



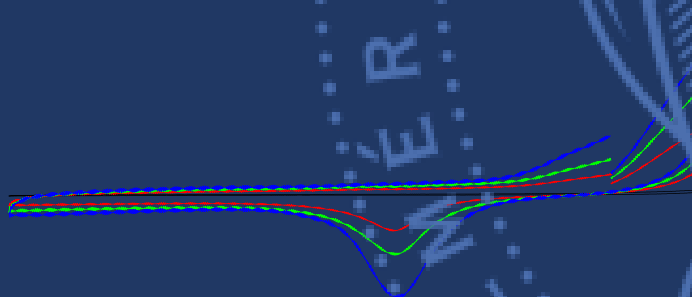
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA COLEGIO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Modificación de electrodos grafito-epoxi (GE) con nanotubos de carbono (GE/MWCNTs), nanopartículas de oro (GE/Au-Np) y nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np) para su uso potencial en biosensores.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO MECÁNICO Y ELÉCTRICO



PRESENTA.

RODRIGO RAMOS HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS

DRA. ALIA MÉNDEZ ALBORES

ASESOR INTERNO:

MC. VÍCTOR GALINDO LÓPEZ

PUEBLA, PUE

DICIEMBRE DE 2015



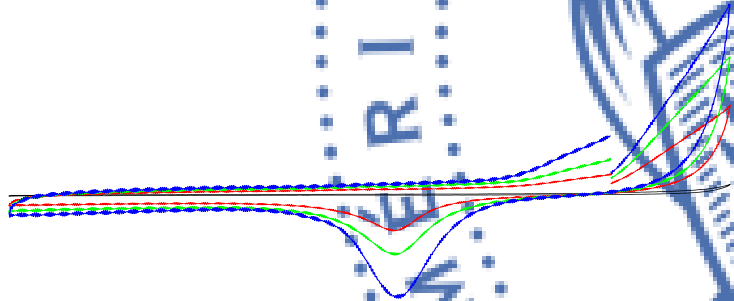
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA
COLEGIO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Modificación de electrodos grafito-epoxi (GE) con nanotubos de carbono (GE/MWCNTs), nanopartículas de oro (GE/Au-Np) y nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np) para su uso potencial en biosensores.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO MECÁNICO Y ELÉCTRICO



PRESENTA:

RODRIGO RAMOS HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS

DRA. ALIA MÉNDEZ ALBORES

ASESOR INTERNO:

MC. VÍCTOR GALINDO LÓPEZ

PUEBLA, PUE

DICIEMBRE DE 2015

Dedicatoria:

Antes que nada, quisiera dedicar este trabajo a lo más hermoso que existe en mi vida, a la persona que me cambió totalmente la visión del mundo, a la personita que me motiva e inspira a seguir incluso cuando siento que todo va en contra mía, a mi hermosa hija Avril Camila, en mi corazón espero que también ames la ciencia y el estudio tanto como tu papa y tu abuelito. Que ojala nunca te detengas y luches fuertemente por todos tus sueños porque solo con el sudor de uno mismo, se valora lo mucho o poco que se consigue. Busca siempre tu felicidad, recuerda que las grandes personas nunca están conformes con lo que hacen, siempre buscan la perfección, nunca están plenas. Las grandes personas buscan el motivo de su vida, eso que los hace diferentes, y esa, querida hija mía, esa es tu tarea.

Con especial cariño también a mi abuela Petrona, que es ya una estrella que va a iluminar mi camino siempre.

Agradecimientos

A mi esposa María José por estar ahí, esperando a que pueda cumplir mis sueños y mis metas, tal vez a costa de los de ella, gracias por el apoyo incondicional.

A mi querido viejo, Francisco Antonio, Janton por inculcarme desde pequeño el amor a la ciencia y al estudio, por siempre luchar para brindarme lo mejor, por estar ahí en situaciones en las que muchos simplemente se hubieran ido, por demostrarme que los imposibles solo están en la mente, y lo más importante, por amarme tanto como yo a él, y por enseñarme que el amor más grande y puro es el que existe de padres a hijos.

A mi madre Mercedes, que siempre ha creído en mí, por hacerme recobrar las ganas en los problemas que he enfrentado y por hacerme creer que mi destino está más allá del que incluso yo pudiera imaginar. No sé qué haría sin esos consejos y esos recuerdos que hicimos juntos y que recuerdo cuando las cosas son difíciles.

A mis hermanas, Lety y Rocio, por estar ahí y ayudarme, por saber ser hermanas y amigas, porque siempre me alegran los días a pesar de ser yo muy difícil con ustedes.

A la doctora Alia Méndez, por decirme que las cosas pasan por algo, enseñarme que nada es coincidencia, por enseñarme que es más fácil tocar el cielo cuando se está parado sobre hombros de gigantes, agradezco a Dios por haberla conocido, ya que en ella he visto a una gran amiga, siempre sincera, honesta, alegre, por confiarme este proyecto y decir siempre que soy capaz siempre aunque yo no lo creía, por ser más que una asesora, ser un pilar en mi formación universitaria, desde que iniciamos este proyecto hasta que Dios diga lo contrario, pero sobre todo, gracias por todas la enseñanzas.

Al doctor Gabriel Trejo, por el apoyo incondicional hacia mí y mi asesora, por la oportunidad de estar con él en CIDETEQ y darnos la oportunidad de corroborar nuestros experimentos, y más aún por toda la orientación recibida.

A mi asesor interno y Coordinador del Colegio de IME, M.C Víctor Galindo López, por todas las facilidades y los comentarios me brindó en este trabajo, muchas gracias.

A todos mis amigos y amigas que no logro recordar, pero que han influido en mi vida al compartir vivencias y momentos que ahora son recuerdos muy gratos, que hermoso es recordar.

Quiero agradecer a Dios por brindarme a mi familia, por darnos esos lazos de unión y esa amistad tan bonita y plena, por todas las pruebas que ha puesto en mi camino haciendo que valore cada pequeño logro que he tenido, aunque a veces creo que estas pruebas han sido demasiado duras, a veces incluso frustrantes, orillándome a dudar de que existe la bondad.

“Los Hombres van y vienen como trigo en el invierno, pero está en cada uno de nosotros hacer hasta lo imposible para que cuando ya no estemos aquí, seamos recordados en la eternidad, así como los dioses.”

“¿Por qué caemos, señor? Para que aprendamos a levantarnos”

“Mueres siendo un héroe o vives lo suficiente para volverte un villano”

INDICE

Justificación	12
Hipótesis	13
Objetivos	14
Objetivo General	14
Objetivos Particulares	14
Introducción	15
Bibliografía	19
Capítulo 1. Elaboración de electrodos compósitos de grafito-epoxi (GE)	20
1.1 Introducción	21
1.2 Antecedentes	23
1.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.	24
1.3.1 Elaboración del electrodo compuesto de grafito-epoxi (GE).	24
1.3.2 Estudio Electroquímico.	27
1.4 Conclusiones	31
1.5 Bibliografía	32
Capítulo 2. Elaboración de electrodos compósitos de grafito-epoxi/nanotubos de carbono (GE/MWCNTs)	33
2.1 Introducción	34
2.2 Antecedentes	36
2.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.	37
2.3.1 Depósito de nanotubos de carbono multicapa sobre electrodos GE usando electroforesis.	37
2.3.2 Elaboración de una suspensión estable de nanotubos de carbono.	39
2.3.3 Aplicación de la electroforesis al electrodo GE usando las suspensiones de nanotubos obtenidas como electrolito.	41
2.3.4 Caracterización por VC de los electrodos GE-MWCNT obtenidos mediante las suspensiones realizadas con diferentes surfactantes.	42
2.3.5 Prueba de estabilidad de la suspensión.	46
2.3.6 Caracterización del electrodo GE/MWCNTs usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).	47
2.4 Conclusiones	49

2.5 Bibliografía.....	50
Capítulo 3. Elaboración de electrodos compositos de grafito-epoxi/nanopartículas de oro (GE/Au-Np).....	51
3.1 Introducción.....	52
3.2 Antecedentes.....	53
3.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.	54
3.3.1 Elaboración de la suspensión coloidal de Au-NP.	55
3.3.2 Depósito de nanopartículas de oro sobre el electrodo GE mediante electroforesis.	56
3.3.3 Evaluación electroquímica de los electrodos GE/Au-Np mediante VC.	56
3.3.4 Caracterización del electrodo GE/Au-Np usando la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).....	59
3.4 Conclusiones.....	61
3.5 Bibliografía.....	62
Capítulo 4. Elaboración de electrodos compositos grafito-epoxi/ nanotubos de carbono/nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np).....	63
4.1 Introducción.....	64
4.2 Antecedentes.....	66
4.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.	67
4.3.1 Elaboración de la suspensión Au-Np/MWCNTs.....	67
4.3.2 Prueba de estabilidad de la suspensión y electroforesis.	68
4.3.3 Depósito electroforético de nanotubos de carbono y nanopartículas de oro sobre electrodos GE.....	70
4.3.4. Evaluación electroquímica de los electrodos GE/MWCNTs/Au-Np mediante VC.	70
4.3.4.1 Evaluación de la influencia del tiempo de depósito en el perfil VC de los	72
4.3.5 Caracterización del electrodo GE/Au-NP/MWCNTs usando la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).	72
4.4 Conclusiones.....	74
4.5 Bibliografía.....	75
Anexos	76
I. Equipos y reactivos.....	77
II. Electroforesis.....	78

II.I Protocolo de limpieza.....	78
II.II. Aplicación de la técnica de deposición electroforética.....	79
III. Voltametría Cíclica.....	80
III.I Protocolo de preparación para las voltametrías cíclicas.....	81
IV. Dispersión de luz (TURBISCAN).....	82
V.I Pruebas de estabilidad de la suspensión Au-NP/ MWCNTs/CTAB.....	83
V. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	84
VI. Elaboración de la celda electroforética.....	85

Justificación

La necesidad de detectar especies químicas de interés biológico, ambiental, médico entre otros, precisa del diseño y el desarrollo de plataformas que permitan transformar eficientemente la señal proveniente de la interacción entre el analito y su superficie a una fácilmente medible. Las plataformas a base de grafito/epoxi (GE) han sido extensamente utilizadas como elemento transductor para el desarrollo de sensores electroquímicos, los cuales son considerados los más empleados. Sin embargo, presentan una pobre reproducibilidad y repetibilidad experimental. Para superar dicha limitante, se han incorporado a la superficie del material compuesto diversos materiales como nanotubos de carbono y nanopartículas de metales nobles como oro, los cuales favorecen las reacciones de transferencia de electrones y provocan un aumento en el área de contacto, lo que mejora substancialmente el proceso de detección. No obstante, la elaboración de este tipo de electrodos está sujeta a metodologías complejas o no totalmente optimizadas. Por ello, es importante llevar cabo investigación científica que conlleve al establecimiento de metodologías sólidas para la generación de dichos transductores. En la presente tesis, se propone el desarrollo y caracterización de plataformas (electrodos) electroquímicos. Los electrodos serán elaborados a partir de compositos de grafito epoxi (CGE), a los cuales se les incorporará nanotubos de carbono y/o nanopartículas metálicas de oro.

Hipótesis

Debido a las propiedades únicas que presentan las nanopartículas de oro y los nanotubos de carbono como su gran biocompatibilidad y elevada conductividad respectivamente; así como su elevada relación área/volumen conferida por su escala nanométrica., es posible elaborar transductores con alta densidad de área superficial y con la capacidad de inmovilizar diversos tipos de bioreceptores.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar y desarrollar plataformas transductoras con una alta densidad superficial y sitios energéticos preferenciales adecuados para su empleo potencial en el área de sensores, utilizando tecnologías simples que permita su elaboración a gran escala.

Objetivos Particulares

- Proponer un proceso de fabricación de electrodos de grafito-epoxi, de superficie reducida y bajos valores de capacitancia.
- Construir plataformas de transducción basadas en materiales compuestos de grafito epoxi, que incorporen en su estructura nanopartículas de oro (Au-Np) y nanotubos de carbono (MWCNTs) mediante la técnica electroforética.
- Elaborar una suspensión de Au-Np y MWCNTs estable en el tiempo y homogénea.
- Caracterizar las plataformas obtenidas mediante métodos físicos como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en Inglés) y electroquímicos como voltametría cíclica (VC).

Introducción

La detección de especies químicas es de gran interés en campos como la medicina y el medio ambiente. Por ejemplo, el exceso o deficiencia de ciertos compuestos químicos en el cuerpo humano puede ser indicativo de determinados padecimientos; tal es el caso de algunos neurotransmisores como la dopamina, cuya presencia en exceso ha sido relacionada con el mal de Parkinson [1]. Por otro lado, a pesar de que el avance científico y tecnológico proporciona múltiples beneficios al ser humano, el desarrollo y uso de diversos productos como plaguicidas, surfactantes, farmacéuticos para el cuidado personal, aditivos para gasolina y fotoquímicos, han provocado la diseminación de una gran variedad de compuestos químicos que contaminan el medio ambiente (contaminantes emergentes) [2]. De esta manera, la creación de sensores para detectar y cuantificar diversos compuestos químicos es una actividad relevante para el bienestar de la sociedad y del medio que le rodea.

Sin embargo, en muchas ocasiones, la detección de compuestos químicos de interés biológico, de contaminantes ambientales, entre otros, se ve obstaculizada, ya sea por la presencia de especies interferentes o bien porque se encuentran presentes en cantidades mínimas, tales que los dispositivos disponibles en la actualidad no tienen la capacidad de cuantificar [3].

Entre los métodos disponibles para la detección de una gran variedad de compuestos químicos se encuentran los cromatográficos (cromatografía de líquidos de alta resolución, cromatografía de gases), electroforesis capilar acoplada a diferentes sistemas de detección como espectrometría de masas, técnicas espectroscópica (infrarrojo o fluorescencia), bioluminiscencia y citometría de flujo. Estos métodos son sensibles y confiables; sin embargo, son costosos, complejos, no son portátiles, el análisis de las muestras consume mucho tiempo y disolventes, generan problemas medioambientales, y además requieren de un manejo y

mantenimiento especializado, que en la mayoría de las veces resulta en extremo costoso [4,5].

De esta forma, uno de los mayores retos que enfrenta actualmente la química ambiental y analítica, es el desarrollo de nuevos dispositivos que permitan la detección y cuantificación de sustancias químicas en el menor tiempo y al menor costo, sin arriesgar la sensibilidad y la eficiencia requerida.

Los sensores representan una alternativa interesante para inspeccionar de forma rápida, eficiente, automatizada, y económica, la presencia de diferentes contaminantes en el ambiente. Son dispositivos miniaturizados capaces de detectar y cuantificar con precisión uno o múltiples compuestos, y se construyen básicamente por un elemento transductor (electrodo) que es el encargado de detectar la señal entre el analito y su superficie, para luego transformarlo a una señal electrónica que resulta fácil de procesar [6,7].

No obstante del éxito y la versatilidad del uso de sensores para detectar un gran número de compuestos químicos en diferentes matrices como agua, tierra, aire, piel humana y alimentos [8,9], en algunos casos no se logra la determinación cuantitativa del analito, además de que pueden presentar una sensibilidad ó repetibilidad limitada, o no ser estables respecto al tiempo. Aunado a lo anterior, el creciente aumento de sustancias tóxicas en el ambiente y la dificultad para detectar algunas de ellas, ha provocado que diversas tecnologías y disciplinas se integren para el desarrollo de nuevas plataformas o transductores, generando, según la señal detectada, sensores magnéticos, ópticos, termométricos, piezoeléctricos o electroquímicos [8].

El desarrollo de sensores electroquímicos ha probado ser un área dinámica y con alto potencial de crecimiento en la detección de analitos de interés clínico, seguridad alimentaria, investigaciones forenses y monitoreo ambiental debido a que se aprovecha la sensibilidad de las técnicas electroquímicas hacia la detección de

diversos analitos electroactivos. Básicamente la detección del analito electroactivo se da cuando el transductor o electrodo en donde se genera la conducción electrónica se encuentra en contacto directo con un electrolito o conductor iónico. En la interface electrodo-electrolito se produce una semireacción redox al aplicar un cierto valor de potencial. De tal manera que la reacción desencadenada por dichos estímulos, se caracteriza por una transferencia de electrones, y se clasifica según su comportamiento como: oxidación o pérdida de electrones y reducción ganancia de electrones. Así, al efectuarse el proceso un cambio en la corriente es obtenida pudiéndose realizar una medición más sensible y selectiva de compuestos reducibles y oxidables [10].

De cualquier manera, el éxito de un sensor electroquímico radica en el desempeño del electrodo, que incremente la señal de transducción aún a bajas concentraciones de analito y que además permita la inmovilización efectiva de bioreceptores como enzimas, moléculas y ADN (biosensores electroquímicos) sobre su superficie sin pérdida de actividad biológica, incrementando con ello la selectividad en la detección de analitos específicos con el mínimo de interferencias de otros compuestos [9].

En la literatura se encuentran disponibles diferentes propuestas para la construcción de electrodos, entre las que sobresalen los elaborados a partir de carbono (pasta de carbono, electrodos compositos de carbono y electrodos modificados con polímeros conductores) [11].

Por otra parte están aquellos que resultan de la combinación de este material con una gran diversidad de materiales nanoestructurados como las nanopartículas metálicas (Au, Pt y Cu) y recientemente los nanotubos de carbono. Los electrodos modificados con estos materiales presentan la cualidad de contener unidades estructurales básicas en la dimensión del nanómetro. Las propiedades físico-químicas de los nanomateriales dependen fuertemente de las dimensiones de sus unidades estructurales básicas y suelen ser muy diferentes de las correspondientes al mismo material no nanoestructurado [12]. Existe actualmente un notable interés científico y tecnológico por los nanomateriales debido a que sus propiedades

inusuales generan, a menudo, nuevas aplicaciones por ejemplo el desarrollo de nuevos materiales, se emplean en la mejora de propiedades de algunas fibras, incluso con fines médicos [13,14].

También se debe mencionar que debido a la morfología externa de los materiales nanoestructurados y la disposición de sus diferentes planos cristalográficos, estos afectan de manera directa su química superficial [15] y su capacidad catalítica [16]. Por tanto, se ejerce un mayor control sobre sus características superficiales influyendo no sólo en el potencial aplicado, sino también en la reactividad superficial, pudiendo preseleccionar o anticipar la respuesta del electrodo modificado hacia especies externas.

Por ello resulta interesante el uso de electrodos modificados con materiales nanoestructurados para aumentar el área activa de un electrodo y con ello, potenciar su capacidad como agente catalizador, es decir, superficies capaces de incrementar la velocidad de una reacción sin interferir en ella. [17].

Por todo lo antes mencionado, en la presente tesis se presentan metodologías reproducibles y eficientes llevadas a cabo en laboratorio para la elaboración de electrodos nanoestructurados a base de grafito epoxi modificados con nanotubos de carbono (GE/MWCNTs), nanopartículas de oro (GE/Au-Np), y el codepósito de nanopartículas de oro-nanotubos de carbono, (GE/Au-Np/MWCNTs). Para esto se realizaron suspensiones coloidales que contenían los elementos a depositar, empleando el surfactante CTAB, la estabilidad de las suspensiones fue estudiada con la técnica de dispersión de luz, empleando el equipo Turbiscan (Ver Anexo IV). Los electrodos fueron caracterizados físicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y mediante el método electroquímico de Voltametría Cíclica. Se hace énfasis en que el desarrollo de electrodos catalizadores está enfocado por parte de nuestro grupo de trabajo, a en proyectos futuros ser usados como transductores de un biosensor electroquímico.

Bibliografía

- [1]. T. Kato, S. Fierro, T. Watanabe, K. Yoshimi, Y. Einaga, Chem. Lett. 41 (2012) 224.
- [2]. D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas, Sci. Total Environ. 333(2004)167.
- [3]. <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/>, consultado 18/mayo/2013
- [4]. A. Vicente, P. Yolanda, Trends Anal. Chem. 23(2004) 772.
- [5]. I. Ferrer, J.F. Garcia-Reyes, A. Fernandez-Alba, Trends. Anal. Chem. 24 (2005) 671.
- [6]. L. Castro-Ortiz, V.M. Pabello, R. Pietrini, Rev. Int. Contam. Ambient. 23 -1 (2007)35.
- [7]. C.M.A. Brett. Pure Appl. Chem. 73(2001)1969.
- [8]. L.A. Terry, S.F. White, L.J. Tigwell, J. Agric. Food Chem. 53(2005)1309.
- [9]. J. Chen, Y. Miao, N. He, X. Wu, Biotechnol. Adv. 22 (2004) 505.
- [10]. Vante Nicolás A. Electroquímica y electrocatálisis: Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones.(2003)
- [11]. M.M. Barsan, E.M. Pinto, M. Florescu, C.M.A. Brett, Anal. Chim. Acta, 635 (2009) 71.
- [12]. M.C. Roco, JOM-J. Minerals, Metals and Materials 54 (2002) 22.
- [13]. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [14]. H. Gleiter, Acta Mater. 48 (2000) 1.
- [15]. J.V. Stark, D.G. Park, I. Lagadie, K.J. Klabunde, Chem. Mater. 8 (1996) 1904.
- [16]. Y. Sun, Y. Xia, Science, 298 (2002) 2176.
- [17]. M. Canoa, B. Palenzuela, R. Rodríguez-Amaroa "A TTF-TCNQ Electrode as a Voltammetric Analogue of an Ion-Selective Electrode". Electroanalysis 18, 2006, 1068-1074.

Capítulo 1. Elaboración de electrodos compositos de grafito-epoxi (GE)

En este capítulo se describe el proceso experimental para la elaboración de los electrodos de grafito epoxi (GE), los cuales fueron utilizados como material soporte para su posterior modificación con nanopartículas de oro y/o nanotubos de carbono en los capítulos posteriores.

1.1 Introducción

Debido a las propiedades físicas y químicas de la superficie de los electrodos de carbono, éstos se encuentran entre los materiales más utilizados para la detección de analitos de interés [1]. Este material presenta la característica denominada alotropía, que es la que le confiere la cualidad de poseer diferentes estructuras moleculares, como son las que se encuentran en el diamante, el carbón vítreo, los monolitos de carbón, el grafito, entre otros.

El grafito presenta una gran variedad de cualidades remarcables entre las que destacan: es buen conductor eléctrico, un buen aislante, económico, un material ligero, presenta bajos valores de resistencia ($60,00 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) y coeficiente de fricción muy reducido [2].

El bajo coeficiente de fricción es el resultado de que los átomos de carbono se encuentren unidos únicamente en dos dimensiones, dispuestos en un anillo hexagonal colocados en capas planas, estas capas se apilan en paralelo entre sí con bajas energías de atracción lo que da como resultado un decremento en el coeficiente de fricción, originando que cada plano sea fácilmente removible, lo que le confiere la cualidad de poder regenerar su superficie mediante un proceso simple de pulido [3].

Por otra parte, el grafito combinado con resinas epóxicas, permite la elaboración de compositos rígidos y que son a su vez buenos conductores de la electricidad. Un composito, se forma por la combinación de dos o más componentes los cuales presentan diferentes estructuras y composiciones químicas, son insolubles entre

sí: En el caso del grafito-epoxi, esta combinación le confiere a la mezcla características mecánicas remarcables como alta resistencia y rigidez [4].

Una de las características más destacadas de las resinas epóxicas es su capacidad de adherirse a las superficies metálicas y no metálicas. Por otro lado, algunas resinas epoxi se caracterizan por la excepcional estructura mecánica y eléctrica, la estabilidad de tamaño superior, alta resistencia contra el calor y efectos químicos. Las resinas epoxis en forma moldeada o fundida tienen también una excelente estabilidad dimensional y baja contracción. Además, se ha reportado que epoxis reforzados con fibras poseen muy buenas propiedades mecánicas y tribológicas [5].

Como parte del composito, el grafito representa la fase conductora, mientras que la resina epóxica tiene la función ser el medio aglutinante que provee las características físicas necesarias como son la durabilidad y la resistencia [6].

De esta manera, los electrodos compositos de grafito-epoxi, presentan un nuevo y atractivo enfoque en la fabricación de sensores, en particular del tipo electroquímico. Su amplio uso se debe principalmente a su gran robustez, es decir alta estabilidad frente a disolventes orgánicos, buena conductividad electrónica, bajo costo y la facilidad con que este material se regenera y adopta diversas formas y tamaños, aunado a un coeficiente de expansión térmico de un valor cercano a cero [7].

Por todo lo antes mencionado, en este proyecto de investigación se propone el uso del material composito grafito-epoxi como parte de un electrodo transductor para la adición de nanopartículas de oro, la adicción de nanotubos de carbono y el codepósito de nanotubos de carbono-nanopartículas de oro.

1.2 Antecedentes

Matuszewski y Trojanowicz, et al., (1988) Fueron los primeros en trabajar en un biosensor enzimático hecho a base de grafito, específicamente pasta de carbono; en su diseño, se adicionó la enzima glucosa oxidasa directamente en una fase orgánica, constituida por polvo de grafito y un aceite de silicona. Desde entonces, para la elaboración de la parte transductora de los biosensores se han utilizado una multitud de aglutinantes como son el aceite de parafina (Hale et al. 1990), aceite mineral (Wang, 1991), aceite de fenilmetilsilicona (Gorton et al., 1992), Nujol (Pandey et al., 1992), y resinas epóxicas.

Serra et al., (2005) dio a conocer un estudio de la comparación del comportamiento de diferentes matrices compuestas rígidas para la construcción de biosensores amperométricos de tirosinas, ampliamente utilizadas en la detección de compuestos fenólicos. En su estudio, se demostró la gran ventaja de usar la combinación grafito-epoxi (GE) como composito. También se demostró su tolerancia a disolventes orgánicos, repercutiendo en una mejor reproducibilidad en las mediciones amperométricas con y sin regeneración de la superficie del electrodo por pulido.

Kirgöz et al., (2006) Dio a conocer la modificación de un electrodo GE con células bacterianas para la detección de xenobióticos en muestras de agua residual. La *pseudomonas putida* DSM 50026 fue utilizada como elemento de reconocimiento biológico y la medición se basó en la actividad respiratoria de las células. La combinación del microorganismo con electrodos GE proporcionó biosensores desechables económicos y prácticos.

Rodríguez-Huerta et al., (2006) Evaluó el comportamiento electroquímico de los electrodos GE, reportando un comportamiento prácticamente Nernstiano (reversible) para la oxidación-reducción de un anión. Esta respuesta del transductor fue debida a la electroreducción del oxígeno adsorbido en la superficie de grafito.

Zhizhou Li et al., (2007) Logró sintetizar, caracterizar y evaluar en un electrodo grafito-epoxi nanofibras de carbono con tres microestructuras, incluyendo plaquetas de carbono, nanofibras de medula de pescado (“fish-bone-carbon nanofibers”) y fibras de tubo de carbono, con las cuales logró detectar electroquímicamente y de manera eficiente el peróxido de hidrogeno.

Lo anteriormente descrito justifica la selección de electrodos de grafito epoxi como base para su modificación con nanopartículas de oro y/o nanotubos de carbono en los capítulos posteriores de esta tesis.

1.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.

1.3.1 Elaboración del electrodo compuesto de grafito-epoxi (GE).

El procedimiento reportado para la elaboración de los electrodos compuestos grafito epoxi consiste en lo siguiente: Se mezcla la resina epóxica con el endurecedor y el polvo de grafito del tamaño deseado en una determinada relación hasta que se obtiene la consistencia deseada; la mezcla se coloca en un contenedor y posteriormente se lleva a un proceso de curado en donde se acelera la solidificación de la mezcla.

De esta manera, para la construcción de los electrodos se deben considerar diferentes variables como los son: la relación grafito-resina-endurecedor y tiempo de curado; dependiendo de las propiedades finales que se requieran (dureza, estabilidad, conducción eléctrica). En la literatura se han reportado una gran variedad de condiciones, las más trascendentes se resumen en la Tabla 1.1.

Grafito	Epoxi	Endurecedor	Biomolécula	Tiempo de Cura	Referencia
1 parte en peso	1 parte en peso	1 parte en peso		55° C por 2 h	Wang J. et al., 1989
4 partes en peso	16 partes en peso		15 mg GOD/g composite	35-40°C por una semana	Cespede et al 1993
1 parte en peso	4 partes en peso		20 mg HRP/g graphite	40°C por 4 dias	Morales et al., 1996
18%	71%		2%		Martorell et all., 1997
1 parte en peso	4 partes en peso		g 0.9%(w/w) RlgG	40°C por una semana	Santandreu et all., 1997
10%	40%	40%	5%	72 h a 28°C	Dutra et all., 2000
1:1 (grafito, epoxi-)	1 parte en peso	0.4 partes en peso	0.15 g	60°C por 24 h	Puig-Lleixa et al., 2001
1 parte en peso	4 partes en peso		150 ml	40°C por 1 semana	Pividori et al., 2003
9.50%	76%		5% GOD	40°C por 1 semana	Llopis et al., 2005
75%	10%		15%		Lupetti et al., 2006
100 mg	60%	40%	10mg IgG-HRP	25°C por 96 h	Bojorge et al., 2007
100 mg	70%	30%			Pauliukaite et al., 2009

Tabla 1.1: Diferentes concentraciones de grafito, resina y endurecedor reportados.

Debido a la gran dispersión de relaciones reportadas, el primer paso en este proyecto consistió en optimizar el proceso de elaboración de los electrodos grafito epoxi (GE) y adecuarlo a las necesidades de este proyecto. Para ello, se realizaron experimentos variando las proporciones de grafito/resina epóxica así como también el tiempo de cura. Los electrodos obtenidos fueron evaluados bajo los siguientes parámetros: resistencia óhmica (conductividad eléctrica), reproducibilidad, estabilidad a medios ácidos y alcalinos y filtración.

La Tabla 1.2 resume los resultados de las 6 condiciones experimentales probadas:

Experimento	Endurecedor %	Resina %	Grafito %	Electrodos hechos	Tiempo de cura (h)	Resistencia (Ω)	Tiempo postcura (h)	Resistencia postcura (Ω)	Estabilidad a HCl	Estabilidad a NaCl
1	8.6	57.9	33.3	6	2	310, 1512, 520, 780, 190, 450	2	220, 710	No	No
2	7.7	51.4	40.8	6	2	140, 150, 200, 130, 180, 100	16	120, 150	No	No
3	6.5	43.4	50	6	2	50, 60, 70, 40, 80, 90	16	70, 100	Si	No
4	6.4	40.7	52.7	6	4	60, 70, 120, 50, 45, 170			No	Si
5	7.6	25.8	66.5	6	2	30, 35, 50, 40, 35, 40			Si	Si
6	6.1	40.9	52.9	6	2.5	30, 20, 25, 25, 30, 35			Si	Si

Tabla 1.2: Proporciones usadas en los experimentos para la elaboración del electrodo GE y evaluación de parámetros.

De la información proporcionada en la Tabla 1.2 se observa que los electrodos obtenidos con las condiciones reportadas en el lote 6, presentan los valores más bajos de resistencia con un valor promedio de 25 Ohms. Si consideramos que la resistencia es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica; entre menor sea el valor que presenten los electrodos, mayor es su capacidad para dejar pasar libremente la corriente eléctrica. Esta característica es de gran importancia en el diseño de transductores del tipo electroquímico, puesto que facilita el traslado de la señal eléctrica obtenida por la interacción entre el analito y el transductor a una señal electrónica fácilmente medible.

La estabilidad de los electrodos fue evaluada sumergiendo los mismos en una disolución ácida 5M de HCl y 5M NaCl durante 12 horas. Como se observa en la Tabla 1.2, los electrodos obtenidos con las condiciones utilizadas en el lote 6, no presentan degradación o daño mecánico en su superficie. Esta característica permite su utilización sin presentar degradación en diferentes medios de trabajo, inclusive cuando la acidez o la alcalinidad sean extremas.

Al inicio del proceso de elaboración de los electrodos se ha incluido un paso de precurado del polvo de grafito con el fin de volatilizar las impurezas que el grafito pudiese tener, tales como óxido de hierro, arcilla, restos de otros minerales que pudieran haber sido adquiridos durante su producción, empaque o transporte.

La Figura 1.1 ilustra un esquema de la metodología utilizada en esta tesis para la elaboración de los electrodos de grafito-epoxi.



Figura 1.1: Diagrama del proceso de la elaboración del electrodo GE.

De esta manera se obtuvieron electrodos con valores de resistencia bajos (25-30 ohms) lo que se traduce en una buena conductividad eléctrica, estabilidad en medios ácidos y alcalinos, sin filtraciones, económicos y reproducibles, además de que la capacidad del compuesto grafito epoxi de adquirir la forma que lo contiene, permitió obtener un electrodo de superficie reducida.

1.3.2 Estudio Electroquímico.

1.3.2.1 Caracterización por voltametría cíclica de los electrodos GE.

Una manera de comprobar la utilidad de los electros GE en la detección electroquímica de un analito, es mediante su caracterización por la técnica de voltametría cíclica (Ver Anexo III). Esta técnica permite diferenciar dos tipos de procesos que ocurren en los electrodos a partir de los cambios de la corriente que experimenta el electrodo como una función del potencial aplicado a través de una celda electroquímica.

Un tipo de proceso comprende reacciones en donde las cargas (electrones) son transferidas a través de la interface metal-disolución; lo que conlleva a procesos de oxidación o de reducción que son interpretados en la técnica de Voltametría Cíclica (Ver Anexo III) por cambios en los valores de corriente en función del potencial impuesto. Estos procesos son conocidos como Faradáicos, puesto que están gobernados por la ley de Faraday, la cual establece que la cantidad de reacción química causada por el flujo de corriente es proporcional a la cantidad de electricidad circulada.

El segundo proceso corresponde a regiones de potencial en donde no ocurren procesos de transferencia de carga. Estos procesos conocidos como no Faradáicos son identificables mediante la técnica de VC como la región de potencial en donde el valor de corriente es independiente del valor de potencial impuesto. El valor de corriente resultante en los procesos no Faradáicos se debe a procesos simples como adsorción-desorción de iones o moléculas de agua presentes en el sistema electroquímico conocida también como “corriente de la doble capa”.

La Figura 1.2 muestra la curva característica de corriente en función del potencial de un electrodo GE elaborado como se explica en la sección 1.3.1 de este capítulo. La ventana de potencial fue de -0.2V a 1.6V vs Ag-AgCl, estos parámetros fueron seleccionados considerando los límites de la evolución de hidrógeno y de oxígeno, es decir la característica evolución del medio. El barrido de potencial se realizó en dirección positiva a una velocidad de 0.1 V/s, usando como electrolito soporte una solución acuosa de KBr 0.04 M.

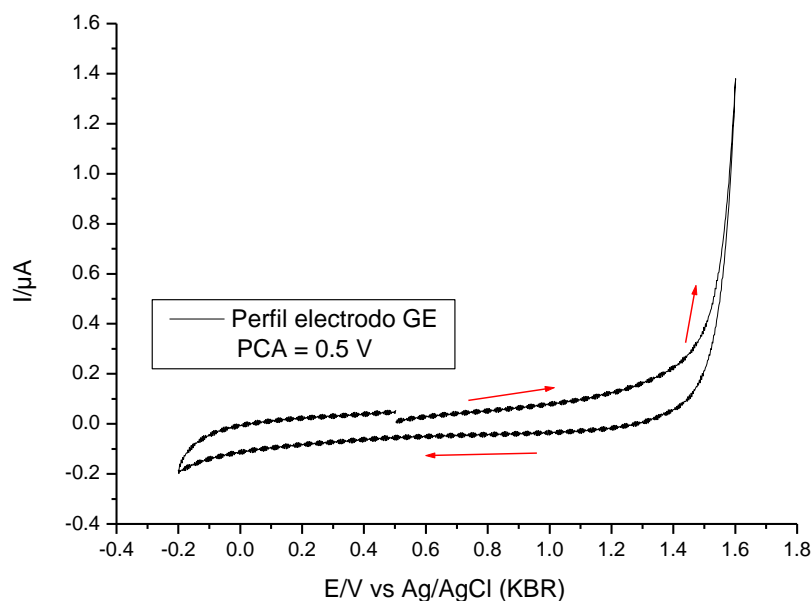


Figura 1.2: Voltamperograma blanco del electrodo de trabajo GE a potencial de circuito abierto de 0.5 V, en dirección positiva, usando 0.04 M KBr a velocidad de 0.1 V/s.

Como se puede observar en el voltamperograma, la corriente resultante de imponer un valor de potencial a los electrodos GE tanto en dirección negativa como positiva permanece prácticamente constante e independiente de este valor en toda la región evaluada. Dicho comportamiento es análogo al de un condensador, por lo que independientemente del potencial impuesto por la fuente externa de voltaje, no ocurre ninguna transferencia de carga (procesos no Faradáticos) a través de la interfase electrodo-disolución, es decir el electrodo se considera idealmente polarizable.

De esta manera, es posible detectar en el rango de potencial de -0.2V a 1.6V vs Ag-AgCl las especies que experimentan transferencia de electrones (electroactivas) debido a que el comportamiento del GE en el medio no conlleva a procesos de transferencia de carga, lo que hace posible diferenciar procesos de transferencia de carga provenientes de dichas especies externas.

1.3.3.2 Reproducibilidad experimental de los electrodos GE utilizando la técnica de Voltametría Cíclica.

La reproducibilidad y estabilidad electroquímica de los electrodos GE fue evaluada mediante voltametría cíclica. La Figura 1.3 representa una colección de perfiles obtenidos con diferentes electrodos, mediante su regeneración superficial por pulido mecánico, estos electrodos fueron obtenidos de diferentes lotes con las mismas características descritas en el lote 6 de la Tabla 1.2.

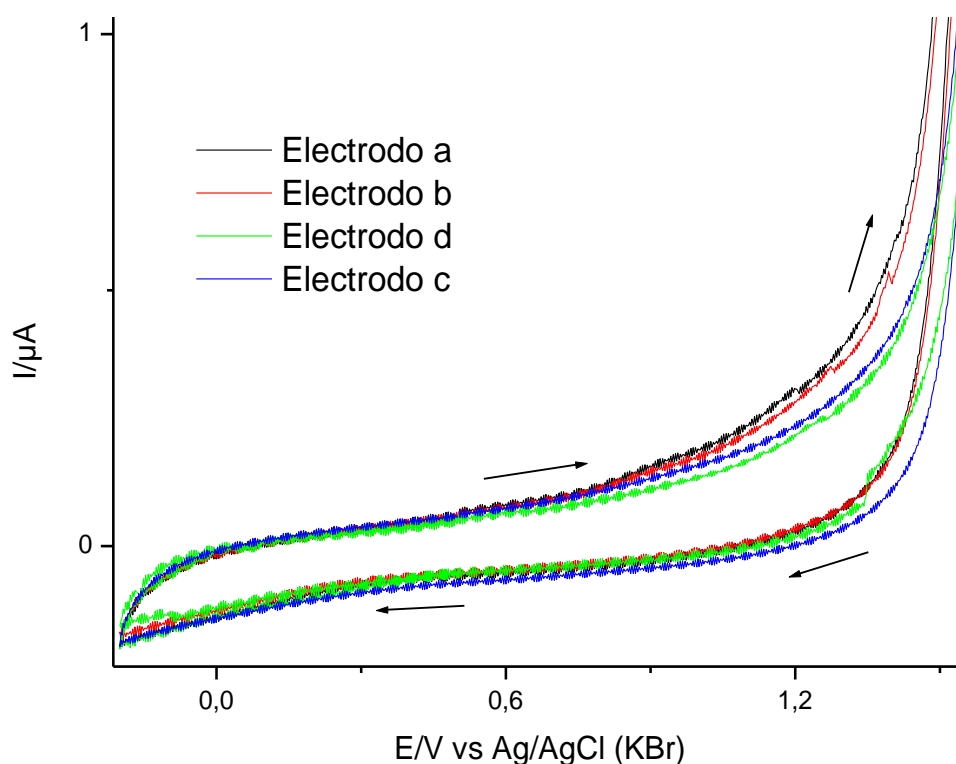


Figura 1.3: Voltamperogramas con perfiles de los electrodos: ---- electrodo a, ---- electrodo b, ---- electrodo c, ---- electrodo d, de diferentes lotes a potencial de circuito abierto de 0.5 V, en dirección positiva, usando 0.04 M KBr a velocidad de 0.1 V/s.

Como se observa en la Figura 1.3, existe una repetibilidad remarcada en los perfiles tomados de los diferentes electrodos, esto demuestra la reproducibilidad que se ha logrado con el proceso de elaboración propuesto, si bien los perfiles no son exactamente iguales, la tendencia es que la capacitancia tienda a ser la misma. Por

ello el proceso descrito en este capítulo es factible para ser usado en el futuro para elaborar lotes de electrodos con características semejantes con una larga vida útil, ya que se han probado cerca de 250 pulidos antes de que el electrodo GE pierda sus cualidades.

1.4 Conclusiones

Analizando los resultados obtenidos de este capítulo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Mediante una metodología de fácil reproducción, fue posible obtener electrodos con buena conductividad eléctrica, estables a medios ácidos y alcalinos, reproducibles en sus valores de resistencia (20-30 Ohms), que además presentan el mismo perfil voltamétrico.
- La cantidad de veces que cada electrodo puede ser pulido hasta 250 veces antes de perder sus cualidades, esto proporciona una larga vida útil para experimentación.
- Mediante la técnica electroquímica de Voltametría Cíclica fue posible determinar que los electrodos obtenidos presentan un amplio rango de potencial en donde se comportan idealmente polarizables (de -0.2V a 1.6V vs Ag-AgCl) lo que permite ser utilizados como perfiles para la detección de especies que son electroactivas en este rango de potencial.
- El tamaño del electrodo elaborado fue reducido hasta 1 mm de diámetro, que le confiere buena relación señal/ruido.

1.5 Bibliografía

- [1] V. N. Popov, *Mat. Sci. Eng. R* 43, 61 (2004).
- [2] S. Chandrasekaran, C. Seidel, Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties *European, Polymer Journal* 49 (2013) 3878–3888
- [3] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaunt, R.R. Basca, A. Rousset, *Carbon* 39 (2001) 507–514.
- [4] [10] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, *Nature* 427 (2004) 523–527.
- [5] J.K. Lancaster, The effect of carbon fiber reinforcement on friction and wear of polymers, *J. Appl. Phys.* 1 (1968) 549–555.
- [6] Njuguna J, Pielichowski K, Alcock JR. Epoxy-based fiber reinforced nanocomposites. *Adv Eng Mater* 2007;9(10):835–47.
- [7] 7 Serra, B., Reviejo, A.J., Pingarrón, J.M., (2003). Composite Multienzyme Amperometric Biosensors for an Improved Detection of Phenolic Compounds. *Electroanalysis*,15,22, 1737-1744

Capítulo 2. Elaboración de electrodos compositos de grafito-epoxi/nanotubos de carbono (GE/MWCNTs)

2.1 Introducción.

En 1985 los químicos Harold Kroto, de la Universidad de Sussex (Reino Unido), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley de la Universidad de Rices (Estados Unidos), demostraron la existencia de una nueva familia de formas elementales de carbono, denominados fullerenos. Los fullerenos son moléculas "huecas" de carbono, que poseen anillos pentagonales y hexagonales. En 1996, Smalley, Kroto y Curl ganaron el premio Nobel de química por este descubrimiento.

En 1991, Sumio Iijima trabajando para la NEC Corporation, observó por microscopio electrónico, la existencia de moléculas tubulares formadas a partir de una descarga de arco usando grafito. Posteriormente se determinó que esas macromoléculas ordenadas en forma cilíndrica correspondían a una sola capa atómica de grafito, denominada grafeno. Con esto se descubrió una nueva forma alotrópica del carbono que se denominó nanotubo de carbono [1].

Existen dos clases de nanotubos de carbono, diferenciables por la forma en que tienen dispuestas sus capas: los nanotubos de pared única (CNTs) con un diámetro de orden de 1nm y una longitud bastante mayor a su diámetro, y los nanotubos multicapa (MWCNTs) que consisten de una matriz de dos o más capas cilíndricas concéntricas de grafeno separadas aproximadamente por 0.35 nm con un diámetro de 2 hasta 100 nm y una longitud bastante considerable [2].

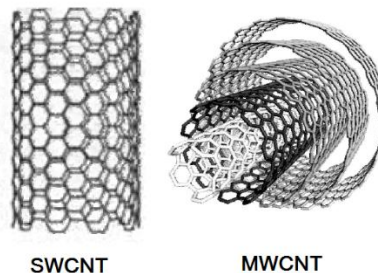


Figura 2.1: Tipos de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono poseen propiedades únicas, las cuales resultan muy superiores a las que presenta el carbono en forma de grafito; por ejemplo: el grafito

es por naturaleza muy quebradizo y no puede ser usado como material estructural, mientras que los nanotubos de carbono poseen un elevado módulo de Young (1.26 TPa) que le confiere la capacidad de soportar presiones desde 50 hasta 200 GPa, clasificándolo como uno de los materiales más resistentes descubiertos hasta el momento [3].

Debido a que el grafito tiene una estructura plana, sus propiedades térmicas, acústicas y electrónicas son altamente anisotrópicas, es decir, que sus propiedades varían dependiendo de la dirección de sus estructuras cristalinas, mientras que los nanotubos de carbono constituidos por una sola capa de átomos, ofrecen fantásticos niveles de conducción electrónica proveniente de los electrones libres π de cada átomo de carbono. Además, debido a la geometría tubular nanométrica que presentan los nanotubos de carbono, cuando un electrón entra dentro de su estructura, no encuentra resistencia alguna, lo que hace que el valor de resistencia a la conducción eléctrica sea considerablemente pequeño; es este efecto balístico el que canaliza el movimiento del electrón, optimizándolo, hasta el punto de poder ser considerados como conductores “moleculares” [4].

Los dos tipos de nanotubos de carbono CNT y MWCNT se han utilizado para fabricar sensores electroquímicos [5]. Las propiedades electrónicas especiales de los MWCNTs le confieren la capacidad para promover la reacción de transferencia de electrones cuando se utiliza como un electrodo en una reacción electroquímica, esto los hace de especial interés en la comunidad de investigadores electroquímicos, ya que esto proporciona un nuevo enfoque para su aplicación en la modificación de superficies electrónicas para diseñar nuevos sensores electroquímicos y materiales electrocatalíticos nuevos [6].

Aunque son considerados materiales relativamente nuevos, en la actualidad los nanotubos de carbono han sido incorporados en una gran diversidad de transductores electroquímicos incluyendo a aquellos a base de grafito. La incorporación de los MWCNTs se ha realizado principalmente de manera superficial

sobre el sustrato, disminuyendo de esta forma la cantidad de material utilizado y con ello los costos de producción. Los transductores a base de nanotubos de carbono obtenidos presentan mayor sensibilidad, mayores límites de detección y una cinética de transferencia electrónica más rápida, con gran desempeño en la detección de neurotransmisores, proteínas, DNA y otras moléculas pequeñas como la glucosa [7].

En este capítulo se describe la modificación de electrodos GE con nanotubos de carbono de pared múltiple. Para ello se utilizó la técnica de electroforesis capilar obteniéndose una distribución uniforme de los nanotubos sobre la superficie GE tal como se comprobó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). El incremento en el área superficial de los electrodos de GE por la presencia de los nanotubos de carbono fue corroborado mediante la técnica de voltametría cíclica, notando con ello el aumento de capacitancia.

2.2 Antecedentes.

Abdollah Salimi et al., (2004) Fabricó un biosensor de glucosa, inmovilizando glucosa oxidasa sobre la superficie de un electrodo de grafito modificado con nanotubos de carbono. Los nanotubos ofrecen una excelente actividad electrocatalítica, de reducción y oxidación de peróxido de hidrogeno liberado por la reacción enzimática entre la glucosa oxidasa y la glucosa, dando lugar a una detección sensitiva de glucosa. La detección amperométrica de la glucosa se llevó a cabo en 0.3V usando buffer de fosfato logrando un límite de detección de 50 μ M.

Bayandori, M Kazemzad, et al. (2007) Fabricaron un electrodo mezclando nanotubos de carbono y polvo de grafito en fracciones iguales, con una pequeña parte en peso de resina epóxica, el electrodo resultante muestra un excelente comportamiento electroquímico para la proceso redox del ácido hidrocafeico, con el empleo del electrodo modificado se obtuvo una mejora en la reversibilidad y en el voltaje de oxidación de dicho acido.

Rastakhiz, A. Kariminik, et al., (2010) Reportaron un método electroquímico sensible y selectivo para la determinación de fenilhidrazina (PH) que fue desarrollado usando un electrodo de grafito modificado por la técnica de electroforesis con nanotubos de carbono. Encontraron que bajo la condición óptima (pH 5,0), con voltametría cíclica, la oxidación de PH se produce a un potencial de aproximadamente 250 mV en la superficie del electrodo modificado. El electrodo modificado mostró un carácter excelente para la oxidación electrocatalítica de PH, hidrazina (HZ) y sulfito (ST) con un límite de detección de $1,31 \times 10^{-7} M$ para el PH en óptimas condiciones

Noviandri, R. Rakhmana, et al., (2012) Modificaron un electrodo de grafito epoxi con nanotubos de carbono y poliaminofenol que posteriormente fue empleado para la determinación por voltametría cíclica de paracetamol. La modificación del electrodo se llevó a cabo usando una suspensión de nanotubos de carbono y poli (3 -aminofenol), usando voltametría de onda cuadrada. El pico de oxidación del paracetamol fue de 450 mV vs Ag / AgCl (3M NaCl). El resultado obtenido de la medición de la corriente de oxidación del paracetamol obtenida con el electrodo modificado fue significativamente mayor que la obtenida con un electrodo desnudo. El límite de detección fue de 1.1 μM .

Sing Ngai, W. Tee, et al., (2012) Usaron un electrodo grafito-epoxi modificado con nanotubos de carbono multicapa para un estudio electrocatalítico de ácido ascórbico. Los nanotubos se fijaron usando la técnica de la gota; en su estudio descubrieron que esta modificación hace que el electrodo tenga una buena sensibilidad y un mejor comportamiento electroquímico. La modificación hecha mejoro 2.5 veces el pico de oxidación con respecto a un electrodo sin modificar.

2.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.

2.3.1 Depósito de nanotubos de carbono multicapa sobre electrodos GE usando electroforesis.

En la literatura se encuentran reportadas dos metodologías principales para depositar nanotubos de carbono sobre superficies externas:

La primera se basa en el método de depósito por gota, en el cual los MWCNTs se mantienen “atrapados” por meras fuerzas físicas dentro de los microporos de la superficie electródica, este método de depósito es relativamente débil, ya que no se encuentran enlaces a nivel atómico, lo que da como resultado un fácil desprendimiento del material depositado, aunado a esto, si los electrodos se llevan a medios límites, el atrapamiento podría romperse por la acción de pH extremos. Sin embargo, esta técnica es demasiado viable en el sentido de tiempo y recursos, ya que solo se necesita una suspensión coloidal de los materiales a depositar, para así aplicarlos sobre la superficie del electrodo, posterior a esto, se deja un tiempo de curado, para evaporar cualquier líquido y asegurar una muestra sólida. Su principal desventaja es que para hacer la suspensión coloidal se necesitan altos contenidos del material a depositar, lo que incurre en el uso de más recursos.

La segunda metodología se basa en la deposición electroforética de los nanotubos de carbono. Para desarrollar esta técnica se requiere que el material a depositar se encuentre disperso de manera homogénea en una disolución acuosa. Los nanotubos de carbono depositados mediante esta técnica muestran una microestructura homogénea, alta densidad y mejor reproducibilidad que la que se obtiene utilizando el método de la gota. Además esta técnica permite la creación de multirecubrimientos o multipelículas delgadas o gruesas. Aunado a ello es una técnica sencilla de aplicar y relativamente económica la cual consiste en la aplicación de un campo eléctrico a una suspensión con partículas cargadas ya sea de manera natural o inducida, en respuesta a la aplicación del campo, las partículas migran hacia un electrodo de trabajo con carga contraria, es aquí donde se produce el efecto de coagulación de partículas, dando lugar a la formación de un depósito homogéneo y rígido.

Así, debido a las ventajas anteriormente citadas y acorde a las necesidades de este proyecto, se optó por elegir la técnica de deposición electroforética, ya que en esta técnica se puede controlar la uniformidad de los depósitos, el control del espesor, homogeneidad microestructural; aunando a esto su simpleza de operación y arreglo experimental, además de no necesitar una suspensión con altos contenidos de partícula, con lo que se busca optimizar recursos sin que esto sea perjudicial en los resultados finales [8].

2.3.2 Elaboración de una suspensión estable de nanotubos de carbono.

Para lograr el depósito de los nanotubos de carbono sobre la superficie de los electrodos de GE mediante la técnica de electroforesis (Ver Anexo II); es necesaria la dispersión homogénea de este material en algún tipo de disolvente neutro preferentemente agua. Sin embargo, este proceso se ve obstaculizado debido a la tendencia de los MWCNTs a formar grumos o conglomerados, como resultado de las grandes fuerzas electrostáticas y de Vander Walls que actúan sobre ellos [9].

A pesar de esta dificultad, existen dos mecanismos eficientes para dispersar nanotubos: El primero abarca métodos mecánicos como ultrasonificación y mezclado de alto cizallamiento (centrifugación) y el segundo es un proceso de funcionalización, el cual consiste en ligar de manera física o química ciertas moléculas o grupos funcionales en la superficie de los nanotubos alterando su energía superficial y de este modo mejorar su compatibilidad con el disolvente reduciendo así su tendencia a formar conglomerados [10].

Los métodos de dispersión mecánicos tienen la capacidad de separar los nanotubos, pero pueden conllevar a procesos de fragmentación, disminuyendo el promedio de dispersión de los MWCNTs. Dentro de los métodos de funcionalización más eficientes se encuentra la adición de grupos carboxílicos a la superficie de los nanotubos mediante su oxidación con ácidos concentrados (nítrico y/o ácido sulfúrico) y altas temperaturas; y la modificación superficial mediante la

adsorción de moléculas surfactantes, las cuales a partir de efectos estéricos previenen la agregación de los nanotubos de carbono [11].

En este proyecto, se elaboró una suspensión de nanotubos de carbono utilizando una combinación del método de funcionalización por oxidación y el uso de un surfactante.

Primeramente se empleó el método de oxidación el cual permitió adicionar grupos carboxílicos (COOH-) a la estructura de los nanotubos de carbono, incrementando su dispersión en medios básicos o ácidos, y confiriendo a su superficie homogeneidad de carga negativa favoreciendo cualquier tipo de interacción electroestática posterior con el surfactante [12].

El proceso de funcionalización con grupos ácidos COOH- consintió en poner en contacto directo 2 gr de nanotubos de carbono en una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico, en una relación 3:1, durante 48 horas. Después de esto la solución se filtró hasta obtener un pH neutro (7). El producto obtenido se dejó secar durante 2 horas a una temperatura de 100 °C.

Posteriormente se agregaron los nanotubos de carbono secos y funcionalizados en 30 ml de agua bidestilada y finalmente se agregó 0.03 gr de surfactante como medio dispersor sonicando la mezcla durante 15 minutos. Se probaron tres tipos de surfactantes: el dodecilsulfato sódico (SDS) aniónico, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) catiónico y el tensioactivo no iónico Tritón-X 100.

En la Figura 2.2 se observa la apariencia de las suspensiones formadas con los tres tipos de surfactantes utilizados:



Figura 2.2: Suspensiones usadas S1) CTAB, S2) SDS Y S3) Tritón X-100.

Como se representa en la Figura 2.2, a simple vista se puede observar que las tres disoluciones obtenidas presentan buena dispersión, concluyendo así, que los tres tipos de surfactante conllevan a la dispersión homogénea de nanotubos de carbono. Y que la combinación de las metodologías (oxidación y funcionalización) favorece la formación de una suspensión estable.

2.3.3 Aplicación de la electroforesis al electrodo GE usando las suspensiones de nanotubos obtenidas como electrolito.

Es importante mencionar que la suspensión de nanotubos de carbono será el medio acuoso para que se lleve a cabo el depósito electroforético de los nanotubos de carbono sobre la superficie de los electrodos GE, por tanto, además de ser estable respecto al tiempo, la suspensión debe permanecer inalterada por la imposición de valores altos de potencial o corriente y debe de favorecer el proceso de depósito de los nanotubos. Así, las suspensiones S1, S2 y S3 obtenidas en la sección anterior fueron utilizadas como el medio líquido de migración para el depósito de nanotubos de carbono mediante la técnica de electroforesis. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes: como cátodo se usó el electrodo de trabajo GE y como ánodo una lámina delgada de aluminio. La distancia entre electrodos fue de 3mm y un valor de potencial 10 V a 15s de deposición.

Una vez transcurrido el tiempo de depósito, se determinó a simple vista que las tres suspensiones presentan buena estabilidad al paso de corriente/potencial, la eficacia de las suspensiones de favorecer el depósito de nanotubos de carbono fue

evaluada mediante la técnica de voltametría cíclica con el fin de comprobar de manera indirecta que el depósito de los nanotubos de carbono se ha llevado a cabo.

2.3.4 Caracterización por VC de los electrodos GE-MWCNT obtenidos mediante las suspensiones realizadas con diferentes surfactantes.

La electrodeposición de materiales compuestos consiste en la incorporación de las partículas (de cerámicos, polímeros o metales) dispersas en el baño electrolítico durante la deposición del metal en el cátodo. Esta técnica permite hacer recubrimientos de forma continua y en condiciones estándar sin necesidad de altas presiones ni temperaturas, obteniéndose muestras uniformes en forma y distribución de partículas incluso en caso de geometrías complejas, reduciéndose los residuos producidos y la contaminación de las muestras y consiguiéndose materiales con gradientes de propiedades.

Cuando se induce un voltaje en la interface electrodo-electrolito mediante una fuente externa de electricidad, el trabajo eléctrico involucrado en la separación de la carga necesaria para construir la doble capa (orientación neta de los dipolos del disolvente y de las especies cargadas) es del mismo tipo que el involucrado en el cargado de un capacitor eléctrico (CE). Así, bajo un valor de voltaje dado, un capacitor ideal obedece a la siguiente relación:

$$Q = CV \quad \text{ecuacion 2.1}$$

Donde Q es la carga, V el voltaje aplicado y C la capacitancia.

Si se realiza un barrido de voltaje en función del tiempo (como en el caso de la técnica de voltametría cíclica) y la respuesta de la corriente permanece constante, el valor de la carga será también constante $Q = idt$ y en este caso la ecuación anterior se convierte en:

$$dQdt = CdVdt \quad \text{ecuacion 2.2}$$

Donde dQ/dt es la corriente obtenida en el perfil voltamperométrico y $dV = dt$ la velocidad de barrido utilizada.

De esta manera, tomando en consideración que por definición la capacitancia es directamente proporcional al área del electrodo, como se representa en la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad \text{ecuacion 2.3}$$

Donde C es la capacitancia, ε la constante dieléctrica y d la separación entre las placas representada como el espacio electrodo-electrolito. Es posible relacionar el comportamiento capacitivo con el área superficial expuesta de un electrodo.

Por tanto, si consideramos que el depósito de nanotubos de carbono, tiene como consecuencia un incremento en el área superficial expuesta de los electrodos GE, se espera que el perfil voltamperométrico obtenido después del depósito electroforético de los nanotubos de carbono, presente un incremento en los valores de corriente no farádica obtenida. De esta manera se comprueba de manera indirecta la presencia de los nanotubos de carbono sobre la superficie GE.

El comportamiento capacitivo de los electrodos GE obtenido en el rango de potencial de -0.2 a 1.6V vs Ag-AgCl (ver sección 1.3.2.1) después de ser sometidos al proceso electroforético utilizando las suspensiones S1, S2, S3 fue evaluado electroquímicamente. Para efectos de comparación se ha incluido el perfil blanco del electrodo GE antes de su modificación con nanotubos de carbono.

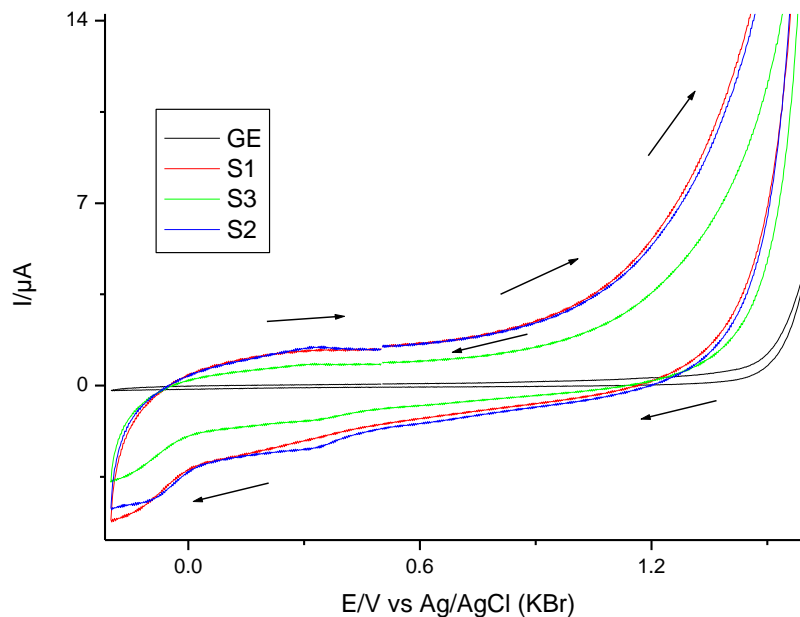


Figura 2.3: Voltamperogramas de electrodos sometidos a deposición electroforética $t=15s$ con un electrolito soporte de MWCNTs/surfactante a potencial inicial de circuito abierto de 0.5V.

Como se observa en la Figura 2.3, el proceso electroforético descrito en la sección anterior, tiene como resultado un incremento en la corriente capacitiva en todo el rango de potencial evaluado, lo que confirma de manera indirecta el depósito de los nanotubos de carbono. Por otra parte no se observa ningún pico característico de oxidación-reducción de alguna especie, lo que sugiere que el remanente de surfactante coadsorbido con los nanotubos de carbono no conlleva a procesos Faradáicos.

Por otra parte, los procesos de adsorción modifican la constante dieléctrica del sistema y en consecuencia puede darse un incremento en los valores de capacitancia (ver ecuación 2.3) traslapando u opacando la contribución debida al incremento en el área superficial expuesta de los electrodos. Con el fin de evaluar la contribución del surfactante adsorbido en los valores de capacitancia obtenidos, se repitió el proceso electroforético utilizando las suspensiones S1, S2 y S3 pero sin la presencia de nanotubos. Posteriormente, se realizaron voltametrías cíclicas

de cada electrodo obtenido (Figura 2.4). Para efectos de comparación se adicionó el perfil del electrodo GE antes del proceso electroforético.

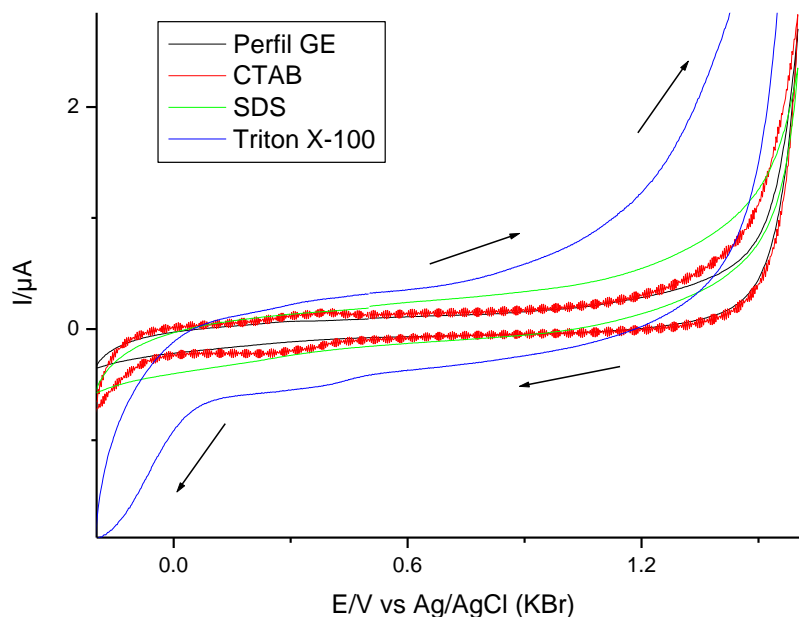


Figura 2.4: Voltamperogramas de electrodos sometidos a electroforesis $t=15s$, usando diversos surfactantes como electrolito soporte.

Como se muestra en la Figura 2.4, cuando se utilizan los surfactantes SDS y Tritón X-100 se observa un incremento en la capacitancia comparada con la que presenta el electrodo GE en la solución electrolítica, esto es un indicativo de que un remanente del surfactante queda adsorbido conjuntamente con los nanotubos de carbono, modificando los valores de la constante dieléctrica del sistema. Sin embargo, en presencia de CTAB se observa un comportamiento capacitivo similar al del electrodo GE en ausencia del surfactante. Por lo que se puede concluir que el CTAB no se absorbe conjuntamente con los nanotubos de carbono, y por tanto la respuesta capacitiva obtenida en la Figura 2.4 para este sistema, puede ser adjudicada totalmente a la adsorción de los nanotubos de carbono sobre la superficie del grafito-epoxi.

De esta manera, se seleccionó al CTAB como el surfactante adecuado para el depósito de nanotubos de carbono utilizando la técnica electroforética. La Figura 2.5 ilustra un esquema de la metodología utilizada en esta tesis para la elaboración de la suspensión:



Figura 2.5: Diagrama del proceso de elaboración de la suspensión MWCNTs/CTAB usada en este capítulo.

2.3.5 Prueba de estabilidad de la suspensión.

Para estudiar a fondo la estabilidad de la suspensión de MWCNTs, se empleó la técnica de dispersión de luz, usando el equipo Turbiscan (Ver anexo IV). La prueba se programó para 24 horas, usando un total de 145 escaneos a 10 minutos a una temperatura constante de 36 °C.

La Figura 2.6 muestra los resultados obtenidos con el equipo Turbiscan:

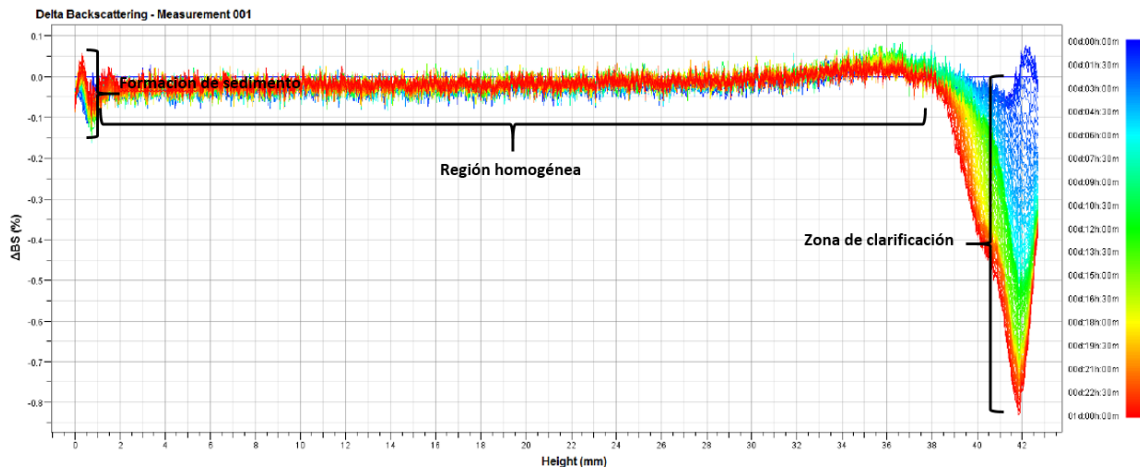


Figura 2.6: Resultados de Turbiscan a la suspensión MWCNTs/CTAB.

En la parte izquierda del gráfico, se observa una pequeña formación de sedimento en el primer milímetro del vial, por otro lado, en la parte central desde el milímetro 1 al 40 del vial, se encuentra una región bastante estable que no presenta algún fenómeno perjudicial a la estabilidad de la suspensión como podría ser floculación o sedimentación, por último, en la parte superior del vial se presenta el fenómeno de clarificación, debido a que el menisco del contenedor antes de la prueba, se desvaneció, lo que lleva a esa medición de clarificación.

Por los resultados obtenidos de esta prueba, se asegura que la estabilidad de la suspensión es constante, ya que durante 24 horas no se modificó la continuidad de la estabilidad en el tiempo, solo se notó clarificación por el desvanecimiento del menisco, es por esto que la suspensión MWCNTs es estable y homogénea, por lo cual es elegida para continuar con las pruebas posteriores.

2.3.6 Caracterización del electrodo GE/MWCNTs usando la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido -SEM- (Ver Anexo V) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por

el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La elección de esta técnica para la caracterización de la superficie eléctrica modificada obtenida con los procesos descritos anteriormente, se basó en su principio no intrusivo, además de adecuarse a las necesidades de este proyecto, debido a sus múltiples ventajas como: la preparación de la muestra no es extenuante y tiene capacidad de realizar varias pruebas simultáneas.

La Figura 2.7 muestra los resultados de SEM en el electrodo GE/MWCNTs usando el sistema hecho con la suspensión S1.

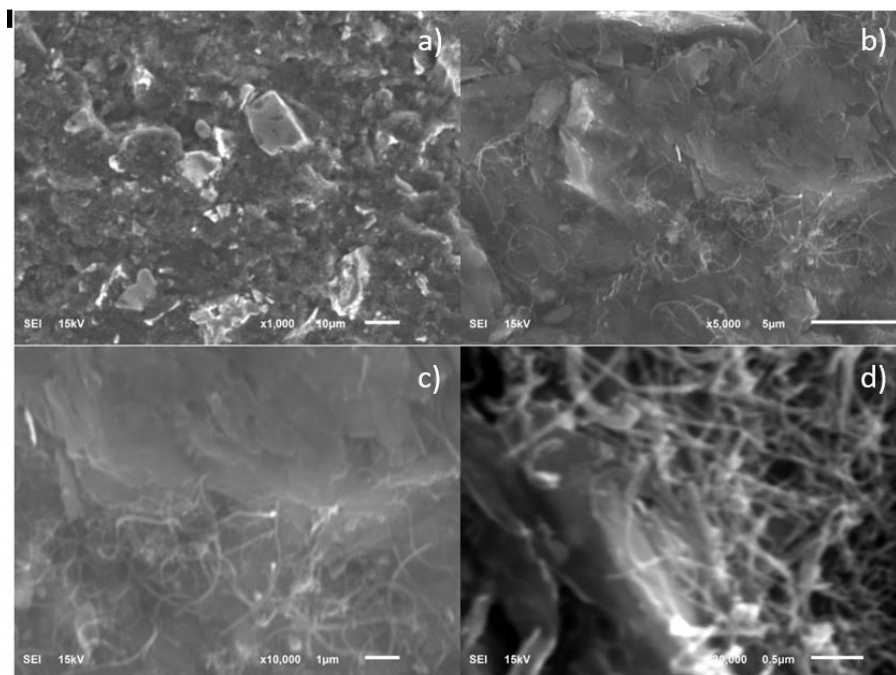


Figura 2.7: Micrografía obtenidas del electrodo GE/MWCNTs modificado con el surfactante CTAB.

Analizando las micrografías presentadas en la Figura 2.7, se puede concluir que como resultado del depósito electroforético de los nanotubos de carbono utilizando como medio acuoso, la suspensión hecha a base se MWCNTs y el surfactante CTAB, bajo las condiciones de aplicar 10V durante 15s, es posible obtener depósitos de MWCNTs de manera uniforme, homogénea y bien distribuida sobre

la superficie de grafito epoxi. La distribución homogénea y no conglomerada de los nanotubos de carbono es de gran importancia ya que exacerba el incremento en área superficial del electrodo (imagen d); a diferencia del arreglo en forma de conglomerados en donde estos se comportarían como partículas más grandes disminuyendo la relación volumen/superficie. Es precisamente a este fenómeno, al que se le adjudica el incremento del área electroactiva del electrodo de trabajo GE, demostrando la eficacia de la electroforesis para llevar a cabo depósitos sobre la superficie electródica del electrodo GE.

2.4 Conclusiones.

- A partir de la combinación de las metodologías de oxidación y funcionalización, es posible la formación de suspensiones estables de nanotubos de carbono utilizando como medio dispersor cualquiera de los siguientes surfactantes: Tritón X-100, SDS, CTAB.
- De los surfactantes probados (Tritón X-100, SDS, CTAB) para la elaboración de una suspensión adecuada para el uso de la técnica electroforética para el depósito de los nanotubos de carbono sobre la superficie de electrodos grafito-epoxi; el CTAB presento mejores resultados y nula adsorción sobre la superficie electródica de GE tal como se demostró utilizando la técnica electroquímica de VC.
- El depósito de MWCNTs sobre la superficie del electrodo GE usado como cátodo, y una placa de aluminio como ánodo, se realizó de manera homogénea sin la presencia de conglomerados sobre toda la superficie electródica, tal como se muestra por microscopía de barrido electrónico.
- El aumento de área mostrado en las voltametrías se comprobó usando la técnica SEM, donde se observa la adición de los MWCNTs a la superficie electródica GE.

2.5 Bibliografía.

- [1]. M. J. Rivas, J. Román, aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono, (2007)
- [2]. Ciuparu D.J. et al. Uniform diameter single-walled carbon nanotubes catalytically grown in cobaltincorporated MCM-41. *Phys. Chem B* 108, 503 (2004)
- [3]. Jia J. et al. Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 57, 283 (2003).
- [4]. F. Manea, Electrochemical techniques for characterization and detection application of nanostructures carbón composite. INTECH, (2014).
- [5]. J. J. Gooding, *Electrochim. Acta* 50, 3049 (2005).
- [6]. J. M. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, and P. M. Ajayan, *Nano. Lett.* 1, 87 (2001).
- [7]. V. N. Popov, *Mat. Sci. Eng. R* 43, 61 (2004).
- [8]. T.W. Odam, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* 391 (1998) 62–64.
- [9]. J. Manso, M L Mena, P. Y_Çez-SedeÇo, Jos_ M. Pingarr_n, *Anal. Biochem.* 2008, 375, 345.
- [10]. Peng-Cheng, Naveed A. Siddiqui Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review Volume 41, Issue 10, October 2010, Pages 1345–1367
- [11]. Ya-Ping Sun, Kefu Fu Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35 (12), pp 1096–1104
- [12]. Lingjie Meng, Chuanlong Fu, Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes, Volume 19, Issue 7, 10 July 2009, Pages 801–810
- [13]. J.Cl. Puipe, N, Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating, *Journal of applied electrochemistry* 10n(1980) 775-784.

Capítulo 3. Elaboración de electrodos compositos de grafito-epoxi/nanopartículas de oro (GE/Au-Np).

3.1 Introducción.

Los electrodos compuestos a base de grafito/epoxi (GE) presentan la desventaja de que la adsorción de moléculas sobre su superficie no presenta una orientación preferencial, producto de la gran variedad de sitios activos que exhibe la superficie del carbono proveniente de su compleja estructura química [1]. En el caso de la adsorción de enzimas (biosensores enzimáticos) ésta falta de orientación preferencial conlleva a fenómenos de impedimento estérico que bloquean la accesibilidad del substrato al centro activo de la biomolécula haciendo menos eficiente la reacción de reconocimiento [2].

Para superar dicha limitante, se ha incorporado a la superficie de los electrodos GE, nanopartículas de metales nobles como oro, platino y plata. Esta modificación no solo favorece la adsorción orientada de las moléculas debido a la ordenada estructura atómica que presentan sino también al aprovechamiento de las características propias de los nanomateriales, lo que provoca un aumento en el área de contacto mejorando substancialmente el proceso de adsorción [3].

La incorporación de nanopartículas de oro es una excelente opción en el desarrollo de biosensores debido a su alta compatibilidad con biomoléculas, así como el hecho de que permiten la formación de películas auto-ensambladas y facilitan la transferencia electrónica, sin tener que usar mediadores de reacción. Adicionalmente, presentan excelentes propiedades ópticas, catalíticas, magnéticas, termodinámicas y electroquímicas lo que amplía la disponibilidad de los modos de detección que podrían utilizarse [4].

Entre los métodos más comunes para la incorporación de nanopartículas de oro están las síntesis por vía química, electroquímica y escasamente la electroforética. La síntesis química es la más común por su simplicidad; sin embargo, esta técnica es de difícil control y poco reproducible, además de que no aseguran una orientación cristalina específica, lo cual disminuye la homogeneidad superficial [5].

Por otra parte, la síntesis por vía electroquímica presenta propiedades importantes como la capacidad de formación de submonocapas con un control más eficiente en el grado de recubrimiento del electrodo y una mejor optimización experimental de las variables del proceso: densidad de corriente, potencial, concentración, tiempo, que da lugar a la obtención de materiales con diferentes morfologías en el depósito (formación de nanopartículas, nanoclústers, dendritas y nódulos) y que pueden presentar interesantes propiedades catalíticas [6].

El método electroforético por su parte, al ser usado en la producción de depósitos, se basa en la migración de partículas o iones, bajo la acción de un campo eléctrico, para lo que compete a este proyecto, los iones se reducen para formar un recubrimiento metálico, es una excelente herramienta para crear materiales nanoestructurados, que van desde monocapas y multicapas hasta polvos y compuestos. En cuanto a su uso con las Au-Np, esta técnica conduce a la formación de especies cristalinas de pequeño tamaño, lo que reduce la temperatura de sinterización. Lo que le confiere a esta técnica el interés para ser usada es principalmente la capacidad de manejar a gusto tanto el grosor como la densidad del depósito, lo que hace ideal para ahorrar tiempo y recursos [7].

En este capítulo se describe y propone un proceso para la modificación de electrodos GE con nanopartículas de oro utilizando la técnica electroforética. Esta técnica fue seleccionada debido a su bajo costo, capacidad de controlar el depósito, no afecta la composición de los elementos a depositar, además de que las muestras que se vayan a someter a esta experimentación, no requieren de preparación exhaustiva o intrusiva.

3.2 Antecedentes.

Xi Luo Liang, Jing Juan et al., (2004) Lograron elaborar un biosensor enzimático para la medición de glucosa. Combinaron las nanopartículas de oro con hidrogel

de quitosano, usando la técnica de deposición electroforética. Este compuesto mostró una alta afinidad con la enzima usada, además exhibió una respuesta rápida de 7 segundos y un rango de detección de 2.7 M para la glucosa.

Victoria V. Shumyatseva, Sandro Carrara et al., (2004) Crearon películas delgadas de Au-Np sobre electrodos de grafito usando la técnica por gota. La finalidad de su estudio fue la de estudiar la transferencia de electrones entre el citocromo P450sc depositado sobre la película de nanopartículas. Observaron que la sensibilidad de este nuevo biosensor modificado para el colesterol fue de 0.13mM, con un nuevo rango de detección de 10 y 70mM, lo que confirmó que el oro mejora la transferencia de electrones.

Wenjing Hong, Hua Bai et al., (2010) usaron nanopartículas de oro de 2-6 nm cargadas positivamente para ensamblarlas por electroforesis en la superficie de un electrodo de grafito funcionalizado, con esto, lograron obtener un material con una fuerte actividad electrocatalítica y alta estabilidad electroquímica, con el cual construyeron un sensor electroquímico modificado que mostró una alta y rápida sensibilidad.

Natalija German, Arunas Ramanavicius., (2014) Desarrollaron un biosensor basado en la glucosa oxidasa (GOx) inmovilizada sobre nanopartículas de oro (Au-Np) electroquímicamente depositadas en la superficie de un electrodo de grafito (G). Las características analíticas principales de este biosensor se determinaron y se compararon con los conocidos utilizando un biosensor sin Au-Np (GOx/G). La señal analítica registrada utilizando electrodos GOx/Au-Np/G fue 2,08 veces mayor en comparación con electrodo GOx/G. El electrodo GOx /Au-Np/G desarrollado se caracterizó por una alta sensibilidad en el rango de detección de glucosa lineal.

3.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.

3.3.1 Elaboración de la suspensión coloidal de Au-NP.

Para obtener un depósito de oro puro sobre la superficie del electrodo GE, se optó por usar como medio disolvente el agua bidestilada, ya que su condición de ser un líquido con buena conductividad pero eléctricamente neutro, no afectó el depósito con alguna molécula que pudiese contaminar la superficie electródica, o que incluso, pudiese ser agresiva con las Au-Np, teniendo con ello un depósito únicamente de oro.

El primer paso para la elaboración de la suspensión, fue sonicar el agua bidestilada durante 15 minutos, a temperatura ambiente, para posteriormente filtrarla con la ayuda de una bomba de vacío dos veces, usando un filtro de 20 μm de tamaño de poro, esto con el fin de evitar algún contaminante que el agua pudiese haber obtenido durante su procesado, empaquetado o transporte.



Figura 3.1: Perclorato de oro usada en la elaboración de la suspensión coloidal.

Posteriormente, con la ayuda de una balanza y usando una caja Petri se pesó la sal perclorato de oro, para después adicionarla al agua desionizada previamente sonicada, la suspensión resultante se sonicó nuevamente durante 15 minutos más para cerciorar una dispersión uniforme. La suspensión coloidal obtenida fue de una concentración de 0.5 mM.

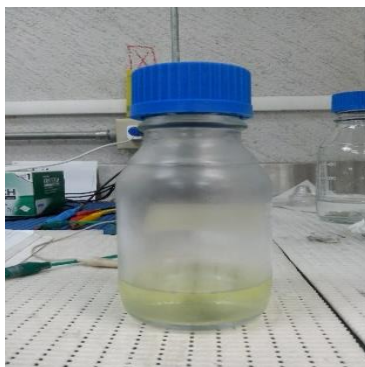


Figura 3.2: Suspensión coloidal de Au-Np.

3.3.2 Depósito de nanopartículas de oro sobre el electrodo GE mediante electroforesis.

La deposición electroforética de nanopartículas de oro sobre electrodos GE, se llevó a cabo utilizando una disolución acuosa de la sal de perclorato de oro a una concentración de 0.5 mM, el valor del potencial aplicado fue de 10 V impuesto de manera continua y la separación entre ánodo y cátodo fue de 3 mm.

El depósito de las Au-Np se realizó a tres tiempos diferentes (5s, 10s y 15s) evaluando el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados obtenidos mediante la técnica de VC para confirmar el depósito.

3.3.3 Evaluación electroquímica de los electrodos GE/Au-Np mediante VC.

3.3.3.1 Obtención del perfil del Au en KBr.

Una vez obtenidos los electrodos, se enjuagaron exhaustivamente con agua desionizada y se transfirieron a una disolución 0.04M de KBr a pH 7, en donde se obtuvo su perfil por medio de la técnica de VC. La celda electroquímica previamente había sido nitrogenada para evacuar el oxígeno que pudiese afectar la experimentación.

La Figura 3.3 muestra la curva de densidad de corriente en función del potencial, correspondiente al medio KBr en una ventana de potencial de -0.2 a 1.6V. Usando un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag-AgCl, por sus siglas en inglés), a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

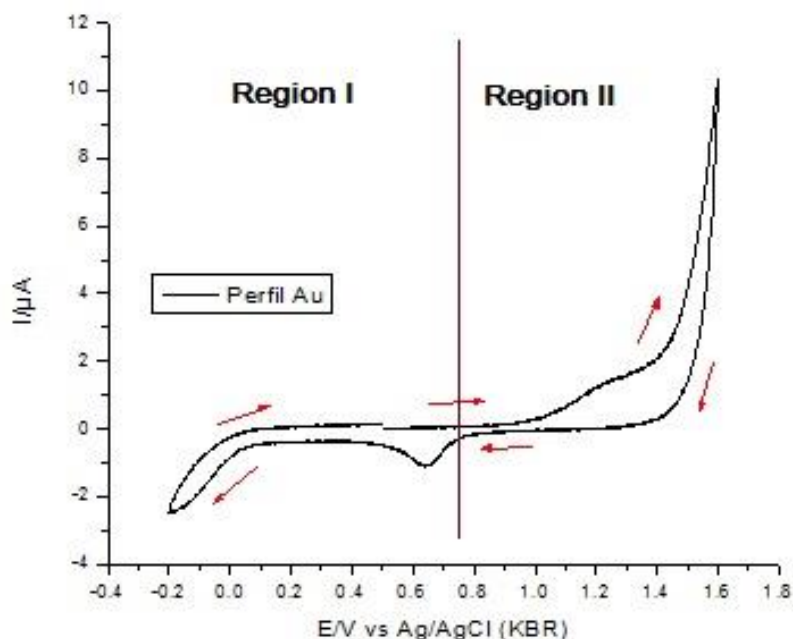
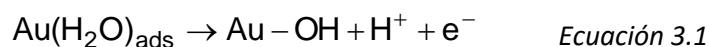
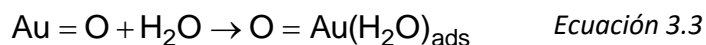
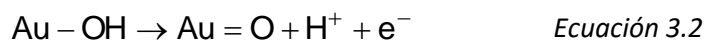


Figura 3.3: Voltamperograma blanco del electrodo de trabajo GE/Au-Np a potencial de circuito abierto de 0.5 V, en dirección positiva, usando 0.04 M KBr a velocidad de 0.1 V/s.

En la región I de la Figura 3.3, en el barrido de potencial en dirección positiva, se observa que la densidad de corriente es prácticamente independiente del potencial. Como se explicó en el capítulo I, es en esta región donde el electrodo se comporta como un electrodo idealmente polarizable, ya en el barrido en dirección negativa, se nota un pico de reducción característico del oro. En la región II, aparece un pico de oxidación adjudicado en la literatura al proceso de oxidación de la superficie de oro. Lo que confirma la deposición de este metal sobre la superficie GE. A continuación se describe el mecanismo general aceptado para el proceso de oxidación de un sustrato de oro:





La ecuación 3.3 representa un intercambio de lugar entre el átomo de oro y el oxígeno; es decir, estas especies son insertadas en el arreglo cristalino de los átomos de oro que están expuestos en la superficie del electrodo.

En la región I se logra observar la formación de un pico de reducción correspondiente a la reducción de los óxidos previamente formados.

De esta manera se concluye que el depósito electroforético resulta eficiente para depositar partículas de oro sobre electrodos GE y que la técnica de voltametría cíclica es eficaz en la detección de oro en la superficie electródica.

3.3.3.2 Evaluación de la influencia del tiempo de depósito de los electrodos GE/Au-Np.

El depósito electroforético de partículas de oro fue realizado a diferentes tiempos: 5, 10 y 15 segundos con el fin de obtener submonocapas de este metal distribuidas en la superficie de los electrodos GE. El comportamiento VC de cada uno de estos electrodos es presentado en la Figura 3.4.

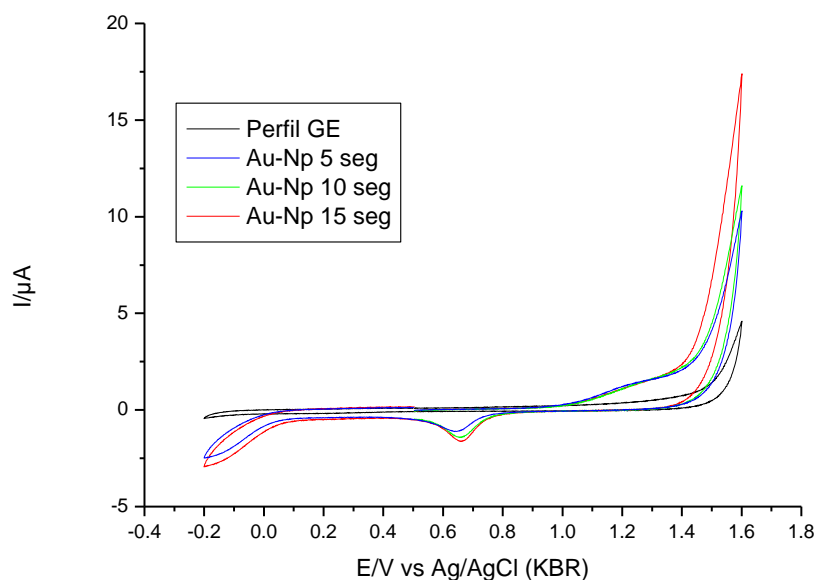


Figura 3.4: Voltamperogramas de los electrodos GE/Au-Np a potencial de circuito abierto de 0.5 V, en dirección positiva, usando 0.04 M KBr a velocidad de 0.1 V/s.

Los voltamperogramas presentados en la Figura 3.4 muestran que un incremento en el tiempo de depósito corresponde a un aumento de la intensidad de corriente del pico de reducción (característico de la reducción de óxidos formados sobre la superficie de oro), debido a que más cantidad de partículas se depositan en la superficie de GE conforme se aumenta el tiempo de deposición. Se comprueba con esto la reproducibilidad de los depósitos y que siguen un patrón lineal y predecible conforme al tiempo de deposición.

3.3.4 Caracterización del electrodo GE/Au-Np usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Figura 3.5, muestra las micrografías obtenidas por SEM a diferentes magnificaciones de la superficie del electrodo GE a sometido a 15s de deposición usando la suspensión de oro como electrolito soporte.

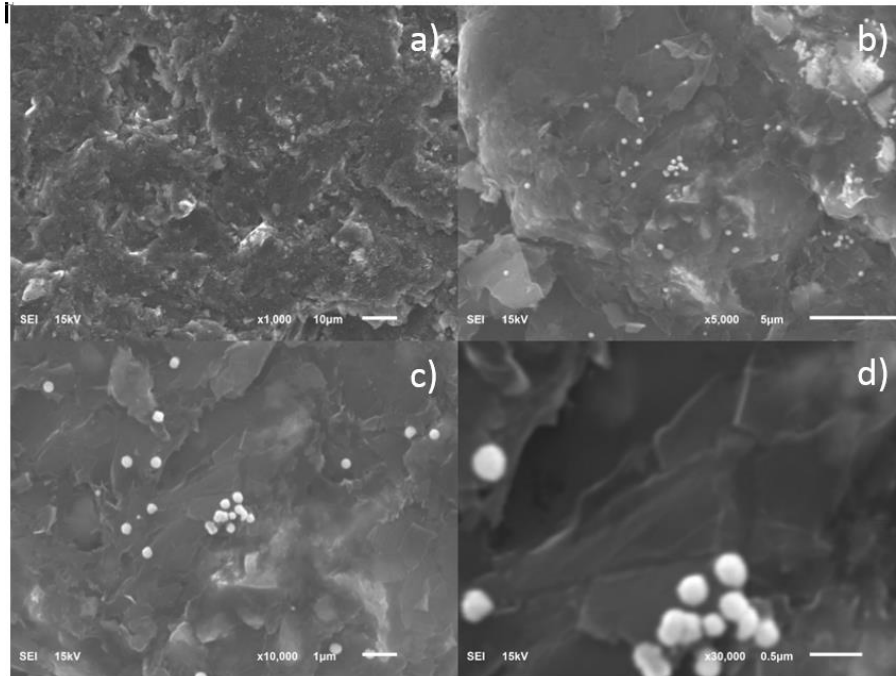


Figura 3.5: Micrografías obtenidas del electrodo GE modificado con Au-Np

Como se observa en la Figura 3.5 anterior, la morfología de la superficie GE evidencia la presencia de depósitos de partículas de oro distribuidos, si bien no uniforme, si en toda la superficie del electrodo GE. El tamaño de partícula fue calculado de 100 nm, lo que demuestra la formación de nanopartículas y la efectividad de la técnica electroforética para realizar depósitos sobre la superficie electródica, sin que los elementos depositados tiendan a formar aglomeraciones. El acercamiento en la imagen d) muestra perfectamente la forma de las nanopartículas, pudiendo distinguir su forma y tamaño constante.

3.4 Conclusiones.

En este capítulo, se mostró un proceso para depositar nanopartículas de oro, usando deposición electroforética, los resultados se muestran a continuación:

- La electroforesis resulto ser la técnica indicada para trabajar con los electrodos GE, logrando realizar un depósito estable.
- En las VC se mostró el pico de reducción característico del oro, esto se corrobora con SEM, observando claramente las nanopartículas.
- Aumentado el tiempo de aplicación de electroforesis sobre los electrodos GE, el pico de reducción aumenta proporcionalmente, por lo que el tiempo influye en el aumento de área electródica debido a las nanopartículas.
- Se logró la reproducibilidad de los depósitos usando deposición electroforética, todos los experimentos mostraron una respuesta electroquímica semejante.

3.5 Bibliografía.

- [1]. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* 3(2008)101
- [2]. C. K. Kim, R. R. Kalluru, J. P. Singh, A. Fortner, J. Griffin, G. K. Darbha and P. C. Ray, "Gold-NanoparticleBased Miniaturized Laser-Induced Fluorescence Probe for Specific DNA Hybridization Detection: Studies on Size-Dependent Optical Properties," *Nanotechnology*, Vol. 17, 2006, pp. 3085-3093.
- [3]. S. S. Shankar, A. Ahmad, R. Pasricha and M. Sastry, "Bioreduction of Chloroaurate Ions by Geranium Leaves and Its Endophytic Fungus Yields Gold Nanoparticles of Different Shapes," *Journal of Material Chemistry*, Vol.13, No. 7, 2003a, pp. 1822-1826
- [4]. E. Hutter, D. Maysinger, *Gold-nanoparticle-based biosensors for detection of enzyme activity*, Volume 34, Issue 9, September 2013, Pages 497–507
- [5]. Z. Chuan Xu^{1,2}, C. Min Shen¹, Wet chemical synthesis of gold nanoparticles using silver seeds: a shape control from nanorods to hollow spherical nanoparticles, *Nanotechnology* 18 (2007) 115608 (5pp)
- [6]. C. jung Huang, P. Hsiang, Electrochemically controlling the size of gold nanoparticles, *Journal of The Electrochemical Society* (Impact Factor: 2.86). 01/2006; 153(12).
- [7]. Z. SQ1, Zhang, Gold nanoparticle thin films fabricated by electrophoretic deposition method for highly sensitive SERS application, *Nanoscale Res Lett.* 2012 Nov 6;7(1):613. doi: 10.1186/1556-276X-7-613.

**Capítulo 4. Elaboración de electrodos compositos
grafito-epoxi/ nanotubos de
carbono/nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-
Np).**

4.1 Introducción.

Recientemente, la modificación de electrodos con nanopartículas metálicas combinadas con nanotubos de carbono ha cobrado un gran auge en el desarrollo de templates para su uso potencial en biosensores. Como se describió en los capítulos II y III, son muchas las ventajas que estos materiales aportan en el diseño de transductores por ejemplo: en el caso de nanotubos de carbono, debido al tamaño inherente y geometría hueca que presentan, son excelentes sustratos para llevar a cabo procesos de catálisis heterogénea ideal para aplicaciones de electrocatálisis y censado, además de que incrementan de manera significativa la conductividad eléctrica y área superficial del electrodo [1]. Respecto a las nanopartículas de oro, su mayor beneficio consiste en el incremento en la compatibilidad con elementos biológicos y la adsorción orientada de las biomoléculas sobre la superficie electródica [2].

Ahora bien, si ya ambos materiales por si solos presentan características interesantes para el análisis electroquímico, actualmente se ha buscado potenciar sus ventajas combinándolos, para esto se ha buscado decorar los MWCNTs con las Au-Np, combinando de esta forma las propiedades únicas de estas dos clases de materiales [3].

Dentro de los métodos comunes utilizados para anclar las nanopartículas de oro a los nanotubos de carbono se encuentran el autoensamblaje y la electrodeposición. El proceso de autoensamblaje consiste en funcionalizar a los nanotubos de carbono con pequeñas moléculas [4], polieléctrolitos [5] y DNA [6], de tal manera que las nanopartículas se anclen por medio de interacciones hidrofóbicas, de puentes hidrógeno y electrostáticas. Aunque esta estrategia resulta eficiente para la formación de nanopartículas o nanoclústers sobre los nanotubos de carbono, la mayoría de los métodos de preparación involucran procesos tediosos de ensamblaje, los cuales se realizan utilizando disolventes orgánicos, que resultan

perjudiciales para el medio ambiente, además de que la adsorción de las nanopartículas, al ser solo física, resulta débil.

El método de electrodeposición permite el depósito directo de Au-Np a partir de un proceso de transferencia de electrones por medio del control de potencial o corriente directa; donde los nanotubos actúan como templete de no sacrificio para la deposición de clústers [7]. Los nanotubos tienen una doble función: como templete del depósito y como antena para conectar eléctricamente el oro depositado. Como resultado se obtiene la generación de un depósito uniforme y controlado [8].

Sin embargo, el proceso se complica, cuando se desean desarrollar electrodos modificados con nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro, para esto es necesario que el proceso se lleve a cabo en varias etapas. En el siguiente esquema se prestan las principales rutas para la elaboración de electrodos modificados con MWCNTs/Au-Np.

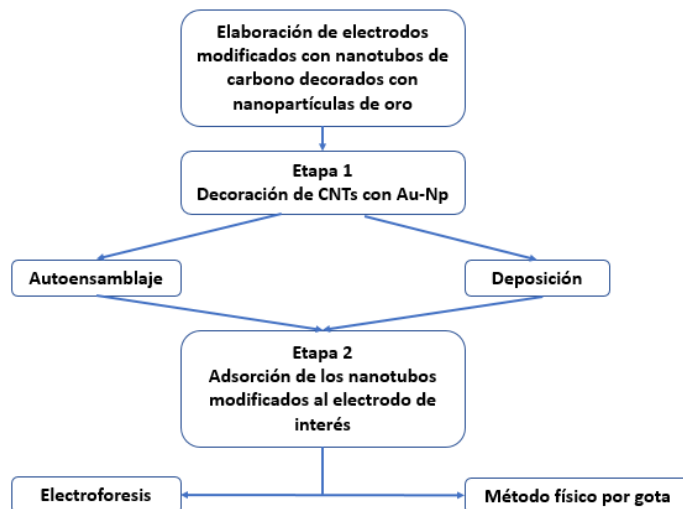


Figura 4.1: Diagrama de ruta de modificación tradicional de electrodos con nanotubos de carbono.

Como se representa en el esquema anterior, son al menos dos etapas las que se necesitan para poder desarrollar este tipo de electrodos, complicando

substancialmente la metodología y los costos de obtención además de la poca reproducibilidad en los electrodos.

En este capítulo se describen y analizan los resultados de una metodología novedosa para la obtención de electrodos grafito epoxi modificados con nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np). La metodología consiste en codepositar estos dos elementos directamente de una suspensión estable de MWCNTs/Au-Np a partir del uso de la técnica de electroforesis.

Hasta el momento en que se escribió la presente tesis, no se encuentra reportado ningún documento en donde se realice el codepósito de estos dos elementos en un solo paso y que además se realice mediante la técnica de electroforesis. Los electrodos obtenidos por esta vía fueron caracterizados mediante voltametría cíclica y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus sigla en Inglés) presentando buena reproducibilidad y aceptable homogeneidad de depósito.

4.2 Antecedentes

Jie Wang, Shuping Li, et al., (2009) Usaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) funcionalizados con grupos carboxilos depositados por gota sobre la superficie de un electrodo de grafito, posteriormente usaron la técnica de deposición para cubrir los MWCNTs con Au-Np. Usando este proceso lograron un intervalo de detección de 1.0×10^{-13} a 1×10^{-7} M, con un límite de detección de 3.5×10^{-14} M para ser usado como biosensor de DNA.

Saeed Shahrokhian, Shokoufeh Rastgar, et al., (2012) Estudiaron la reducción electroquímica de tinidazol (TNZ) con un electrodo de carbono modificado con nanotubos de carbono y nanopartículas de oro. Usaron la técnica electroforética para depositar las nanopartículas de oro sobre la superficie recubierta de nanotubos de carbono, con este electrodo lograron obtener un respuesta lineal de

la concentración de TNZ en el intervalo de 0.1 a 50 mM con un límite de detección de 10 nM, con este electrodo pudieron determinar TNZ en muestras farmacéuticas y clínicas.

D. Feng, L. Li., et al, (2015) Desarrollaron un inmunosensor electroquímico para la detección simultánea de antígeno carcinoembrionario (CEA) y fetoproteína (AFP), esto usando MWCNTs decorados con Au-Np, los cuales tuvieron la función de ser soportes para la inmovilización de anticuerpos, Pb^{2+} y Cd^{2+} , para con ello aumentar las señales que éstos producen. Debido a la propiedad de alta relación superficie-volumen de las MWCNTs/Au-Np, se podían cargar numerosos anticuerpos secundarios dentro de sus estructuras. Los límites de detección reportados fueron de 3.0 pg/ml para CEA y 4.5 pg/ml para AFP.

Se debe destacar que el uso de nanopartículas de oro unidas a nanotubos de carbono ha sido estudiado extensamente, pero se ha limitado a usarlos como un elemento depositado por separado, o juntos pero en procesos diferentes. Se pueden encontrar trabajos sobre electrodos metálicos o a base de carbón que son caracterizados con dichos nanomateriales con métodos físicos, en la búsqueda bibliográfica no se encontró ningún codepósito de MWCNTs/Au-Np sobre alguna superficie electródica, y menos aún que se haya realizado con la técnica de deposición electroforética.

4.3 Desarrollo experimental y análisis de resultados.

4.3.1 Elaboración de la suspensión Au-Np/MWCNTs.

Para obtener el codepósito de las nanopartículas de oro y de los nanotubos de carbono mediante electroforesis, fue necesaria la elaboración de una solución coloidal conteniendo estos componentes. A continuación se describe el proceso bajo el cual se elaboró la suspensión usada en esta tesis:

Los MWCNTs previamente funcionalizados en ácido sulfúrico y ácido nítrico (3:1) fueron filtrados hasta obtener un pH 7 (tal como se describe en el capítulo II de esta tesis), posteriormente fueron pesados y adicionados a una disolución acuosa conteniendo 0.03 gr por cada 30 ml de agua desionizada del surfactante CTAB utilizado como medio dispersor. Posteriormente la mezcla fue sonicada por 5 minutos y una vez obtenida la suspensión de MWCNTs se adicionó el gramaje correspondiente de perclorato de oro (AuClO_4), para obtener la molaridad de 0.5mM; la mezcla resultante fue nuevamente sonicada por 15 minutos, con esto se obtuvo una suspensión estable y homogénea a simple vista.

La Figura 4.2 muestra la apariencia de la suspensión estable y homogénea de nanotubos de carbono y nanopartículas de oro (MWCNTs/Au-Np) obtenida usando la metodología anterior.



Figura 4.2: Apariencia de la suspensión MWCNTs/Au-Np

4.3.2 Prueba de estabilidad de la suspensión y electroforesis.

Para evaluar la estabilidad de la suspensión Au-Np/MWCNTs, se empleó la técnica de dispersión de luz, usando el equipo Turbiscan (ver anexo IV). La prueba se programó para 24 horas, usando un total de 145 escaneos a 10 minutos a una temperatura constante de 36 °C.

Cuando la prueba terminó, se usó la suspensión para poder realizar los ensayos usando la técnica electroforética a los electrodos GE.

4.3.2.1 Resultados de pruebas de estabilidad de la suspensión MWCNTs/Au-Np.

En la Figura 4.3 se muestra los resultados obtenidos de las pruebas realizadas con el equipo TURBISCAN.

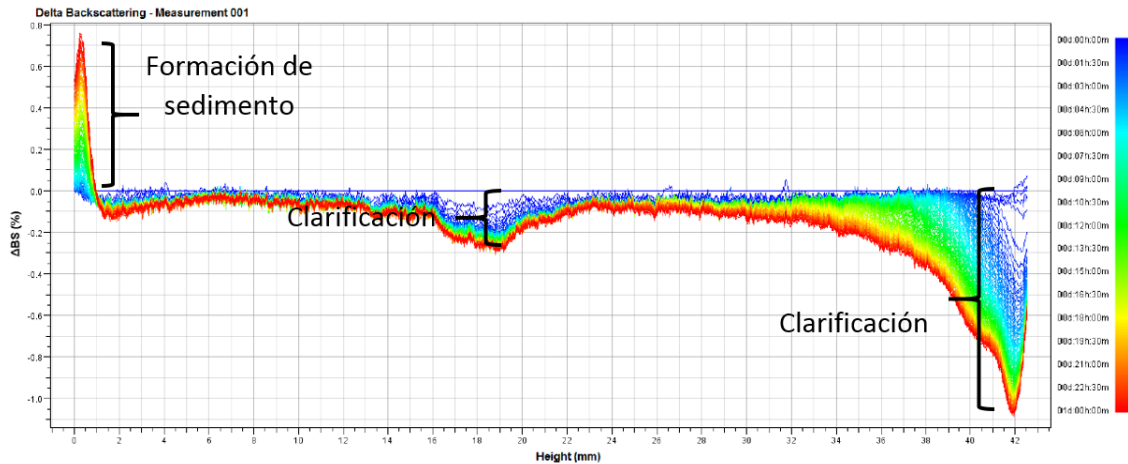


Figura 4.3: Resultados de Turbiscan a la suspensión MWCNTs/Au-Np.

En esta gráfica se muestran como datos el porcentaje de retrodispersión en el eje de las ordenadas en función de la longitud del vial en el eje de las abscisas.

Analizando el gráfico, podemos encontrar en la parte izquierda una pequeña formación de sedimento, mínima ya que llega al 1%, esta sedimentación abarca 1 mm del fondo del vial solamente, lo cual es despreciable. En la parte central de la gráfica se encuentra otro fenómeno de poca clarificación, lo que nos indica que en esa área existe movimiento de las partículas hacia la parte superior e inferior de la mitad del vial; y por último, a la derecha se presenta un fenómeno más grande de clarificación, aunque despreciable también ya que solo es del 1% y solo abarca 3 mm del vial, además este proceso se atribuye al menisco, ya que al usar surfactante se crearon burbujas iniciales que se degradaron con el tiempo.

Por otro lado, no se presenta algún otro fenómeno o mecanismo de desestabilización como puede ser coalescencia, floculación o cremado que puedan afectar la estabilidad de la suspensión.

Mediante esta prueba se determinó un nivel de dispersión aceptable de la suspensión MWCNTs/Au-Np que facilitará el codepósito de las partículas, por lo que se prosiguió con la electroforesis.

4.3.3 Depósito electroforético de nanotubos de carbono y nanopartículas de oro sobre electrodos GE.

Una vez obtenida la suspensión MWCNTs/Au-Np, ésta fue usada como medio electrolítico en el depósito electroforético de estos dos elementos utilizando 10 V impuestos de manera continua con una separación entre ánodo y cátodo de 3 mm. (Ver Anexo II) El proceso de depósito se realizó a tres tiempos diferentes 5s, 10s y 15 s evaluando para todos ellos el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados obtenidos mediante la técnica de VC.

4.3.4. Evaluación electroquímica de los electrodos GE/MWCNTs/Au-Np mediante VC.

Los electrodos obtenidos mediante el procedimiento descrito en la sección anterior fueron caracterizados por medio de la técnica de voltametría cíclica. La Figura 4.4 muestra la curva de densidad de corriente vs potencial (j vs E) del primer voltamperograma del electrodo obtenido con 15 segundos de depósito electroforético. Las mediciones por VC fueron realizadas en una disolución 0.04 M de KBr a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Para motivos de comparación se muestra el primer voltamperograma obtenido en las mismas características de la celda electroquímica de los electrodos GE/MWCNTs y GE/Au-Np a 15s.

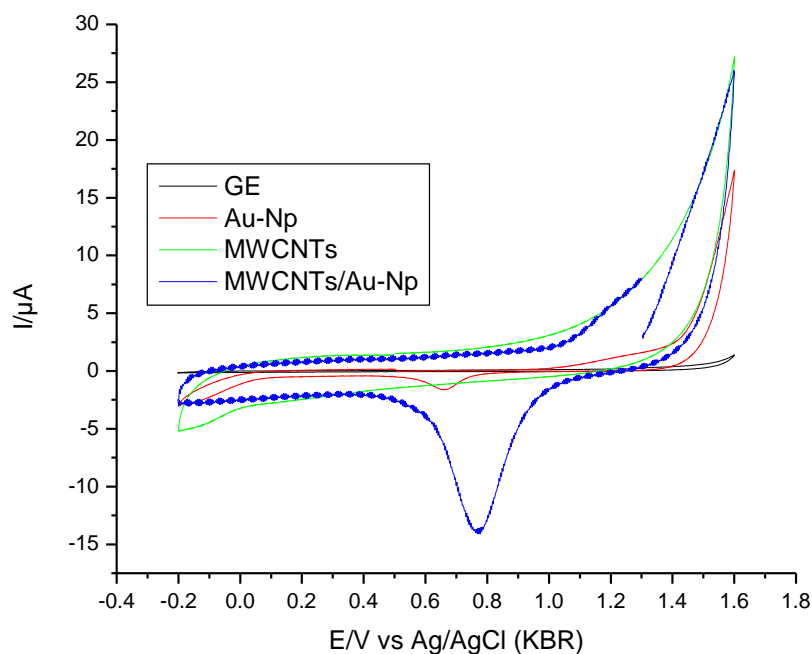


Figura 4.4: Voltamperogramas de los electrodos GE, GE/Au-Np, GE/MWCNTs, GE/MWCNTs/Au-Np, a 15 segundos. Con potencial inicial de circuito 0.5 V.

Como se puede observar en la Figura 4.4, la VC del electrodo GE modificado con nanotubos de carbono y nanopartículas de oro, exhibe el comportamiento combinado del electrodo modificado con nanopartículas de oro y el obtenido en presencia únicamente con nanotubos de carbono. La formación de un pico de oxidación a aproximadamente a 1.2 V y el pico de reducción a los 0.7 V implica la presencia de oro sobre el sustrato GE (ver capítulo 3). Los menores valores de corriente en los procesos redox observados en la curva del electrodo GE/MWCNTs/Au-Np pueden estar asociados a una menor cantidad de oro depositado, debido posiblemente a la disminución en el coeficiente de difusión de los cationes $\text{Au}^{\text{III}+}$ por la presencia de los nanotubos de carbono y del surfactante CTAB. Por otra parte, el incremento en los valores de corriente capacitiva debida al cargado de la doble capa observada en la curva del electrodo GE/MWCNTs/Au-Np, es característico de un incremento en el área electroactiva debida a la adsorción de los nanotubos de carbono (ver capítulo 2). De esta manera, se obtiene un perfil voltamperométrico híbrido que evidencia el codepósito de partículas de oro

y de nanotubos de carbono a partir de la técnica electroforética aplicando las mismas condiciones en un solo paso.

4.3.4.1 Evaluación de la influencia del tiempo de depósito en el perfil VC de los electrodos GE/MWCNTs/Au-Np.

A continuación se evaluó el comportamiento de los voltamperogramas obtenidos con los electrodos a diferentes tiempos de depósito 5s, 10s y 15 s, en el medio 0.04 M de KBr a una velocidad de barrido de 0.1 V/s (Figura 4.5).

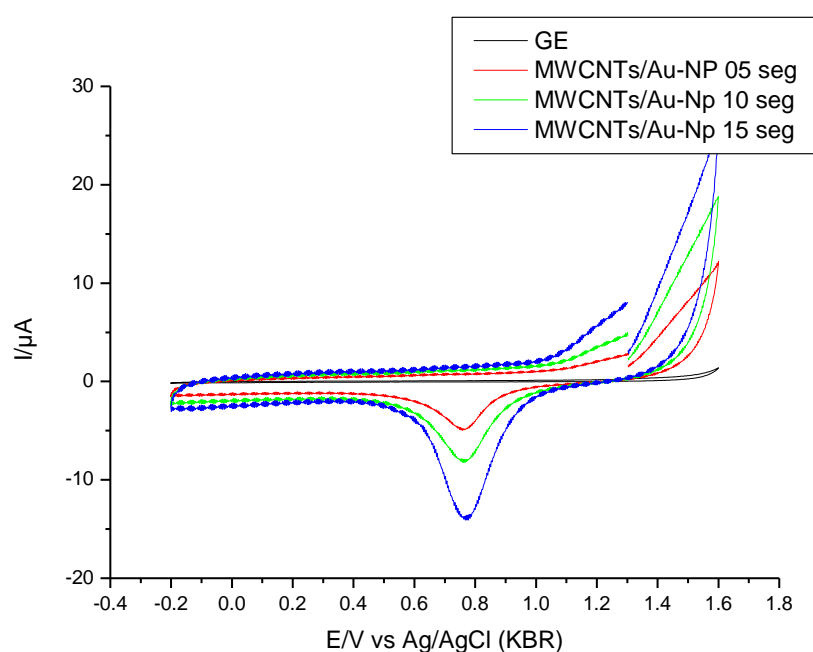


Figura 4.5: Voltamperogramas de electrodos MWCNTs/Au-Np a diferentes tiempos de electroforesis.

Como se observa en la Figura 4.5, conforme se incrementa el tiempo de depósito, los picos de oxidación y reducción también incrementan, esto es un indicativo de que más cantidad de partículas de oro y nanotubos son depositadas en la superficie del electrodo GE conforme el electrodo es expuesto más tiempo a la electroforesis.

4.3.5 Caracterización del electrodo GE/Au-NP/MWCNTs usando la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).

La Figura 4.6, representa las imágenes de SEM las diferentes magnificaciones de la superficie del electrodo GE/MWCNTs/Au-Np a 15 segundos de depósito mediante electroforesis.

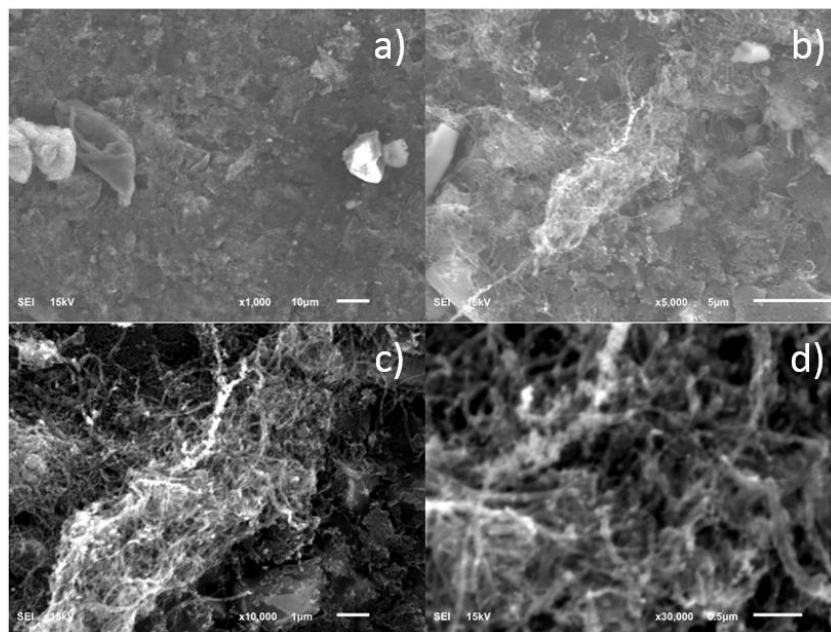


Figura 4.6: Micrografías SEM del electrodo GE/MWCNTs/Au-Np, a) 1000x, b) 5000x, c) 10000x, d) 30000x.

Con la micrografía expuesta en la Figura 4.6, se comprueban los datos obtenidos en las voltametrías cíclicas, en la imagen c) se nota como los nanotubos de carbono están decorados con nanopartículas de oro. La presencia de un codepósito aumenta aún más la superficie electródica activa del electrodo GE que si se usara solo Au-Np o los MWCNTs por separado. También se observa que el surfactante CTAB usado junto a los MWCNTs demora la nucleación de las Au-Np, a un acercamiento de 30000x, las nanopartículas depositadas en el capítulo 3 de esta tesis, ya eran observables, sin embargo, al mismo acercamiento y usando el electrodo GE/MWCNTs/Au-Np, las Au-Np no son observables en su forma, pero si se distingue la decoración de éstas sobre el los nanotubos de carbono.

Con esto se comprobó que la electroforesis es un método confiable para el codepósito de nanopartículas de oro y nanotubos de carbono sobre la superficie de un electrodo de grafito epoxi.

4.4 Conclusiones.

Con todos los ensayos realizados sobre electrodos GE modificados con Au-Np/MWCNTs se puede concluir que:

- Existe un aumento de capacitancia de la superficie electródica al aumentar gradualmente el tiempo al que se somete a electroforesis el electrodo GE.
- El pico de reducción característico del oro aumenta con el aumento del tiempo de deposición.
- No existe una adsorción apreciable del surfactante CTAB que pueda crear micelas en la superficie del electrodo.
- Con el proceso descrito, no se hace un deposito masivo de nanopartículas de oro, si no que se hace un recubrimiento homogéneo sobre la superficie de los nanotubos que a la vez se depositan sobre la superficie del electrodo GE.
- El uso del surfactante CTAB propicia que el tamaño de las Au-Np se contenga, y esto facilite la decoración con ellas de los MWCNTs.
- El voltamperograma obtenido del electrodo GE/MWCNTs/Au-Np es un hibrido de los obtenidos en los electrodos GE/MWCNTs y GE/Au-Np, que muestra el aumento de capacitancia atribuido a los nanotubos de carbono y el pico de reducción que generan las nanopartículas de oro.

4.5 Bibliografía.

- [1] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, Science 2 August 2002:Vol. 297 no. 5582 pp. 787-792
- [2] Arnidaa, Janát-Amsbury, Geometry and surface characteristics of gold nanoparticles influence their biodistribution and uptake by macrophages, Volume 77, Issue 3, April 2011, Pages 417–423
- [3] M. Oliveira, Aldo J. G. Zarbin, Carbon Nanotubes Decorated with both Gold Nanoparticles and Polythiophene, J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (48), pp 18783–18786
- [4] J. Zhao, A. Buldum1, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, Nanotechnology, Volume 13, Number 2
- [5] B.ong Kim, J. Park, Characteristics of silver meshes coated with carbon nanotubes via spray-coating and electrophoretic deposition for touch screen panels, Elsevier, august 2015.
- [6] W. Cheung, F. Pontoriero, DNA and carbon nanotubes as medicine, Volume 62, Issue 6, 30 April 2010, Pages 633–649
- [7] C. Leordean, B. Marta, Fabrication of highly active and cost effective SERS plasmonic substrates by electrophoretic deposition of gold nanoparticles on a DVD template, Volume 349, 15 September 2015, Pages 190–195
- [8] U. Bubnienea, M. Oćwieja, Deposition of gold nanoparticles on mica modified by poly(allylamine hydrochloride) monolayers, Volume 441, 20 January 2014, Pages 204–210.

Anexos

I. Equipos y reactivos.

En esta sección se describen todos los equipos, reactivos, técnicas y procesos experimentales usados en esta tesis, con el fin de evitar su repetición en cada capítulo de manera innecesaria.

Todos los reactivos y sustancias usadas para los experimentos fueron de pureza analítica y fueron usados tal y como se recibieron, sin ningún procesamiento ni purificación posterior a menos que se detalle lo contrario. Los reactivos de uso común en los laboratorios científicos como son las sales, bases, sales, no se detallan en este punto.

La resina epóxica o parte A, con peso específico de 2.7 y el endurecedor o parte B, con peso específico de 1.22 usados en los experimentos fueron adquiridos de EPOTEK.

El grafito sintético de tamaño de grano de 20 μm , los MWCNTs de tamaño promedio de 25 nm, la sal perclorato de oro de 99.9% de pureza, grafito, los surfactantes SDS, CTAB, Triton X-100, todos fueron adquiridos de Sigma Aldrich.

Las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT30. El software usado como interfaz fue Nova 1.10. Se usó una configuración de tres electrodos, un electrodo de referencia (Ag/AgCl), un contraelectrodo (Pt), el electrodo de trabajo (GE) fue el obtenido con el proceso del capítulo I de la presente tesis.

La fuente de potencial usada para los depósitos, fue de la marca BIO RAD modelo POWER PAC 3000 capaz de proveer voltaje, corriente o potencia constante por minuto o por hora

Para el poscurado de los electrodos (en los capítulos que se detalle esto), se usó un horno FELISA, que en todos los experimentos se ajustó a 100 °C constantes.

En los casos en los que se usó la técnica de sonicación en los experimentos, se optó por usar un sonicador BRANSON 2500.

II. Electroforesis.

Esta técnica separa las partículas en base al movimiento inducido por un campo eléctrico, el campo eléctrico resulta en una aplicación de una fuerza sobre las partículas que es proporcional a su carga o potencial de superficie. La fuerza resultante induce una velocidad diferente en las distintas macromoléculas, es decir, si se aplica un campo eléctrico durante un periodo de tiempo dado a través de una superficie, las moléculas estarán en diferentes lugares al detener el campo.

El estudio del movimiento electroforético se enfoca en el potencial eléctrico en la superficie de la macromolécula y la relación de ese potencial con la velocidad del objeto en el campo eléctrico, el potencial de superficie está causado por la interacción de la superficie de la molécula con el medio que la rodea.

Las macromoléculas pueden separarse también en base a la carga, esto es posible debido a que cuanto más grande sea una molécula mayor será su superficie y también el potencial de superficie.

Ambas capas delgadas, la de la macromolécula y la del solvente, son denominadas en conjunto doble capa eléctrica. Usando esta terminología, al aplicar el campo eléctrico las porciones negativa y positiva de la doble capa se separan. Uno de los problemas más comunes en la electroforesis es la generación de calor debido a la resistencia eléctrica del medio

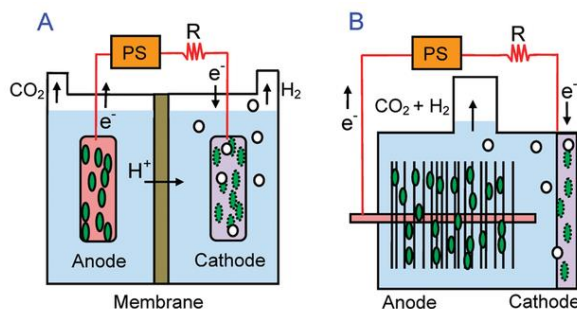


Figura 1: Esquema de una celda electroforética.

II.1 Protocolo de limpieza.

Entre cada ensayo, la placa de aluminio se pulió con ayuda de una lija del número 1000 y acetona hasta que la superficie lograra un acabado espejo, con esto se asegura la limpieza de entre cada experimento y la eliminación de algún posible contaminante contenido en el contraelectrodo.

El electrodo GE se pulió con ayuda de agua bidestilada y una lija del número 1000, se enjuagó con acetona por 1 minuto y se secó a temperatura ambiente.

La celda también se enjuago con alcohol etílico, acetona y agua durante 2 minutos entre cada experimento, y se dejó secar al aire libre.

II.II. Aplicación de la técnica de deposición electroforética.

Teniendo la celda electroforética y el contraelectrodo lavados, se colocó el electrodo GE dentro de la cavidad específica, se procedió a llenar su interior con la suspensión específica a usar en el experimento, previamente sonicada durante 15 minutos; para el llenado se usó una pipeta, la cual también sirvió para vaciar la celda.

Se encendió la fuente de potencial y se conectaron las terminales, la negativa al electrodo de trabajo, y la positiva a la placa de aluminio; en esta parte se trabajó variando los tiempos (a menos que se especifique lo contrario) de aplicación de potencial, de 5 s, 10 s y 10 s y teniendo una separación estándar entre electrodos de 3 mm. Cuando los parámetros de trabajo estuvieron listos se aplicaron 10 V constantes.



Figura II: Fuente de potencial usada en la electroforesis.

III. Voltametría Cíclica.

La voltametría cíclica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular. Las velocidades de barrido simétricas triangulares pueden variar desde unos cuantos milivolts por segundo hasta cientos de volts por segundo. Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra como se muestra en la Figura III. La corriente en el electrodo de trabajo se mide en condiciones de difusión controlada y de transferencia de masa.

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico i_{pa} , de la corriente catódica en el pico catódico i_{pc} , el potencial del pico catódico E_{pc} , el potencial del pico anódico E_{pa} , y el potencial de semipico $E_{p/2}$, que es potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente del pico correspondiente.

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos

para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido e intervalos de potencial.

Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

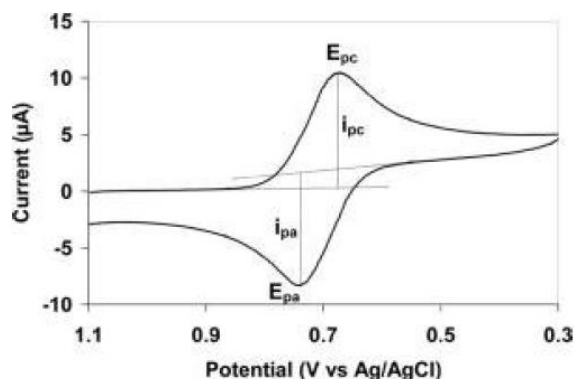


Figura III. Vista típica de un voltamperograma.

III.I Protocolo de preparación para las voltametrías cíclicas.

En todas las pruebas electroquímicas, los electrodos usados en la electroforesis se dejaron a temperatura ambiente. Posteriormente se usó una configuración de tres electrodos, un electrodo de referencia (Ag/AgCl), el electrodo de referencia (Pt), y el electrodo de trabajo (GE) fue. Después de las lecturas electroquímicas, se pulieron y se reprodujo un blanco con corrientes semejantes para servir de base para experimentos siguientes de deposición electroforética.

En todos los ensayos se usaron los siguientes parámetros a menos que se especifique lo contrario: una ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V con una

velocidad de barrido 0.1 V/s usando como potencial inicial el potencial de reposo o de circuito abierto del sistema.



Figura IV: Celda electroforética usada en los experimentos.

IV. Dispersión de luz (TURBISCAN).

El funcionamiento de éste equipo, consiste en hacer incidir una cantidad de energía en forma de fotones a través de la suspensión que se va a analizar. Una parte de la energía incidente logra atravesar la muestra y es detectada mediante un sensor, a esto se le conoce como la energía transmitida. Por el contrario, la energía que no logra atravesar la muestra se le llama energía de retrodifusión. La prueba en el equipo es un barrido de energía luminosa a lo largo de la longitud de un tubo de ensayo en el que se encuentra la muestra. A cada 0.5 mm de la longitud del tubo, el equipo libera un pulso de fotones que son detectados en modo de transmisión y retro-difusión por sus respectivos sensores. En el tiempo se registran la evolución de la señal de transmisión y retro-difusión, la interpretación de la secuencia que muestra la señal permite determinar si la emulsión es estable o si ésta sigue un mecanismo de desestabilización. En consecuencia, el equipo mide los parámetros de *retro-difusión* y *energía transmitida* en función de la longitud de la celda en donde se coloca la muestra. Es importante destacar que ambos parámetros dependen de

la distribución de las partículas en la muestra que es analizada. Del análisis de este fenómeno se pueden obtener los resultados de estabilidad de la suspensión.

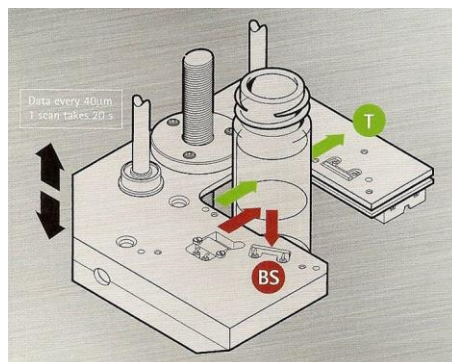


Figura V: Esquema del funcionamiento de Turbiscan.

V.I Pruebas de estabilidad de la suspensión Au-NP/ MWCNTs/CTAB.

La evaluación y el análisis de la estabilidad de la suspensión Au-NP/ MWCNTs se llevó a cabo por la técnica de dispersión de luz con TURBISCAN, que proporciona información acerca de la estabilidad de una suspensión. Se eligió esta técnica debido a su carácter no destructivo y porque no interfiere con la muestra, además de no necesitar preparación previa alguna.

Para la realización de estas pruebas, se elaboró un stock diferente del usado experimentalmente para la deposición, ya que para obtener resultados confiables, se debe que el dejar la suspensión bajo pruebas durante 24 horas, se usaron las mismas cantidades de reactivos y se elaboró bajo el mismo procedimiento detallado anteriormente. (Capítulos 3 y 4)

Antes de someter la suspensión a la prueba con el equipo TURBISCAN, se sonicó durante 15 minutos para reproducir las condiciones bajo las cuales ésta se usa normalmente en los experimentos de deposición, posteriormente, con la ayuda de una micropipeta, se llenó el vial con los 25 ml necesarios para la prueba con la suspensión Au-NP/ MWCNTs, se insertaron los parámetros necesarios en el software interfaz del equipo.



Figura VI: Equipo Turbiscan donde se realizaron las pruebas de dispersión de la luz.

V. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica, en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, con esto conseguimos hasta los 100 angstroms, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barridos de haz de electrones sobre la muestra, esta esta, salvo que sea conductora, se encuentra recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras.

Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas:

- Electrones retrodispersados (e1)
- Electrones secundarios (e2)

Además de radiación electromagnético (rayos x) y otras partículas menos significativas.

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos.

- Detector de electrones secundarios.
- Detector de electrones retrodispersados.



Figura VII: Equipo SEM usado en los experimentos.

VI. Elaboración de la celda electroforética.

La celda electroforética fue diseñada de tal manera que la placa de aluminio se encontrará paralela a la superficie electroactiva del electrodo.

Para fabricarla se cortó un tubo Falcon de tal manera que pudiera contener 5 ml de líquido, posteriormente, en la parte superior en la superficie lateral se hizo una perforación del diámetro del electrodo de trabajo, en la parte frontal pero dentro del tubo, se colocó la placa de aluminio que se sujetó para que no pueda ser movida con la manipulación.

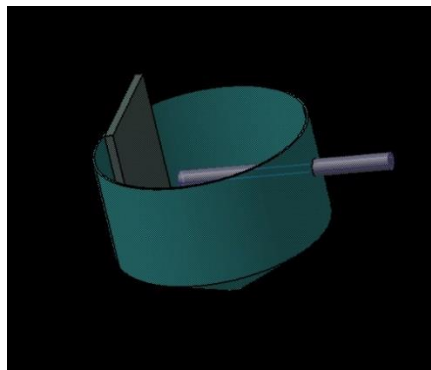


Figura VIII: Diseño en CAD de la celda electroforético hecha.

Como se muestra en la Figura VIII, la celda pudo poner a disposición las superficies de los electrodos en paralelo para que las líneas de campo magnético pudieran

actuar de manera óptima, también se ideó la celda para trabajar con una cantidad relativamente pequeña de electrolito soporte como lo son 5 ml.