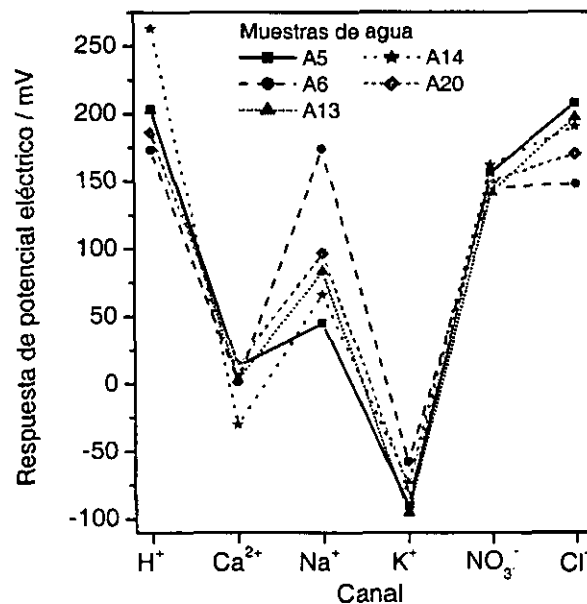


Figura 5.1. Perfiles de respuesta potenciométrica para el array de 6-ISEs durante el entrenamiento del sistema (período de estabilización 3 min).

A continuación se seleccionaron once muestras de agua de composición conocida para evaluar la capacidad del sistema de reconocer un agua determinada y proporcionarnos algunas soluciones para cada una de ellas. Estas soluciones están asociadas con varios intervalos de concentraciones iónicas, definidas en base de sus propiedades minero-medicinales (Armijo y col., 1994). Una vez que una muestra de agua seleccionada ha sido

primeramente evaluada y finalmente identificada por el sistema CBR, se recupera el caso más similar (MSC) y se da una función de similitud (f_s) (utilizando la Ecuación 5.1) y proponiendo intervalos de concentración iónica para cada una de las muestras problema (Tabla 5.2).

$$f_s = \sum_{i=1}^6 1 - Abs \left[\frac{(d_{1i} - d_{2i})}{\text{máx}(d_{in})} \right] \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

donde f_s es la función de similitud del caso, d_1 y d_2 son los datos del array de las descripciones de casos a comparar, y $\text{máx}(d_{in})$ es la distancia máxima entre los datos de entrada.

Tabla 5.2. Muestras de agua mineral, denominadas A1-A20. Intervalos de concentración iónica propuestos por el sistema CBR en función del MSC.

Muestra	MSC	f_s (%)	^a HCO ₃ ⁻	^a SO ₄ ²⁻	^a Cl ⁻	^a Ca ²⁺	^a Mg ²⁺	^a Na ⁺	^a K ⁺
M1	A8	96,8	>600	26-50	>200	—	>200	>200	46-60
M2	A15	98,4	<100	<25	<25	<25	<20	<20	—
M3	A18	93,8	101-200	<25	<25	26-70	<20	<20	—
M4	A1	90,2	<100	<25	<25	<25	<20	<20	—
M5	A20	94,3	201-300	26-50	26-50	71-100	20-50	20-50	—
M6	A18	95,5	101-200	<25	<25	26-70	<20	<20	—
M7	A20	99,2	201-300	26-50	26-50	71-100	20-50	20-50	—
M8	A18	96,7	101-200	<25	<25	26-70	<20	<20	—
M9	A13	94,1	101-200	<25	<25	26-70	<20	<20	—
M10	A18	96,3	101-200	<25	<25	26-70	<20	<20	—
M11	A13	93,3	101-200	<25	<25	26-70	<20	<20	—

^a Intervalos de concentración iónica en mg.l⁻¹

Se obtuvo una excelente concordancia entre todas las muestras ensayadas, siendo f_s 99,2 % en el mejor de los casos, y 90,2 % en el peor caso. Entre las muestras de agua estudiadas, algunas de ellas eran aguas minerales naturales y otras (M3, M4 y M5) eran aguas minerales “simuladas”. Estas últimas podrían denominarse muestras control, siendo de nuevo excelente la concordancia con la composición real.

Además de su capacidad precisa de reconocimiento (análisis cualitativo), el sistema basado en CBR también indica algunas características relacionadas con la naturaleza del agua, asignando atributos a cada disolución. Dado que los intervalos de concentración iónica están relacionados con algunas propiedades minero-medicinales, los resultados que muestra la Tabla 5.2 proporcionan información acerca de los diferentes tipos de agua, como por ejemplo aquellas recomendadas para dietas pobres en sodio ($\text{Na}^+ < 20 \text{ mg.l}^{-1}$).

De hecho, la principal ventaja de CBR tiene relación con la capacidad de intercorrelacionar determinaciones experimentales de un conjunto de elementos (iones) en un sistema complejo, en este caso agua natural. Además, basándose en el concepto de sensibilidad-cruzada también es posible inferir información semi-cuantitativa de especies iónicas presentes en las muestras, pero no directamente detectadas por electrodos específicos. Este hecho es evidente en el caso del sensor a ion Ca^{2+} , el cual es capaz de darnos información simultánea acerca del contenido en Mg^{2+} lo cual evita el uso de procedimientos de valoración de larga duración e invasivos (Hadjioannou y Pastathopoulos, 1970). Este hecho apunta hacia la utilidad de utilizar electrodos de baja selectividad tanto individualmente o junto con electrodos iono-selectivos más específicos ISEs.

5.2. SISTEMA BASADO EN UN ARRAY DE 7 ELECTRODOS

El array de 7 electrodos consistió en 5 ISEs (cloruro, calcio, potasio, pH y sodio) y 2 de los electrodos inespecíficos desarrollados en este Trabajo. Se seleccionaron los sensores potenciométricos que responden a aniones, es decir, el sensor basado en el nanocomposite arcilla-quitosano 1:5 (BME-SWy-QT) y el sensor basado en la matriz polisiloxánica funcionalizada con grupos amino (CCE-SG-AMINO). Esta elección se hizo en base a la menor disponibilidad de sensores de aniones en el mercado comparados con los sensores de cationes, y que por lo tanto pueden aportarnos información de gran interés acerca del contenido aniónico en las muestras de agua ensayadas. Como ya se ha comentado anteriormente, este segundo sistema pretende implementar y mejorar las propiedades de evaluación de aguas de consumo, para ello se efectuaron distintas mejoras en los pasos a

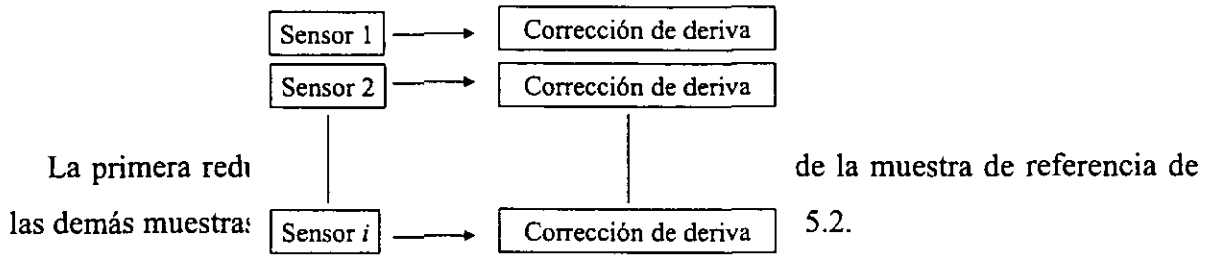
seguir durante el procedimiento utilizado: el tratamiento de datos, la función de similitud y las soluciones propuestas por CBR.

5.2.a. Mejoras realizadas en el tratamiento de datos

Uno de los requisitos indispensables para la validez del método de medida es la obtención de medidas estables de cada uno de los sensores que constituyen el array. Para que la “base de casos” pueda utilizarse con fiabilidad a lo largo del tiempo, hay que efectuar una serie de correcciones en las medidas efectuadas cada día. Idealmente un sensor químico debería dar siempre la misma respuesta cuando se expone a la misma muestra. Sin embargo, en la práctica esto no ocurre así, ya que ese producen derivas en la respuesta del sensor. La principal deriva que se produce, se debe a la variación de la respuesta de los electrodos que constituyen el array con el tiempo). Esta variación es inherente a cualquier método de medida, y las causas de esta deriva puede deberse a cambios de sensibilidad y selectividad del sensor con el tiempo. Otro factor importante es el denominado “efecto memoria”, que consiste en que la respuesta del sensor depende de la muestra anteriormente medida.

Es importante distinguir entre *ruido* y *deriva* de las medidas realizadas. El ruido de la medida de un sensor determinado lo intentamos compensar con el tiempo de medida y el tratamiento inmediato de los datos recopilados. En este caso las medidas se han efectuado durante un el tiempo de 2 minutos (tomando un dato de potencial cada segundo), y se han promediado los valores de los 60 últimos datos, obteniéndose desviaciones estándar menores del 2%.

Hay varios métodos para tratar de corregir esta deriva (Holmberg y Artursson, 2003), aunque uno de los más utilizados se basa en utilizar una muestra de referencia. En nuestro caso esta muestra de referencia ha consistido en una muestra de agua que se encuentra en un punto intermedio de los intervalos de concentración extremos del conjunto de aguas a medir, con la cual se efectúa una verificación diaria del sistema. Para la corrección de esta deriva efectuaremos dos tipos de correcciones de deriva individual, sin emplear el método multivarianza para el análisis de datos, según el siguiente esquema:



$$x'_{muestra,i} = x_{muestra,i} - offset_i \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

donde $x'_{muestra,t,i}$ es la respuesta del sensor con la deriva corregida, $x_{muestra,t,i}$ es la respuesta del sensor sin corregir; y $offset_i$ es la variación de la respuesta producida en la muestra de referencia para el sensor i . El valor de $offset_i$ se obtiene por diferencia entre la respuesta obtenida para la muestra de referencia en distintos días. Esta corrección supone que la deriva es aditiva, es decir, independiente del nivel de señal (Fryder y col., 1995).

La segunda corrección de deriva está relacionada con la anterior, pero en lugar de reducir sólo la deriva aditiva, este método corrige efectos de deriva multiplicativos que se producen por el hecho efectuar medidas dentro del mismo día (Haugen y col., 2000), lo que se denomina línea de *tendencia*. La relación entre las respuestas a tiempo t y a tiempo inicial para la muestra de referencia puede calcularse para cada sensor mediante la Ecuación 5.3. La línea de tendencia se ha ajustado en esta Trabajo con el fin de encontrar el factor de corrección para las muestras medidas entre las medidas de la muestra de referencia (Ecuación 5.4).

$$\text{Coeficiente} = x_{referencia,t_1,i} / x_{referencia,t,i} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

$$x'_{t,i} = x_{muestra,t,i} \times f_{t,i} = x_{muestra,t,i} \times (a \times t + b)_i \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

donde $f_{t,i}$ es la línea de tendencia, a es la pendiente de la línea de tendencia, b es la ordenada en el origen, t_1 es el tiempo inicial e i es el número de sensor.

De manera representativa en la Figura 5.2 se muestran los perfiles de respuesta para diferentes días de uno de los sensores que constituyen el array, en concreto el electrodo selectivo a catión Na^+ .

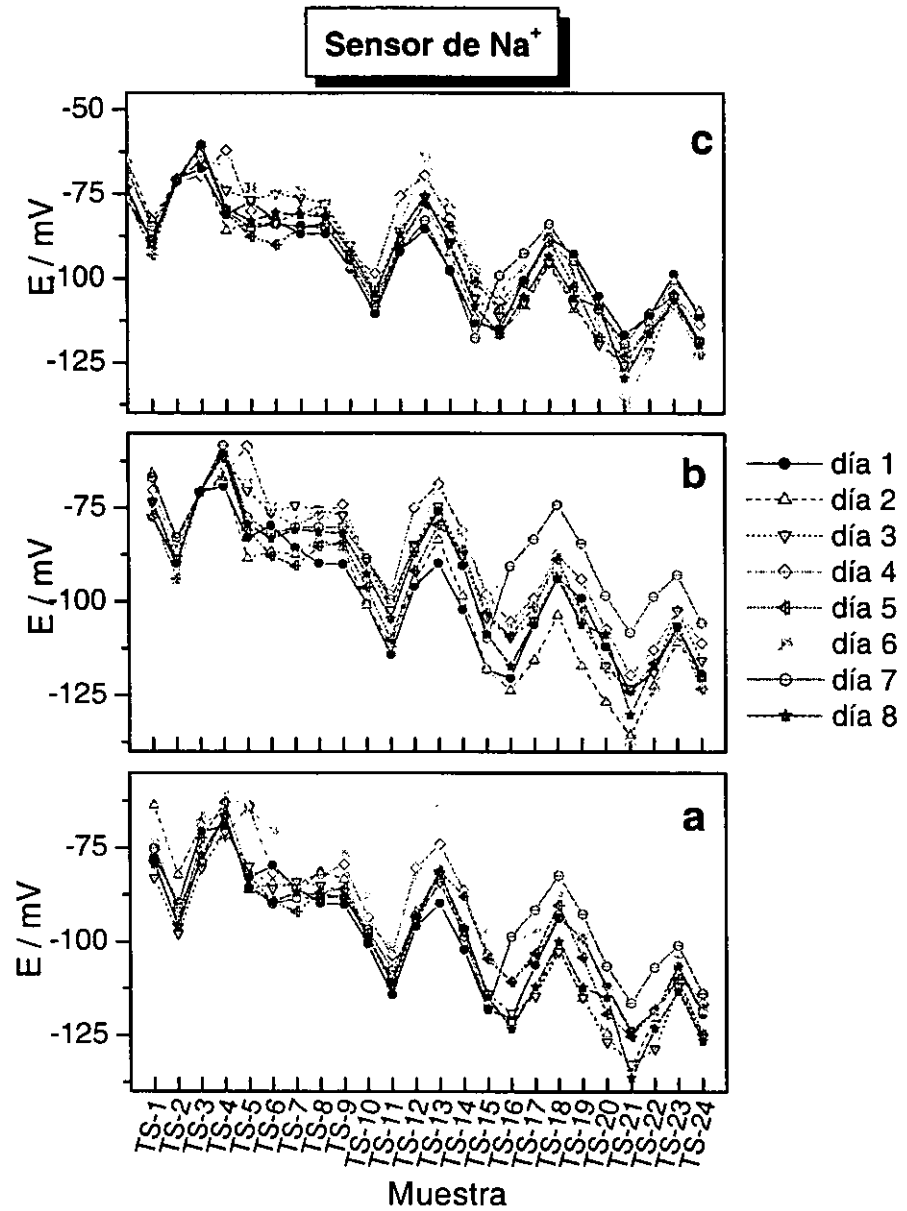


Figura 5.2. Perfil de respuesta de potencial para 24 muestras ensayadas en un total de 8 días para el sensor de Na⁺. Datos sin tratar (a), datos con corrección de la *offset* (b) y datos con corrección de *offset* + corrección de *tendencia* (c).

5.2.b. Mejoras realizadas en la función de similitud

Con las correcciones realizadas, los datos son aptos para ser introducidos en la “base de casos” de CBR, constituyendo la etapa de entrenamiento del sistema. La función de similitud se implementó respecto a la utilizada anteriormente, de manera que se puedan

asignar pesos estadísticos a cada uno de los sensores a medir, en función de la importancia que un sensor determinado constituya para la medida que se efectúa. La Ecuación 5.5 describe la función de similitud utilizada.

$$f_s = 1 - \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^7 \left[\frac{p_i (d_{1i} - d_{2i})^2}{r_i} \right]^2}}{p_T} \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

donde f_s es la función de similitud, d_{1i} y d_{2i} son los valores de la muestra y el valor de la base de datos a comparar, respectivamente, r_i es el rango (para normalizar la escala a 1), p_i es el peso del sensor i , y p_T es el peso total del *array* de sensores

5.2.c. Soluciones propuestas por CBR

Para el entrenamiento del sistema (base de casos) se realizaron 264 medidas de las 24 muestras (TS1-TS24) en un total de 8 días. A continuación se introdujeron 5 muestras de composición conocida (M1-M5) con el fin de evaluar la validez de la respuesta del método CBR. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos, indicando el caso más similar (MSC) así como el parámetro indicativo de la fiabilidad del sistema, es decir, la función de similitud (en tanto por ciento), presentando los intervalos de concentración propuestos por el método CBR para cada una de las muestras problema.

Tabla 5.2. Muestras de agua mineral, denominadas M1-M5. Intervalos de concentración iónica propuestos por el sistema CBR en función del MSC.

Muestra	MSC	f_s (%)	^a Na ⁺	^a HCO ₃ ⁻	^a SO ₄ ²⁻	^a K ⁺	^a NO ₃ ⁻	^a Ca ²⁺	^a Cl ⁻	^a Mg ²⁺
M1	TS22	98,8	<20	<50	<25	<25	<5	<10	<25	<20
M2	TS17	96,4	<20	<50	<25	<25	<5	<10	<25	<20
M3	TS13	92,5	20-50	101-200	<25	<25	<5	10-25	25-50	<20
M4	TS7	96,3	20-50	50-100	<25	<25	<5	<10	<25	<20
M5	TS21	98,3	<20	<50	<25	<25	<5	<10	<25	<20

^a Intervalos de concentración iónica en mg.l⁻¹

Observamos que hay una muy buena concordancia entre los intervalos de concentración propuestos por CBR y los valores reales, con porcentajes de fiabilidad del 98,8 % en el mejor de los casos y del 92,5 % en el peor caso. Es importante señalar que la elección de las muestras de agua de entrenamiento es un factor clave para poder establecer y acotar los intervalos de concentración que finalmente propondrá CBR como solución a una muestra problema. Con este dispositivo de 7-electrodos, y las 24 muestras de entrenamiento utilizadas, hemos podido acotar los intervalos propuestos en el caso de las concentraciones de Ca^{2+} y HCO_3^{2-} respecto a los estudios preliminares realizados con el sistema de 6-ISEs. De esta manera, la información que nos proporciona el sistema ve reforzado su carácter semi-cuantitativo además de dar información cualitativa de las muestras objeto del estudio.

Se ha demostrado la capacidad de los sistemas basados en como una herramienta poderosa aplicada al reconocimiento y evaluación de líquidos complejos, seleccionando como ejemplo la determinación de la calidad de agua. Obviamente, resultará de gran interés su posterior aplicación en otras muestras líquidas complejas combinando diferentes clases de sensores y/o biosensores.

Como el CBR está evolucionando continuamente, dado que los nuevos casos analizados permanecen integrados en la base de casos utilizada posteriormente como punto de partida para los nuevos problemas, mejora y refuerza la resolución de posteriores soluciones. Este hecho constituye una de las principales ventajas de CBR frente a otros métodos de IA, ya que aprende de la experiencia y propone soluciones asociadas a cada análisis.

Esta investigación está actualmente en progreso, trabajando en dos direcciones bien definidas: (1) evaluación de ISEs conocidos para propósitos de multisensor utilizando CBR para el procesado de datos, y (2) el desarrollo de nuevos materiales para la fabricación de sensores químicos, no específicos, de baja selectividad, que presenten sensibilidad cruzada a múltiples componentes en líquidos.

CONCLUSIONES

De los resultados anteriormente presentados y discutidos en el desarrollo de la presente Tesis, se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se han sintetizado y caracterizado nuevos materiales híbridos basados en matrices polisiloxánicas generadas por sol-gel a partir de una mezcla de los alcoxisilanos γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTS) y tetrametoxisilano (TMOS). Se ha comprobado que dichas matrices son capaces de atrapar compuestos macrocíclicos del tipo de los silano-coronas (1,1-dimetilsila-17-corona-6, DMS17C6), formando bloques monolíticos compactos y homogéneos de gran estabilidad.
2. Los materiales anteriormente descritos son capaces de actuar como fases activas de sensores electroquímicos que contienen como ionóforo el mencionado silano-corona, mostrando su utilidad en el reconocimiento de especies iónicas (cationes de metales alcalinos). Comparando el comportamiento de dichos sensores con otros ya conocidos como son los que contienen éteres corona (18C6), se observan mejores respuestas potenciométricas, mejor selectividad hacia K^+ *versus* Na^+ y Li^+ , así como mejor sensibilidad en todos los casos.
3. Las redes polisiloxánicas generadas a partir de los alcoxisilanos MAPTS y [3-(2-aminoetilamino) propil] trimetoxisilano (AETAPTS), poseen grupos amino anclados que forman parte de la red polisiloxánica, actuando como catalizadores de los procesos de hidrólisis y policondensación durante el proceso sol-gel. Los materiales obtenidos presentan buenas características físicas y poseen grupos funcionales con propiedades ácido-base que los hacen aplicables como fases activas de electrodos para el reconocimiento de especies aniónicas.
4. Los sensores potenciométricos desarrollados con los materiales preparados a partir de los organosilanos MAPTS y AETAPTS presentan diferente selectividad hacia distintos aniones en disolución siguiendo la secuencia siguiente: $NO_3^- \approx Cl^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- > F^- > CH_3COO^- >> SO_4^{2-}$.
5. Se han estudiado las condiciones en las que puede producirse la intercalación de 2- y 4-mercaptopiridina (2MPy y 4MPy) en arcillas esmectíticas (montmorillonitas). Se ha comprobado por espectroscopías IR y RMN que el mecanismo de

intercalación depende de la acidez del medio ya que influye en el equilibrio de las especies tautómeras *tiol-tiona* así como en la naturaleza de las asociaciones intermoleculares que se establecen entre las moléculas de mercaptopiridina intercalada.

6. Estos compuestos de intercalación pueden incorporarse en electrodos de pasta de carbón (CPEs) para la detección de metales pesados por técnicas voltamétricas de redisolución anódica (ASV). La respuesta obtenida viene determinada por la organización del sistema intercalar. Se ha comprobado que la 4MPy origina mejores respuestas ya que dispone de centros de coordinación (grupos -SH libres). Además, la intercalación de dichas moléculas en medio ácido origina materiales con una mayor sensibilidad hacia Hg(II) en disolución.
7. La intercalación de quitosano en arcillas esmectíticas (montmorillonita o hectorita) permite obtener nuevos nanocomposites biopolímero/arcilla cuyas propiedades estructurales y funcionales los hacen idóneos para su empleo como fases activas de electrodos modificados. Controlando la proporción biopolímero/arcilla, puede modularse la intercalación en mono o bicapa, llegándose a transformar la propiedad de cambio catiónico de la arcilla en cambio aniónico, gracias a la presencia de grupos -NH_3^+ en la estructura del quitosano.
8. Los materiales arcilla-quitosano asociados a partículas conductoras de polvo de grafito generan sistemas robustos arcilla/biopolímero/grafito con propiedades eléctricas y mecánicas adecuadas para desarrollar sensores potenciométricos aplicables al reconocimiento de aniones en disolución. Dichos sensores presentan la siguiente secuencia de selectividad: $\text{NO}_3^- \approx \text{CH}_3\text{COO}^- \approx \text{Cl}^- \approx \text{F}^- \gg \gg \text{SO}_4^{2-}$.
9. Los sensores preparados en este trabajo ofrecen respuesta con distinta selectividad hacia iones en disolución, por lo que aprovechando esta propiedad de “sensibilidad-cruzada” son aplicables en determinaciones multicomponente mediante *arrays* de electrodos controlados por Inteligencia Artificial. Dichos *arrays* formados por electrodos comerciales iono-selectivos junto con electrodos desarrollados en este trabajo, han sido gobernados por el método de Razonamiento Basado en Casos (CBR), utilizado por primera vez en Electroanalítica.

10. El desarrollo de un sistema experto, basado en los *arrays* de electrodos y tratamiento de datos mediante CBR, han contribuido con éxito a la evaluación de líquidos complejos, mostrando resultados excelentes en los estudios preliminares para la evaluación de la calidad del agua, fluidos biológicos y soluciones nutritivas de cultivos de invernadero. abriendo un nuevo procedimiento de aplicación de los sensores electroquímicos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aamodt A., Plaza E. "Case-Based Reasoning: foundational issues, methodological variations, and system approaches", *AIComm.*, **7**, 39-59 (1994).
- Abboud M., Turner M., Duguet E., Fontanille M. "PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part1.- Chemical modification and characterization of ceramic particles", *J. Mater. Chem.*, **7**, 1527-1532 (1997)
- Airoidi C., Gushikem Y., Espínola J. G. P. "Adsorption of divalent cations on the silica-gel surface modified with N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)groups", *Colloids Surf.*, **17**, 317-323 (1986)
- Alarcón A. L. "Tecnología para cultivos de alto rendimiento", Novedades Agrícolas S. A., Murcia (2000)
- Allara D. L. "Critical issues in applications of self-assembled monolayers" *Biosens. Bioelectron.*, **10**, 771-783 (1995)
- Allaway, W.H. "Differential thermal analyses of clays treated with organic cations as an aid in the study of soil colloids", *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, **13**, 183-188 (1949)
- Anjali K. S., Vittal J. J., Dean P. A. W. "Syntheses, characterization and thermal properties of $[M(\text{Spy})_2(\text{SpyH})_2]$ (M = Cd and Hg; Spy = pyridine-4-thilate; SpyH = pyridinium-4-thiolate) and $[M(\text{SpyH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (M = Zn, Cd and Hg)", *Inorg. Chim. Acta*, **351**, 79-88 (2003)
- Aranda P. "Materiales con propiedades de transporte iónico controladas por intercalación de compuestos oxietilénicos en filosilicatos", *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1991)
- Aranda P., Ruiz-Hitzky E. "Polyethylene oxide silicate intercalation materials", *Chem. Mater.*, **4**, 1395-1403 (1992)
- Aranda P., Galván J. C., Casal B., Ruiz-Hitzky E. "Electrical properties of oxyethylene intercalated compounds", en *Chemical Physics of Intercalation II*, 397-400, Bernier R., Fischer J. E., Roth S., Solin S. A. (eds.), NATO-ASI Series, Plenum Press, New York (1993)
- Aranda P., Jiménez-Morales A., Galván J. C., Casal B., Ruiz-Hitzky E. "Composite membranes based on macrocycle/polysiloxanes: preparation, characterization and electrochemical Behaviour", *J. Mater. Chem.*, **5**, 817-825 (1995)
- Arkles B., King K., Anderson R., Peterson W., "Silacrowns: phase-transfer catalyst", *Organometallics*, **2**, 454-457 (1982).
- Armijo Valenzuela M., San Martín Bacaicoa J. en *Curas balnearias y climáticas, talasoterapia y helioterapia*. Ed. Complutense, Madrid (1994)
- Bakker E, Bühlmann P, Pretsch E. "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. I. General characteristics", *Chem. Rev.*, **97**, 3083-3132 (1997)

- Bakker E, Pretsch E, Bühlmann P. "Selectivity of potentiometric ion sensors" *Anal. Chem.*, **72**, 1127-1133 (2000)
- Baret M., Massart D. L., Fabry P., Conesa F., Eichner C., Menardo C. "Application of neural network calibrations to an halide ISE array", *Talanta*, 2000, **51**, 863-877 (2000)
- Basheer I. A., Hajmeer M. "Artificial neural network: fundamentals, computing, design, and application", *J. Microbiol. Methods.*, **43**, 3-31 (2000)
- Beebe K., Uerz D., Sandifer J., Kowalski B. " ", *Anal. Chem.*, **60**, 66-71 (1988)
- Beltrame P., Cadoni E., Floris C., Gelli G., Lai A. "¹⁵N and ¹³C NMR study of protonated monoaminopyridines in CDCl₃-DMSO", *Spectrochim. Acta, Part A*, **58**, 2693-2697 (2002)
- Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M. A. "Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 117-128 (1982)
- Bharathi S., Fishelson N., Lev O. "Direct synthesis and characterization of gold and other noble metal nanodispersions in sol-gel-derived organically modified silicates", *Langmuir*, **15**, 1929-1937 (1999)
- Blackwell J, Minke R, Gardner K. H. "Determination of the structures of α - and β -chitins by X-ray diffraction", en *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan*, 108-123. Muzzarelli, R.A.A., Pariser, E.R., (eds.), Massachusetts Institute of Technology, Boston (1978)
- Blitz J. P., Murthy R. S. S., Leyden D. E. "The role of amine structure on catalytic activity for silylation reactions with cab-o-sil" *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 387-392 (1988)
- Blumstein A. "Eude des polymerisations en couche adsorbée. 1", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 899-905 (1961)
- Bois L., Bonhommé A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F. "Functionalized silica for heavy metal ions adsorption", *Colloids Surf., A*, **221**, 221-230 (2003)
- Bos M., Bos A., Van Der Linden W. E., "Processing of signals from an ion-selective electrode array by a neural network", *Anal. Chim. Acta*, **233**, 31-39 (1990)
- Bradley W. F. "Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids" *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 975-981 (1945)
- Bradley, W.F., Grim R. E. "Colloid properties of layer silicates", *J. Phys. Chem.*, **52**, 1404-1413 (1948)
- Breen C. "The characterization and use of polycation-exchanged bentonites", *Appl. Clay Sci.*, **15**, 187-219 (1999)
- Brinker C. J., Scherer G. W. "Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press Inc., San Diego (1990)

- Bruce D. W., O'Hare D., (eds.) "Inorganic Materials" John Wiley & Sons, Chichester (1992)
- Buck R. P., Lindner E. "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes", *Pure Appl. Chem.*, **66**, 2527-2536 (1994)
- Byrne P. J. S. "Some observations on montmorillonite-organic complexes", en *Proceedings of the Second National Conference on Clays & Clay Minerals*, 241-243, Washington D.C. (1954)
- Campero A., Cardoso J., Pacheco S. "Ethylene glycol-citric acid-silica hybrid organic-inorganic materials obtained by the sol-gel method", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 533-539 (1997).
- Capozzi C. A., Condrate R. A., Pye L.D. "Vibrational spectral/structural changes from the hydrolysis/polycondensation of methyl-modified silicates. III. IR spectral comparisons for condensates from the binary methyltrimethoxysilane/tetramethoxysilane system", *Mater. Lett.*, **16**, 300-303 (1993)
- Caravajal G. S., Leyden D. E., Quinting G. R., Maciel G. E. "Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance", *Anal. Chem.*, **60**, 1776-1886 (1988)
- Carrado K. A., Xu. L. "In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels", *Chem. Mater.*, **10**, 1440-1445 (1998)
- Carrado K. A. "Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and material applications", *Appl. Clay. Sci.*, **17**, 1-23 (2000)
- Casabó J., Escriche L., Alegret S., Jaime C., Pérez-Jiménez C., Mestres L., Rius J., Molins J., Miravittles C., Teixidor F. "Pyridine-based macrocycles containing N, O, and S and their use as ion-selective electrodes-Crystal-structures of 15-aza-6-oxa-3,9-dithiabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triene and (15-aza-6-oxa-3,9-dithiabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triene)dichlorocopper(II)", *Inorg. Chem.*, **30**, 1893-1898 (1991)
- Casal B. "Estudio de la interacción de compuestos de macrocíclicos (éteres corona y criptandos) con filosilicatos", *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1983)
- Casal B., Aranda P., Sanz J., Ruiz-Hitzky E. "Interlayer adsorption of macrocyclic compounds (crown-ethers and cryptands) in 2:1 phyllosilicates: II. Structural features" *Clay Miner.*, **29**, 191-203 (1994)
- Chen D., Burrell P. "Case-based reasoning system and artificial neural networks: a review", *Neural Comput. & Applic.*, **10**, 264-276 (2001)
- Chenu C., Pons C. H., Robert M. "Interaction of kaolinite and montmorillonite with neutral polysaccharides", en *Proceedings of the International Clay Conference*, Denver, 1985.

- Schultz L. G., van Olphen H., Mumpton F. A., (eds.), The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 375-381 (1987)
- Clark G. L., Smith A. F. "X-Ray Diffraction studies of chitin, chitosan, and derivatives", *J. Phys. Chem.*, **40**, 863-879 (1936)
- Coche-Guérente L., Desprez V., Labbé P. "Characterization of organosilasesquioxane-intercalated-laponite-clay modified electrodes and (bio)electrochemical applications", *J. Electroanal. Chem.*, **458**, 73-86 (1998)
- Colilla M. "Desarrollo de un sensor amperométrico, basado en un ligando base de Schiff, para la determinación y especiación de mercurio", *Tesis de Licenciatura*, Universidad Autónoma de Madrid (2000)
- Colilla M., Fernández C. J., Ruiz-Hitzky E. "Case-based reasoning (CBR) for multicomponent analysis using sensor arrays: application to water quality evaluation", *Analyst*, **127**, 1580-1582 (2002)
- Coman V., Grecu R., Wegmann J., Bachmann S., Albert K., "Solid-state NMR and FTIR characterization of 3-mercaptopropyl silica gel R", *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica*, Special Issue, 326-331 (2001)
- Conroy J. F. T., Power M. E., Martin J., Earp B., Hosticka B., Daitch C. E., Norris P. M. "Cells in sol-gels I: a cytocompatible route for the production of macroporous silica gels", *J. Sol-gel Sci. Tech.*, **18**, 269-283 (2000)
- Cox J. A., Tess M. E., Cummings T. E. "Electroanalytical methods based on modified electrodes: a review of recent advances", *Rev. Anal. Chem.*, **15**, 173-223 (1996)
- Crandall J. K., Morel-Fourrier C. "Siloxanes from the hydrolysis of isopropyltrimethoxysilane", *J. Organomet. Chem.*, **489**, 5-13 (1995)
- Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. "Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors", *Appl. Clay Sci.* (2004) En imprenta.
- Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. "Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite", *Chem. Mater*, **15**, 3774-3780 (2003)
- Darder M., Colilla M., Lara N., Ruiz-Hitzky E. "Hybrid materials based on lichen-polysiloxane matrices: application as electrochemical sensors", *J. Mater. Chem.*, **12**, 3660-3664 (2002)
- Davies S. C., Durrant M. C., Hughes D. L., Leidenberger K., Stapper C., Richards R. L. "Copper complexes of 1,3-bis(2-pyridinyl)-1-thiopropane (bpt) and pyridine-2(1H)-thione. Crystal structure of $[\{Cu(\mu-O_2CMe)_2(bpt)\}_2]$ and metal-promoted cleavage of bpt", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **14**, 2409-2418 (1997)

- De Farias, R. F., De Souza, A. G., Nunes L. M., Cardoso V. De A. "Adsorption of Cr(III) and Fe(III) on an inorganic-organic silicon hybrid surface", *Colloids Surf., A*, **211**, 295-298 (2002)
- Decottignies M., Phalippou J., Zarzycki J., "Synthesis of glasses by hot-pressing of gels", *J. Mater. Sci.*, **13**, 2605-2618 (1978)
- Di Natale C., Macagnano A., Davide F., D'Amico A., Legin A., Vlasov Y., Rudnitskaya A., Selezenev B. "Multicomponent analysis on polluted waters by means of an electronic tongue", *Sens. Actuators, B*, **44**, 423-428 (1997)
- Di Natale C., Paolesse R., Macagnano A., Mantini A., D'Amico A., Legin A., Lvova L., Rudnitskaya A., Vlasov Y. G. "Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples", *Sens. Actuators, B*, **64**, 15-21 (2000)
- Doner H. E., Mortland M. M. "Benzene complexes with copper(II) montmorillonite", *Science*, **166**, 1406-1407 (1969)
- Downard A. J. "Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes", *Electroanalysis*, **12**, 1085-1096 (2000)
- Etienne M., Bessiere J., Walcarius A. "Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica", *Sens. Actuators, B*, **76**, 531-538 (2001)
- Etienne M., Walcarius A., "Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium", *Talanta*, **59**, 1173-1188 (2003)
- Farmer V.C., Mortland M. M. "An infrared study of coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite", *J. Chem. Soc. A*, **3**, 344-351 (1966)
- Fernández-Saavedra R., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. "Templated synthesis of carbon nanofibers from polyacrylonitrile using sepiolite", *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 77-82 (2004)
- Fripiat J. J., Servais A., Leonard A. "Etude de l'adsorption des amines par les montmorillonites .3. la nature de la liaison amine-montmorillonite" *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 635-644 (1962)
- Fryder M., Holmberg M., Winqvist F., Lundstrom I. "A calibration technique for an electronic nose" en *8th Int. Conf. On solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors IX*, 683-686, Stockholm, Sweden (1995)
- Galván J. C., Aranda P., Amarilla J. M., Casal B., Ruiz-Hitzky E. "Organosilicic membranes doped with crown-ethers", *J. Mater. Chem.*, **3**, 687-688 (1993)
- García-Vázquez J. A., Romero J., Sousa-Pedrares A., Louro M. L., Sousa A, Zubieta J. "Synthesis and characterisation of cobalt (III), nickel(II), copper(I) and silver(I) complexes of silylated pyridine-2-thione", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **4**, 559-567 (2000)

- Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R., Seta P, Drioli E. "Fixes sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III) ions transport", *J. Membr. Sci.*, **228**, 149-157 (2004)
- Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. "Studies in adsorption .11. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.*, 3973-3993 (1960)
- Gómez-Romero P., Sanchez C. (eds.), "Functional Hybrid Materials", Wiley-VCH, Verlag (2004)
- Guibal E., Milot C., Eterradosi O., Gauffier C., Domard A. "Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses", *Int. J. Biol. Macromol.*, **24**, 49-59 (1999)
- Hadjiioannou T. P., Papastathopoulos D. S. "EDTA titration of calcium and magnesium with a calcium-selective electrode", *Talanta*, **17**, 399-406 (1970)
- Zhang H. L., Evans S. D., Henderson J. R., Miles R. E., Shen T. H. "Spectroscopic characterization of gold nanoparticles passivated by mercaptopyrindine and mercaptopyrimidine derivates", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6087-6095 (2003)
- Haugen J. E., Tomic O., Kvaal K. "A calibration method for handling the temporal drift of solid state gas-sensors", *Anal. Chim. Acta*, **407**, 23-39 (2000)
- Heller J., Heller A. "Loss of activity or gain in stability of oxidases upon their immobilization in hydrated silica: significance of the electrostatic interactions of surface arginine residues at the entrances of the reaction channels", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4586-2590 (1998).
- Hench L. L., West J. K. "The sol-gel process", *Chem. Rev.*, **90**, 33-72 (1990)
- Hernández P., Vicente J, Hernández L., "Self-assembled monolayer of L-cysteine on a gold electrode as a support for fatty acid. Application to the electroanalytical determination of unsaturated fatty acid", *Electroanalysis*, **15**, 1625-1631 (2003)
- Hoffman U., Endell K, Will D. "Kristallstruktur und quelling von montmorillonite" *Z. Krist.* **86**, 340-348 (1933)
- Holmberg M., Artursson T. "Drift compensation, standards, and calibration methods", en *Handbook of machine olfaction: Electronic Nose Technology*, 325-346, Pearce T. C., Schiffman S. S., Nagle H. T., Gardner J. W., (eds.), Wiley-VCH, Verlag (2003)
- Hook D. J., Vargo T. G., Gardella J. A., Litwiler K. S., Bright F. V. "Silanization of radio frequency glow discharge modified expanded poly(tetrafluoroethylene) using (aminopropyl) triethoxysilane", *Langmuir*, **7**, 142-151 (1991)

Hsueh C., Collinson M. M. "Permselectivities and ion-exchange properties of organically modified sol-gel electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 243-249 (1997)

Iler R.K. "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, Inc. New York (1979)

Innocenzi P., Brusatin G. "A comparative FTIR study of thermal and photo-polymerization processes in hybrid sol-gel films", *J. Non-Cryst. Solids*, **333**, 137-142 (2004)

Jiménez-Morales A., Galván J. C., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. "Hybrid organic-inorganic electrode-membrane based on organic-polysiloxane/macrocyclic systems", en *Organic/Inorganic Hybrid Materials*, **519**, 211-216. Materials Research Society, Symposium Proceedings, San Francisco. Laine R. M., Sanchez C., Brinke C. J., Giannelis (eds.), Warrendale, PA (1998)

Jiménez-Morales A. "Sensores electroquímicos y membranas de separación iónica basados en materiales organopolisiloxánicos que incorporan compuestos ionóforos o enzimas". *Tesis Doctoral*, Universidad Carlos III de Madrid (1999)

Jiménez-Morales A., Galván J. C., Aranda P. "A new silver-ion selective sensor based on a polythiacrown-ether entrapped by sol-gel", *Electrochim. Acta*, **47**, 2281-2287 (2002)

Jiménez-Morales A., Aranda P., Galván J. C. "Nanocomposite materials based on organopolysiloxane/macrocyclic systems for electrochemical sensors", *J. Mater. Process. Tech.*, **143-144**, 5-10 (2003)

Jolley J., Cross W. I., Pritchard R. G., McAuliffe C. A., Nolan K. B. "Synthesis and characterisation of mercaptoimidazole, mercaptopyrimidine and mercaptopyridine complexes of platinum(II) and platinum(III). The crystal and molecular structures of tetra(2-mercaptobenzimidazole)- and tetra(2-mercaptoimidazole)platinum(II) chloride", *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 36-43 (2001)

Judeinstein P., Sanchez C. "Hybrid organic-inorganic materials: a land of multi-disciplinarity", *J. Mater. Chem.*, **6**, 511-525 (1996)

Kalcher K., Kauffmann J. M., Wang J., Svancara I., Vytras K., Neuhold C., Yang Z. "Sensor based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990-1993" *Electroanalysis*, **7**, 5-22 (1995)

Kanatzidis M. G., Tonge L. M., Marks T. J. "In situ intercalative polymerization of pyrrole in FeOCl : a new class of layered, conducting polymer-inorganic hybrid materials", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3797-3799 (1987)

Kaneko Y., Iyi N., Matsumoto T., Fujii K., Kurashima K., Fujita T. "Synthesis of ion-exchangeable layered polysiloxane by sol-gel reaction of aminoalkyltrialkoxysilane: a new preparation method for layered polysiloxane materials", *J. Mater. Chem.*, **13**, 2058-2060 (2003)

Kielland J. "Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675-1678 (1937)

- Kimura K., Sunagawa T., Yajima S., Miyake S., Yokoyama M. "Neutral carrier-type ion sensors based on sol-gel-derived membranes incorporating a bis(crown ether) derivative by covalent bonding", *Anal. Chem.*, **70**, 4309-4313 (1998)
- Kimura K., Yajima S., Okamoto K., Yokoyama M. "Supported sol-gel-derived membranes for neutral carrier-type ion-selective electrodes", *J. Mater. Chem.*, **10**, 1819-1824 (2000)
- Klein L. C. "Sol-gel processing of silicates", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227-248 (1985)
- Kolodner J. L., en *Case-Based Reasoning*. Kaufmann M. (ed.), San Mateo (1993)
- Kriehle R. H., Burkhard C. A. "Cyclic Dimethylpolymethylenedioxysilanes", *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2689-2692 (1947)
- Kutner W., Wang J., L'Her M., Buck R. P. "Analytical aspects of chemically modified electrodes: classification, critical evaluation and recommendations (IUPAC Recommendations 1998)", *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1301-1318 (1998)
- Lacan P., Guizard C., Cot L. "Chemical and rheological investigations of the sol-gel transition in organically-modified siloxanes", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **4**, 151-162 (1995)
- Lagaly G. "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds", *Solid State Ionics*, **22**, 43-51 (1986)
- Lan L., Gnappi G., Montenero A., "Infrared study of EPOXS-TEOS-TPOT gels", *J. Mater. Sci.*, **28**, 2119-2123 (1993)
- Langier-Kuzniarowa A. "Thermal analysis of organo-clay complexes" en *Organo-Clay Complexes and Interactions*, 273-344, Yariv S., Cross H. (eds.), Marcel Dekker, Inc. New York (2002)
- Legin A. V., Vlasov Y. G., Rudnitskaya A. M., Bychkov E. A. "Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions", *Sens. Actuators, B*, **34**, 456-461 (1996)
- Legin A., Rudnitskaya A., Vlasov Y., Di Natale C., Davide F., D'Amico A., "Tasting of beverages using an electronic tongue", *Sens. Actuators, B*, **44**, 291-296 (1997)
- Legin A., Rudnitskaya A., Vlasov Y. G., Di Natale C., Mazzone E., D'Amico A. "Application of electronic tongue for quantitative analysis of mineral water and wine", *Electroanalysis*, **11**, 814-820 (1999a)
- Legin A., Smirnova A., Rudnitskaya A., Lvova L., Suglobova E., Vlasov Y. "Chemical sensor array for multicomponent analysis of biological liquids", *Anal. Chim. Acta*, **385**, 131-135 (1999b)
- Lev O., Wu Z., Bharathi S., Glezer V., Modestov A., Gun J., Rabinovich L., Sampath S. "Sol-gel materials in electrochemistry", *Chem. Mater.*, **9**, 2354-2375 (1997)

- Levy D., Avnir D. "Effects of the changes in the properties of silica cage along the gel/xerogel transition on the photochromic behavior of trapped spiropyrans", *J. Phys. Chem.*, **92**, 4734-4738 (1988)
- Lira-Cantú M., Gómez-Romero P. "Synthesis and characterization of intercalate phases in the organic-inorganic polyaniline/V₂O₅ system", *J. Solid State Chem.*, **147**, 601-608 (1999)
- Llobet E. "Dynamic pattern recognition methods and system identification", en *Handbook of machine olfaction: Electronic Nose Technology*, 293-324, Pearce T. C., Schiffman S. S., Nagle H. T., Gardner J. W. (eds.), Wiley-VCH, Verlag (2003)
- Lu G., Yao X., Wu X., Zhan T. "Determination of the total iron by chitosan-modified glassy carbon electrode" *Microchem. J.*, **69**, 81-87 (2001)
- MacEwan D. M. C. "Halloysite-organic complexes", *Nature*, **157**, 159-160 (1946)
- Maliavski N. I., Dushkin O. V., Tchekounova E. V., Markina J. V., Scarinci G. "An organic-inorganic silica precursor suitable for the sol-gel synthesis in aqueous media"
- Marathwada B. A. "Potentiometric studies of 2-mercaptopyridine complexation with some transition metal ions", *Trans. SAEST*, **31**, 77-79 (1996)
- Marincola F. C., Cadoni E., Gelli G., Lai A., Beltrame P. "¹³C relaxation study of monoaminopyridines in D₂O and CDCl₃-DMF solutions", *Magn. Reson. Chem.*, **37**, 600-601 (1999)
- Marzouk S., Rachdi F., Fourati M., Bouaziz J. "Synthesis and grafting of silica aerogels" *Colloid. Surf., A.*, **234**, 109-116 (2004)
- Miller C. J., Majda M. "Microporous aluminium-oxide films at electrodes .2. studies of electron-transport in the Al₂O₃ matrix derivatized by adsorption of poly(4-vinylpyridine)", *J. Electroanal. Chem.*, **207**, 49-72 (1986)
- Mitchell J. "Applied Polymer Analysis and Characterization" Vol. II, Part III, Ed. Hanser, Munich (1992)
- Mocak J., Bond A. M., Mitchell S., Scollary G. "Predicted sensitivities for several techniques of anodic stripping voltammetry", *Pure Appl. Chem.*, **69**, 297-326 (1997)
- Moran D, Sukcharoenphon K, Puchta R, Schaefer H. F., Schleyer P. R., Hoff C. D. "2-Pyridinethiol/2-pyridinethione tautomeric equilibrium. A comparative experimental and computational study", *J. Org. Chem.*, **67**, 9061-9069 (2002)
- Morigi M., Scavetta E., Berrettoni M., Giorgetti M., Tonelli D. "Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites", *Anal. Chim. Acta*, **439**, 265-272 (2001)
- Murray R. W. "Chemically modified electrodes" en *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 13, Bard A. J. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York (1984)

- Murray R. W., Ewing A. G., Durst R. A. "Chemically modified electrodes: molecular design for electroanalysis", *Anal. Chem.*, **59**, 379A-385A (1987)
- Muzzarelli, R. A. A. "Modified Chitosans and their Chromatographic Performances", en *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan*, 335-354. Muzzarelli, R. A. A., Pariser, E. R. (eds.), Massachusetts Institute of Technology, Boston (1978)
- Navratilova Z., Kula P. "Clay modified electrodes: present application and prospects", *Electroanalysis*, **15**, 837-846 (2003)
- Olliff C. J., Pickering G. R., Rutt K. J., "Stability-constants of cyclosiloxane complexes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1201-1202 (1980)
- Otto M., Thomas J. D. R., "Model studies on multiple channel analysis of free magnesium, calcium, sodium, and potassium at physiological concentration levels with ion-selective electrodes", *Anal. Chem.*, **57**, 2647-2651 (1985)
- Ozin G. A. "Nanochemistry- Synthesis in diminishing dimensions", *Adv. Mater.*, **4**, 612-649 (1992)
- Pan J. R., Huang C., Chen S., Chung Y. -C. "Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles", *Colloids Surf., A*, **147**, 359-364 (1999)
- Pedersen C. J., "Cyclic Polyethers and Their Complexes with metal Salts", *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036 (1967)
- Peeters M. P. J., Wakelkamp W. J. J., Kentgens A. P. M. "A solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials", *J. Non-Cryst. Solids*, **189**, 77-89 (1995)
- Penfold B. R. "The crystal structure of alpha-thiopyridone" *Acta Crystallogr.*, **6**, 707-713 (1953)
- Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", 178-229. Alhambra. Madrid (1980)
- Rausell-Colom J. A., Serratosa J. M. "Reactions of clays with organic substances", 371-422, en *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, ACD Newman (ed.), Mineralogical Society, London (1987)
- Rajalingam U., Dean P. A. W., Jenkins H. A. "Solution multinuclear (^{31}P , ^{111}Cd , ^{77}Se) magnetic resonance studies of cadmium complexes of heterocyclic aromatic thiones and the structure of [tetrakis(2(1H)-pyridinethione)cadmium] nitrate, $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_4] (\text{NO}_3)_2$ ", *Can. J. Chem.*, **78**, 590-597 (2000)
- Rodríguez-Fernández O. S., Gilbert M. "Aminosilane grafting of plasticized poly(vinyl chloride) II. Grafting and crosslinking reactions", *J. Polym. Sci.*, **66**, 2121-2128 (1997)

- Ruehrwein R. A., Ward D. W. "Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes", *Soil Sci.*, **73**, 485-492 (1952)
- Ruiz-Hitzky E., Casal B. "Crown ether intercalations with phyllosilicates" *Nature*, **276**, 596-597 (1978)
- Ruiz-Hitzky E., "Génie cristallin dans les solides organo-minéraux", *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **161**, 433-452 (1988)
- Ruiz-Hitzky E., Aranda P. "Polymer-salt intercalation complex in layer silicates", *Adv. Mater.*, **29**, 545-547 (1990)
- Ruiz-Hitzky E. "Conducting polymers intercalated in layered solids", *Adv. Mater.*, **5**, 334-340 (1993)
- Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Casal B., Galván J. C. "Nanocomposite materials with controlled ion mobility", *Adv. Mater.*, **7**, 180-184 (1995)
- Ruiz-Hitzky E., Aranda P., "Confinement of conducting polymers into inorganic solids", *Anal. Quim. Int. Ed.*, **93**, 197-212 (1997)
- Ruiz-Hitzky E., Galván J. C., Jiménez-Morales A., Aranda P. *Spanish Patent*, P. 9900956 (1999)
- Ruiz-Hitzky E., Casal B., Aranda P., Galván J. C. "Inorganic-organic nanocomposite materials based on macrocyclic compounds", *Rev. Inorg. Chem.*, **21**, 125-159 (2001)
- Ruiz-Hitzky E. "Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bioinspired systems", *Chem. Rec.*, **3**, 88-100 (2003)
- Ruiz-Hitzky E. "Organic-inorganic materials: from intercalation chemistry to devices", en *Functional Hybrid Materials*, 15-49. Gómez-Romero P., Sanchez C. (eds.), Wiley-VCH, Verlag (2004)
- Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Serratosa J. M. "Clay-organic interactions: organoclay complexes and polymer-clay nanocomposites", en *Handbook of layered materials*, 91-154. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York (2004)
- Sanchez C., Lebeau B., Ribot F., In M. "Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 31-38 (2000)
- Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J. P. "Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites", *Adv. Mater.*, **15**, 1969-1994 (2003)
- Schanck A., Dereppe J. M., Van Meerssche M. "¹H and ¹³C NMR of some mercaptopyridine and pyridinethione carboxylic acids", *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92**, 199-202 (1983)

- Schmidt C., Dalkner J., Schollmeyer D., Singer H. "Synthesis and X-ray crystal structure of manganese (II) pyridine-2-thiolate", *Inorg. Chim. Acta*, **257**, 269-271 (1997)
- Serratos J. M. "Dehydration studies by I.R spectroscopy", *Am. Miner.* **45**, 1101-1104 (1960)
- Serratos J. M. "Use of infra-red spectroscopy to determine the orientation of pyridine sorbed on montmorillonite", *Nature*, **208**, 679-681 (1965)
- Serratos J.M. "Infrared analysis of the orientation of pyridine molecules in clay complexes" *Clays Clay Miner.*, **14**, 385-391 (1966)
- Serratos J. M. "Infrared study of the orientation of chlorobenzene sorbed on pyridinium-montmorillonite", *Clays Clay Miner.*, **16**, 93-97 (1968)
- Shunmugam R., Sathyanarayana D. N. "¹³C and ¹H NMR study of complexes of 2-pyridinethione and 4-pyridinethione with Zn(II), Cd(II) and Hg(II) halides", *J. Coord. Chem.*, **14**, 27-30 (1985)
- Silva C. R., Airoidi C. "Acid and base catalyst in the hybrid silica sol-gel process", *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 384-387 (1997)
- Simons J., Bos M., Van Der Linden W. E., "Data processing for amperometric signals", *Analyst*, **120**, 1009-1012 (1995)
- Sokoll R., Tiller H. J., Hoyer T., "Thermal desorption and infrared studies of sol-gel derived SiO₂ coatings on Si wafers", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2150-2153 (1991)
- Spychala J. "Correlation between the reactivity and spectroscopic properties of N-substituted secondary thioamides. New intramolecular N...H⁺...N binding approach and proton complexes based on thioamide ligation", *Magn. Reson. Chem.*, **41**, 169-176 (2003)
- Stoyanov S., Petkov I., Antonov L., Stoyanova T., Karagiannidis P., Aslanidis P. "Thione-thiol tautomerism and stability of 2- and 4-mercaptopyridines and 2-mercaptopyrimidines" *Can. J. Chem.*, **68**, 1482-1489 (1990)
- Stubican V., Roy R. "A new approach to the assignment of IR absorption bands in layer silicates" *Z. Krist.*, **115**, 200-214 (1961)
- Szymanski H. A., en *Interpreted Infrared Spectra*. Vol. 1., 80-81: Plenum Press, New York (1964)
- Teixidor f., Escriche L., Casabó J., Molins E., Miravittles C. "Metal-complexes with polydentate sulfur-containing ligands - Crystal-structure of (2,6-bis ((ethylthio)methyl) pyridine) dibromozinc (II)", *Inorg. Chem.*, **25**, 4060-4062 (1986)
- Theng B. K. G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Ed. Adam Hilger, Londres (1974)

- Theng B. K. G. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, chapter 10, Elsevier, New York (1979)
- Tilak D., Tennakoon D. T. B., Thomas J. M., Jones W., Carpenter T. A., Ramdas S. "Characterization of clays and clay-organic systems: cation diffusion and dehydroxylation", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **82**, 545-562 (1986)
- Toko K., "A taste sensor", *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 1919-1936 (1998)
- Tsionsky M., Gun G., Glezer V., Lev O. "Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: introduction and scope of applications", *Anal. Chem.*, **66**, 1747-1753 (1994)
- Van Olphen, H. *An introduction to clay colloid chemistry*, appendix II. 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York (1977)
- Vlasov Y., Legin A., Rudnitskaya A., "Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions", *Sens. Actuators, B*, **44**, 532-537 (1997)
- Vlasov Y., Legin A. "Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: from "electronic nose" to "electronic tongue"", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 255-260 (1998)
- Walcarius a., "Zeolite-modified electrodes: analytical applications and prospects", *Electroanalysis*, **8**, 971-986 (1996)
- Walcarius A., "Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel-derived silica-based materials", *Electroanalysis*, **13**, 701-716 (2001)
- Wang J. "Anodic-stripping voltammetry as an analytical tool", *Environ. Sci. Technol.*, **16**, A104-A109 (1982)
- Watson I., Marir F. "Case-based reasoning: a review", *The Knowledge Engineering Review*, **9**, 327-354 (1994)
- Watson I., en *Applying Case-Base Reasoning: techniques for enterprise systems*. Kaufman M. (ed.), San Francisco (1997)
- Weinberg J. M., Wooley K. L. "The investigation of a transsilylation reaction for the preparation of silyl esters: reactivity correlated with ²⁹Si NMR resonance frequencies", *J. Organomet. Chem.*, **542**, 235-240 (1997)
- Wen J., Mark J. E. "Sol-gel preparation of composites of poly(dimethylsiloxane) with SiO₂ and SiO₂ / TiO₂, and their mechanical properties", *Polym. J.*, **27**, 462-502 (1995)
- Whittingham M. S., Jacobson A. J. (eds.), "Intercalation chemistry" Academic Press, New York (1982)
- Winqvist F., Holmin S., Krantz-Rülcker C., Wide P., Lundström I. "A hybrid electronic tongue", *Anal. Chim. Acta*, **406**, 147-157 (2000)

- Xin Y., Guanghan L., Xiaogang W., Tong Z. "Studies on electrochemical behavior of bromide at a chitosan-modified glassy carbon electrode", *Electroanalysis*, **13**, 923-926 (2001)
- Yaku F. "Chitosan-metal complexes and their function", en *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan*, 386-405. Muzzarelli, R.A.A., Pariser, E.R. (eds.), Massachusetts Institute of Technology, Boston (1978)
- Yang J. J., El-Nahhal I. M., Chuang I. S., Maciel G. E. "Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes", *J. Non-Cryst. Solids*, **206**, 19-39 (1997)
- Yariv S. "Study of the adsorption of organic molecules on clay minerals by differential thermal analysis", *Thermochim. Acta*, **88**, 49-68 (1985)
- Yariv S., Cross H. (eds.), *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker, Inc. New York (2002)
- Zaki M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer F. A., Pasupulety L. "In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides", *Colloids Surf., A*, **190**, 261-274 (2001)
- Zen J. M., Kumar A. S., Tsai D. M. "Recent updates of chemically modified electrodes in Analytical Chemistry", *Electroanalysis*, **15**, 1073-1087 (2003)
- Zhao C. Z., Egashira N., Kurauchi Y., Ohga K. "Electrochemiluminescence sensor having a Pt electrode coated with a Ru(bpy)₃²⁺-modified chitosan/silica gel membrane", *Anal. Sci.*, **14**, 439-441 (1998)
- Zhmud B. V., Pechenyi A. B., "Acid-base properties and electrokinetic behavior of amine-containing organopolysiloxane matrices", *J. Colloid. Interface Sci.*, **173**, 71-78 (1995)
- Zhmud B. V., Sonnefeld J. "Aminopolysiloxane gels: production and properties", *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, 16-27 (1996)