



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE LA GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS
MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA
WILLIAM ERNESTO MENDOZA HERNÁNDEZ

CURSO ACADÉMICO

2022-23

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO

Anexo del laboratorio 3C, Edificio A, Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

TUTOR

Dr. Julio César Aguilar Cordero

Universidad Nacional Autónoma de México

COTUTOR

Dr. Manuel César Martí Calatayud

Universitat Politècnica de Valencia

SUSTENTANTE

William Ernesto Mendoza Hernández

Agradecimientos

En primer lugar, quiero extender mi gratitud a mis profesores de educación pre-universitaria en El Salvador. Fueron ustedes quienes sembraron las semillas del conocimiento en mí y me brindaron las bases sólidas que sustentaron mi formación. Gracias a ello, pude obtener una beca educativa que me permitió cruzar fronteras y comenzar mi trayecto como estudiante en la Universitat Politècnica de Valencia.

A lo largo de los últimos cuatro años, mi viaje académico ha estado acompañado por valiosos compañeros y excelentes profesores. A todos ustedes les agradezco por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo, ayudándome a transformar mis sueños de convertirme en ingeniero en una realidad tangible.

Un agradecimiento especial a mi tutor, el Dr. Julio César Aguilar Cordero, por recibirme en su laboratorio en la Universidad Nacional Autónoma de México, y cuya guía y paciencia han sido pilares esenciales en la realización de este trabajo de fin de grado. A mi cotutor, el Dr. Manuel César Martí Calatayud, por sus consejos y correcciones minuciosas las cuales fueron cruciales para mejorar la calidad de mi trabajo.

Por último, pero no menos importante quiero dedicar un espacio especial para expresar mi gratitud a mi familia y amigos más cercanos. A pesar de la distancia geográfica, han estado a mi lado día tras día, brindándome su amor, creyendo en mis capacidades y dándome el aliento necesario para seguir adelante y alcanzar mis metas y sueños.

Con el mayor agradecimiento

-William Ernesto Mendoza Hernández-

Lista de abreviaturas

| | |
|-------------------|--|
| ATP | Adenosín trifosfato |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| GCE | Electrodo de carbono vítreo |
| ENH | Electrodo normal de hidrógeno |
| FADH ₂ | Flavín adenina dinucleótido reducido |
| FGB | Glucosa en ayunas |
| HbA _{1c} | Hemoglobina a _{1c} |
| I | Intensidad de corriente |
| NADH | Nicotinamida adenina dinucleótido reducido |
| ODS | Objetivos de desarrollo sostenible |
| E | Potencial de electrodo |
| OGTT | Prueba de tolerancia a la glucosa oral |
| t | Tiempo |

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEORIA

| | |
|--|----|
| I. Resumen..... | 1 |
| II. Abstract | 2 |
| III. Resum..... | 3 |
| Capítulo 1: Introducción..... | 6 |
| 1.1 Antecedentes..... | 6 |
| 1.2 Planteamiento del problema | 8 |
| 1.3 Justificación..... | 8 |
| 1.3 Hipótesis | 9 |
| 1.5 Relación entre el TFG con los Objetivos de Desarrollo Sostenible | 9 |
| Capítulo 2: Objetivos..... | 10 |
| Capítulo 3: Marco teórico | 12 |
| 3.1 Principios básicos de la electroquímica | 12 |
| 3.2 Técnicas electroquímicas..... | 14 |
| 3.2.1 Voltamperometría cíclica | 14 |
| 3.2.2 Voltamperometría de barrido lineal..... | 16 |
| 3.2.3 Cronoamperometría..... | 18 |
| 3.3 Glucosa..... | 21 |
| 3.3.1 Generalidades de la glucosa | 21 |
| 3.3.2 Metabolismo de la glucosa en organismos vivos | 22 |
| 3.3.3 La importancia de los sensores electroquímicos en la diabetes | 23 |
| 3.4 Óxido de Cobre(II) como material para la modificación de electrodos..... | 24 |
| 3.5 Mecanismos de la oxidación de la glucosa sobre óxido de Cobre(II) | 25 |
| 3.5.1 Par redox Cu(II)/Cu(III)..... | 25 |

| | |
|--|----|
| 3.5.2 Acumulación de huecos..... | 26 |
| 3.6 El uso del DMSO como trampa del radical hidroxilo | 27 |
| 3.7 Aplicaciones potenciales de la oxidación de la glucosa en electrodos modificados | 28 |
| 3.7.1 Celdas de combustibles y generación de energía | 28 |
| 3.7.2 Desarrollos en biosensores y dispositivos médicos..... | 29 |
| Capítulo 4: Parte experimental | 30 |
| 4.1 Disoluciones y reactivos..... | 30 |
| 4.2 Metodología experimental | 30 |
| 4.2.1 Sistema electroquímico | 30 |
| 4.2.2 Preparación de electrodos modificados..... | 30 |
| 4.2.3 Electrodeposición de CuO..... | 31 |
| 4.2.4 Respuestas electroquímica..... | 33 |
| Capítulo 5: Resultados y discusión | 36 |
| 5.1 Preparación del electrodo | 36 |
| 5.2 Síntesis de película de CuO/GCE..... | 37 |
| 5.3 Efecto de la concentración del ion hidroxilo | 39 |
| 5.4 El rol que juegan los radicales hidroxilos..... | 41 |
| 5.5 Mecanismo de la electro-oxidación de glucosa propuesto | 43 |
| Capítulo 6: Conclusiones | 46 |
| 7. Bibliografía | 48 |
| ÍNDICE DEL PRESUPUESTO | |
| 1. Descripción..... | 57 |
| 2. Listado de precios simples | 58 |
| 3. Cuadro de precios descompuestos | 59 |
| 4. Presupuesto de ejecución material y presupuesto base licitación | 63 |
| 5. Bibliografía | 64 |

MEMORIA

I. RESUMEN

La fabricación de electrodos modificados con óxidos de cobre se puede utilizar para el análisis de glucosa en sangre u orina. Por mucho tiempo, la mayor parte de la literatura al respecto invoca la contribución de la especie de Cu(III) en la reacción de oxidación de glucosa sobre electrodos de distintas naturalezas. Sin embargo, no se ha encontrado evidencia experimental clara de la existencia de dicho estado de oxidación en los electrodos. Por otro lado, existe la posibilidad de que el carácter de semiconductores p de los óxidos de cobre sea el mayor responsable de la actividad electrocatalítica de los electrodos mencionados. Resulta entonces interesante llevar a cabo un estudio del mecanismo de la electrocatálisis de la oxidación de la glucosa para evaluar la posible influencia del carácter de semiconductores p que tienen los óxidos de cobre sobre esta reacción.

Para el estudio se fabricó un electrodo de óxido de cobre sobre carbón vítreo (GCE) a 25 °C. Se utilizaron técnicas electroquímicas como cronoamperometría, voltamperometría de barrido lineal y cíclica para la oxidación de la glucosa para determinar el rol que juegan los radicales hidroxilos en el mecanismo de reacción, estudiando el efecto que sobre la intensidad de corriente de oxidación tienen la concentración del ion hidroxilo y de la glucosa, así como la preparación del electrodo modificado.

Palabras clave: electrodos modificados; óxidos de cobre; electrooxidación de glucosa; electrocatálisis.

II. ABSTRACT

Electrodes modified with copper oxides can be used for the analysis of glucose in blood or urine. For a long time, most of the literature on this subject has invoked the contribution of some Cu(III) species in the glucose oxidation reaction on electrodes of different natures. However, clear experimental evidence for the existence of such an oxidation state on these modified electrodes has not been found. On the other hand, there is a possibility that the p-type semiconducting character of copper oxides is the main responsible for the electrocatalytic activity of the mentioned electrodes. Therefore, it is interesting to study of the electrocatalysis mechanism of glucose oxidation to evaluate the possible influence of the p-type semiconducting character that the copper oxides have on this reaction.

For this study, a copper oxide-modified glassy carbon electrode (GCE) was fabricated at 25 °C. Electrochemical techniques such as chronoamperometry, linear sweep voltammetry, and cyclic voltammetry were used for the study of glucose oxidation to determine the role played by hydroxyl radicals in the reaction mechanism, studying the effect of hydroxyl ion concentration, glucose concentration, and the preparation of the modified electrode on the oxidation current intensity.

Key words: modified electrodes; copper oxides; electrooxidation of glucose; electrocatalysis.

III. RESUM

La fabricació d'elèctrodes modificats amb òxids de coure es pot fer servir per a l'anàlisi de glucosa en sang o orina. Per molt de temps, la major part de la literatura invoca la contribució de l'espècie de Cu (III) en la reacció d'oxidació de glucosa sobre elèctrodes de diferents natures. Tot i això, no s'ha trobat evidència experimental clara de l'existència d'aquest estat d'oxidació als elèctrodes. D'altra banda, hi ha la possibilitat que el caràcter de semiconductors p dels òxids de coure sigui el responsable més gran de l'activitat electrocatalítica dels elèctrodes esmentats. És llavors interessant dur a terme un estudi del mecanisme de l'electrocatalisi de l'oxidació de la glucosa per avaluar la possible influència del caràcter de semiconductors p que tenen els òxids de coure sobre aquesta reacció.

Per a l'estudi es va fabricar un elèctrode d'òxid de coure sobre carbó vitri (GCE) a 25°C. Es van utilitzar tècniques electroquímiques com cronoamperometria, voltamperometria d'escombrada lineal i cíclica per a l'oxidació de la glucosa per determinar el rol que juguen els radicals hidroxils en el mecanisme de reacció, estudiant l'efecte que sobre la intensitat de corrent d'oxidació tenen la concentració de l'ió hidroxil i de la glucosa, així com la preparació de l'elèctrode modificat.

Paraules clau: elèctrodes modificats; òxids de coure; electrooxidació de glucosa; electrocatalisi.

ÍNDICE DE LAS FIGURAS

| | |
|--|----|
| Ilustración 1. Óxidos metálicos utilizados en sensores de glucosa. Imagen tomada y modificada a partir de ³ | 6 |
| Ilustración 2. Esquema general de este trabajo..... | 10 |
| Ilustración 3. Celda electrolítica con una configuración de 3 electrodos. Elaboración propia... | 13 |
| Ilustración 4. Programa de perturbación de voltamperometría cíclica. Imagen construida con base en ²⁵ | 14 |
| Ilustración 5. Esquema de un voltamperograma cíclico. Imagen construida con base en ²⁵ | 15 |
| Ilustración 6. Evolución del potencial aplicado en una voltamperometría lineal a una rapidez de barrido conocida. Imagen construida con base en ²⁵ | 17 |
| Ilustración 7. Esquema de una curva por voltamperometría de barrido lineal. Imágen construida con base en ²⁵ | 18 |
| Ilustración 8. Efecto del sobrepotencial sobre la dispersión de tamaño de partículas metálicas en función del tiempo de depósito. Imagen tomada y modificada a partir de ³¹ | 19 |
| Ilustración 9. Programa de perturbación del método potencioestático de doble pulso. El pulso 1 corresponde a la nucleación y el pulso 2 al crecimiento del metal. Imagen construida en base en ³¹ | 20 |
| Ilustración 10. Estructura química de la glucosa en su forma de cadena abierta (proyección de Fisher) y cíclica en forma de “silla”. Elaboración propia..... | 22 |
| Ilustración 11. Rayos X de CuO en una estructura de tipo monoclinica. Imagen tomada de ⁵⁶ .. | 24 |
| Ilustración 12. Voltamperograma de una disolución de 0,1 NaOH en ausencia (negro) y presencia (rojo) de 1mM de glucosa con un electrodo de trabajo de CuO. Imagen tomada y modificada de ⁶⁵ | 26 |
| Ilustración 13. Reacción de oxidación de la glucosa mediada por iones hidroxilos adsorbidos a la superficie de CuO. Elaboración propia..... | 27 |
| Ilustración 14. Reacción entre DMSO y radical hidroxilo. Elaboración propia..... | 28 |
| Ilustración 15. Celda electroquímica convencional para tres electrodos..... | 30 |
| Ilustración 16. Diagrama de bloque del proceso de preparación del electrodo CuO/GCE. Los colores del esquema del electrodo modificado fueron extraídos de ²² | 32 |
| Ilustración 17. Diagrama de bloque del ensayo de glucosa 1mM en NaOH 0,1M..... | 33 |

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

| | |
|---|----|
| Ilustración 18. Diagrama de bloque del ensayo de glucosa 1mM en presencia de DMSO 1mM en un medio de NaOH 0,1M. | 34 |
| Ilustración 19. Voltamperograma del tratamiento químico del electrodo GCE. Electrodo de trabajo: GCE | 36 |
| Ilustración 20. Curvas por la técnica potencioestática de doble pulso del electrodeposición de cobre. Esquema de la formación de múltiples pequeños depósitos en la superficie del electrodo. Electrodo de trabajo: GCE | 37 |
| Ilustración 21. Electrodo modificado Cu/GCE. | 38 |
| Ilustración 22. Voltamperometría cíclica 9 barridos en el intervalo de -0,1 a 1,0V vs Ag/AgCl en una disolución NaOH 0,1M. Electrodo de trabajo: Cu/GCE | 38 |
| Ilustración 23. Electrodo modificado CuO/GCE | 39 |
| Ilustración 24. Voltamperograma lineal obtenido por voltamperometría de barrido lineal en sentido anódico en un medio de NaOH 0.1M (blanco) en ausencia y presencia de glucosa 1mM. Electrodo de trabajo: CuO/GCE..... | 40 |
| Ilustración 25. Voltamperograma lineales obtenidos mediante voltamperometría de barrido lineal en sentido anódico en un medio de NaOH a distintas concentraciones en ausencia (a) y presencia de glucosa 1mM (b). Electrodo de trabajo: CuO/GCE. | 41 |
| Ilustración 26. Voltamperograma lineales obtenidos por LSV en sentido catódico en un medio de NaOH 0.1 mM y glucosa 1 mM en ausencia (líneas sólidas) y presencia de DMSO 1mM (líneas discontinuas). | 42 |
| Ilustración 27. Voltamperograma lineales obtenidos por LSV en sentido catódico en un medio NaOH 0.1 M y glucosa a distintas concentraciones en ausencia (líneas sólidas) y en presencia de DMSO 1 mM (líneas discontinuas). | 43 |
| Ilustración 28. Mecanismo propuesto de la oxidación de la glucosa por radicales hidroxilos adsorbidos. | 44 |

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

En 1909, Walther Loeb logró la electrooxidación directa de glucosa a ácido glucónico en una disolución de ácido sulfúrico mediante un ánodo de plomo ¹. Desde entonces se han realizado investigaciones continuas sobre electrooxidación directa de la glucosa ².

Vinculado a esto, los nanomateriales de óxidos metálicos han surgido como prometedores candidatos en el avance de la electrooxidación de la glucosa, debido especialmente a su relevante uso en sensores de glucosa utilizados en el contexto de la diabetes, para que los pacientes controlen su nivel de glucosa en sangre ³. En la Ilustración 1 se muestran los óxidos metálicos que han sido utilizados para la fabricación de sensores para la detección de glucosa.

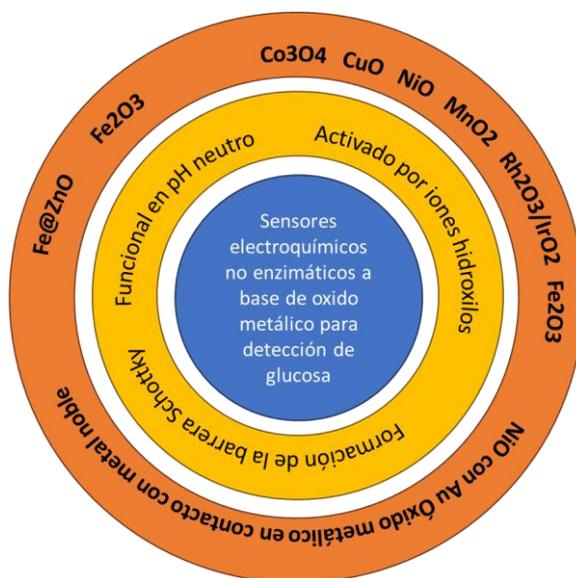


Ilustración 1. Óxidos metálicos utilizados en sensores de glucosa. Imagen tomada y modificada a partir de ³.

Dentro de este marco, los electrodos basados en CuO muestran propiedades electrocatalíticas prometedoras, especialmente en la detección de carbohidratos ⁴. En investigaciones recientes, ha habido un enfoque intenso en el uso de estos electrodos para detectar glucosa de manera no enzimática. Esto se debe en parte a que, a diferencia de los electrodos enzimáticos, no sufren de degradación de proteínas, lo que puede prolongar su vida útil ⁵⁻⁹, y suelen ser más económicos. Sin embargo, para mejorar el desarrollo de sensores más efectivos, es fundamental comprender adecuadamente los procesos químicos y electroquímicos involucrados en la detección.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

En muchos trabajos se dice que se ha observado que los oxihidróxidos de Cu(III) juegan un papel importante en el mecanismo de oxidación de la glucosa ¹⁰⁻¹². Sin embargo, es de destacarse que el Cu(III) no es común en un compuesto de cobre debido a su baja estabilidad, ya que las formas más comunes en los compuestos de cobre son Cu (I) y Cu (II). En 1969, Miller observó la aparición de un par de picos en regiones potenciales cercanas a la evolución del oxígeno, lo que en su opinión indicaba la posible formación de especies de Cu(III) ¹³. Posteriormente, se informó que esta formación se relacionaba con la aparición de una coloración amarillenta transitoria que rápidamente cambiaba a azul, lo cual dificultó su caracterización mediante espectroscopía ¹⁴.

En 1992, Marioli y Kuwana señalaron por primera vez la presencia de especies Cu(III) en el mecanismo de oxidación de los carbohidratos al intentar explicar los resultados obtenidos en electrodos de disco-anillo ¹⁵. Desde entonces, la participación del Cu(III) se ha propuesto en la interpretación de los resultados de sensores basados en cobre, y se ha considerado relevante en el estudio y diseño de dichos sensores ⁶⁻⁹.

En contraste, algunos autores han mencionado que los resultados no concuerdan con la idea de que las especies de Cu(III) participen en esta reacción ¹⁶. Un descubrimiento parecido se ha observado al analizar los resultados del sensor de glucosa. En este caso, el pico de oxidación de la glucosa ocurre a valores de potencial más bajos que los atribuidos a la formación de la especie Cu(III) ¹⁷.

Otras evidencias que respaldan estas controversias son las siguientes: existen pocas moléculas en las que se acepta la presencia de Cu(III), y en dichos casos, los ligandos desempeñan un papel esencial en su estabilización ^{18,19}. Datos relacionados con la afinidad electrónica y la energía de ionización muestran que la energía requerida para arrancar 1 electrón de $O^{2-}_{(g)}$ (+844 kJ/mol) es menor que la energía necesaria para arrancar 1 electrón de $Cu^{2+}_{(g)}$ (+3554 kJ/mol) ²⁰. Debido a que las especies de Cu(III) deberían actuar como oxidantes fuertes y tienen un potencial de electrodo más alto que el límite de estabilidad del agua, algunos autores han optado por eliminar las especies Cu(III) de los diagramas de Pourbaix ²¹. Sin embargo, estas consideraciones termodinámicas pueden resultar irrelevantes si existen limitaciones cinéticas en las reacciones, por lo que surge la necesidad de investigar más a fondo los procesos interfaciales de este material.

En 2018, Barragan y su equipo llevaron a cabo una investigación en busca de una comprensión más profunda de los procesos involucrados. Sus resultados parecen mostrar que las especies de Cu(III) no se generan bajo las condiciones experimentales utilizadas y que tampoco participan en los procesos de oxidación de las moléculas de carbohidratos en general. En cambio,

propusieron que el comportamiento electrocatalítico se debe a las propiedades semiconductoras de la película de CuO y a la adsorción de iones hidroxilo que en las condiciones de reacción pueden oxidarse a los radicales correspondientes, si bien plantean que ello ocurre en menor medida. Sin embargo, este trabajo sugiere que, considerando su capacidad de desorberse fácilmente de la superficie del electrodo, los radicales hidroxilos son los responsables de haber generado una señal en los electrodos de disco anillador que anteriormente se les atribuía a especies de Cu(III) ^{12,22}.

Este enfoque innovador ha arrojado luz sobre la comprensión del comportamiento electrocatalítico y ha resuelto la inconsistencia previa, lo que podría abrir nuevas perspectivas para la aplicación de óxidos metálicos semiconductores en distintos campos, abarcando desde la electrónica hasta la catálisis ²².

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A lo largo de la literatura, se ha propuesto ampliamente la participación de especies de Cu(III) en la reacción de oxidación de glucosa en diversos tipos de electrodos de óxidos u oxihidróxidos de cobre. Sin embargo, hasta el momento, no se ha logrado encontrar una evidencia experimental concluyente que respalde dicho estado de oxidación en los electrodos.

Por otro lado, se ha identificado una característica importante en los óxidos de cobre: su carácter semiconductor tipo p. Esta característica podría influir significativamente en la actividad catalítica de los electrodos anteriormente mencionados. Específicamente, se plantea la interrogante sobre si el comportamiento catalítico se origina principalmente debido a las propiedades semiconductores tipo p de los óxidos de cobre en lugar de la contribución de la especie Cu(III).

1.3 JUSTIFICACIÓN

La importancia de este estudio radica en su capacidad para proporcionar información para la optimización de electrodos y la mejora de la detección de la glucosa. Estos avances no solo contribuirán a un mejor entendimiento de los procesos electrocatalíticos, sino también podrían tener un impacto directo en el desarrollo de sensores de glucosa utilizados en el tratamiento de la diabetes.

1.3 HIPÓTESIS

La actividad electrocatalítica en la oxidación de la glucosa en electrodos modificados con óxido de cobre se debe principalmente al carácter de semiconductores p de los óxidos de cobre, en lugar de la contribución significativa de la especie Cu(III). Además, se espera que los radicales hidroxilos desempeñen un papel importante en el mecanismo de reacción, y se anticipa que la intensidad de corriente será influenciada por la concentración del ion hidroxilo y de la glucosa, así como por la preparación específica del electrodo modificado.

1.5 RELACIÓN ENTRE EL TFG CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

Con la intención de contribuir con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas este Trabajo de Fin de Grado se relaciona con la ODS 9 (industria, innovación e infraestructura) ya que incluye investigación y avances en electroquímica, pudiendo encontrar aplicación en el desarrollo de sistemas de detección o dispositivos médicos más eficientes. Por este último, se relaciona con la ODS 3 (salud y bienestar) porque a partir de estos dispositivos médicos se monitorea condiciones médicas relacionadas con el metabolismo, como la diabetes. Este estudio contribuye al desarrollo de métodos más eficientes y sostenibles para oxidar la glucosa y generar energía eléctrica, podría tener una relación indirecta con la ODS7 (energía asequible y no contaminante) al promover fuentes de energía más limpias y asequibles. También se relaciona con la ODS 12 (producción y consumo responsable) ya que la modificación de electrodos con óxidos de cobre podría tener implicaciones en la mejora de la eficiencia y vida útil de los dispositivos electrónicos y sistemas de detección, lo que a su vez contribuye a la reducción del consumo de recursos y la generación de desechos electrónicos²³.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Como se muestra en la Ilustración 2, el objetivo de este trabajo es estudiar los mecanismos en la electrocatálisis de la oxidación de la glucosa en electrodos modificados con óxidos de cobre, evaluando la influencia del carácter de semiconductores tipo p de los óxidos de cobre en esta reacción y determinar el papel de los radicales hidroxilos en el mecanismo de reacción. Además, se busca influir de manera directa en el progreso e innovación de sensores de glucosa empleados en el tratamiento de la diabetes.

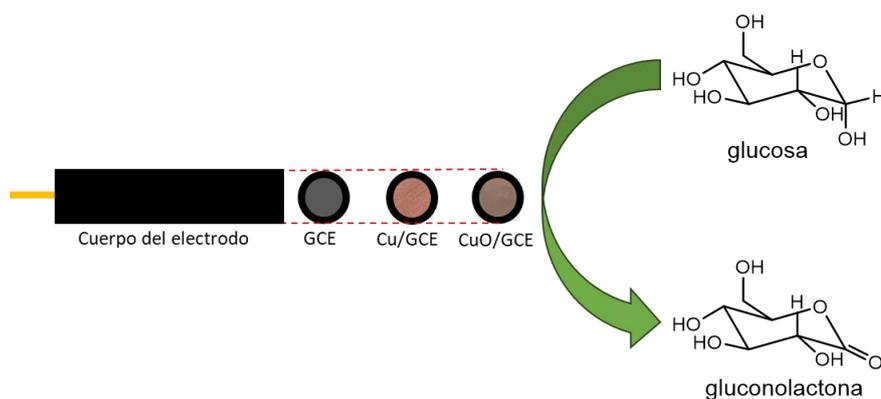


Ilustración 2. Esquema general de este trabajo.

Para ello, se definen los siguientes objetivos parciales:

- Fabricar un electrodo de óxido de cobre sobre carbono vítreo a 25°C, estableciendo las condiciones óptimas de preparación.
- Utilizar métodos electroquímicos tales como la técnica potencioestática de doble pulso, voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría cíclica para analizar la reacción de oxidación de glucosa.
- Evaluar la influencia de la concentración de ion hidroxilo en la intensidad de corriente de la oxidación de glucosa, analizando la posible interacción entre los radicales hidroxilos y el mecanismo de reacción.
- Estudiar el efecto de la concentración de glucosa en la intensidad de corriente, analizando como varía la respuesta electroquímica en función de la concentración de glucosa.
- Analizar y comparar los resultados experimentales con la literatura científica existente, en particular en relación con la especie Cu(III) y el carácter de semiconductores tipo p de los óxidos de cobre. Llenando así un vacío en la literatura científica.
- Interpretar los resultados obtenidos para confirmar o refutar la hipótesis propuesta, y proponer un modelo del mecanismo de electrocatálisis de la oxidación de la glucosa.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

CAPÍTULO 3: MARCO TEÓRICO

3.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una disciplina de la química que se ocupa de estudiar los cambios químicos en los materiales que permiten el paso de una corriente eléctrica, o el proceso inverso en el que una corriente eléctrica es generada por una reacción química, como en una batería ²⁴.

Las reacciones electroquímicas son procesos heterogéneos de transferencia de carga (electrones) que ocurren en la interfaz entre un conductor eléctrico (electrodo) y uno iónico (electrolito). Hay dos tipos principales de electrodos: el cátodo, donde tiene lugar la reducción, y el ánodo, donde tiene lugar la oxidación. En una reacción redox, los electrones se transfieren del ánodo al cátodo a través del circuito externo (cableado), creando una corriente eléctrica y permitiendo la conversión de energía química en eléctrica o viceversa ²⁵.

Los electrolitos son sustancias que conducen la electricidad a través del movimiento de iones en su interior. Son indispensables para el estudio de las reacciones electroquímicas porque facilitan la conducción de iones entre electrodos. Los electrolitos pueden ser ácidos, bases o sales, y su concentración en un medio dado tiene un impacto significativo en la velocidad y eficiencia de las reacciones electroquímicas ²⁶.

Una celda electroquímica es un dispositivo para llevar a cabo estudios electroquímicos. Normalmente, las celdas electroquímicas usadas para el estudio de los mecanismos de las reacciones electroquímicas o su aprovechamiento para el electroanálisis incluyen 3 electrodos: electrodo de trabajo, contraelectrodo y de referencia. En la superficie del electrodo de trabajo ocurren semirreacciones de oxidación o reducción, en el contraelectrodo se da el proceso complementario de transferencia de carga, que no es necesariamente el opuesto al que ocurre en el electrodo de trabajo, pero que sí debe llevarse a cabo con una tasa mucho más alta ²⁶. Por otro lado, el electrodo de trabajo está conectado al de referencia de forma que sea posible conocer con certeza el potencial aplicado al electrodo de trabajo, como se observa en la Ilustración 3.

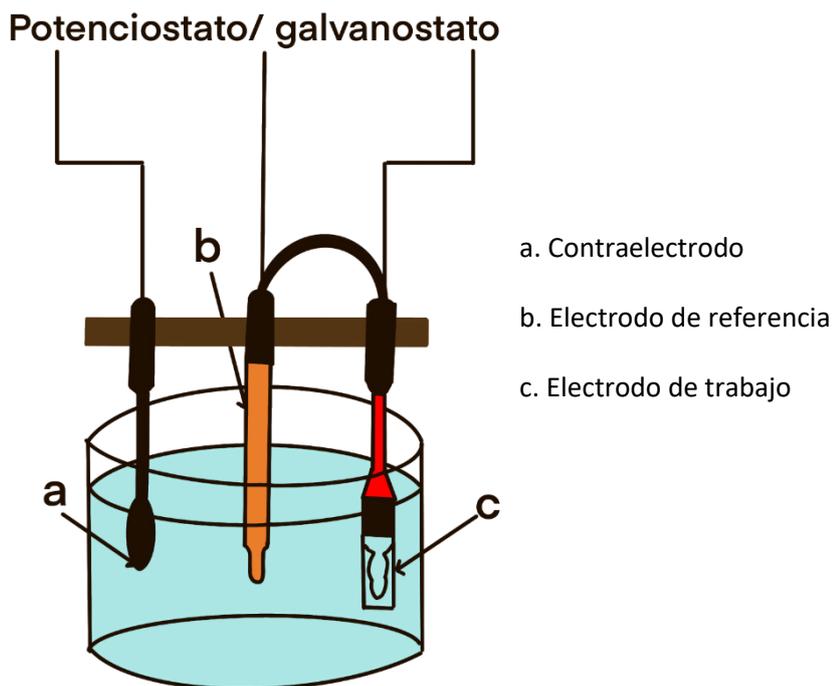


Ilustración 3. Celda electroquímica con una configuración de 3 electrodos. Elaboración propia.

El estudio electroquímico generalmente se centrará en las reacciones que ocurren en la interfase del electrodo de trabajo cuando entra en contacto con el electrolito, por lo que se requiere comparar su potencial utilizando un electrodo de referencia, que tiene un potencial de electrodo estable y conocido. A estos, se añade el contraelectrodo, que no participa en la reacción principal, sino que se utiliza para completar el circuito eléctrico, proporcionando una superficie adicional para que los electrones fluyan a través de la celda manteniendo una corriente constante en la celda y además asegura que la reacción se produzca de manera eficiente ²⁵.

Para promover las reacciones electroquímicas se necesita modificar el nivel energético de los electrones en el conductor eléctrico. Esto se logra al imponer valores determinados de potencial o corriente, mediante equipos denominados potenciostato y galvanostato, respectivamente, si bien generalmente estos equipos están acoplados ²⁵.

El potencial de electrodo es una medida de la tendencia de un electrodo a liberar o tomar electrones al o del electrolito. Se mide en relación con un electrodo de referencia que tiene un potencial establecido. Ejemplos de electrodo de referencia son el electrodo estándar de hidrógeno (EEH, $E_{EEH}=0.00$ V) y el electrodo saturado de plata/cloruro de plata ($E_{Ag/AgCl}=0.22$ V vs EEH) ²⁷. A partir del potencial del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) es que se crea la serie electroquímica, una lista de diferentes especies químicas ordenadas por su potencial de electrodo estándar. Esta serie es valiosa para predecir la dirección de las reacciones redox y para elegir los materiales correctos para aplicaciones específicas ²⁶.

3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3.2.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que permite estudiar la respuesta electroquímica de una especie química en función del potencial aplicado. Esta técnica proporciona información valiosa sobre los procesos redox: se puede determinar el número de electrones transferido en una oxidación o reducción, y el mecanismo de la reacción, etc.

La voltamperometría cíclica se basa en aplicar un potencial cambiante con una señal lineal (con respecto al tiempo) al electrodo de trabajo frente al de referencia mientras se mide la corriente que fluye en respuesta a los cambios en este potencial. Se barre el potencial del electrodo desde un potencial inicial E_0 hasta el potencial de inversión anódica E_{max} a una rapidez de barrido constante ($V \cdot s^{-1}$). Luego se realiza un barrido inverso, invirtiendo la rapidez hasta alcanzar el potencial de inversión catódica E_{min} .

Como se observa en la Ilustración 4 se puede repetir la secuencia de inversión de la rapidez y el barrido inverso en n ocasiones, lo que proporciona información valiosa sobre las propiedades y características del sistema en estudio. Al realizar estos ciclos repetitivos, se pueden observar tendencias y patrones en cómo el sistema responde a cambios en las condiciones, lo que podría ayudar a comprender mejor su comportamiento y las interacciones que tienen lugar durante el proceso electroquímico.

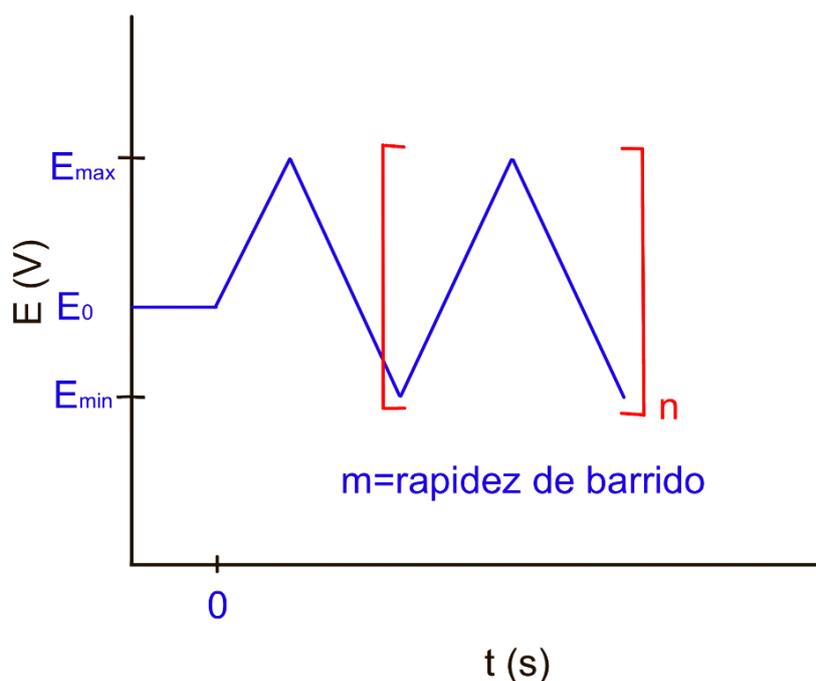


Ilustración 4. Programa de perturbación de voltamperometría cíclica. Imagen construida con base en ²⁵.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

El resultado gráfico de la voltamperometría cíclica se denomina voltamperograma ²⁸. Un voltamperograma típico consta de dos picos que representan la oxidación y reducción de una especie química en particular. A las señales se denominan pico anódico y pico catódico respectivamente, y proporcionan información sobre los potenciales de oxidación y reducción de las especies electroactivas, así como de la rapidez de las reacciones respectivas presentes ²⁶.

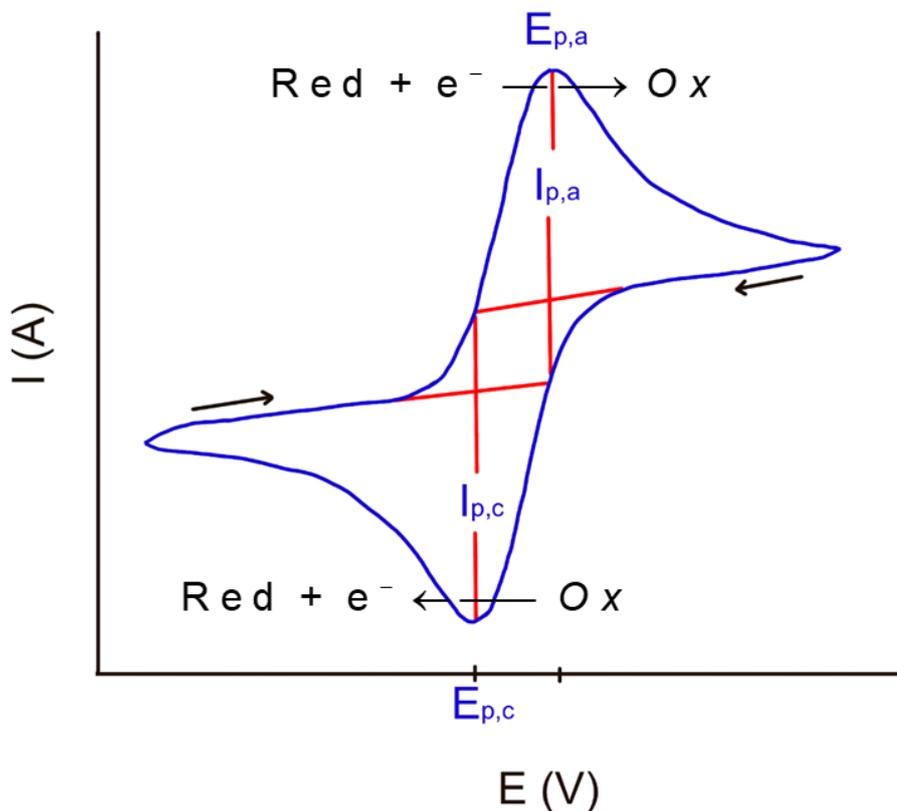


Ilustración 5. Esquema de un voltamperograma cíclico. Imagen construida con base en ²⁵.

Donde $E_{p,a}$, $E_{p,c}$, $I_{p,a}$ e $I_{p,c}$ son los potenciales y corrientes de pico anódico y catódico respectivamente.

Según la convención de la IUPAC, el pico anódico se observa cuando las especies se oxidan y pierden electrones en los electrodos, lo que resulta en un aumento de la corriente. El pico catódico, en cambio, se observa cuando la especie electroactiva se reduce y gana electrones, provocando un aumento en la corriente en valor negativo registrada en el electrodo de trabajo. La diferencia de potencial entre el del pico anódico (E_{pa}) y el del pico catódico (E_{pc}) se conoce como diferencia de potenciales de pico (ΔE_p) y una vez la reacción electroquímica alcanzó su máxima rapidez, se registra un máximo de corriente (I_p). Como se muestra en la Tabla 1, en función de estos parámetros y la rapidez de barrido de potencial (ν), la transferencia de electrones se puede clasificar como sistemas reversibles, irreversibles y cuasi-reversibles²⁹.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

Tabla 1. Tipos de sistemas con sus respectivos criterios a considerar según su reversibilidad.

| Sistema reversible | Sistema irreversible | Sistema cuasi-reversible |
|---|---|---|
| <p>E_p es independiente de la rapidez de barrido (ν).</p> <p>$E_{p,a}-E_{p,c}=59$ mV</p> <p>I_p es proporcional a $\nu^{1/2}$</p> $\left \frac{I_{p,c}}{I_{p,a}} \right = 1$ | <p>No se observa la corriente de oxidación o reducción en el barrido de regreso.</p> <p>El valor de E_p de las señales de oxidación y reducción se desplaza hacia valores más positivos y negativos, respectivamente</p> | <p>A medida que incrementa la rapidez de barrido, aumenta también el grado de irreversibilidad, de tal forma que la distancia entre los picos anódicos y catódicos se hacen más grande.</p> $\left \frac{I_{p,c}}{I_{p,a}} \right \text{ disminuye.}$ |

La ecuación de Randles-Sevcik es una herramienta que describe el comportamiento de un sistema durante una voltamperometría cíclica. Esta ecuación proporciona una relación entre la corriente medida (I) y la rapidez de barrido de potencial (ν) en un voltamperograma cíclico, y se deriva bajo ciertas suposiciones simplificadas²⁵.

La ecuación de Randles-Sevcik se expresa de la siguiente manera:

$$I_p = nFAD^{\frac{1}{2}}C_0\nu^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde:

I_p es la corriente de pico

n es el número de electrones involucrados en la reacción redox

F es la constante de Faraday (96.485 C/mol)

A es el área superficial del electrodo

D es el coeficiente de difusión del analito

C_0 es la concentración del analito en la solución

ν es la rapidez de barrido de potencial

Es importante destacar que la ecuación de Randles-Sevcik se deriva bajo ciertas suposiciones simplificadas, como la homogeneidad de la solución, la ausencia de reacciones secundarias y la difusión unidimensional. En estas situaciones más complejas o no ideales, pueden surgir correcciones adicionales para tener en cuenta efectos como la resistencia óhmica de la solución o la presencia de especies químicas secundarias²⁵.

3.2.2 Voltamperometría de barrido lineal

La voltamperometría lineal se utiliza para estudiar la cinética de las reacciones redox y para determinar la concentración de especies químicas en una disolución. Esta técnica se caracteriza por el uso de un barrido de voltaje lineal aplicado al electrodo de trabajo, desde un valor inicial E_0 hasta uno final E_f como se observa en la Ilustración 6. La rapidez de barrido es constante, pudiendo ser negativa o positiva en función de si el barrido se aplica hacia potenciales más bajos o altos que E_0 .

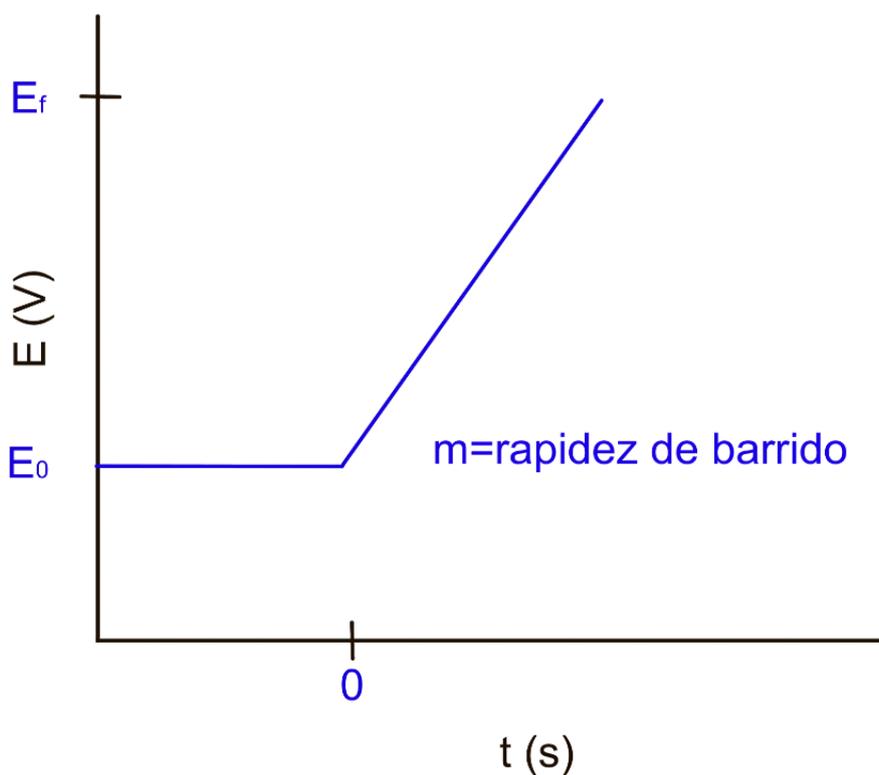


Ilustración 6. Evolución del potencial aplicado en una voltamperometría lineal a una rapidez de barrido conocida. Imagen construida con base en ²⁵.

En la Ilustración 7 se puede apreciar que, durante el barrido lineal, la corriente se registra continuamente y se crea un voltamperograma que muestra la relación entre la corriente y el potencial.

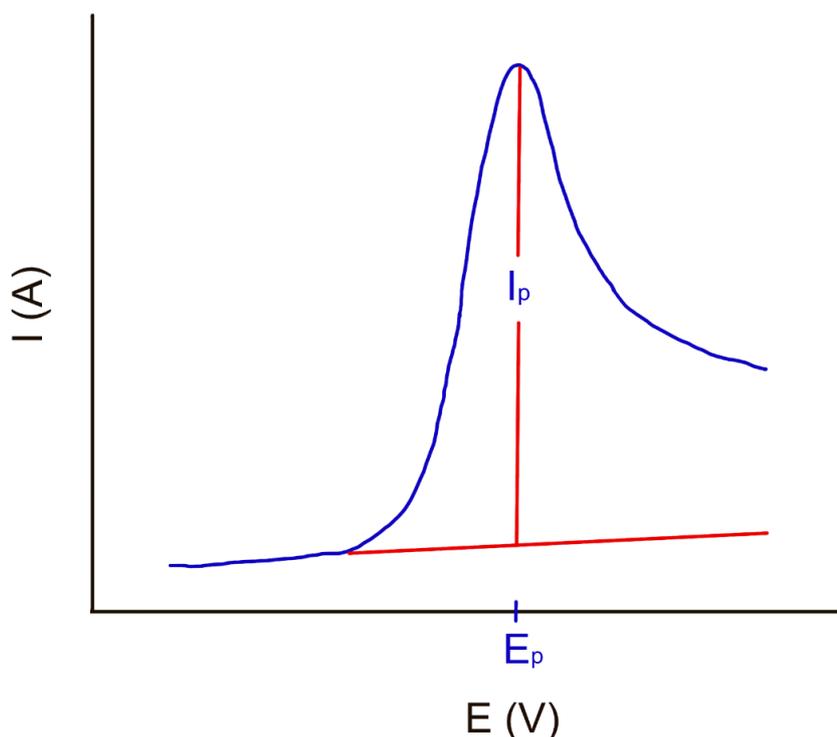


Ilustración 7. Esquema de una curva por voltamperometría de barrido lineal. Imágen construida con base en ²⁵.

Esta técnica es útil para estudiar la cinética de una reacción, ya que a partir del potencial en que comienza la reacción, habrá un incremento en la corriente debido a que aumenta la rapidez de la reacción, por efecto del cambio en el potencial (control cinético). Cuando la reacción alcanza su velocidad máxima, se registra un máximo de corriente I_p , que a su vez es proporcional a la concentración de la especie electroactiva en la disolución, lo cual resulta útil para la cuantificación de analitos en una muestra ²⁹.

3.2.3 Cronoamperometría

Los métodos electroquímicos tradicionales carecen de un control eficaz sobre la distribución del tamaño cuando se intenta depositar nanoestructuras. Esto se debe a que las etapas de nucleación y crecimiento no están separadas temporalmente. Otro aspecto por considerar como responsable de la amplia distribución de tamaños de partículas en los electrodepósito es el denominado acoplamiento de difusión interpartícula. Este fenómeno se produce cuando se traslapan las zonas de difusión o agotamiento de diferentes núcleos cercanos, originando un agotamiento en la concentración del ion metálico, tal que la rapidez de crecimiento de los núcleos disminuye considerablemente. Como muestra la Ilustración 8, cuanto mayor es el sobrepotencial aplicado, mayor será la densidad de núcleos formado sobre la superficie de sustrato, así como la proximidad entre estos. Cuando ocurre esto último, la influencia del

acoplamiento de difusión interpartícula sobre la rapidez de crecimiento será más significativa y, por tanto, la distribución de tamaño obtenida será mucho más amplia³⁰.

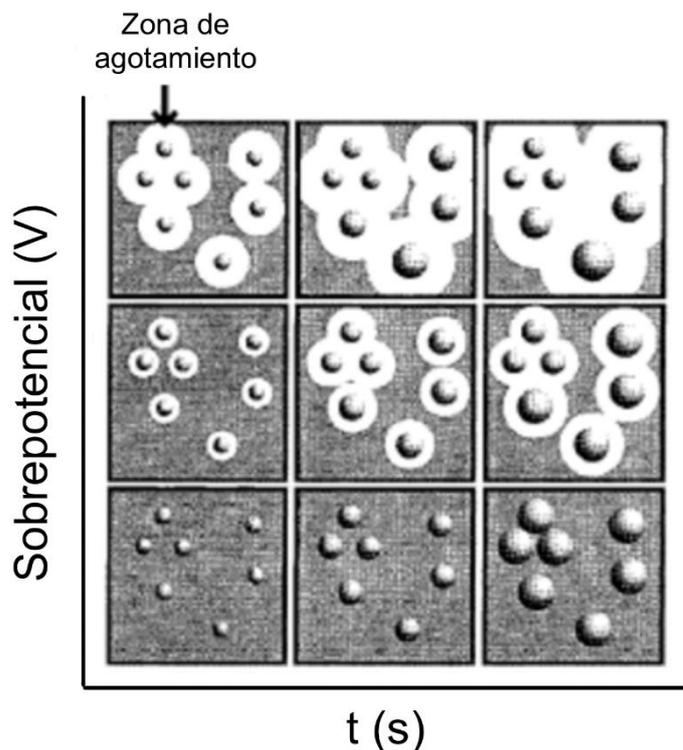


Ilustración 8. Efecto del sobrepotencial sobre la dispersión de tamaño de partículas metálicas en función del tiempo de depósito. Imagen tomada y modificada a partir de ³¹.

Una forma de superar estos inconvenientes es la aplicación de un programa de potencial de dos pulsos como se muestra en la Ilustración 9. Esta estrategia tiene como objetivo separar los procesos de nucleación y crecimiento, de tal manera que en el primer pulso se aplica un sobrepotencial suficientemente elevado como para generar la formación de núcleos sobre el sustrato, mientras que en el segundo pulso se aplica un sobrepotencial más bajo, apenas suficiente como para que ocurra la reducción del metal. De esta manera los núcleos pueden crecer lentamente, y se evita el fenómeno de acoplamiento de difusión interpartícula. El crecimiento entonces ocurre a una rapidez similar y, por ende, es mucho más uniforme. A esta estrategia de electrodeposición se le conoce como “crecimiento lento”.

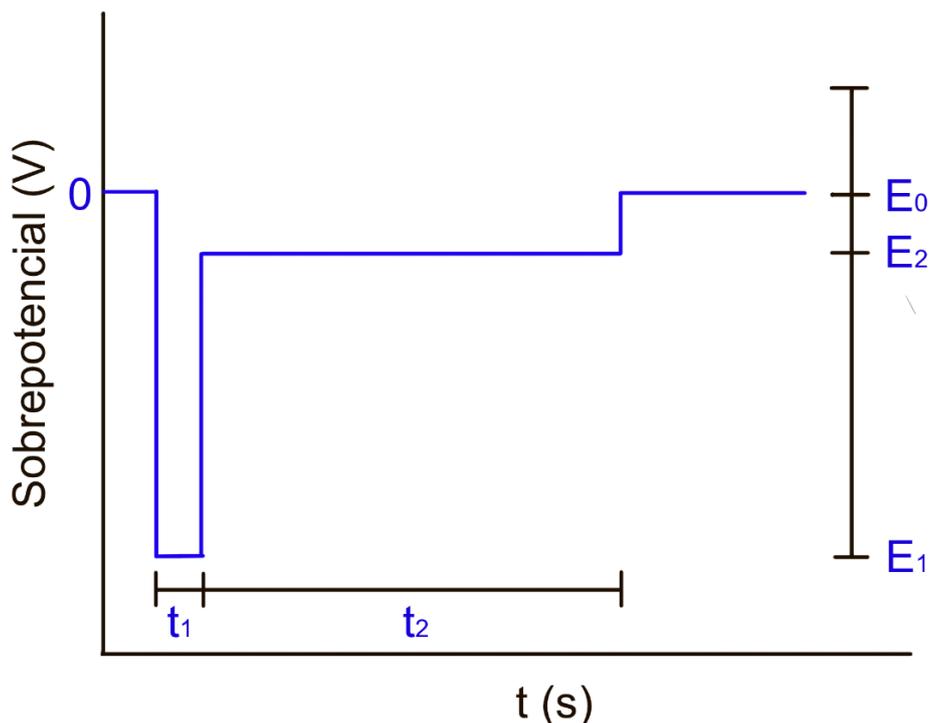


Ilustración 9. Programa de perturbación del método potenciostático de doble pulso. El pulso 1 corresponde a la nucleación y el pulso 2 al crecimiento del metal. Imagen construida en base en ³¹.

Un estudio realizado por Ueda et al revela aspectos importantes relacionados con la influencia de los parámetros E_1 , E_2 , t_1 y t_2 del método de doble pulso de potencial sobre estructuras de los depósitos de plata obtenidos sobre un electrodo de óxido de indio y estaño (ITO). En resumen, la densidad (número de partículas por unidad de superficie de sustrato) de las partículas depositadas están determinadas por los valores E_1 y t_1 , mientras que el valor de t_2 tiene un mayor impacto sobre el crecimiento y tamaño final de las partículas³¹.

La Ley de Cottrell, describe la relación entre la corriente eléctrica (I), el tiempo (t) y la difusión de las especies electroactivas en un electrodo durante una reacción electroquímica²⁵. Se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$I = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C_0}{\sqrt{\pi t}} \quad (2)$$

Donde:

I es la corriente eléctrica (A).

n es el número de moles de electrones transferidos en la reacción electroquímica.

F es la constante de Faraday (96.485 C/mol).

A es el área superficial del electrodo (cm^2).

D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en la solución (cm^2/s)

C_0 es la concentración de las especies electroactiva en la solución (mol/cm^3).

t es el tiempo (s)

Describe cómo la corriente eléctrica disminuye con el tiempo durante una reacción electroquímica debido a la disminución de la concentración de la especie electroactiva cerca del electrodo debido a la difusión.

Los principales puntos para tener en cuenta con esta ley son:

- La corriente (I) es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo (t), lo que significa que a medida que aumenta el tiempo de reacción, la corriente disminuye gradualmente.
- La corriente también es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva (c). A medida que la concentración disminuye, la corriente eléctrica también disminuirá.
- El coeficiente de difusión (D) es una propiedad específica de la especie electroactiva en la solución y su capacidad para moverse hacia o desde el electrodo. Cuanto mayor sea este coeficiente, más rápido ocurrirá la difusión y, por lo tanto, la respuesta eléctrica será más rápida.

3.3 GLUCOSA

3.3.1 Generalidades de la glucosa

La glucosa es un carbohidrato o azúcar compuesto de 6 carbonos que se clasifica como aldosa, lo que significa que contiene un grupo aldehído como se muestra en la Ilustración 10. Es la principal fuente de energía para muchos microorganismos. Está ampliamente distribuida en la naturaleza y es fundamental para el metabolismo celular de todas las formas de vida, desde las bacterias hasta los humanos ³².

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

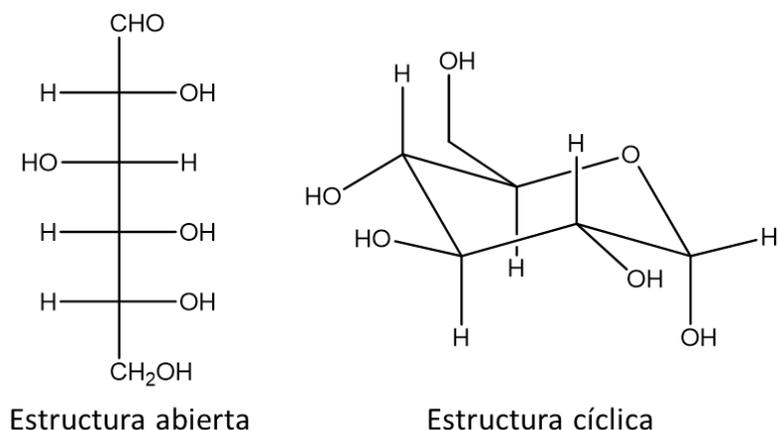


Ilustración 10. Estructura química de la glucosa en su forma de cadena abierta (proyección de Fisher) y cíclica en forma de "silla". Elaboración propia.

3.3.2 Metabolismo de la glucosa en organismos vivos

El metabolismo de la glucosa es una vía central y fundamental en los seres vivos, ya que juega un papel esencial en la producción de energía y en la síntesis de moléculas importantes para el funcionamiento del organismo. En este apartado se presentará brevemente el metabolismo de la glucosa en los seres vivos, destacando sus principales etapas y significado biológico.

El proceso inicial del metabolismo de la glucosa es la glucólisis, un proceso anaeróbico que se produce en el citoplasma de la célula. En este proceso, la glucosa se descompone en dos moléculas de piruvato, produciendo pequeñas cantidades de adenosín trifosfato (ATP, molécula portadora de energía) y nicotinamida adenina dinucleótido reducido (NADH, molécula transportadora de electrones), como productos finales ³³.

En presencia de oxígeno, el piruvato generado durante la glucólisis ingresa a la membrana mitocondrial interna y sufre una serie de reacciones conocidas como el ciclo de Krebs. Durante este ciclo, el piruvato se oxida por completo, liberando dióxido de carbono y formando NADH y FADH₂, que son transportadores de electrones que luego son utilizados en la fosforilación oxidativa para producir grandes cantidades de ATP. La fosforilación oxidativa es la vía principal para la producción de energía en la célula ³³.

Además de su papel en la producción de energía, la glucosa también es un precursor de otras moléculas necesarias para que el cuerpo funcione. Por ejemplo, la glucosa es la principal fuente de carbono para la síntesis de ácidos grasos, lípidos y aminoácidos. El metabolismo de la glucosa también está estrechamente relacionado con el metabolismo de los lípidos, ya que la lipogénesis y la lipólisis están reguladas por el estado de glucosa del cuerpo. Por ejemplo, cuando los niveles de glucosa en sangre son elevados, se tiende a estimular la lipogénesis, que es el proceso de

síntesis de ácidos grasos y triglicéridos a partir de la glucosa excedente, lo que contribuye al almacenamiento de grasa. Por otro lado, cuando los niveles de glucosa disminuyen, como en situaciones de ayuno o ejercicio intenso, se activa la lipólisis, que es la descomposición de los triglicéridos almacenados en grasas para liberar ácidos grasos y proporcionar energía al cuerpo. Estos procesos permiten una regulación eficiente de los niveles de glucosa y lípidos en el organismo. ³³.

3.3.3 La importancia de los sensores electroquímicos en la diabetes

La diabetes mellitus es una enfermedad metabólica crónica que se caracteriza por tener niveles elevados de glucosa en sangre, lo que puede dar lugar a complicaciones graves de salud ^{34,35}. Uno de los aspectos clave en el manejo de la diabetes es la detección frecuente y precisa de los niveles de glucosa en la sangre. Sin embargo, la glucosa por sí sola no proporciona una visión completa del progreso y el control de la enfermedad. La insulina, una hormona producida por el páncreas en respuesta a los niveles altos de glucosa en sangre, también desempeña un papel fundamental en la regulación de la diabetes ^{36,37}. Por lo tanto, la detección simultánea de los niveles de glucosa e insulina puede ofrecer una comprensión más completa del control glucémico y la efectividad del plan de manejo de la diabetes de cada individuo ³⁸.

Existen dos tipos principales de diabetes: la diabetes tipo 1 y tipo 2. La diabetes tipo 1 es una enfermedad autoinmune que resulta de la destrucción de las células beta productoras de insulina en el páncreas, lo que lleva a una deficiencia absoluta de insulina ^{39,40}. Por otro lado, la diabetes tipo 2 se caracteriza por la resistencia a la insulina y una producción inadecuada de esta hormona. Es crucial distinguir entre estos dos tipos de diabetes para poder aplicar un tratamiento óptimo, ya que los pacientes con diabetes tipo 1 necesitan suplementos de insulina externa, mientras que los pacientes con diabetes tipo 2 pueden beneficiarse cambiando el estilo de vida, ingiriendo medicamentos hipoglucemiantes orales o insulina, dependiendo de la gravedad y progresión de la enfermedad ⁴¹⁻⁴³.

Habitualmente para diagnosticar la diabetes se mide la glucosa en sangre en ayunas (FBG), se realizan pruebas de tolerancia oral a la glucosa (OGTT) y se evalúan los niveles de hemoglobina glucosilada (HbA1c) ⁴⁴⁻⁴⁶. A pesar de su amplia utilización, estos métodos presentan ciertas limitaciones. Por ejemplo, la medición de FBG requiere ayuno y el OGTT pruebas prolongadas, lo que puede resultar incómodo para los pacientes ⁴⁷. Las mediciones de HbA1c son útiles para el seguimiento del control glucémico a largo plazo, pero no para diagnósticos rápidos o monitoreo en tiempo real debido a que dependen de la vida útil de los glóbulos rojos ⁴⁸. Además, estas pruebas no proporcionan información sobre los niveles de insulina, lo cual es esencial para

distinguir entre los tipos de diabetes ⁴⁹. Es por eso la importancia de desarrollar sensores electroquímicos para crear métodos de detección no invasivo, asequibles y rápidos, para ayudar a los profesionales de la salud a clasificar y diferenciar con precisión entre diabetes tipo 1 y 2, y llevar a cabo estrategias terapéuticas más específicas y efectivas ⁵⁰.

3.4 ÓXIDO DE COBRE(II) COMO MATERIAL PARA LA MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS

El cobre ha estado presente en varias ocasiones en avances que han contribuido al desarrollo de las culturas humanas ⁵¹. Sin embargo, el uso de óxidos de cobre comenzó hace miles de años y todavía se utilizan en nuevos e importantes avances tecnológicos, como la fotogeneración de hidrógeno, la fotoreducción de dióxido de carbono, supercondensadores y superconductores de alta temperatura ⁵²⁻⁵⁵.

El óxido de cobre cristaliza en una estructura monoclinica. Esta disposición en el espacio del cobre y el oxígeno le confieren ciertas propiedades químicas y físicas al material. La unidad básica de esta estructura es un tetraedro de oxígeno alrededor de un átomo de cobre. En la Ilustración 11 se puede observar que estos tetraedros se ordenan en capas, creando una estructura en capas de Cu-O-Cu. Es esta estructura en capas es la que juega un papel importante en las propiedades electrónicas del CuO ya que permite la conducción de electrones a través del material.

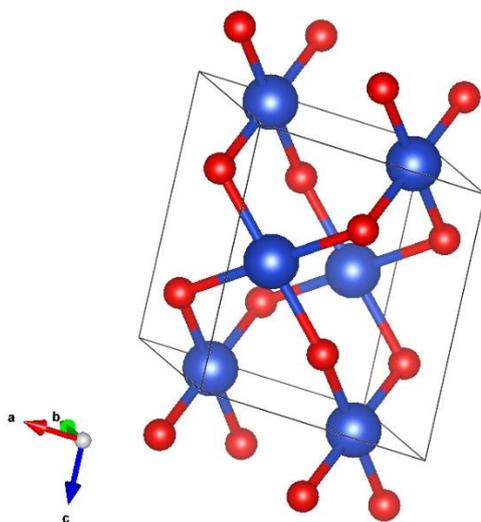


Ilustración 11. Rayos X de CuO en una estructura de tipo monoclinica. Imagen tomada de ⁵⁶.

Sin embargo, la movilidad de los electrones en este material es relativamente baja, dándole así su naturaleza semiconductor. Esto significa que su conductividad eléctrica se encuentra entre la de un aislante y la de un conductor. Se sabe que es un semiconductor de tipo p con un valor de banda prohibida de alrededor de 1.2eV ⁵⁷, lo que significa que los portadores de carga

mayoritarios son los huecos y los portadores minoritarios de carga son los electrones. Este carácter semiconductor del material ha permitido su aplicación en una amplia variedad de dispositivos que van desde las celdas solares, los pseudocapacitores, hasta las baterías de ion litio ⁵⁸.

Otra propiedad relevante del óxido de cobre es su actividad catalítica. Como catalizador, el CuO tiene la capacidad de acelerar reacciones químicas sin consumirse. Esto se debe a la interacción del cobre en la superficie del material que hace que cambie la energía de activación de las reacciones. Esta propiedad ha llevado al uso del CuO en aplicaciones como la oxidación de CO y NO, así como en la oxidación de productos químicos orgánicos volátiles como el metanol ⁵⁹⁻⁶¹. Además, algunos informes han demostrado las excelentes actividades del CuO a nanoescala como catalizador en el acoplamiento C-N y acoplamientos cruzados C-S de tioles con reacciones de yodobenceno ⁶¹⁻⁶³.

También son importantes ventajas del CuO su alta disponibilidad de materia prima, su fácil preparación (oxidación química y tratamiento térmico) y la posibilidad de obtenerlo en de diferentes morfologías ^{57,58}.

3.5 MECANISMOS DE LA OXIDACIÓN DE LA GLUCOSA SOBRE ÓXIDO DE COBRE(II)

3.5.1 Par redox Cu(II)/Cu(III)

En la literatura se ha propuesto que el par redox Cu(II)/Cu(III) facilita la oxidación de la glucosa de la siguiente forma ^{64,65}: como el potencial en los experimentos de voltamperometría cíclica va de 0.0 a 0.8 V vs Ag/AgCl, el Cu(II) del CuO se oxida a Cu(III) en forma de CuOOH. El Cu(III) cataliza la oxidación de la glucosa para generar gluconolactona mientras que el Cu(III) se reduce a Cu(II) en forma de CuO o Cu(OH)₂. En la Ilustración 12 se puede observar que estas reacciones conducen a un aumento de la transferencia de electrones en el electrodo y, por lo tanto, se observa un aumento en la corriente.

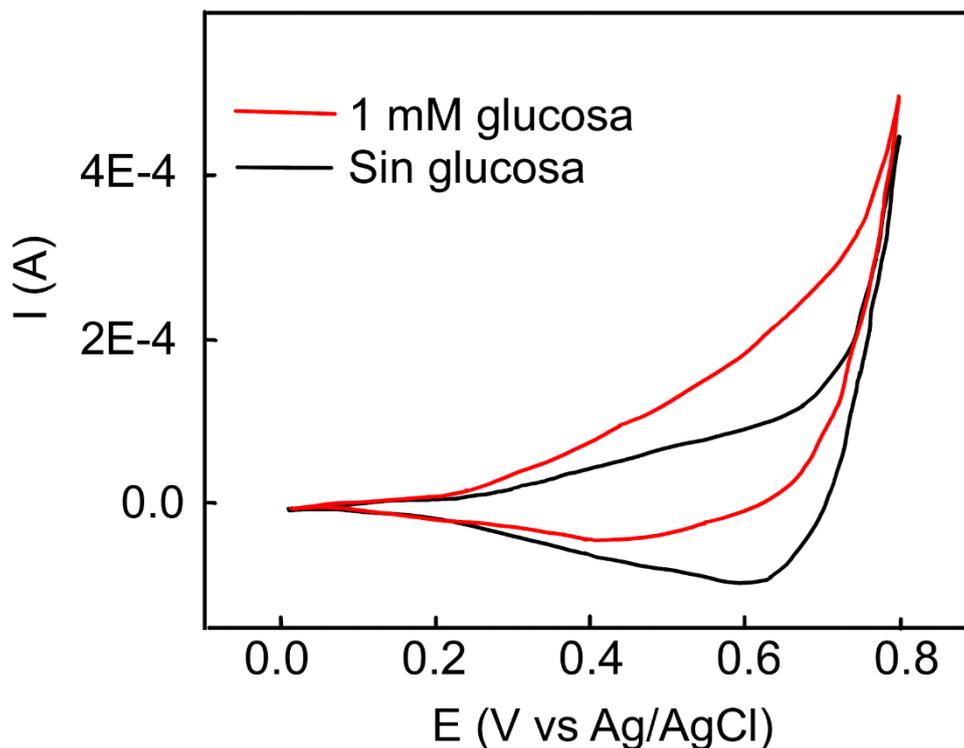
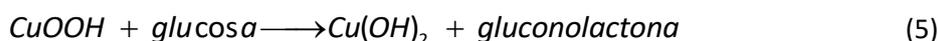
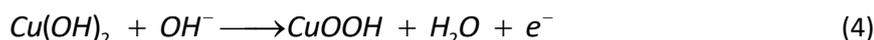


Ilustración 12. Voltamperograma de una disolución de 0,1 NaOH en ausencia (negro) y presencia (rojo) de 1mM de glucosa con un electrodo de trabajo de CuO. Imagen tomada y modificada de⁶⁵.

Las ecuaciones de oxidación de glucosa facilitadas por el par redox Cu (II)/Cu (III) se pueden expresar de la siguiente forma:

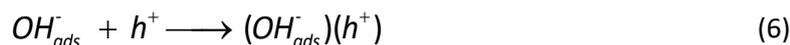


3.5.2 Acumulación de huecos

Barragan et al explican que en el electrodo de CuO predominan sus características semiconductoras de tipo p, por lo que sugieren que la acumulación de huecos (h^+) en la interfaz del electrodo es el principal responsable de la oxidación de la glucosa. Por otro lado, los eventos dominantes son la migración de fase acuosa y la adsorción de iones hidroxilo. Los iones hidroxilos pueden interactuar con la superficie del óxido de cobre (II), que puede tener sitios activos disponibles para la adsorción. La adsorción puede ocurrir a través de enlaces químicos débiles, como enlaces de hidrógeno o enlaces de coordinación, entre los iones hidroxilos y los sitios activos en la superficie del electrodo²².

Al aumentar el potencial anódico aplicado a los semiconductores tipo p, se reduce la distancia entre las vacantes distribuidas en la región cargada en el espacio y la superficie del electrodo, lo que provoca una distorsión de la nube electrónica en el átomo de oxígeno de los iones OH_{ads}^- ²².

Debido a las dimensiones de la región de carga espacial, la probabilidad de que ocurra un solo emparejamiento aumenta. Este emparejamiento de las vacantes h^+ con los hidroxilos adsorbidos OH_{ads}^- puede ser representada por:



A partir de aquí pueden ocurrir dos rutas, la primera se muestra en la Ilustración 13, que dos moléculas de $(\text{OH}_{\text{ads}}^-)(h^+)$ reaccionen con la glucosa, sustrayendo un átomo de hidrógeno formando gluconolactona y dos aguas ²².

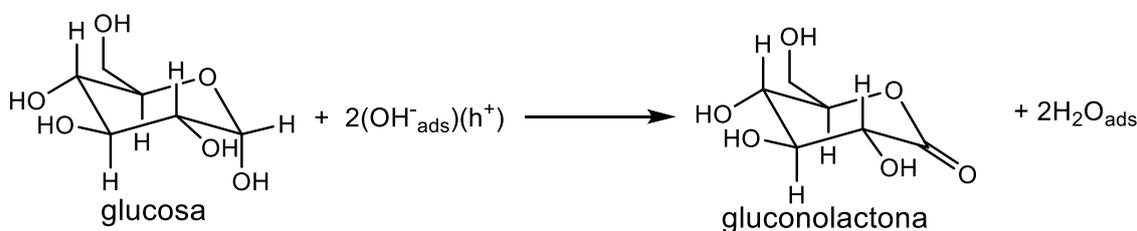
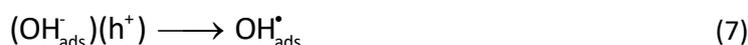


Ilustración 13. Reacción de oxidación de la glucosa mediada por iones hidroxilos adsorbidos a la superficie de CuO . Elaboración propia.

La segunda ruta es mediante la transferencia efectiva de cargas, en ella se espera la formación de radicales hidroxilos. Se cree que ocurre en menor medida, debido a que el radical hidroxilo tiene mayor tendencia a desorberse de la superficie ^{22,66}. La desorción de esta especie puede ser la razón de la señal en las mediciones con un electrodo de disco giratorio que anteriormente se le atribuía al Cu(III) ¹². La formación de radicales hidroxilos puede representarse de la siguiente forma:



3.6 EL USO DEL DMSO COMO TRAMPA DEL RADICAL HIDROXILO

Para detectar especies radicales altamente reactivas, como el hidroxilo, resulta difícil debido a su vida útil extremadamente corta y su concentración en estado estacionario extremadamente baja ⁶⁷. El radical hidroxilo es conocido por su alta reactividad y capacidad para causar daño en sistemas biológicos y químicos. En este contexto, el dimetilsulfóxido (DMSO) ha surgido como un compuesto capaz de actuar como trampa del radical hidroxilo. La Ilustración 14 muestra la

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

reacción conocida como “acoplamiento radicalar”, el DMSO reacciona con el radical hidroxilo formando ácido metanosulfínico, un compuesto covalente estable ⁶⁸.



Ilustración 14. Reacción entre DMSO y radical hidroxilo. Elaboración propia.

Steiner M. describe la validación de un método simple y de bajo costo para atrapar y cuantificar radicales hidroxilos en sistemas acuosos ^{69,70}. Lo hace a través de la concentración de ácido metanosulfínico mediante un ensayo calorimétrico ^{71,72}.

Una propiedad potencialmente importante del DMSO para posibles estudios en el futuro en sistemas biológicos es su toxicidad notablemente baja ⁷³, lo que permite la administración de cantidades suficientes de la sonda molecular para atrapar una mayor fracción de radical hidroxilo, a pesar de las moléculas que compiten por los radicales hidroxilos ⁷⁰. Esta capacidad de muchos sistemas biológicos para resistir concentraciones molares de DMSO sin efectos perjudiciales permite estimar el número real de radicales hidroxilos producidos, en lugar de solo detectar la presencia de estos ^{69,73}.

Resulta entonces interesante llevar a cabo el estudio del mecanismo de la electrocatálisis de la oxidación de la glucosa utilizando DMSO, para neutralizar la actividad reactiva del radical hidroxilo y así determinar su importancia en el mecanismo de reacción.

3.7 APLICACIONES POTENCIALES DE LA OXIDACIÓN DE LA GLUCOSA EN ELECTRODOS MODIFICADOS

3.7.1 Celdas de combustibles y generación de energía

Las celdas de biocombustible originalmente estaban destinadas a alimentar dispositivos cardíacos de asistencia ("corazones artificiales"), más tarde marcapasos, y más tarde para suministrar energía eléctrica a los hogares o a la red eléctrica mediante la electro-oxidación de la glucosa procedente de escombros ⁷⁴⁻⁷⁹. Pero, los primeros estudios identificaron limitaciones relacionadas con la densidad de potencia y la estabilidad que no pueden ser superadas. Actualmente, la densidad de energía de las celdas de biocombustible de glucosa permanece aproximadamente 10^4 veces por debajo de la requerida para los dispositivos de asistencia cardíaca y aproximadamente 10^3 veces por debajo de la requerida para alimentar la red. Además, la vida operativa de las celdas de biocombustible de baja densidad de potencia para

marcapasos es aproximadamente 10^3 veces más corta que lo requerido ². Por lo que presenta un desafío tecnológico y económico para su implementación a una mayor escala.

3.7.2 Desarrollos en biosensores y dispositivos médicos

La diabetes se considera una de las enfermedades más inciertas en el mundo de la medicina. Para satisfacer esta necesidad existe una gran cantidad de sensores disponibles en el mercado con bajo costo, alta sensibilidad y respuesta rápida al analito; para detectar la diabetes de forma continua ⁸⁰.

Existen dos tipos de sensores para la detección de glucosa, dependiendo del método de detección y las enzimas utilizadas: enzimáticos y no enzimáticos.

En el caso de los sensores enzimáticos, la glucosa oxidasa se utiliza como una enzima para el desarrollo de biosensores de glucosa, que han ganado mucha atención debido a su alta sensibilidad, excelente selectividad y menor límite de detección. Sin embargo, debido a la sensibilidad de la enzima al pH y la temperatura pone en duda su fiabilidad. Debido a esto, hay un aumento en el desarrollo de biosensores de glucosa no enzimáticos. Para el desarrollo de estos biosensores de glucosa, los nanomateriales son la principal fuente para desarrollar un electrodo utilizando óxidos metálicos como capa de detección ^{81,82}. Debido a sus aplicaciones potenciales, el óxido de cobre(II) se ha considerado un buen candidato. Según algunos estudios, el desarrollo de nanopartículas de CuO electro-oxida directamente la glucosa en la capa de óxido superficial ²². De ahí, la importancia de desarrollar diferentes técnicas de síntesis de nanopartículas de CuO, ya que, el rendimiento de este tipo de detección está relacionada por su forma y morfología ⁸³.

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

4.1 DISOLUCIONES Y REACTIVOS

Para preparar las disoluciones empleadas en los ensayos electroquímicos se han usado: hidróxido de sodio ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (reactivo ACS 95%, J.T.Baker), nitrato de cobre (II) trihidratado (RA $\geq 99\%$, Técnica Química), D-(+)-glucosa (reactivo ACS $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich), dimetilsulfóxido (reactivo ACS $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.2.1 Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada en vidrio (Ilustración 15). Para las mediciones electroquímicas se utilizó un potenciostato CH Instruments modelo 920C. Las disoluciones de trabajo fueron preparadas utilizando los reactivos anteriormente mencionados. La temperatura de trabajo fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

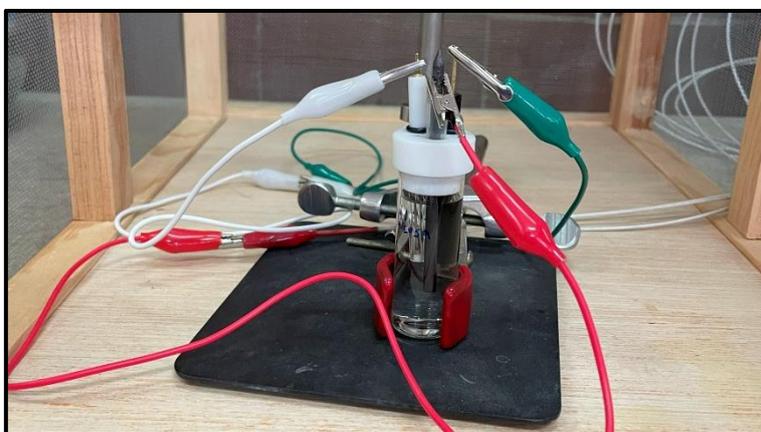


Ilustración 15. Celda electroquímica convencional para tres electrodos.

4.2.2 Preparación de electrodos modificados

Se utilizó como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo GCE (3 mm de diámetro), un contraelectrodo de grafito y un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como referencia ($E=0.22\text{V}$ vs ENH).

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

Antes de cada experimento, los electrodos de carbono vítreo se pulieron mecánicamente utilizando alúmina de 0.3 μm hasta obtener una superficie brillante. Luego, cada electrodo fue enjuagado con abundante agua desionizada (18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) procedente de una estación PureLab Ultra de la marca Elga. Con el objetivo de verificar la limpieza y activación de la superficie de GCE, los electrodos se sometieron a un tratamiento químico por voltamperometría cíclica de 13 barridos de potencial en el intervalo de -0.9 a 1.6 V vs Ag/AgCl en una disolución de H_2SO_4 0.1M. Fueron necesarios 13 ciclos para estabilizar el electrodo y garantizar que se pudiese replicar consistentemente.

4.2.3 Electrodeposición de CuO

Para el electrodeposición de cobre, se utilizó como precursor una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M en H_2SO_4 0.1 M y una técnica potencioestática de doble pulso: $E_1 = -0.35$ V ($t_1 = 0.2$ s) y $E_2 = -0.30$ V ($t_2 = 50$ s) vs Ag/AgCl. El primer pulso debe ser breve y a un potencial adecuado para generar múltiples pequeños depósitos. Luego, el segundo pulso se emplea para incrementar el tamaño del depósito sobre esos muchos núcleos.

Con el objetivo de obtener un electrodo de carbono vítreo modificado con una película de óxido de cobre(II), los electrodos se sometieron a una voltamperometría cíclica de 9 barridos en el intervalo de -0.1 a 1.0 V vs Ag/AgCl) en una disolución NaOH 0.1 M. Procurando no exceder el número óptimo de ciclos, ya que un exceso de oxidación podría llevar a la pérdida del recubrimiento. Por otro lado, si se reducen los barridos, la oxidación del cobre puede ser menos cuantitativa.

La Ilustración 16 muestra el diagrama de bloques del proceso para obtener un electrodo GCE modificado con una película de CuO. Es importante mencionar que el proceso de enjuague con agua se aplica a los tres electrodos por igual.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

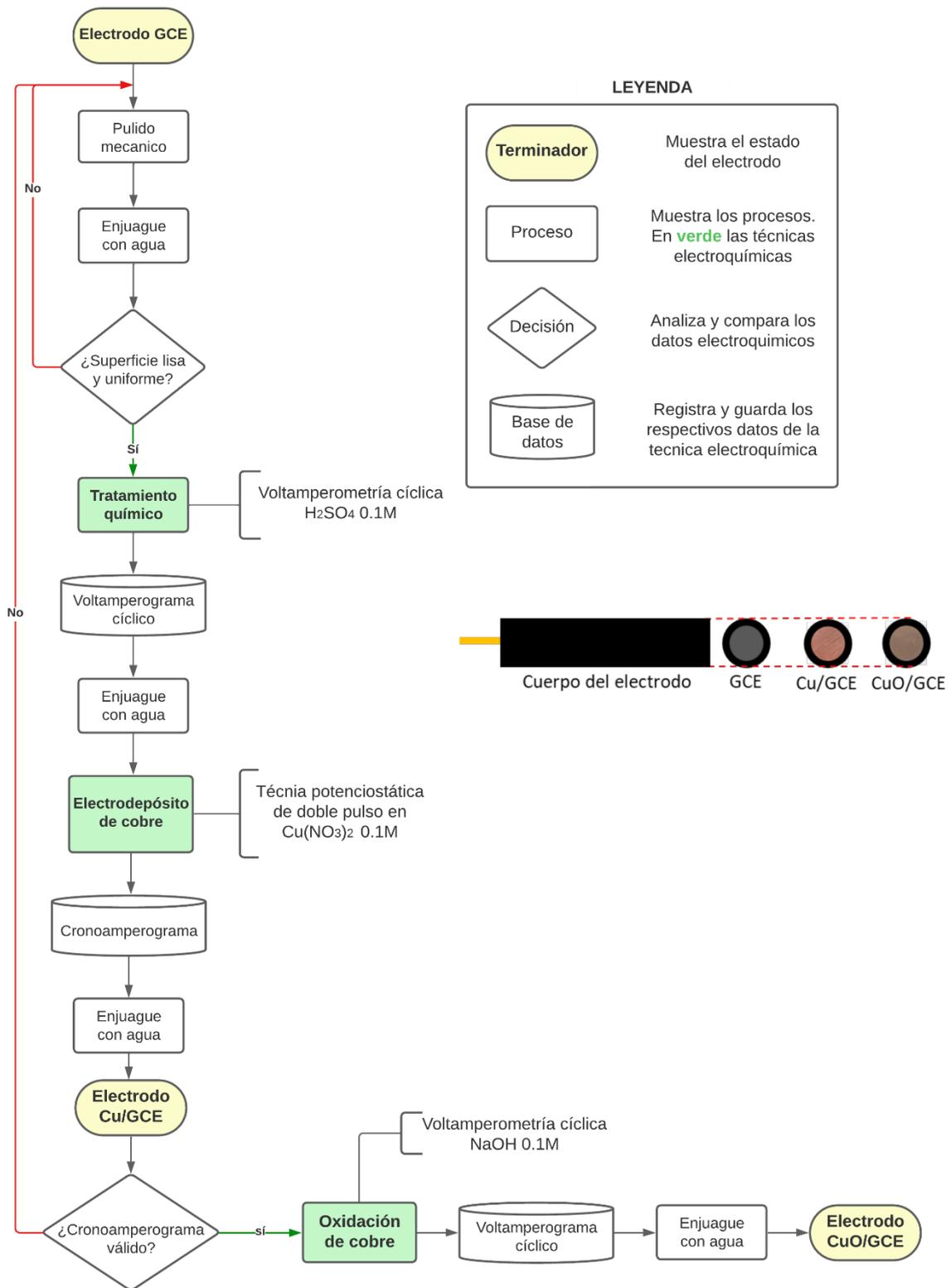


Ilustración 16. Diagrama de bloque del proceso de preparación del electrodo CuO/GCE. Los colores del esquema del electrodo modificado fueron extraídos de 22.

4.2.4 Respuestas electroquímica

La respuesta electroquímica de los electrodos CuO/GCE fue evaluada frente a la electrooxidación de glucosa con la técnica voltamperometría de barrido lineal con un potencial de -0.1 a 1.0 V a una rapidez de barrido de 100 mV/s. Para cada uno de los experimentos, se empleó como blanco (sin glucosa) una disolución de NaOH, y su concentración se modificó de acuerdo con el ensayo.

Se realizaron los siguientes ensayos:

- Voltamperometría de barrido lineal en disolución de NaOH a distintas concentraciones (0.2 M; 0.1 M; 0.02 M; 0.01 M). El NaOH actúa como blanco.
- Voltamperometría de barrido lineal en disolución de NaOH a distintas concentraciones (0.2 M; 0.1 M; 0.02 M; 0.01 M) en presencia de glucosa 1.0 mM.

En la Ilustración 17 se muestra el diagrama de bloque para el ensayo de glucosa 1.0 mM en NaOH 0.1 M. Análogamente ocurre para el resto de las concentraciones de NaOH (0.2 M; 0.1 M; 0.02 M; 0.01 M).

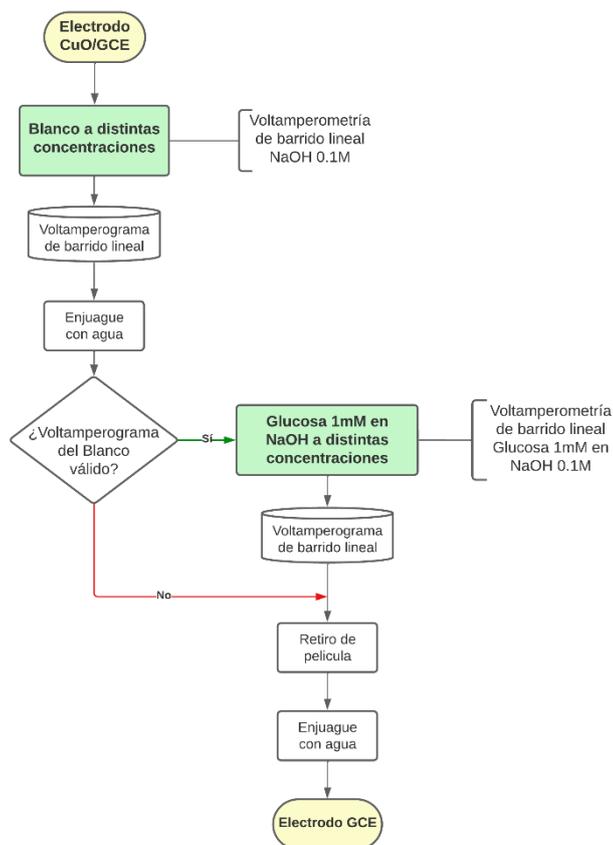


Ilustración 17. Diagrama de bloque del ensayo de glucosa 1mM en NaOH 0,1M.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

- Voltamperometría de barrido lineal en glucosa a distintas concentraciones (10 mM; 1.0 mM; 0.1 mM) en NaOH 0.1 M
- Voltamperometría de barrido lineal en glucosa a distintas concentraciones (10 mM; 1.0 mM; 0.1 mM) en NaOH 0.1 M en presencia de DMSO 1 mM.

En la Ilustración 18 se presenta el diagrama de bloque para el ensayo de glucosa 1.0 mM en presencia de DMSO 1.0 mM en un medio de NaOH 0.1 M. Análogamente ocurre para el resto de las concentraciones de glucosa (10 mM; 1.0 mM; 0.1 mM).

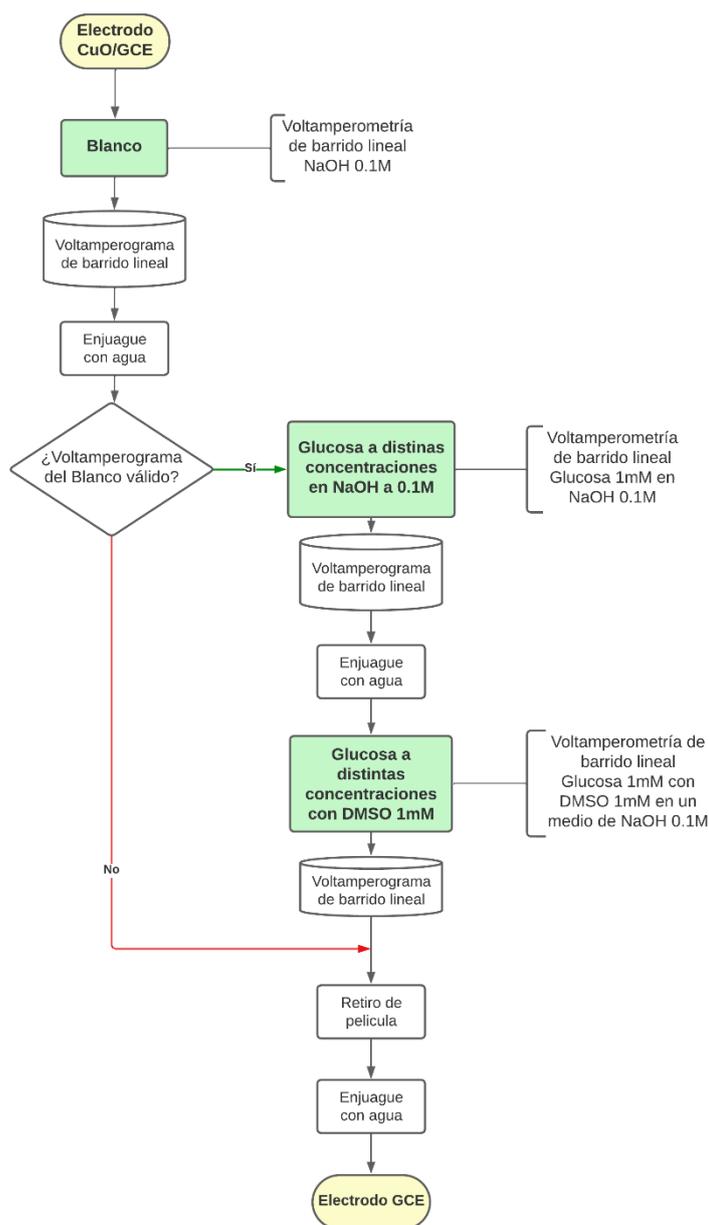


Ilustración 18. Diagrama de bloque del ensayo de glucosa 1mM en presencia de DMSO 1mM en un medio de NaOH 0,1M.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO

Con el propósito de comprobar la limpieza y activación de la superficie de GCE, los electrodos se sometieron a un tratamiento químico utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. La Ilustración 19 presenta el voltamperograma resultante del tratamiento químico. En el primer ciclo, se inicia desde 0.33 V con un barrido anódico provocando la generación de grupos funcionales ricos en oxígeno (ácido carboxílico, cetonas, alcoholes) encargados de facilitar la transferencia de carga. A continuación, se hace un barrido catódico donde a -0.1 V se identifica un pico catódico atribuido a la reducción de las especies oxidadas en el electrodo. Las corrientes que se observan a potenciales inferiores a -0.5 V son efecto de la síntesis de hidrógeno gaseoso debido a la reducción del medio. A continuación, en un sentido anódico a 0.03 V se observa un pico anódico, debido al proceso de corrosión del electrodo a dichos potenciales. Finalmente, el ciclo se cierra nuevamente en 0.33 V. Estas observaciones concuerdan con las propiedades del electrodo GCE, es decir baja resistencia a la oxidación y alta estabilidad bajo condiciones de reducción⁸⁴. Hasta este punto se obtiene una superficie de carbono vítreo limpio y activado.

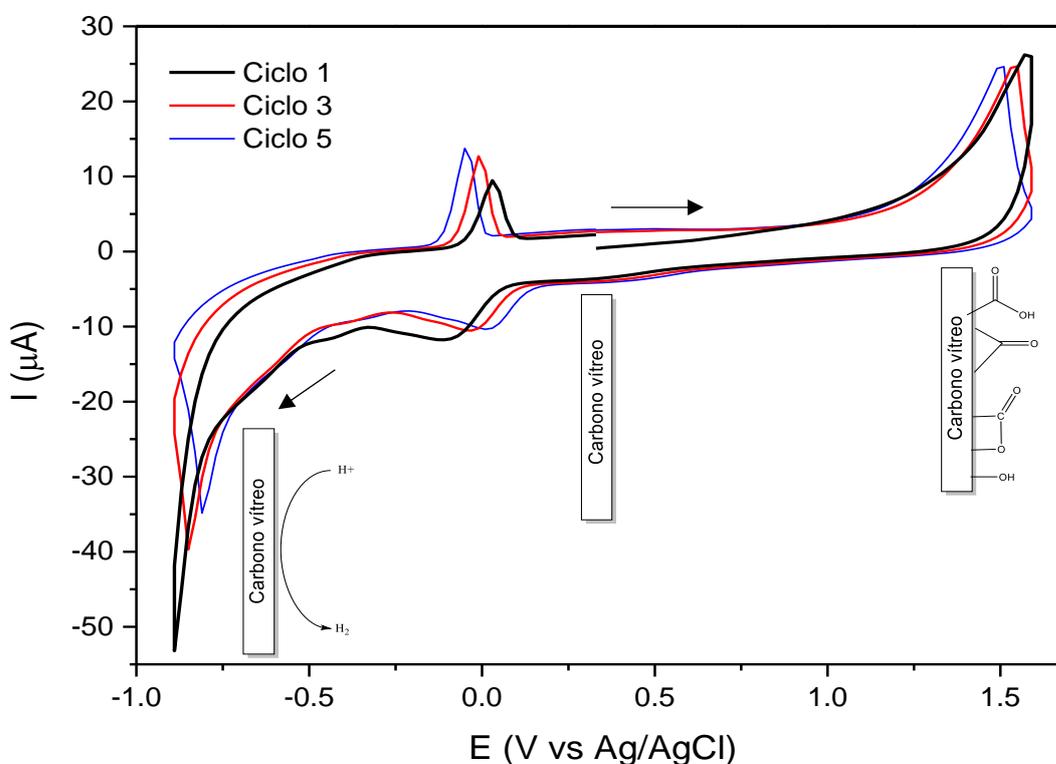


Ilustración 19. Voltamperograma del tratamiento químico del electrodo GCE. Electrodo de trabajo: GCE

5.2 SÍNTESIS DE PELÍCULA DE CUO/GCE

Luego del tratamiento químico, a cada electrodo GCE se le aplicó una técnica potencioestática de doble pulso en una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ usado como precursor, con el fin de llevar a cabo el proceso de electrodeposición de cobre. En la Ilustración 20 se muestran las curvas generadas a partir de la aplicación de la técnica potencioestática de doble pulso. Cada curva representa un electrodo distinto. Se observa que, en cada experimento las curvas muestran similitudes en el primer pulso (0.0-0.2 s), momento en el que se generan los múltiples pequeños depósitos. Lo que sugiere que cada electrodo tendrá un comportamiento similar.

Las reacciones realizadas en este proceso son las siguientes:

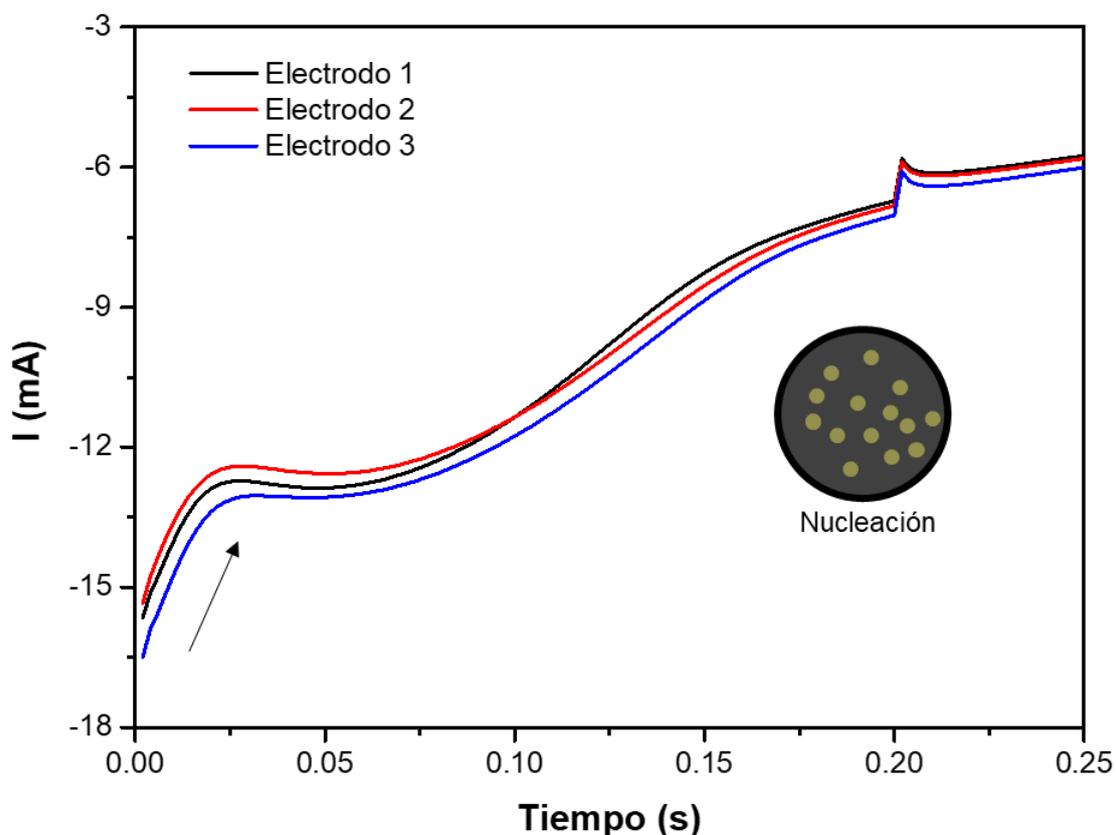
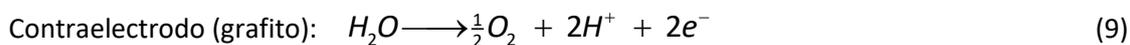
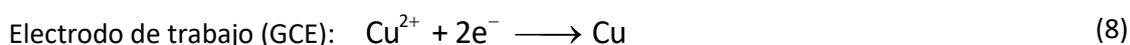


Ilustración 20. Curvas por la técnica potencioestática de doble pulso del electrodeposición de cobre. Esquema de la formación de múltiples pequeños depósitos en la superficie del electrodo. Electrodo de trabajo: GCE

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

La Ilustración 21 se muestra que hasta este punto se obtuvo un electrodo Cu/GCE con una película de color marrón sangriento, la cual se asemeja a lo que se ha reportado en la literatura previa ²².

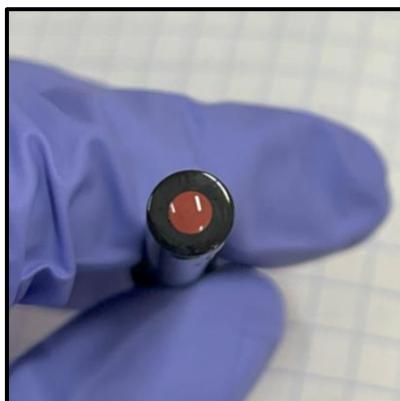


Ilustración 21. Electrodo modificado Cu/GCE.

A continuación, de acuerdo con la metodología, se aplicó una voltamperometría cíclica en una disolución de NaOH 0.1 M al electrodo Cu/GCE con el objetivo de generar una película de óxido de cobre (II).

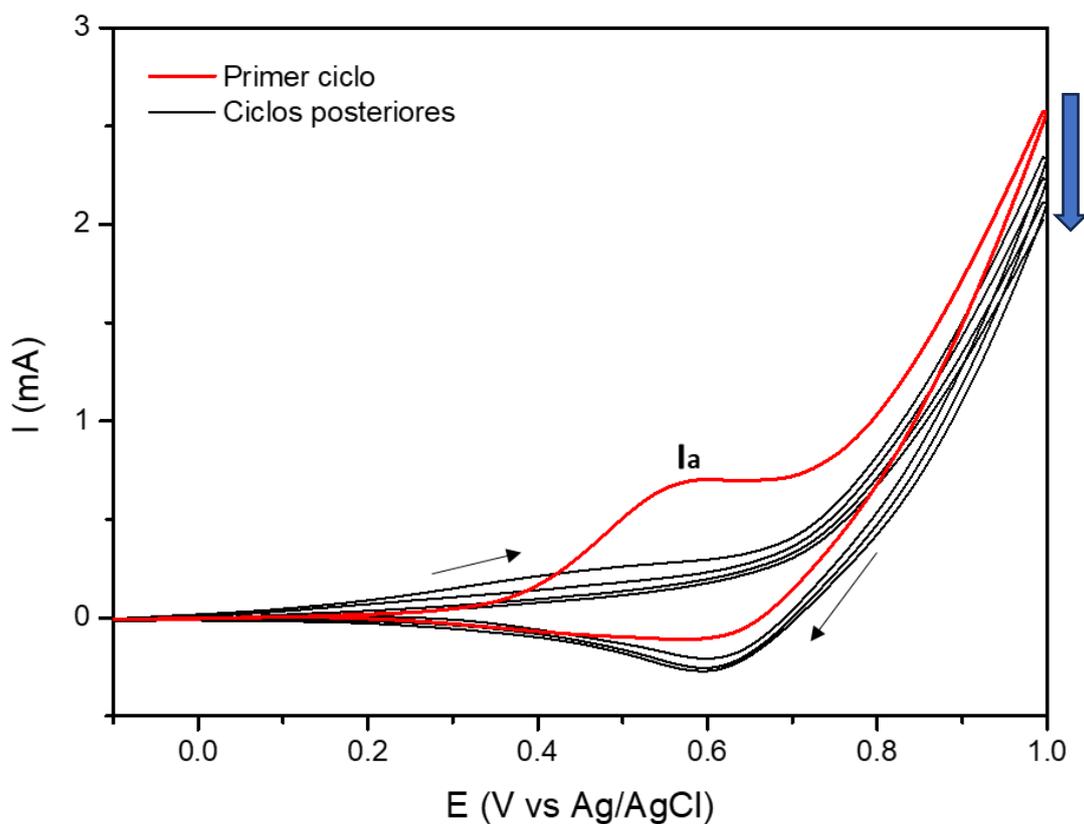


Ilustración 22. Voltamperometría cíclica 9 barridos en el intervalo de -0,1 a 1,0V vs Ag/AgCl en una disolución NaOH 0,1M. Electrodo de trabajo: Cu/GCE

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

En la Ilustración 22, se puede resaltar que, durante el primer ciclo, en el primer barrido anódico, se observa una señal **1a**, que representa un pico anódico correspondiente a la oxidación del Cu metálico a CuO. Una vez se alcanza el potencial de inversión anódico (1 V), se inicia el barrido catódico hasta llegar a -0.1 V. Durante el barrido catódico, a +0.6 V se observa una pequeña onda de reducción asociada a los procesos de reducción de óxidos e hidróxidos de cobre. Dado que no se alcanza un potencial lo suficientemente negativo ya no se regenera el Cu metálico.

Esto explica porque en el siguiente barrido anódico ya no se genera la señal **1a** y se apreció solamente los procesos electroquímicos correspondientes a la oxidación de diferentes óxidos e hidróxidos de cobre. Como consecuencia, a medida que aumenta el número de ciclos, hay más cobre metálico que se ha convertido en óxido de cobre (II), los cuales conducen en menor medida la corriente eléctrica, dando lugar a una disminución progresiva en la intensidad de corriente.

La Ilustración 23 muestra que hasta este punto se tiene un electrodo CuO/GCE, cuya película presenta el color marrón, que coincide con lo observado en la literatura ²².

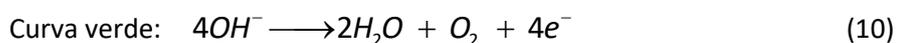


Ilustración 23. Electrodo modificado CuO/GCE

5.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ION HIDROXILO

Después de la creación del electrodo modificado CuO/GCE, el siguiente paso consiste en examinar como la concentración del ion hidroxilo influye en la electrooxidación de la glucosa.

Este procedimiento se realizó en dos condiciones: en ausencia de glucosa (blanco) y en presencia de glucosa a una concentración de 1mM. Como se muestra en la Ilustración 24 en ausencia de glucosa (curva verde), corresponde a la oxidación del ion hidroxilo, representada de la siguiente forma:



ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

En presencia de glucosa, se puede apreciar la señal característica de oxidación de la glucosa (curva roja), la cual guarda similitud con las curvas obtenidas previamente por Silva ⁸⁵. El potencial de inicio de esta señal se encuentra alrededor de los 0.3 V vs Ag/AgCl.

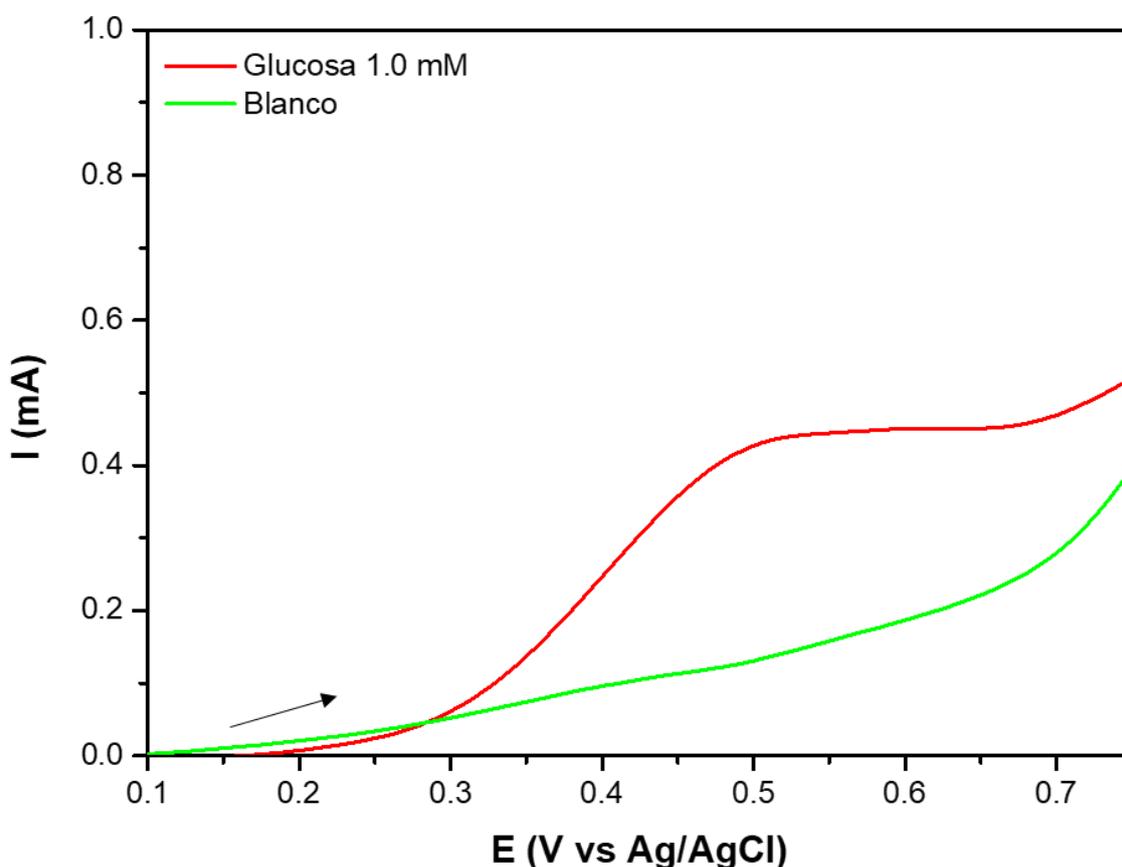


Ilustración 24. Voltamperograma lineal obtenido por voltamperometría de barrido lineal en sentido anódico en un medio de NaOH 0.1M (blanco) en ausencia y presencia de glucosa 1mM. Electrodo de trabajo: CuO/GCE.

Después, se modificó la concentración del blanco para estudiar como los cambios en la concentración del ion hidroxilo impacta en el proceso de electrooxidación de la glucosa. En la Ilustración 25a se muestra las curvas generadas a través de la técnica de voltamperometría de barrido lineal para el blanco a distintas concentraciones. Por otro lado, en la Ilustración 25b se presentan las curvas por voltamperometría de barrido lineal del blanco a distintas concentraciones en presencia de glucosa a una concentración constante de 1mM.

En la Ilustración 25a se puede observar que el incremento de la corriente es directamente proporcional a la concentración de hidróxido de sodio (blanco). Análogamente, en la Ilustración 25b en presencia de glucosa 1mM, se observa que a medida que aumenta la concentración del medio de NaOH, aumenta también la corriente correspondiente a la oxidación de la glucosa.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

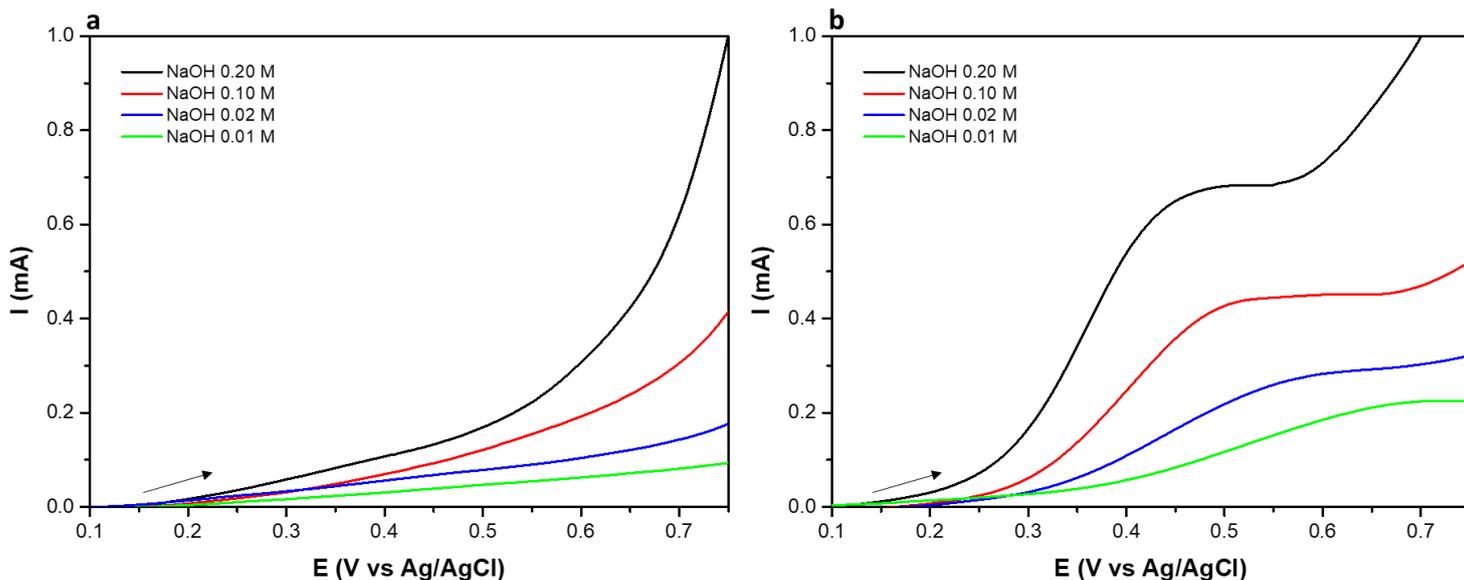


Ilustración 25. Voltamperograma lineales obtenidos mediante voltamperometría de barrido lineal en sentido anódico en un medio de NaOH a distintas concentraciones en ausencia (a) y presencia de glucosa 1mM (b). Electrodo de trabajo: CuO/GCE.

El análisis de los resultados de los voltamperogramas lineales para un electrodo de CuO/GCE en medio NaOH a distintas concentraciones, en ausencia y en presencia de glucosa, permite afirmar que a medida que la concentración de iones hidroxilo se incrementa, también aumenta la cantidad de iones hidroxilos que se adsorben en la superficie del electrodo. Este fenómeno podría ser atribuido a las interacciones electrostáticas y de enlace químico entre los iones hidroxilos y los sitios activos en la superficie del electrodo.

Estos iones hidroxilos adsorbidos podrían emparejarse con los huecos presentes en la estructura de CuO. Este fenómeno de emparejamiento podría desempeñar un papel importante en los procesos de transferencia de carga, tal como se describe en la sección 3.5.2 del documento en la que se menciona que existe la posibilidad de tener radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie.

5.4 EL ROL QUE JUEGAN LOS RADICALES HIDROXILOS

También se hicieron pruebas utilizando el electrodo modificado CuO/GCE para examinar el rol que juegan los radicales hidroxilos. Este procedimiento se realizó bajo dos condiciones: una disolución de glucosa sin la presencia de DMSO, y otra con la presencia de DMSO a una concentración constante de 1.0 mM.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

En la Ilustración 26, se representó gráficamente las curvas por voltamperometría de barrido lineal en un medio NaOH 0.1 M con glucosa 1.0 mM. En esta se observa claramente la señal característica de la oxidación de la glucosa. Además, se puede apreciar que cuando el DMSO está presente como trampa de radicales hidroxilos, hay una reducción en la corriente, lo que conlleva a la disminución del pico de oxidación de la glucosa. Sin embargo, la forma característica de la curva de oxidación de la glucosa en un electrodo GCE/CuO se mantiene, aunque en menor intensidad de corriente.

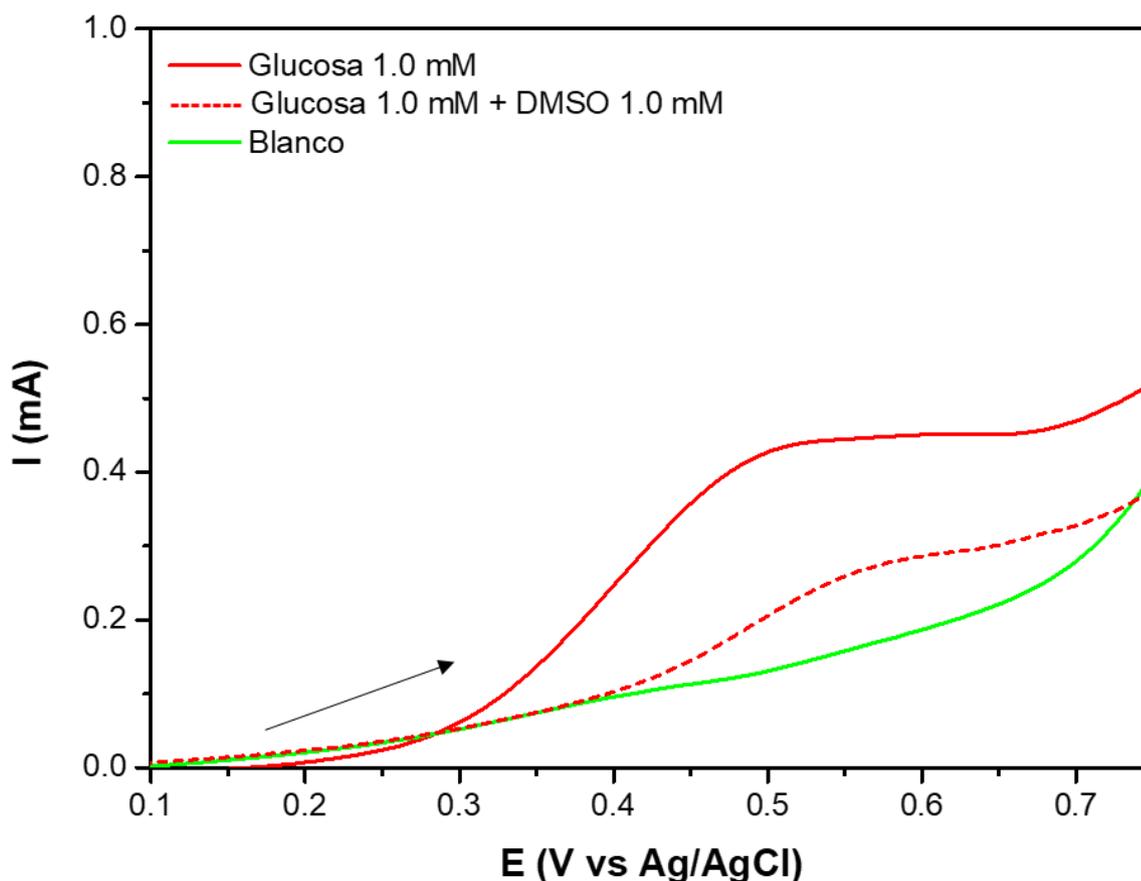


Ilustración 26. Voltamperograma lineales obtenidos por LSV en sentido catódico en un medio de NaOH 0.1 mM y glucosa 1 mM en ausencia (líneas sólidas) y presencia de DMSO 1mM (líneas discontinuas).

Análogamente en la Ilustración 27 ocurre lo mismo, cuando variamos la concentración de glucosa, en presencia de DMSO estas curvas disminuyen progresivamente la intensidad de corriente.

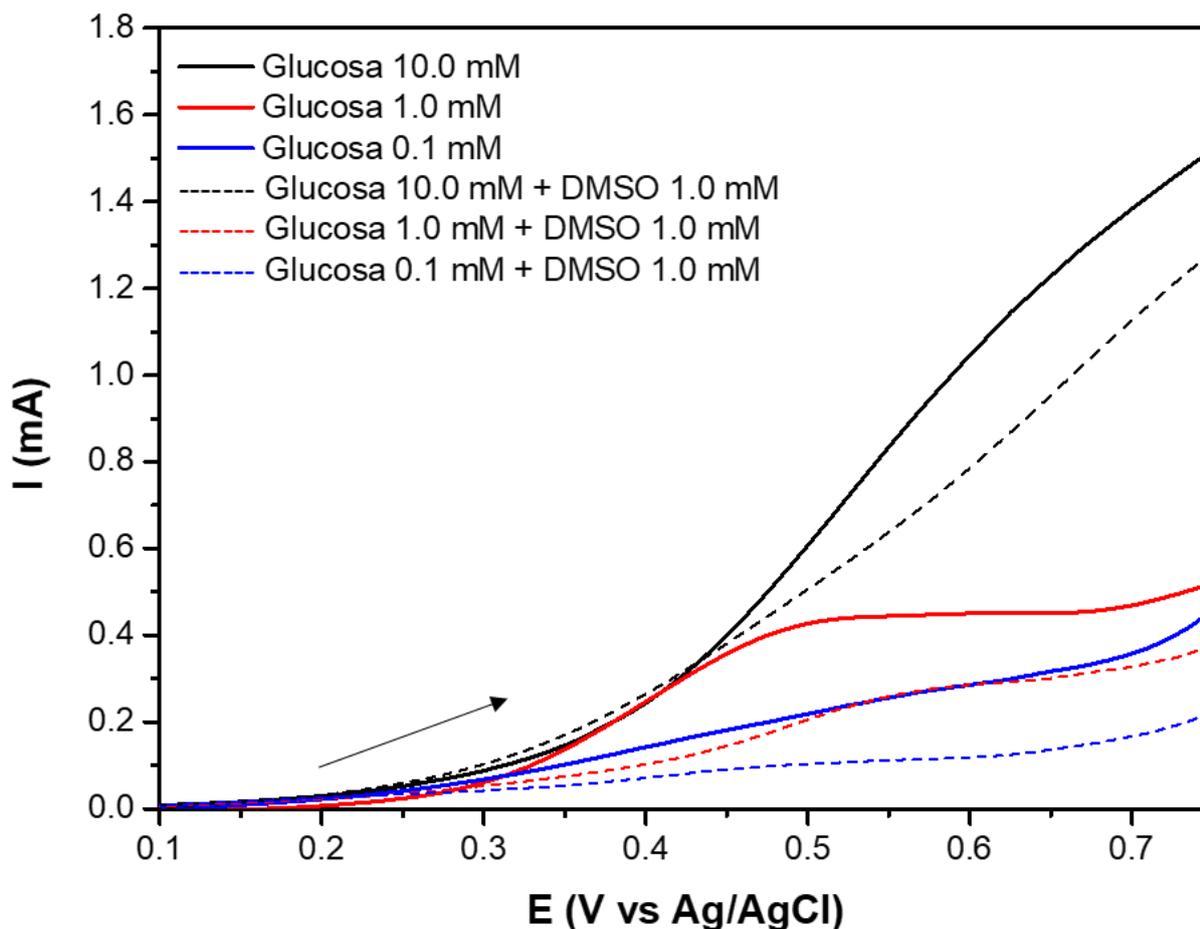


Ilustración 27. Voltamperograma lineales obtenidos por LSV en sentido catódico en un medio NaOH 0.1 M y glucosa a distintas concentraciones en ausencia (líneas sólidas) y en presencia de DMSO 1 mM (líneas discontinuas).

Lo anterior sugiere que en presencia de DMSO se neutraliza la actividad reactiva del radical hidroxilo, tal como se anticipaba en las fuentes bibliográficas ⁶⁸. Igualmente, Barragan no descartó la posibilidad de formación de radicales hidroxilos adsorbidos, aunque sugirió que ocurre en menor medida. No obstante, no le asignó un papel significativo en la oxidación de la glucosa debido a su capacidad de desorberse fácilmente de la superficie ²².

El análisis ha revelado que las variaciones en la concentración de glucosa, en presencia de DMSO, llevan a una progresiva disminución en la intensidad de corriente en las curvas. Esto respalda la hipótesis de que los radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie CuO/GCE desempeñan un papel crucial en la electrooxidación de la glucosa.

5.5 MECANISMO DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE GLUCOSA PROPUESTO

A partir de la importancia que juegan los radicales hidroxilos adsorbidos se propone el siguiente mecanismo partiendo de la Ecuación 7 y tomando de referencia el trabajo de von Sonntag ⁸⁶:

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE

En la Ilustración 28 se muestra que, en una primera etapa, se forman los radicales hidroxilos adsorbidos, los cuales tienen la capacidad de estabilizarse por un enlace quimisorbtivo del átomo de oxígeno sobre el electrodo de CuO. Seguidamente, estos radicales hidroxilos adsorbidos reaccionan con la glucosa formando radicales de glucosa adsorbidos en la superficie del electrodo. Luego, los radicales de glucosa adsorbidos interactúan con otra molécula radical glucosa presente en la superficie, dando como resultado la liberación de glucosa y gluconolactona.

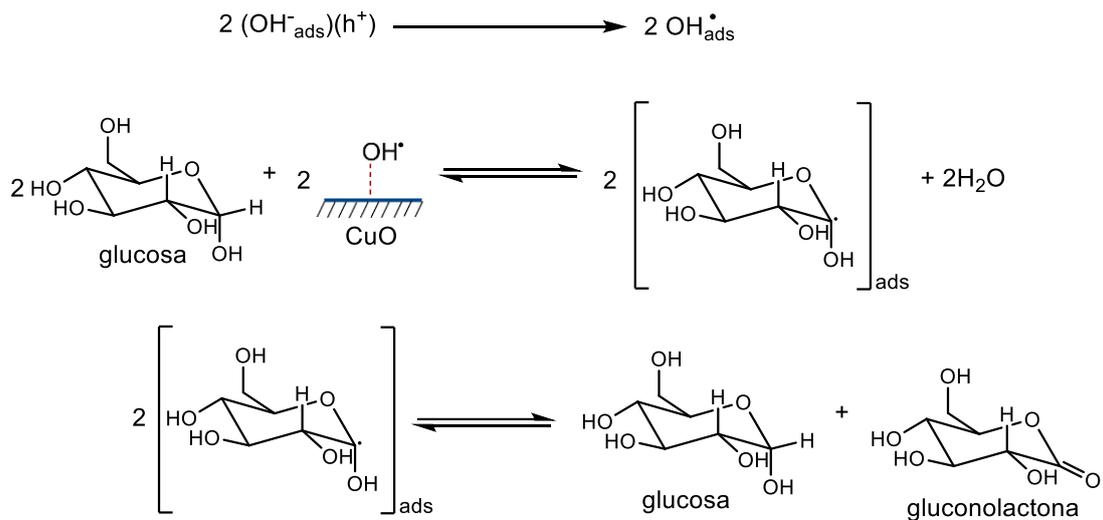


Ilustración 28. Mecanismo propuesto de la oxidación de la glucosa por radicales hidroxilos adsorbidos.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

Se fabricaron exitosamente electrodos modificados de CuO/GCE por medio de técnicas potencioestáticas, demostrando así la versatilidad de los métodos electroquímicos para el electrodeposición de óxidos metálicos.

El análisis detallado de los voltamperogramas lineales obtenidos a través de la técnica voltamperometría de barrido lineal del electrodo CuO/GCE en NaOH a diferentes concentraciones, tanto en presencia como en ausencia de glucosa, ha proporcionado una visión clara de la influencia de los iones hidroxilos en la electrooxidación de la glucosa. En primer lugar, se observa un patrón consistente de aumento en la cantidad de iones hidroxilos adsorbidos en la superficie del electrodo CuO/GCE a medida que la concentración de iones hidroxilos en la disolución aumenta. Este fenómeno sugiere una fuerte interacción entre el material del electrodo y los iones hidroxilos presentes en el electrolito.

Además, la presencia de huecos en la estructura del CuO parece ser clave en la electrooxidación de la glucosa. La combinación de iones hidroxilos adsorbidos en la superficie del electrodo y los huecos en el CuO podrían facilitar reacciones electroquímicas específicas. Estos hallazgos sugieren la importancia de comprender en detalle la interacción entre la superficie del electrodo y los iones en solución para el diseño y optimización de sistemas electroquímicos.

Se han estudiado los voltamperogramas lineales obtenidos a través de la técnica voltamperometría de barrido lineal del electrodo CuO/GCE en glucosa a diferentes concentraciones, en presencia y ausencia de DMSO. En primer lugar, se ha corroborado una observación previamente documentada en la literatura científica, que sugiere que la presencia de DMSO neutraliza la actividad catalítica del radical hidroxilo. Además, a pesar de que la literatura previa no considera el impacto de los radicales hidroxilos en la reacción de oxidación, los resultados de este estudio sugieren que estos radicales podrían desempeñar un papel esencial en el mecanismo de reacción. La disminución progresiva de la intensidad de corriente en la oxidación de la glucosa en presencia de DMSO indica que los radicales hidroxilos podrían contribuir significativamente a la transformación de reactivos en productos a lo largo de la reacción. Este hallazgo plantea la necesidad de investigaciones adicionales para comprender mejor el papel exacto de los radicales adsorbidos en estos procesos de oxidación.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Loeb, W. Sugar decomposition III. Electrolysis of dextrose. *Biochem. Z.* **17**, 132–144 (1909).
2. Heller, A. & Feldman, B. Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes Management. (2008) doi:10.1021/cr068069y.
3. Dong, Q., Ryu, H. & Lei, Y. Metal oxide based non-enzymatic electrochemical sensors for glucose detection. *Electrochim Acta* **370**, 137744 (2021).
4. Barragan, J. T. C. & Kubota, L. T. Nanostructured cupric oxide electrode: An alternative to amperometric detection of carbohydrates in anion-exchange chromatography. *Anal Chim Acta* **906**, 89–97 (2016).
5. Lv, J. *et al.* Facile synthesis of novel CuO/Cu₂O nanosheets on copper foil for high sensitive nonenzymatic glucose biosensor. *Sens Actuators B Chem* **248**, 630–638 (2017).
6. Molazemhosseini, A., Magagnin, L., Vena, P. & Liu, C.-C. Single-use nonenzymatic glucose biosensor based on CuO nanoparticles ink printed on thin film gold electrode by micro-plotter technology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **789**, 50–57 (2017).
7. Wu, C.-H., Onno, E. & Lin, C.-Y. CuO nanoparticles decorated nano-dendrite-structured CuBi₂O₄ for highly sensitive and selective electrochemical detection of glucose. *Electrochim Acta* **229**, 129–140 (2017).
8. Yang, J. *et al.* A novel nonenzymatic glucose sensor based on functionalized PDDA-graphene/CuO nanocomposites. *Sens Actuators B Chem* **253**, 1087–1095 (2017).
9. Zheng, W. *et al.* Cu^{II}-Mediated Ultra-efficient Electrooxidation of Glucose. *ChemElectroChem* **4**, 2788–2792 (2017).
10. Wei, H., Sun, J.-J., Guo, L., Li, X. & Chen, G.-N. Highly enhanced electrocatalytic oxidation of glucose and shikimic acid at a disposable electrically heated oxide covered copper electrode. *Chemical Communications* 2842 (2009) doi:10.1039/b904673a.
11. Kano, K., Torimura, M., Esaka, Y., Goto, M. & Ueda, T. Electrocatalytic oxidation of carbohydrates at copper(II)-modified electrodes and its application to flow-through detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **372**, 137–143 (1994).
12. Marioli, J. M. & Kuwana, T. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. *Electrochim Acta* **37**, 1187–1197 (1992).

13. Miller, B. Split-Ring Disk Study of the Anodic Processes at a Copper Electrode in Alkaline Solution. *J Electrochem Soc* **116**, 1675 (1969).
14. Ambrose, J., Barradas, R. G. & Shoesmith, D. W. Investigations of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **47**, 47–64 (1973).
15. Marioli, J. M. & Kuwana, T. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. *Electrochim Acta* **37**, 1187–1197 (1992).
16. Toghill, K. E. & Compton, R. G. Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation. *Int J Electrochem Sci* **5**, 1246–1301 (2010).
17. Xia, L.-P., Liu, L., Deng, N., Zhu, Y.-W. & He, J.-B. Cu(III)-independent oxidation and sensing of glucose on multi-layer stacked copper nanoparticles. *Microchimica Acta* **182**, 1289–1295 (2015).
18. Burdett, J. K. & Sevov, S. Stability of the Oxidation States of Copper. *J Am Chem Soc* **117**, 12788–12792 (1995).
19. DuBois, J. L. *et al.* Cu K-Edge XAS Study of the $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]$ Core: Direct Experimental Evidence for the Presence of Cu(III). *J Am Chem Soc* **119**, 8578–8579 (1997).
20. W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2014). doi:10.1201/b17118.
21. Beverskog, B. & Puigdomenech, I. Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C. *J Electrochem Soc* **144**, 3476–3483 (1997).
22. Barragan, J. T. C., Kogikoski, S., da Silva, E. T. S. G. & Kubota, L. T. Insight into the Electro-Oxidation Mechanism of Glucose and Other Carbohydrates by CuO-Based Electrodes. *Anal Chem* **90**, 3357–3365 (2018).
23. ONU. Objetivos de Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/> (2023).
24. Kurzweil, P. Electrochemical devices: History of electrochemistry. in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Elsevier, 2023). doi:10.1016/B978-0-323-96022-9.00022-0.
25. Bard, A. J. , F. L. R. , & White, H. S. *Electrochemical Methods*. (2022).
26. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **95**, 197–206 (2018).

27. Theodero L. Brown. *Química. La ciencia central*. (2014).
28. Lagowski, J. J. The modern education of everyman. *J Chem Educ* **60**, 1 (1983).
29. C. M. A. Brett, A. M. O. B. *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc, 1994).
30. Penner, R. M. Mesoscopic Metal Particles and Wires by Electrodeposition. *J Phys Chem B* **106**, 3339–3353 (2002).
31. Ueda, M. *et al*. Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles. *Electrochim Acta* **48**, 377–386 (2002).
32. L.G. Wade Jr. *Org. Chem*. (2013).
33. Albert L. Lehninger. *Bioquímica*. (1985).
34. Yildirim, O. *et al*. Automated detection of diabetic subject using pre-trained 2D-CNN models with frequency spectrum images extracted from heart rate signals. *Comput Biol Med* **113**, 103387 (2019).
35. Ramachandra Bhat, L., Vedantham, S., Krishnan, U. M. & Rayappan, J. B. B. Methylglyoxal – An emerging biomarker for diabetes mellitus diagnosis and its detection methods. *Biosens Bioelectron* **133**, 107–124 (2019).
36. Vujosevic, S. *et al*. Early Detection of Microvascular Changes in Patients with Diabetes Mellitus without and with Diabetic Retinopathy: Comparison between Different Swept-Source OCT-A Instruments. *J Diabetes Res* **2019**, 1–12 (2019).
37. Yang, H. *et al*. New Perspective in Diabetic Neuropathy: From the Periphery to the Brain, a Call for Early Detection, and Precision Medicine. *Front Endocrinol (Lausanne)* **10**, (2020).
38. Chaki, J., Thillai Ganesh, S., Cidham, S. K. & Ananda Theertan, S. Machine learning and artificial intelligence based Diabetes Mellitus detection and self-management: A systematic review. *Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences* **34**, 3204–3225 (2022).
39. Nassar, M. *et al*. The association between COVID-19 and type 1 diabetes mellitus: A systematic review. *Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews* **15**, 447–454 (2021).
40. Wędrychowicz, A., Sztefko, K. & Starzyk, J. B. Sclerostin and its significance for children and adolescents with type 1 diabetes mellitus (T1D). *Bone* **120**, 387–392 (2019).

41. Cano-Cano, F., Gómez-Jaramillo, L., Ramos-García, P., Arroba, A. I. & Aguilar-Diosdado, M. IL-1 β Implications in Type 1 Diabetes Mellitus Progression: Systematic Review and Meta-Analysis. *J Clin Med* **11**, 1303 (2022).
42. Fuchs, J. & Hovorka, R. Closed-loop control in insulin pumps for type-1 diabetes mellitus: safety and efficacy. *Expert Rev Med Devices* **17**, 707–720 (2020).
43. Eberle, C. & Stichling, S. Impact of COVID-19 lockdown on glycemic control in patients with type 1 and type 2 diabetes mellitus: a systematic review. *Diabetol Metab Syndr* **13**, 95 (2021).
44. Sarvazad, H., Cahngaripour, S. H., Eskandari Roozbahani, N. & Izadi, B. Evaluation of electrolyte status of sodium, potassium and magnesium, and fasting blood sugar at the initial admission of individuals with COVID-19 without underlying disease in Golestan Hospital, Kermanshah. *New Microbes New Infect* **38**, 100807 (2020).
45. Wang, Q. *et al.* Insulin resistance and systemic metabolic changes in oral glucose tolerance test in 5340 individuals: an interventional study. *BMC Med* **17**, 217 (2019).
46. Alzahrani, S. H. *et al.* <p>Association between glycated hemoglobin (HbA1c) and the lipid profile in patients with type 2 diabetes mellitus at a tertiary care hospital: a retrospective study</p>. *Diabetes Metab Syndr Obes* **Volume 12**, 1639–1644 (2019).
47. Martos-Cabrera, M. B. *et al.* Smartphones and Apps to Control Glycosylated Hemoglobin (HbA1c) Level in Diabetes: A Systematic Review and Meta-Analysis. *J Clin Med* **9**, 693 (2020).
48. Casadei, G., Filippini, M. & Brognara, L. Glycated Hemoglobin (HbA1c) as a Biomarker for Diabetic Foot Peripheral Neuropathy. *Diseases* **9**, 16 (2021).
49. Xodo, S. *et al.* Is Glycated Hemoglobin A1c Level Associated with Adverse Pregnancy Outcomes of Women Affected by Pre-Gestational Diabetes? *Medicina (B Aires)* **57**, 461 (2021).
50. Guo, K., Li, Y. & Bian, H. Development of an electrochemical sensor for simultaneous determination of glucose and insulin: Application for accurate classification of diabetes mellitus. *Int J Electrochem Sci* **18**, 100212 (2023).
51. Hong, S., Candelone, J. P., Soutif, M. & Boutron, C. F. A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years. *Science of The Total Environment* **188**, 183–193 (1996).

52. Kargar, A. *et al.* ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *ACS Nano* **7**, 11112–11120 (2013).
53. Wang, W.-N. *et al.* Surface Engineered CuO Nanowires with ZnO Islands for CO₂ Photoreduction. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 5685–5692 (2015).
54. Pawar, S. M. *et al.* In-situ synthesis of Cu(OH)₂ and CuO nanowire electrocatalysts for methanol electro-oxidation. *Mater Lett* **187**, 60–63 (2017).
55. Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D. & Ott, H. R. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. *Nature* **363**, 56–58 (1993).
56. A. Matikainen. Copper(II) oxide structure. <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/CuO> (2023).
57. Jayatissa, A. H., Guo, K. & Jayasuriya, A. C. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. *Appl Surf Sci* **255**, 9474–9479 (2009).
58. Zhang, Q. *et al.* CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Prog Mater Sci* **60**, 208–337 (2014).
59. Zhou, K. & Li, Y. Catalysis Based on Nanocrystals with Well-Defined Facets. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 602–613 (2012).
60. Zhou, K., Wang, R., Xu, B. & Li, Y. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes. *Nanotechnology* **17**, 3939–3943 (2006).
61. Xu, L. *et al.* Novel Urchin-like CuO Synthesized by a Facile Reflux Method with Efficient Olefin Epoxidation Catalytic Performance. *Chemistry of Materials* **21**, 1253–1259 (2009).
62. Rout, L., Sen, T. K. & Punniyamurthy, T. Efficient CuO-Nanoparticle-Catalyzed C–S Cross-Coupling of Thiols with Iodobenzene. *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 5583–5586 (2007).
63. Rout, L., Jammi, S. & Punniyamurthy, T. Novel CuO Nanoparticle Catalyzed C–N Cross Coupling of Amines with Iodobenzene. *Org Lett* **9**, 3397–3399 (2007).
64. Ahmad, R., Vaseem, M., Tripathy, N. & Hahn, Y.-B. Wide Linear-Range Detecting Nonenzymatic Glucose Biosensor Based on CuO Nanoparticles Inkjet-Printed on Electrodes. *Anal Chem* **85**, 10448–10454 (2013).
65. Tian, K., Baskaran, K. & Tiwari, A. Nonenzymatic glucose sensing using metal oxides – Comparison of CuO, Co₃O₄, and NiO. *Vacuum* **155**, 696–701 (2018).

66. Park, H. S., Leonard, K. C. & Bard, A. J. Surface Interrogation Scanning Electrochemical Microscopy (SI-SECM) of Photoelectrochemistry at a W/Mo-BiVO₄ Semiconductor Electrode: Quantification of Hydroxyl Radicals during Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 12093–12102 (2013).
67. Dorfman, L. M. & Adams, G. E. *Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions*. (1973) doi:10.6028/NBS.NSRDS.46.
68. Baptista, L., Clemente da Silva, E. & Arbilla, G. Oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide (DMSO) by OH radical in liquid phase. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6867 (2008).
69. Steiner, M. G. & Babbs, C. F. Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide. *Arch Biochem Biophys* **278**, 478–481 (1990).
70. Babbs, C. F. & Griffin, D. W. Scatchard analysis of methane sulfinic acid production from dimethyl sulfoxide: A method to quantify hydroxyl radical formation in physiologic systems. *Free Radic Biol Med* **6**, 493–503 (1989).
71. Babbs, C. F. & Gale Steiner, M. [11] Detection and quantitation of hydroxyl radical using dimethyl sulfoxide as molecular probe. in 137–147 (1990). doi:10.1016/0076-6879(90)86103-3.
72. Babbs, C. F. & Gale, M. J. Colorimetric assay for methanesulfinic acid in biological samples. *Anal Biochem* **163**, 67–73 (1987).
73. Reynolds, W. L. Dimethyl Sulfoxide in Inorganic Chemistry. in 1–99 (2007). doi:10.1002/9780470166130.ch1.
74. Appleby, A. J., Ng, D. Y. C. & Weinstein, H. Parametric study of the anode of an implantable biological fuel cell. *J Appl Electrochem* **1**, 79–90 (1971).
75. Rao, J. R., Richter, G. J., Von Sturm, F. & Weidlich, E. The performance of glucose electrodes and the characteristics of different biofuel cell constructions. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **3**, 139–150 (1976).
76. Rao, J. R. & Richter, G. Implantable bio-electrochemical power sources. *Naturwissenschaften* **61**, 200–206 (1974).
77. Rao, J. R., Richter, G., von Sturm, F., Weidlich, E. & Wenzel, M. Metal-oxygen and glucose-oxygen cells for implantable devices. *Biomed Eng (NY)* **9**, 98–103 (1974).

78. Bánki, F., Stefanics, J., Makláry, L. & Nagy, L. [Studies on intraduodenal excretion of bromsulphalein in surgically controlled partial biliary duct obstructions]. *Dtsch Z Verdau Stoffwechselkr* **26**, 20–3 (1966).
79. Bennetto, H. P. *et al.* Applications of Microbial Electrochemistry. in *Resources and Applications of Biotechnology* 363–374 (Palgrave Macmillan UK, 1988). doi:10.1007/978-1-349-09574-2_33.
80. Newman, J. D. & Turner, A. P. F. Home blood glucose biosensors: a commercial perspective. *Biosens Bioelectron* **20**, 2435–2453 (2005).
81. Sanzó, G. *et al.* Bubble electrodeposition of gold porous nanocorals for the enzymatic and non-enzymatic detection of glucose. *Bioelectrochemistry* **112**, 125–131 (2016).
82. Wang, W., Kong, L., Zhu, J. & Tan, L. One-pot preparation of conductive composite containing boronic acid derivative for non-enzymatic glucose detection. *J Colloid Interface Sci* **498**, 1–8 (2017).
83. Chen, C. *et al.* Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review. *RSC Adv* **3**, 4473 (2013).
84. Edelson, L. H. & Glaeser, A. M. Method for removing surface porosity on glassy carbon tiles. *Carbon N Y* **24**, 635–637 (1986).
85. Silva, U. B.-G., Velásquez-Reales, J. A., Chávez, P. G. T. & Cordero, J. C. A. Glucose, Fructose and H₂O₂ Detection by Microstructured Copper and Cobalt Oxides Electrodeposited onto Glassy Carbon Electrodes using Potentiostatic or Potentiodynamic Methods. *Int J Electrochem Sci* **17**, 220911 (2022).
86. von Sonntag, C. Free-Radical Reactions of Carbohydrates as Studied by Radiation Techniques. in 7–77 (1980). doi:10.1016/S0065-2318(08)60019-0.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

PRESUPUESTO

1. DESCRIPCIÓN

Se presenta un presupuesto que reúne los costes económicos necesarios para la realización del presente Trabajo de Fin de Grado, con el objetivo de determinar la inversión requerida. En este presupuesto se exponen los cuadros de precios de los equipos con sus respectivas licencias de programas, materiales e instrumentos utilizados, reactivos empleados, mano de obra, uso y caracterización de los equipos y gestión de residuos peligrosos.

Estos cuadros de textos determinan el presupuesto parcial, considerando tanto la medición como el precio unitario de cada elemento. La suma de estos presupuestos parciales da lugar al Presupuesto de Ejecución Material (PEM). Posteriormente, se calcula el Presupuesto de Ejecución por Contrata. Además, este proyecto es realizado en una universidad pública, por lo que es un proyecto de iniciativa pública sin fines industriales. Por último, se determina el Presupuesto Base de Licitación (PBL) del presente Trabajo de Fin de Grado.

En el desarrollo del presupuesto se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se tiene en cuenta el costo de la licencia del programa al calcular el precio de los equipos
- Se estima una amortización de los equipos de 10 años (maquinaria), para determinar el presupuesto en función de su uso al largo del tiempo. Se considera que un año consta de 1600 horas laborales. Los equipos sujetos a la amortización se encuentran detallados en la Tabla 1.
- Los precios de los equipos de laboratorio y el material necesario provienen de diversos distribuidores, entre ellos: Sigma Aldrich, Fisher, CHInstruments e IJ Cambria Scientific.
- Se asume que el agua destilada utilizada en las disoluciones ha sido adquirida previamente.
- El costo de mano de obra se establece en 15€/h para el graduado de ingeniería química, 30€/h para el cotutor del trabajo y 40€/h para el tutor del trabajo.
- Los costos de gestión de residuos se basan en la información proporcionada por la unidad de medio ambiente de la UPV. Se incluye un costo adicional por kilogramo de residuo durante el traslado, que asciende a 200€ por cada traslado, considerando que cada viaje puede transportar 4000 kilogramos de residuos, equivalente a 0.05€/kilo.
- Se aplica un impuesto sobre el valor agregado (IVA) del 21%
- Los gastos generales relacionados con energía, agua y otros suministros representan el 13% del presupuesto de ejecución por contrata.

2. LISTADO DE PRECIOS SIMPLES

El cálculo del coste unitario por hora se calcula considerando la duración en años de la vida útil, tomando en cuenta que un año tiene 1600 horas laborales.

Tabla 1. Listado de precios simples de equipos y licencias que requieren amortización.

| Equipos y licencia | | | | | |
|--------------------|-------------|--|---------------|------------------|-------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Precio (€/ud) | Vida útil (años) | Coste (€/h) |
| Eq01 | Ud | Balanza precisión | 3970.00 | 10 | 0.25 |
| Eq02 | Ud | Computadora de sobremesa | 1200.00 | 10 | 0.08 |
| Eq03 | Ud | Licencia Office | 99.00 | 1 | 0.06 |
| Eq04 | Ud | Microscopio electroquímico de barrido CHI 920C | 49500.00 | 10 | 3.09 |

Tabla 2. Listado de precios simples de materiales e instrumentación.

| Materiales e instrumentación | | | | |
|------------------------------|-------------|---|--------------|--|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) | |
| Matin01 | ud | Cables laboratorio con conexiones | 4.10 | |
| Matin02 | ud | Caja de guantes de nitrilo | 3.57 | |
| Matin03 | ud | Celda convencional de tres electrodos | 25.00 | |
| Matin04 | ud | Electrodo Ag/AgCl | 176.00 | |
| Matin05 | ud | Electrodo carbono vitreo | 240.00 | |
| Matin06 | ud | Electrodo de grafito | 4.25 | |
| Matin07 | ud | Imán agitador | 4.50 | |
| Matin08 | ud | Lija gruesa (grano 5000) | 0.65 | |
| Matin09 | ud | Matraz aforado 1mL | 9.16 | |
| Matin10 | ud | Matraz aforado 10mL | 10.48 | |
| Matin11 | ud | Matraz aforado 25mL | 17.98 | |
| Matin12 | ud | Matraz aforado 50mL | 12.66 | |
| Matin13 | ud | Matraz aforado 250mL | 21.72 | |
| Matin14 | ud | Micropipeta volumen ajustable 100-1000 µL | 287.00 | |
| Matin15 | ud | Micropipeta volumen ajustable 1-10 µL | 285.00 | |
| Matin16 | ud | Pinza universal ángulo ajustable | 26.00 | |
| Matin17 | ud | Pipeta aforada 5mL | 10.40 | |
| Matin18 | ud | Pipeta Pasteur desechable | 0.03 | |
| Matin19 | ud | Puntas micropipeta 100-1000 µl | 0.16 | |
| Matin20 | ud | Puntas micropipeta 1-10 µL | 0.12 | |
| Matin21 | ud | Soporte universal | 160.00 | |
| Matin22 | ud | Vaso precipitado 5mL | 10.40 | |
| Matin23 | ud | Vaso precipitado 50mL | 11.30 | |
| Matin24 | ud | Vaso precipitado 250mL | 22.25 | |
| Matin25 | ud | Vidrio reloj | 3.76 | |

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

Tabla 3. Listado de precios simples de reactivos y productos.

| Gestión de residuos peligrosos | | | |
|--------------------------------|-------------|--|--------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) |
| Re01 | kg | Gestión de residuos Grupo 04: Ácidos inorgánicos y disoluciones ácidas con metales | 0.35 |
| Re02 | kg | Traslado de residuos | 0.05 |

Tabla 4. Listado de precios simples de reactivos.

| Reactivos y compuestos | | | |
|------------------------|-------------|---|--------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) |
| Reac1 | L | Ácido sulfúrico (ACS) | 89.60 |
| Reac2 | L | Agua | 0.38 |
| Reac3 | g | D-(+)-glucosa (ACS) | 0.10 |
| Reac4 | L | Dimetilsulfóxido (ACS) | 221.00 |
| Reac5 | g | Hidróxido de sodio >98% | 0.15 |
| Reac6 | g | Nitrato de cobre (II) trihidratado (RA) | 0.53 |

Tabla 5. Listado de precios simples de mano de obra.

| Mano de obra | | | |
|--------------|-------------|--|--------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) |
| Mo1 | h | Graduado en Ingeniería Química | 15.00 |
| Mo2 | h | Tutor trabajo académico y experimental | 40.00 |
| Mo3 | h | Cotutor trabajo académico | 30.00 |

3. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

Tabla 6. Listado de precios descompuestos de equipos y licencias.

| Equipos y licencias | | | | | | |
|---------------------------|-------------|--|--------------|---------------|-------------|--------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) | Medición (ud) | Importe (€) | Subtotal (€) |
| Eq01 | h | Balanza precisión | 0.25 | 2 | 0.50 | |
| Eq02 | h | Computadora de sobremesa | 0.08 | 75 | 5.63 | |
| Eq03 | h | Licencia Office | 0.06 | 250 | 15.47 | |
| Eq04 | h | Microscopio electroquímico de barrido CHI 920C | 3.09 | 75 | 231.75 | |
| Total equipos y licencias | | | | | | 253.34 |

El coste total de equipo y licencias es de **doscientos cincuenta y tres euros con treinta y cuatro céntimos.**

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

Tabla 7. Listado de precios descompuestos de materiales e instrumentación.

| Materiales e instrumentación | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|---|-----------------|------------------|----------------|-----------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) | Medición (ud) | Importe (€) | Subtotal (€) |
| Matin01 | ud | Cables laboratorio con conexiones | 4.10 | 3 | 12.30 | |
| Matin02 | ud | Caja de guantes de nitrilo | 3.57 | 1 | 3.57 | |
| Matin03 | ud | Celda convencional de tres electrodos | 25.00 | 3 | 75.00 | |
| Matin04 | ud | Electrodo Ag/AgCl | 176.00 | 1 | 176.00 | |
| Matin05 | ud | Electrodo carbono vitreo | 240.00 | 2 | 480.00 | |
| Matin06 | ud | Electrodo de grafito | 4.25 | 1 | 4.25 | |
| Matin07 | ud | Imán agitador | 4.50 | 1 | 4.50 | |
| Matin08 | ud | Lija gruesa (grano 5000) | 0.65 | 5 | 3.25 | |
| Matin09 | ud | Matraz aforado 1mL | 9.16 | 1 | 9.16 | |
| Matin10 | ud | Matraz aforado 10mL | 10.48 | 1 | 10.48 | |
| Matin11 | ud | Matraz aforado 25mL | 17.98 | 1 | 17.98 | |
| Matin12 | ud | Matraz aforado 50mL | 12.66 | 1 | 12.66 | |
| Matin13 | ud | Matraz aforado 250mL | 21.72 | 1 | 21.72 | |
| Matin14 | ud | Micropipeta volumen ajustable 100-1000 µL | 287.00 | 1 | 287.00 | |
| Matin15 | ud | Micropipeta volumen ajustable 1-10 µL | 285.00 | 1 | 285.00 | |
| Matin16 | ud | Pinza universal ángulo ajustable | 26.00 | 1 | 26.00 | |
| Matin17 | ud | Pipeta aforada 5mL | 10.40 | 1 | 10.40 | |
| Matin18 | ud | Pipeta Pasteur desechable | 0.03 | 5 | 0.15 | |
| Matin19 | ud | Puntas micropipeta 100-1000µl | 0.16 | 20 | 3.20 | |
| Matin20 | ud | Puntas micropipeta 1-10µL | 0.12 | 20 | 2.40 | |
| Matin21 | ud | Soporte universal | 160.00 | 1 | 160.00 | |
| Matin22 | ud | Vaso precipitado 5mL | 10.40 | 1 | 10.40 | |
| Matin23 | ud | Vaso precipitado 50mL | 11.30 | 1 | 11.30 | |
| Matin24 | ud | Vaso precipitado 250mL | 22.25 | 1 | 22.25 | |
| Matin25 | ud | Vidrio reloj | 3.76 | 1 | 3.76 | |
| Total materiales e instrumentación | | | | | | 1652.73 |

El coste total de materiales e instrumentación es de **mil seiscientos cincuenta y dos euros con setenta y tres céntimos.**

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

Tabla 8. Listado de precios descompuestos de gestión de residuos.

| Gestión de residuos | | | | | | |
|----------------------------------|----------------|--|----------------|------------------|----------------|-----------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/h) | Medición (ud) | Importe (€) | Subtotal (€) |
| Re01 | kg | Gestión de residuos Grupo 04: Ácidos inorgánicos y disoluciones ácidas con metales | 0.35 | 25.00 | 8.75 | |
| Re02 | kg | Traslado de residuos | 0.05 | 25.00 | 1.25 | |
| Total gestión de residuos | | | | | | 10.00 |

El coste total de la gestión de residuos es de **10 euros**.

ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE GLUCOSA SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ÓXIDOS DE COBRE

Tabla 9. Listado de precios descompuestos de reactivos y compuestos.

| Reactivos y compuestos | | | | | | |
|------------------------------|-------------|---|--------------|---------------|-------------|--------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) | Medición (ud) | Importe (€) | Subtotal (€) |
| Reac1 | L | Ácido sulfúrico (ACS) | 89.60 | 1.00 | 89.60 | |
| Reac2 | L | Agua | 0.38 | 70.00 | 26.60 | |
| Reac3 | g | D-(+)-glucosa (ACS) | 0.10 | 2.00 | 0.20 | |
| Reac4 | L | Dimetilsulfóxido (ACS) | 221.00 | 0.01 | 2.21 | |
| Reac5 | g | Hidróxido de sodio >98% | 0.15 | 20.00 | 3.00 | |
| Reac6 | g | Nitrato de cobre (II) trihidratado (RA) | 0.53 | 10.00 | 5.30 | |
| Total reactivos y compuestos | | | | | | 126.91 |

El coste total de reactivos y compuestos es de **ciento veintiséis euros con noventa y uno céntimos**.

Tabla 10. Listado de precios descompuestos de mano de obra.

| Mano de obra | | | | | | |
|--------------------|-------------|--|--------------|---------------|-------------|--------------|
| Ref | Unidad (ud) | Descripción | Coste (€/ud) | Medición (ud) | Importe (€) | Subtotal (€) |
| Mo1 | h | Graduado en Ingeniería Química | 15.00 | 250 | 3750.00 | |
| Mo2 | h | Tutor trabajo académico y experimental | 40.00 | 100 | 4000.00 | |
| Mo3 | h | Cotutor trabajo académico | 30.00 | 40 | 1200.00 | |
| Total mano de obra | | | | | | 8950.00 |

El coste total de mano de obra es de **ocho mil novecientos cincuenta euros**.

4. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y

PRESUPUESTO BASE LICITACIÓN

La determinación del Presupuesto de Ejecución Material (PEM) se consigue mediante la suma de los presupuestos parciales, tal como se puede apreciar en la tabla.

Tabla 11. Presupuesto ejecución material.

| | |
|--|----------|
| Total equipos y licencias (€) | 253.34 |
| Total materiales e instrumentación (€) | 1652.73 |
| Total gestión de residuos (€) | 10.00 |
| Total reactivos y compuestos (€) | 126.91 |
| Total mano de obra (€) | 8950.00 |
| PEM (€) | 10992.98 |

El presupuesto de Ejecución Material (PEM) del presente Trabajo Fin de Grado es de **once mil novecientos noventa y dos euros con noventa y ocho céntimos**.

Los gastos generales se determinan como un porcentaje extra del PEM (13%) previamente establecido. El presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) es la suma del PEM y los gastos generales. El IVA se calcula a través del PEC y con la suma del PEC y el IVA se obtiene el presupuesto Base Licitación (PBL).

Tabla 12. Presupuesto Ejecución por Contrata y Presupuesto Base Licitación.

| | |
|----------------------------------|----------|
| PEM (€) | 10992.98 |
| Gastos generales 13% (€) | 1429.09 |
| PEC = PEM + Gastos generales (€) | 12422.07 |
| IVA 21% (€) | 2608.63 |
| PBL (€) | 15030.70 |

El presupuesto Base Licitación del Trabajo de Fin de Grado es de **quince mil treinta euros con setenta céntimos**.

5. BIBLIOGRAFÍA

Sigma Aldrich (2023). Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es> (Accedido el 28 de agosto de 2023)

Fisher Scientific (2023). Disponible en: <https://www.fishersci.es/es/es/home.html> (Accedido el 28 de agosto de 2023)

CH Instruments, Inc. (2023). Disponible en: <http://chinstruments.com/> (Accedido el 28 de agosto de 2023)

IJ Cambria Scientific. Disponible en: <http://ijcambria-webshop.com> (Accedido el 28 de agosto de 2023)