



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Integración de sensores electroquímicos basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes en aguas

Martha Raquel Baez Gaxiola

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica

Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Doctorado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Integración de sensores electroquímicos basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes en aguas

Tesis presentada para obtener el título de Doctora por la
Universitat Politècnica de Catalunya

Martha Raquel Baez Gaxiola

Directores:

Dr. Ernest Mendoza Gómez

Dr. Cesar Fernández Sánchez

Tutora:

Maria Pau Ginebra Molins

Barcelona 2017



RESUMEN

El objetivo de esta tesis es la fabricación, aplicación e integración de sensores químicos con transducción electroquímica basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes de agua.

Este trabajo se divide en 7 Capítulos, de los cuales el Capítulo 1 es la “Introducción”, en la cual se revisan cuestiones generales con el fin de establecer antecedentes sobre los temas tratados en esta tesis, así como también el estado del arte de los mismos.

El segundo Capítulo llamado “*Síntesis de Materiales*” describe el proceso de fabricación del transductor electroquímico basado en un material compuesto de nanotubos de carbono y poliestireno utilizado como soporte para el crecimiento de las nanopartículas

Así mismo se detalla el procedimiento seguido para la electrodeposición de nanopartículas metálicas de oro, plata, cobre y bismuto, empleadas como elemento de reconocimiento, su caracterización morfológica, química, así como su comportamiento electroquímico de cara a la aplicación deseada.

Los Capítulos 3, 4 y 5 describen la aplicación de los sensores elaborados. En el Capítulo 3 denominado “*Oro para detección de formaldehído*”, se realiza un estudio comparativo entre nanopartículas y clusters de átomos de oro, ambos para detección de formaldehído. El Capítulo 4 “*Micropartículas de plata para detección de sucralosa*” muestra el análisis de la interacción de la plata con iones cloruro como base para la subsecuente aplicación de este sensor en el análisis de la molécula organoclorada sucralosa. El Capítulo 5 “*Bismuto para la detección de iones de metales pesados*” trata sobre la detección de cadmio y plomo empleando nanopartículas de bismuto depositadas siguiendo dos metodologías diferentes por medio de voltamperometría de redisolución anódica.

En el Capítulo 6, “Dispositivos fluídicos compactos”, se aborda la integración de los sensores en una plataforma fluídica compacta con el fin de realizar medidas automáticas en continuo. Se elaboraron dos tipos de familias de dispositivos uno

denominado de primera generación que permitía realizar medidas con un sólo sensor y otro llamado de segunda generación que debido a su diseño admitía la integración de dos sensores distintos para realizar medidas simultáneas.

Finalmente, en el Capítulo 7 de "*Conclusiones*" se engloban las conclusiones de todos los capítulos.

RESUM

L'objectiu d'aquesta tesi és la fabricació, aplicació i integració de sensors químics amb transducció electroquímica basats en nanomaterials funcionals per a la detecció de contaminants d'aigua.

Aquest treball es divideix en 7 capítols, dels quals el Capítol 1 és la "Introducció", on es revisen qüestions generals amb la finalitat d'establir antecedents sobre els temes tractats en aquesta tesi, així com també l'estat de l'art dels mateixos.

El segon capítol anomenat "Síntesi de Materials" descriu el procés de fabricació del transductor electroquímico basat en un material compost de nanotubs de carboni en una matriu de poliestirè utilitzat com a suport per al creixement de les nanopartícules

Així mateix es detalla el procediment seguit per a l'electrodeposició de nanopartícules metàl·liques d'or, plata, coure i bismut, emprades com a element de reconeixement, la seva caracterització morfològica i química, així com el seu comportament electroquímico de cara a l'aplicació desitjada.

Els Capítols 3, 4 i 5 descriuen l'aplicació dels sensors elaborats. Al Capítol 3 denominat "Or per a la detecció de formaldehid" es realitza un estudi comparatiu entre nanopartícules i clústers d'àtoms d'or, tots dos per a la detecció de formaldehid. El Capítol 4 "micropartícules de plata per a la detecció de sucralosa" mostra l'anàlisi de la interacció de la plata amb ions clorur com a base per a la posterior aplicació d'aquest sensor per a l'anàlisi de la molècula organoclorada sucralosa. El Capítol 5 "Bismut per a la detecció d'ions de metalls pesants" tracta sobre la detecció de cadmi i plom emprant nanopartícules de bismut dipositades seguint dues metodologies diferents mitjançant voltamperometria de redissolució anòdica.

En el Capítol 6, "Dispositius fluídics compactes", s'aborda la integració dels sensors en una plataforma fluídica compacta per tal de realitzar mesures automàtiques en continu. Es van elaborar dos tipus de famílies de dispositius, un denominat de primera generació que permetia realitzar mesures amb un sol

sensor i un altre anomenat de segona generació que a causa del seu disseny admetia la integració de dos sensors diferents per realitzar mesures simultànies.

Finalment, en el Capítol 7 de "Conclusions" s'engloben les conclusions de tots els capítols.

ABSTRACT

The aim of the present thesis is to fabricate, to apply, and to integrate nanomaterial-based chemical sensors with electrochemical transduction for the detection of water pollutants.

This work is divided into 7 Chapters, among which Chapter 1 corresponds to an "Introduction" (*Introducción*), in which general aspects are reviewed to set the background of the issues addressed in this thesis, together with the state-of-the-art thereof.

Chapter 2, "*Material Synthesis*" (Síntesis de Materiales), describes the fabrication process of the electrochemical transducer, which is based on the composite material of carbon nanotubes and polystyrene that was used as a substrate for the growth of nanoparticles. Furthermore, in this chapter, the processes followed for the electrodeposition on the electrochemical transducer of gold, silver, copper, and bismuth nanoparticles used as recognition elements are described together with the nanoparticle morphological and chemical characterization, and their electrochemical behavior according to the desired application.

Chapters 3, 4, and 5 describe the application of the fabricated sensors. In Chapter 3, "*Gold for Formaldehyde Detection*" (Oro para la Detección de Formaldehído), a comparative study between gold nanoparticles and clusters (both for formaldehyde detection) is presented. Chapter 4, "*Silver Microparticles for Sucralose Detection*" (Micropartículas de Plata para la Detección de Sucralosa), includes the analysis of the interaction between silver and chloride ions as a basis for the subsequent application of this sensor for the analysis of the organochlorine sweetener sucralose. Chapter 5, "*Bismuth for Heavy Metal Ions Detection*" (Bismuto para la Detección de Iones de Metales Pesados)", deals with the detection of cadmium and lead using bismuth nanoparticles following two different methodologies by means of anodic stripping voltammetry.

Chapter 6, "*Compact fluidic devices*" (Dispositivos fluídicos compactos), addresses the integration of the sensors described in previous chapters in a compact fluidic platform with the aim of performing automatized continuous

measurements. Two device generations were fabricated: the first-generation device permit to perform measurements with only one sensor, while the second-generation allows the integration of two different sensors to perform simultaneous measurements.

Finally, Chapter 7, "*Conclusions*" (Conclusiones), gather all the conclusions of this work.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, me gustaría expresar mi gratitud a mis directores de tesis Dr. Ernest Mendoza Gómez y Dr. Cesar Fernández Sánchez por todo el apoyo recibido durante todo mi proceso doctoral, por su profesionalidad, disposición y valioso consejo en todo momento.

Al Grupo de Transductores Químicos del Centro de Microelectrónica de Barcelona por darme todas las facilidades para el desarrollo de gran parte del trabajo experimental presentado en esta tesis. Especialmente al Dr. Manuel Gutiérrez Capitán, por solventar muchas de mis dudas sobre el trabajo experimental en electroquímica y apoyarme con la fabricación de los transductores encapsulados. También a los técnicos Alfredo Cadarso, Pere Jiménez, Nidia Santamarina y Juan Manuel Ríos por su disponibilidad y su ayuda en la fabricación de los dispositivos fluídicos.

De la misma manera me gustaría reconocer al Dr. Trifon Todorov Trifonov, y a la Dra. Montserrat Domínguez del extinto Centro de Investigación en Nanoingeniería de la Universitat Politècnica de Catalunya, por su asistencia para la realización de los análisis de SEM y XPS.

Al Dr. Dermot Diamond por permitirme realizar una estancia en el "*National Centre for Sensor Research*" y aceptarme temporalmente en su grupo "Adaptative Sensors". Asimismo, a los doctores Simon Coleman y Aymen Ben Azouz del mismo grupo de por asistirme durante el desarrollo de esta estancia y en la fabricación de los dispositivos fluídicos.

Al Dr. Jorge A. García Valenzuela por sus comentarios y sugerencias.

Finalmente me gustaría agradecer también a las instituciones que me brindaron soporte económico, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología -México- (CONACYT) a través del programa de *becas al extranjero*, por la beca con referencia (CVU) 269802 y a la Secretaria de Educación Pública de los Estados Unidos Mexicanos por la beca recibida en el marco *del programa de apoyo al posgrado, beca complemento ciclo 2013 y 2014*.

INDICE

1.0	INTRODUCCION	2
1.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2	SENSORES QUÍMICOS	6
1.3	SENSORES ELECTROQUÍMICOS	7
	1.3.1. Técnicas electroquímicas	7
1.4	NANOTUBOS DE CARBONO	13
	1.4.1. Bases históricas	13
	1.4.2. Aspectos generales	14
	1.4.3 Implementación de nanotubos de carbono en sensores	15
1.5	NANOPARTICULAS	16
	1.5.1. Propiedades dependientes del tamaño	16
	1.5.2. Métodos para la síntesis de nanopartículas	17
	Métodos en Fase de Vapor	17
	Métodos en Fase Líquida	18
	1.5.3 Nanopartículas en catálisis.	19
1.6	APLICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN SENSORES.	22
1.7	MICROFLUÍDICA	23
	1.7.1 Materiales de fabricación	24
	1.7.2 Método de detección	25
1.8	OBJETIVOS	27
1.9	REFERENCIAS	28
2.0	PREPARACIÓN DE MATERIALES	34
2.1	INTRODUCCIÓN	35
2.2	MATERIAL COMPUESTO DE NANOTUBOS DE CARBONO Y POLIESTIRENO	36
	2.2.1. Detalles experimentales	36
	Caracterización	38
	2.2.2. Resultados y discusión	38
2.3	NANOPARTÍCULAS DE ORO	45
	2.3.1. Detalles experimentales	45
	2.3.2. Resultados y discusión	45

	Caracterización morfológica	45
	Caracterización electroquímica.	46
	Caracterización química	49
2.4	NANOPARTÍCULAS DE COBRE	50
	2.4.1. Detalles experimentales	50
	2.4.2. Resultados y discusión	50
	Caracterización morfológica	50
	Caracterización electroquímica	52
	Caracterización química	55
2.5	MICROPARTÍCULAS DE PLATA	56
	2.5.1. Detalles experimentales	56
	2.5.2. Resultados y discusión	56
	Caracterización morfológica	56
	Caracterización electroquímica	58
	Efecto del número de ciclos de voltamperometría	60
	Caracterización química	62
2.6	NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO	63
	2.6.1. Detalles experimentales	63
	2.6.2. Resultados y discusión	64
	Caracterización electroquímica	64
	Caracterización química	65
	Caracterización morfológica	66
2.7	REFERENCIAS	67
3.0	ORO PARA DETECCIÓN DE FORMALDEHÍDO	70
3.1	INTRODUCCIÓN	71
3.2	Detalles experimentales	73
	3.2.1. Disoluciones	73
	3.2.2. Sensor basado en nanopartículas de oro	73
	3.2.3. Sensor basado en clúster de oro	73
3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
	3.3.1. Sensor con nanopartículas de oro	75
	3.3.2. Sensor con clúster de oro	78
	3.3.3 Comparación de los dos sensores elaborados.	79

3.4	REFERENCIAS	83
4.0	MICROPARTÍCULAS DE PLATA PARA DETECCIÓN DE SUCRALOSA	87
4.1	INTRODUCCIÓN	88
4.2	DETALLES EXPERIMENTALES	90
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
	4.3.1. Comportamiento del sensor en medio alcalino	91
	4.3.2. Detección de iones cloruro	92
	4.3.3. Detección de sucralosa	96
4.4	REFERENCIAS	103
5.0	BI PARA DETECCIÓN DE IONES DE METALES PESADOS	106
5.1	INTRODUCCIÓN	107
5.2	DETALLES EXPERIMENTALES	109
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	110
	5.3.1. Optimización del sensor	110
	5.3.2. Calibrado del sensor	114
5.4	REFERENCIAS	117
6.1	DISPOSITIVOS FLUÍDICOS COMPACTOS	120
6.1	INTRODUCCIÓN	121
6.2	DETALLES EXPERIMENTALES	123
	6.2.1. Plataforma fluídica de primera generación	123
	Diseño y fabricación	123
	Ensamblaje del chip	125
	6.2.2. Plataforma fluídica de segunda generación	127
	6.2.3. Sensores y electrodos de referencia y auxiliar	129
	6.2.4. Sistema	130
6.3.	RESULTADOS DEL DISPOSITIVO DE PRIMERA GENERACIÓN	132
	6.3.1. Detección de formaldehído en flujo	133
	Electrodo de referencia	134
	Calibración del sensor en la plataforma fluídica	135
	6.3.2. Detección de metales pesados.	138

6.4	RESULTADOS DE LA PLATAFORMA DE SEGUNDA GENERACIÓN	142
	6.4.1. Prueba previa para el sensor de sucralosa	143
	6.4.2. Análisis simultáneo de formaldehído y sucralosa.	145
6.5	REFERENCIAS	147
7.0	CONCLUSIONES	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Mapa mental (mindmap) de los temas abordados en la presente introducción.	5
Figura 1.2	Ilustración de un sensor químico típico.	6
Figura 1.3	Clasificación de las técnicas electroquímicas, tomando como base el carácter de la señal medida.	8
Figura 1.4	Representación de una celda electroquímica de tres electrodos.	10
Figura 1.5	Señal de excitación de (a) Voltamperometría de barrido lineal, (b) Voltamperometría cíclica, (c) Voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría lineal, y (d) Voltamperometría de onda cuadrada.	12
Figura 1.6	Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas a partir de los procesos top-down y bottom-up.	17
Figura 1.7	Número de publicaciones sobre microfluídica por año.	24
Figura 1.8	Ejemplos de dispositivos microfluídicos fabricados con diferentes materiales a) PDMS, b) papel c) cerámica	25
Figura 2.1	Diagrama que ilustra la metodología seguida para la preparación de las capas de composito CNT-PS.	36
Figura 2.2	. Fotografías tomadas con microscopio óptico de las capas de CNT-PS preparadas con 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ciclos de depósito por goteo sobre sustratos de Si/SiO ₂ /Au.	39

Figura 2.3	Voltamperometrías cíclicas de los electrodos preparados con CNT-PS empleando 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ciclos de depósito.	40
Figura 2.4	Figura 2. 4. Variación de la corriente del pico catódico a 0.1 V en función de los números de capas empleadas para preparar las capas de CNT-PS.	41
Figura 2.5	Voltamperogramas cíclicos de los electrodos con capas de CNT-PS preparadas con 4 ciclos de depósito que recibieron tratamiento térmico a diferentes temperaturas después de cada ciclo.	42
Figura 2.6	Variación del pico anódico a +0.25 V en función de la temperatura de tratamiento térmico aplicado después de cada ciclo de los 4 ciclos empleados para fabricar las capas de composito de CNT-PS.	43
Figura 2.7	Voltamperogramas cíclicos de los electrodos Si/SiO ₂ /Au/(4-ciclos) CNT-PS donde la capa de CNT-PS recibió un tratamiento térmico a 80°C de 15 y 30 minutos después de cada ciclo de depósito.	43
Figura 2.8	Imágenes de SEM de las capas de material compuesto con tres concentraciones de CNT: (a) 14%, (b) 27% y (c) 70%. La escala señalada representa 200 nm.	44
Figura 2.9	La imagen (a) y (b) corresponden a las imágenes de SEM de las nanopartículas depositadas electroquímicamente sobre la capa de MWCNT-PS tomada a 45 KX y 204 KX, respectivamente. La escala en la imagen de la izquierda equivale a 200 nm y en la de la derecha a 100 nm. El histograma (c) corresponde a la distribución de los diámetros de las nanopartículas.	46

Figura 2.10	Voltamperometría cíclico registrado con un sensor de CNT-PS- AuNPs en una disolución de H ₂ SO ₄ 0.05 M ($v = 0.1$ V/s).	47
Figura 2.11	Espectro de XPS de la superficie de un sensor de CNT-PS- AuNPs.	49
Figura 2.12	Imágenes de SEM de las nanopartículas de cobre depositadas con 1 (a, d), 3 (b, e) y 5 (c, f) ciclos de depósito. Las imágenes a, b y c aparecen con una escala de 2 μ m y las imágenes d, e y f a 500nm.	51
Figura 2.13	Gráficas de distribución de tamaños de las CuNPs depositadas con (a) 1, (b) 3, y (c) 5 ciclos de depósito.	52
Figura 2.14	Espectro de XPS de la superficie del transductor de CNT-PS modificado con CuNPs.	54
Figura 2.15	Voltamperogramas e imágenes de SEM de las nanopartículas de cobre antes (a) y después de varios ciclos por voltamperometría cíclica a valores de pH igual a (b, c) 4.5, (d, e) 7, y (f, g) 10. Todas las imágenes de SEM corresponden a la superficie resultante después de tres ciclos y tienen la misma magnificación. La escala en las imágenes es equivalente a 200 nm.	55
Figura 2.16	Imágenes de SEM a diferentes aumentos de la superficie de un transductor decorado con AgMPs, las cuales crecieron siguiendo un patrón en estructura dendrítica. Las escalas que se muestran para las imágenes son 2 μ m (a), 1 μ m (b), y 500 nm (c).	57
Figura 2.17	Voltamperometría cíclica registrado durante el depósito de nanopartículas de plata.	58

Figura 2.18	Voltamperograma cíclico registrado con el transductor de CNT-PS modificado con AuNPs en NaOH 0.1 M, donde se muestran los picos característicos que aparecen en el proceso de oxidación-reducción de la plata.	59
Figura 2.19	Imágenes de SEM tomadas con diferentes aumentos de las estructuras de plata depositadas con (a, d) 1, (b, e) 3, y (c, f) 5 CV ciclos. La escala mostrada en las imágenes (a),(b) y (c) es equivalente a 1µm, en las imágenes (d), (e) y (f) la escala es 5 µm.	60
Figura 2.20	Voltamperogramas cíclicos de las estructuras de plata formadas con 1, 3 y 5 ciclos, aplicados en NaOH 0.1 M. Se observan los picos característicos en el proceso de oxidación de la plata.	61
Figura 2.21	Espectro de XPS de la superficie de CNT-PS con estructuras de plata.	62
Figura 2.22	Voltamperometría de onda cuadrada para el depósito de bismuto en tampón de acetato pH 4.6	64
Figura 2.23	Espectro de XPS de la superficie de CNT-PS con nanopartículas de bismuto.	65
Figura 2.24	Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie del electrodo sobre el que se depositó bismuto.	66
Figura 3.1	Voltamperogramas cíclicos mostrando la respuesta del sensor a la presencia (150 ppm) y ausencia de formaldehído en NaOH 0.1 M.	75

Figura 3.2	Respuesta voltamperométrica del sensor para concentraciones de formaldehído de 30 a 300 ppm, obtenidas en una disolución de NaOH 0.1 M.	77
Figura 3.3	Curva de calibración realizada con la corriente máxima del pico anódico registrado a -0.055 V.	77
Figura 3.4	Voltamperometrías cíclicas obtenidas con un sensor electroquímico fabricado mediante el depósito de 1.2 µg de clúster de oro en un sensor serigrafiado, probado en una concentración de formaldehído de 30 a 300 ppm en una disolución 0.1 M de NaOH.	78
Figura 3.5	Curva de calibración elaborada usando la corriente máxima del pico anódico registrado a +0.3 V.	79
Figura 3.6	Voltamperometrías cíclica que muestran la respuesta a formaldehído del sensor fabricado con un transductor de película delgada de oro, CNT-PS y clúster de oro.	81
Figura 3.7	Curva de calibración obtenida con un sensor de clúster de oro sobre nanotubos de carbono.	82
Figura 4.1	Imágenes de SEM de la superficie del transductor de CNT-PS a) una vez electrodepositados los agregados de nanopartículas de Ag y, b) después de 5 ciclos de óxido-reducción en NaOH 0.1 M. La escala presentada para ambas es de 1µm.	92
Figura 4.2	Voltamperometría cíclica realizada en NaOH 0.1 M mostrando la respuesta del sensor a la presencia de 74.5 ppm de KCl.	93

Figura 4.3	Voltamperogramas cíclicos mostrando los cambios producidos en la señal de Ag como consecuencia de la presencia de diferentes concentraciones de KCl en la solución.	94
Figura 4.4	Respuesta del sensor a concentraciones crecientes de KCl en un rango entre 18.7 y 150 ppm.	95
Figura 4.5	Curva de calibración obtenida con el sensor de CNT-PS y microdendritas de plata para concentraciones de KCl entre 18.7 y 150 ppm.	96
Figura 4.6	Estructura química de la sucralosa.	96
Figura 4.7	(a) Voltamperogramas cíclicos derivados de la respuesta del sensor a diferentes concentraciones de sucralosa en medio alcalino. (b) Calibración obtenida a partir de la corriente máxima del pico A3.	98
Figura 4.8	Voltamperogramas cíclicos obtenidos en presencia de altas concentraciones de sucralosa degradada de 50 a 1000 ppm.	100
Figura 4.9	Perfil de respuesta del sensor de microdendritas de plata a un rango de concentración de sucralosa degradada desde 0.1 ppm hasta 100 ppm.	101
Figura 4.10	Gráfico de calibración para concentraciones de sucralosa degradada de 1 a 100 ppm, mostrando la respuesta lineal del dispositivo.	101
Figura 4.11	Gráfico que registra la corriente máxima obtenida del pico A3 para una concentración fija de sucralosa de 100 ppm, en función del número de repeticiones del experimento.	102

Figura 5.1	Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos aplicando un potencial de -1.2 V por 180 s en una disolución tampón de acetato 0.1 M y pH 4.6, que contenía 50 ppb de Pb(II) y Cd(II), empleando un transductor electroquímico de CNT-PS, con y sin Bi.	111
Figura 5.2	Efecto de la concentración de Bi en el valor de la corriente máxima de pico para Pb(II) y Cd(II).	112
Figura 5.3	Comparación entre dos métodos de depósito de Bi y su influencia en la corriente máxima de pico para para Pb(II) y Cd(II) (disolución de 50 ppb de ambos metales).	113
Figura 5.4	Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos aplicando un potencial de -1.2 V por 180 s en una disolución tampón de acetato 0.1 M de pH 4.6, que contenía 125 ppb de Bi y concentraciones ascendentes de Pb(II) y Cd(II) desde 1 hasta 100 ppb.	114
Figura 5.5	Gráfico de calibración obtenido con la corriente máxima del pico de redisolución de Cd(II) y Pb(II) en un rango lineal de 1-100 ppb para ambos metales.	115
Figura 6.1	Imagen del equipo de microfresado utilizado.	123
Figura 6.2	Fotografía del equipo de laser de CO2 utilizado.	125
Figura 6.3	Diagrama de las partes y del ensamble final de la plataforma de primera generación.	126
Figura 6.4	Esquema general de la plataforma de segunda generación mostrando la vista frontal e isométrica de las capas.	128

Figura 6.5	Esquema de los electrodos utilizados: (a) vista completa, (b) área del sensor electroquímico, y (c) electrodos de pseudo-referencia/auxiliar.	128
Figura 6.6	Ensamblaje del sistema para la monitorización en continuo de contaminantes estudiados en medio acuoso.	131
Figura 6.7	Imagen del dispositivo (a) antes y (b) después de la inyección de las disoluciones coloreadas, mostrando un buen mezclado de ellas antes de llegar a la zona de análisis.	132
Figura 6.8	Voltamperogramas cíclicos registrados en una disolución de formaldehído de 150 ppm en NaOH 0.1 M, en condiciones de batch y empleando electrodo de referencia de Ag/AgCl o un pseudo-electrodo de referencia de lámina de Au. El sensor electroquímico de formaldehído.	134
Figura 6.9	Voltamperogramas cíclicos para formaldehído en un rango de concentraciones de 30 a 300 ppm, (a) en condiciones fluídicas y (b) condiciones de batch.	136
Figura 6.10	Gráfica de calibración para formaldehído medido en condiciones de flujo.	137
Figura 6.11	Perfiles de respuesta del sensor electroquímico para la detección de Pb(II) y Cd(II) registrados en disolución en un intervalo de concentración de 1-100 ppb, en una disolución tampón de acetato 0.1 M que contiene Bi(III) 125 ppb en condiciones fluídicas a) y en batch b).	140
Figura 6.12	Gráficas de calibración para Pb(II) y Cd(II) obtenidas con el sensor electroquímico en la plataforma fluídica.	141

Figura 6.13	Esquema de un dispositivo microfluídico de segunda generación que muestra las posiciones de los electrodos.	142
Figura 6.14	Fotografía del sistema utilizado para el dispositivo de segunda generación.	143
Figura 6.15	Voltamperometría cíclica obtenida en condiciones de flujo con NaOH 0.1 M como electrolito de soporte y aplicando diferentes velocidades de escaneo.	144
Figura 6.16	Voltamperometría cíclica para formaldehído en condiciones fluídicas y alternando en la medición con sucralosa.	146
Figura 6.17	Voltamperometría cíclica para sucralosa en condiciones fluídicas con tres concentraciones diferentes.	146

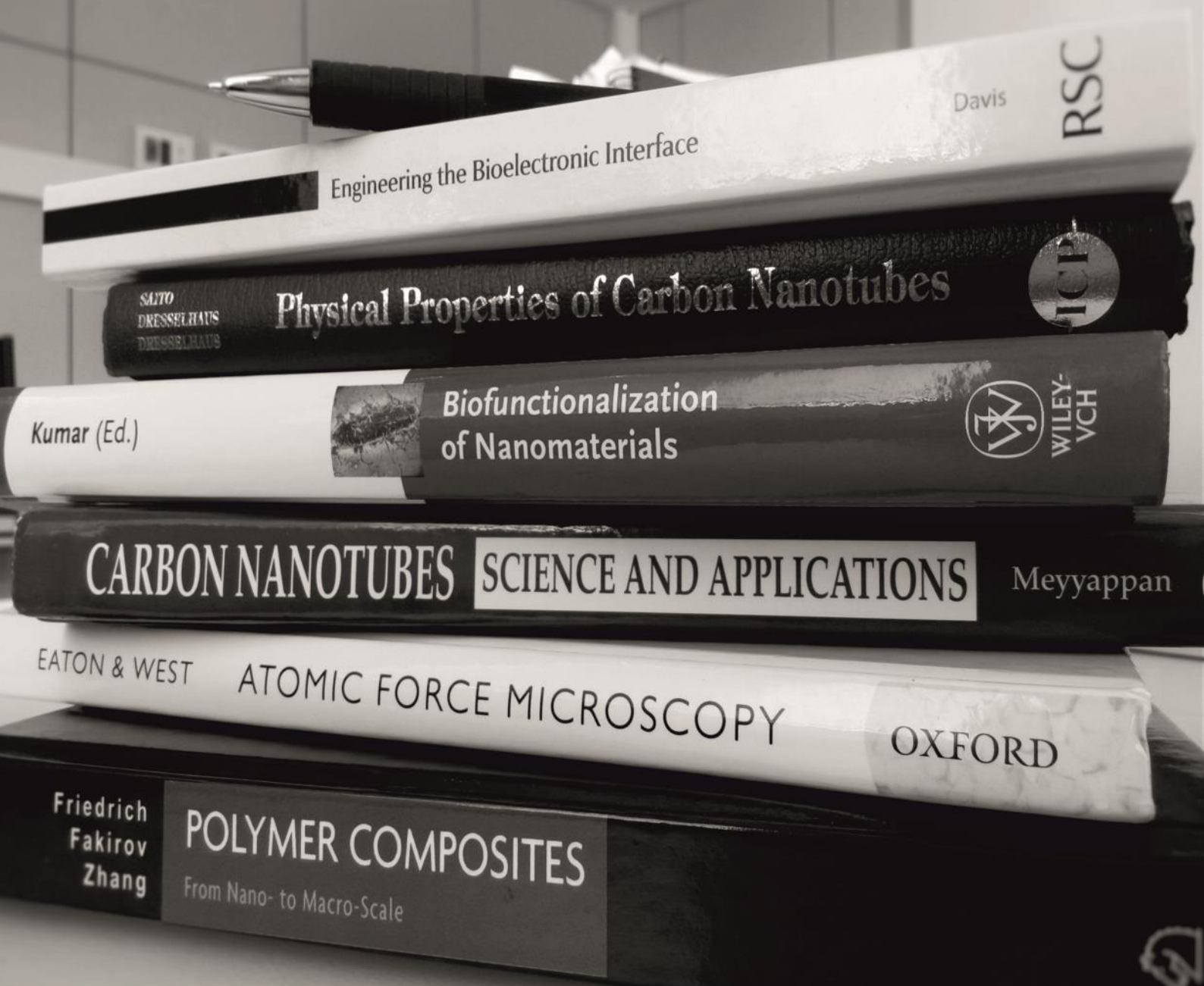
LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. 1	Ejemplos de electro-oxidación de contaminantes utilizando Au, Ag y Cu. Donde las abreviaturas significan (ECV) electrodo de carbono vítreo, (EPC) electrodo de pasta de carbono, (ITO) Oxido de estaño-indio.	20
Tabla 2. 1	Formulación para la preparación de las soluciones madre para obtener capas de composito con diferente concentración final de PS.	38
Tabla 3. 1	Electrodos no enzimáticos para la detección de formaldehído en medio acuoso.	80
Tabla 5.1	Parámetros analíticos de algunos electrodos de configuración CNT-Bi para detección de cadmio y plomo. (EPC =electrodo de pasta de carbono, ECV= electrodo de carbono vítreo, ABTS= 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina)-6- sulfonato).	116
Tabla 6.1	Diferencias experimentales entre el análisis en batch y en flujo empleando el sensor electroquímico para formaldehído.	133
Tabla 6.2	Límite de detección para formaldehído en diferentes condiciones.	137

LISTA DE ABREVIATURAS

ABTS	2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina)-6- sulfonato).
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica
AuNPs	Nanopartículas de oro
AgMPs	Micropartículas de plata
BiNPs	Nanopartículas
CNT	Nanotubos de Carbono
CNT-PS	Material compuesto de nanotubos de carbono y poliestireno.
CuNPs	Nanopartículas de cobre
CV	Voltamperometría Cíclica
EA	Electrodo auxiliar
ECV	Electrodo de carbono vítreo
EPC	Electrodo de pasta de carbono
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos
IARC	Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer
ITO	Oxido de estaño-Indio
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NCSR	National Centre for Sensor Research

PC	Policarbonato
PCB	Placa de circuito impreso
PDMS	Poli(dimetil-siloxano)
PMMA	Poli(metil-metacrilato)
PS	Poliestireno
PSA	Adhesivo sensible a la presión
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
SWV	Voltamperometría
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X



CAPÍTULO

1

Introducción



1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Indiscutiblemente, el agua ha sido crucial para la supervivencia de la humanidad. De hecho, las civilizaciones más importantes y prósperas del planeta se han establecido en torno a grandes ríos. Pero a pesar de ser un recurso que históricamente se ha considerado renovable, la gran demanda y el incremento en la contaminación de las fuentes actuales de agua están creando un grave problema. Esta problemática ha obligado a los países alrededor del mundo a tomar acciones, las cuales están enfocadas, principalmente, en mantener un estricto control sobre la calidad del agua, así como promover el uso de agua regenerada para ciertos usos.

Por lo anterior, la implementación de programas de monitoreo para analizar la calidad del agua es una acción moralmente obligatoria. A su vez, diversas organizaciones y gobiernos están implementando requisitos cada vez más estrictos de control de calidad de agua potable debido a que cada vez existe más información sobre los efectos adversos de ciertos contaminantes, tales como metales pesados y diversas moléculas orgánicas como hidrocarburos o pesticidas. Además, la lista de contaminantes encontrados en aguas continentales se incrementa constantemente. En años recientes, por ejemplo, se ha reportado la presencia de medicamentos,¹ edulcorantes artificiales o bloqueadores solares en aguas superficiales.² Es por ello que el desarrollo de herramientas analíticas para la monitorización de estos analitos en medios acuosos es un asunto de interés actual para la comunidad científica.

La técnica más utilizada para el análisis de agua es la cromatografía, ya sea cromatografía líquida^{3,4} o cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas de alta resolución.^{5,6} Existen diversas variantes de estas técnicas clásicas, pero están surgiendo reportes sobre el uso de espectroscopia de masas de alta resolución tiempo de vuelo.^{7,8} Todas estas técnicas tienen en común que pueden detectar contaminantes a concentraciones muy bajas e identificar compuestos desconocidos. Desafortunadamente, también tienen numerosas desventajas, como el uso de equipo de grandes dimensiones y de alto costo, así como la necesidad de purificar o preconcentrar la muestra antes del análisis.

Como resultado, la frecuencia del análisis es muy baja, ya que hay que considerar que las muestras deben ser colectadas, estabilizadas y transportadas al laboratorio para realizar el análisis, lo cual resulta muy costoso. Estas desventajas hacen que estas técnicas sean inadecuadas para llevar a cabo análisis descentralizados fuera del laboratorio.

Dadas estas razones, la comunidad científica está buscando nuevas alternativas con las cuales evitar las desventajas mencionadas, y también lograr llevar a cabo el análisis del agua *in situ* y realizar un mayor número de análisis, de tal manera que cualquier evento de contaminación pueda ser detectado y resuelto rápidamente. En este contexto, se requieren instrumentos portátiles, sencillos y de bajo costo de fabricación y operación. Los dispositivos que incorporan sensores químicos son excelentes alternativas para esta aplicación.

Con el fin de brindar una explicación más gráfica del contenido de esta introducción, la Figura 1.1 muestra el escenario actual del análisis de contaminantes y los tópicos abordados en esta introducción.

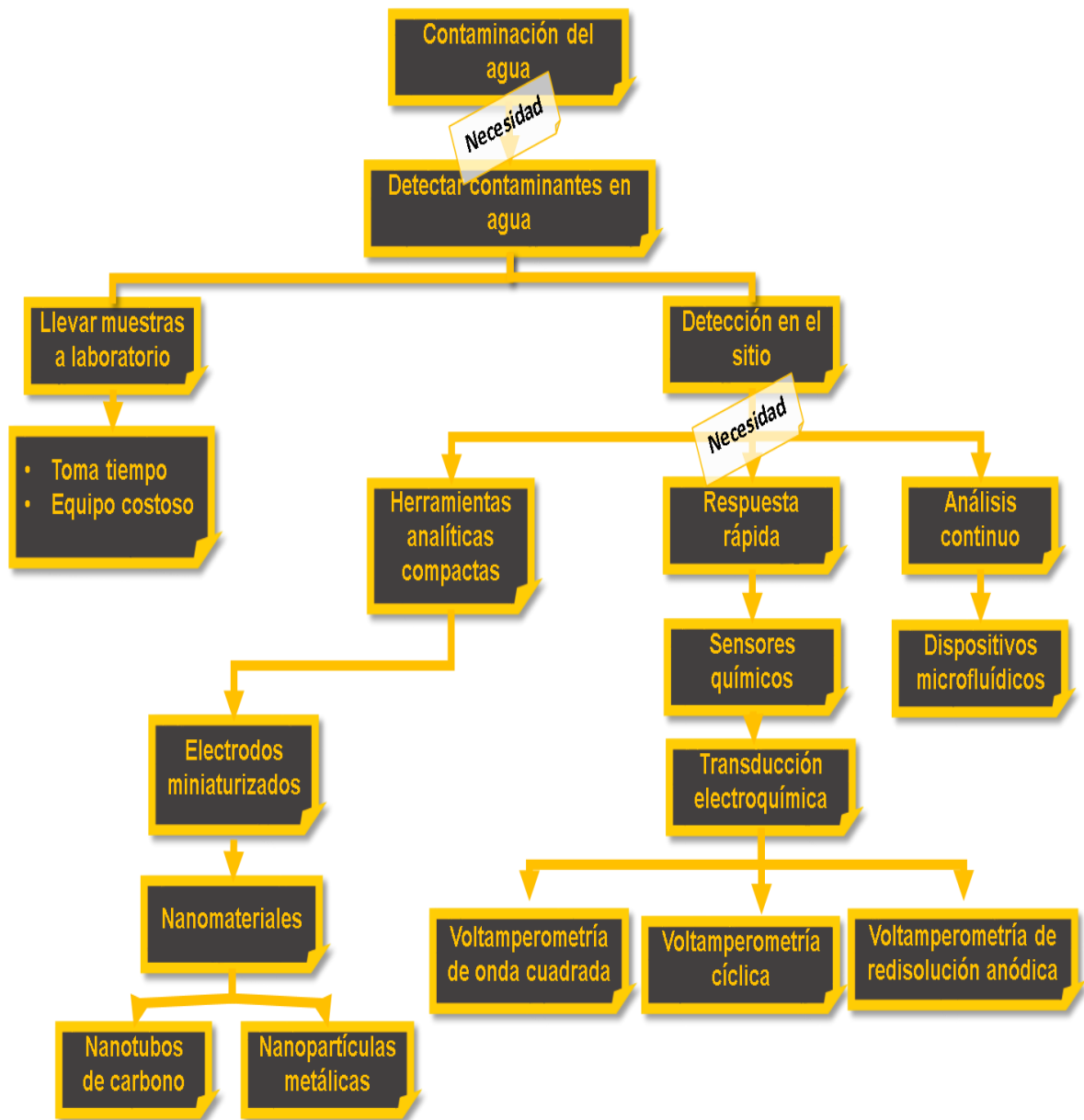


Figura 1.1. Mapa mental (mindmap) de los temas abordados en la presente introducción.

1.2. SENSORES QUÍMICOS

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry), un sensor químico puede ser definido como un dispositivo que transforma la información química en una señal analítica útil. Dicha información química puede ser desde la concentración de un componente específico de la muestra hasta la composición total de la misma.⁹ Además, un sensor químico debe proveer una respuesta rápida, continua y reversible al analito o analitos en el medio de la muestra. La estructura básica de un sensor químico incluye dos unidades funcionales: el transductor y el receptor, los cuales se ilustran en la Figura 1.2.

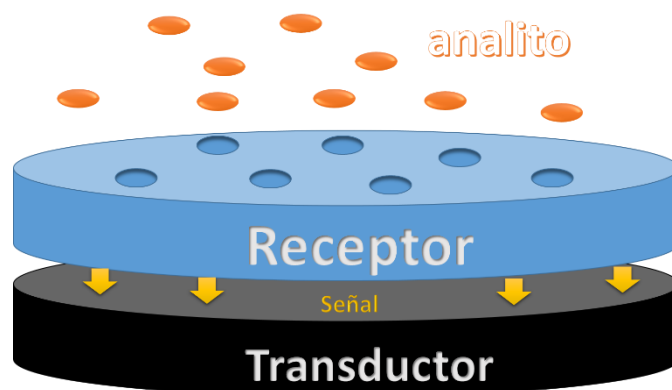


Figura 1.2. Ilustración de la estructura genérica de un sensor químico

El transductor es un dispositivo analítico que proporciona un tipo de energía de salida que tiene una determinada relación con el tipo de energía de entrada¹⁰. Es decir, en el caso de los sensores químicos, el transductor recibe la información química del receptor y la transforma en una señal eléctrica medible. Siguiendo la clasificación IUPAC, los transductores pueden clasificarse de acuerdo a su principio operativo en los siguientes: ópticos, electroquímicos, eléctricos, sensibles a masa, magnéticos y termométricos.⁹

El receptor (o elemento de reconocimiento) es el componente del sensor químico que se encuentra en contacto directo con el analito, e interactúa selectivamente

con él. Esta interacción genera una información química que es transmitida hacia el transductor, el cual está en contacto directo con el receptor.

En años recientes, los materiales nanoestructurados han sido utilizados para mejorar el rendimiento analítico de diferentes transductores gracias a sus propiedades únicas. Entre ellas se encuentra su alta relación superficie-volumen de la que se deriva su gran superficie específica.¹¹ Además, los nanomateriales se han aplicado como receptores en una gran diversidad de sensores químicos debido a sus excelentes propiedades catalíticas.

1.3. SENSORES ELECTROQUÍMICOS

El principio de operación de los sensores químicos basados en transducción electroquímica es la conversión del resultado de una reacción electroquímica, la que sucede entre el analito y el receptor en una señal medible. Se pueden aplicar diferentes técnicas analíticas para “interrogar” al sensor químico, y estas pueden ser divididas entre: (a) aquellas que sólo registran la corriente eléctrica producida espontáneamente debido a la reacción electroquímica y, (b) aquellas que requieren la aplicación de una corriente eléctrica o potencial eléctrico para que la reacción ocurra.

1.3.1. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas pueden clasificarse en diversas categorías tomando en consideración, a su vez, diferentes criterios. Sin embargo, con fines de simplificación, en el siguiente texto se utilizará la clasificación basada en el carácter de la señal. Así, la Figura 1.3 muestra un esquema de esta clasificación, el cual constituye una adaptación de aquel que aparece en el libro *Handbook of elemental speciation*.¹²

Técnicas estáticas, son aquellas donde la variación de la corriente es igual a 0. La técnica estática más utilizada es la potenciometría y puede ser descrita como la medición del potencial generado por un electrodo indicador con respecto a un electrodo de referencia, el cual no experimenta polarización. La configuración clásica de un electrodo potenciométrico involucra un electrodo metal/ion metálico

inmerso en una disolución electrolítica separada por una membrana salina. Por ejemplo, el sensor de pH es un electrodo potenciométrico ampliamente conocido.

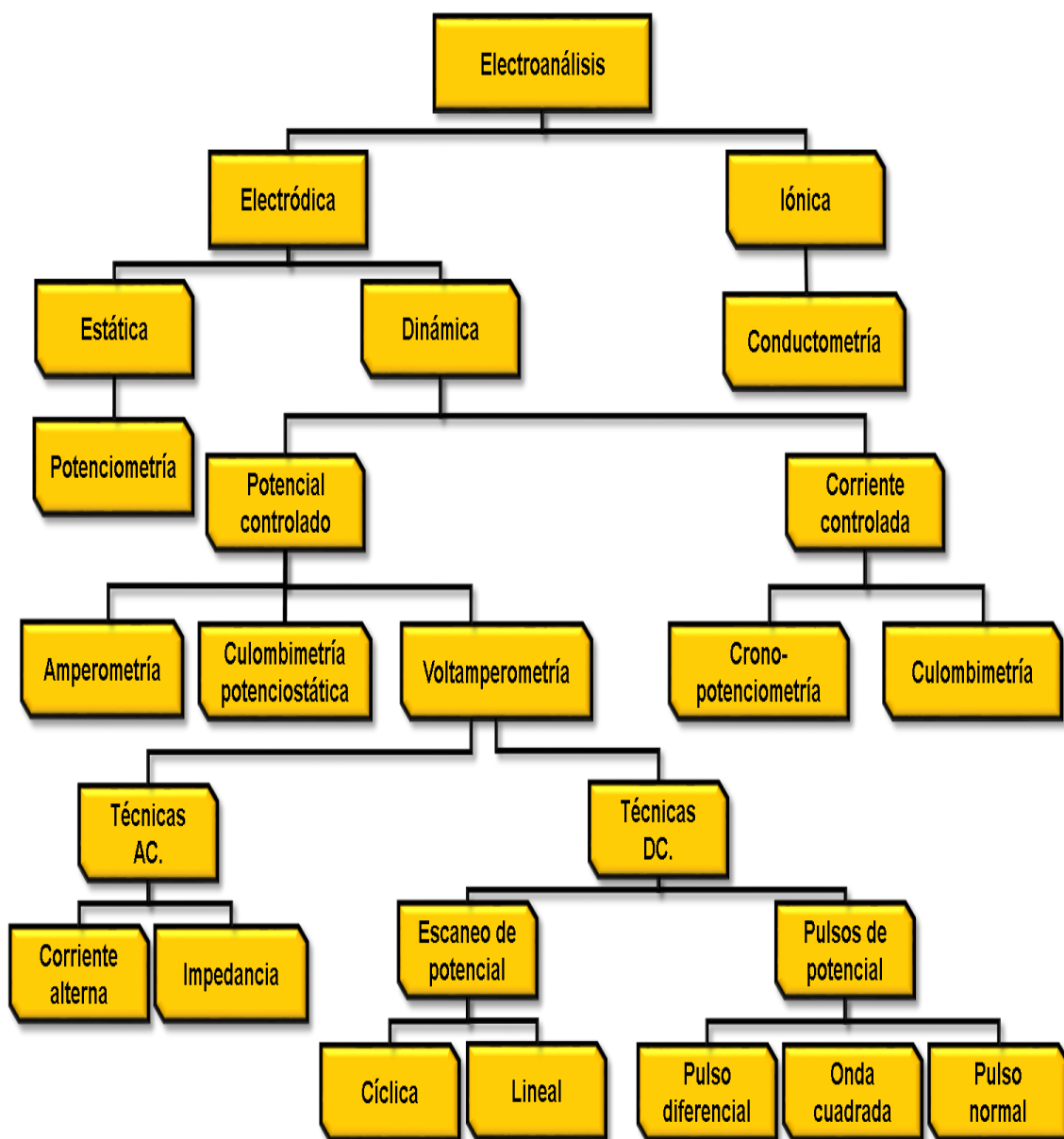


Figura 1.3. Clasificación de las técnicas electroquímicas, tomando como base el carácter de la señal medida.

Técnicas dinámicas, son aquellas donde la variación de la corriente es diferente de 0. Este tipo de técnicas puede ser subdividido, a su vez, en: (a) aquellas basadas en corriente controlada y (b) aquellas basadas en potencial controlado. En el caso de corriente controlada, la señal de entrada es una variación de corriente y la señal de salida es una respuesta de potencial. En el caso de potencial controlado, se obtiene una señal de corriente por medio de la variación

del potencial del sistema. Esta última subdivisión con control de potencial incluye además una amplia variedad de técnicas electroquímicas, las cuales son conocidas como técnicas voltamperométricas. Cabe señalar que el uso de las técnicas voltamperométricas ha sido posible gracias a la invención del potenciostato.¹³

En el libro *Handbook of Electrochemistry*,¹⁴ se define a la celda electroquímica como un dispositivo donde se producen corrientes faradáticas como resultado de una reacción química de óxido-reducción. Estas celdas pueden ser galvánicas, cuando la reacción que ocurre es espontánea, o electrolíticas, cuando la reacción no es espontánea.

En la Figura 1.4 se muestra una representación gráfica de una celda electroquímica típica, la cual tiene una configuración de tres electrodos: referencia, auxiliar y de trabajo. El electrodo de trabajo es aquel electrodo en el que se lleva a cabo el proceso de oxidación-reducción estudiado; este electrodo está representado en dicha figura con las siglas ET (electrodo de trabajo). El electrodo auxiliar, representado por las siglas EA (electrodo auxiliar), asiste en el flujo de corriente (I) a través de la celda. La corriente producida por la reacción ocurrida en el electrodo de trabajo viaja a través del electrodo auxiliar hasta el potenciostato. Por último, el electrodo de referencia, representado por las siglas ER (electrodo de referencia), se encarga de mantener un potencial (V) constante ante los cambios de las condiciones experimentales. Así, el potencial del electrodo de trabajo siempre referencia contra el potencial de este electrodo, recibiendo así su nombre.

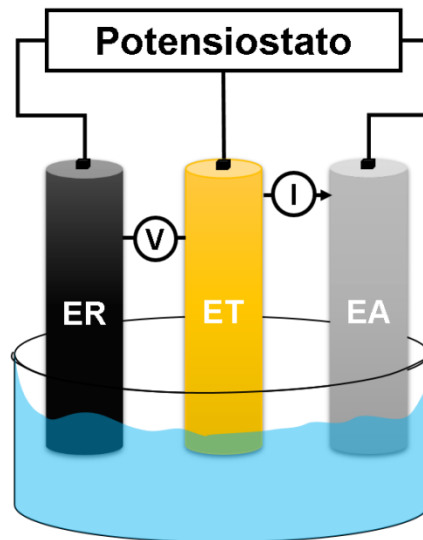


Figura 1.4. Representación de una celda electroquímica de tres electrodos.

Tal como se mencionó anteriormente, en el caso de las técnicas voltamperométricas, el potencial se varía hasta obtener una respuesta de la corriente representativa de las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en la celda electroquímica. Esta respuesta de la corriente es a menudo una corriente faradéica debido al proceso de transferencia de uno o varios electrones en la interfase electrodo disolución, y puede ser relacionado con la concentración del analito objeto de estudio.¹⁵ Las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas para detectar concentraciones muy bajas del analito, y además es la respuesta de la corriente es muy rápida dado que en estas técnicas no se requiere que el sistema llegue al equilibrio. Cabe señalar que estas las técnicas electroquímicas son en general muy sensibles y además es posible aplicarlas usando electrodos miniaturizados.¹⁶

La Figura 1.3 (mencionada anteriormente) refleja el alto número de técnicas electroquímicas actualmente aplicadas. A continuación, se describen brevemente sólo aquellas técnicas utilizadas para el desarrollo de la presente Tesis. Estas técnicas son (a) voltamperometría de barrido lineal, (b) voltamperometría cíclica, (c) voltamperometría de redisolución anódica, y (d) voltamperometría de onda cuadrada. La Figura 1.5 muestra la señal de excitación de cada una de ellas.

Voltamperometría de barrido lineal (LSV: linear sweep voltammetry). En este método, el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia se varía linealmente con el tiempo, y la corriente generada por el electrodo de trabajo debido a la reacción electroquímica correspondiente es registrada y representada en una curva de respuesta $I-E$.¹⁵

Voltamperometría cíclica (CV: cyclic voltammetry). Este método involucra un ciclo de potencial entre dos valores. Puede entenderse como dos pasos de voltamperometría de barrido lineal aplicados consecutivamente para llegar de vuelta al valor de partida. Así, el potencial es variado linealmente primero de V_0 a V_1 , y finalmente la variación es invertida de V_1 a V_0 .¹⁷

Voltamperometría de redisolución anódica (ASV: anodic stripping voltammetry). Este método comprende un paso de pre-concentración dado a un potencial fijo, donde el analito es depositado sobre el electrodo de trabajo (sensor), seguido posteriormente por un segundo paso en donde el potencial es escaneado en una ventana de potencial adecuada induciendo la redisolución del analito. El primer paso usualmente se lleva a cabo en una disolución no quiescente, ya sea bajo agitación magnética o flujo continuo. El último paso normalmente se aplica bajo condiciones quiescentes e incluye la aplicación de otra técnica voltamperométrica, tal como voltamperometría de barrido lineal (LSV) o la voltamperometría de onda cuadrada (SWV)¹⁵ en una ventana de potencial en la cual el analito es redisuelto.

Voltamperometría de onda cuadrada (SWV: square wave voltammetry). En este método se aplica a una celda electroquímica un barrido de potencial basado en pulsos de onda cuadradas, mientras que la corriente es medida justo al final de la aplicación de cada pulso. Este método es muy apropiado para discriminar la corriente faradáica producida debido a los procesos electroquímicos que toman lugar en la celda electroquímica, a partir de la corriente capacitiva producida por la carga y descarga del capacitor de doble capa generada en la interfase electrodo-disolución. Mediante el empleo de esta técnica se consiguen mejores factores de sensibilidad y límites de detección.

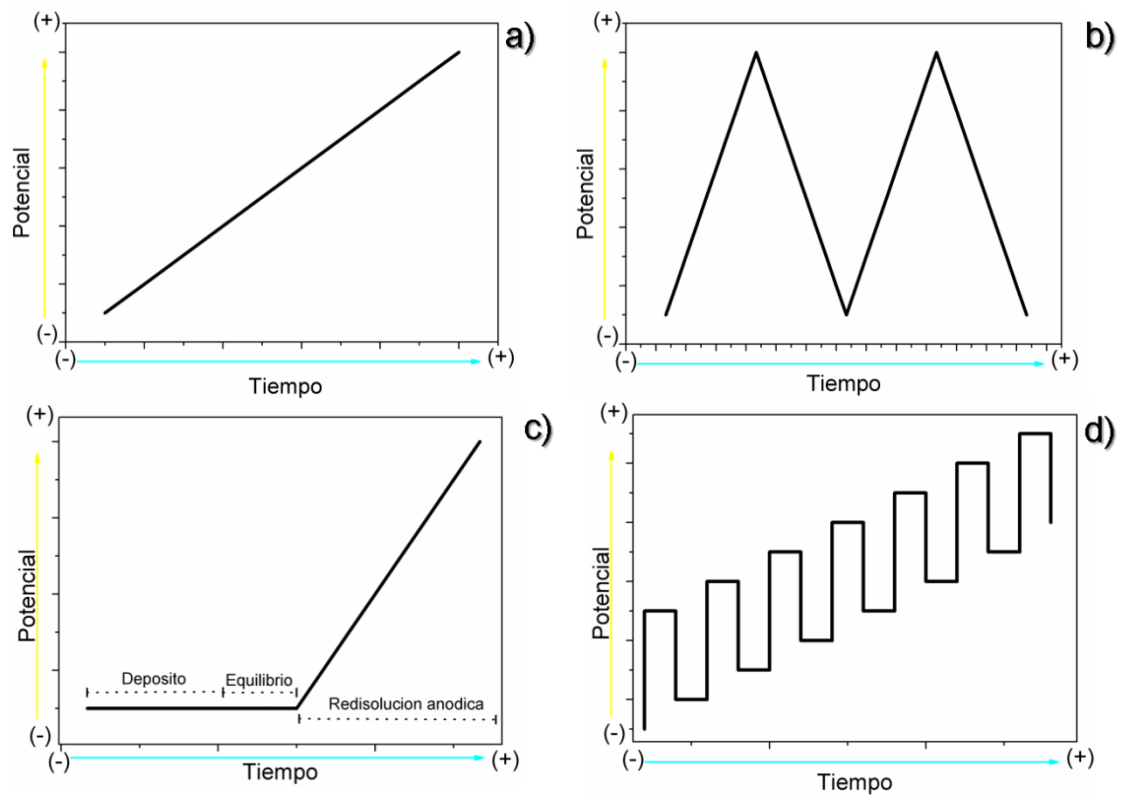


Figura 1.5. Señal de excitación de (a) Voltamperometría de barrido lineal, (b) Voltamperometría cíclica, (c) Voltamperometría de redisolución anódica con voltamperometría lineal, y (d) Voltamperometría de onda cuadrada.

1.4 NANOTUBOS DE CARBONO

1.4.1. Bases históricas

Actualmente existe un gran número de artículos científicos que reportan estudios básicos sobre la estructura, propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono (CNT: carbon nanotubes). A través de una simple búsqueda con el término “carbon nanotubes” se generan alrededor de 160,000 resultados. Históricamente, la primera referencia a la formación de filamentos de carbono a partir de la descomposición térmica de metano fue reportada en 1889 en una patente que fue propuesta para el uso de tales filamentos en bulbos de luz, los cuales habían sido entonces recientemente presentados por Edison en la Exhibición Universal de París de aquel año.¹⁸ Otros de los primeros reportes acerca de la formación de filamentos de carbono corresponden a dos artículos presentados en la Academia Francesa de Ciencias.^{19,20}

Desafortunadamente, la resolución de los microscopios de aquella época no fue suficiente como para revelar si los filamentos tenían una cavidad interna sub-micrométrica. No fue sino varias décadas después que la invención del microscopio electrónico de transmisión (TEM: transmission electron microscope), en 1939, permitió revelar la naturaleza tubular de algunos filamentos de carbono nanométricos, lo cual fue reportado en el *Journal of Physical Chemistry of Russia* en 1952.²¹

Aun así, no fue sino con el reporte de Sumio Iijima de 1991, con su artículo titulado *Helical microtubules of graphitic carbon*,²² que los nanotubos de carbono llamaron la atención de la comunidad científica. En su artículo, Iijima reportó la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT: multi-walled carbon nanotubes) en el material insoluble remanente del electrodo de grafito previamente sometido a arco eléctrico. Después, en el año de 1993, Iijima reportó también la formación de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT: single-walled carbon nanotubes) en la revista de *Letters to Nature*.²³

1.4.2. Aspectos generales

Un nanotubo puede describirse como una tira de una hoja de grafeno enrollada para formar un tubo. Debido a su estructura circular, algunos enlaces σ de los átomos de carbono hibridados en sp^2 de la estructura básica hexagonal del grafeno se encuentran ligeramente fuera del plano, mientras que los enlaces π se encuentran más deslocalizados hacia fuera de la forma tubular. La mayoría de sus propiedades excepcionales se relacionan con estas características. Cabe señalar también, que otro factor que determina las propiedades de los CNT es su quiralidad.

Los nanotubos de carbono pueden ser clasificados tomando en cuenta cualquiera de las siguientes dos características:

Quiralidad. Con respecto a la quiralidad, los nanotubos de carbono pueden ser clasificados básicamente en silla, zigzag, y quiral. Si se considera una hoja de grafeno como la base para la “fabricación” de un nanotubo de carbono, se puede decir que dependiendo de la dirección en que la hoja es doblada se obtendrán nanotubos de carbono con estructuras y propiedades electrónicas diferentes. La estructura de bandas del grafeno se encuentra entre las bandas de un material metálico y uno semiconductor. En la mayoría de las direcciones, los electrones que se mueven en el nivel de la energía de Fermi son retro-dispersados por átomos en la red, lo cual da lugar a un material con una banda prohibida de energía similar a la de un semiconductor. Sin embargo, en otras direcciones, los electrones que se dispersan a partir de átomos diferentes en la red interfieren destructivamente, lo cual suprime la retro-dispersión, y dan así lugar a un comportamiento metálico. Esta importante predicción teórica ha sido verificada mediante un número de técnicas de medición. Estas técnicas confirman la relación entre la estructura de un nanotubo de carbono y sus propiedades electrónicas.²⁴

Cantidad de paredes. En este contexto, los nanotubos de carbono han sido catalogados como nanotubos de pared simple (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT). Estos últimos se pueden considerar como nanotubos concéntricos.

1.4.3 Implementación de nanotubos de carbono en sensores

Usualmente la incorporación de nanotubos de carbono como componentes para la elaboración de un sensor electroquímico se realiza mediante su deposición sobre un sustrato. Este proceso se puede llevar a cabo utilizando diferentes técnicas, tales como:

Dispersión en solventes. Esta técnica involucra la dispersión de los nanotubos de carbono en un solvente como tolueno, etanol o agua. Debido a la naturaleza insoluble de los nanotubos, en la mayoría de los casos se utiliza sonicación para mejorar la dispersión. Esta suspensión se puede depositar por goteo directamente sobre la superficie del sustrato o se le pueden añadir otras sustancias como surfactantes²⁵ o polímeros para mejorar solubilidad y estabilidad de la suspensión.²⁶

Pasta de nanotubos de carbono. Otra técnica para depositar nanotubos de carbono es la de la preparación de una pasta. En este caso, los nanotubos de carbono se combinan con un componente líquido como aceite mineral²⁷ o parafina líquida²⁸ para dar lugar a una pasta más o menos viscosa que luego se coloca sobre la superficie del sustrato.

Crecimiento directo. En este caso, como su nombre lo indica, los nanotubos se hacen crecer directamente sobre la superficie del sustrato. La técnica más utilizada para este propósito es la de depósito por vapor químico (CVD).²⁹

Los nanotubos de carbono se han utilizado como superficies para la fabricación de sensores electroquímicos. Existen principalmente dos maneras de transformar las superficies que contienen nanotubos de carbono: modificando antes del depósito y después del depósito. La primera se lleva a cabo modificando la dispersión de nanotubos o la pasta de carbono agregando otros componentes a la mezcla. La segunda se realiza modificando la superficie de nanotubos ya depositada.³⁰

La superficie de los nanotubos de carbono puede ser modificada con innumerables compuestos y materiales. A continuación, se describe solamente

la modificación con nanopartículas metálicas, por ser los materiales empleados en este trabajo.

1.5 NANOPARTICULAS

1.5.1. *Propiedades dependientes del tamaño*

El principal interés en el estudio de nanopartículas es tomar ventaja de las características particulares que ellas muestran y entender los fenómenos que ocurren a dicha escala. Las nanopartículas pueden ser definidas como partículas de materiales con dimensiones entre 1 nanómetro y 1 micrómetro, pero la convención general es denominar como nanopartículas a aquellas partículas en las cuales al menos una de sus dimensiones esté por debajo de 100 nm. La diferencia más evidente entre un material másico “bulk” y un nanomaterial es obviamente su tamaño, cuya variación, en el caso de las nanopartículas, permite la modulación de las propiedades del material. A continuación, se presentan algunos conceptos relacionados con la dependencia de tamaño de las nanopartículas.

Efectos de superficie. Debido al tamaño de las nanopartículas, la mayoría de sus átomos se encuentran localizados en su superficie, lo que confiere una relación alta de área superficial con respecto al volumen. A diferencia del material másico, cada átomo de la superficie de la nanopartícula tiene menos átomos circundantes, haciendo que la energía de enlace promedio por átomo se incremente.³¹ Al controlar el tamaño de la partícula no sólo se puede obtener más superficie expuesta, sino también modular los efectos de tamaño cuántico de la misma.

Efectos cuánticos. Este concepto se refiere a las propiedades inusuales observadas en la materia a la nanoescala, y surgen del confinamiento de los electrones a regiones muy pequeñas de espacio. Cabe señalar que el confinamiento cuántico afecta la configuración electrónica de las nanopartículas por lo tanto algunas propiedades como la energía de ionización y la afinidad electrónica del material se ven afectadas como consecuencia de la disminución de tamaño. Al mismo tiempo, estas dos últimas características están

relacionadas con la capacidad de la nanopartícula de formar enlaces; por lo tanto, el efecto cuántico también afecta las propiedades químicas de la nanopartícula, tal como su actividad catalítica.³¹

1.5.2. Métodos para la síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de las nanopartículas se agrupan principalmente en dos categorías: a partir de arriba hacia abajo (*top-down*), basado en la ruptura de un material sólido hasta formar la nanopartícula, o de abajo hacia arriba (*bottom-up*), basado en la unión de átomos o moléculas hasta formar la nanopartícula.³² Estos dos conceptos se ilustran en la Figura 1.6.

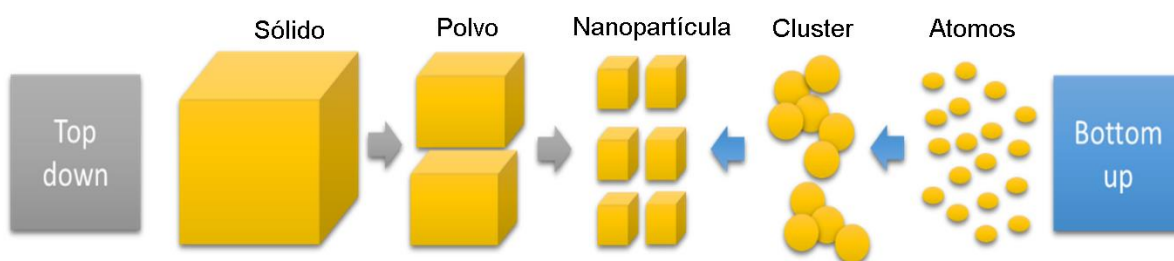


Figura 1.6. Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas a partir de los procesos *top-down* y *bottom-up*.

Un proceso de *top-down* se lleva a cabo por medio de la fragmentación del material mediante técnicas mecánicas o procesos químicos para producir partículas de tamaño nanométrico. Una de esas técnicas es la molienda con molino de bolas de alta energía (HEBM: high-energy ball milling), donde las partículas son sometidas a deformación, endurecimiento por deformación, y posterior fragmentación.³³

Por otro lado, un proceso de *bottom-up* involucra técnicas más económicas. Aquí se incluyen técnicas para la síntesis de nanopartículas que pueden ser en fase vapor o en fase líquida. A continuación, se abordan cada una de ellas.

Métodos en Fase de Vapor

De todas las técnicas que involucran la deposición de nanopartículas a partir de un precursor en fase gaseosa, la deposición por vapor químico (CVD: chemical vapor deposition) es una de las técnicas más utilizadas para la síntesis de

nanopartículas metálicas, semiconductoras, y magnéticas. El proceso de síntesis en este caso involucra una cámara de vacío a alta temperatura, donde tiene lugar la descomposición química del gas precursor. Por medio de esta técnica se han sintetizado nanopartículas de plata³⁴ y nanocables de cobre,³⁵ por mencionar algunos ejemplos.

Métodos en Fase Líquida

Sol-gel. El proceso de sol-gel usualmente involucra disoluciones químicas o partículas coloidales para producir una superficie integrada y continua. Este método requiere de reacciones de hidrólisis y de policondensación para formar las nanopartículas inmersas en un solvente, mismo que es evaporado al final del proceso de síntesis. Por medio de esta técnica se han sintetizado un sin número de materiales, incluyendo entre ellos nanopartículas de plata,³⁶ que son de interés para la presente tesis.

Sonoquímica. La sonoquímica utiliza cavitación acústica, que es un proceso por el cual se forman pequeñas burbujas de gas cuando se expone una disolución acuosa a radiación ultrasónica. Estas burbujas crecen y colapsan con el líquido, provocando un aumento en la temperatura y presión del sistema, lo que a su vez genera radicales libres de reactividad muy alta. Estos radicales libres reducen las sales metálicas dando como resultado una nanopartícula. Por tanto, para esta síntesis no se requieren agentes reductores químicos.³⁷ En este caso, las nanopartículas obtenidas presentan un tamaño pequeño y una mayor homogenización en su distribución en comparación con los resultados de otros métodos.³⁸ Esta técnica ha sido utilizada para la síntesis de clúster de oro³⁹ y plata.⁴⁰

Métodos Electroquímicos. Este conjunto de técnicas involucra la reducción de una sal metálica al aplicar un potencial eléctrico. La deposición electroquímica ofrece muchas ventajas debido a la posibilidad de controlar el tamaño y la densidad de las partículas al modificar la concentración de la sal precursora de metal, el tiempo de deposición, o el potencial aplicado. Además, este es un método muy simple que no requiere de un alto consumo de energía o de equipos sofisticados, a diferencia de las técnicas que emplean vacío. Por ello, para la

presente tesis se decidió emplear la técnica de electroquímica para el depósito de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de nanotubos de carbono.

1.5.3 Nanopartículas en Catálisis

Los elementos de transición¹⁰ son muy utilizados en catálisis por que poseen orbitales “d” parcialmente llenos que les permiten tener varios estados de oxidación y formar mayor cantidad de enlaces covalentes coordinados.

De acuerdo con el principio de Sabatier, la interacción entre un catalizador y el sustrato es crítica para el proceso de catálisis. Una interacción débil provoca que el sustrato se desligue del catalizador sin haber reaccionado y, por el otro lado, una interacción fuerte induce una unión muy persistente que provoca un envenenamiento del catalizador. Este enfoque es desde un punto de vista cualitativo, pero también puede considerarse en términos más cuantitativos si se tiene en consideración la estructura electrónica de los participantes en la catálisis.

J.K. Nørskov es un autor que ha conducido una gran investigación en este campo durante los últimos 30 años, y en una reciente revisión en colaboración con A.J. Medfor, resumieron lo siguiente: “*The reason is that the interaction strength is related to the filling of the anti-bonding states formed between the metal d states and the adsorbate valence states. The higher the d states are in energy relative to the highest occupied states at the Fermi energy, the higher in energy the antibonding states are, the more empty they are, and the stronger the interaction becomes*”.⁴¹ Este comentario de Nørskov y Medfor describe muy bien la actividad catalítica de los metales de transición.

Tal como se mencionó antes, el tamaño y forma de las nanopartículas está muy relacionado con la estructura electrónica. Así, la actividad catalítica de la nanopartícula puede ser ajustada mediante la variación de estos dos parámetros.

Los nanomateriales de metales nobles con interesantes propiedades dependientes de tamaño han sido extensamente estudiados, no sólo por interés científico fundamental, sino también por sus numerosas aplicaciones tecnológicas.⁴²

Gracias a sus características electrónicas, ópticas, y plasmónicas, las nanopartículas metálicas han sido estudiadas desde de un punto de vista físico. En medicina, por otro lado, los metales nobles (especialmente oro) han sido empleados en análisis por imagen y en terapéutica^{43,44}. Sin embargo, es en química donde estos metales han sido empleados para una gran variedad de aplicaciones, aunque el área de mayor interés es catálisis. Es en este campo es donde se han desarrollado un importante número de innovaciones tecnológicas, tal como celdas de combustible y sensores químicos.

Específicamente, en este trabajo las nanopartículas de cobre, plata y oro se proponen para su uso en sensores químicos aplicados en la detección de contaminantes. Por ejemplo, la Tabla 1.1 incluye algunos trabajos donde nanopartículas formadas por uno de estos tres metales fueron utilizadas como receptores para la oxidación electrocatalítica de contaminantes de agua.

Tabla 1.1. Ejemplos de electro-oxidación de contaminantes utilizando Au, Ag y Cu. Donde las abreviaturas significan (ECV) electrodo de carbono vítreo, (EPC) electrodo de pasta de carbono, (ITO) Oxido de estaño-Indio.

Metal	Soporte	Geometría	Analito	Referencia
Au	CNT	Nanopartícula	Acetaminofén	45
Au	ECV	Nanopartícula	Bisfenol A	46
Au	Grafito	Nanopartícula	Cefpodoxima	47
Au	Grafeno	Nanopartícula	Dihidroxibenzeno	48
Au	Electrodo de oro	Nanopartícula	Epinefrina	49
Au	Quitosano	Nanopartícula	Hg	50
Au	Grafeno	Nanopartícula	Hg	51
Au	EPC, ECV	Nanobarra	Indometacina	52

Au	ECV	Nanopartícula	Metil paration	53
Au	CNT	Nanopartícula	Neomicina	54
Ag	ITO	Nanodendritas	4-nitrofenol y 4-aminofenol	55
Ag	ECV	Nano barras	Cloruro de bencilo	56
Ag	CNT	Nanopartícula	Bromato	57
Ag	ECV-Nafion	Nanopartícula	Cr ⁶⁺	58
Ag	ECV	Nanopartícula	Nifedipina	59
Ag	ECV	Nanopartícula	Nitrocompuestos	60
Ag	ECV	Nanopartícula	Nitrofenolato	61
Ag	CNT	Nanopartícula	Sumatriptan	62
Cu	Nafion–Grafeno	Nanopartícula	Diarileteres	63
Cu	EPC	Nanopartícula	Etindronato	64
Cu	EPC	Micro partícula	Formaldehido	65
Cu	Grafeno	Nanopartícula	Nitenpiram	66
Cu	N/A	Placa	Acido pícrico	67
Cu	Macropartículas de carbono	Nanopartícula	Solatolol	68
Cu	ECV/CNT	Nanopartícula	Tricresilfostafo	69

1.6 APLICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN SENSORES.

En las secciones anteriores se mencionaron las características y propiedades de las nanopartículas que las hacen una excelente opción para su uso en la elaboración de sensores.

Por su parte los nanotubos de carbono han sido utilizados para numerosas aplicaciones, pero son particularmente importantes en sensores electroquímicos debido a características como su conductividad eléctrica y su alta estabilidad química.⁷⁰ Además, la incorporación de los nanotubos de carbono en sensores electroquímicos da lugar en muchos casos a un incremento del área activa de los mismos, lo cual, a la vez, mejora el límite de detección del electrodo.⁷¹

La combinación de nanopartículas metálicas con nanotubos de carbono se ha utilizado en la fabricación de sensores para el análisis de diversos tipos de sustancias. Por ejemplo, se han empleado nanoclusters de oro en combinación con nanotubos de carbono y grafeno para la detección de sustancias de interés clínico como la dopamina o el ácido úrico.⁷² En esta categoría también es posible mencionar el trabajo de Bishnoi et al.⁷³ para la detección de 8-hidroxiguanina, un biomarcador para diabetes, con nanopartículas de oro.

Asimismo, se ha empleado oro en forma de nanopartículas sobre nanotubos de carbono para la detección de medicamentos en muestras acuosas, entre ellos acetaminofeno y acetilcisteína, o meclofenoxato.⁷⁴ Cabe señalar que la mayor presencia de medicamentos en aguas superficiales debido a su cada vez mayor consumo ha hecho que se hayan catalogado como sustancias contaminantes que deben ser monitorizadas en aguas.⁷⁵ Además del oro, también se han utilizado nanopartículas de plata en combinación con nanotubos de carbono para la detección de sumatriptan, un medicamento utilizado para el dolor de cabeza.⁶² Del mismo modo nanopartículas de cobre y CNT se han aplicado en la detección del pesticida organofosforado tricresil fosfato.⁶⁹ Los metales pesados, al igual que el tricresil fosfato, también son tóxicos y para su análisis el metal que más se emplea, además del mercurio, es el bismuto. Existen ejemplos de sensores

para la detección de metales pesados que involucran, por supuesto, nanotubos de carbono modificados con bismuto. Tal es el caso de los electrodos fabricados para la detección de zinc,⁷⁶ cobalto⁷⁷ plomo y cadmio.⁷⁸

1.7. MICROFLUÍDICA

La microfluídica, como su nombre lo indica, se dedica a estudiar el comportamiento de fluidos en microescala, sus particularidades, y aplicación en diferentes campos, como en el desarrollo de dispositivos analíticos. En microfluídica, la relación superficie/volumen del fluido es muy grande haciendo que los fenómenos superficiales tengan una influencia mucho mayor en el comportamiento del fluido estudiado. Otra consecuencia relacionada con la microescala es el bajo número de Reynolds presentado por el fluido que da lugar a regímenes de flujo laminares.⁷⁷ Estos fenómenos que ocurren a pequeña escala son parte de las ventajas de utilizar dispositivos microfluídicos. Además de estas, otras ventajas que estos dispositivos presentan es la pequeña cantidad de muestra y de reactivos utilizados, así como también la obtención de resultados en poco tiempo lo que permite aumentar la frecuencia de los análisis y, a su vez, deriva en un bajo coste por análisis.

En los últimos 10 años se aprecia un gran crecimiento en el número de publicaciones sobre dispositivos microfluídicos y fluídicos compactos. La Figura 1.7 muestra un análisis de 16,734 publicaciones desde 1996 hasta 2016. Este fenómeno es el resultado del gran interés que ha despertado este tipo de dispositivos en la comunidad científica y en el mercado.

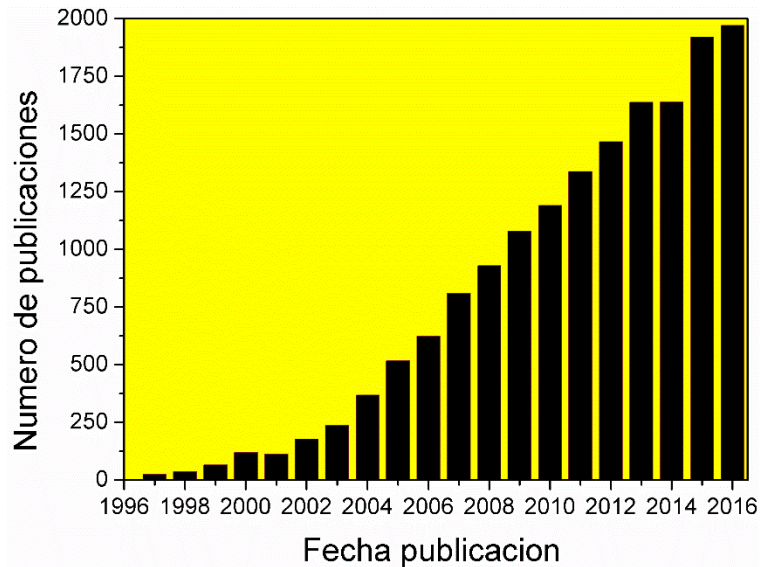


Figura 1.7. Número de publicaciones sobre microfluídica por año.

El primer dispositivo microfluídico fue desarrollado hace 60 años,⁷⁹ y desde entonces, un gran número de dispositivos han sido fabricados para diversos propósitos en ámbitos tan variados, tales como medicina,⁸⁰ energía⁸¹ o la monitorización ambiental.^{82,83}

1.7.1 Materiales de fabricación

Los primeros dispositivos microfluídicos eran fabricados en silicio o vidrio debido a que son resistentes a los solventes orgánicos y son muy termoestables.⁸² Sin embargo, debido a su dureza, los costos de procesamiento de estos materiales son elevados, lo que aumenta el precio de producción de los dispositivos. Además, el silicio no es transparente a la luz visible, lo que hace que su aplicación en dispositivos ópticos esté muy limitada.⁸⁴ Por estas razones, se han buscado alternativas en cuanto a los materiales de fabricación, siendo los materiales poliméricos los más populares.

El material polimérico más ampliamente utilizado es el poli(dimetil-siloxano) (PDMS).^{85,86} A diferencia del silicio y del vidrio, este material tiene la ventaja de ser transparente y fácilmente moldeable. Su desventaja es que no es muy estable mecánicamente y tampoco es muy resistente a soluciones altamente

ácidas o alcalinas, por lo que su uso está principalmente destinado a dispositivos microfluídicos para biomedicina.⁸⁷

Por otro lado, existen también otros polímeros termoplásticos como el poli(metilmetacrilato) (PMMA) y el policarbonato (PC), que son transparentes, compatibles con solventes variados, y más rígidos.⁸⁵ Al ser termoplásticos, estos pueden procesarse de dos maneras, principalmente por termo moldeoado o técnicas de prototipado rápido.

También existen algunos dispositivos microfluídicos fabricados en papel^{88,89} y cerámicos.^{90,91} Los dispositivos fabricados en papel están tomando importancia debido a que su costo de fabricación es muy bajo, y la capilaridad del papel se utiliza ya sea como bombeo pasivo de las disoluciones o como filtro de impurezas.⁹⁰ Normalmente este tipo de dispositivos son desechables. Por último, los dispositivos cerámicos son mayormente basados en láminas de óxido de aluminio que son mecanizadas y ensambladas para después sinterizarse a temperaturas elevadas.⁹² La Figura 1.8 muestra ejemplos de dispositivos fabricados con los materiales anteriormente mencionados, en la Figura 1.8 a) se puede observar un dispositivo fabricado con PDMS,⁹³ la Figura 1.8 b) es una fotografía de un dispositivo de papel obtenida con permiso⁹⁴ (*Copyright 2017 American Chemical Society*) finalmente en la Figura 1.8 c) se puede observar un dispositivo cerámico.⁹⁵

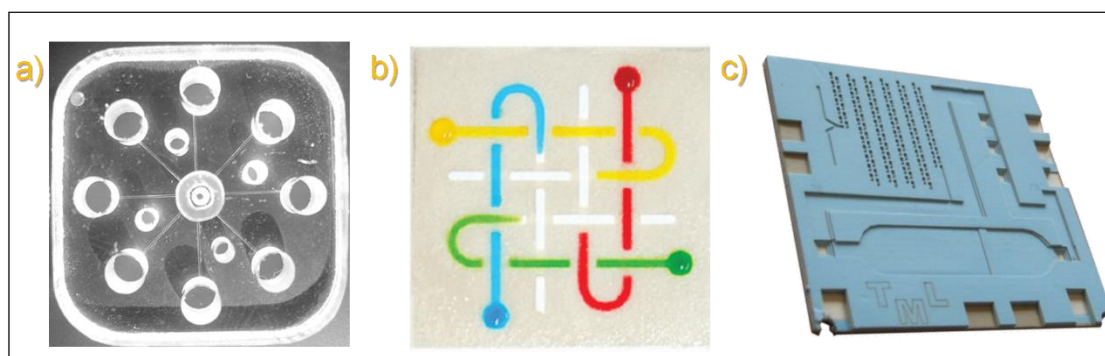


Figura 1.8. Ejemplos de dispositivos microfluídicos fabricados con diferentes materiales, PDMS a), papel b) y cerámico c).

1.7.2 Método de detección

Además del material de fabricación, el método de detección también es crucial en la aplicación de los dispositivos microfluídicos para monitorización ambiental. Los dos métodos más usados son los ópticos y electroquímicos. Lacroix *et al.*⁹⁶ desarrollaron un sistema de microanálisis centrífugo usando detección espectrofotométrica para la detección de nitritos y Cr^{6+} . Asimismo, Diamond *et al.*⁹⁷ presentaron un dispositivo óptico para la detección de nitrato usando ácido cromotrópico como agente colorimétrico. Con este dispositivo, fabricado en copolímero de olefina cíclica, se realizaba la detección de nitrato por medio de la adaptación del método cromotrópico a microfluídica.

Los avances en la miniaturización de los instrumentos electroquímicos han permitido su uso como método de detección en dispositivos microfluídicos. Algunos ejemplos de dispositivos microfluídicos que incorporan detección electroquímica para metales pesados y moléculas clasificadas como tóxicas son los siguientes: Ye *et al.*⁹⁸ reportó un sensor para Cr^{6+} integrado en una celda microfluídica de PMMA. El dispositivo resultante permite la detección del metal empleando técnicas de redisolución anódica y midiendo la densidad de corriente generada con la concentración de Cr^{6+} . Otro ejemplo de dispositivo con sistema de detección electroquímico, pero con diferente configuración es aquel reportado por Medina-Sánchez⁹⁹ el cual se basa en un componente de papel de flujo lateral para detección de Cd^{2+} y Pb^{2+} integrado con una celda electroquímica compuesta por electrodos serigrafados de grafito en el caso del electrodo de trabajo y auxiliar y de Ag/AgCl como referencia. Este dispositivo aprovechaba la capacidad de filtrar del papel para dar un pretratamiento a la muestra, a la cual después aplicaban voltamperometría de onda cuadrada para la determinación de los metales pesados. Aquí debería haber una sección 1.8. que fuese objetivos.

1.8 OBJETIVOS

A partir de lo expuesto en esta introducción, el objetivo principal de esta tesis fue la aplicación de nanomateriales para el desarrollo de sensores electroquímicos robustos y su empleo en la detección de varios contaminantes en aguas. Dentro de este objetivo general se plantearon varios objetivos específicos:

1. Optimización del proceso de fabricación de transductores electroquímicos basados en un material compuesto de nanotubos de carbono y poliestireno. Los grupos de investigación dentro de los cuales se realizó este trabajo tenían una experiencia previa en la utilización de estos materiales para aplicaciones electroanalíticas.
2. Implementación de nanopartículas metálicas como elementos de reconocimiento y estudio de la actividad catalítica de las mismas para diferentes contaminantes seleccionados.
3. Integración de los sensores desarrollados en sistemas de flujo compactos con el fin de facilitar los procesos de medida de los contaminantes seleccionados.

1.9 REFERENCIAS

- 1 J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya and R. Ocampo-Pérez, *Chemosphere*, 2013, **93**, 1268–87.
- 2 P. Gago-Ferrero, M. S. Díaz-Cruz and D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, **404**, 2597–2610.
- 3 J. C. da Silva, J. A. Reis Teodoro, R. J. de Cassia Franco Afonso, S. F. Aquino and R. Augusti, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2014, **28**, 987–994.
- 4 C. M. J. Gallampois, E. L. Schymanski, M. Bataineh, S. Buchinger, M. Krauss, G. Reifferscheid and W. Brack, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 9101–9112.
- 5 M. P. Fernandez, M. G. Ikonomou and I. Buchanan, *Sci. Total Environ.*, 2007, **373**, 250–269.
- 6 Z. W. CAI, V. M. S. Ramanujam, D. E. Giblin, M. L. Gross and R. F. Spalding, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 21–26.
- 7 M. Ibanez, J. V Sancho, L. Bijlsma, A. L. N. van Nuijs, A. Covaci and F. Hernandez, *Trac-Trends Anal. Chem.*, 2014, **57**, 107–117.
- 8 L. Vergeynst, H. Van Langenhove, P. Joos and K. Demeestere, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 2533–2547.
- 9 A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 1247–1250.
- 10 a. D. Mc Naught and a Wilkinson, *Iupac*, 2012, 1670.
- 11 L. Zhang and M. Fang, *Nano Today*, 2010, **5**, 128–142.
- 12 X. Zhang, C. Zhang, J. F. Tyson, F. Vanhaecke, G. Köllensperger, A. M. Leach, D. M. McClenathan, G. M. Hieftje, R. K. Marcus, H. Chassaigne, R. S. Houk, J. Bettmer, R. M. Town, H. Emons, J. Buffle, A. N. Eaton, F. R. Abou-Shakra, I. Bontidean, E. Csöregi, W. Schuhmann and R. Cornelis, in *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 241–504.
- 13 F. Scholz, *ChemTexts*, 2015, **1**, 17.
- 14 M. Ciobanu, J. P. Wilburn, M. L. Krim and D. E. Cliffel, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 3–29.
- 15 A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain and C. Robey, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- 16 P. Gründler, *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, vol. 61.
- 17 A. C. Fisher, Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles, <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes>, (accessed 10 April 2017).
- 18 Google Patents, US405480 A, 1889.
- 19 C. Pélabon and H. Pélabon, *C R Acad Sci Paris*, 1903, **137**, 706–708.

- 20 P. Schützenberger and L. Schützenberger, *C R Acad Sci Paris*, 1890, **111**, 774–778.
- 21 L. Radushkevich and V. Lukyanovich, *Zurn Fis. Chim*, 1952, **26**, 88–95.
- 22 S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56–58.
- 23 S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, 1993, **363**, 603–605.
- 24 P. McEuen, *Phys. World*, 2000, **13**, 31–36.
- 25 J. Wang, M. Musameh and Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2408–2409.
- 26 S. Hu and C. Hu, *J. Sensors*, 2009, **2009**, 1–40.
- 27 M. D. Rubianes and G. A. Rivas, *Electrochem. commun.*, 2003, **5**, 689–694.
- 28 S. Esfandiari Baghbamidi, H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, S. Soltani-Nejad, V. Soltani-Nejad and S. Roodsaz, *J. Anal. Methods Chem.*, 2012, **2012**, 305872.
- 29 E. Mendoza, S. J. Henley, C. H. P. Poa, G. Y. Chen, C. E. Giusca, A. A. D. Adikaari, J. D. Carey and S. R. P. Silva, *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, **109**, 75–80.
- 30 M. Mazloum-Ardakani and M. A. Sheikh-Mohseni, in *Nanotechnology and Nanomaterials*, ed. D. M. Naraghi, 2011.
- 31 E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 583–92.
- 32 R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink and C. de Mello Donegá, in *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, ed. C. de Mello Donegá, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 13–51.
- 33 Y. Chen, C. P. Li, H. Chen and Y. Chen, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2006, **7**, 839–846.
- 34 S. J. Kazmi, M. A. Shehzad, S. Mehmood, M. Yasar, A. Naeem and A. S. Bhatti, *Sensors and Actuators A-Physical*, 2014, **216**, 287–294.
- 35 C. Kim, W. Gu, M. Briceno, I. M. Robertson, H. Choi and K. (Kevin) Kim, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1859+.
- 36 R. C. Gamez, E. T. Castellana and D. H. Russell, *Langmuir*, 2013, **29**, 6502–6507.
- 37 J. H. Bang and K. S. Suslick, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1039–1059.
- 38 K. S. Suslick, *Science*, 1990, **247**, 1439–1445.
- 39 M.-Y. Wei, L. Famouri, L. Carroll, Y. Lee and P. Famouri, *Ultrason. Sonochem.*, 2013, **20**, 610–7.
- 40 H. Xu and K. S. Suslick, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3209–3214.
- 41 A. J. Medford, A. Vojvodic, J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson and J. K. Nørskov, *J. Catal.*, 2015, **328**, 36–42.
- 42 S. Guo and E. Wang, *Nano Today*, 2011, **6**, 240–264.
- 43 L. E. Cole, R. D. Ross, J. M. Tilley, T. Vargo-Gogola and R. K. Roeder, *Nanomedicine (Lond)*, 2015, **10**, 321–341.

- 44 H. Daraee, A. Eatemadi, E. Abbasi, S. F. Aval, M. Kouhi and A. Akbarzadeh, *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, 2016, **44**, 410–422.
- 45 N. G. Tsierkezos, S. Haj Othman and U. Ritter, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, **18**, 629–637.
- 46 H. Yin, Y. Zhou, S. Ai, R. Han, T. Tang and L. Zhu, *Microchim. Acta*, 2010, **170**, 99–105.
- 47 S. K. Yadav, B. Agrawal and R. N. Goyal, *Talanta*, 2013, **108**, 30–7.
- 48 D.-H. Deng, S.-J. Li, M.-J. Zhang, X.-N. Liu, M.-M. Zhao and L. Liu, *Anal. Methods*, 2013, **5**, 2536.
- 49 P. Wang, Y. Li, X. Huang and L. Wang, *Talanta*, 2007, **73**, 431–7.
- 50 P. Nayak, P. N. Santhosh and S. Ramaprabhu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 41670–41677.
- 51 N. Zhou, J. Li, H. Chen, C. Liao and L. Chen, *Analyst*, 2013, **138**, 1091–7.
- 52 M. Arvand and T. M. Gholizadeh, *Sensors Actuators B Chem.*, 2013, **186**, 622–632.
- 53 T.-F. Kang, F. Wang, L.-P. Lu, Y. Zhang and T.-S. Liu, *Sensors Actuators B Chem.*, 2010, **145**, 104–109.
- 54 Y. Zhu, J. I. Son and Y.-B. Shim, *Biosens. Bioelectron.*, 2010, **26**, 1002–8.
- 55 J. Xi, Y. Ni and A. Liu, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1738.
- 56 T. Maiyalagan, *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **340**, 191–195.
- 57 Q. Li, Q. Zhang, L. Ding, D. Zhou, H. Cui, Z. Wei and J. Zhai, *Chem. Eng. J.*, 2013, **217**, 28–33.
- 58 S. Xing, H. Xu, J. Chen, G. Shi and L. Jin, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **652**, 60–65.
- 59 M. Baghayeri, M. Namadchian, H. Karimi-Maleh and H. Beitollahi, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **697**, 53–59.
- 60 C. a. de Lima, P. S. da Silva and A. Spinelli, *Sensors Actuators B Chem.*, 2014, **196**, 39–45.
- 61 M. Choudhary, S. Siwal, R. Ul Islam, M. J. Witcomb and K. Mallick, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **608**, 145–151.
- 62 M. Ghalkhani, S. Shahrokhian and F. Ghorbani-Bidkorbeh, *Talanta*, 2009, **80**, 31–8.
- 63 A. S. Singh, S. S. Shendage and J. M. Nagarkar, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 4917–4922.
- 64 H. Heli, F. Faramarzi, A. Jabbari and A. Parsaei, 2010, **21**, 16–24.
- 65 R. Ojani, J.-B. Raoof, Y. Ahmady-Khanghah and S. Safshekan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 5457–5463.
- 66 D. Jiang, Q. Liu, K. Wang, J. Qian, X. Dong, Z. Yang, X. Du and B. Qiu, *Biosens. Bioelectron.*, 2014, **54**, 273–8.
- 67 J. R. C. Junqueira, W. R. de Araujo, M. O. Salles and T. R. L. C. Paixão, *Talanta*, 2013, **104**, 162–8.
- 68 H. Heli, a. Jabbari, M. Zarghan and a. a. Moosavi-Movahedi, *Sensors*

- Actuators B Chem.*, 2009, **140**, 245–251.
- 69 V. a. Pedrosa, R. Epur, J. Benton, R. a. Overfelt and A. L. Simonian, *Sensors Actuators B Chem.*, 2009, **140**, 92–97.
- 70 K. Balasubramanian and M. Burghard, *Small*, 2005, **1**, 180–92.
- 71 S. Su, W. Wu, J. Gao, J. Lu and C. Fan, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18101.
- 72 X. Liu, S. Wei, S. Chen and D. Yuan, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2014, **173**, 1717.
- 73 S. Bishnoi, R. N. Goyal and Y.-B. Shim, *Bioelectrochemistry*, 2014, **99**, 24–29.
- 74 K. Li, X. Zhu and Y. Liang, *Pharmacol. Pharm.*, 2012, **3**, 275–280.
- 75 S. D. Richardson and S. Y. Kimura, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 546–582.
- 76 G. H. Hwang, W. K. Han, J. S. Park and S. G. Kang, *Talanta*, 2008, **76**, 301–308.
- 77 Y. Wang, D. Pan, X. Li and W. Qin, *Chinese J. Chem.*, 2009, **27**, 2385–2391.
- 78 W. Deng, Y. Tan, Z. Fang, Q. Xie, Y. Li, X. Liang and S. Yao, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 2477–2485.
- 79 H. P. Le, *J. Imaging Sci. Technol.*, 1998, **42**, 49–62.
- 80 R. Riahi, A. Tamayol, S. A. M. Shaegh, A. M. Ghaemmaghami, M. R. Dokmeci and A. Khademhosseini, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2015, **7**, 101–112.
- 81 E. Yildirim and H. Klah, *Microfluid. Nanofluidics*, 2012, **13**, 107–111.
- 82 M. Gutiérrez-Capitán, A. Ipatov, . Merlos, C. Jiménez-Jorquera and C. Fernández-Sánchez, *Electroanalysis*, 2014, **26**, 497–506.
- 83 V. A. Online, B. Ibarlucea, I. Ratera, J. Veciana, A. Caballero, P. Molina, S. Demming, F. Zapata and A. Llobera, 2013, **c**, 839–844.
- 84 G. M. Whitesides, *Nature*, 2006, **442**, 368–73.
- 85 K. Ren, J. Zhou and H. Wu, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2396–2406.
- 86 J. C. McDonald and G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 491–499.
- 87 T. Fujii, *Microelectron. Eng.*, 2002, **61–62**, 907–914.
- 88 S. Ahmed, M. P. N. Bui and A. Abbas, *Biosens. Bioelectron.*, 2016, **77**, 249–263.
- 89 J. Adkins, K. Boehle and C. Henry, *Electrophoresis*, 2015, **36**, 1811–1824.
- 90 P. Couceiro, S. Gómez-de Pedro and J. Alonso-Chamarro, *Microfluid. Nanofluidics*, 2015, **18**, 649–656.
- 91 J.-Y. Seon, Y. J. Yoon, K. Y. Cho, C.-Y. Kim, J.-H. Kim and H. T. Kim, *Asian J. Chem.*, 2014, **26**, 1571–1574.
- 92 P. N. Nge, C. I. Rogers and A. T. Woolley, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 2550–2583.
- 93 via W. C. National Institute of Standards and Technology (Lab-On-A-Chip;

- GEMBE) [Public domain], .
- 94 A. W. Martinez, S. T. Phillips, G. M. Whitesides and E. Carrilho, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 3–10.
 - 95 L. Golonka, P. Bembnowicz, D. Jurkow, K. Malecha, H. Roguszczyk and R. Tadaszak, *Opt. Appl.*, 2011, **41**, 383–388.
 - 96 A. LaCroix-Fralish, J. Clare, C. D. Skinner and E. D. Salin, *Talanta*, 2009, **80**, 670–675.
 - 97 D. Cogan, C. Fay, D. Boyle, C. Osborne, N. Kent, J. Cleary and D. Diamond, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 5396–5405.
 - 98 D. Ye, Y. Yang, J. Li, X. Zhu, Q. Liao and B. Zhang, *Biomicrofluidics*, 2015, **9**, 64110.
 - 99 M. Medina-Sanchez, M. Cadevall, J. Ros and A. Merkoci, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, **407**, 8445–8449.



CAPÍTULO

2

Preparación de Materiales

En este capítulo se describe la preparación de aquellos materiales utilizados en la fabricación de los sensores electroquímicos. Se incluye además su caracterización morfológica, electroquímica, y química, así como la discusión de sus propiedades observadas más relevantes.



2.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se aborda el diseño y la fabricación de los dos principales materiales que conforman el electrodo de trabajo: las nanopartículas metálicas y el material compuesto de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono, integrados en un material compuesto con poliestireno, fueron utilizados como soporte para las nanopartículas metálicas. Cabe señalar que, gracias a su buena conductividad eléctrica y su baja reactividad química, la comunidad científica ha aceptado el empleo de materiales basados en carbono para ser aplicados en sensores electroquímicos. Así, la primera sección de este capítulo describe la metodología que se siguió para la fabricación de la capa soporte basada en carbono, así como su caracterización óptica, eléctrica y electroquímica.

Para el caso de las nanopartículas metálicas, se utilizaron los metales oro, plata, cobre y bismuto. Para cada caso, se depositaron las nanopartículas sobre el compuesto de nanotubos de carbono por medio de deposición electroquímica. Como se menciona en la Introducción (Capítulo 1) el depósito electroquímico nos permite un fácil control del tamaño, densidad y forma de las nanopartículas mediante la modulación de la concentración de la sal metálica en disolución, del tiempo de depósito, o del potencial aplicado.

En el presente capítulo también se presentan los resultados de la caracterización físico-química de los sensores fabricados. Así, se realizó un análisis morfológico del material compuesto de CNT y PS y de las partículas metálicas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las técnicas electroquímicas fueron utilizadas para realizar una caracterización tanto de la conductividad del material compuesto como de la composición química de las partículas metálicas. Cada una de las mismas dan lugar a picos característicos de óxido-reducción de un determinado metal, confirmando de este modo la presencia del mismo en la superficie del electrodo. Además, se realizó un análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) como una técnica de apoyo para determinar la composición química de la superficie del electrodo. Esta técnica se utilizó para corroborar la presencia de las partículas metálicas de interés.

2.2. MATERIAL COMPUESTO DE NANOTUBOS DE CARBONO Y POLIESTIRENO

2.2.1. *Detalles experimentales*

En esta sección se describe cómo se prepararon las capas del material compuesto de nanotubos de carbono y poliestireno (CNT-PS), las cuales conforman los transductores empleados a lo largo de esta tesis y sobre las cuales se depositaron las nanopartículas metálicas para producir los diferentes sensores. Para comenzar, una cantidad específica (detallada más adelante) de pellets de poliestireno (PS, Aldrich Chemical Company) fueron disueltos en 60 mL de tolueno (Sigma-Aldrich) en recipientes de vidrio de 100 mL de capacidad. Esta mezcla se mantuvo en agitación magnética hasta que el PS se disolvió completamente, lo cual llevó alrededor de 15 minutos. Seguidamente, se agregaron 100 mg de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, 95% de pureza, Nanocyl, Bélgica), y después la mezcla se trató durante 2 horas en un baño de ultrasonidos. Pasado este tiempo, se obtuvo una suspensión estable de CNT en la disolución de PS en tolueno, que fue empleada para la fabricación de los transductores un posterior proceso de depósito por gotas (drop-casting) sobre sustratos adecuados, como se detalla a continuación.

El material compuesto se depositó sobre chips de silicio de $3 \times 3.5 \text{ mm}^2$ que contienen una capa de SiO_2 crecido térmicamente de $2 \text{ }\mu\text{m}$ de grosor, y sobre los que se definió una placa de oro cuadrada de 4.6 mm^2 mediante un proceso de fotolitografía y lift-off realizado en la Sala Blanca del Instituto de Microelectrónica de Barcelona. La placa de oro en el chip se definió para poder contactar el material compuesto CNT-PS con el equipo de medida, como se explica a continuación. Los chips se fabricaron a nivel de oblea, se cortaron y posteriormente se pegaron en una placa de circuito impreso (PCB). Dicha PCB contenía las conexiones eléctricas necesarias para contactar el dispositivo final al equipo de medida. Una vez pegados, se realizó el correspondiente “wire bonding” sobre los contactos del chip y la PCB, los cuales se protegieron finalmente con una resina epoxi. Para preparar los electrodos del material compuesto de CNT-PS $3.5 \text{ }\mu\text{L}$ de la suspensión descrita anteriormente se

depositaron sobre el chip de Si/SiO₂/Au. Posteriormente, el chip se dejó en una campana de extracción a temperatura ambiente para permitir que el solvente (tolueno) se evaporara, obteniendo así una capa de un depósito sólido de CNT-PS. Después, se realizó un tratamiento térmico para asegurar que la capa estuviese completamente seca. Este procedimiento, que se presenta ilustrativamente en el diagrama de la Figura 2.1, fue repetido varias veces para así depositar el número de capas de CNT-PS que se deseaban.

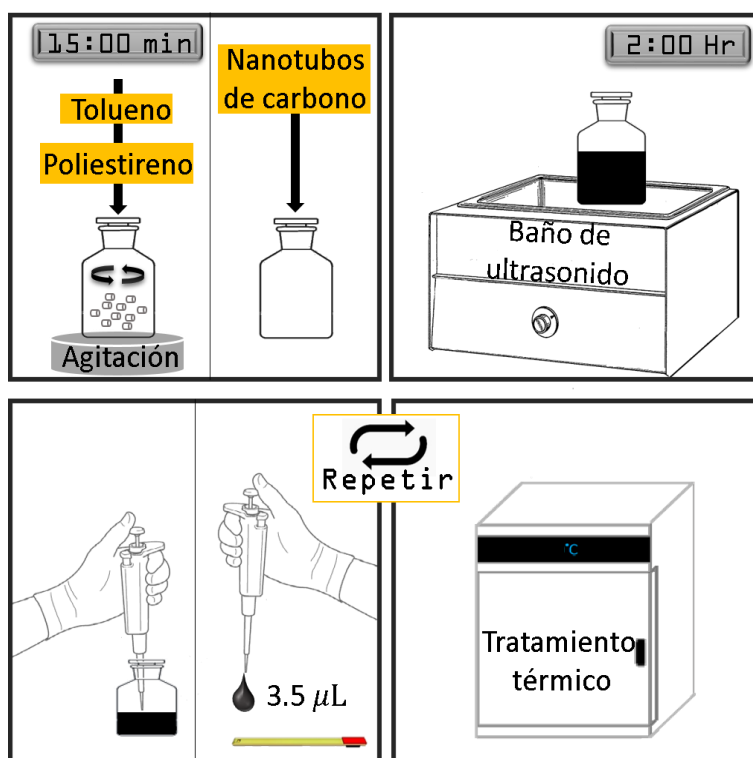


Figura 2.1 Diagrama que ilustra la metodología seguida para la preparación de las capas de composito CNT-PS.

Adicionalmente, con el objetivo de obtener capas de CNT-PS con distinta concentración final de CNT, se decidió variar la cantidad de PS en la suspensión de CNT. Para esto, se prepararon tres suspensiones de CNT en PS con diferentes cantidades de PS, de tal manera que se obtuvieran capas con 14%, 27% y 70% de CNT. Estas cantidades específicas se presentan en la Tabla 2.1. Cabe señalar que con el objetivo de optimizar los parámetros de depósito de las capas de CNT-PS, se comenzó caracterizando aquellas con 14% de CNT.

Tabla 2. 1. Formulación para la preparación de las soluciones madre para obtener capas de composito con diferente concentración final de PS.

Concentración de CNT en la disolución madre	Cantidad de reactivo para preparar las disoluciones madre		
	MWNCT (mg)	PS (mg)	Tolueno (mL)
14%	100	580	60
27%	100	250	60
70%	100	44	60

Caracterización

El análisis electroquímico se llevó a cabo utilizando un sistema convencional de tres electrodos, que incluye en el electrodo de trabajo de CNT-PS, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, y un electrodo auxiliar de barra de platino, conectado a un potencióstato de la marca DropSens modelo μ STAT 400. Para el análisis óptico se utilizó un microscopio de la marca Olympus modelo DX51.

2.2.2. Resultados y Discusión

Con el propósito de apreciar las diferentes características físicas de las capas preparadas del material compuesto CNT-PS, en la Figura 2.2 se presentan las fotografías tomadas con el microscopio óptico de seis muestras de CNT-PS preparadas con 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ciclos de depósito. Estas fueron preparadas a partir de una disolución madre que dio lugar a capas con 14% CNT, y además no se aplicó ningún tratamiento térmico. Estas condiciones fueron establecidas como un punto de partida, sobre las cuales se irían realizando los cambios pertinentes.

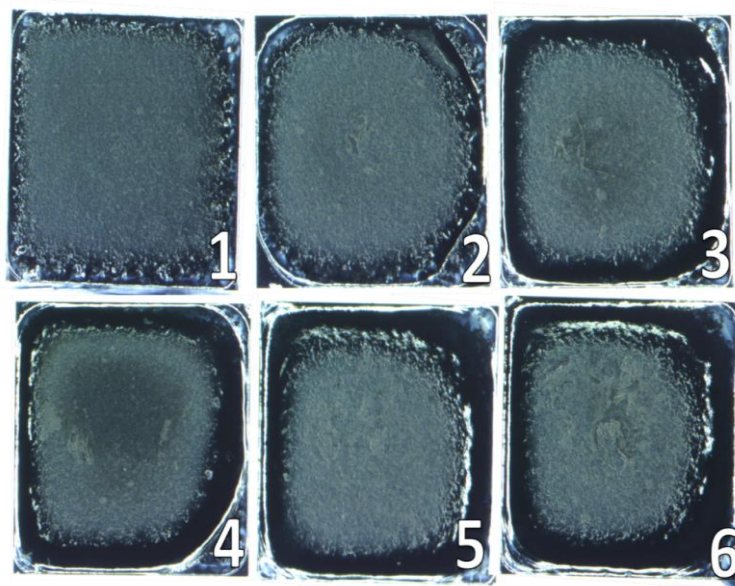


Figura 2.2. Fotografías tomadas con microscopio óptico de las capas de CNT-PS preparadas con 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ciclos de depósito por goteo sobre sustratos de Si/SiO₂/Au.

Como puede verse en las fotografías, la primera característica que se aprecia claramente es la formación de un borde más brillante debido a la acumulación del PS. Este borde se vuelve cada vez más alto a medida que se incrementa el número de ciclos de depósito empleados. A simple vista, este borde parece estar formado prácticamente del polímero PS (no conductor), por lo que se deduce que el aumento de los ciclos de depósito reduce físicamente el área efectiva de la capa final de CNT-PS. Por otro lado, aunque el empleo de uno o dos ciclos de depósito da lugar a capas con bordes no prominentes, la cobertura de sustrato de Si/SiO₂/Au no es total. Después de un cuidadoso análisis de las capas de CNT-PS fabricadas, se dedujo que el número mínimo de ciclos que garantiza una cobertura total del chip es 4.

El comportamiento electroquímico de los seis electrodos con la geometría Si/SiO₂/Au/(x-ciclos) CNT-PS fue probada por medio de voltamperometría cíclica en una disolución de KNO₃ 0.1 M que contenía ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₆]) 0.01 M empleada como molécula electro-activa modelo, a una velocidad de escaneo de 0.1 V/s.

Los resultados se presentan en la Figura 2.3, donde se observa un claro decrecimiento de las corrientes del pico anódicas y catódicas observadas a potenciales de +0.25 V y +0.13 V (vs. Ag/AgCl), respectivamente, debidas a la oxidorreducción del Fe presente en la molécula de ferricianuro, a medida que el número de capas se incrementa.

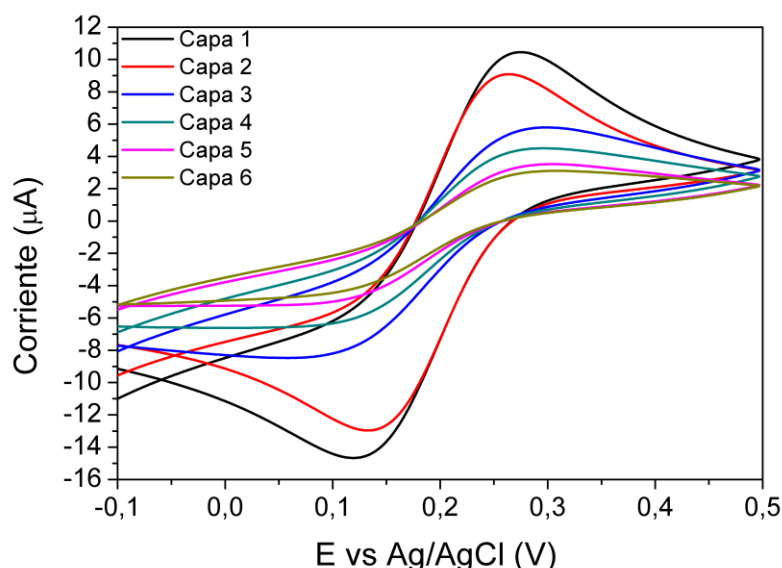


Figura 2.3. Voltamperometrías cíclicas de los electrodos preparados con CNT-PS empleando 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ciclos de depósito.

La correlación entre la corriente del pico anódico, medida a partir de los voltamperogramas de las Figura 2.3., y el número de ciclos de depósito se presenta de manera más ilustrativa en la Figura 2.4. Además, cabe mencionar que esta tendencia puede relacionarse con la formación del borde de PS en la capa de CNT-PS, provocando una reducción del área activa de la capa resultante, tal como se mencionó anteriormente. Es bien conocido que la corriente de pico es directamente proporcional al área activa del electrodo de trabajo tal y como describe la ecuación de Randles-Sevcik.¹

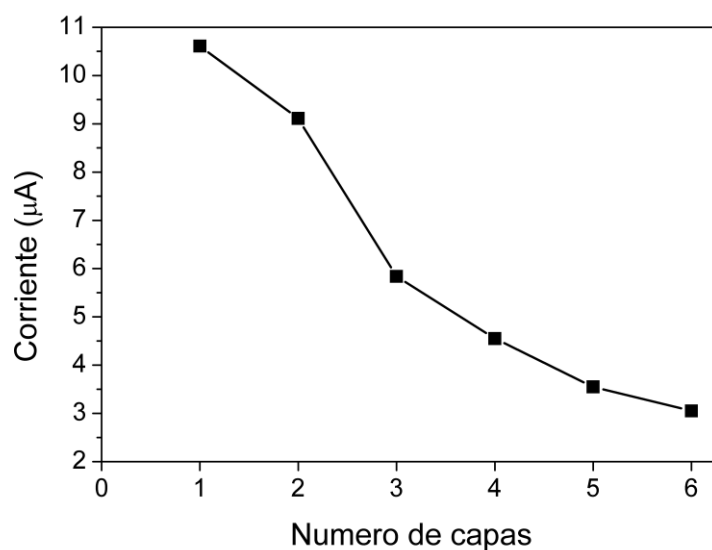


Figura 2.4. Variación de la corriente del pico catódico a 0.1 V en función del número de capas empleadas para preparar las capas de CNT-PS.

Aunque la mejor respuesta voltamperométrica en términos de corriente de pico, la presentó el electrodo con la estructura Si/SiO₂/Au/(1-ciclo) CNT-PS, probablemente debido a su mayor área activa, hay que recordar que en este caso la capa CNT-PS no recubre completamente el sustrato de Si/SiO₂/Au. La misma cobertura deficiente ocurrió con la capa de CNT-PS preparada con 2 y 3 ciclos. El electrodo preparado con 4 ciclos de depósito mostró un completo recubrimiento del sustrato y, de acuerdo con lo presentado en la Figura 2.3 y Figura 2.4, también mostraba una señal voltamperométrica adecuada.

A partir de esta configuración de electrodo, se procedió con la realización de pruebas adicionales para optimizar el comportamiento del mismo. Así, la Figura 2.5 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrodos Si/SiO₂/Au/(4-ciclos) CNT-PS donde la capa de CNT-PS recibió un tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante 15 minutos después de cada ciclo de depósito.

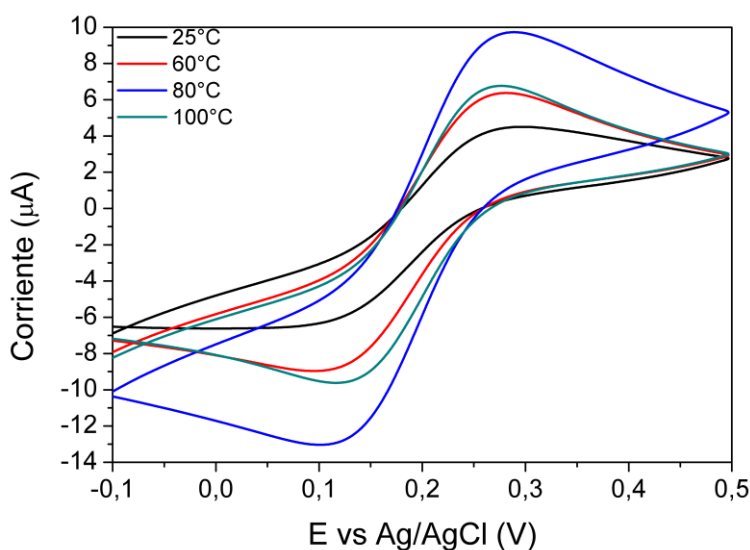


Figura 2.5. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos con capas de CNT-PS preparadas con 4 ciclos de depósito que recibieron tratamiento térmico a diferentes temperaturas después de cada ciclo.

A partir de estos voltamperogramas se elaboró un gráfico de la corriente máxima del pico anódico, el cual se presenta en la Figura 2.6 en función de la temperatura del tratamiento térmico. En esta figura se observa claramente una mejora de la corriente de pico anódico a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico hasta alcanzar 80°C, decreciendo cuando la temperatura del tratamiento se incrementa hasta 100°C. Se concluye, por tanto, que la mejor temperatura para realizar el tratamiento térmico después de cada ciclo de depósito es 80°C.

A continuación, se procedió a realizar otra prueba adicional en la que se comparó el efecto de la duración del tratamiento térmico aplicado a las capas después de cada ciclo de depósito. Así, se aplicaron tiempos de 15 y 30 minutos de tratamiento térmico (el tiempo anteriormente utilizado, y el doble de su duración).

Los voltamperogramas resultantes se presentan en la Figura 2.7, donde se aprecia una reducción muy ligera de la corriente cuando el tiempo del tratamiento térmico se incrementa hasta 30 minutos.

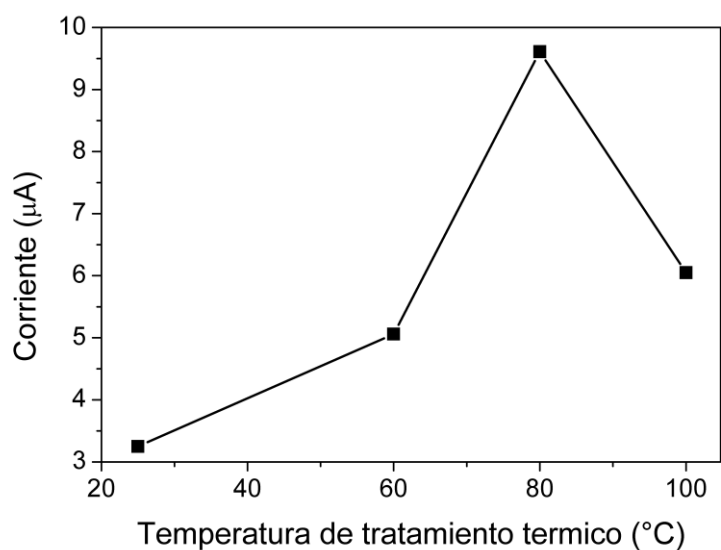


Figura 2.6. Variación del pico anódico a +0.25 V en función de la temperatura de tratamiento térmico aplicado después de cada ciclo de los 4 ciclos empleados para fabricar las capas de compuesto de CNT-PS.

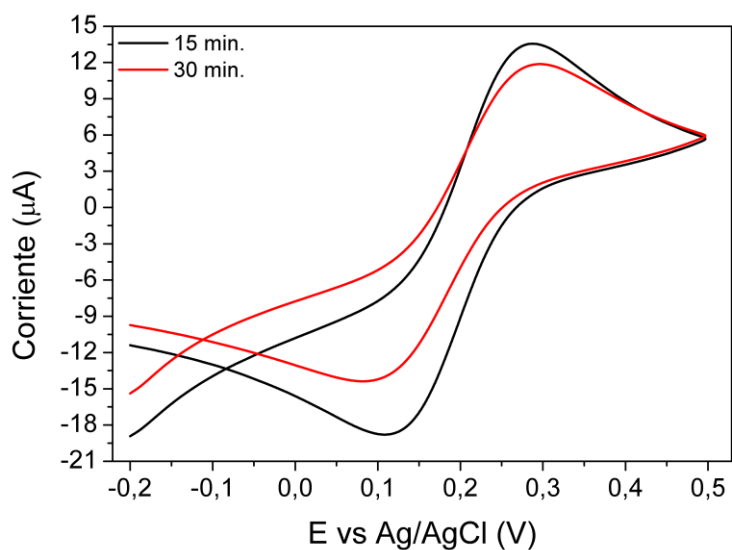


Figura 2.7. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos Si/SiO₂/Au/(4-ciclos) CNT-PS donde la capa de CNT-PS recibió un tratamiento térmico a 80°C de 15 y 30 minutos después de cada ciclo de depósito.

Teniendo en cuenta todas las condiciones experimentales establecidas en esta sección, es decir, 4 ciclos de drop-casting y tratamiento térmico de 80°C durante 15 minutos, se procedió entonces a fabricar tres electrodos de CNT-PS, pero con las tres concentraciones de CNT mencionadas en la Tabla 2.1. Las capas resultantes fueron después analizadas por SEM, en una estación de trabajo cross-beam Zeiss Neon 40. Las imágenes obtenidas se presentan en la Figura 2.8. En las imágenes de la Figura 2.8(a) y Figura 2.8(b), que corresponden a las capas de CNT-PS con 14% y 27% de CNT, respectivamente, se observa que los nanotubos de carbono se encuentran embebidos en la matriz de polímero, dado que estas superficies contienen una mayor proporción de poliestireno. Por otro lado, la imagen de la Figura 2.8(c), que corresponde a la capa con 70% de CNT, muestra que los nanotubos de carbono se encuentran aparentemente más expuestos, siendo este el aspecto esperado debido a la menor cantidad de poliestireno. La capa de 70% de CNT es la que se ha escogido para usarse como base para el depósito de partículas metálicas en el resto de este trabajo.

Cabe señalar en este punto que el PS tiene como función el proporcionar estabilidad mecánica al electrodo fabricado. Existe un gran número de publicaciones donde se describe la preparación de materiales compuestos de CNT con diferentes polímeros. Entre ellos se ha descrito que aquellos que emplean polímeros hidrocarbonados como el PS presenta una excelente estabilidad mecánica y por ello se han empleado en la elaboración de sensores electroquímicos^{1,2}.

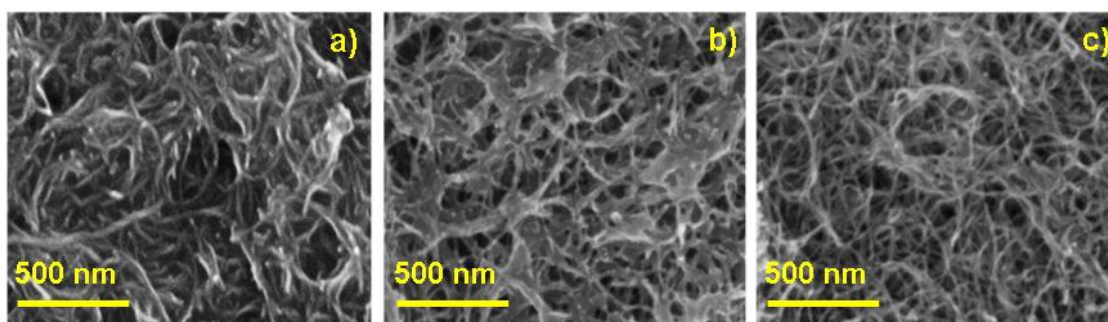


Figura 2.8. Imágenes de SEM de las capas de material compuesto con tres concentraciones de CNT: (a) 14%, (b) 27% y (c) 70%. La escala señalada representa 200 nm.

2.3. NANOPARTÍCULAS DE ORO

2.3.1. *Detalles experimentales*

Las nanopartículas de oro (AuNPs) fueron depositadas electroquímicamente sobre la superficie de los transductores de CNT-PS. Tanto el depósito de las nanopartículas como las mediciones electroquímicas se realizaron empleando una celda electroquímica de tres electrodos análoga a la descrita en el apartado anterior, pero conectada a un potenciostato μ -Autolab tipo III (Ecochemie), controlado con el paquete de software GPES 4.7 (General Purpose Electrochemical System).

La síntesis de las nanopartículas de oro se llevó a cabo en una disolución de H_2SO_4 0.05 M que contenía HAuCl_4 1 mM. Para realizar el depósito, el electrodo de trabajo fue sumergido en esta disolución y se realizó entonces una voltamperometría cíclica empleando una ventana de potencial de -0.2 V a $+0.8$ V a una velocidad de escaneo de 0.1 V/s. Este proceso fue repetido por 5 ciclos.

La voltamperometría cíclica también fue utilizada para la caracterización electroquímica de las nanopartículas de oro. Esta se llevó a cabo en una ventana de potencial entre -0.1 V y $+1.2$ V y una velocidad de escaneo de 0.1 V/s en una disolución de H_2SO_4 0.1 M.

Finalmente, el análisis morfológico de las muestras depositadas se realizó por SEM (Zeiss Neon 40) y el procesamiento de la imagen se realizó usando el software ImageJ. El análisis químico se realizó por XPS.

2.3.2. *Resultados y discusión*

Caracterización morfológica.

La Figura 2.9 incluye imágenes de SEM donde se aprecian las características morfológicas de las nanopartículas de oro depositadas sobre el transductor de CNT-PS. En la Figura 2.9(a) se aprecian la dispersión uniforme de las nanopartículas de oro en toda la superficie del CNT-PS. A su vez, en la Figura 2.9(a) se muestra la forma redondeada de las mismas. En la Figura 2.9(c) se

incluye un diagrama de barras que representa la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro. En este caso, se analizó un área total de $1.262 \mu\text{m}^2$, en la que se contaron un total de 211 partículas. Tal y como se esperaba, la distribución de tamaños se ajusta a un perfil gaussiano. Así, se calculó que el diámetro de las nanopartículas se encuentra entre 7 y 30 nm, siendo 14 nm el diámetro promedio de las mismas.

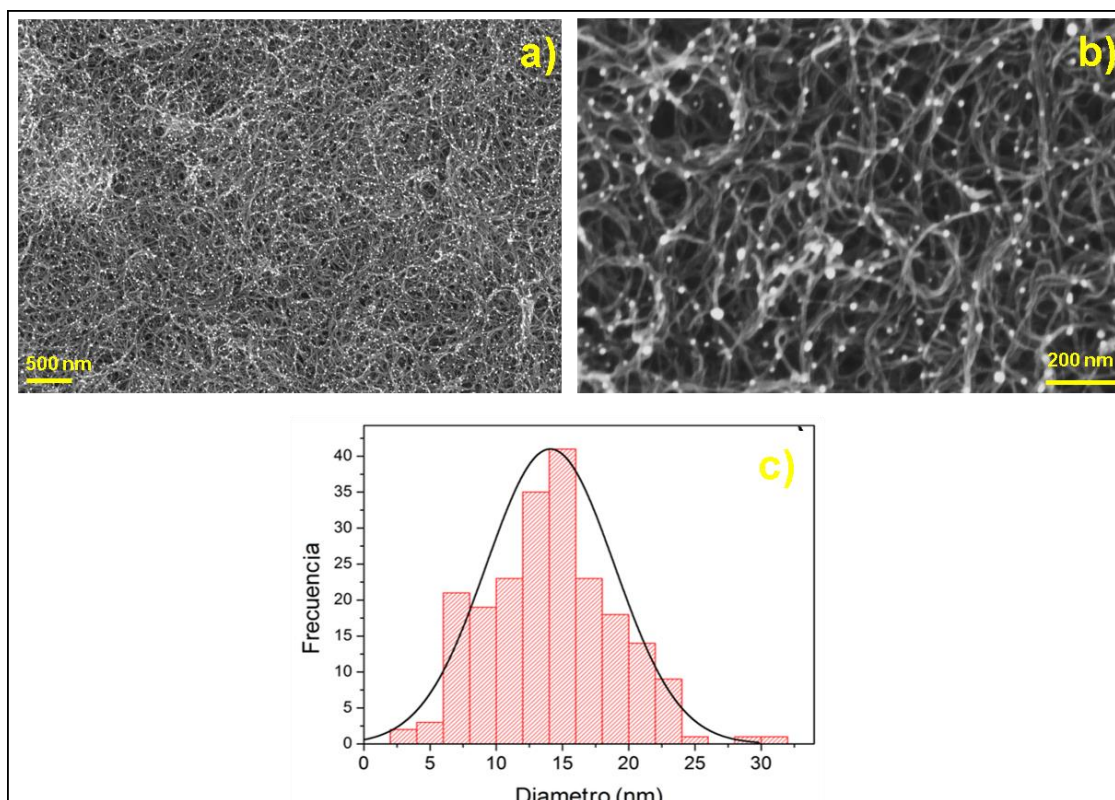


Figura 2.9. La imagen (a) y (b) corresponden a las imágenes de SEM de las nanopartículas depositadas electroquímicamente sobre la capa de MWCNT-PS tomada a 45 KX y 204 KX, respectivamente. La escala en la imagen de la izquierda equivale a 500 nm y en la de la derecha a 200 nm. El histograma (c) corresponde a la distribución de los diámetros de las nanopartículas.

Caracterización electroquímica.

En la Figura 2.10 se presenta un voltamperograma cíclico obtenido con un sensor de CNT-PS-AuNPs. Se observa un pico de oxidación a +0.89 V y un pico de reducción a +0.56 V, que se atribuyen a la oxidación de las nanopartículas de oro en el barrido de ida, y a su posterior reducción en el de vuelta. Dichos picos coinciden con aquellos observados previamente por otros autores, tal y como se comenta a continuación.

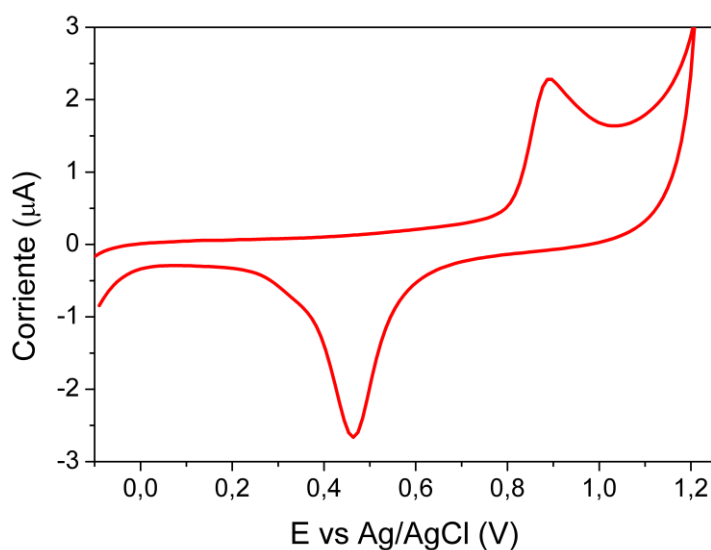
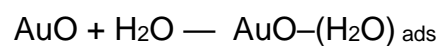


Figura 2.10. Voltamperometría cíclico registrado con un sensor de CNT-PS-AuNPs en una disolución de H_2SO_4 0.05 M ($V = 0.1$ V/s).

Angerstein-Kozłowska y Conway realizaron un estudio exhaustivo del mecanismo de oxidación de oro en medio ácido. En uno de sus artículos más citados³, en el que abordan la oxidación de oro en medio ácido en presencia de iones ClO_4^- y SO_4^{2-} , ellos observaron que, en presencia de ClO_4^- , tiene lugar un proceso de oxidación de este metal de múltiples pasos observando en el voltamperograma cíclico correspondiente cuatro picos de oxidación presentados en los voltamperogramas registrados en este proceso, los cuales adscribieron a la formación de varias especies oxidadas de Au. En el correspondiente barrido de reducción observaron los cuatro picos catódicos correspondientes a aquellos observados en el proceso de oxidación. Al repetir este estudio en un medio diluido de H_2SO_4 , equivalente al realizado en este trabajo, sólo pudieron observar los dos picos de oxidación que aparecían a potenciales más positivos. La explicación dada por los autores para este comportamiento es que la quimisorción de los iones SO_4^{2-} sobre el Au, hace que los primeros pasos de oxidación se vuelvan menos “visible” por voltamperometría, provocando a su vez que sólo se observe un pico predominante de reducción.

Igual que en el caso de los autores mencionados, otros autores han realizado estudios de la oxidación de las AuNPs,⁴⁻⁶ y así se ha aceptado de manera genérica el mecanismo de oxidación de oro que sigue las reacciones siguientes:



Caracterización química

El análisis químico por XPS fue realizado con el objetivo de corroborar los elementos que componen la superficie del electrodo. El espectro general de baja resolución de este análisis se presenta en la Figura 2.11, en donde se confirma la presencia de oro y carbono a través de sus picos característicos: la localización de las señales foto electrónicas Au $4f_{7/2}$ cerca de 84.5 eV, así como de la señal Au $4f_{5/2}$ en 88.1 eV, indican la presencia de oro metálico,⁷⁻⁹ mientras que el pico de C 1s a 285.8 eV es asociado con los nanotubos de carbono. También se observan los picos de Si 2s a 154.9 eV, Si 2p a 103.9 eV y O 1s a 533.2 eV, los cuales son aparecen debido al material del sustrato (Si/SiO₂).

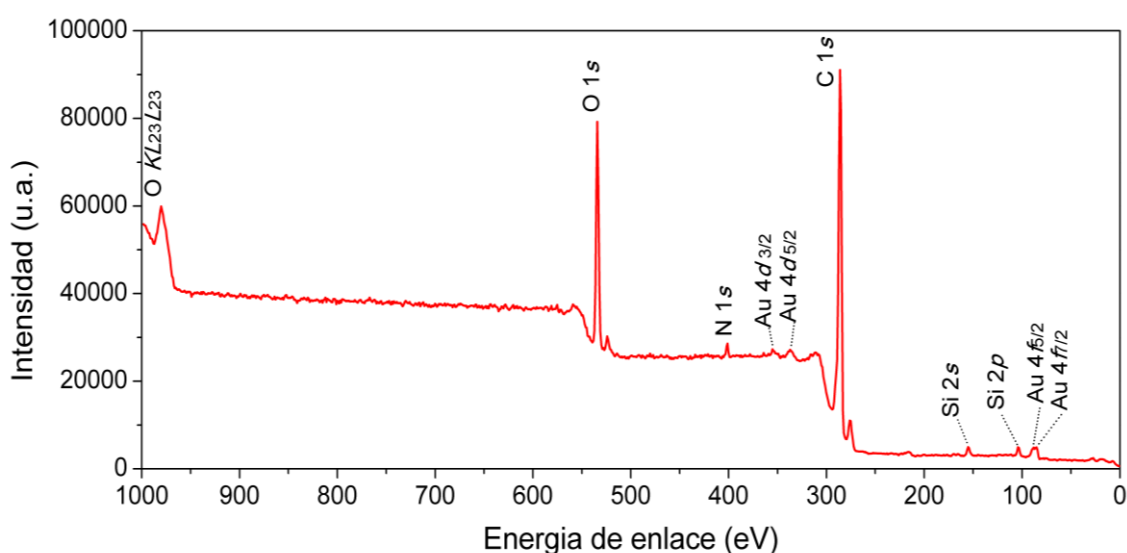


Figura 2.11. Espectro de XPS de la superficie de un sensor de CNT-PS-AuNPs.

2.4. NANOPARTÍCULAS DE COBRE

2.4.1. Detalles Experimentales

Las nanopartículas de cobre (CuNPs) fueron generadas por un proceso de deposición electroquímica sobre la superficie de un transductor de CNT-PS empleando la misma celda electroquímica y potenciostato que las AuNPs.

Como disolución precursora para la síntesis de las CuNPs se utilizó una disolución de KNO_3 0.1 M que contenía $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM. Para realizar el depósito, el transductor fue sumergido en esta disolución y se realizó entonces una voltamperometría cíclica empleando una ventana de potencial de -1 V a $+1$ V y una velocidad de escaneo de 0.1 V/s. Las nanopartículas de cobre fueron obtenidas tras 1, 3 y 5 ciclos de deposición.

La voltamperometría cíclica también fue utilizada para la caracterización electroquímica de las nanopartículas de cobre. Sin embargo, en esta ocasión la caracterización se realizó en disolución a tres diferentes valores de pH. La ventana de potencial aplicado dependió del electrolito utilizado. El análisis morfológico de las muestras depositadas se realizó igualmente por SEM y el procesamiento de la imagen se realizó usando el software ImageJ. El análisis químico se realizó por XPS.

2.4.2. Resultados y Discusión

Caracterización morfológica

En la Figura 2.12 se muestran las imágenes de SEM de transductores de CNT-PS en los que las CuNPs se obtuvieron mediante (a) 1 solo ciclo, (b) 3 ciclos, y (c) 5 ciclos de depósito. En las imágenes puede verse que la superficie del CNT-PS se encuentra cubierta homogéneamente con las nanopartículas de cobre y en todos los casos el porcentaje de superficie recubierta se encuentra entre un 18–21%. En la Figura 2.12 también se presentan las imágenes de SEM con mayor aumento de las nanopartículas de cobre depositadas (d) con 1, (e) 3, y (f) 5 ciclos de depósito. En todas ellas se ve claramente que la forma de las

nanopartículas es cúbica, pero presentan un tamaño diferente. Como era de esperar, dicho tamaño aumenta con el número de ciclos de depósito.

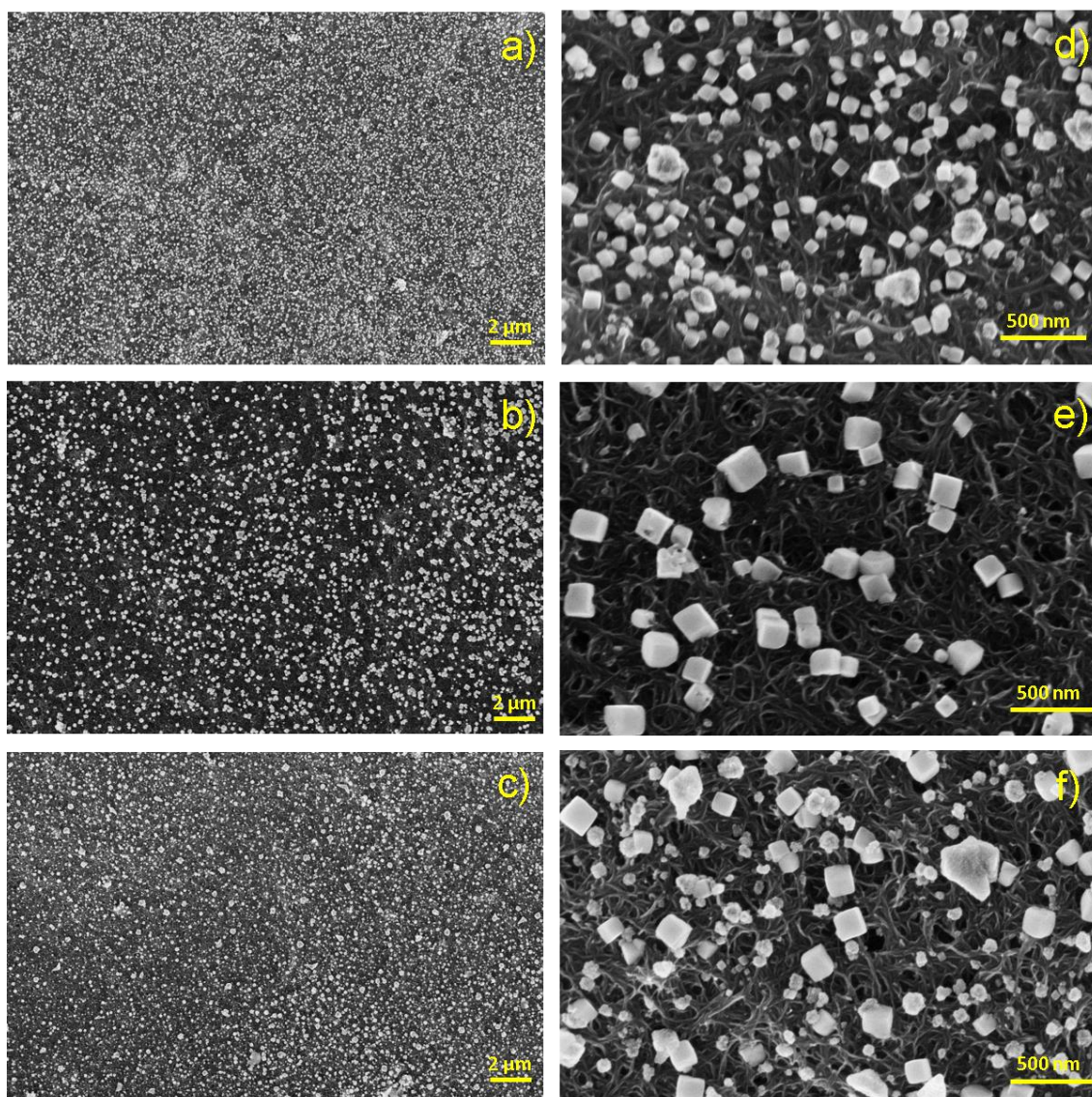


Figura 2.12. Imágenes de SEM de las nanopartículas de cobre depositadas con 1 (a, d), 3 (b, e) y 5 (c, f) ciclos de depósito. Las imágenes a, b y c aparecen con una escala de $2\ \mu\text{m}$ y las imágenes d, e y f a 500nm .

Así, se observó que cuando las nanopartículas se generaban con 1 sólo ciclo de depósito, la mayoría de ellas presentaban un rango de tamaño de $80\text{--}100\ \text{nm}$, tal como se observa en la Figura 2.13(a). Por otra parte, cuando se utilizaban 3 ciclos de depósito, las CuNPs alcanzaban un tamaño de $160\text{--}180\ \text{nm}$, tal como se observa en la Figura 2.13(b). Finalmente, cuando se utilizaron 5 ciclos de depósito, el rango de tamaño de las nanopartículas obtenidas se reduce hasta los $20\text{--}40\ \text{nm}$ (Figura 2.13 (c)). Para este último caso, la apariencia superficial

de la muestra se vuelve muy similar a aquella obtenida con 1 sólo ciclo de depósito, lo que parece indicar un efecto de redisolución de las nanopartículas de cobre. Hay que señalar, además, que las nanopartículas de cobre obtenidas con 3 ciclos de depósito fueron las más homogéneas en tamaño de las tres muestras estudiadas.

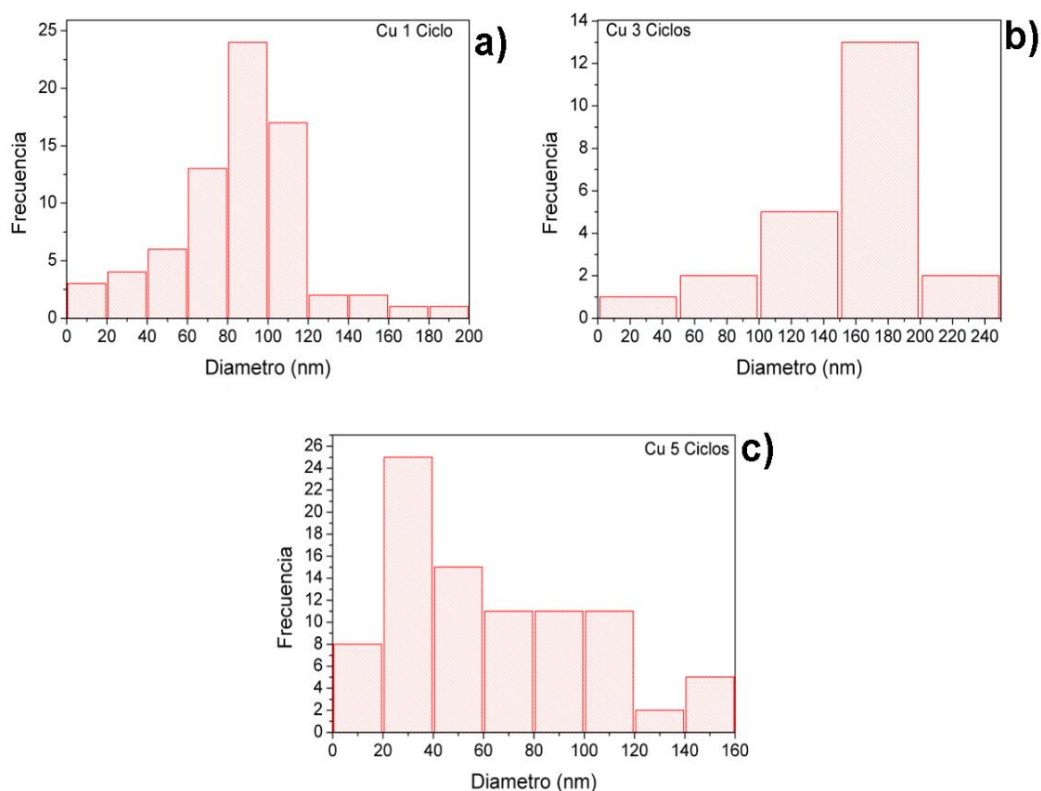


Figura 2.13. Gráficas de distribución de tamaños de las CuNPs depositadas con (a) 1, (b) 3, y (c) 5 ciclos de depósito.

Caracterización electroquímica

En el estudio por voltamperometría cíclica se observó que las nanopartículas de cobre muestran un comportamiento distinto dependiendo del pH de la disolución. En la Figura 2.14 se muestra el efecto de la electro-oxidación en diferentes electrolitos de soporte para las nanopartículas depositadas con 1 sólo ciclo de depósito, siendo la imagen de la Figura 2.14(a) la correspondiente a la superficie tal como fue depositada inicialmente.

La Figura 2.14(b) corresponde al caso estudiado a pH igual a 4.5, para lo cual la voltamperometría cíclica fue realizada en una disolución tampón de acetato 0.1 M en una ventana de potencial de -1 a 1 V. Aquí, se observa claramente un pico anódico a $+0.27$ V y otro pico que no está bien resuelto a $+0.45$ V, debidos a la oxidación del cobre. Por otro lado, en el escaneo catódico, se observan dos picos de reducción a -0.18 V and -0.64 V, que son relativamente pequeños en comparación de los picos de oxidación. También se observó que con un aumento en el número de escaneos (de 1 a 3), la corriente del voltamperograma disminuye, lo cual puede asociarse con el efecto de redisolución de las nanopartículas cobre. Este efecto se corrobora con la imagen de SEM presentada en la Figura 2.14(c). Una comparación con la imagen de la superficie recién depositada (Figura 2.14(a)) deja claro el gran cambio observado en la apariencia superficial del electrodo: tras 3 escaneos se reduce el tamaño y cantidad de las nanopartículas de cobre.

A pH 7 se observa que la corriente de los picos registrados aumenta con el número de ciclo, lo que nos indica que el Cu que forma parte de las nanopartículas no se pierde por redisolución y difusión hacia la disolución, sino que, aparentemente se produce una re-deposición del mismo y las nanopartículas generadas presentan una mayor área expuesta. La imagen de SEM mostrada en Figura 2.14 (d) pone de manifiesto este comportamiento. Finalmente, el estudio realizado a pH 10 (voltamperogramas presentados en Figura 2.14 (f)), muestra que la cantidad de Cu sobre la superficie del CNT-PS va disminuyendo de forma acusada al aumentar el número de ciclos y, como se puede observar en la Figura 2.14 (g), las nanopartículas se redisuelven completamente después de realizar 3 ciclos y la cantidad de Cu que permanece en la superficie del transductor es residual.

Recién depositado

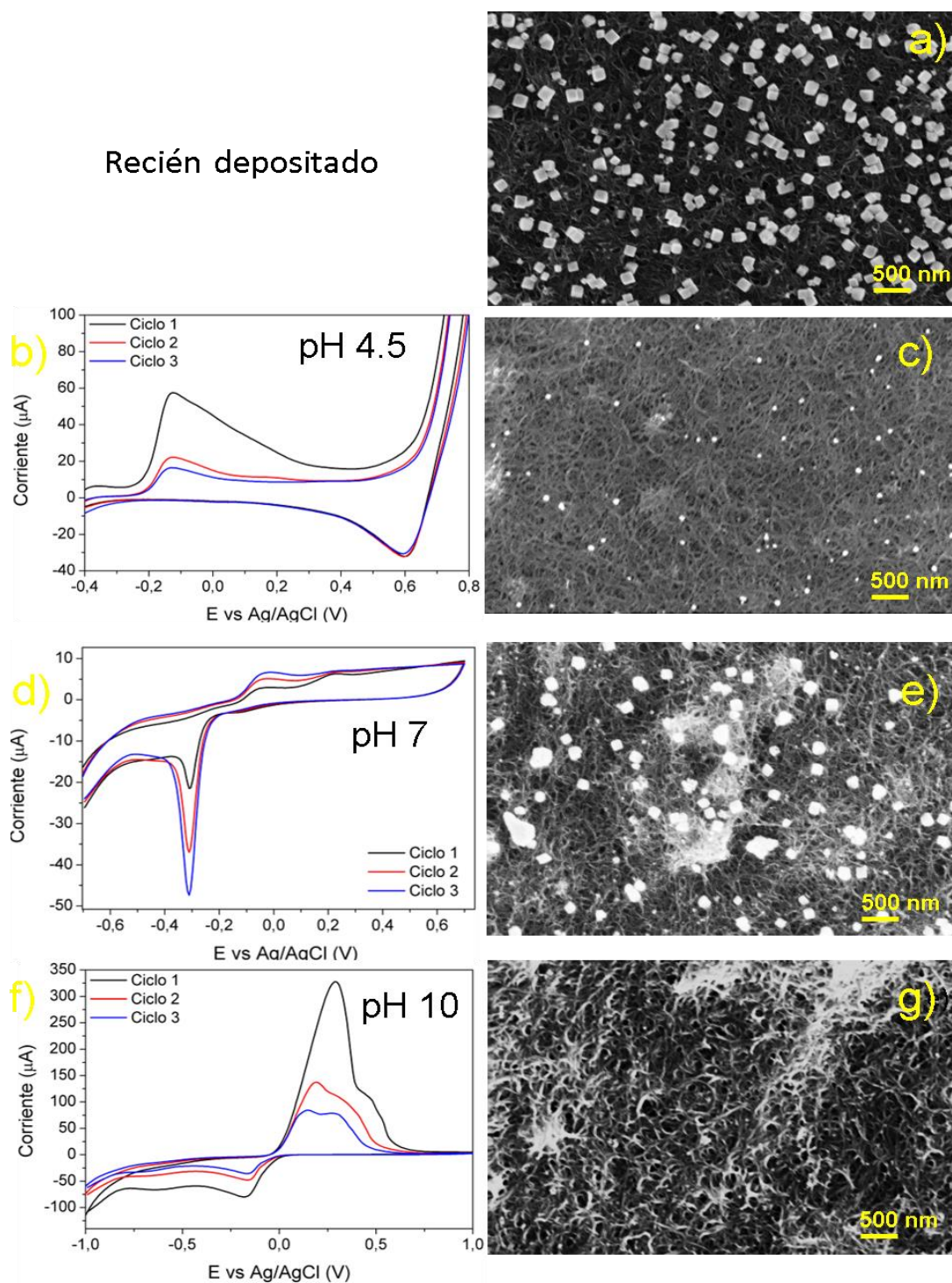


Figura 2.14. Voltamperogramas e imágenes de SEM de las nanopartículas de cobre antes (a) y después de varios ciclos por voltamperometría cíclica a valores de pH igual a 4.5 (b, c), 7 (d, e), y 10 (f, g). Todas las imágenes de SEM corresponden a la superficie resultante después de tres ciclos y tienen la misma magnificación. La escala en las imágenes es equivalente a 500 nm.

Caracterización química

De la misma manera que para las nanopartículas de oro, se realizó un análisis composicional por XPS de la muestra para confirmar los elementos que componen la superficie del transductor de CNT-PS modificado con CuNPs. El resultado de este análisis se presenta en la Figura 2.15, donde se confirma la presencia de cobre y carbono a partir de sus señales foto electrónicas características: la ubicación de la señal Cu $2p_{3/2}$ alrededor de 333.9 eV es característica de cobre metálico, mientras que la señal de C 1s ubicada en 285.8 eV puede asociarse con los CNTs. También se observa un pico de N 1s de baja intensidad, que puede asociarse a un contaminante proveniente del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ usado como precursor de las nanopartículas o del KNO_3 empleado como electrolito soporte. Finalmente, también se observan las señales fotoelectrónicas de Si 2s y Si 2p, a 153.7 eV, 102.2 eV, y O 1s a 533.2 eV los cuales aparecen debido al material del sustrato (Si/SiO₂).

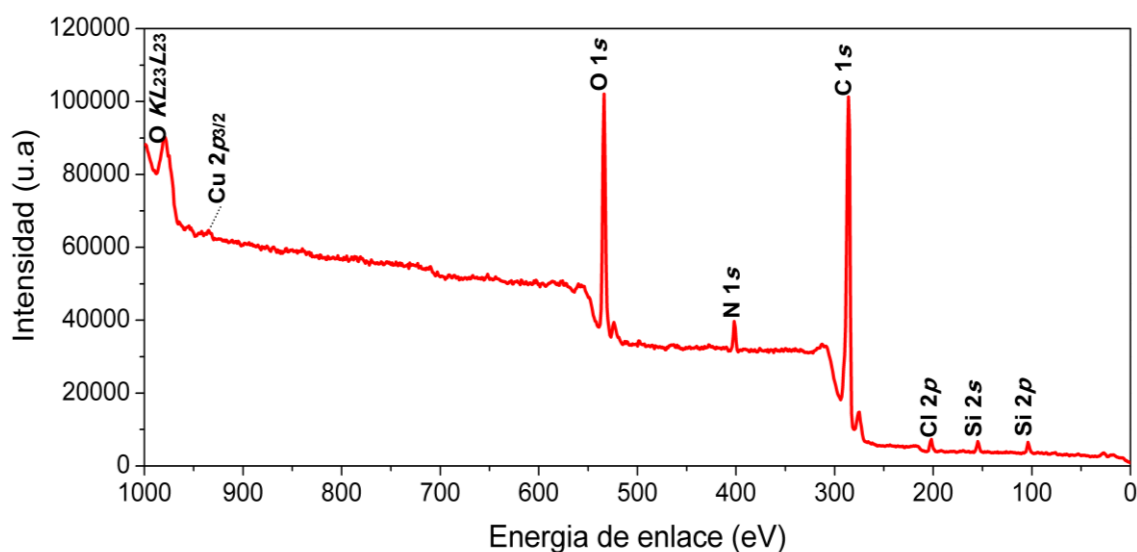


Figura 2.15. Espectro de XPS de la superficie del transductor de CNT-PS modificado con CuNPs.

2.5. MICROPARTÍCULAS DE PLATA

2.5.1. Detalles Experimentales

Como disolución precursora para la síntesis de las micropartículas de plata (AgMPs) se utilizó una disolución de AgNO_3 10 mM en KNO_3 0.1 M. Para realizar el depósito, el transductor de CNT-PS fue sumergido en esta disolución y se realizó el proceso de deposición electroquímica por voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -0.1 V a $+0.5$ V y una velocidad de escaneo de 0.5 V/s.

Tanto el depósito de las nanopartículas de plata como las mediciones electroquímicas se realizaron empleando la misma celda electroquímica y potenciostato que para las AuNPs y las CuNPs. Los experimentos de caracterización voltamperométrica de las AgMPs generadas se realizaron en una disolución de NaOH 0.1 M. Finalmente, el análisis morfológico de las muestras depositadas se realizó por SEM.

2.5.2. Resultados y Discusión

Caracterización morfológica

La morfología de un transductor de CNT-PS modificado con AgMPs resultante se muestra en las imágenes de SEM que se presentan en la Figura 2.16, obtenidas a diferentes ampliaciones. En la Figura 2.16(a), se observa que tras la electrodeposición el transductor quedó decorado con estructuras dendríticas de plata que se encuentran uniformemente distribuidas sobre su superficie. Estas estructuras presentan casi un mismo tamaño, entre 1.4 a 1.7 μm de diámetro. Cabe señalar que también se observan estructuras de tamaño más pequeño, pero cuya cantidad es mucho menor. Cada una de las dendritas fueron generadas mediante crecimiento vertical a partir de la unión de nanopartículas adsorbidas directamente sobre la superficie del transductor de CNT-PS, tal como se observa en la Figura 2.16(b). Estas estructuras fractales están formadas por 4 o 6 ramas con una forma similar a plantas de helechos. En la Figura 2.16(c) se presenta una imagen en la que observan con más claridad. En este zoom se

aprecia que están formadas por la unión de nanopartículas con tamaños entre 80–100 nm.

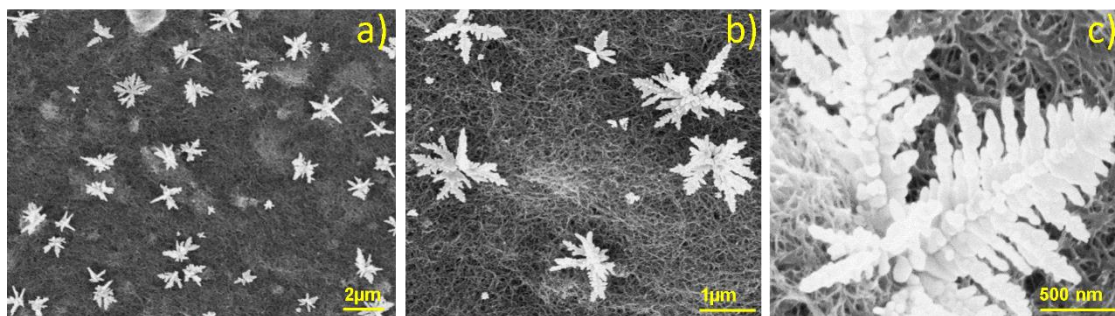


Figura 2.16. Imágenes de SEM a diferentes aumentos de la superficie de un transductor decorado con AgMPs, las cuales crecieron siguiendo un patrón en estructura dendrítica. Las escalas que se muestran para las imágenes son 2 μm (a), 1 μm (b), y 500 nm (c).

Para comprender mejor el mecanismo de crecimiento de las estructuras dendríticas, es conveniente hablar del modelo de Agregación por Difusión Limitada¹⁰. Este modelo describe el crecimiento de una dendrita comenzando con una partícula “semilla” en el origen de la red. Las nuevas partículas se unen a la partícula “semilla” y así es como el agregado comienza a crecer. Las estructuras dendríticas de plata reportadas en la presente tesis comenzaron a ser depositadas a un potencial negativo de -0.1 V. Entonces, cuando el potencial se incrementó de -0.1 V hasta +0.3 V, los iones de plata en disolución sufrieron una reducción y se adhirieron a la superficie del CNT-PS creando así las “semillas” de nucleación. De +0.3 a +0.5 V la partícula experimenta una corriente de oxidación para finalizar con el paso de reducción de +0.5 V a -0.1 V el cual reduce los iones plata para permitir así que la estructura dendrítica crezca. La Figura 2.17 muestra el proceso de voltamperometría cíclica aplicado para el depósito de plata y que sigue el modelo descrito en este párrafo.

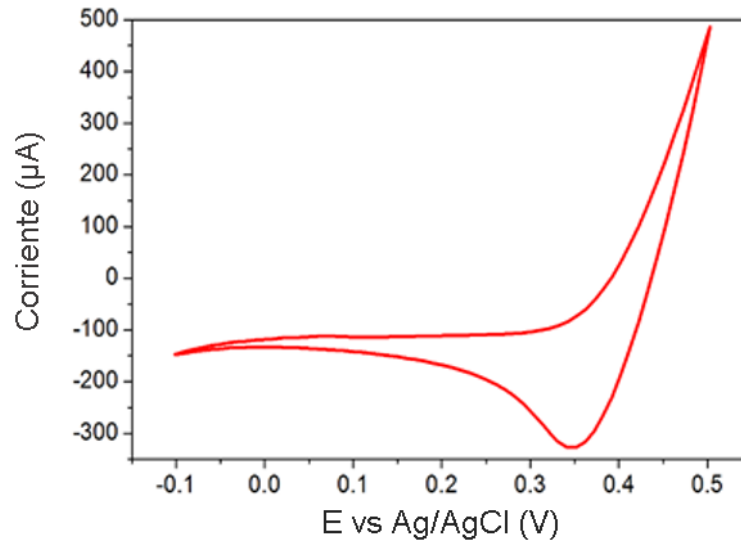


Figura 2.17. Voltamperometría cíclica registrado durante el depósito de nanopartículas de plata.

El modelo de crecimiento electroquímico de depósitos metálicos sobre sustratos sólidos depende de varios factores, tales como el tipo de agentes en disolución y el tipo de superficie del sustrato. Estos afectan directamente el mecanismo y la cinética del proceso electroquímico.¹¹ En cuanto a los agentes en disolución, muchos autores han optado por utilizar polímeros y ligantes para ajustar la química de la disolución con el objetivo de obtener un determinado tipo de morfología.¹²⁻¹⁴ En el experimental llevado a cabo para la presente tesis no se utilizó ninguna sustancia extra: los componentes de la disolución para el depósito de partículas de plata fueron sólo la fuente química de plata y el electrolito de soporte. Además, cabe señalar que el depósito se realizó directamente sobre la superficie del electrodo de trabajo en un tiempo muy corto.

Caracterización Electroquímica

Las estructuras dendríticas de plata fueron caracterizadas electroquímicamente en una disolución de NaOH 0.1 M. Como resultado, en la Figura 2.18 se presenta una voltamperograma cíclico registrado en una ventana de potencial de -0.6 V a +1.0 V. En el mismo, los picos A1, A2 y A3 son señales producidas por la oxidación de plata para el paso de Ag^0 a Ag^+ , mientras que el pico A4 es debido a la oxidación de Ag^+ a Ag^{2+} . En el escaneo catódico, los picos C2 y C1 representan la reducción de Ag^{2+} a Ag^+ y Ag^+ a Ag^0 , respectivamente.

El perfil redox de la plata en medio alcalino ha sido estudiado y reportado previamente por numerosos autores¹⁵⁻¹⁸. Al principio del siglo XX ya se hacían trabajos sobre la oxidación de plata, normalmente aplicando una corriente DC constante. Con el objetivo de comprender mejor el fenómeno de la oxidación de plata, Dirkse y De Vries desarrollaron un trabajo en el que aplicaron un escaneo lineal de potencial con un electrodo de plata. Como resultado, los autores observaron un comportamiento donde aparecieron 2 picos que ellos atribuyeron a la formación de diferentes estados de oxidación de la plata, Ag_2O y AgO análogos a los picos A3 y A4 mostrados en la figura 2.18 ;este fue uno de los primeros acercamientos al proceso de oxidación de la plata en medio alcalino.¹⁹

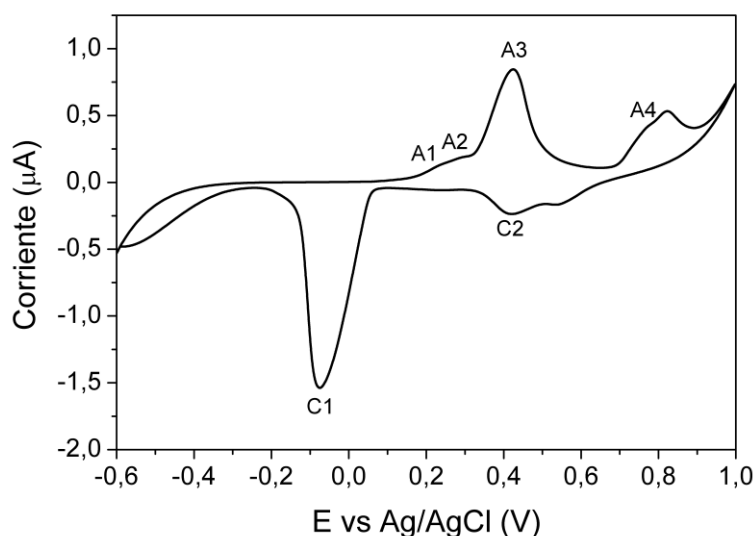


Figura 2.18. Voltamperograma cíclico registrado con el transductor de CNT-PS modificado con AgMPs en NaOH 0.1 M, donde se muestran los picos característicos que aparecen en el proceso de oxida-reducción de la plata.

Por otro lado, en 1968 Stonehart y Portante²⁰ y en 1979 Droog *et al.*²¹ reportaron estudios de oxidación de electrodos de Ag en NaOH 0.1 M por voltamperometría cíclica, observando 4 picos anódicos (A1, A2, A3 y A4) y 2 picos catódicos (C1 y C2), análogos a los reportados en este trabajo de tesis.

Efecto del número de ciclos de voltamperometría

Para determinar el efecto de los ciclos de voltamperometría en el crecimiento de las estructuras de plata, se realizó un estudio aplicando 1, 3, y 5 ciclos. Entonces, las superficies de CNT-PS modificadas con dichas estructuras fue analizada por SEM, y los resultados, tomados a diferentes aumentos, se muestran en la Figura 2.19.

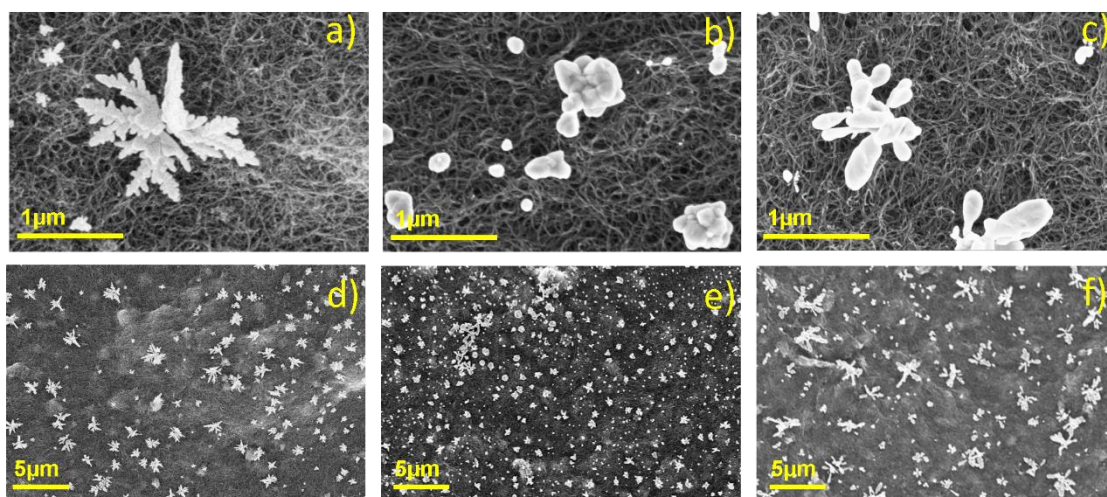


Figura 2.19. Imágenes de SEM tomadas con diferentes aumentos de las estructuras de plata depositadas con 1 (a, d), 3 (b, e), y 5 (c, f) ciclos de CV. La escala mostrada en las imágenes (a), (b) y (c) es equivalente a 1 μm, en las imágenes (d), (e) y (f) la escala es 5 μm.

Las Figura 2.19 (a) y (d), que corresponden a la muestra después de aplicar 1 ciclo de voltamperometría cíclica, se presentan con el objetivo de mostrar las estructuras dendríticas de plata mencionadas anteriormente, y para así facilitar el estudio comparativo planteado. Cuando se aplican 3 ciclos, la superficie del transductor de CNT-PS aparece con más estructuras dispersas, pero estas dejan de tener forma de dendritas, tal como se aprecia en las Figuras 2.19(b) y (e). En estas imágenes, las estructuras parecen ser agrupaciones de partículas redondeadas con tamaños de alrededor de 500 nm. Finalmente, cuando se aplican 5 ciclos, se observa la presencia de partículas de mayor tamaño, de cerca de 1.2 μm, que presentan una forma parecida a las dendritas previamente descritas, aunque de bordes redondeados (dendritas no bien definidas). Estas estructuras se observan en las Figuras 2.19(c) y (f), donde además se aprecia que, al igual que las dendritas de las Figuras 2.19(a) y (c), la estructura parece

crecer a partir de una partícula “semilla”, de la cual crecen posteriormente las ramas. De estos estudios se deriva que el aumento del número de ciclos de deposición electroquímica provoca un crecimiento no controlado de las estructuras de Ag.

Por último, los transductores modificados aplicando los diferentes números de ciclos de electrodeposición una vez generadas las estructuras de Ag se emplearon para realizar un estudio voltamperométrico en NaOH 0.1 M (Figura 2.20), con el fin de evaluar si las diferentes estructuras de Ag también daban lugar a un diferente comportamiento voltamperométrico. Se observan en todos los casos los mismos picos de oxidación-reducción pero la intensidad de los mismos aumenta con el número de ciclos, lo que indica que la cantidad de Ag depositada sobre el transductor de CNT-PS es mayor, como cabía esperar.

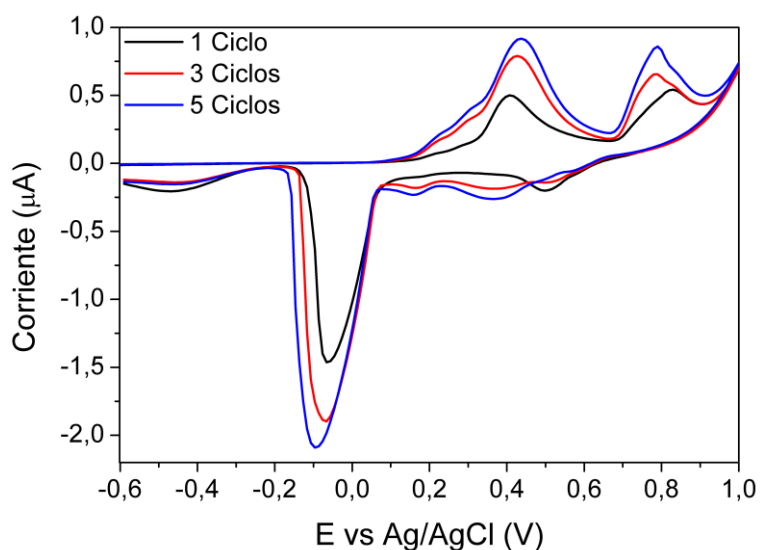


Figura 2.20. Voltamperogramas cíclicos de las estructuras de plata formadas con 1, 3 y 5 ciclos, aplicados en NaOH 0.1 M. Se observan los picos característicos en el proceso de oxidación de la plata.

Caracterización química

De la misma manera que en los casos anteriores, se realizó un análisis químico por XPS de la muestra para confirmar los elementos que componen la superficie del transductor de CNT-PS modificado con AgMPs. El resultado de este análisis se presenta en la Figura 2.21, donde se confirma la presencia de plata y carbono a partir de sus señales fotoelectrónica características: la ubicación de la señal Ag $3d_{5/2}$ alrededor de 368.3 eV, y de C 1s alrededor de 284.5 eV, corrobora la formación de estructuras de plata ⁹ sobre la superficie de CNT-PS.²²

Además, se observa un pico de N

1s de muy baja intensidad, ubicado en 399.9 eV, que puede asociarse a la presencia de residuos procedentes del AgNO₃ usado como precursor de las nanopartículas, así como probablemente también del KNO₃. Además, también se observan las señales fotoelectrónicas de Si 2s, Si 2p y O 1s a 532.3 eV, las cuales proceden del silicio del sustrato.

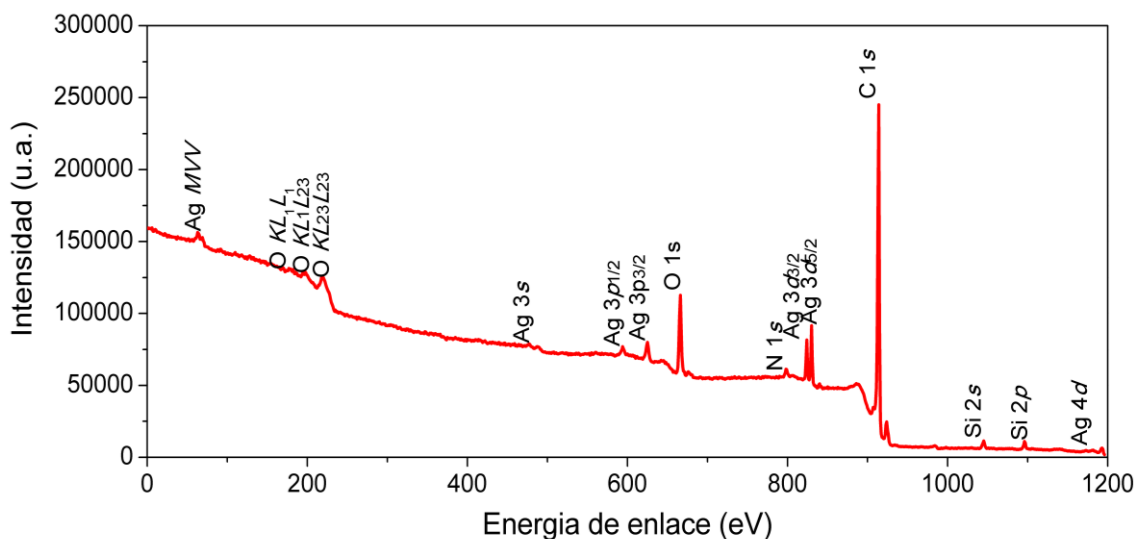


Figura 2.21. Espectro de XPS de la superficie de CNT-PS con estructuras de plata.

2.6. NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO

2.6.1. Detalles Experimentales

Para electrodepositar las nanopartículas de bismuto en la superficie de CNT-PS se utilizó una disolución 10 mM de bismuto preparada en un tampón 0.1 M de acetato de pH 4.6.

Tanto el depósito del metal como las mediciones electroquímicas se realizaron empleando la misma celda electroquímica y potencióstato usado para todas las nanopartículas anteriormente reportadas. Para el proceso de electrodeposición, se aplicó un voltaje de -1.2 V a un transductor de CNT-PS durante 5 s con agitación magnética. Transcurrido este tiempo, la agitación fue interrumpida y el sistema se dejó en reposo durante 10 s para alcanzar el equilibrio.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo por voltamperometría de onda cuadrada (SWV) en una ventana de potencial entre -1.2 V a 0.2 V, con una velocidad de barrido de 0.0005 V/s, una amplitud de 0.025 V y una frecuencia de 25 Hz.

Finalmente, el análisis morfológico de las muestras depositadas se realizó por SEM y el análisis químico se realizó por XPS.

2.6.2. Resultados y Discusión

Caracterización electroquímica

El resultado de la voltamperometría de onda cuadrada se presenta en la Figura 2.22, donde se registra un único pico a -0.2 V. Este pico corresponde al proceso de redisolución del Bi^0 acumulado en el composito con carbono cargado negativamente durante los 5 s del proceso. Cabe señalar que la electro-oxidación de bismuto en medio ácido ha sido reportado en la literatura entre 0 y -0.25 V,^{23,24} por lo que podemos atribuir este pico a la redisolución de bismuto.

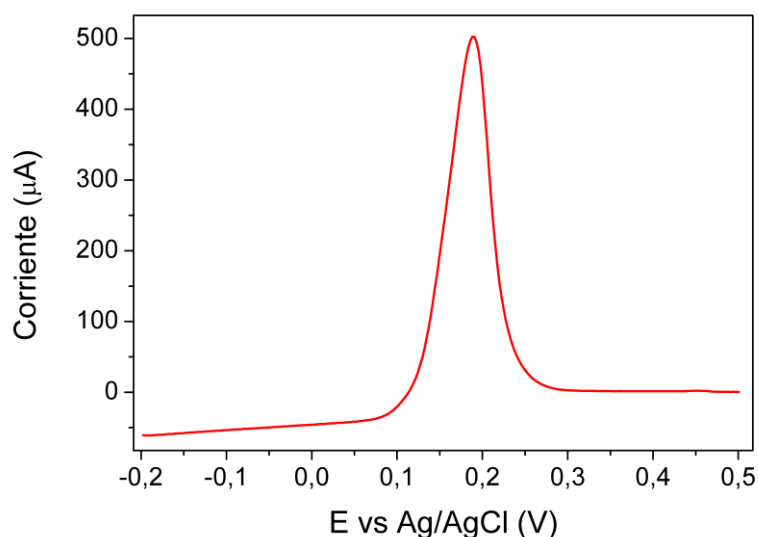


Figura 2.22. Voltamperometría de onda cuadrada para la deposición de bismuto en tampón de acetato pH 4.6

Caracterización química

Con el objetivo de confirmar la presencia de bismuto en la superficie del electrodo, se realizó un análisis químico por XPS. El resultado general de este análisis se presenta en la Figura 2.23, donde se confirma la presencia de bismuto y carbono a partir de sus señales fotoelectrónicas características. Las líneas fotoelectrónicas de Bi $4f_{7/2}$ y Bi $4f_{5/2}$ se identificaron en 164.9 y 170.1 eV, respectivamente, mientras que la señal de C 1s fue ubicada en alrededor de 285.0 eV. Estas posiciones corroboran la formación de bismuto sobre la superficie de CNT-PS. Así mismo, también se observan las señales producidas por el sustrato, Si 2s, Si 2p, y de O 1s, cuyas ubicaciones fueron identificadas en 155.4, 104.2 eV y 534.3 eV, respectivamente.

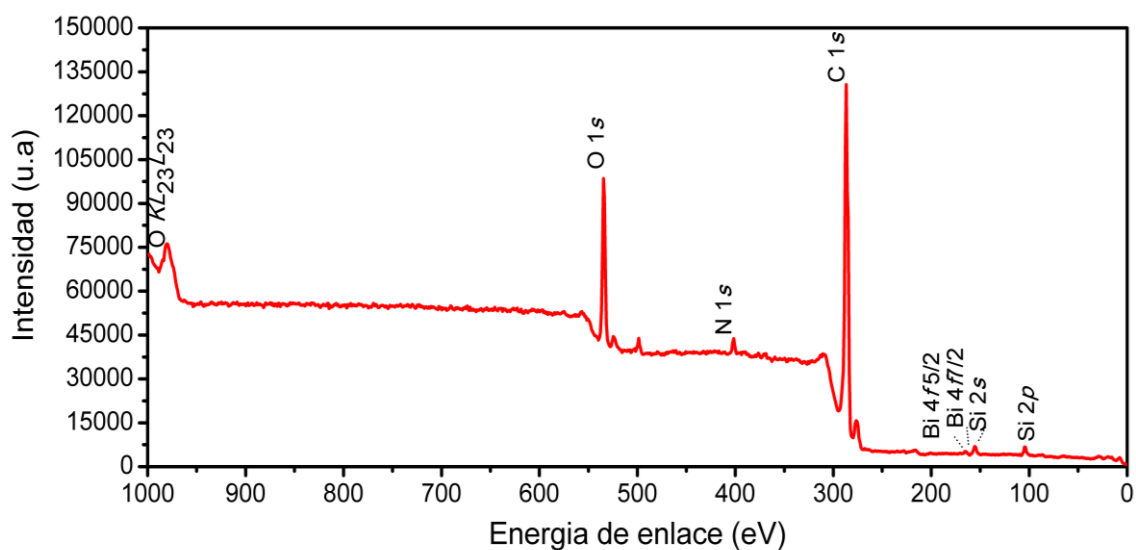


Figura 2.23. Espectro de XPS de la superficie de CNT-PS con nanopartículas de bismuto.

Caracterización morfológica.

Con el fin de observar las características morfológicas del bismuto depositado sobre el electrodo se realizó un análisis de SEM. La Figura 2.24 muestra la superficie del electrodo, donde se puede observar la presencia de los CNT, pero no es posible observar alguna estructura de bismuto. Sabemos que este metal está presente sobre la superficie del transductor gracias a la caracterización química y electroquímica llevada a cabo previamente, de lo que se puede deducir que al parecer el tamaño de las estructuras formadas por el Bi era menor que la resolución del microscopio utilizado y por lo tanto no fue posible su observación.

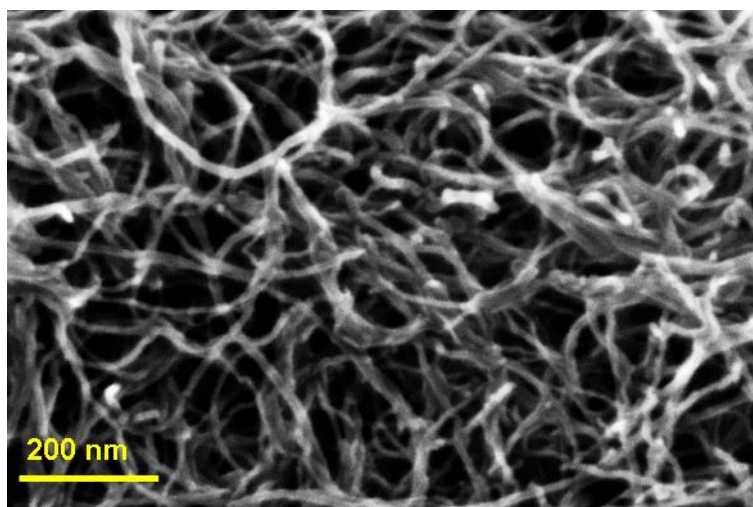


Figura 2.24. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie del electrodo sobre el que se depositó bismuto.

2.7 REFERENCIAS

- 1 E. Mendoza, J. Orozco, C. Jiménez-Jorquera, A. B. González-Guerrero, A. Calle, L. M. Lechuga and C. Fernández-Sánchez, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 75102.
- 2 M. de Gracia Villa, C. Jiménez-Jorquera, I. Haro, M. J. Gomara, R. Sanmartí, C. Fernández-Sánchez and E. Mendoza, *Biosens. Bioelectron.*, 2011, **27**, 113–118.
- 3 H. Angerstein-Kozłowska and C. B.E., *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **228**, 429–453.
- 4 B. E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, 1995, **49**, 331–452.
- 5 L. D. Burke, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 125–135.
- 6 Y. Wang, E. Laborda, A. Crossley and R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3133–6.
- 7 Thermo Scientific, XPS Reference Table, <http://xpssimplified.com/elements/gold.php>, (accessed 20 February 2017).
- 8 D. a. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. a. Buffat and L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.*, 2004, **224**, 8–17.
- 9 J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- 10 T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**, 1400–1403.
- 11 P. Carro, S. Ambrosolio, S. L. Marchiano, a H. Creus, R. C. Salvarezza and a J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **396**, 183–195.
- 12 A. Pearson and A. P. O'Mullane, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 5410–5413.

- 13 Q. Zhou, S. Wang, N. Jia, L. Liu, J. Yang and Z. Jiang, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 3789–3792.
- 14 X. Hong, G. Wang, Y. Wang, W. Zhu and X. Shen, *Chinese J. Chem. Phys.*, 2010, **23**, 596–602.
- 15 Y. L. Mikhlin, E. a. Vishnyakova, A. S. Romanchenko, S. V. Saikova, M. N. Likhatski, Y. V. Larichev, F. V. Tuzikov, V. I. Zaikovskii and S. M. Zharkov, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **297**, 75–83.
- 16 A. J. Marenco, D. B. Pedersen, S. Wang, M. W. P. Petryk and H.-B. Kraatz, *Analyst*, 2009, **134**, 2021–2027.
- 17 L. C. Nagle, A. J. Ahern and L. D. Burke, *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **6**, 320–330.
- 18 F. Fathi, M. Schlitt, D. B. Pedersen and H. B. Kraatz, *Langmuir*, 2011, **27**, 12098–12105.
- 19 T. P. Dirkse and D. B. De Vries, *J. Phys. Chem.*, 1959, **13**, 107–110.
- 20 P. Stonehart and F. P. Portante, *Electrochim. Acta*, 1968, **13**, 1805–1814.
- 21 J. M. M. Droog, P. T. Alderliesten and G. a. Bootsma, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1979, **99**, 173–186.
- 22 K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter and D. Howard Fairbrother, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 1003–1014.
- 23 J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. a. M. Farias and B. Ogorevc, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 3218–22.
- 24 N. B. Li, W. W. Zhu, J. H. Luo and H. Q. Luo, *Analyst*, 2012, **137**, 614–617.



CAPÍTULO

3

Oro para detección de Formaldehído

En este capítulo se presenta el desarrollo de un sensor electroquímico basado en el transductor de CNT-PS, que incorpora nanopartículas de oro como elemento de reconocimiento para la detección electrocatalítica de formaldehído en muestras acuosas. Se muestra el estudio comparativo realizado con otras dos configuraciones de sensor basados en otros materiales de carbono y clústeres de oro.



3.1. INTRODUCCIÓN

Aunque ya hace más de treinta años se había considerado al formaldehído como un contaminante peligroso,¹ no fue sino hasta el año 2006 que la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC: *International Agency for Research on Cancer*) lo clasificó como carcinógeno para los seres humanos.² Desde entonces, se ha producido una gran cantidad de investigación, mostrando nuevos resultados sobre los efectos adversos que tiene el formaldehído en la salud humana.^{3,4}

El formaldehído se encuentra presente en los ecosistemas acuáticos debido, entre otras cosas, a su alta solubilidad. Así, el formaldehído ha sido detectado en agua de lluvia, niebla y hielo,^{5,6} empleando para ello métodos clásicos de análisis. No obstante, en años recientes se han desarrollado dispositivos analíticos que producen resultados más rápidamente sin necesidad de usar equipos costosos y de gran tamaño. Entre ellos, los sensores químicos basados en transducción electroquímica han mostrado gran potencial para ser aplicados en la detección de esta especie tóxica.

La mayoría de los sensores electroquímicos reportados para detección de formaldehído en el aire y en el agua hacen uso de biomoléculas⁷ o electrocatalizadores como platino, paladio u oro como elementos de reconocimiento.⁸⁻¹⁰ Por citar algunos ejemplos, se han desarrollado electrodos de platino usando monocristales, discos policristalinos y nanopartículas.¹¹⁻¹⁴ Las nanopartículas también han sido usadas para fabricar un sensor basado en nanopartículas de paladio incorporadas en diferentes soportes, tales como nanotubos de carbono o dióxido de titanio.^{15,16} Otro tipo de sensores combinan paladio y platino como catalizadores debido a la ampliamente conocida actividad catalítica sinérgica existente entre los dos metales.¹⁷ Sin embargo, una desventaja común de este tipo de sensores es que estos metales tienen gran capacidad para la adsorción de sustancias orgánicas, lo que provoca la oclusión de su superficie y esto conduce con ello a la pasivación del sensor electroquímico y su pérdida de respuesta.^{11,15,18,19} En un estudio comparativo realizado por Enyo *et al.*²⁰ se evaluó la actividad catalítica del platino, paladio y oro para la

detección de formaldehído, y concluyeron que el oro mostraba la mayor actividad catalítica para este propósito, y, además, su superficie se veía menos afectada por procesos de oclusión.

En 1980 Beltowska²¹ y Avramov-Ivic *et al.*²² utilizaron electrodos de oro para elucidar el mecanismo de oxidación del formaldehído, y, más recientemente Yan and Jin en 2013²³ también efectuaron estudios con este objetivo. Uno de los reportes iniciales sobre la oxidación de formaldehído usando nanoestructuras fue realizado por Yahikozaawa *et al.* en 1992, donde se describía una mayor actividad catalítica del Au, cuando éste se encontraba en forma de estructuras dimensiones *nano* en comparación con el material *másico*.²⁴ Además de este trabajo existen otros reportes que muestran que la actividad catalítica del oro está ligada fuertemente con el tamaño de dichas estructuras, lo que ha atraído la atención hacia la síntesis y estudio de partículas cada vez más pequeñas, desde nanopartículas de diferentes tamaños hasta clústers formados por agrupaciones de un pequeño número de átomos del metal.^{25,26}

3.2. DETALLES EXPERIMENTALES

3.2.1. *Disoluciones*

Para preparar las disoluciones de trabajo se utilizó NaOH, HAuCl₄ y H₂SO₄ de la marca Sigma-Aldrich. Las disoluciones estándar de formaldehído fueron preparadas usando NaOH 0.1 M como diluyente, y formaldehído al 37% estabilizado con 10-15% de metanol de la marca J.T. Baker. Se utilizó como electrolito de soporte para el análisis electroquímico disoluciones de NaOH 0.1 M o 0.5 M. Para la síntesis de las nanopartículas de oro se preparó una disolución 0.1 mM de HAuCl₄ en H₂SO₄ 0.05 M, empleando como electrolito de soporte.

3.2.2. *Sensor basado en nanopartículas de oro*

Se desarrolló un sensor electroquímico empleando el transductor de CNT-PS modificado con nanopartículas de oro.

Todas las medidas se realizaron usando un potenciostato μ -Autolab tipo III (Ecochemie), controlado con el paquete de software GPES 4.7 (General Purpose Electrochemical System) y un sistema convencional de tres electrodos, que incluye el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia de Ag/AgCl, y un electrodo auxiliar de barra de platino.

Las nanopartículas de oro fueron depositadas por medio de voltamperometría cíclica siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 2. Las características de estas nanopartículas también fueron descritas en detalle en el Capítulo 2.

La respuesta del sensor a formaldehído se registró en una ventana de potencial entre -0.6 V y +0.6 V, a una velocidad de barrido de 0.1V/s.

3.2.3. *Sensor basado en clústeres de oro*

Para el electrodo de clústeres se usó una celda electroquímica serigrafada de la marca DropSens modelo DRP-110. Este contenía un electrodo de trabajo de negro de carbono (carbon black) de 4 mm de diámetro, un electrodo auxiliar

también de negro de carbono y un electrodo pseudo-referencia de plata, todos ellos impresos en un substrato cerámico de alúmina.

Los clústeres de oro se sintetizaron por sonoquímica, usando una suspensión que contenía 0.02 mg/mL de oro, la cual fue estabilizada con un polielectrolito y luego sonicada durante 30 min con un sonicador de punta. 15 μ l de esta suspensión fueron depositados con ayuda de una micropipeta en la superficie del electrodo de trabajo, el cual posteriormente se dejó secar al aire. Este proceso se repitió 4 veces hasta alcanzar una concentración de aproximadamente 1.2 μ g de oro depositado.

Las mediciones electroquímicas se desarrollaron usando un potenciostato μ Stat 400 DropSens. La respuesta del sensor se registró por voltamperometría cíclica en una ventana de potencial entre -0.2 V y +0.8 V, a una velocidad de barrido 0.05 V/s. Todos los potenciales fueron medidos tomando como referencia el electrodo de pseudo-referencia de plata.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Sensor con nanopartículas de oro

La respuesta voltamperométrica del sensor a la presencia de formaldehído en una disolución de NaOH 0.1 M se muestra en la Figura 3.1. El voltamperograma de color negro muestra la respuesta del sensor cuando no hay formaldehído en el medio, donde no se observa pico alguno. En cambio, el voltamperograma de color rojo muestra la respuesta del sensor a 150 ppm de formaldehído. En este caso se observan dos picos anódicos, uno que aparece a -0.017 V en el barrido de ida (hacia potenciales positivos) y otro a -0.055 V en el barrido de retorno (hacia potenciales negativos).

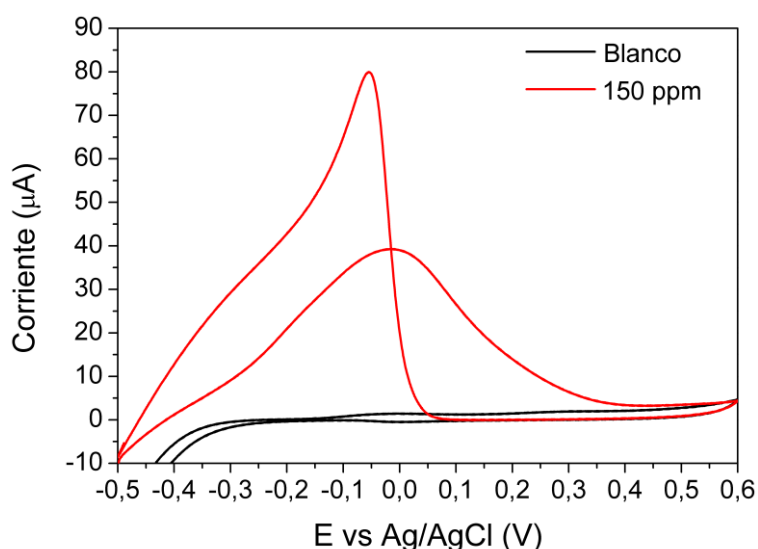
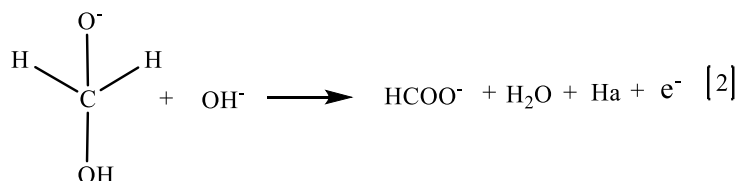
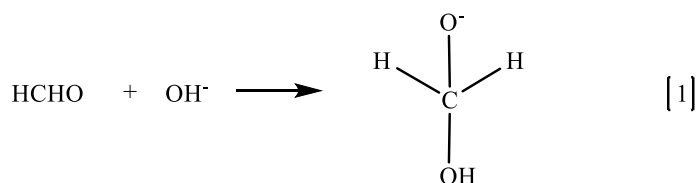


Figura 3.1. Voltamperogramas cíclicos mostrando la respuesta del sensor a la presencia (150 ppm) y ausencia de formaldehído en NaOH 0.1 M.

La oxidación electroquímica del formaldehído ha sido ampliamente estudiada por Adzic *et al.*, quien propuso un mecanismo que involucra la formación de un anión gem-diol en la disolución, el cual sufre una oxidación electroquímica para producir el ion formato.²⁷ El estudio de Adzic está basado en los reportes de Barnes y Zulman, los cuales muestran la detección de la presencia del anión gem-diol en una disolución de formaldehído usando polarografía.²⁸ Además, este proceso fue confirmado por otros autores usando otras técnicas analíticas, tal como la espectroscopía electroquímica infrarroja *in-situ*.²³

De acuerdo con la información anterior, se puede decir que las reacciones que toman parte en la superficie del electrodo y que son electro-catalizadas por las nanopartículas de oro, son las siguientes:



Por lo tanto, el pico observado en el escaneo de ida puede ser atribuido a la oxidación del gem-diol (Ecuación 1), mientras que el pico observado en el escaneo de vuelta aparece debido a la oxidación del ion formato (Ecuación 2).

Ahora bien, una vez analizada la interacción de las nanopartículas de oro con el formaldehído, se realizó un análisis de la respuesta del sensor a diferentes concentraciones de esta sustancia. La Figura 3.2 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos para cada una de las concentraciones probadas en el rango entre 30 ppm a 300 ppm. Además, se puede observar un incremento en la corriente de ambos picos acorde al aumento de formaldehído en la disolución. El pico de vuelta, que aparece a -0.055 V, muestra un crecimiento más marcado, es decir una mayor sensibilidad y, por esta razón, fue utilizado como base para elaborar la curva de calibración. Dicha curva se obtuvo representando la corriente de pico frente a la concentración de formaldehído en disolución, y se muestra en la Figura 3.3. A partir de los datos obtenidos con esta gráfica se puede calcular el límite de detección, basándose esto, en la desviación estándar de la respuesta y en la pendiente, es decir, considerando que:

$$LOD = \frac{3\sigma}{s}$$

Donde σ es la desviación estándar del intercepto en el eje "Y", y s representa la pendiente de la curva de calibración. El coeficiente de la regresión (R^2) fue de

0.998, y el límite de detección calculado fue de 6.1 ppm con una sensibilidad de 0.5 $\mu\text{A/ppm}$.

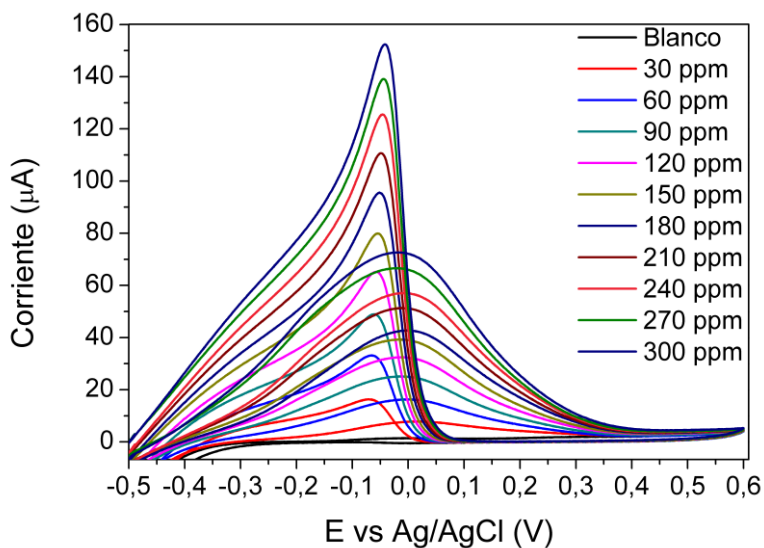


Figura 3.2. Respuesta voltamperométrica del sensor para concentraciones de formaldehído de 30 a 300 ppm, obtenidas en una disolución de NaOH 0.1 M.

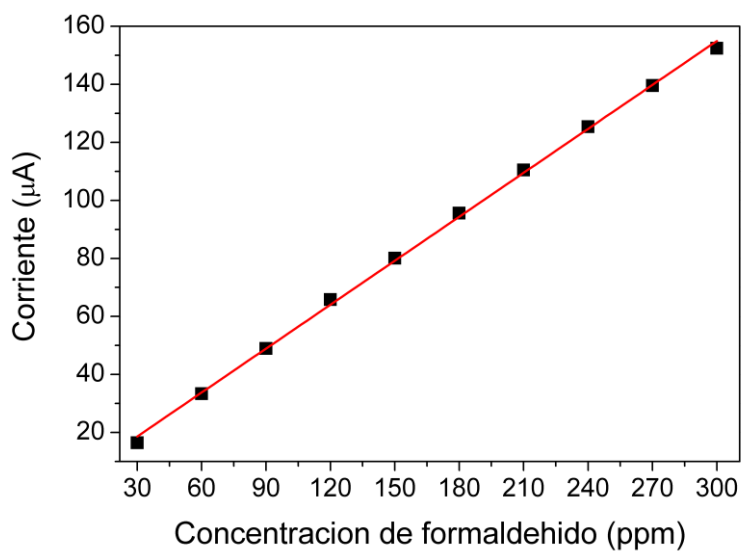


Figura 3.3. Curva de calibración realizada con la corriente máxima del pico anódico registrado a -0.055 V.

3.3.2. Sensor con clústeres de oro

La Figura 3.4 muestra la respuesta del sensor de clústeres de oro a diferentes concentraciones de formaldehído. En ella se pueden notar dos cambios con respecto a la respuesta obtenida con el sensor de nanopartículas. Primeramente, los dos picos anódicos se encuentran desplazados a potenciales más positivos, es decir, a +0.43 V y +0.3 V, respectivamente, lo cual puede ser ocasionado por el cambio de electrodo de referencia. Para el sensor de clústeres de oro, el potencial fue medido con respecto a un pseudo-referencia de plata, por lo que hay que tener en cuenta que los electrodos de pseudo-referencia pueden provocar desplazamientos de potencial, puesto que no son electrodos polarizables ideales.²⁹

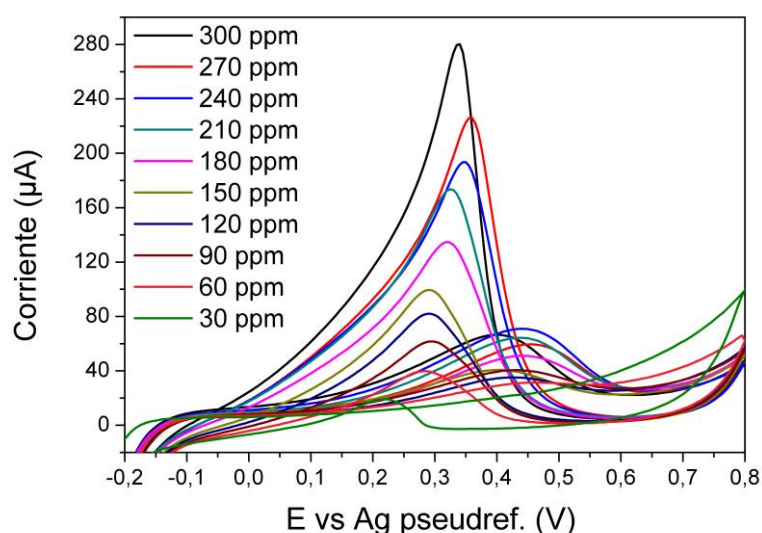


Figura 3.4. Voltamperometrías cíclicas obtenidas con un sensor electroquímico fabricado mediante el depósito de 1.2 µg de clústeres de oro en un sensor serigrafado, probado en una concentración de formaldehído de 30 a 300 ppm en una disolución 0.1 M de NaOH.

La otra notable diferencia está relacionada con el pico correspondiente a la primera oxidación del formaldehído, el cual aparece a +0.43. Este pico no crece de manera continua conforme aumenta la concentración de formaldehído en el medio, es decir, no responde de manera lineal. A pesar de esto, la respuesta del sensor a la presencia de formaldehído no se ve afectada, ya que se toma en

cuenta sólo el desempeño del pico atribuible a la segunda oxidación. Del mismo modo que en el caso de las nanopartículas, se realizó la gráfica de calibración usando la máxima corriente de este pico en un rango de 30 ppm a 300 ppm, y el resultado se muestra en la Figura 3.5. Se obtuvo un límite de detección de 28 ppm, una sensibilidad de 0.93 $\mu\text{A/ppm}$ y un coeficiente de regresión de 0.977.

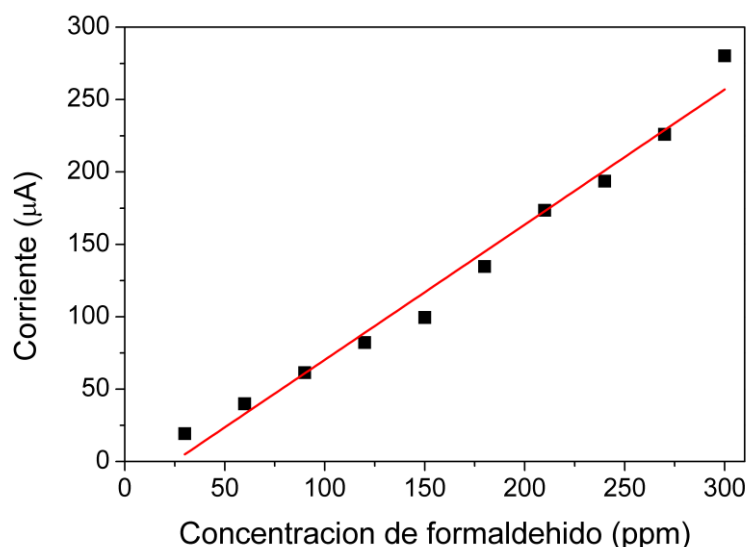


Figura 3.5. Curva de calibración elaborada usando la corriente máxima del pico anódico registrado a +0.3 V con el sensor de clústeres de oro.

3.3.3 Comparación de los dos sensores elaborados.

Con el propósito de evaluar el efecto de las nanopartículas de oro y del material compuesto CNT-PS, se fabricaron dos configuraciones de sensor, tal y como se describe en la sección 3.2. El límite de detección alcanzado con esta configuración de nanopartículas de oro es menor que el obtenido cuando se utilizaron los clústeres de oro³⁰. El límite de detección obtenido con la configuración basada en clústeres de oro, a su vez, es similar al reportado previamente usando un micro electrodo serigrafado de paladio, el cual fue de 48 ppm; sin embargo, la respuesta de este no fue lineal.⁸ Además, existen otros reportes de sensores no enzimáticos para la detección de formaldehído en medio acuoso que muestran menores límites de detección, pero cuyas configuraciones o métodos de fabricación parecen ser más complejos y no tan sencillas como las

aquí presentadas.^{9,16,17} Por mencionar algún ejemplo, en la Tabla 3.1 se enlistan los parámetros analíticos y las configuraciones de los sensores mencionados anteriormente, y el sensor que aparece con un menor límite de detección conlleva una fabricación que involucra varios pasos, lo cual es una desventaja para la fabricación a gran escala.

Tabla 3. 1. Electrodo no enzimáticos para la detección de formaldehído en medio acuoso.

Composición del electrodo	Electrolito (M)	LOD (ppm)	Referencia
Pd nanopartículas/TiO ₂ .	0.1 NaOH	0.45	16
Pd nanoalambres/GCE.	0.1 KOH	0.015	9
Pt-Pd/Nafion/GCE.	0.1 H ₂ SO ₄	0.095	17
Pd/electrodo serigrafiado.	0.1 KOH	48	8
Nanopartículas de oro/CNT	0.1 NaOH	6.1	Este trabajo
Clústeres de oro/negro de carbono	0.1 NaOH	28	31

Asimismo, con el fin de realizar una mejor comparación entre los clústeres y las nanopartículas de oro para detección de formaldehído, se preparó un sensor usando la misma configuración que el electrodo de las nanopartículas, es decir un transductor de película delgada de oro cubierto con el material compuesto de CNT-PS, sobre el cual se depositaron por drop-casting la disolución de clústeres de oro con la misma cantidad de oro que en el caso anterior. El potencial en esta ocasión también se midió con un electrodo de pseudo-referencia, pero de película delgada de oro de en vez de plata metálica. Esto no implica un cambio en cuanto a potencial, debido a que el pico tomado como base para la calibración del dispositivo aparece al mismo potencial que con el pseudo-referencia de plata. La Figura 3.6 muestra las voltamperometrías obtenidas con este sensor.

En la Figura 3.7 se muestra el gráfico de calibración producido tomando la corriente del pico que aparece alrededor de 0.3 V. A partir de esta gráfica se obtuvo un límite de detección de 8.66 ppm, el cual es menor que el valor de 28 ppm obtenido con el electrodo serigrafiado.

Este estudio pone en manifiesto, principalmente, la influencia del material compuesto de nanotubos de carbono sobre el límite de detección del sensor, es decir, la sustitución de negro de carbono por nanotubos de carbono dio lugar a un sensor que presenta un mejor límite de detección. Este efecto se había demostrado anteriormente para otras aplicaciones y es uno de los motivos principales del uso de nanotubos de carbono en sensores electroquímicos.³² Aunque los límites de detección tanto de las nanopartículas como de los clústeres de oro se encuentran en el mismo orden de magnitud, la síntesis de nanopartículas directamente sobre la superficie del electrodo sin tener que realizar una síntesis externa, tal como ocurre en el caso de los clústeres, hacen del sensor de nanopartículas de oro una mejor alternativa para el objetivo aquí planteado.

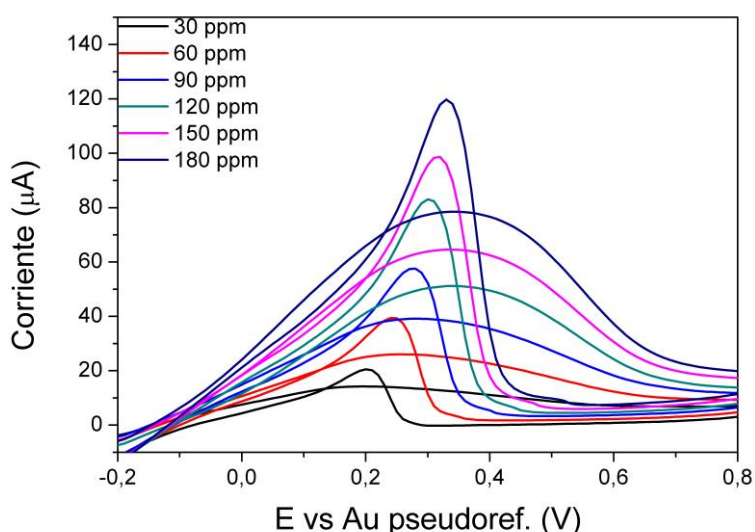


Figura 3.6 Voltamperometrías cíclica que muestran la respuesta a formaldehído del sensor fabricado con un transductor de película delgada de oro, CNT-PS y clústeres de oro.

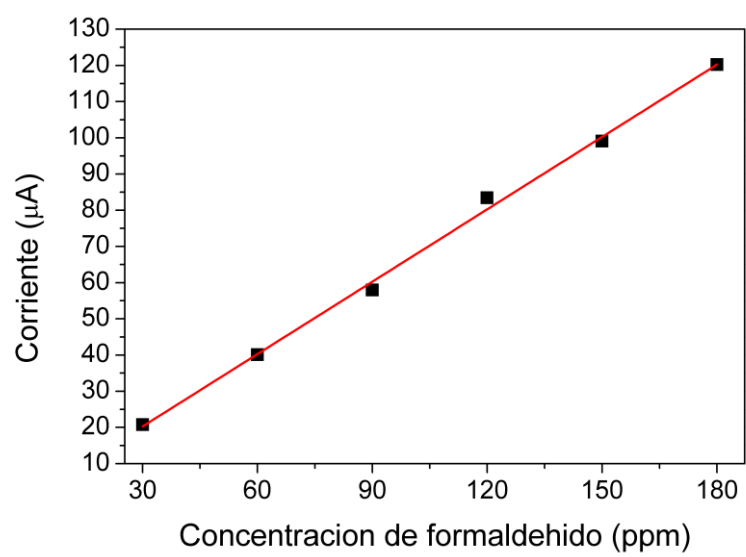


Figura 3.7. Curva de calibración obtenida con un sensor de clústeres de oro sobre nanotubos de carbono.

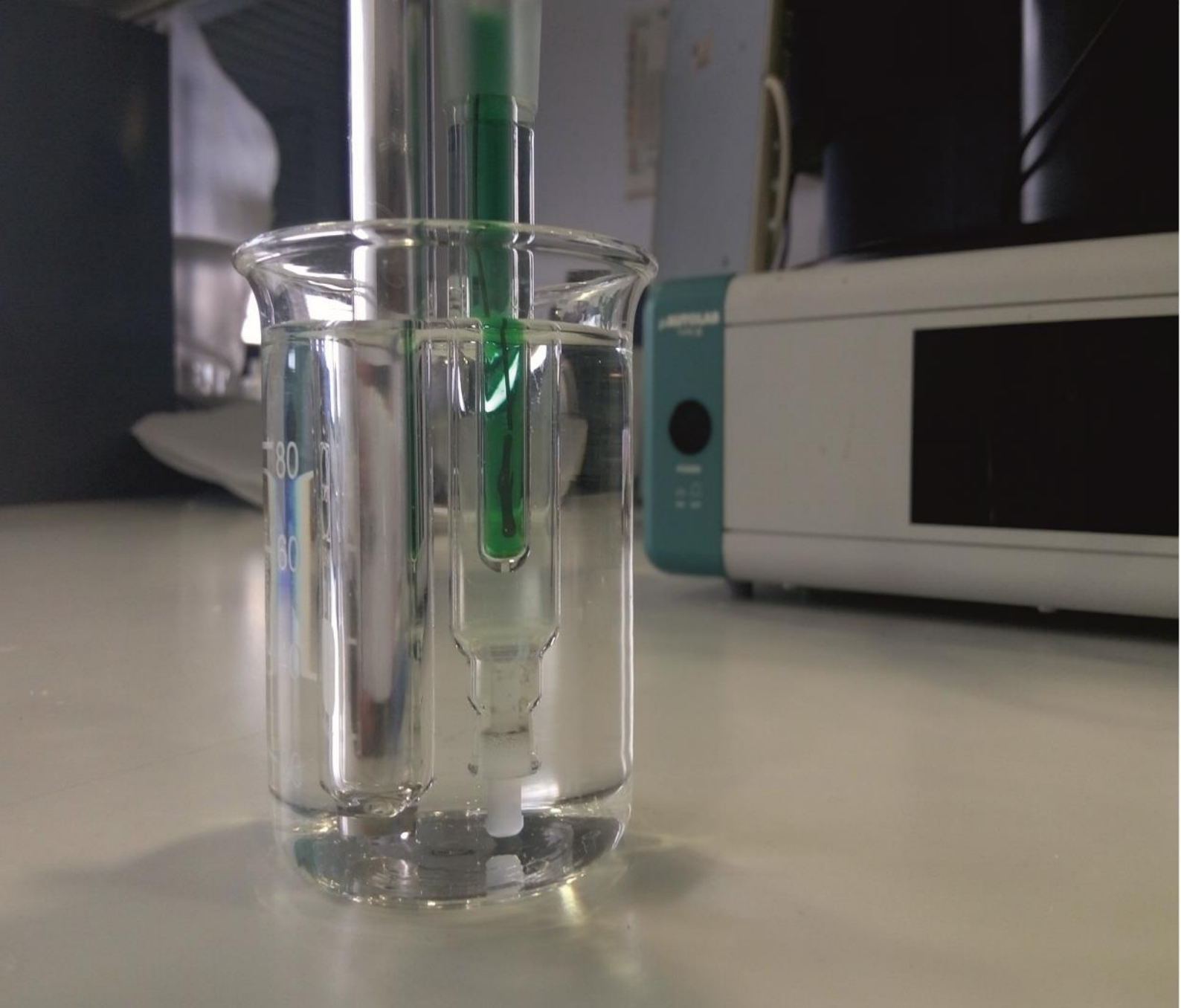
3.4. REFERENCIAS

- 1 D. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.*, 1982, **16**, 254–62.
- 2 *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde , 2-Butoxyethanol*, Lyon, France, 2004.
- 3 A. Duong, C. Steinmaus, C. M. McHale, C. P. Vaughan and L. Zhang, *Mutat. Res.*, 2011, **728**, 118–38.
- 4 H. M. Bolt and P. Morfeld, *Arch. Toxicol.*, 2013, **87**, 217–22.
- 5 D. Grosjean and B. Wright, *Atmos. Environ. - Part A Gen. Top.*, 1983, **17**, 2093–2096.
- 6 C. Economou and N. Mihalopoulos, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 1337–1347.
- 7 L. del Torno-de Román, M. A. Alonso-Lomillo, O. Domínguez-Renedo, C. Merino-Sánchez, M. P. Merino-Amayuelas and M. J. Arcos-Martínez, *Talanta*, 2011, **86**, 324–8.
- 8 J. P. Metters, F. Tan and C. E. Banks, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, **17**, 1553–1562.
- 9 Y. Zhang, M. Zhang, Z. Cai, M. Chen and F. Cheng, *Electrochim. Acta*, 2012, **68**, 172–177.
- 10 A. Vaškelis, R. Tarozaitė, A. Jagminiene, L. T. Tamašiunaite, R. Juškeenas and M. Kurtinaitiene, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 407–416.
- 11 E. a Batista and T. Iwasita, *Langmuir*, 2006, **22**, 7912–7916.
- 12 P. Olivi, L. O. S. Bulhões, B. Beden, F. Hahn, J. M. Léger and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **330**, 583–594.
- 13 X. Zhang, Y. Murakami, K. Yahikozawa and Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 223–227.
- 14 S. Park, Y. Xie and M. J. Weaver, *Langmuir*, 2002, **18**, 5792–5798.

- 15 G.-Y. Gao, D.-J. Guo and H.-L. Li, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 1094–1098.
- 16 Q. Yi, F. Niu and W. Yu, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 3155–3161.
- 17 Z.-L. Zhou, T.-F. Kang, Y. Zhang and S.-Y. Cheng, *Microchim. Acta*, 2009, **164**, 133–138.
- 18 T. Zerihun and P. Gründler, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **441**, 57–63.
- 19 A. N. Correia, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, I. De Química, D. S. Carlos, U. D. S. Paulo and S. C. Sp, 1999, **10**, 478–482.
- 20 M. Enyo, *J. Appl. Electrochem.*, 1985, **15**, 907–911.
- 21 M. Bełtowska-Brzezinska, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 1193–1198.
- 22 M. L. Avramov-Ivić, N. A. Anastasijević and R. R. Adžić, *Electrochim. Acta*, 1990, **35**, 725–729.
- 23 R.-W. Yan and B.-K. Jin, *Chinese Chem. Lett.*, 2013, **24**, 159–162.
- 24 K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Kumazawa, N. Tateishi, Y. Takasu, K. Yasuda and Y. Matsuda, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 453–455.
- 25 L. Alves, B. Ballesteros, M. Boronat, J. R. Cabrero-Antonino, P. Concepción, A. Corma, M. A. Correa-Duarte and E. Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10251–10261.
- 26 A. Corma, P. Concepción, M. Boronat, M. J. Sabater, J. Navas, M. J. Yacaman, E. Larios, A. Posadas, M. A. López-Quintela, D. Buceta, E. Mendoza, G. Guilera and A. Mayoral, *Nat Chem*, 2013, **5**, 775–781.
- 27 P. K. Aneesh, S. R. Nambiar, T. P. Rao and A. Ajayaghosh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 8529–8535.
- 28 R. R. Adžić, M. I. Avramov-Ivić and A. V. Tripković, *Electrochim. Acta*, 1984, **29**, 1353–1357.
- 29 G. Inzelt, in *Handbook of Reference Electrodes*, ed. Springer-Verlag,

Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 331–332.

- 30 D. Barnes and P. Zuman, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1973, **46**, 323–342.
- 31 M. R. Baez-Gaxiola, C. Fernández-Sánchez and E. Mendoza, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 538–542.
- 32 S. Su, W. Wu, J. Gao, J. Lu and C. Fan, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18101.



CAPÍTULO

4

Micropartículas de plata para detección de sucralosa

En este capítulo se reporta la elaboración de un sensor electroquímico para la detección voltamperométrica de sucralosa e iones cloruro ($\text{Cl}(\text{I})$) en medio acuoso basado en el transductor de CNT-PS modificado con micropartículas dendríticas de Ag.



4.1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido la afinidad de los iones Cl^- con los iones Ag^+ . Así, se ha reportado que su presencia induce la formación de precipitados de AgCl durante el proceso de oxidación de la plata.¹ En este sentido, electrodos basados en plata han sido aplicados para la detección de cloro libre en agua.^{2,3} A partir de estos trabajos, y teniendo como hipótesis que la plata podría tener la habilidad de interaccionar con otros compuestos orgánicos clorados, en este capítulo se explora la posibilidad de usar micropartículas de plata para la detección electroquímica de compuestos clorados como la sucralosa.

La sucralosa (4-cloro-4-desoxi- α -D galactopiranosido de 1,6-dicloro-1,6-didesoxi- β -D-fructofuranosilo) es un edulcorante artificial muy usado en productos no calóricos, especialmente en aquellos que requieren procesos térmicos a temperaturas moderadas para su elaboración, como por ejemplo los productos horneados y algunas bebidas calientes. A diferencia de otros endulzantes artificiales, el uso de la sucralosa está ampliamente distribuido, debido precisamente a su estabilidad térmica, pues esta molécula soporta temperaturas de hasta 119 °C, antes de ser degradada.^{4,5}

La Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA: *Food and Drug Administration*) de los Estados Unidos categoriza a la sucralosa como segura para consumo humano,⁶ aun cuando todavía no hay información suficiente para predecir completamente el riesgo potencial de la sucralosa al medio ambiente. La sucralosa es escasamente degradable durante los tratamientos convencionales de aguas residuales, y su presencia ha sido detectada en muestras de aguas costeras y ríos empleando técnicas cromatográficas.⁷ Algunos reportes indican que la detección de sucralosa puede ser usada como un indicador de descarga antropogénica y contaminación de agua.^{8,9} Así, esta molécula se halla catalogada como contaminante emergente, indicando que su monitorización y control en aguas se hará necesaria en un futuro próximo.

La sucralosa aparece por primera vez en el año 2009 en la revisión bianual realizada por Richardson, la cual tiene como objetivo resumir los desarrollos en análisis de contaminantes emergentes en aguas. Desde entonces, muchos

grupos de investigación se han sumado a la tarea tanto de detección como de evaluación de los efectos adversos que tiene este contaminante emergente sobre el medio ambiente.¹⁰⁻¹²

Los pocos reportes que se pueden encontrar que tratan sobre el desarrollo de técnicas analíticas para la detección de sucralosa se basan en la aplicación de técnicas instrumentales clásicas como la cromatografía líquida o de gases.^{13,14} Sin embargo, hasta la fecha, existen muy pocos trabajos centrados en el desarrollo de sensores electroquímicos para detección de edulcorantes artificiales, entre ellos, la sucralosa.¹⁵⁻¹⁷ D.P. Nikolelis publicó un dispositivo electroquímico ideado para el monitoreo de sucralosa, la cual está basada en membranas lipídicas de doble capa estabilizadas superficialmente. La adsorción de la sucralosa a estas membranas produce un incremento en la corriente iónica, debido a la alteración de los campos electrostáticos de la membrana lipídica.

4.2. DETALLES EXPERIMENTALES

La sucralosa, AgNO_3 , NaOH , KNO_3 , y el KCl grado reactivo fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Todas las disoluciones fueron preparadas usando agua desionizada.

Como electrolito soporte para todos los análisis electroquímicos se usó una disolución de NaOH 0.1 M, la cual también se utilizó para preparar una disolución concentrada de sucralosa de 1000 ppm.

La fabricación del sensor electroquímico basado en CNT-PS y micropartículas dendríticas de Ag (1 ciclo) se ha descrito en el Capítulo 2. Todas las medidas se realizaron empleando una celda electroquímica que incluye un electrodo auxiliar de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl , conectada a un potencióstato μ -Autolab tipo III (Ecochemie), controlado con el paquete de software GPES 4.7 (General Purpose Electrochemical System).

El análisis electroquímico se realizó como sigue: primeramente, se llevaron a cabo 5 ciclos de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -0.2 a +0.6 V a una velocidad de escaneo de 100 mV/s en NaOH 0.1 M para estabilizar la señal.

Después se realizaron adiciones subsecuentes de KCl o sucralosa hasta alcanzar la concentración deseada en disolución. La respuesta del sensor se registró por voltamperometría cíclica bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Comportamiento del sensor en medio alcalino

El estudio del comportamiento electroquímico de las dendritas de plata en medio alcalino fue abordado en el Capítulo 2 (véase la Sección 2.5). Resumiendo, la voltamperometría cíclica obtenida aplicando un potencial entre -0.6 y +1.0 V muestra varios picos anódicos y catódicos, los cuales corresponden a la oxidación de Ag^0 a Ag^+ , y posteriormente a Ag^{2+} . Cuando la ventana de potencial se reduce de -0.2 a +0.6 V, sólo se obtienen los picos relacionados con el proceso de oxidación-reducción de Ag^0/Ag^+ . Esta será la ventana de potencial utilizada para registrar la respuesta del sensor.

Primeramente, debe mencionarse que para empezar a realizar medidas con este dispositivo es necesario realizar varios ciclos de voltamperometría cíclica en el electrolito soporte para obtener una respuesta estable de oxidación / reducción de las partículas de Ag. Dichos ciclos provocan la redisolución y redeposición de la Ag, y, con ello un reordenamiento de las estructuras generadas, consiguiendo partículas más estables.

Esta reorganización de la superficie de la plata en medio alcalino ha sido estudiada por otros autores. Droog y Huisman¹⁸ realizaron varios ciclos de óxido-reducción con un electrodo de disco de plata policristalino y pulido mecánicamente, y pusieron de manifiesto que dichos ciclos cambiaban la superficie del electrodo pasando de ser completamente lisa a mostrar una estructura nodular-rugosa. Además, llevaron a cabo un estudio por voltamperometría cíclica con el electrodo antes y después de dichos ciclos, registrando un aumento de corriente y de área activa de la superficie nodular de Ag con respecto a la lisa.

En el caso de la presente tesis, se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido de la superficie recién depositada y después de la aplicación de 5 ciclos por voltamperometría cíclica en NaOH 0.1 M. La imagen de la superficie resultante se muestra en la Figura 4.1. Las microdendritas de plata recién

depositadas se pueden observar en la Figura 4.1(a), mientras que en la Figura 4.1(b), se muestra la superficie del electrodo tras la aplicación de dichos ciclos, donde se pueden observar cúmulos de nanopartículas de plata de menor tamaño que las dendritas de la primera imagen, pero en mayor número y con mayor cobertura del sustrato. Estas estructuras son producto de la redisolución y el redepósito de plata en cada ciclo de óxido-reducción. La geometría de estas partículas es termodinámicamente más estable dando lugar a una señal electroquímica también más estable.

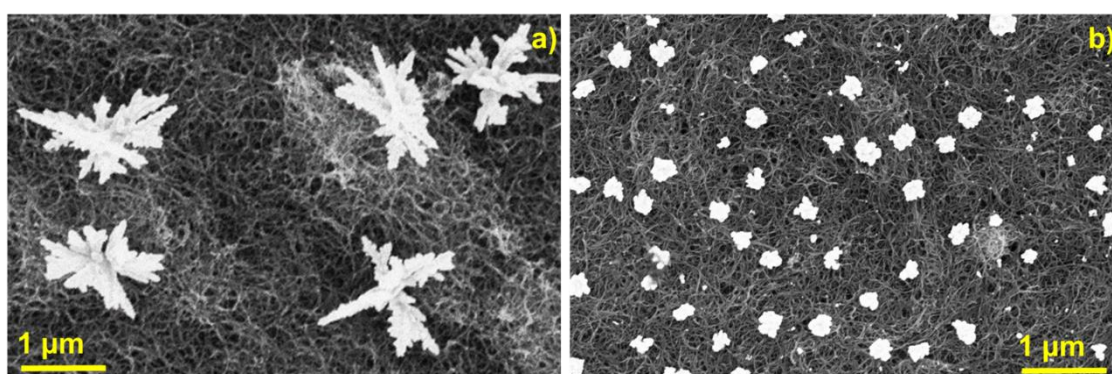


Figura 4.1. Imágenes de SEM de la superficie del transductor de CNT-PS a) una vez electrodepositados los agregados de partículas de Ag y, b) después de 5 ciclos de óxido-reducción en NaOH 0.1 M. La escala presentada para ambas es de 1 μm.

4.3.2. Detección de iones cloruro

La Figura 4.2 muestra el voltamperograma cíclico resultante de la óxido-reducción de las microdendritas de plata en el electrolito de soporte. En él se observan todos los picos atribuidos a la oxidación de plata de Ag^0 a Ag^+ , siendo los más visibles el pico anódico (A3) y el pico catódico (C1), descritos en la Figura 2.18 del Capítulo 2. Cuando se agrega a la disolución 74.5 ppm de KCl, el voltamperograma cíclico registrado, representado en la Figura 4.2, muestra un crecimiento en altura del pico A3, así como también una ligera reducción de la altura de pico C1. Los picos A1 y A2 que aparecen poco resueltos en estos voltamperogramas, también se ven afectados por la presencia de KCl en disolución.

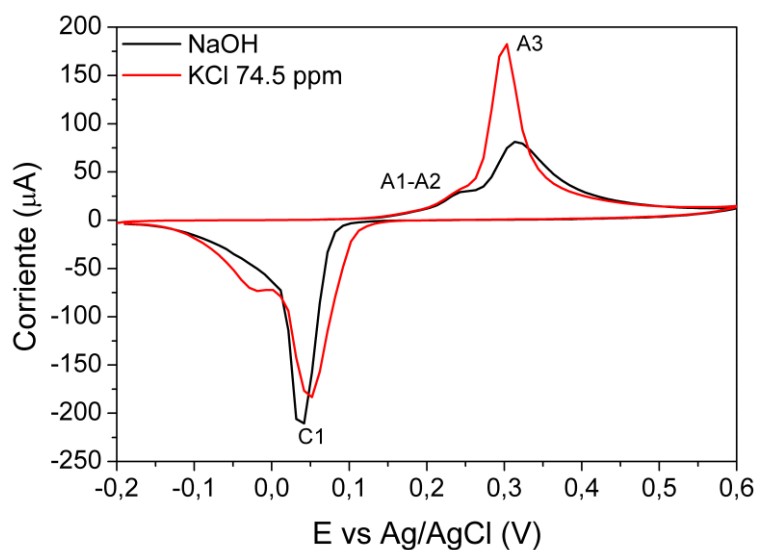


Figura 4.2. Voltamperometría cíclica realizada en NaOH 0.1 M mostrando la respuesta del sensor a la presencia de 74.5 ppm de KCl.

Con el fin de poder dilucidar el grado de interacción entre la Ag y los aniones Cl^- se hicieron medidas con el sensor en presencia de tres concentraciones diferentes de KCl. En la Figura 4.3 se muestra los voltamperogramas cíclicos para cada una de ellas. Primeramente, se observa que si se aumenta la concentración del analito hasta 372.5 ppm, el pico A3 disminuye su tamaño y empieza a aparecer un nuevo pico a 0.22 V. A medida que la concentración se sigue elevando, este pico anódico se desplaza hacia la izquierda y el pico A3 desaparece. Este tipo de comportamiento es muy similar al descrito por otros autores. Por ejemplo, Compton y colaboradores,³ realizaron un estudio similar empleando un sensor serigrafado modificado con nanopartículas de plata y observaron que para concentraciones de KCl de hasta 2 mM (150 ppm) el pico registrado, atribuido a la oxidación de Ag^0 a Ag^+ , crecía y, a su vez, empezaba a aparecer un segundo pico, el cual atribuyeron a la formación de AgCl. Cuando la concentración de KCl se aumentaba a 8 mM, la situación se revertía y, al seguir elevando la concentración de KCl, el pico atribuido a la formación de AgCl aumentaba de tamaño mientras que, por el contrario, el pico de oxidación de plata tendía a desaparecer. Así, en el rango de 0 a 2 mM, la presencia de iones

cloruro podía calibrarse ya que facilitaba la oxidación de plata, y provocaba un aumento de la corriente del pico propio de este proceso.

Por otro lado, en la Figura 4.3 también se pueden observar los cambios que experimenta el pico catódico C1 conforme aumenta la concentración de KCl. Para las concentraciones de 372.5 y 745 ppm este pico disminuye notablemente su tamaño y se desplaza ligeramente hacia potenciales más negativos. Como se mencionó anteriormente, a elevadas concentraciones de ion cloruro presentes en la disolución se favorece la formación de AgCl, el cual es un compuesto insoluble y precipita, como consecuencia la cantidad de plata presente en el sensor es cada vez más reducida. Es por ello que el tamaño del pico de reducción disminuye.

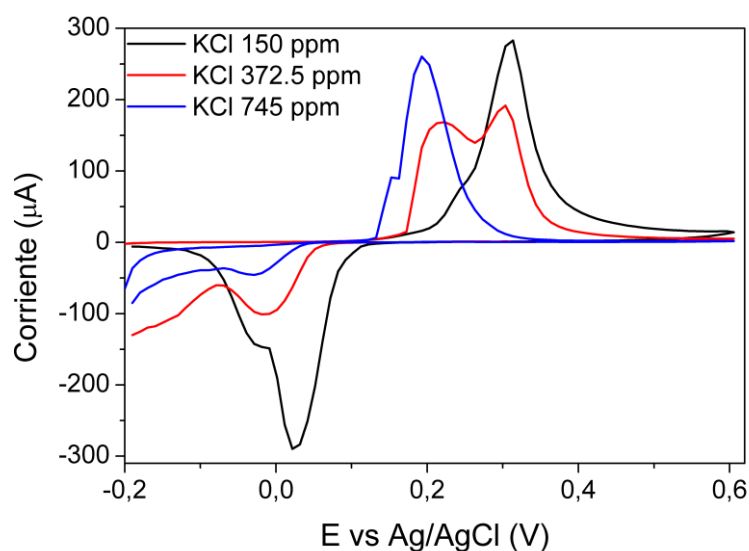


Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos mostrando los cambios producidos en la señal de Ag como consecuencia de la presencia de diferentes concentraciones de KCl en la solución.

A partir de los resultados anteriores se realizó una variación en la concentración de KCl en el rango de 18.7 ppm a 150 ppm. Los voltamperogramas registrados se muestran en la Figura 4.4. En ella se puede observar que la corriente máxima del pico A3 se incrementa a la vez que existe más presencia de Cl⁻ en la disolución. Bajo estas condiciones el pico C1, relacionado con el proceso de reducción de plata, no se ve significativamente afectado, lo que indica que la cantidad de plata presente en el sensor no cambia significativamente.

La interacción de los Cl^- con la plata afecta la oxidación de este metal hasta 150 ppm sin dar paso a la formación de AgCl . Gracias a esto, no se pierde la plata por disolución, y el sensor puede seguir utilizándose para realizar múltiples mediciones, ya que la plata se regenera después del proceso de reducción.

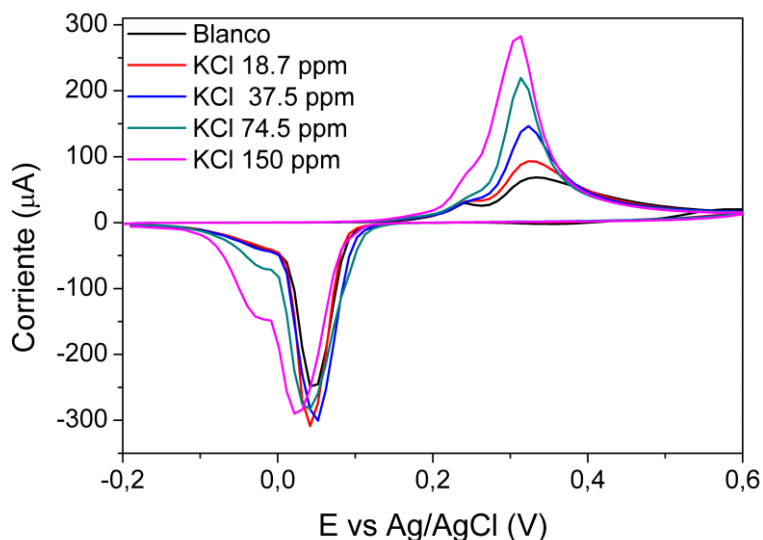


Figura 4.4. Respuesta del sensor a concentraciones crecientes de KCl en un rango entre 18.7 y 150 ppm.

Además, cabe destacar que la respuesta obtenida por el sensor es directamente proporcional a la concentración de Cl^- . La recta de calibración correspondiente se muestra en la Figura 4.5, donde se observa que, para el rango completo de concentración probado de 18.7 ppm a 150 ppm, se obtiene una respuesta lineal. A partir de los datos obtenidos con esta recta se puede calcular el límite de detección (LOD), empleando el criterio 3σ en el que:

$$LOD = \frac{3\sigma}{s}$$

Donde σ es la desviación estándar del intercepto en el eje "Y", y s representa la pendiente de la curva de calibración. Usando esta metodología, el LOD calculado fue de 31.7 ppm, con una sensibilidad de 1.5 ppm/ μA y un coeficiente de regresión de 0.93.

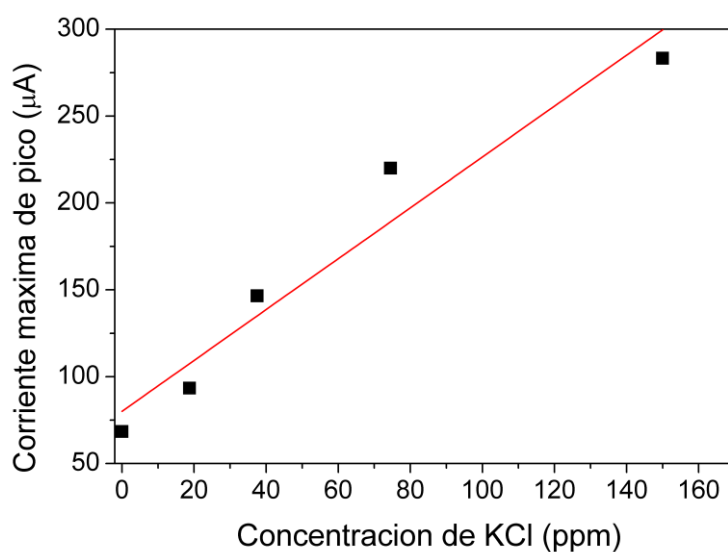


Figura 4.5. Curva de calibración obtenida con el sensor de CNT-PS y microdendritas de plata para concentraciones de KCl entre 18.7 y 150 ppm.

4.3.3. Detección de Sucralosa

Tomando como base la interacción de la plata con los iones Cl^- , se abordó el estudio de la aplicación del sensor desarrollado con una molécula organoclorada. La sucralosa, de fórmula molecular 4-cloro-4-desoxi- α -D-galactopiranosido de 1,6-dicloro-1,6-didesoxi- β -D-fructofuranosilo, se sintetiza mediante la cloración de la molécula de sucrosa, donde los átomos de cloro reemplazan tres grupos hidroxilo. La Figura 4.6 muestra su estructura.

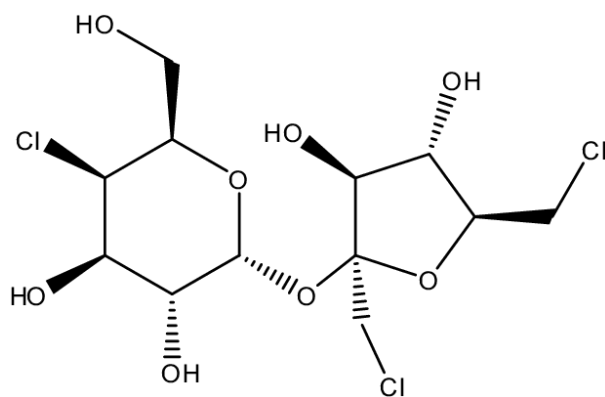


Figura 4.6. Estructura química de la sucralosa.

El procedimiento seguido para la detección de sucralosa es el mismo que para la detección de iones Cl^- en disolución. Así, en la Figura 4.7 se presenta la respuesta del sensor de micropartículas de plata a diferentes concentraciones de sucralosa. En ella se puede observar los voltamperogramas cíclicos característicos del proceso de óxido-reducción de la plata, y como la presencia de sucralosa en el medio influye en la corriente del pico A3 registrado. En la Figura 4.7(b) se muestra un gráfico que representa la corriente máxima del pico A3 para cada concentración de sucralosa probada, observando que la respuesta a este analito no es lineal.

Además, la respuesta del sensor es irreproducible y, aunque la tendencia es similar cuando se trabajaba en el rango de sucralosa descrito, las corrientes registradas variaban significativamente. Este comportamiento puede ser debido al grado de interacción de la sucralosa con la Ag, el cual podría variar dependiendo de la orientación de esta molécula al interaccionar con la misma. Por ello, con el fin de mejorar la respuesta del sensor, se realizó un pretratamiento a las disoluciones de sucralosa, que se describe a continuación.

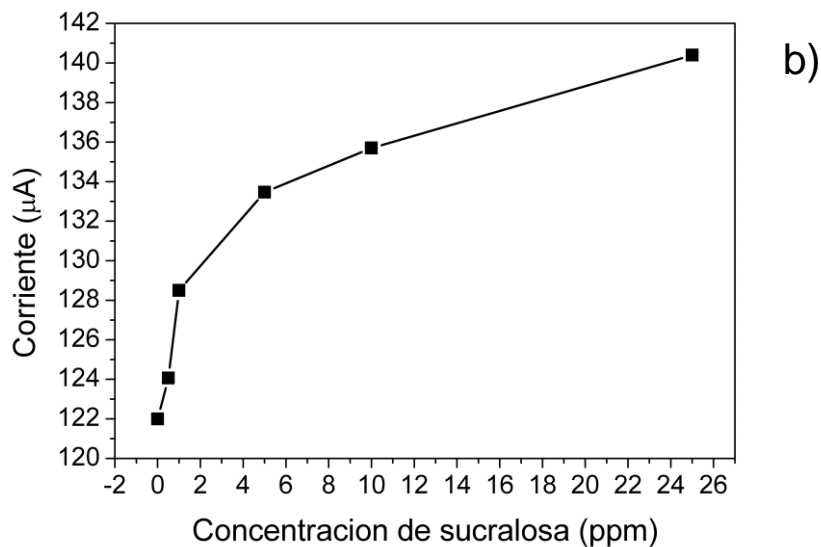
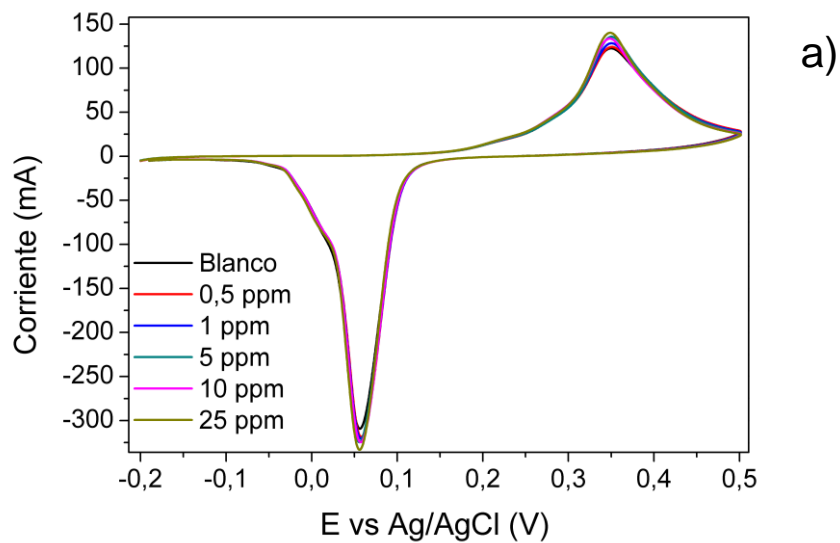


Figura 4.7. (a) Voltamperogramas cíclicos derivados de la respuesta del sensor a diferentes concentraciones de sucralosa en medio alcalino. (b) Calibración obtenida a partir de la corriente máxima del pico A3.

Si bien la sucralosa es una molécula organoclorada considerada estable, esta se descompone bajo ciertas condiciones. La estabilidad de la sucralosa a altas temperaturas ha sido abordada por diferentes grupos de investigación bajo distintas condiciones. Bannach *et al.*⁵ realizó un estudio termogravimétrico para sucralosa, encontrando que calentándola desde 119 °C hasta 132 °C, la descomposición de la molécula generaba H₂O y HCl. En otro estudio, Oliveira

*et al.*¹⁹ encontraron resultados similares, reportando la descomposición de la sucralosa a 125 °C con la formación de HCl y otros compuestos. Hutchinson *et al.*²⁰ estudiaron la estabilidad de la sucralosa en medio acuoso a diferentes valores de pH y a temperaturas desde 100 °C hasta 180 °C. Sus resultados indicaron que conforme aumentaba la temperatura de calentamiento también aumentaba la degradación de la molécula y la producción de HCl. Además, a temperaturas más bajas, se liberaba más HCl a pH 11 que a pH 3 y 7.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se llevó a cabo la degradación térmica de sucralosa en medio alcalino con el fin de mejorar la interacción con el sensor de micropartículas de plata. Para esto, una disolución de sucralosa de 1000 ppm diluida en NaOH 0.1 M (pH 13) fue calentada durante 5 minutos a 100 °C. A continuación, se dejó enfriar y se utilizó como disolución madre para el análisis de sucralosa con el sensor desarrollado. Los resultados se muestran en la Figura 4.8, donde se probaron concentraciones de sucralosa degradada desde una concentración de 50 ppm hasta 1000 ppm. Se puede observar el aumento de tamaño del pico A3 de 50 a 100 ppm. En la siguiente concentración probada, 500 ppm, ya se puede notar la aparición a +0.25 V del pico atribuido a la formación de AgCl, el cual aumenta de tamaño al incrementar la concentración de sucralosa hasta 1000 ppm. Por otro lado, el pico de reducción C1 también se ve afectado por el proceso de interacción con la sucralosa. Este empieza a reducir su tamaño a partir de 100 ppm de concentración de sucralosa debido a la formación del precipitado de AgCl. Además, dado que el comportamiento electroquímico del sensor en presencia de sucralosa degradada es muy similar al presentado con KCl, es posible confirmar que la degradación de la sucralosa da lugar a la liberación de Cl⁻, los cuales interaccionan de forma más efectiva con las micropartículas de Ag del sensor.

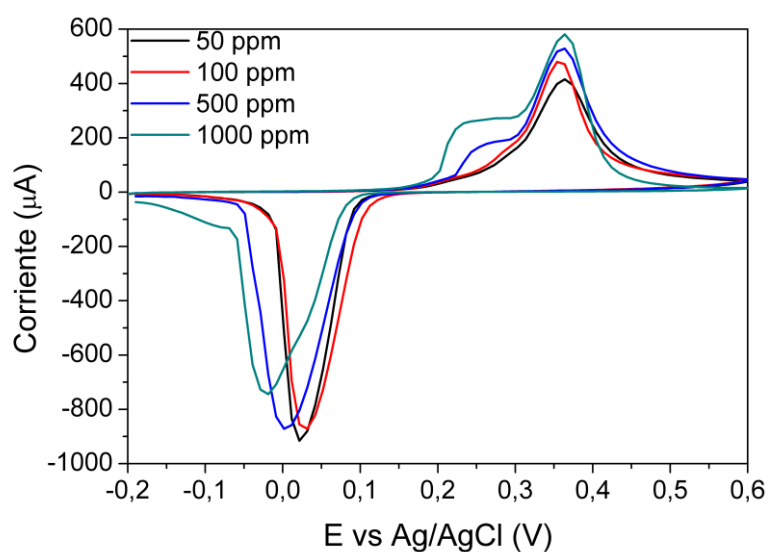


Figura 4.8. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en presencia de altas concentraciones de sucralosa degradada de 50 a 1000 ppm.

A partir de estos resultados, se caracterizó la respuesta del sensor a concentraciones de sucralosa de 0.1 ppm a 100 ppm. La Figura 4.9 presenta los voltamperogramas cíclicos derivados de este análisis. Tomando nuevamente el pico A3 como referencia para la respuesta del sensor, en este se puede observar un crecimiento directamente relacionado con el aumento de la concentración de sucralosa. Sin embargo, a diferencia del caso de la disolución de sucralosa sin degradar, en esta ocasión el crecimiento sí es lineal. Esto se puede confirmar en la Figura 4.10, que muestra la curva de calibración correspondiente, donde el rango lineal evaluado es de 1 a 100 ppm. A partir de esta gráfica y usando el criterio 3σ se calculó un límite de detección de 4.4 ppm, ($R^2 = 0.997$), el cual es muy similar al obtenido por Nikolelis para su biosensor de membranas lipídica bicapa, con la que reportó un LOD de $3.8 \mu\text{M}$ (1.51 ppm) en un rango lineal de 5 - $50 \mu\text{M}$ (1.98 - 19.88 ppm).¹⁵ Cabe destacar que la configuración del sensor aquí presentado es mucho más sencilla que el fabricado con membranas lipídicas.

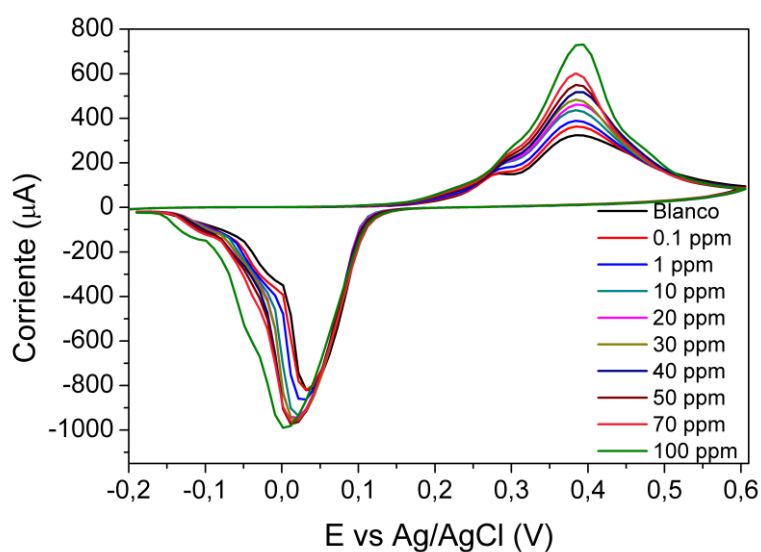


Figura 4.9. Perfil de respuesta del sensor de microdendritas de plata a un rango de concentración de sucralosa degradada desde 0.1 ppm hasta 100 ppm.

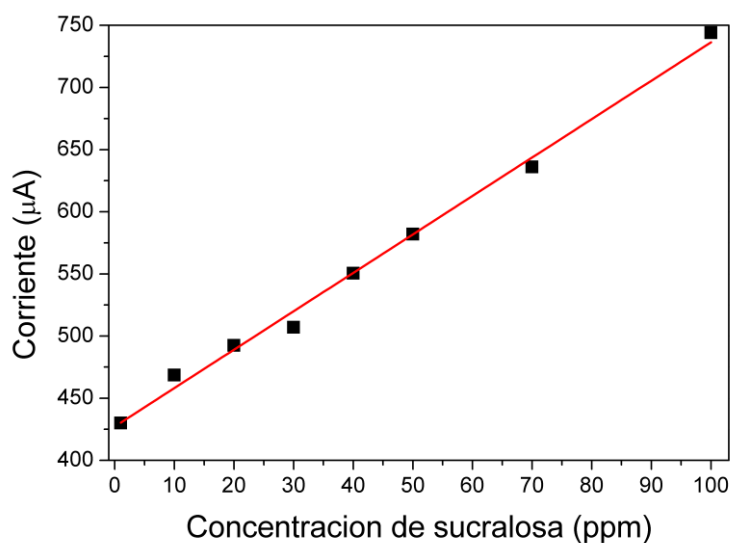


Figura 4.10. Gráfico de calibración para concentraciones de sucralosa degradada de 1 a 100 ppm, mostrando la respuesta lineal del dispositivo.

Con el fin de probar la reproducibilidad de la señal del sensor se llevó a cabo un estudio realizando múltiples voltamperogramas cíclicos bajo las mismas condiciones ya mencionadas previamente, para una concentración de sucralosa de 100 ppm. Después de cada medición, el sensor se extrajo de la disolución,

se lavó con agua destilada para volver a introducirlo en la disolución de trabajo y realizar una nueva medida. El proceso se repitió 10 veces, y se registró la corriente máxima obtenida del pico A3. Este valor se graficó en función del número de repeticiones y el resultado se muestra en la Figura 4.11, donde se puede observar que los puntos fluctúan ligeramente en el rango de 714 a 736 μA con un valor medio de 723.5 μA y una desviación estándar de 6.7 μA . A la vista de los resultados se puede afirmar que la reproducibilidad del sensor es buena.

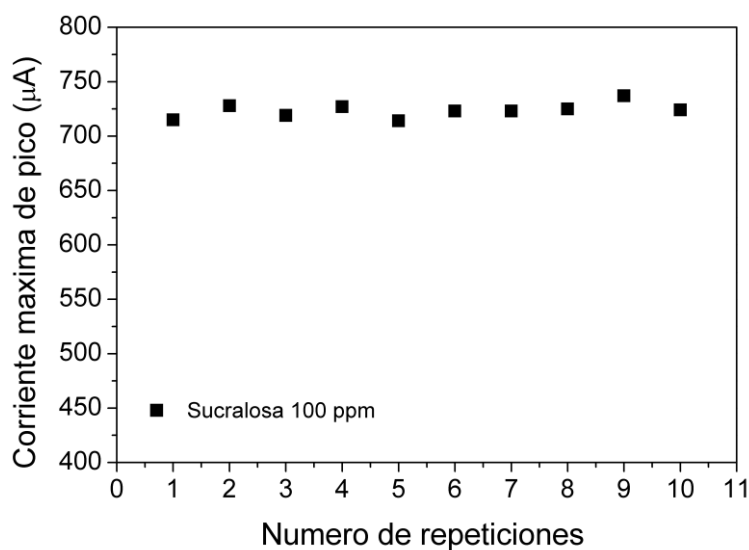
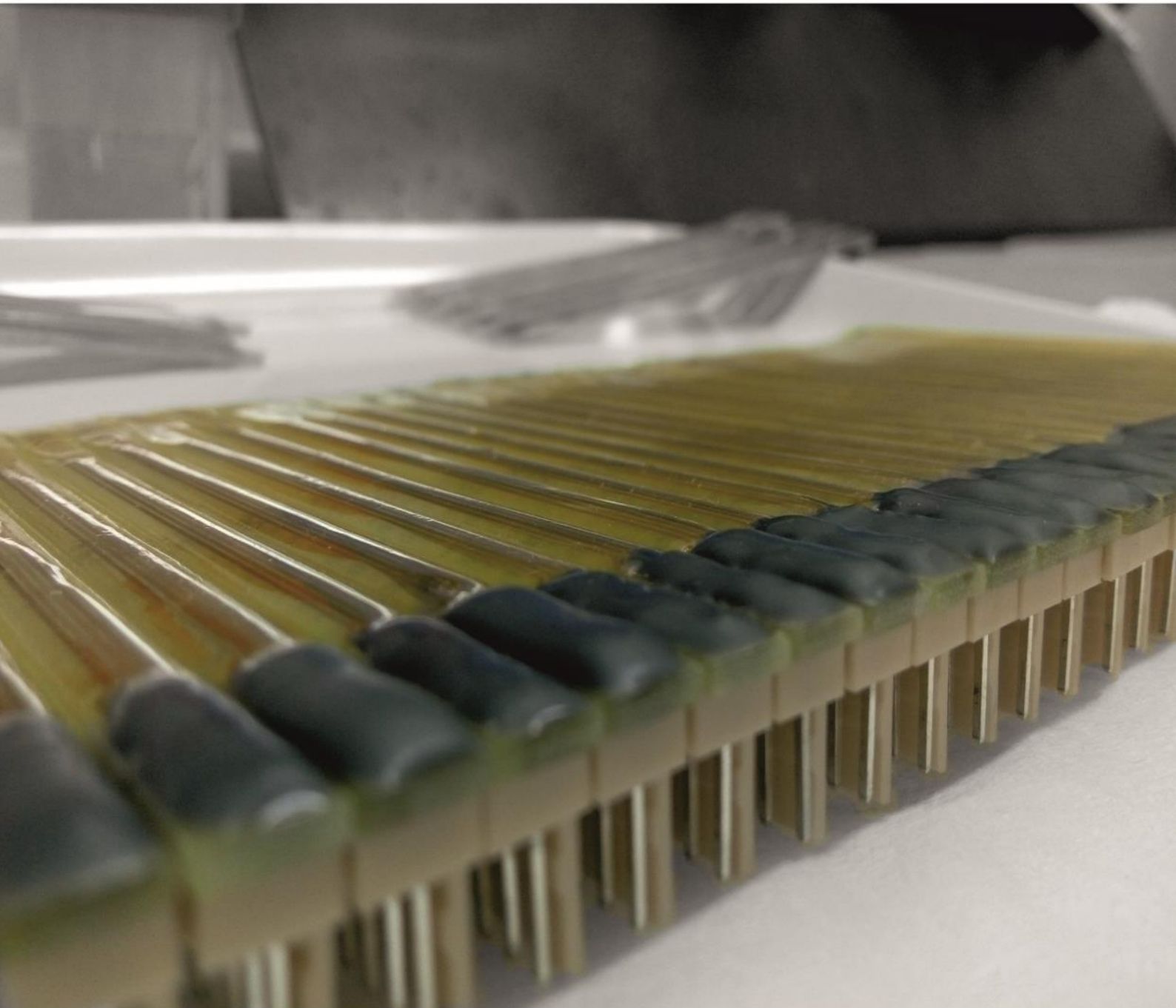


Figura 4.11. Gráfico que registra la corriente máxima obtenida del pico A3 para una concentración fija de sucralosa de 100 ppm, en función del número de repeticiones del experimento.

4.4. REFERENCIAS

- 1 A. G. Brolo and S. D. Sharma, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 1375–1384.
- 2 M. Jović, F. Cortés-Salazar, A. Lesch, V. Amstutz, H. Bi and H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **756**, 171–178.
- 3 H. S. Toh, C. Batchelor-McAuley, K. Tschulik and R. G. Compton, *Analyst*, 2013, **138**, 4292.
- 4 S. Dong, G. Liu, J. Hu and M. Zheng, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2946.
- 5 G. Bannach, R. R. Almeida, L. G. Lacerda, E. Schnitzler and M. Ionashiro, *Eclética Química*, 2009, **34**, 21–26.
- 6 U. FDA, *Code of Federal Regulations, Foods and drugs*, 2013.
- 7 D. B. Mawhinney, R. B. Young, B. J. Vanderford, T. Borch and S. A. Snyder, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 8716–8722.
- 8 J. Oppenheimer, A. Eaton, M. Badruzzaman, A. W. Haghani and J. G. Jacangelo, *Water Res.*, 2011, **45**, 4019–4027.
- 9 N. Perkola and P. Sainio, *Environ. Pollut.*, 2014, **184**, 391–6.
- 10 S. Richardson and T. a Ternes, *Anal. Chem.*, 2014, **81**, 4645–4677.
- 11 S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 4645–4677.
- 12 S. D. Richardson and S. Y. Kimura, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 546–582.
- 13 I. Ferrer, J. A. Zweigenbaum and E. M. Thurman, .
- 14 M. G. Kokotou, A. G. Asimakopoulos and N. S. Thomaidis, *Anal. Methods*, 2012, **4**, 3057.
- 15 D. P. Nikolelis and S. Pantoulis, *Biosens. Bioelectron.*, 2000, **15**, 439–444.
- 16 D. P. Nikolelis and S. Pantoulis, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 5945–5952.

- 17 D. P. Nikolelis, S. Pantoulas, U. J. Krull and J. Zeng, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1025–1031.
- 18 J. M. M. Droog and F. Huisman, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1980, **115**, 211–224.
- 19 D. N. Oliveira, M. Menezes and R. R. Catharino, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 1–5.
- 20 S. A. A.-H. Hutchinson S.A. A4 - Ho, G.S. A4 - Ho, C.T., *Food Rev. Int.*, 1999, **v. 15**, 249-261–1999 v.15 no.2.



CAPÍTULO

5

Bi para detección de iones de metales pesados

En el presente capítulo se describe la caracterización analítica de un sensor electroquímico para la detección de iones de metales pesados (Cadmio Cd^{2+}) y Plomo (Pb^{2+}), basado en el transductor de CNT-PS modificado con bismuto (Bi) como elemento de reconocimiento, empleando las técnicas de voltamperometría de onda cuadrada (SWV) y redisolución anódica (ASV).



5.1 INTRODUCCIÓN

El Cd^{2+} y el Pb^{2+} son dos metales pesados presentes naturalmente en la corteza terrestre. Estos metales han sido utilizados por la humanidad desde hace miles de años, y aunque igual de milenarios son los casos documentados de envenenamiento por Pb^{2+} ,¹ este metal aún se sigue utilizando en la actualidad, y con mayor frecuencia en la industria y la tecnología. Sumado a esto, la actividad antropogénica ha provocado que se incremente la concentración de estos dos metales pesados en aguas superficiales.^{2,3}

A mediados de la década de los setenta, la Unión Europea emitió regulaciones con respecto a la emisión de metales pesados.⁴ El Cd^{2+} , al igual que el Pb^{2+} , mercurio y níquel, se encuentra en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de las políticas de aguas emitidas por la Unión Europea debido a su toxicidad, que actualmente se encuentra bien documentada.⁵

Las herramientas analíticas estándar para la detección de metales pesados incluyen la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente,⁶ espectrometría de absorción atómica de horno de grafito y espectrometría de fluorescencia y absorción atómica con vapor frío.⁷

La detección electroquímica de estos metales ha sido explorada por décadas debido a que es una alternativa económica, que requiere una instrumentación compacta y puede ser aplicada para su medida en campo. Inicialmente, los electrodos de película de mercurio o de gota de mercurio fueron usados para este propósito debido a que el mercurio forma amalgamas fácilmente con el Cd^{2+} , el Pb^{2+} y otros metales pesados.⁸ Estos electrodos, en combinación con técnicas de voltamperometría de redisolución anódica (ASV), daban como resultado una detección muy sensible, a niveles de concentración de algunas partes por billón (ppb).

A pesar del excelente funcionamiento del mercurio para esta aplicación particular,⁹ la alta toxicidad de este metal^{10,11} hace necesaria la búsqueda de otros materiales alternativos para la fabricación de sensores electroquímicos. En el año 2000, Wang y colaboradores propusieron el uso de Bi como el candidato

ideal para reemplazar al mercurio,¹² debido principalmente a su alto sobrepotencial catódico de evolución de hidrógeno y su muy baja toxicidad.^{13,14} Además, el Bi puede formar aleaciones a baja temperatura, lo que facilita la nucleación de otros metales pesados como Cd²⁺ y Pb²⁺.¹⁵

La configuración más popular de los sensores electroquímicos que emplean Bi, incluye una base de carbono modificada con este elemento depositado en forma de película^{16,17} o de nanopartículas.¹⁸ En años recientes, los nanotubos de carbono también han sido incorporados como base de carbono para electrodos tipo C-Bi.¹⁹⁻²¹ En este contexto, el presente capítulo se centra en el empleo de los transductores de CNT-PS aplicados a lo largo de este trabajo de tesis, modificados con Bi, y su aplicación a la detección de Pb²⁺ y Cd²⁺ en aguas. La respuesta del sensor se registró empleando voltamperometría de onda cuadrada (SWV) acoplada a la técnica de ASV, necesaria para acumular dichos metales sobre las nanopartículas de Bi.

5.2 DETALLES EXPERIMENTALES

Para preparar las diluciones de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Bi^{3+} , se utilizaron disoluciones estándar de cada uno de estos metales con una concentración de 1 000 mg/L. Como diluyente y electrolito de soporte se utilizó una disolución tampón de acetato 0.1 M y pH 4.6 preparada a partir de ácido acético y acetato de sodio. Todos los reactivos químicos fueron de grado analítico adquiridos de la marca Sigma Aldrich.

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo usando una celda electroquímica de tres electrodos que incluye un electrodo Ag/AgCl como referencia, un electrodo de barra de platino como electrodo auxiliar, y un electrodo de trabajo del material compuesto CNT-PS. La celda se conectó a un potencióstato μ -Autolab tipo III (Ecochemie), controlado con el paquete de software NOVA 2.0. La deposición de las nanopartículas de Bi se realizó empleando dos métodos comparativos: en una primera aproximación el Bi se pre-depositó sobre el transductor de CNT-PS mientras que en una segunda aproximación esta deposición se llevó a cabo simultáneamente a la acumulación de los metales pesados. A continuación, se describen con más detalles estas dos metodologías analíticas.

Superficie pre-depositada. El transductor de CNT-PS se sumergió en una disolución 10 mM de Bi^{3+} preparada en tampón de acetato 0.1 M y pH 4.6 y se aplicó un potencial fijo de -1.2 V durante 5 segundos sin agitación magnética. Al finalizar, el transductor modificado se lavó con agua destilada e inmediatamente después se utilizó para la detección de metales. En este sentido, el sensor fabricado se sumergió en una disolución de Pb^{2+} y Cd^{2+} y se aplicó la técnica de ASV acoplada a SWV. El proceso de voltamperometría de redisolución anódica incluía un paso de pre-concentración (acumulación), aplicando para ello un potencial de -1.2V durante 180 segundos, todo esto bajo agitación magnética. A continuación, se detuvo la agitación y se dejaron pasar 10 segundos para que la celda electroquímica se equilibrara. Acto seguido, se efectuó una voltamperometría de onda cuadrada aplicando un barrido de potencial desde -

1.2 V hasta +0.2 V, a una velocidad de barrido de con un período de impulso de 0.0005 V/s, una amplitud de pulso de 0.025 V y una frecuencia de 25 Hz.

Superficie co-depositada. El transductor de CNT-PS se sumergió en una celda electroquímica con un volumen de 10 mL del tampón de acetato, el cual contenía 125 ppb de Bi^{3+} y la concentración de Cd^{2+} y Pb^{2+} que iba a ser medida. Al igual que en el caso anterior, se aplicó la técnica de ASV acoplada a SWV, bajo las mismas condiciones experimentales.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Optimización del sensor

Para esta sección, se evaluó primeramente el efecto que tiene la presencia de bismuto en la disolución para la detección de Cd^{2+} y Pb^{2+} . Para esto, se realizó una voltamperometría de onda cuadrada en dos disoluciones, una con 125 ppb de Bi^{3+} , y otra sin bismuto. Ambas disoluciones contenían a su vez 50 ppb de Cd^{2+} y 50 ppb de Pb^{2+} .

Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 5.1, donde se aprecia que el voltamperograma de onda cuadrada en ausencia de Bi^{3+} presenta dos picos característicos a -0.82 V y -0.58 V, relacionados con la redisolución del Cd y el Pb metálico, respectivamente. Esto significa que el material de CNT-PS del transductor tenía la capacidad para acumular estos metales y luego detectarlos.

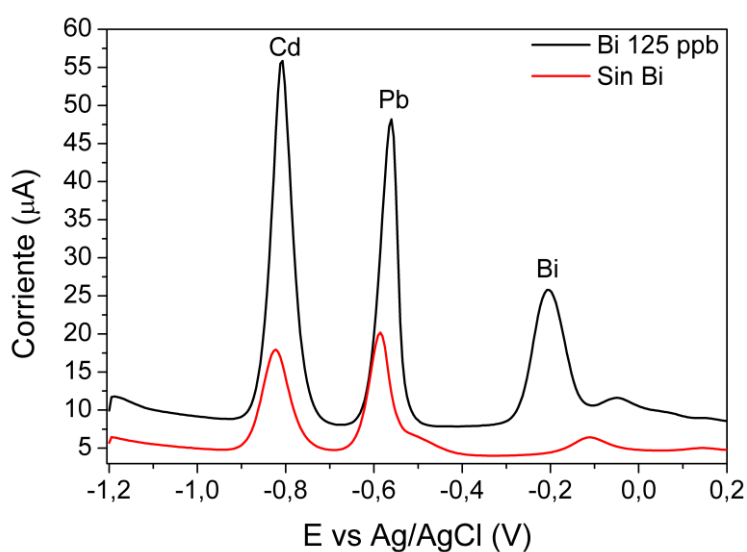


Figura 5.1. Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos aplicando un potencial de -1.2 V por 180 s en una disolución tampón de acetato 0.1 M y pH 4.6, que contenía 50 ppb de Pb^{2+} y Cd^{2+} , empleando un transductor electroquímico de CNT-PS, con y sin Bi.

Sin embargo, el voltamperograma resultante registrado en presencia de 125 ppb de Bi^{3+} añadidos a la disolución anterior muestra los mismos picos de redisolución pero con una intensidad de pico tres veces superior. Además, podemos observar también el pico de redisolución de Bi a -0.2 V. Como se mencionó en la introducción, el Bi es capaz de formar aleaciones con metales pesados, lo cual facilita la nucleación y una acumulación más efectiva de los mismos sobre la superficie del transductor electroquímico.²²

Para estudiar con más detalle el efecto de la presencia del Bi^{3+} en la disolución, se decidió realizar un estudio similar al anterior, pero en esta ocasión se probaron diferentes concentraciones de Bi^{3+} , desde 75 a 2000 ppm. La Figura 5.2 muestra el gráfico de la corriente máxima de pico obtenida con cada concentración de Bi^{3+} en una disolución de Cd^{2+} y Pb^{2+} de 50 ppb. Aquí se puede observar un crecimiento de la señal hasta la concentración de 125 ppb de Bi^{3+} , para ambos metales. A partir de este punto, cuando se aumenta la cantidad de Bi^{3+} presente en la solución, la corriente de los picos tiende a disminuir.

Este fenómeno se ha descrito ampliamente en la literatura. Empleando electrodos con configuraciones similares (C-Bi) se han utilizado concentraciones de Bi desde 200 a 2000 ppb, ^{16,20,23–25} bajo diferentes condiciones

experimentales. La mayoría de los autores realizan este estudio para caracterizar sus electrodos, y también la mayoría coinciden en que después del intervalo que seleccionaron como óptimo para su electrodo, los picos de Cd y Pb empiezan a disminuir su tamaño, atribuyendo este efecto a que el depósito electroquímico del Bi compite por espacio con los otros metales, y que a partir de una cierta concentración el Bi forma una película que bloquea la superficie del transductor e impide con ello la acumulación de otros metales.²⁴

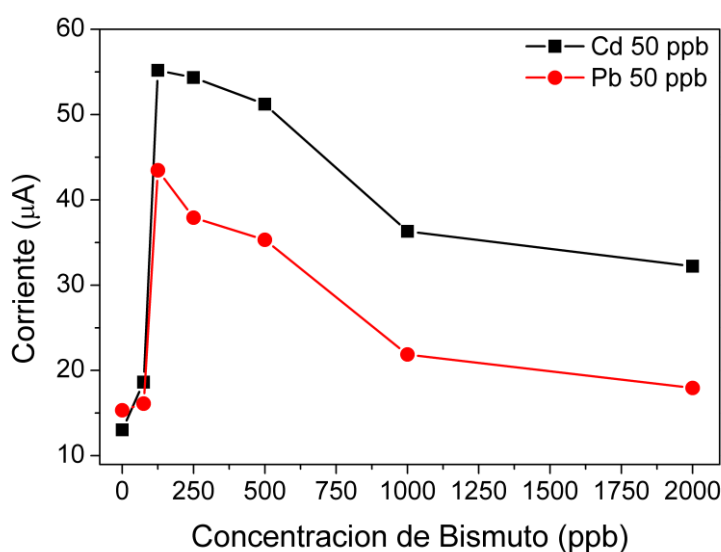


Figura 5.2. Efecto de la concentración de Bi en el valor de la corriente máxima de pico para Pb y Cd.

Una de las concentraciones más bajas de Bi reportadas para la fabricación de un sensor para la detección de Cd^{2+} es de 200 ppb. En este trabajo una concentración de 125 ppb fue suficiente para detectar Cd^{2+} y Pb^{2+} a bajas concentraciones y obtener picos bien definidos, siendo esta una ventaja significativa desde el punto de vista de minimización de uso de reactivos y generación de residuos.

Se realizó también un estudio comparativo entre las dos formas de depósito de Bi descritas previamente. Hasta este punto se había utilizado la técnica de co-depósito, es decir, el Bi se había depositado al mismo tiempo que se acumulaban los metales en la superficie del transductor. A continuación, se compara esta superficie con otra a la cual se le depositó Bi previamente, tal y como se describe anteriormente.

La Figura 5.3 muestra el resultado de este estudio. Se observa que, para los dos tipos de superficies, los picos de Cd^{2+} y Pb^{2+} de 50 ppb aparecen al mismo potencial, pero en el voltamperograma obtenido con el transductor en el que el Bi se pre-depositó se aprecia también que los picos son alrededor de un 30% más pequeños que los obtenidos mediante co-deposición. La preparación de este transductor implica añadir un paso adicional al proceso, y no aporta mejoras analíticas, por lo que se descartó y se decidió seguir trabajando con el transductor de CNT-PS en el que el Bi se co-depositó junto a los metales pesados.

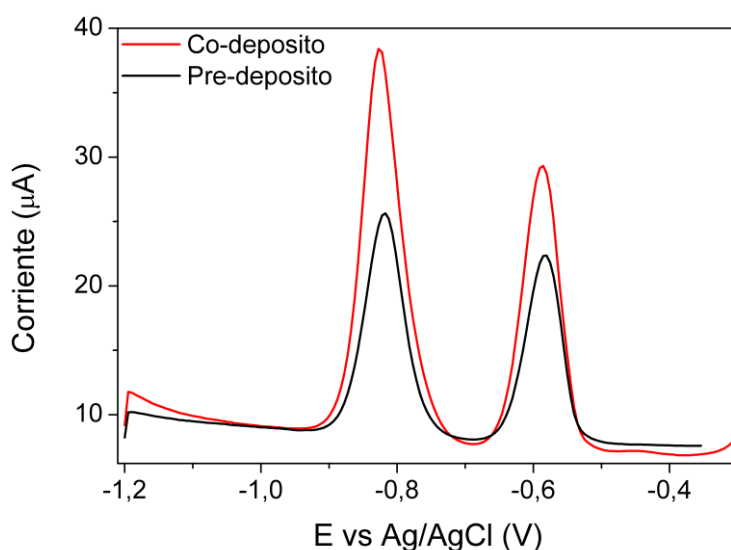


Figura 5.3. Comparación entre dos métodos de depósito de Bi y su influencia en la corriente máxima de pico para Pb^{2+} y Cd^{2+} (disolución de 50 ppb de ambos metales).

5.3.2 Calibrado del sensor

Una vez establecidas las condiciones óptimas para la medida, se evaluó la respuesta del sensor a concentraciones ascendentes de Cd^{2+} y Pb^{2+} desde 1 hasta 100 ppb. Los voltamperogramas de onda cuadrada registrados empleando un tiempo de acumulación de 180 s se presentan en la Figura 5.4, donde se observa la presencia de 3 picos muy bien definidos, adscritos a Cd, Pb y Bi, ya descritos anteriormente. Es evidente el crecimiento de los picos de ambos metales está directamente relacionado con el aumento de la concentración iónica de los mismos en la disolución de medida.

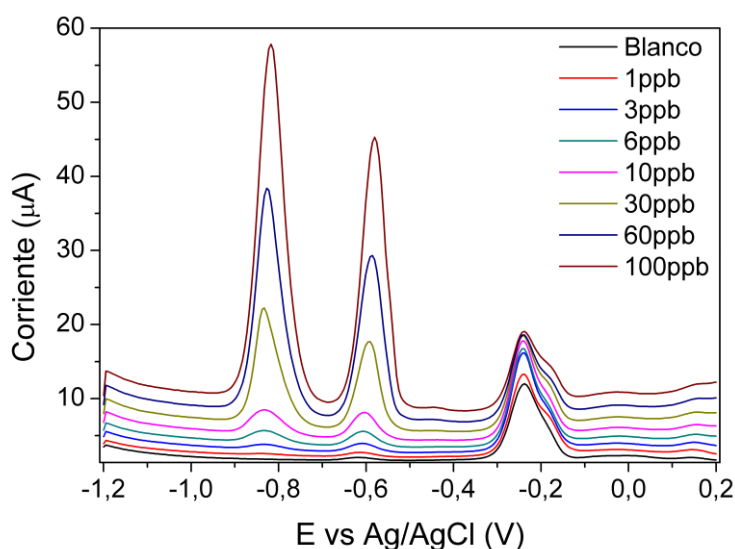


Figura 5.4. Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos aplicando un potencial de -1.2 V por 180 s en una disolución tampón de acetato 0.1 M de pH 4.6, que contenía 125 ppb de Bi y concentraciones ascendentes de Pb^{2+} y Cd^{2+} desde 1 hasta 100 ppb.

A partir de las corrientes de pico de los voltamperogramas de la Figura 5.4, se elaboraron las correspondientes curvas de calibración para ambos metales. El resultado se muestra en la Figura 5.5, donde se puede observar un comportamiento lineal para el rango de concentraciones evaluado, tanto para Cd como para Pb. A partir de esta gráfica, es posible obtener el límite de detección del sensor, el cual fue calculado basándose en la desviación estándar de la respuesta y de la pendiente, es decir, considerando que:

$$LOD = \frac{3\sigma}{s}$$

Donde σ es la desviación estándar del intercepto en el eje “Y”, y s representa la pendiente de la curva de calibración.

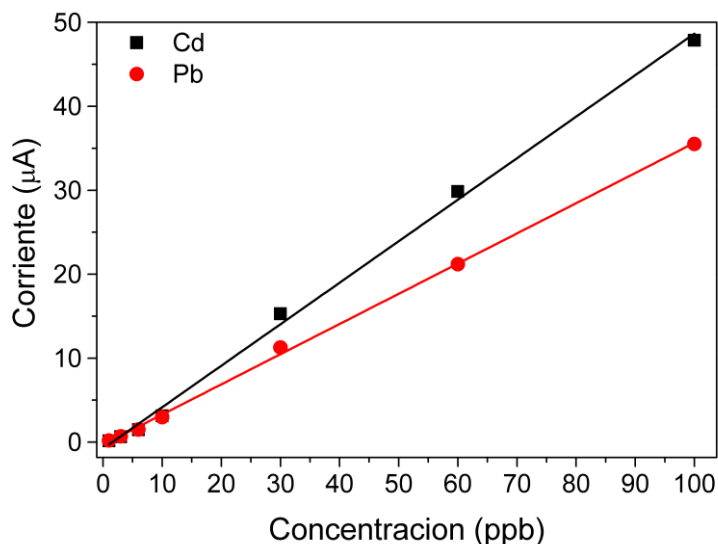


Figura 5.5. Gráfico de calibración obtenido con la corriente máxima del pico de redisolución de Cd y Pb en un rango lineal de 1-100 ppb para ambos metales.

Los datos de la calibración se muestran en la Tabla 5.1. Se obtuvo un límite de detección de 1.75 ppb y 3 ppb para Pb^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente. Estos valores son más bajos que los valores máximos permitidos por la Organización Mundial de la Salud para agua potable,²⁶ siendo 3 ppb para Cd^{2+} y 10 ppb para Pb^{2+} . Por otro lado, el tiempo de acumulación que se eligió para realizar este análisis fue de 180 s, por lo que es posible disminuir aún más el valor de LOD, aumentando el tiempo de acumulación, tal y como se ha demostrado en publicaciones anteriores.

En la literatura existen numerosos ejemplos de sensores electroquímicos para detectar Cd^{2+} y Pb^{2+} , pero para fines comparativos se eligieron aquellos que presentan una configuración similar a la utilizada en el presente trabajo, es decir, aquellos involucrando nanotubos de carbono en combinación con Bi. Así, la Tabla 5.1 resume la información general de estos dispositivos, y algunas características tales como el límite de detección, rango lineal de respuesta del sensor, tiempo de acumulación y concentración de Bi utilizada. Se puede

observar que los valores de límite de detección para todos los trabajos se encuentran en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en este trabajo. Por otro lado, la concentración de Bi utilizada es de las más bajas que han sido reportadas y además el tiempo de análisis también es corto. Cabe señalar el amplio rango lineal que presenta el sensor, desde 1 hasta 100 ppb. Todo esto se obtuvo con un dispositivo de configuración sencilla y utilizando una técnica de análisis de un sólo paso. Indiscutiblemente, estas características facilitan su posterior integración en dispositivos de análisis de muestras en continuo, como se verá en el Capítulo 6 de esta tesis.

Tabla 5.1. Parámetros analíticos de algunos electrodos de configuración CNT-Bi para detección de cadmio y plomo. (EPC =electrodo de pasta de carbono, ECV= electrodo de carbono vítreo, ABTS= 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina)-6- sulfonato).

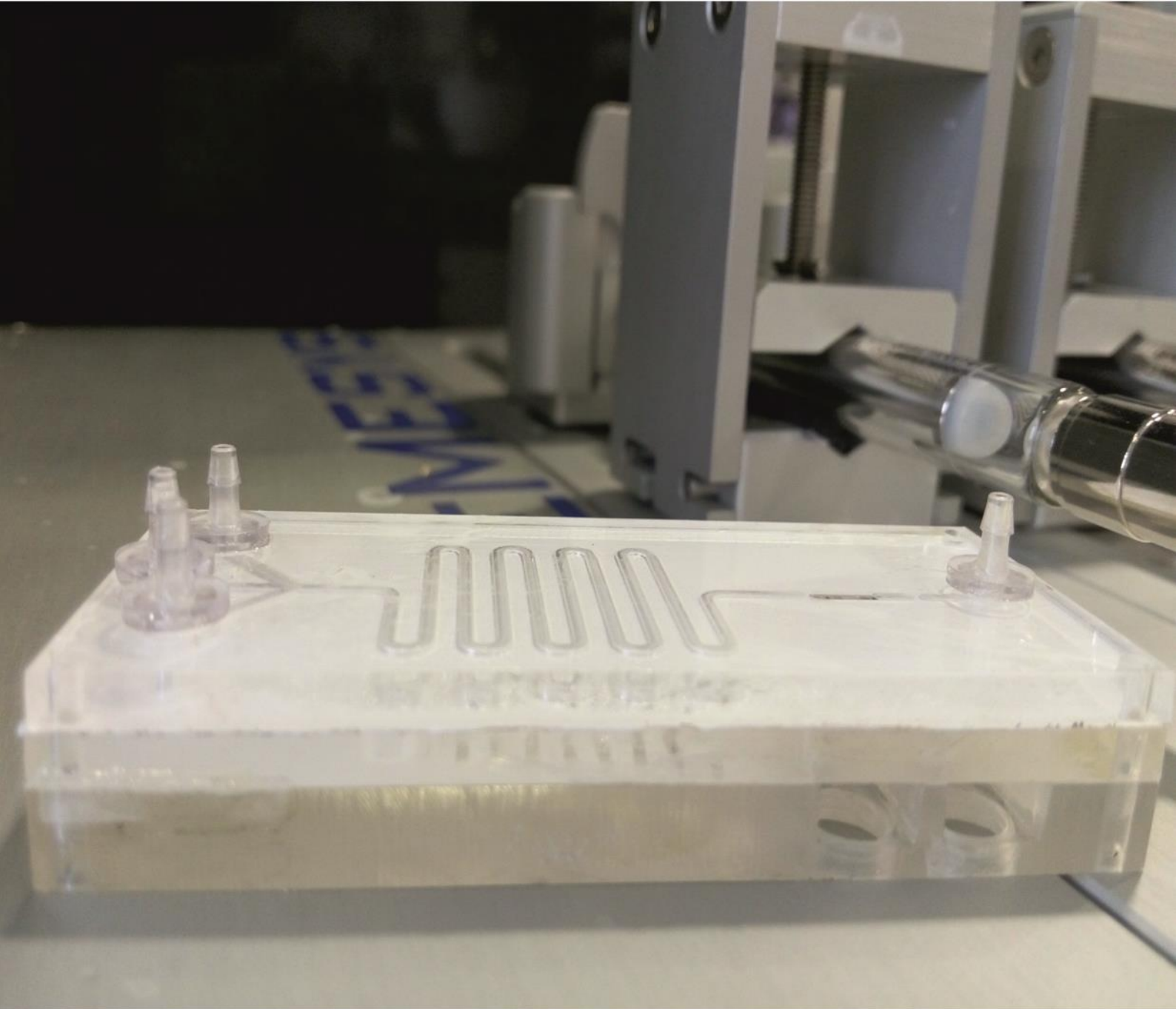
Configuración	LOD (ppb)		Rango lineal (ppb)		Tiempo de acum. (s)	Conc. de Bi (ppb)	Ref.
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺			
CNT-Bi	1.75	3.0	1-100	1-100	180	125	Este trabajo
ABTS-CNT-Bi	0.1	0.2	0.2-50	0.5-35	300	300	21
EPC/CNT/Bi	0.4	0.2	1-200	1-300	420	200	17
ECV-CNT-Bi	1.9	3.1	1-50	1-50	120	2x10 ^{6*}	27
CNT-Bi	1.3	0.7	2-100	2-100	300	1000	28

*Concentración de la solución de Bi usada para generación de nanopartículas.

5.4. REFERENCIAS

- 1 S. Hernberg, *Am. J. Ind. Med.*, 2000, **38**, 244–254.
- 2 N. Herawati, S. Suzuki, K. Hayashi, I. F. Rivai and H. Koyama, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000, **64**, 33–39.
- 3 P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla and D. J. Sutton, in *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology*, ed. A. Luch, Springer Basel, Basel, 2012, pp. 133–164.
- 4 M. Meybeck, L. Lestel, P. Bonté, R. Moilleron, J. L. Colin, O. Rousselot, D. Hervé, C. de Pontevès, C. Grosbois and D. R. Thévenot, *Sci. Total Environ.*, 2007, **375**, 204–231.
- 5 The European Parliament and the Council of the European Union, *Off. J. Eur. Union*, 2008, **L348**, 84–97.
- 6 J. T. C. T.D. Martin, C.A. Brockhoff, *Method 200.7, Revision 4.4: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*, 1994.
- 7 M. Díaz-González, M. Gutiérrez-Capitán, P. Niu, A. Baldi, C. Jiménez-Jorquera and C. Fernández-Sánchez, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 2016, **77**, 186–202.
- 8 A. Economou and C. Kokkinos, in *Electrochemical Strategies in Detection Science*, ed. D. W. M. Arrigan, The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. P001-400.
- 9 J. Wang, *Stripping analysis: principles, instrumentation, and applications*, VCH, 1985.
- 10 110 Th Congress, *Public Law 110–414*, 2008, 4341–4348.
- 11 The European Parliament and the Council of the European Union, *Off. J. Eur. Union*, 2008, **51**, 75–79.
- 12 J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. a. M. Farias and B. Ogorevc, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 3218–22.
- 13 V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner and G. M. Hawksworth, *Chem. Biol. Interact.*, 1998, **115**, 71–83.
- 14 J. S. Yadav, A. Antony and B. V. S. Reddy, in *Bismuth-Mediated Organic Reactions*, ed. T. Ollevier, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 229–269.
- 15 J. Wang, *Electroanalysis*, 2005, **17**, 1341–1346.
- 16 J. H. Luo, X. X. Jiao, N. B. Li and H. Q. Luo, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **689**, 130–134.
- 17 M. A. Chamjangali, H. Kouhestani, F. Masdarolomoor and H. Daneshinejad, *Sensors Actuators B Chem.*, 2015, **216**, 384–393.
- 18 P. Niu, C. Fernández-Sánchez, M. Gich, C. Navarro-Hernández, P. Fanjul-Bolado and A. Roig, *Microchim. Acta*, 2016, **183**, 617–623.
- 19 H. Xu, L. Zeng, S. Xing, Y. Xian, G. Shi and L. Jin, *Electroanalysis*, 2008,

- 20**, 2655–2662.
- 20 L. Fu, X. Li, J. Yu and J. Ye, *Electroanalysis*, 2013, **25**, 567–572.
- 21 W. Deng, Y. Tan, Z. Fang, Q. Xie, Y. Li, X. Liang and S. Yao, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 2477–2485.
- 22 J. Kruger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück and H. Uwe, *ULLMANN'S Encycl. Ind. Chem.*, 2000, 3, 121–145.
- 23 G. Zhao, H. Wang, G. Liu, Z. Wang and J. Cheng, *Ionics (Kiel)*, 2017, **23**, 767–777.
- 24 R. T. Kachoosangi, C. E. Banks, X. Ji and R. G. Compton, *Anal. Sci.*, 2007, **23**, 283–289.
- 25 K. Vytřas, I. Švancara and R. Metelka, *J. Serbian Chem. Soc.*, 2009, **74**, 1021–1033.
- 26 WHO, Ed., in *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th edn., 2011, vol. 1, p. 564.
- 27 S. Cerovac, V. Guzsvány, Z. Kónya, A. M. Ashrafi, I. Švancara, S. Rončević, Á. Kukovecz, B. Dalmacija and K. Vytřas, *Talanta*, 2015, **134**, 640–649.
- 28 G. H. Hwang, W. K. Han, J. S. Park and S. G. Kang, *Talanta*, 2008, **76**, 301–308.



CAPÍTULO

6

Dispositivos fluídicos compactos

En este capítulo se describe el diseño y la fabricación de los dispositivos fluídicos compactos que integran uno o dos de los sensores electroquímicos desarrollados, con el fin de demostrar el potencial de los mismos para la medida de uno o más contaminantes en aguas de manera automática.



6.1. INTRODUCCIÓN

El control de la calidad de agua requiere la monitorización de múltiples contaminantes, considerados prioritarios según los diferentes organismos reguladores, directamente en el sitio de interés. Además, se necesita la obtención inmediata de los resultados, sin que ello suponga gastar una gran cantidad de recursos. Por esta razón, es necesario desarrollar dispositivos pequeños portátiles para realizar el estudio en un tiempo corto y con la mínima cantidad de reactivos y consumo energético. En este sentido, existe una apuesta muy clara por la aplicación de plataformas fluídicas compactas que puedan trabajar de forma autónoma durante periodos de tiempo más o menos largos.^{1,2}

Se han descrito diferentes sistemas fluídicos que integran dispositivos electroquímicos para los contaminantes estudiados en este trabajo, entre los que cabe mencionar el sistema reportado por Economu *et al.*³ el cual es un dispositivo en poliestireno fabricado por moldeo por inyección para la detección de Pb^{2+} por inyección/acumulación/redisolución secuencial. Todos los electrodos del dispositivo fueron fabricados con un material compuesto de poliestireno y fibra de carbono. Jang *et al.*⁴ presentaron una plataforma electroquímica para la detección de Cd^{2+} usando un electrodo de Bi evaporado y voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada. Todo esto integrado en un sistema microfluídico fabricado en copolímero de ciclo-olefina (COC) acoplado con un microchip de microelectrodos planares. Otro ejemplo que se puede mencionar es el publicado por Medina-Sanchez *et al.*⁵, que describe la detección simultánea de Cd^{2+} y Pb^{2+} empleando un dispositivo fabricado en papel incorporando detección electroquímica usando electrodos serigrafados de grafito en el caso del electrodo de trabajo y auxiliar y de Ag/AgCl como referencia.

Con respecto al formaldehído, la mayoría de las plataformas publicadas se han desarrollado para el análisis de este contaminante en estado gaseoso.^{6,7} En medio acuoso se encuentran algunos ejemplos de dispositivos fluídicos para detección de formaldehído, que integran métodos ópticos de detección. En este contexto, Fu *et al.*⁸ desarrollaron un dispositivo microfluídico fabricado en PDMS mediante “soft lithography”, para detectar formaldehído en muestras de hierbas

chinas. Igualmente, cabe mencionar el dispositivo desarrollado por Weng⁹, basado en PDMS y detección óptica, aplicado a, la detección de formaldehído en muestras de comida. Debido a la diversidad de sustancias que pueden ser monitorizadas en agua,¹⁰ y como ya se ha comentado, se requiere el desarrollo de sistemas para la detección simultánea múltiples parámetros.

6.2. DETALLES EXPERIMENTALES

6.2.1. Plataforma fluídica de primera generación

Diseño y fabricación

El dispositivo de primera generación estaba compuesto de 3 capas, las cuales fueron fabricadas usando una microfresadora Roland CNC modelo MDX40A. La cual da forma al dispositivo a partiendo de un modelo CAD (computer-aided design) del mismo. La Figura 6.1 muestra una fotografía del modelo del equipo utilizado.

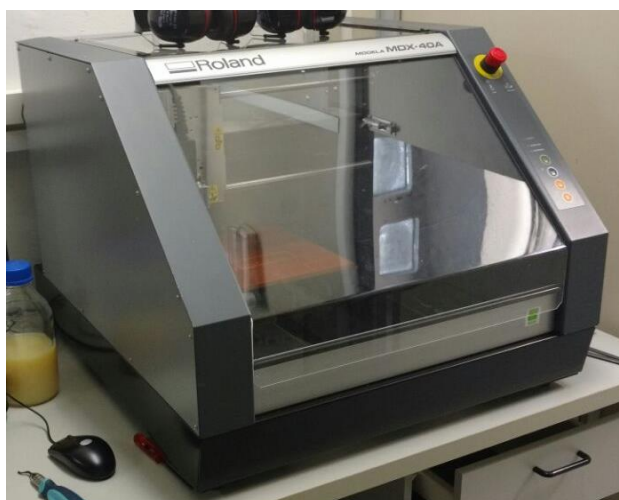


Figura 6.1. Imagen del equipo de microfresado utilizado.

Cada capa fue mecanizada por ambas caras. Para una mejor descripción de las capas, éstas fueron nombradas como capa *superior*, *intermedia* e *inferior*, y los detalles de cada una de ellas se incluyen a continuación.

Capa superior. Para esta capa se utilizó una lámina de poli(metil-metacrilato) (PMMA) de 3 mm de grosor. La cara superior de esta capa tiene 3 agujeros de entrada y 1 agujero de salida de 5 mm de diámetro. Cada uno de estos, a su vez, tienen una perforación central de 1 mm para conducir el líquido desde las entradas hasta los canales de mezclado definidos por la otra cara, y descritos más abajo. Las entradas fueron colocadas con 2.2 mm de separación y en un ángulo de 48.1° con respecto a la entrada central. Los canales y el mezclador, ambos con 1 mm de diámetro interno, fueron mecanizados en la cara inferior de

la misma capa. Los 3 canales provenientes de los agujeros de entrada convergen en un punto para conectar el flujo con el mezclador, el cual es de 183 mm de longitud. A la salida del mezclador se definió también otro canal que conecta el flujo entre el electrodo de referencia y de trabajo. La separación entre los electrodos y el sensor es de 8 mm, siendo esta la menor distancia permitida por restricciones de diseño. Finalmente, el último segmento del canal dirige el flujo desde el sensor electroquímico hacia la salida. La Figura 6.3(a) muestra un esquema de esta capa.

Capa intermedia. Esta capa fue fabricada también utilizando una lámina de PMMA de 3 mm de grosor. En la parte superior de esta capa sólo se definieron dos perforaciones de 1 mm de diámetro. Estos son parte de los puntos de entrada y salida del flujo en las zonas donde los electrodos y el sensor están insertados en el sistema. En la cara inferior se definieron unos rebajes de 0.5 mm de profundidad, para alojar dos juntas tóricas de 3 mm de diámetro interior y 1.5 mm de altura, que delimitan las zonas donde los electrodos y el sensor están insertados. Así, el volumen de la celda electroquímica es de 10.6 mm^3 . Todos estos detalles se pueden apreciar en la Figura 6.3(b).

Capa inferior. Esta capa es la que actúa como soporte del sensor. Para su fabricación, se grabaron 2 hendiduras de 7 x 20 mm en una hoja de 6 mm de PMMA que alojan las PCBs en la que tanto los sensores como los electrodos de auxiliar y de referencia están encapsulados, con el objetivo de mantenerlos fijos en el sistema fluídico. Este diseño se aprecia en la Figura 6.3(c), donde además se realizaron 4 perforaciones de 5 mm de diámetro, con el objetivo de insertar tornillos que mantienen un contacto ajustado entre los electrodos y las diferentes capas, para así evitar fugas de líquido durante el funcionamiento del dispositivo.

Tras su fabricación, estas tres capas fueron limpiadas usando jabón líquido y agua desionizada. Posteriormente, fueron desengrasadas con alcohol isopropílico diluido y después secadas al aire.

Ensamblaje del chip

Para mantener unidas las capas del chip, se utilizó un adhesivo sensible a la presión (PSA: pressure sensitive adhesive) de 86 μm de grosor, con adhesivo en ambas caras. La hoja de PSA fue modificada utilizando un láser de CO_2 (Epilog Mini 24, Epilog Laser, USA) el cual se muestra en la Figura 6.2. Para esto, se cortaron dos piezas, una de ellas siguiendo la silueta del mezclador y los canales localizados en la cara inferior de la capa superior, y otra siguiendo la geometría de la capa inferior.



Figura 6.2. Fotografía del equipo de laser de CO_2 utilizado.

Una vez que las capas fueron limpiadas con agua jabonosa y las piezas de PSA cortadas, el chip fue ensamblado usando pasadores de acero de 1.5 mm en las esquinas del chip para asegurar su correcto alineamiento. El orden seguido para colocar las piezas se ilustra en la Figura 6.3(d). Después de montar las piezas, se aplicó cierta presión para garantizar la adhesión entre las capas de PMMA, realizando varios barridos usando de una prensa mecánica de rodillo (Hot Roll Laminator, Chemsultant Int., US), a temperatura ambiente.

Inmediatamente después de que el chip fue ensamblado, las conexiones para las entradas, salida e inserción de sensor y electrodo fueron colocados. Estos componentes fueron fijados utilizando resina adhesiva Epoxi. Finalmente, el chip se dejó secar durante toda la noche. Como resultado, la Figura 6.3(e) muestra el diagrama del chip completo ya ensamblado cuyas medidas finales fueron 70 mm x 30 mm x 12 mm.

Todo este proceso de fabricación se llevó a cabo en las instalaciones del *National Centre for Sensor Research (NCSR)* situado en el campus de la *Dublin City University*.

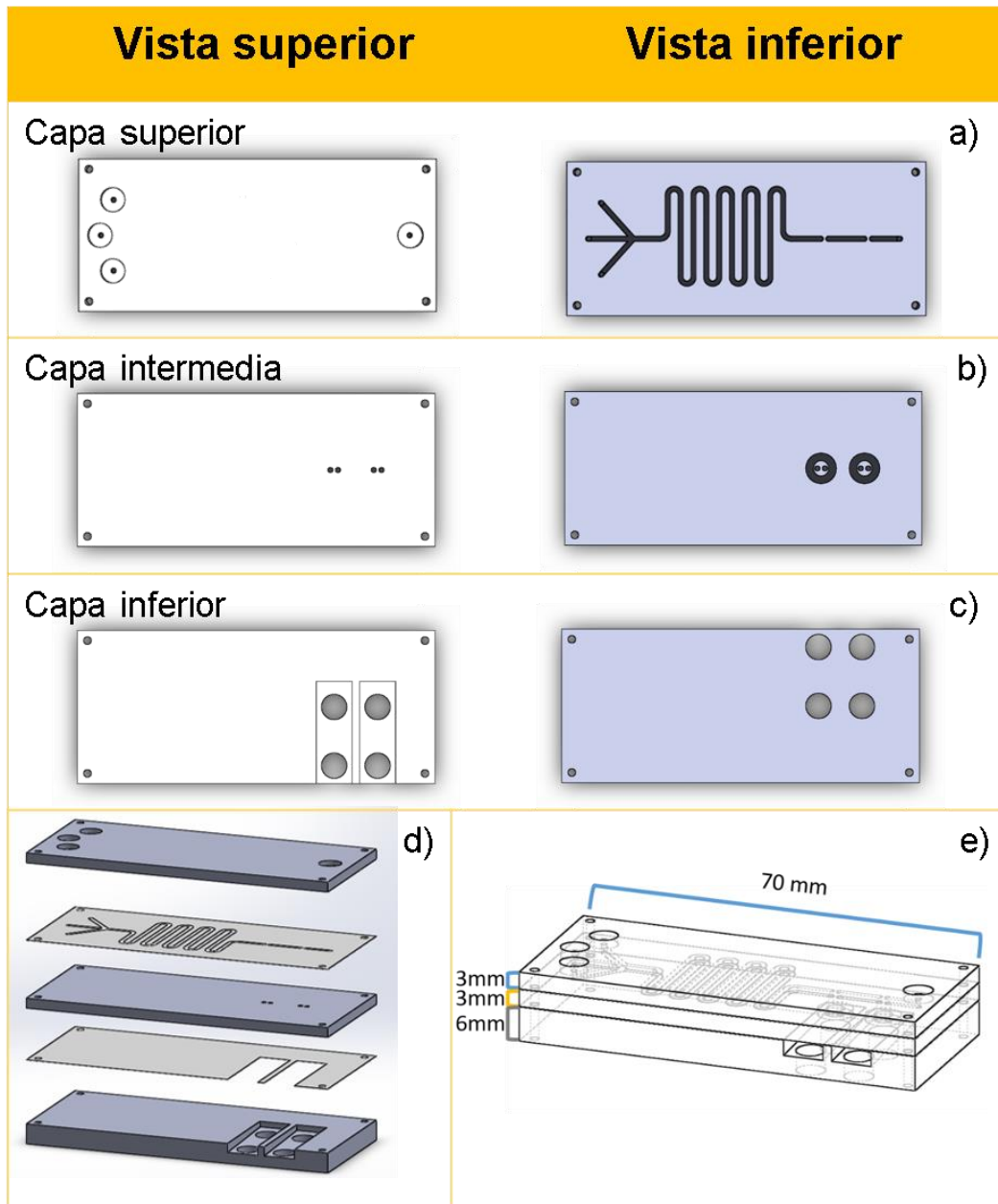


Figura 6.3. Diagrama de las partes y del ensamble final de la plataforma de primera generación.

6.2.2. Plataforma fluídica de segunda generación

La estructura completa del dispositivo de segunda generación se presenta en la Figura 6.4. En esta ocasión, se fabricaron 5 capas, empleando una máquina de corte por láser de CO₂ (Epilog Mini 24, Epilog Laser, USA), con el objetivo de disminuir el tiempo de fabricación y ahorrar energía. Por otro lado, la desventaja de incorporar más capas es el aumento del riesgo de fugas en el sistema fabricado, que en nuestro caso fue controlado empleando capas intermedias del adhesivo PSA, y tornillos de fijación que se colocaron en las esquinas. Las capas se nombrarán con números comenzando por la capa superior.

La capa 1 fabricada en PMMA de 3 mm de grosor tiene 4 agujeros de entrada y dos de salida, uno para cada uno de los electrodos de trabajo. La capa 2 fue cortada sobre una hoja de PMMA de 1 mm de grosor, en la que se definieron los canales requeridos y el mezclador, todos con una anchura de 1 mm. Después del mezclador, el flujo pasa por el electrodo de referencia/auxiliar para a continuación dividirse en dos y pasar por los sensores integrados.

La capa 3, también de 1 mm de grosor, se utilizó sólo con el fin de colocar los canales que conducen el flujo desde la capa 2 hacia la capa 4, de la misma manera que en el dispositivo de primera generación. Además, en esta capa también se grabó las áreas donde alojar las juntas tóricas que definían las celdas de flujo para los sensores y los electrodos. En la capa número 4, de 3 mm de grosor, se cortaron los tres espacios de 7 x 20 mm para contener las PCB con los sensores y electrodos encapsulados.

Finalmente, la capa 5 sólo tiene como función la de servir de base a la capa 4 y tener los 2 agujeros de 5 mm de diámetro para integrar los tornillos que presionan los sensores y electrodos encapsulados hacia arriba, los fijan en posición y evitan fugas.

El ensamblado del dispositivo se llevó a cabo de la misma manera que el dispositivo de primera generación, colocando 3 capas intermedias de PSA. Las conexiones de los agujeros de entrada y las juntas tóricas fueron asegurados en su lugar con resina epoxi. Las dimensiones del dispositivo ensamblado fueron 73 mm x 11mm x 33 mm. Este dispositivo se fabricó en las instalaciones del

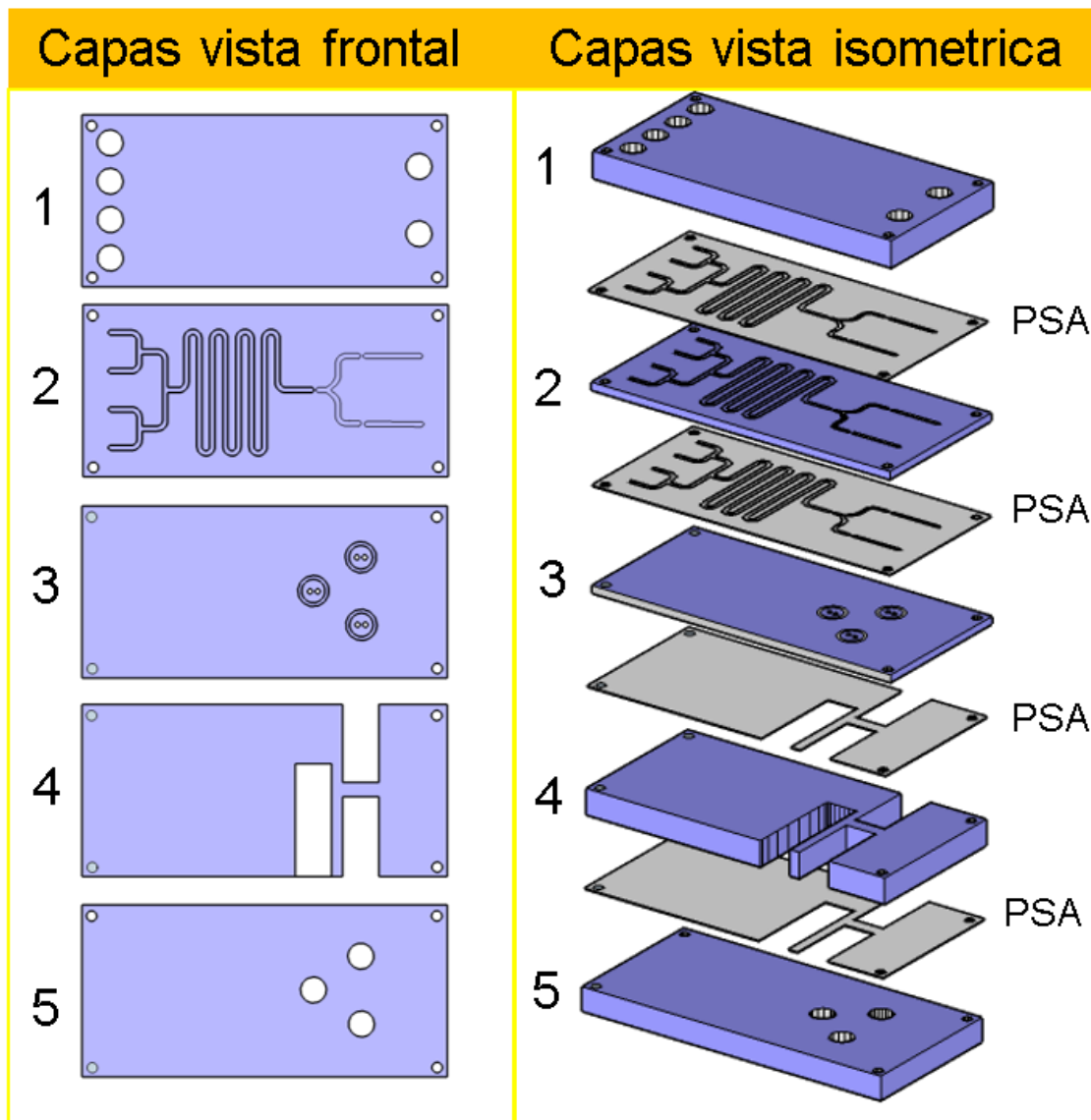


Figura 6.4. Esquema general de la plataforma de segunda generación mostrando la vista frontal e isométrica de las capas.

6.2.3. Sensores y electrodos de referencia y auxiliar

Todos los sensores electroquímicos estudiados en esta Tesis se integraron en alguna de las plataformas fluídicas descritas. El encapsulado se varió ligeramente con respecto al empleado para la caracterización de los mismos descrita en los capítulos anteriores. Esta se describe más abajo.

Como electrodo de pseudo-referencia y electrodo auxiliar se utilizaron electrodos de capa delgada de oro o platino de 100 nm de grosor, definidos sobre un chip de silicio y empleando el mismo proceso de fotolitografía y lift-off, definido en el capítulo 2 para las placas de oro. Los electrodos auxiliar y de pseudo-referencia tienen un área de 3.7 mm² y 0.64 mm², respectivamente, separados ambos por una distancia de 0.5 μm. Tanto el chip del sensor electroquímico como el que integra los electrodos fueron encapsulados sobre la PCB ya descrita en el Capítulo 2 pero utilizando esta vez una resina fotocurable Ebecryl y dejando una ventana abierta de 2.4 mm x 2.6 mm sobre el área de los electrodos, requerida para la integración de los mismos en la plataforma fluídica.¹¹

La Figura 6.5 muestra un esquema de los electrodos utilizados, donde (a) es una representación de la forma del electrodo, (b) un acercamiento al chip del sensor electroquímico mostrando sólo la lámina de oro sin modificar con el material de CNT-PS, y (c) muestra la estructura de los electrodos de pseudo-referencia/auxiliar. La superficie con líneas representa el encapsulado del electrodo.

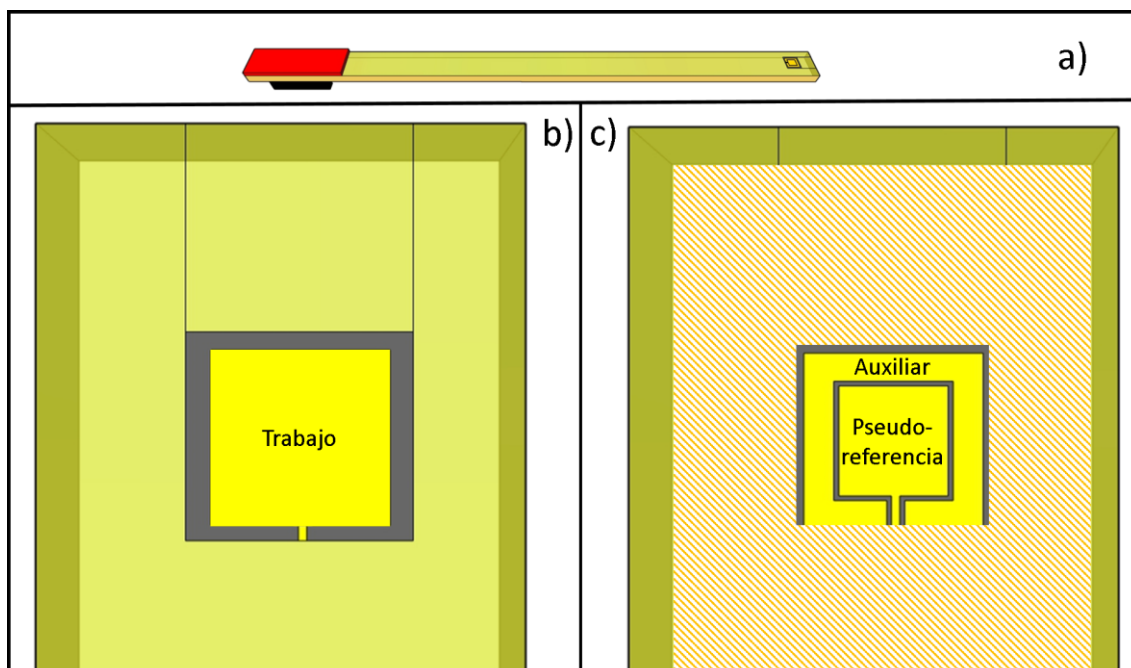


Figura 6.5. Esquema de los electrodos utilizados: (a) vista completa, (b) área del sensor electroquímico, y (c) electrodos de pseudo-referencia/auxiliar.

6.2.4. Sistema

El montaje completo del sistema incluye una bomba de baja presión de jeringa neMesys (Cetoni GmbH), que, a su vez, incluye tres módulos para inyección/mezclado de hasta tres disoluciones diferentes, controlados por el software de interfaz de usuario del mismo instrumento. Finalmente, para la adquisición de la señal se utilizó un potenciostato μ -Autolab tipo III, controlado por el software Nova 2. El esquema de este sistema se presenta en la Figura 6.6.

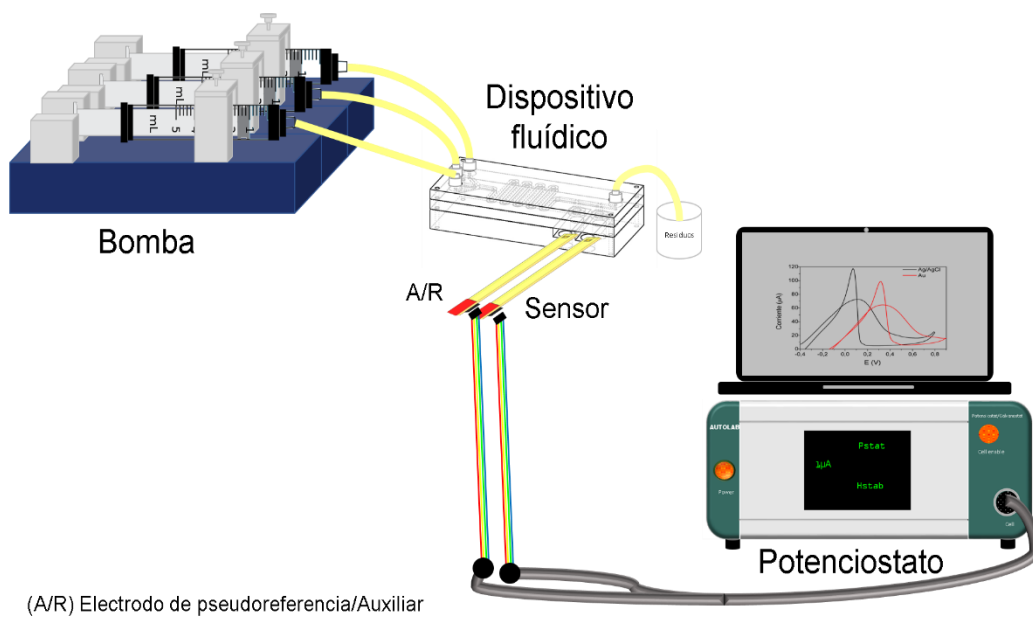


Figura 6.6. Ensamblaje del sistema para la monitorización en continuo de contaminantes estudiados en medio acuoso.

6.3. RESULTADOS DEL DISPOSITIVO DE PRIMERA GENERACIÓN

Inicialmente se probó la eficiencia del mezclador, así como la posible detección de fugas, empleando dos disoluciones, una de color azul y otra amarilla. En la Figura 6.7 se aprecia cómo estas llenan los canales de entrada, llegan hacia el mezclador, y cómo gradualmente el color cambia a verde tras el mezclado de ambas. Esta nueva coloración indica que se ha logrado un buen mezclado de las disoluciones inyectadas a una velocidad de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ en cada entrada.

La integración de un componente mezclador en la plataforma fluidica permite realizar de manera automática el acondicionamiento de las muestras necesario para poder llevar a cabo las medidas electroquímicas en unas condiciones de conductividad iónica y pH adecuadas.

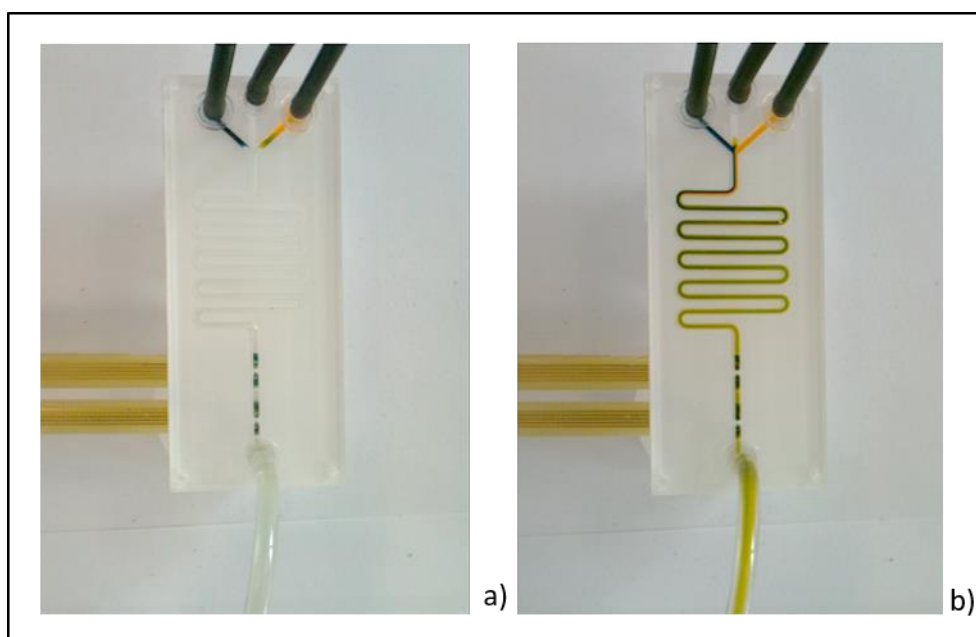


Figura 6.7. Imagen del dispositivo (a) antes y (b) después de la inyección de las disoluciones coloreadas, mostrando un buen mezclado de ellas antes de llegar a la zona de análisis.

6.3.1. Detección de formaldehído en flujo

La detección de formaldehído se realizó empleando los parámetros electroquímicos fijados para el análisis este contaminante en “batch”, en una celda electroquímica convencional, como las usadas en todos los estudios del Capítulo 3. Sin embargo, la detección electroquímica de formaldehído en flujo conllevaba una serie de variaciones relacionadas con el empleo de un electrodo de pseudo-referencia integrado en la plataforma fluídica y el volumen de la celda electroquímica en flujo, las cuales se describen a continuación. La Tabla 6.1 resume estas variaciones.

Tabla 6.1. Diferencias experimentales entre el análisis en batch y en flujo empleando el sensor electroquímico para formaldehído.

Variable	Batch	Flujo
Electrodo de referencia	Ag/AgCl	Película delgada oro
Volumen de celda (cm ³)	10	0.106
Ventana de potencial (V)	-0.6 a 0.8	-0.2 a 1.2

El volumen de la celda se redujo cien veces y el empleo de un electrodo de pseudo-referencia de Au conllevó el desplazamiento de la ventana de potencial requerida para registrar la respuesta del sensor. Este efecto se explica con más detalle en el apartado siguiente.

Electrodo de referencia

El efecto del cambio del electrodo de referencia fue evaluado comparando el electrodo de película delgada de oro con el electrodo de referencia convencional de Ag/AgCl. La Figura 6.8 muestra dos voltamperogramas cíclicos registrados empleando los dos electrodos en una disolución de formaldehído de 150 ppm en NaOH 0.1 M, en condiciones de batch. Se observa que la señal obtenida con el electrodo de película delgada de oro presenta un desplazamiento de potencial hacia potenciales positivos de alrededor de 0.25 V. Este resultado era el esperado, ya que el electrodo de película delgada de oro es un electrodo de pseudo-referencia, al no disponer de disolución interna como un electrodo de Ag/AgCl convencional, el potencial fijado con el mismo depende de la disolución en la que está en contacto.¹² A pesar de esto, los electrodos de pseudo-referencia mantienen el potencial prácticamente invariable cuando las condiciones de la solución se mantienen constantes en términos de pH y concentración salina, y así se pueden emplear indudablemente para realizar medidas voltamperométricas y obtener una buena reproducibilidad experimental.

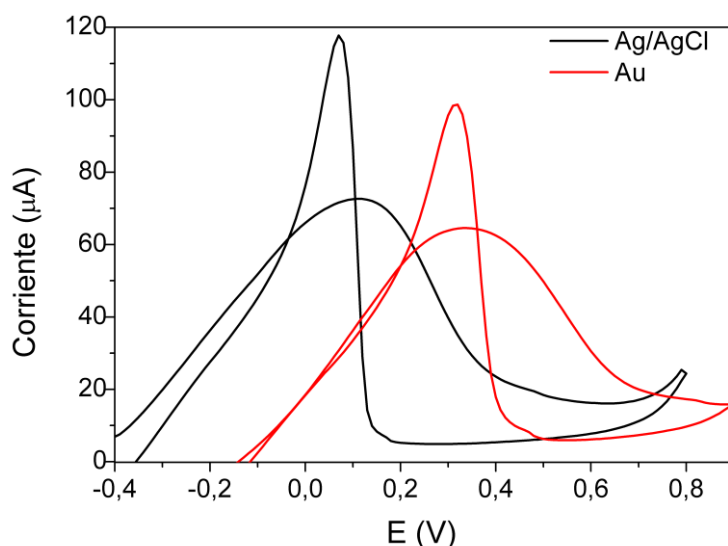


Figura 6.8. Voltamperogramas cíclicos registrados en una disolución de formaldehído de 150 ppm en NaOH 0.1 M, en condiciones de batch y empleando electrodo de referencia de Ag/AgCl o un electrodo pseudo-referencia de lámina de Au. El sensor electroquímico de formaldehído.

Calibración del sensor en la plataforma fluídica

La calibración se realizó inyectando diferentes volúmenes de una disolución stock de formaldehído de 300 ppm en NaOH 0.1 M, a través de la entrada 1 del sistema, y de una disolución de NaOH 0.1 M, empleando la bomba de jeringa y con el objetivo de obtener las concentraciones de formaldehído deseadas en el rango de 30 a 300 ppm. Las dos disoluciones fueron bombeadas hacia el interior del chip. Una vez que la disolución ya mezclada alcanzó la celda electroquímica, el bombeo fue interrumpido, y se realizaron entonces las mediciones electroquímicas en flujo estático. Como resultado, la Figura 6.9(a) muestra los voltamperogramas cíclicos registrados en la plataforma fluídica en disoluciones con concentraciones de 30 a 300 ppm de formaldehído, mientras que la Figura 6.9 (b) muestra la calibración en condiciones de batch utilizando un electrodo de Ag/AgCl incluida en este estudio con fines comparativos.

Se pueden observar tres diferencias principales en el voltamperograma cíclico obtenido en flujo: primero, un desplazamiento hacia potenciales más negativos, análogo al observado en la Figura 6.8, directamente relacionado con el empleo del pseudo-electrodo de referencia; segundo, la ausencia visible del primer pico anódico a 0 V en la Figura 6.9 (b), y tercero, la menor anchura del pico catódico, los cuales son atribuidos a efectos cinéticos y de caída de potencial, debidos a la gran reducción del volumen de celda (de 10 a 0.1 cm³) y a la separación entre el sensor electroquímico y el pseudo-electrodo de referencia, que hace que la contribución de la caída de potencial a través de la solución sea más acusada. Sin embargo, estos efectos no constituyeron un hándicap para poder calibrar el sensor en el sistema fabricado.

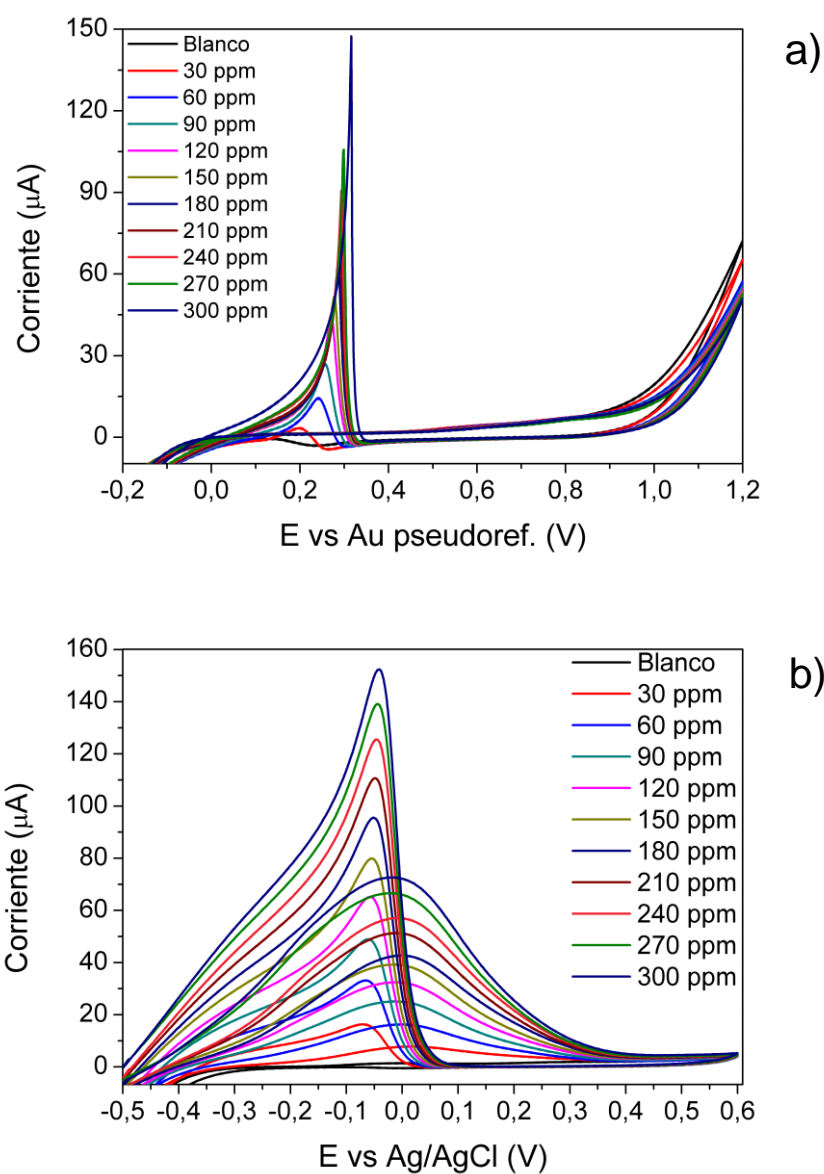


Figura 6.9. Voltamperogramas cíclicos para formaldehído en un rango de concentraciones de 30 a 300 ppm, (a) en condiciones flúidicas y (b) condiciones de batch.

La Figura 6.10 muestra la recta de calibración obtenida a partir de las corrientes del pico catódico. Al usar esta gráfica, una regresión lineal y el criterio 3σ , fue posible calcular una LOD de 11.5 ppm y una sensibilidad de $0.42 \mu\text{A/ppm}$. La Tabla 6.2 muestra una comparación de LOD entre las nanopartículas y clústeres de oro, tanto para la condición en batch como de flujo. Se observa aquí que

mediante el uso nanopartículas de oro se obtiene un LOD ligeramente mejor, pero el orden de magnitud es el mismo para todos.

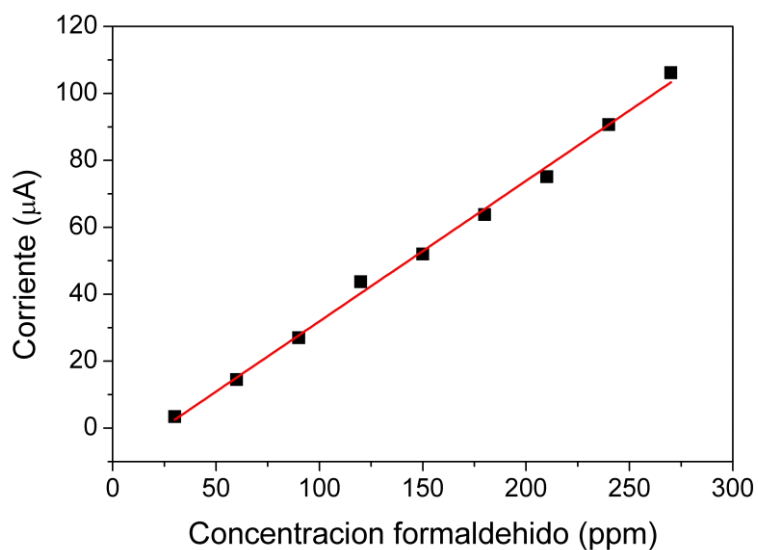


Figura 6.10. Gráfica de calibración para formaldehído medido en condiciones de flujo.

Tabla 6.2. Límite de detección para formaldehído en diferentes condiciones

	Clústeres batch	Nanopartículas batch	Nanopartículas flujo
LOD (ppm)	13	6	11.5
Sensibilidad (µA/ppm)	0.93	0.5	0.42 µA/ppm

6.3.2. Detección de metales pesados.

Para realizar el análisis de metales pesados, se utilizó el sensor electroquímico y la metodología de cuantificación de Pb^{2+} y Cd^{2+} usando Bi co-depositado, tal como se describió en el Capítulo 5.

Tal como se mencionó en la sección anterior, el empleo de un electrodo de pseudo-referencia conllevó igualmente la modificación del potencial de acumulación aplicado, así como la ventana de potencial donde se registró la respuesta del sensor. La etapa de acumulación se realizó a -1.5 V durante 180 s, mientras que en batch se llevaba a cabo a -1.2 V durante 180 s.

En esta ocasión se usó un electrodo de película delgada de platino con la misma estructura que el electrodo de oro. Los electrodos de platino tienen mejor adherencia al sustrato que el oro, por lo que son más robustos.

Después de realizar la acumulación de los metales, tal y como se ha descrito anteriormente, el flujo fue interrumpido y el sistema fue dejado durante 60 s para estabilizarse. Finalmente, se registró la respuesta del sensor mediante voltamperometría de onda cuadrada en la ventana entre -1.5 y -0.4 V, manteniendo el resto de las condiciones experimentales empleadas con el sensor en batch.

Con el objetivo de realizar una calibración, se introdujeron mezclas de concentraciones diferentes en el dispositivo. Se inyectaron tres disoluciones en el sistema, una conteniendo 100 ppb de iones $Pb(II)$, otra con iones Cd^{2+} en una concentración de 100 ppb, ambas preparadas en tampón de acetato 0.1 M pH 4.6, y la tercera una disolución de dicho tampón, usada sólo para realizar las diluciones correspondientes. Todas ellas contenían $Bi(III)$ en una concentración de 125 mM, de tal manera que la concentración de $Bi(III)$ fuera constante en todas las disoluciones preparadas y medidas en la plataforma fluidica.

Durante la calibración del sensor se observó que la generación de O_2 durante la acumulación de los metales a -1.5 V, daba lugar a burbujas las cuales se desplazaban a la superficie del sensor, situado aguas abajo en el sistema fluídico, que interferían significativamente en el proceso electroquímico del mismo e incluso bloqueaban la transferencia

electrónica. Por esta razón, fue necesario intercambiar la posición de los electrodos y el sensor, situando así los electrodos pseudo-referencia y auxiliar de platino aguas abajo del sensor y así evitar que las burbujas generadas se adhirieran a la superficie del mismo.

Así, se pudo realizar la calibración y la Figura 6.11(a) muestra el perfil de respuesta para las concentraciones de Pb^{2+} y Cd^{2+} de 1 a 100 ppb. En ella se puede observar que los voltamperogramas de onda cuadrada aparecen desplazados a potenciales más negativos con respecto al análisis realizado en batch, el cual aparece en la Figura 6.11(b). Esto fue causado por la influencia del electrodo de pseudo-referencia y, a su vez, por el potencial de acumulación, como ya se ha comentado. Además, se aprecia que las magnitudes de corriente generadas son menores, las cuales son consecuencia de las condiciones del análisis en flujo, es decir, debido a la drástica disminución del volumen de la celda. Sin embargo, la respuesta del sistema a concentraciones de Pb^{2+} y Cd^{2+} ascendentes fue lineal.

La Figura 6.12 muestra la curva de calibración obtenida con el valor de corriente máxima de pico para los dos metales. El coeficiente de regresión para la recta fue de 0.978 para Cd^{2+} y 0.929 para Pb^{2+} . El límite de detección calculado fue 9.6 ppb para Cd^{2+} y 18 ppb para Pb^{2+} ; estos valores resultan ligeramente más elevados que los obtenidos usando las condiciones en batch. Para ambas condiciones de medición, el límite de detección puede ser mejorado aumentando el tiempo de análisis.

Por otro lado, estos resultados son muy similares a los reportados en la bibliografía. Por ejemplo, Medina- Sánchez ⁵ obtuvo un límite de detección de 7 ppb para Pb^{2+} y 11 ppb para Cd^{2+} con un dispositivo electroquímico fabricado en papel. Asimismo, Jang⁴ con su dispositivo *lab-on-a-chip* de PDMS con electrodo de Bi consiguió un LOD de 9.3 ppb para Cd^{2+} .

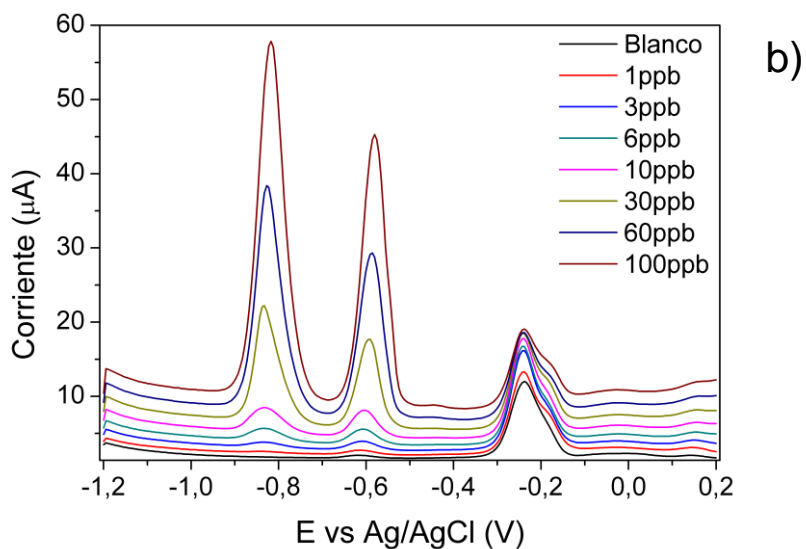
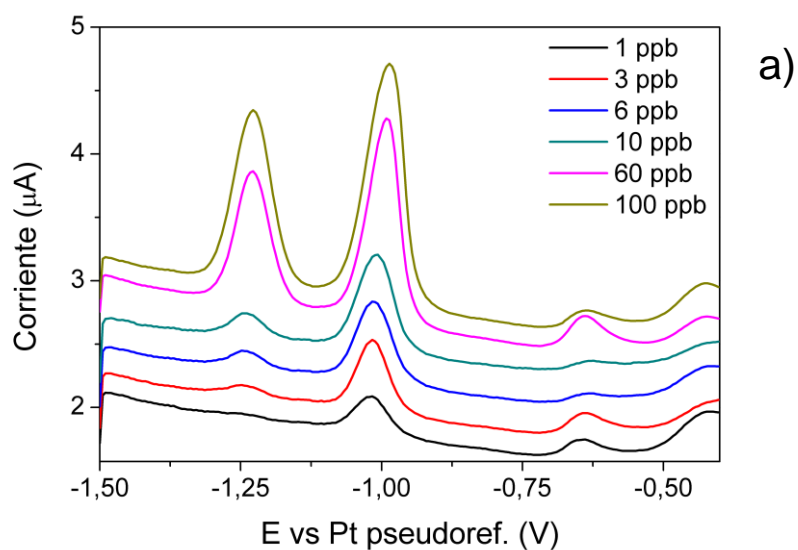


Figura 6.11. Perfiles de respuesta del sensor electroquímico para la detección de Pb^{2+} y Cd^{2+} registrados en disolución en un intervalo de concentración de 1-100 ppb, en una disolución tampón de acetato 0.1 M que contiene $Bi(III)$ 125 ppb en condiciones flúidicas a) y en batch b).

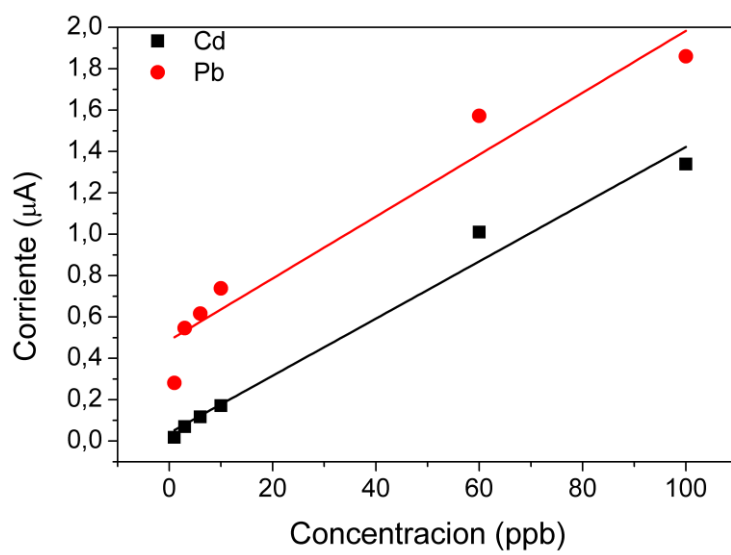


Figura 6.12. Gráficas de calibración para Pb^{2+} y Cd^{2+} obtenidas con el sensor electroquímico en la plataforma fluídica.

6.4. RESULTADOS DE LA PLATAFORMA DE SEGUNDA GENERACIÓN

GENERACIÓN

El dispositivo de segunda generación fue fabricado para permitir las mediciones de dos contaminantes integrando dos sensores electroquímicos, tal y como se ha descrito anteriormente.

Los electrodos fueron posicionados en el dispositivo de tal manera que el electrodo de referencia/auxiliar fue colocado aguas arriba en la plataforma fluídica y a la misma distancia de cada sensor, situados cada uno en un canal individual. Además, se buscó que la distancia entre el electrodo de referencia/auxiliar y los sensores fuera la mínima posible. Esta disposición se puede entender mejor si se observa la Figura 6.13, donde se muestra el esquema de los canales, y donde la ubicación de los sensores está indicada con un círculo de color. Las letras A/R señalan el electrodo de referencia/auxiliar, y las letras S para los sensores electroquímicos, tanto para el 1 como el 2.

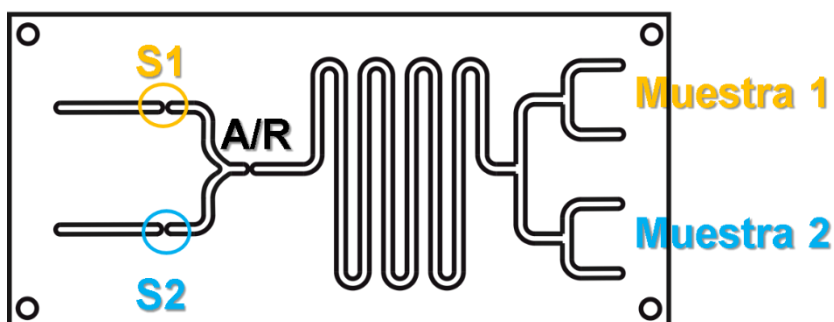


Figura 6.13 Esquema del dispositivo fluídico compacto de segunda generación que muestra las posiciones de los electrodos.

El sistema usado para este dispositivo estuvo formado por la bomba NeMesys y el potencióstato descritos anteriormente. Además, la plataforma presenta dos salidas de flujo una para cada sensor con el objetivo de impedir el reflujos de la disolución. Esto se aprecia mejor en la Figura 6.14, donde se muestra una fotografía del sistema.

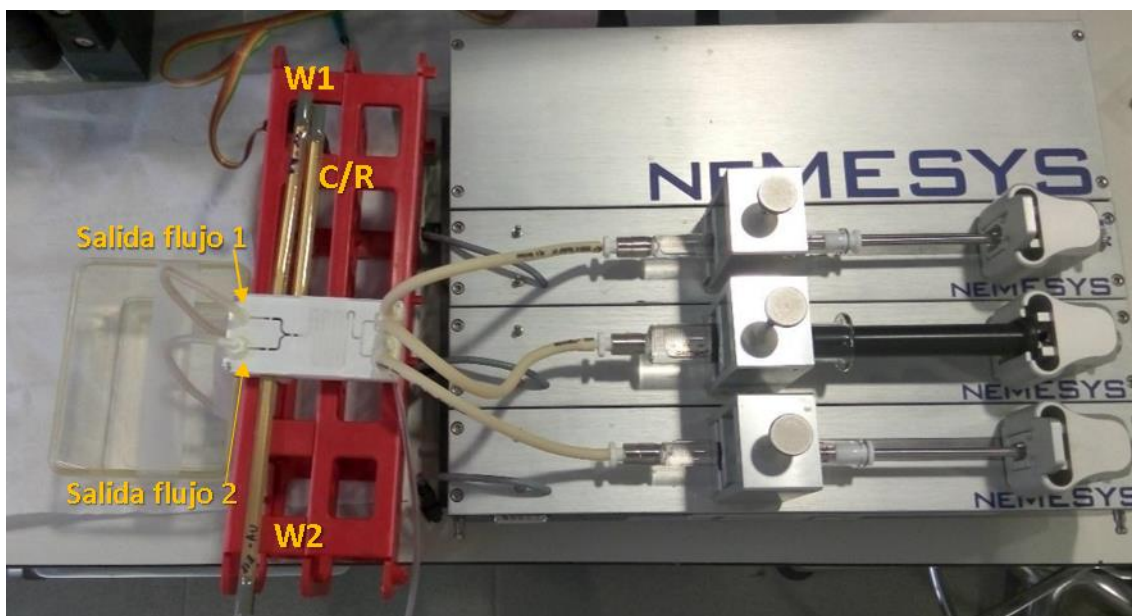


Figura 6.14. Fotografía del sistema utilizado para el dispositivo de segunda generación.

6.4.1. Prueba previa para el sensor de sucralosa

Para el análisis de sucralosa en flujo, primeramente, se realizó una voltamperometría cíclica de -0.5 V a 1.1 V, a una velocidad de barrido de 100 mV en NaOH 0.1 M. El voltamperograma registrado se muestra en la Figura 6.15. Como se puede observar, se aprecia una distorsión de los picos con respecto a los obtenidos en batch, así como una separación de potencial entre ellos mucho mayor. El pico de oxidación principal de plata aparece a 0.77 V y el de reducción a -0.25 V. Este fenómeno puede deberse a la caída de potencial óhmico en la disolución, como ya se apuntó con el sensor de formaldehído, pero en este caso el efecto es mucho más pronunciado. Cuando existe una caída de potencial óhmico conforme se aumenta la velocidad de escaneo a la cual se lleva a cabo la voltamperometría cíclica, la separación de picos aumenta.¹³ En la Figura 6.15 se muestran también los voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintas velocidades de escaneo. Claramente se observa que los picos están cada vez más separados de acuerdo con el aumento de la velocidad de escaneo, lo que indica con más claridad que el sistema experimenta una caída de potencial óhmico. Este se puede minimizar aumentando la concentración del electrolito de soporte con el fin de aumentar la conductividad iónica del medio. Para ello, la

concentración de NaOH se aumentó de 0.1 M a 0.5 M. Bajo estas condiciones experimentales, y como se observa en la Figura 6.17, los voltamperogramas registrados son ahora similares a los obtenidos en batch.

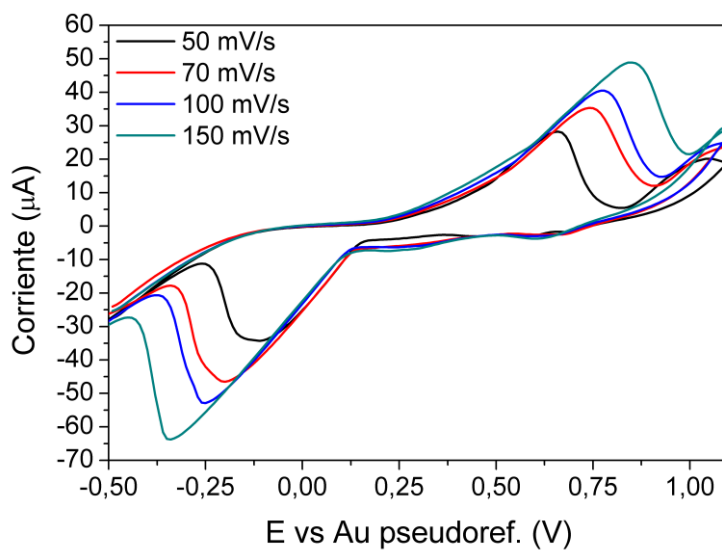


Figura 6.15. Voltamperometría cíclica obtenida en condiciones de flujo con NaOH 0.1 M como electrolito de soporte y aplicando diferentes velocidades de escaneo.

6.4.2. Análisis simultáneo de formaldehído y sucralosa.

Los analitos formaldehído y sucralosa fueron analizados simultáneamente en plataforma fluídica de segunda generación inyectando la muestra de sucralosa (Muestra 1), la muestra de formaldehído (Muestra 2), y la disolución de NaOH 0.5 M como electrolito de soporte. Las mediciones fueron realizadas siguiendo los siguientes pasos:

1. Inyección de la M1 y NaOH 0.5 M.
2. Análisis electroquímico M1.
3. Limpieza del dispositivo: bombeo con agua desionizada por 1 minuto.
4. Inyección de la M2 y NaOH 0.5 M.
5. Análisis electroquímico M2.

Se midieron simultáneamente tres concentraciones de cada contaminante, comenzando por la más baja, siguiendo la metodología mencionada previamente. Las concentraciones deseadas se obtuvieron en el sistema de flujo mezclando la muestra con el electrolito soporte inyectado a diferentes velocidades. La Figura 6.16 muestra picos catódicos muy bien definidos para la oxidación de formaldehído, a 3 concentraciones diferentes. En el caso de la sucralosa, la Figura 6.17 también muestra los voltamperogramas cíclicos debidos a la electro-oxidación de la plata en presencia de esta molécula a tres concentraciones diferentes. Como se puede observar, gracias al incremento en la concentración del electrolito de soporte fue posible reducir la ventana de potencial necesaria para registrar la respuesta del sensor a formaldehído, y, además, la separación de los picos disminuyó notablemente en el caso de la respuesta del sensor a sucralosa. En esta figura, también es visible el pico anódico que aparece a 0.52 V, el cual incrementa su tamaño cuando se aumenta la concentración de sucralosa. Como se mencionó antes, tanto la Figura 6.16 como la Figura 6.17 muestran una forma y comportamiento de crecimiento similar al previamente mostrado para condiciones en batch para cada analito. Por esta razón, se puede decir que fue posible realizar exitosamente mediciones de contaminantes de manera secuencial en condiciones fluídicas.

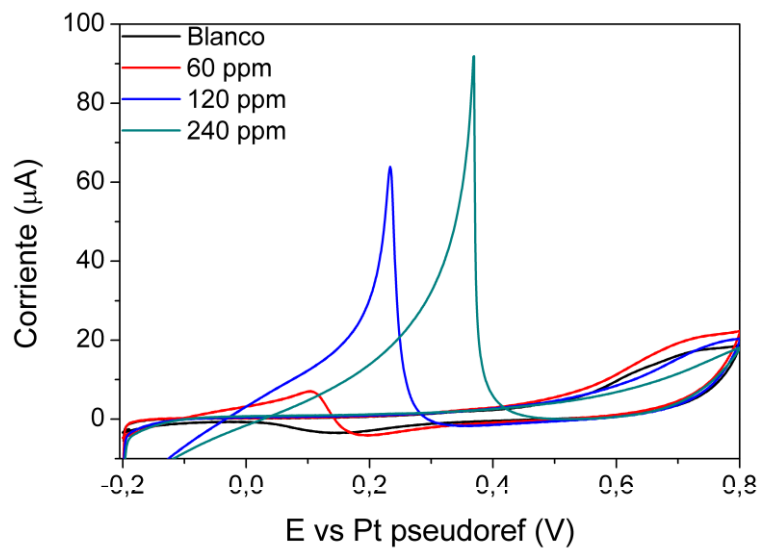


Figura 6.16. Voltamperometría cíclica para formaldehído en condiciones fluídicas y alternando en la medición con sucralosa.

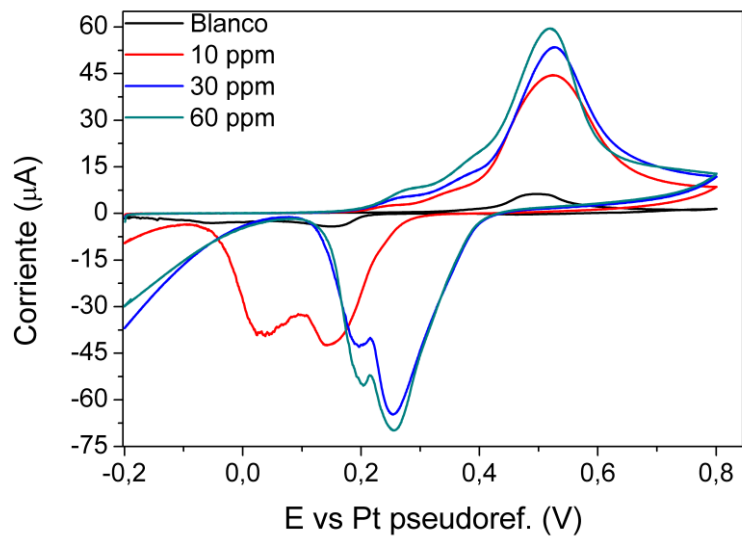


Figura 6.17. Voltamperometría cíclica para sucralosa en condiciones fluídicas con tres concentraciones diferentes.

6.5. REFERENCIAS

- 1 C. M. McGraw, S. E. Stitzel, J. Cleary, C. Slater and D. Diamond, *Talanta*, 2007, **71**, 1180–1185.
- 2 D. Diamond, F. Collins, J. Cleary, C. Zuliani and C. Fay, in *Autonomous Sensor Networks*, ed. D. Filippini, Springer, 2013, pp. 321–363.
- 3 C. Kokkinos, A. Economou, N. G. Goddard, P. R. Fielden and S. J. Baldock, *Talanta*, 2016, **153**, 170–176.
- 4 A. Jang, Z. Zou, K. K. Lee, C. H. Ahn and P. L. Bishop, *Talanta*, 2010, **83**, 1–8.
- 5 M. Medina-Sanchez, M. Cadevall, J. Ros and A. Merkoci, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, **407**, 8445–8449.
- 6 M. Guglielmino, A. Allouch, C. A. Serra and S. Le Calvé, *Sensors Actuators B Chem.*, 2017, **243**, 963–970.
- 7 X. Pang and A. C. Lewis, *Anal. methods*, 2012, **4**, 2013–2020.
- 8 L.-M. Fu, Y.-N. Wang and C.-C. Liu, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 422–428.
- 9 X. Weng, C. H. Chon, H. Jiang and D. Li, *Food Chem.*, 2009, **114**, 1079–1082.
- 10 The European Parliament and the Council of the European Union, *Off. J. Eur. Union*, 2008, **L348**, 84–97.
- 11 M. Gutiérrez-Capitán, A. Ipatov, Á. Merlos, C. Jiménez-Jorquera and C. Fernández-Sánchez, *Electroanalysis*, 2014, **26**, 497–506.
- 12 G. Inzelt, in *Handbook of Reference Electrodes*, ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 331–332.
- 13 D. Britz, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1978, **88**, 309–352.



CAPÍTULO

7

Conclusiones



En este trabajo se ha presentado los resultados sobre el desarrollo de sensores basados en nanomateriales para la detección de contaminantes en agua. Se ha aprovechado las excelentes propiedades de los nanomateriales desde el punto de vista de diseño de sensores para estudiar su integración en sensores de bajo coste y buen límite de detección. Además, una vez comprobado y optimizado su funcionamiento se han integrado en una plataforma fluidica que permite la medida automática de dos analitos de manera simultánea. Esta es la base para el desarrollo de instrumentos que permitan crear redes de detección autónomas de contaminantes en aguas para aplicaciones de medioambiente y seguridad. Para este fin se han conseguido los siguientes hitos:

1. Nanomateriales

Se preparó exitosamente un material compuesto con nanotubos de carbono y poliestireno como base para preparar transductores electroquímicos para la fabricación de los sensores.

Se logró electrodepositar nanopartículas metálicas directamente sobre la superficie de los transductores del material compuesto. Estas fueron caracterizadas mediante SEM, XPS y técnicas electroquímicas. Entre las nanopartículas sintetizadas destacan:

- Nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro fueron depositadas uniformemente sobre la superficie del transductor usando voltamperometría cíclica. Como resultado, se obtuvieron nanopartículas esféricas con un diámetro promedio de unos 14 nm.
- Microdendritas de plata. Se han crecido estructuras dendríticas mediante voltamperometría cíclica sobre la superficie del transductor. Estas dendritas tienen dimensiones del orden de 1500 nm y están formadas por la unión de nanopartículas con tamaños de 80–100.
- Nanopartículas de cobre. Las nanopartículas de cobre también fueron depositadas usando voltamperometría cíclica. El resultado fueron nanopartículas de forma cúbica de un tamaño de entre 160 y 180 nm.
- Nanopartículas de bismuto. En este caso en vez de utilizar voltamperometría cíclica se utilizó un proceso de electrodeposición convencional a potencial constante. Si bien se detectó la presencia de bismuto tanto

electroquímicamente como mediante XPS, las nanopartículas resultantes son menores que la resolución del SEM y no se llegaron a vislumbrar.

2. Desarrollo de sensores

Se desarrolló un sensor electroquímico para la detección de formaldehído en disolución acuosa basado en las nanopartículas de oro electrodepositadas. La caracterización del sensor demostró un límite de detección de unas 6 ppm.

Por otro lado, las dendritas de plata se usaron para la fabricación de un sensor para la detección de sucralosa con base en la interacción de la plata con los iones cloruro. El sensor obtenido tiene un rango lineal de 1 a 100 ppm con un límite de detección de aproximadamente 4.4 ppm.

Las nanopartículas de bismuto se utilizaron para la detección de cadmio y plomo. Se obtuvo un límite de detección de 1.75 ppb para plomo y 3 ppb para cadmio en un rango lineal de 1 a 100 ppb. La concentración de bismuto usada para este fin es de las más bajas reportadas en la literatura, lo cual es ventajoso en cuanto a reducción de gasto de reactivos y generación de residuos.

3. Integración en plataformas fluídicas

Se desarrollaron sistemas fluídicos compactos fabricados mediante técnicas de prototipado rápido con el objetivo de realizar medidas de manera automática.

La primera generación de dispositivos permitió la integración de un sensor electroquímico junto a un electrodo de referencia y uno auxiliar. Con este dispositivo se midió formaldehído y metales pesados en flujo, y se compararon los resultados con los obtenidos en las condiciones de batch. Los resultados desde el punto de vista de límite de detección y linealidad son equivalentes en los dos casos.

Utilizando la experiencia adquirida en la fabricación del primer dispositivo se diseñó un dispositivo de segunda generación para la detección simultánea de dos contaminantes. Se utilizó para la medida de formaldehído y sucralosa. Los resultados demuestran que es viable la medida simultánea de los dos parámetros sin que haya problemas de sensibilidades cruzadas o interacción entre los dos sensores.

Así pues, a partir de los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas podemos decir que este trabajo de Tesis Doctoral constituye un avance hacia el concepto de redes de sensores automáticos y autónomos para la monitorización de parámetros ambientales.