

GIR: GRUPO DE ELECTROANÁLISIS

Universitat de Barcelona

Miquel Esteban, Cristina Ariño, José Manuel Díaz-Cruz, Núria Serrano, Àngela Dago, Clara Pérez

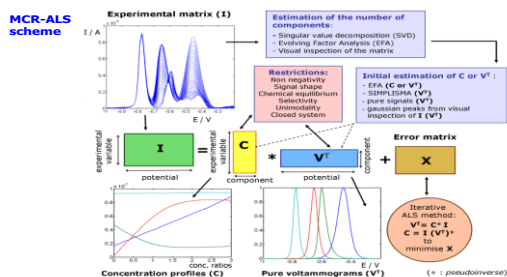


El Grupo de Electroanálisis desarrolla sus actividades en el Departamento de Química Analítica de la Universitat de Barcelona. Se puede encontrar información más detallada del grupo en:

http://www.ub.edu/dqaalc/index_cas.html

1.- Aplicación de la Quimiometría al tratamiento e interpretación de datos electroanalíticos.

Desde mediados de los años 90 el grupo inició una gran actividad en la aplicación de métodos quimiométricos para el estudio de complejación de metales mediante diversas técnicas electroanalíticas (voltamperometría), campo que estaba prácticamente inexplorado en aquellos momentos. Se adaptó en primer lugar, el método MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution by Alternating Least Squares) empleado con datos espectroscópicos, pero nunca, hasta entonces, aplicado a datos electroquímicos. El método fue mejorado mediante la incorporación de nuevas restricciones basadas en las características de las señales electroquímicas. Posteriormente, y debido a las limitaciones de MCR-ALS para el caso de datos (I vs. conc.) no bilineales, se han propuesto nuevos métodos, y desarrollado algoritmos, para este tipo de datos. Así mismo, se ha aplicado, también por primera vez, MCR-ALS al tratamiento simultáneo de datos electroquímicos y espectroscópicos.



Los métodos desarrollados se han aplicado al estudio de la complejación y especiación de moléculas de gran relevancia biológica como son las metalotioneínas y las fitoquelatinas. Los algoritmos desarrollados están accesibles (en entorno Matlab) en:

http://www.ub.edu/dqaalc/programes_cas.html

2.- Aplicación de nuevos materiales electródicos (Bi y Sb) y nuevos dispositivos electroanalíticos (electrodos serigrafados, celdas para detectores).

Una de las tendencias más importantes en la Química Electroanalítica actual es la substitución de materiales electródicos clásicos, especialmente el Hg, por otros más respetuosos con el medio ambiente y sin tantas limitaciones legales. En este sentido, algunos elementos no empleados hasta hace muy pocos años como materiales de electrodos, como el Bi y Sb, han sido investigados. Sin embargo el cambio más relevante ha sido el uso de los electrodos serigrafados (*screen-printed*), que se están imponiendo al incorporar en un espacio muy pequeño los tres electrodos de diversos materiales (celda electroquímica completa miniaturizada), creciente disponibilidad comercial (por un mayor número de fabricantes) y su coste decreciente. Dada la gran experiencia previa del grupo en la determinación de metales mediante voltamperometría de redisolución (*Stripping Voltammetry*) se han desarrollado aplicaciones con electrodos de película de Bi y Sb, tanto sobre electrodos convencionales de carbono como sobre electrodos serigrafados.

Igualmente, se ha desarrollado una celda electroquímica de flujo para electrodos serigrafados que permite cambiar los electrodos de manera simple, rápida y fiable sin necesidad de herramientas. Esta celda, especialmente diseñada para aplicaciones de FIA y LC, puede soportar presiones muy altas de hasta 1.000 bares (International Patent Application, Publication No. WO2015/166127 A1 (published Nov. 5, 2015)). Esta invención ha permitido suscribir un contrato de licencia *know-how* no exclusiva con la empresa española DropSens (Oviedo, España).

3.- Desarrollo de sensores modificados químicamente y agrupaciones de sensores electroquímicos

Otros electrodos alternativos a los más clásicos de mercurio son los electrodos modificados químicamente (CME). Estos dispositivos sensores se

basan en la modificación de su superficie con compuestos, fundamentalmente orgánicos, que puedan interaccionar con el metal a determinar y aumentar así la selectividad y la sensibilidad del dispositivo de medida. En este sentido, los péptidos son ligandos efectivos, y a menudo específicos, para una gran variedad de metales. Concretamente, los péptidos que contienen grupos –SH presentan una gran afinidad para varios metales pesados. Así pues, los CME son de gran interés para la determinación de iones metálicos a niveles traza en muestras ambientales. En el grupo se está llevando a cabo el desarrollo y caracterización de diferentes sensores modificados químicamente con péptidos y compuestos relacionados. Recientemente, se ha desarrollado un sensor modificado con penicilamina que permite la determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) en muestras naturales a niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Los CME pueden ser utilizados para la determinación de metales como un sensor de un solo electrodo o en combinación con otros formando una matriz multi-sensor (o lengua electrónica), en el que se modifica cada electrodo de la matriz con diferentes compuestos en busca de una respuesta multivariante. Actualmente, en el grupo, se ha empezado a trabajar en esta línea con el objetivo de construir conjuntos multi-sensor voltamperométricos para la determinación de metales pesados y péptidos ricos en grupos tiol en muestras de interés.

4.- Determinación de fitoquelatinas y sus complejos en muestras naturales.

El grupo ha estudiado las interacciones entre metales pesados y moléculas de interés ambiental y biológico. Se ha dedicado una especial atención a las fitoquelatinas (PC) que son péptidos sintetizados por las plantas, algas y algunos hongos cuando se encuentran sometidos a un estrés por metales pesados. Se ha establecido una metodología de separación y detección amperométrica de PC en muestras naturales. Esta metodología se ha aplicado al análisis de extractos de plantas de la especie *Hordeum vulgare* sometidas a estrés por diferentes metales pesados y cultivadas en el laboratorio, y se ha correlacionado la síntesis de estas moléculas con la concentración y el metal aplicado. Igualmente, se ha aplicado la metodología desarrollada al estudio de plantas que han crecido en una de las aéreas más contaminadas por mercurio del mundo que es la zona de las minas de Almadén (Ciudad Real) y al estudio del efecto que la planta de clor-alkali situada en Flix (Tarragona) tiene en los macrófitos que crecen en la

cuenca del río Ebro. En todos los estudios se ha correlacionado la síntesis de PCs con la contaminación del medio y en los casos que ha sido posible con el crecimiento de las plantas. Es estos estudios se ha dedicado especial atención a la detección amperométrica, en donde se han considerado diferentes electrodos, tanto clásicos de carbono vitrificado como electrodos serigrafados modificados con nanotubos o grafeno, con el objeto de mejorar la sensibilidad.

Las investigaciones realizadas han sido financiadas con diferentes proyectos de investigación (en la actualidad CTQ2012-32863), por los correspondientes ministerios. El grupo de investigación está reconocido por la Generalitat de Catalunya (2014SGR269).

Los integrantes del grupo están interesados en que su experiencia investigadora revierta en mejorar su actividad docente y en la formación de los estudiantes. Por este motivo no solo se han publicado artículos docentes (*J. Chem. Educ.* 90, 1681-1684 (2013)) sino que también se han elaborado una serie de recursos (vídeos) sobre técnicas electroanalíticas que están disponibles a través de:

http://www.ub.edu/quimica/noticies/tec_elect_cast.htm

Algunas publicaciones relevantes

- 1.- Gusmão, R.; Cavanillas, S.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M., *Anal. Chem.* 82, 9006 - 9013 (2010).
- 2.- Kooshki, M.; Díaz-Cruz, J.M.; Abdollahi, H.; Ariño, C.; Esteban, M., *The Analyst* 136, 4696 - 4703 (2011).
- 3.- Dago, A.; González-García, O.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J.M.; Esteban, M., *Anal. Chim. Acta*, 695, 51-57 (2011).
- 4.- Kooshki, M.; Díaz-Cruz, J.M.; Abdollahi, H.; Ariño, C.; Esteban, M., *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 119, 44 - 51 (2012).
- 5.- N. Serrano, A. Alberich, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, *Trends Anal. Chem.* 46, 15-29 (2013).
- 6.- Dago, A.; González, I.; Ariño, C.; Martínez-Coronado, A.; Higuera, P.; Díaz-Cruz, J.M.; Esteban, M., *Environ. Sci. & Technol.* 48, 6256 - 6263 (2014).
- 7.- Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Ariño, C.; Esteban, M., *Trends Anal. Chem.* 73, 129 - 145 (2015).
- 8.- Dago, A.; Navarro, J.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J.M.; Esteban, M., *J. Chromatog. A* 1409 (2015) 210–217.
- 9.- V. Sosa, C. Barceló, N. Serrano, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, *Anal. Chim. Acta* 855, 34–40 (2015).
- 10.- Pérez-Ràfols, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Ariño, C.; Esteban, M., *Electroanalysis*, 27, 1345 - 1349 (2015).
- 11.- Pérez-Ràfols, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J.M.; Ariño, C.; Esteban, M., *Talanta*, 144 569-573 (2015).