



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

**INSTITUTO DE CIENCIAS
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS EN MATERIALES
AVANZADOS**

**LABORATORIO DE POLÍMEROS
UNIDAD DE POLÍMEROS Y ELECTRÓNICA ORGÁNICA**

**SENSORES POLIMÉRICOS PARA ANALITOS
BIOLÓGICOS**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGÍAS EN MATERIALES AVANZADOS

PRESENTA
PILAR SANTOS PERCINO

DIRECTOR Y CO-DIRECTOR DE TESIS
**DRA. JUDITH PERCINO ZACARÍAS
DR. ENRIQUE PEREZ-GUTIERREZ**

PUEBLA,PUE., JUNIO DE 2023

El presente trabajo fue realizado en la Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Eco-campus Valsequillo del Instituto de Ciencias (ICUAP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, como un trabajo original de investigación dentro de las líneas de generación y aplicación del conocimiento del Cuerpo Académico de Polímeros, BUAP-CAC-92:

- ❖ Nuevos Materiales de Alto y Bajo Peso Molecular**
- ❖ Nuevos procesos poliméricos (CRP) de monómeros funcionalizados con aplicaciones como polielectrolitos, óptica no lineal, propiedades electrónicas, etc.**
- ❖ Estudios experimental - teórico para la correlación estructura - propiedad de nuevos materiales.**

ÍNDICE

Tabla de Abreviaturas	4
------------------------------------	---

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Sensores electroquímicos.....	5
1.2 Electrodo serigrafiados.....	7
1.3 Polímeros semiconductores orgánicos.....	12
Objetivo.....	17
Objetivos particulares.....	17

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales.....	18
2.2 Síntesis de materiales derivados de PEDOT.....	19
2.3 Modificación del electrodo de trabajo en SPEs.....	20
2.3.1 Determinación de las condiciones de curado de la resina epóxica.....	20
2.3.2 Preparación y caracterización del electrodo modificado.....	21
2.4 Fabricación de electrodos serigrafiados de PEDOT.....	22
2.5 Caracterización de los electrodos modificados.....	23
2.5.1 Caracterización electroquímica de ácido ascórbico.....	24

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación pasta resina:PEDOT.....	25
3.2 SPE con electrodo de trabajo modificado.....	25
3.2.1 Pretratamiento de SPEs modificados con ácido sulfúrico.....	31

3.3 Electrodo serigrafiado con derivados de PEDOT.....	35
3.3.1 Perfil electroquímico de los electrodo preparados.....	35
3.3 Medición de los procesos oxidación de AA con los electrodo fabricados.....	38
CONCLUSIONES.....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	41

Tabla de Abreviaturas

WE – Electrodo de trabajo

CE – Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo

RE – Electrodo de referencia

SPE – Screen-printed electrodes o electrodos serigrafiados

PANI – Poli anilina

PPy – Poli pirrol

PEDOT - Poli(3,4-etilendioxitiofeno)

LOD – Límite de detección más bajo

LOQ – Límite de cuantificación (valor más bajo de la señal)

Ppm – Partes por millón

AA – Ácido ascórbico

PEDOT:2NaSTo – Poli(3,4 etilendioxitionefo);2-naftalensulfonato de sodio

PEDOT:MAFA – Poli(3,4-etilendioxitiofeno):Poli(p-metacriloilaminofenilarsonato)

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Un sensor es un dispositivo que tiene una propiedad sensible a una magnitud en un medio específico, que al variar el medio, varía en cierta intensidad la propiedad. De manera general un sensor está compuesto de dos elementos. El primero es el receptor, que interactúa con el medio que contiene al analito y es un sistema de reconocimiento. El segundo es el transductor, que convierte la señal que se genera de un cambio físico o químico en una señal diferente, generalmente una señal eléctrica. En los sensores electroquímicos, las reacciones oxido-reducción (reacciones redox) que ocurren en la superficie de electrodos generan un cambio en su comportamiento eléctrico como puede ser: en la corriente, el potencial, la conductancia o en la impedancia. El cambio en estos parámetros eléctricos se relaciona con el potencial de oxidación de los analitos presentes en el medio.¹

1.1 Sensores electroquímicos

Son dispositivos químicos que actúan como sensor electroquímico responde a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. Los sensores electroquímicos suelen utilizarse para medir analitos en una solución que contiene el analito y un electrolito de soporte; la solución se coloca en una celda y tres electrodos son inmersos en ella. Los electrodos que se utilizan son: un electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y un contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE), Figura 1.

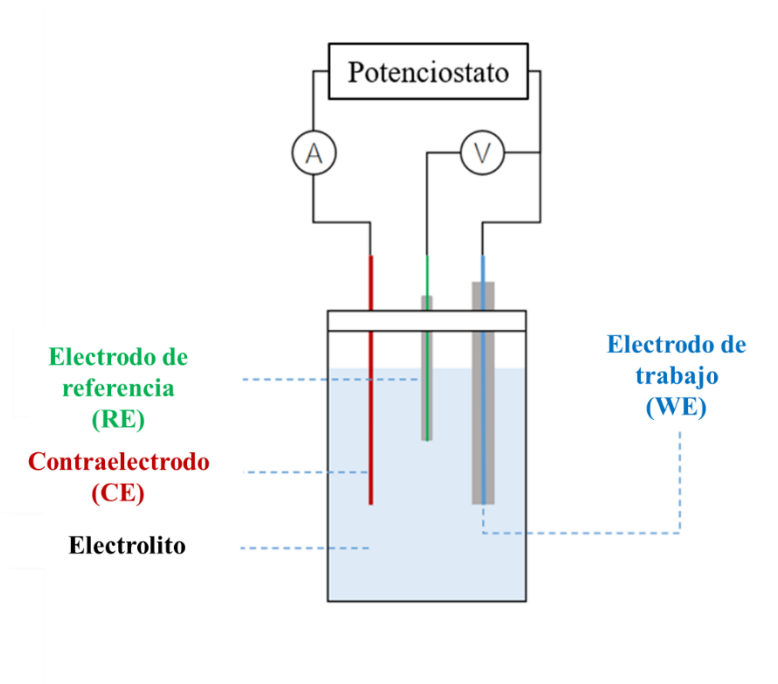


Figura 1. Esquema de una celda electroquímica que muestra el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo.

En la mayoría de los métodos de electroanálisis los procesos redox ocurren sobre la superficie del electrodo de trabajo, es decir, en este electrodo donde se lleva a cabo una transferencia de electrones debido al proceso oxido-reducción. A su vez, el contraelectrodo cierra el circuito eléctrico para establecer un flujo de corriente dentro de la celda. Por lo general, estos son **materiales conductores** como: Pt, Au, grafito, carbón vítreo. Debido a que la corriente fluye entre WE y CE, el área superficial del CE (fuente/sumidero de electrones) debe ser mayor que el área de WE para que no sea un factor limitante en la cinética de los procesos electroquímicos. Por su parte, el electrodo de referencia sirve para el control y la medición del potencial. El material seleccionado para los RE debe tener un potencial estable y conocido. En la figura 2 se muestran el valor de potencial de evolución del Hidrógeno para diferentes electrodos.²

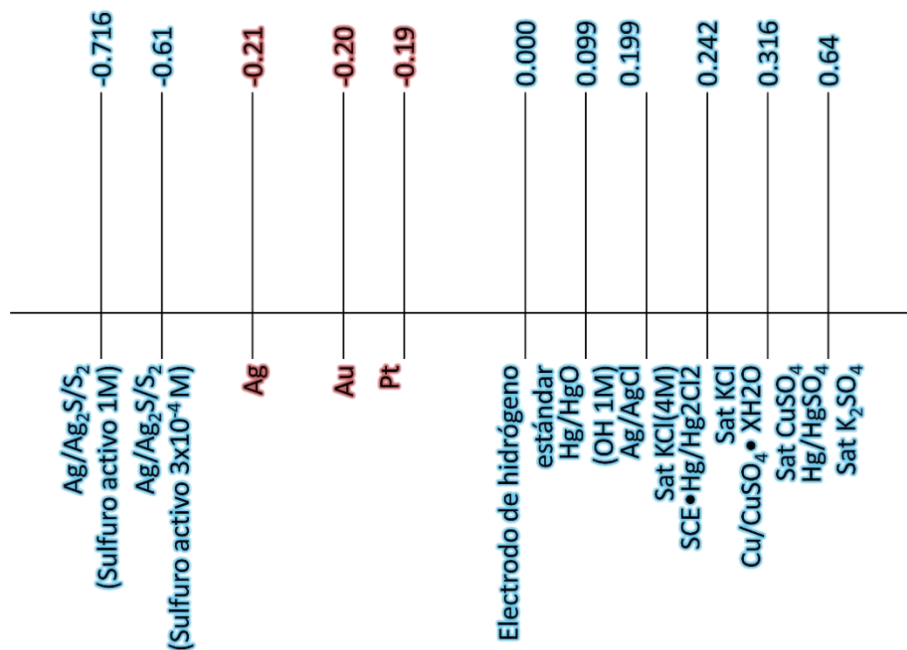


Figura 2. Valores de potencial de evolución del Hidrógeno para materiales comúnmente usados como electrodos WE y CE (Rojo), así como RE (Azul).

Debido a que los procesos redox ocurren en la superficie del WE, para seleccionar el material adecuado debe considerarse el proceso que sucederá en el analito. Cuando el analito en estudio requiere de electrones para reducirse, el electrodo debe ser capaz de donar esos electrones, y a su vez, aceptar electrones cuando el analito se oxide.

1.2 Electrodo serigrafados

Las técnicas electroquímicas permiten la detección y cuantificación de diversos analitos; sin embargo, el arreglo de la celda electroquímica puede limitar su uso debido a la complejidad de la celda misma y a los volúmenes de muestra requeridos que pueden ser de varios mililitros. Por lo tanto, se han buscado alternativas que simplifiquen el sistema de medición.

Una de ellas es la fabricación de un dispositivo de tres electrodos impresos sobre un sustrato rígido conocido como “screen-printed electrodes” (SPE). Algunos de los materiales usados en la impresión de electrodos son: carbono, plata, platino y oro.³ Al igual que en la celda electroquímica, los SPE se conforman de un WE, el CE y un RE, Figura 3a. La preparación de estos electrodos requiere del depósito de una tinta a través de una pantalla o mascarilla que ayuda a definir la forma y tamaño del electrodo, Figura 3b. La tinta se compone de una matriz o aglutinante y el material conductor.

Existen SPEs comerciales (DropSens, Micrux, etc.) cuyos electrodos se fabrican principalmente con tintas a base de grafito y un aglutinante polimérico.⁴ Para estos electrodos las diferencias en la composición de la tinta como son el tamaño o la carga de partículas de grafito, las condiciones de impresión y el curado afectan la reactividad de transferencia de electrones y el rendimiento general de los sensores.⁵ Debido a los cuidados que deben mantenerse para asegurar la composición exacta y condiciones de depósito, estos electrodos comerciales suelen ser costosos.

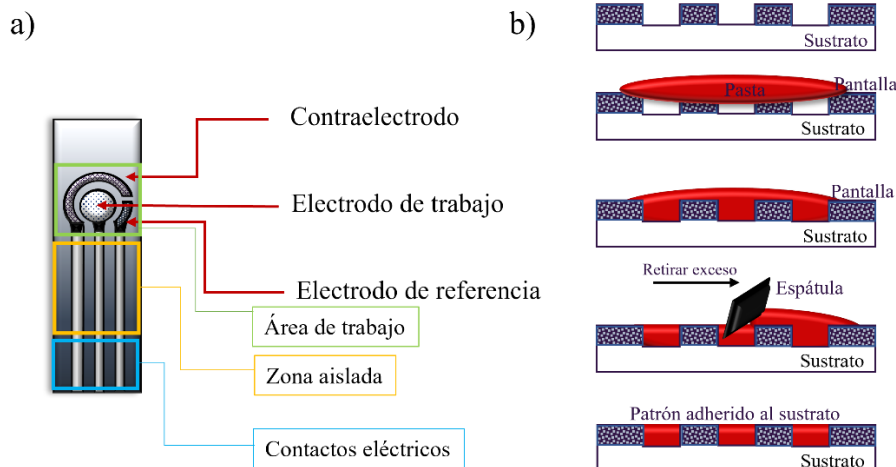


Figura 3. a) Representación de la conformación de un SPE. b) Representación esquemática del proceso de fabricación de un SPE.

Por otro lado, la fabricación completa de un SPE puede ser sencilla, ya que se trata de un proceso simple de serigrafado, con lo que es posible preparar SPEs ad hoc variando la formulación de las tintas conductoras. En la fabricación de un SPE a nivel laboratorio pueden utilizarse distintos materiales que funcionen como WE, CE y RE. La composición utilizada determina la selectividad y sensibilidad de la medición. Entre los materiales encontramos: grafito, nanopartículas de Au, Ag o platino, disolventes y aglutinantes poliméricos entre otros. Para llevar a cabo la fabricación de SPEs se necesita de un sustrato rígido que puede ser cerámico o polimérico. Sobre el sustrato se deposita la base de cada electrodo con una tinta conductora que funcionará como pista de conducción eléctrica. Para el caso del WE la pista eléctrica se recubre con una tinta de otro material conductor idóneo para el estudio de los procesos óxido-reducción. Entre los materiales utilizados están: el grafito, nanopartículas metálicas, grafeno, polímeros semiconductores tales como la polianilina (PANI), poli pirrol (PPy), poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).⁶⁻⁸ Los electrodos deben aislarse para delimitar

el área de trabajo, es decir, el área que va a entrar en contacto con la solución en análisis. Algunos de los materiales que pueden usarse como aislantes son: parafina, teflón, resinas aislantes, etc. Estas zonas se representan en la Figura 3a.

El material utilizado para fabricar el WE en un electrodo serigrafiado permite la transferencia de electrones, facilitando los procesos redox de los analitos en la solución. El material conductor más utilizado es el grafito y la matriz puede ser una resina epóxica o un polímero como el poliestireno. Un ejemplo de fabricación completa de SPE es el reportado por Lucca et al., en este caso utilizaron un sustrato cerámico sobre el que fijaron alambre de cobre como pista conductora. Depositaron una tinta conductora de plata como electrodo de referencia y una tinta comercial de carbono como contraelectrodo, Figura 4. Para la fabricación del WE prepararon tintas de carbono con una matriz de poliestireno y variaron la relación en peso poliestireno:carbono, las composiciones fueron 95/5, 90/10, 80/20 y 70/30. Los electrodos fueron caracterizados mediante voltamperometría cíclica con $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ (1mmol) y KCl al 0.5M como electrolito. Observaron que existe una relación entre la transferencia de electrones y la cantidad de poliestireno en la mezcla, a menor relación de poliestireno mayor transferencia de electrones. Los electrodos fueron evaluados midiendo la concentración de nitratos en muestras de agua potable. El límite de detección alcanzado fue de 0.066 y 0.177 mg L⁻¹, el resultado fue comprobado mediante cromatografía. ⁹

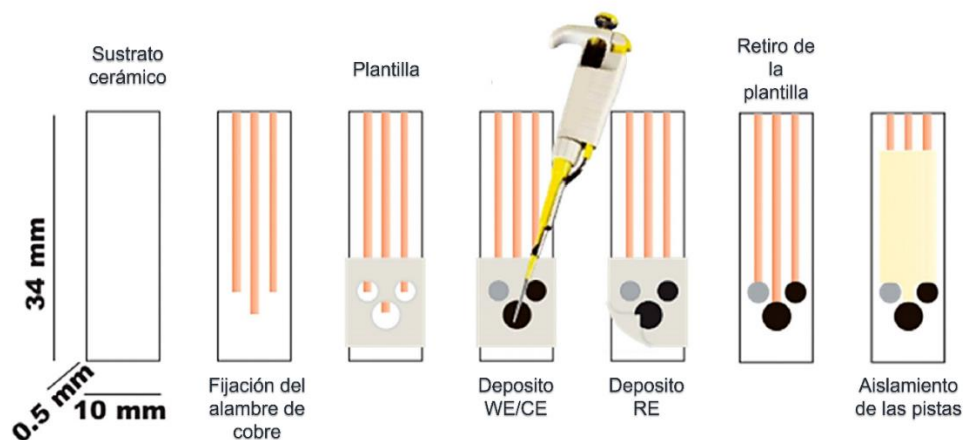


Figura 4. Representación del proceso de ensamblaje de electrodos serigrafiados.⁹

Otro ejemplo es el reporte de Putra et al., quienes formularon dos tintas que se utilizaron como material para fabricar el WE y CE en un electrodo serigrafiado. La primera fue a base de polvo de grafito y poliestireno en relación 80:20 y 60:40 w/w, a la que agregaron diclorometano como disolvente. La segunda tinta fue a base de polvo de plata y poliestireno (80:20 w/w). La tinta de grafito fue utilizada como WE y la de plata como CE y RE, y se depositaron sobre un sustrato de PVC formando el patrón de un SPE comercial. La caracterización electroquímica se realizó mediante voltamperometría cíclica con $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ como medio. Los voltamperogramas obtenidos para los SPEs fabricados se compararon con SPEs comerciales. Sus resultados mostraron que la velocidad de transferencia de electrones es mayor a menor concentración de poliestireno. Estos electrodos fueron usados para la detección de ácido úrico, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) encontrados fueron de 0.25 y 1.085 mgL^{-1} respectivamente.³

En otro reporte sobre la fabricación de SPEs, Rao et al. prepararon tintas mezclando grafito y poliestireno en relación en peso 60:40, así como grafito y cloruro de polivinil carboxilado

disuelto en isoforona en relación 60:40. Las tintas fueron depositadas con una máquina de serigrafiado semiautomática. Primero depositaron los electrodos metálicos con una tinta de plata en un sustrato de aluminio, para después depositar las tintas de carbono y al final aislar el SPE con una tinta no conductora. Evaluaron el funcionamiento de las tintas mediante el estudio de ferrocianuro y de 1-naftanol. La tinta de grafito/poliestireno presentó un límite de detección de 1-2 ng/ml similar al de la tinta comercial de la marca *Gwent*.¹⁰

Los ejemplos anteriores muestran el efecto de la matriz polimérica, que suele ser aislante, sobre el funcionamiento y límite de detección de los SPEs. Un exceso de este material aislante disminuye la transferencia de electrones de la superficie de SPE hacia la solución en análisis. Por lo tanto, se podrían utilizar polímeros semiconductores orgánicos para sustituir al material conductor o a la matriz en un electrodo de trabajo de un SPE.

1.3 Polímeros semiconductores orgánicos.

Los materiales semiconductores son materiales que presentan valores de conductividad eléctrica entre los de metales y aislantes.¹¹ Algunos polímeros pueden presentar propiedades de conducción eléctrica similar a las de materiales semiconductores inorgánicos, esto dependerá del tipo de enlace que se encuentre en su cadena principal o en grupos colgantes. En los polímeros que presentan únicamente enlaces sencillos a lo largo de la cadena, los electrones de valencia que participan en los enlaces se encuentran fuertemente localizados, por lo que el bandgap (diferencia entre el orbital molecular más alto ocupado y el orbital molecular más bajo desocupado; HOMO-LUMO) es muy grande y el polímero es un aislante. Por su parte, en los polímeros conjugados, que presentan una alternancia de enlaces dobles y simples se tiene una deslocalización de los electrones en orbitales π a lo largo de la cadena

polimérica.¹² La conductividad en los polímeros conjugados se puede explicar a partir de los electrones que participan en el doble enlace, electrones π , los cuales están unidos de manera débil a los átomos de carbono vecinos. Por lo tanto, los electrones π se puede dissociar más fácilmente de su átomo y deslocalizarse a lo largo de la conjugación en la cadena principal del polímero. Los polímeros conjugados pueden presentar valores de conductividad del orden de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.¹³ Para dichos compuestos la diferencia energética entre HOMO y LUMO se encuentra entre 1 a 3 eV.

El primer polímero semiconductor reportado fue el poliacetileno cuya conductividad fue modificada con vapores de yodo. Por este descubrimiento Alan Heeger, MacDiarmid y Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000. Después de este descubrimiento se comenzaron a desarrollar nuevos y muy diversos polímeros semiconductores entre los que se pueden mencionar la polianilina (PANI), el polipirrol (PPy), poliacetileno, politiofeno y el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), las estructuras de estos polímeros se muestran en la Figura 5.¹⁴

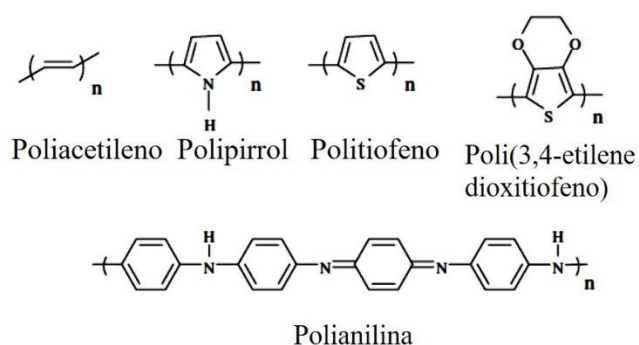


Figura 5. Estructura química de algunos polímeros semiconductores.

Materiales semiconductores orgánicos de bajo y alto peso molecular (polímeros) se han utilizado como materiales conductores para fabricar el WE en un SPE; además, se pueden utilizar también para modificar la superficie de un electrodo de trabajo a base de grafito en SPEs comerciales. El uso de semiconductores orgánicos incrementa la selectividad y sensibilidad y amplía la ventana de potencial para el estudio de analitos. Debido a estas propiedades, los polímeros semiconductores se ha utilizado en diversos tipos de biosensores. El polímero PEDOT y sus derivados tales como el Poli(3,4-etilendioxitiofeno):Poli estireno sulfonato (PEDOT:PSS), es uno de los materiales más usados no solo en la fabricación de SPEs sino además en áreas como: dispositivos optoelectrónicos, pantallas táctiles y electrodos.¹² El PEDOT:PSS presenta valores de conductividad de hasta 1000 S/cm, por ello se ha utilizado como capa transportadora de huecos en OLEDs y celdas solares; así como material conductor en electrodos y pantallas táctiles.¹⁰

En el caso específico de SPEs, se utiliza como material principal para la fabricación completa de un electrodo de trabajo o bien para la modificación de los mismos cuando se fabrican de materiales como carbono, Pt, Ag o carbón vítreo. Por ejemplo, Murphy et al. reportaron la preparación de un SPE y que fue utilizado como sensor electroquímico para el estudio de los procesos redox de fenotiazinas.¹¹ El SPE se fabricó sobre un sustrato de PET, los electrodos fueron depositados a partir de tintas conductoras; el WE se fabricó a partir de una tinta de carbono, mientras que el RE y el CE se fabricaron con una tinta de plata. La superficie del WE se modificó con un nanocomposito de PEDOT:Politionina depositado mediante cronocoulometría. Para ello los autores utilizaron una solución 10 mM de acetato de tionina en 10 mM de LiClO₄ al que se agregaron 15 mM del monómero EDOT. Los SPE fabricados fueron evaluados en soluciones a diferentes valores de pH y comparados con el desempeño de electrodos de platino y de carbón vítreo modificados también con el nanocomposito. Los

autores muestran que el nanocomposito de polímero mejora la estabilidad en un 23, 32 y 15% para los electrodos de carbon vítreo, Pt y SPE de carbono respectivamente.¹¹ En otro reporte, Tavares et al. desarrollaron un sensor electroquímico aplicado para la detección de sulfadiazina. El sensor se fabricó sobre un sustrato de corcho laminado sobre el que se depositaron los electrodos; para el RE, usaron una tinta de plata mientras que para el WE y el CE usaron una tinta de carbono. La superficie del electrodo de trabajo fue modificada con PEDOT, el polímero fue electrodepositado mediante voltametría cíclica entre -200 mV y 1500 mV. Adicionalmente una película de polipirrol-sulfadiazina fue depositada sobre el electrodo para incrementar su especificidad. El sensor presentó un LOD de 4.22 mM y un LOQ de 13.67 mM.¹²

El PEDOT:PSS ha sido usado también para la fabricación y la modificación de SPEs, por ejemplo: en el reporte de Ishak et al., se describe la fabricación de un SPE donde todos los electrodos (WE, RE y CE) a base de PEDOT modificado con anilina, la mezcla de polímeros fue electrodepositada sobre una pista conductora.⁶ El SPE fue utilizado para la detección de amoníaco y el LOD reportado es de 10 ppb en muestras control y hasta 25 ppm en muestras de agua. Moczko et al. reportan la fabricación de un SPE donde el WE y el CE se depositan a partir de una suspensión de PEDOT:PSS, mientras que el RE es un electrodo de Ag/AgCl. El WE se modificó con la enzima tirosinasa para detectar tirosina mediante amperometría alcanzando una sensibilidad de 312 mA/mmol⁻¹L y un límite de detección de 1.9×10^{-8} molL⁻¹

1, 18

Los ejemplos anteriores describen la fabricación de SPEs utilizando PEDOT como material conductor en alguno de los electrodos. Sin embargo, puede utilizarse también para modificar la superficie de SPEs comerciales. Un ejemplo es el reportado por Su et al. donde una película de PEDOT fue electrodepositada sobre la superficie de los tres electrodos de un SPE

comercial a base de grafito de la marca Zensor R&D. Para esto utilizaron un sistema típico de tres electrodos en una celda electroquímica, pero el electrodo de trabajo fue un SPE, un alambre de platino fue el contra electrodo y un electrodo de Ag/AgCl se utilizó como electrodo de referencia. El depósito se realizó en una solución con 0.01 M de EDOT y LiClO₄ como electrolito. El sensor fue evaluado para la detección de acetaminofen y presentó un límite de detección de 1.30 mM.¹⁹

A pesar de los beneficios que presenta el uso de PEDOT y sus derivados en la fabricación de electrodos, aún existen algunos inconvenientes para la aplicación sistemática de estos como SPEs. Una de ellas es la solubilidad del PEDOT:PSS en medios acuosos. Aunque las metodologías empleadas para el depósito de películas o recubrimientos de polímeros semiconductores requieren que los polímeros puedan solubilizarse, cuando se fabrican electrodos a partir de polímeros solubles estos pueden dañarse y afectar las mediciones.

Por otro lado, en el Grupo de Polímeros se ha llevado a cabo la síntesis de derivados del polímero semiconductor PEDOT, utilizando diferentes sales como contraión. Las cuales fueron: la sal 2-naftalensulfonato de sodio (2NaSTo), la sal de sodio de *p*-metacriloilaminofenilarsonato y la sal de sodio de *p*-metacriloilaminofenilfosfato. En un trabajo previo, el derivado de PEDOT:2NaSTo se utilizó como un electrodo de pasta tipo alambre para un sistema electroquímico de tres electrodos. El sistema fue utilizado para la detección de ácido ascórbico.²⁰ Los resultados de este trabajo mostraron la viabilidad del uso de los materiales sintetizados por el Grupo de Polímeros para su aplicación como electrodos en arreglos electroquímicos. Sin embargo, para optimizar el uso de estos materiales en la detección de procesos redox, se plantea la fabricación de SPEs donde, tanto el WE y el CE puedan fabricarse con los polímeros sintetizados en el grupo. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es:

Objetivo

Preparación de electrodos serigrafiados utilizando los polímeros PEDOT:Na(2)-NSTo y PEDOT:MAFANa en el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y su evaluación en la detección de diferentes analitos.

Objetivos particulares

- Síntesis de los polímeros PEDOT:Na(2)-NSTo y PEDOT:MAFANa.
- Modificación del WE de SPEs comerciales con los polímeros sintetizados por el Grupo de Polímeros.
- Preparación de SPEs a partir de los polímeros PEDOT:Na(2)-NSTo y PEDOT:MAFANa como electrodo de trabajo y de referencia.
- Evaluación de los electrodos en un sistema electroquímico para la oxidación-reducción de analitos.

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Las propiedades fisicoquímicas de los reactivos y disolventes utilizados en este trabajo se describen a continuación.

Sal 2-naftalensulfonato de sodio ($C_{10}H_7SO_3Na$). Es un material sólido (cristales blancos tipo hojuela), su peso molecular es de 230.23 g/mol, su punto de fusión es >300 °C.

3,4-etilendioxitiofeno; EDOT ($C_6H_6O_2S$). A temperatura ambiente es líquido con una coloración amarilla, su peso molecular es de 142.17 g/mol.

Sulfato férrico n-hidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$). Es un material sólido (hojuelas color blanco), su peso molecular es de 399.98 g/mol, su punto de fusión es de 480 °C.

Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) Es un material cristalino blanco, su peso molecular es 238.1 g/mol.

Sal de sodio del polímero de p-metacriloilaminofenilarosnato; poli(pMAFANa) ($C_{10}H_{11}NO_4AsNa_2$). El compuesto ha sido reportado por el Grupo de Polímeros.²¹

Grafito Es un polvo gris oscuro, su peso molecular es de 12.01 g/mol.

Resina epóxica de la marca RESISTOL DEVCON con dos componentes Parte A (monómero) y parte B (iniciador).

KCl. Es un material sólido blanco, su peso molecular es 74.55 g/mol. El

Preclorato de tetrabutilamonio $[(n-Bu)_4N]ClO_4$. Es un material sólido blanco, su peso molecular es 74.55 g/mol.

2.2 Síntesis de materiales derivados de PEDOT

Los derivados de PEDOT, PEDOT:Na(2)-NSTo y PEDOT:MAFANa han sido ya sintetizados previamente por el Grupo de Polímeros.²⁰ La síntesis se llevó a cabo por el método de polimerización en emulsión siguiendo la metodología descrita por Pyshkina et al. En un matraz de bola se disuelven, en 2 ml de agua, 2.19 mmol de surfactante (50.4 mg para la sal 2-naftalensulfonato de sodio (2Na-STo) o 185 mg de la sal de sodio del polímero de *p*-metacriloilaminofenilarosnato; poli(*p*-MAFANa)). La mezcla se colocó en un baño de ultrasonido hasta formar una suspensión homogénea. A esta mezcla se agregaron 221 ml (2.07 mmol) del monómero EDOT. La mezcla se mantiene en agitación hasta formar una emulsión y se añaden 0.97 mmol de sulfato férrico disuelto en agua para iniciar la reacción. La mezcla se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente por 24 horas. Durante el tiempo de reacción la mezcla muestra cambio de color de incoloro a amarillo, verde, gris y finalmente es una suspensión azul oscuro. Al término de la reacción el sólido obtenido es filtrado y lavado con una mezcla de agua y metanol, el producto es secado a 70° C. Los esquemas de reacción se muestran en la Figura 6.²³

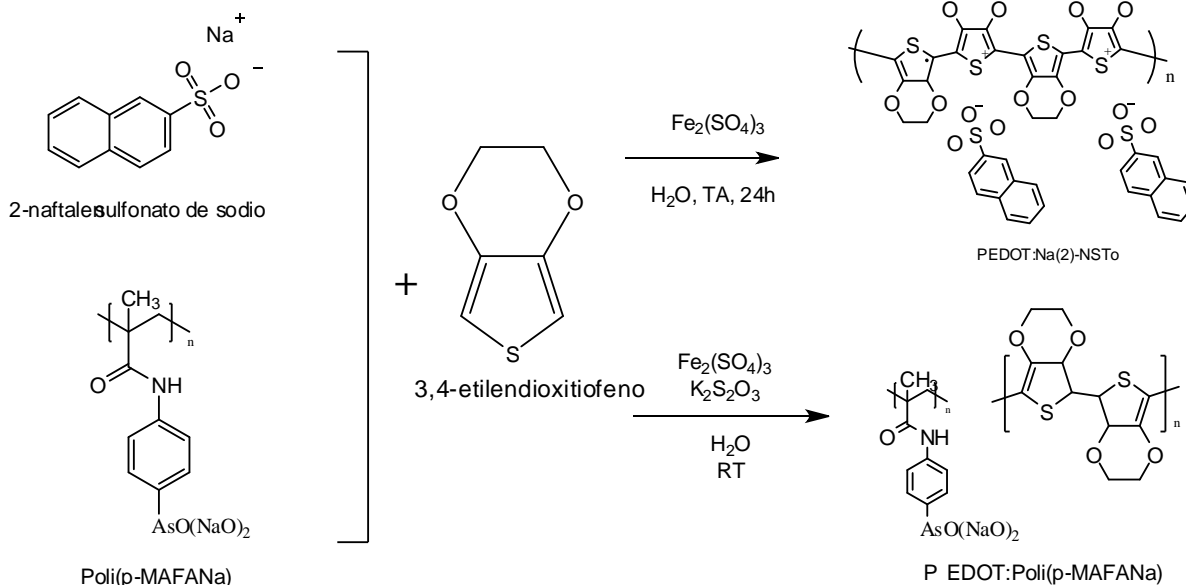


Figura 6. Esquema de reacción de polimerización del PEDOT:Na(2)-NSTo y PEDOT:MAFANa

2.3 Modificación del electrodo de trabajo en SPEs

La modificación de SPEs comerciales (Metrohm) se llevó a cabo reemplazando el WE de carbono con una pasta preparada con el polímero semiconductor y una resina epóxica. La resina epóxica es necesaria debido a que ninguno de los dos polímeros presenta solubilidad en ningún disolvente, por lo que se requiere de una matriz para formar una película. La metodología para el depósito de los electrodos se describe a continuación.

2.3.1 Condiciones de curado de la resina epóxica

Se determinó la relación en peso de la parte A y B de la resina que permite retardar el proceso de curado y llevar a cabo la incorporación del polímero semiconductor hasta formar una pasta

homogénea. La relación A:B determina tiempos de curado que pueden ser de unos segundos hasta varias horas. Las relaciones en peso evaluadas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Relaciones de los componentes A:B de la resina epóxica.

Relación		Cantidad (% en peso)		Tiempo de curado (min)
Componente A	Componente B	A	B	
1	1	50	50	5 minutos
1	2	66	33	30 minutos
2	1	33	66	10 minutos
1	3	75	25	-
3	1	25	75	~24 horas

Al integrar el polímero semiconductor se observó que el tiempo de curado, es decir, el tiempo de endurecimiento de la pasta era mayor con respecto al de la resina pura, además se modifica la respuesta del electrodo. Por lo que, una vez preparados los electrodos, se esperó 24, 48 y 72 horas antes de obtener su perfil electroquímico en una solución con KCl como electrolito de soporte.

2.3.2 Preparación y caracterización del electrodo modificado.

Para la modificación de SPEs comerciales, se utilizan electrodos serigrafiados (Metrohm). Se retira el WE y se sustituye por la pasta resina-PEDOT, se emplean una mascarilla para delimitar el área de depósito. Una vez depositada se dejó curar 24, 48 o 72 horas, durante todo el tiempo de curado los electrodos se mantuvieron entre dos placas de vidrio que ejercían presión, esto con el fin de obtener una película homogénea y compacta. El proceso se ilustra en la Figura 7.

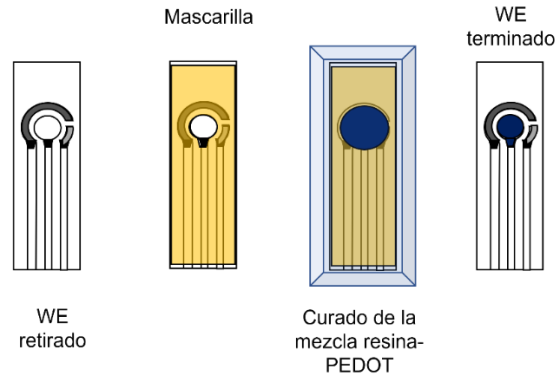


Figura 7. Esquema que muestra el proceso de modificación del SPEs comerciales.

2.4 Fabricación de electrodos serigrafiados de PEDOT

Para la fabricación completa de electrodos serigrafiados, se prepararon pistas metálicas depositando una tinta conductora de plata sobre un sustrato de acetato. La forma de las pistas fue trazada con una mascarilla fabricada con cinta Kapton. La tinta fue depositada por drop-casting (en la que se deja caer la mezcla sobre el sustrato) y secada en una parrilla a 70°C. Una vez que las pistas estuvieron secas, se depositó la pasta de resina-PEDOT para los electrodos de trabajo y el contraelectrodo. Las condiciones de curado son las mismas utilizadas en la modificación de electrodos. Las especificaciones de los electrodos y el proceso de fabricación se muestran en la Figura 8.

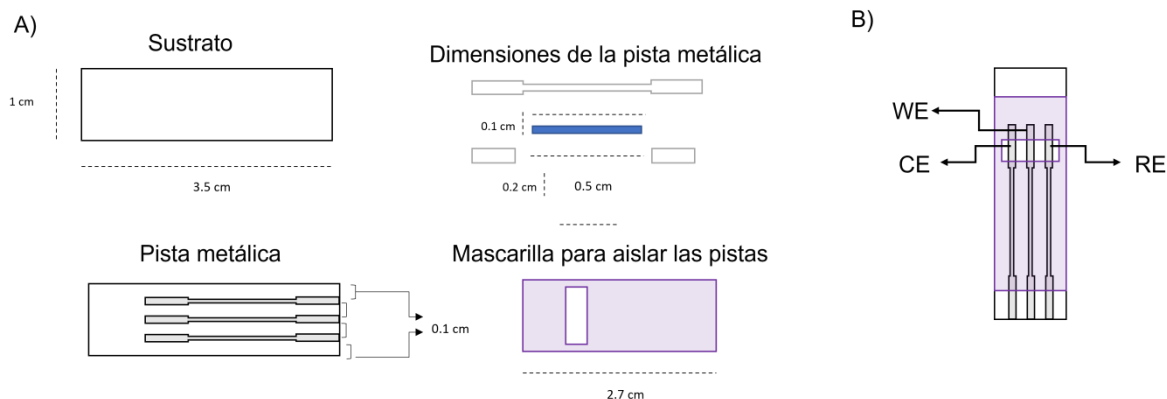


Figura 8. a) Esquema del proceso de fabricación de SPE de PEDOT. b) Representación de uno de los electrodos fabricados.

2.5 Caracterización electroquímica de los electrodos.

En la caracterización electroquímica de los electrodos preparados se usó la técnica de voltamperometría cíclica, en la que se aplica un barrido de voltaje y mide la corriente generada. Para las mediciones se empleó un potenciostato Metrohm acoplado a una interfaz para SPE de DropSens.

Para las mediciones se prepararon soluciones usando KCl al 0.1 M en agua como electrolito de soporte, el barrido de potencial se aplicó en una ventana de -1.0 a 1.0 V/s⁻¹. Antes de cada medición los electrodos fueron lavados con agua destiladas y secados. En el caso de los electrodos que se fabricaron por completo, antes de cada medición fueron sometidos a un pretratamiento. Para ello, se aplicó un barrido de potencial a cada electrodo utilizando una disolución de H₂SO₄ al 0.2M como electrolito. El intervalo utilizado como ventana de potencial va de -1.0 a 1.0 V y la velocidad es de 0.01 V/s⁻¹.

2.5.1 Medición de procesos de oxidación de ácido ascórbico

El análisis de los procesos de oxidación de ácido ascórbico se realizó mediante voltamperometría cíclica. Todos los voltamperogramas se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.01 V/s^{-1} y una ventana de potencial de -1.0 a 1.0 V . Las concentraciones utilizadas para la preparación de las soluciones de cada analito se enumeran en la Tabla 2. El electrolito usado en todas las soluciones es KCl al 0.1M . En cada medición se utilizaron los electrodos fabricados después de recibir el pretratamiento.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron los perfiles electroquímicos para electrodos serigrafiados comerciales donde se modificó el electrodo de trabajo y para electrodos fabricados completamente con una pasta de resina epóxica y los polímeros PEDOT:2NaSTo o PEDOT:MAFA. Inicialmente los electrodos se utilizaron para el análisis de procesos redox de ácido ascórbico y posteriormente se evaluaron para obtener el voltamperograma de algunos otros analitos como ranitidina, ketorolaco, amitriptilina y clonazepam.

3.1 Preparación pasta resina:PEDOT

Para preparar la pasta, se estudió como primer punto la relación de los componentes A y B que componen la resina, dicha relación modifica el tiempo de curado de la mezcla. Un exceso de la parte A conlleva a un tiempo de curado muy corto, con lo que no es posible la incorporación del polímero semiconductor en esta mezcla. Por otro lado, con un exceso de la parte B no se logra un curado de la resina y la mezcla se mantiene líquida sin llegar a solidificar. Se encontró que para una relación 2:1, el tiempo en el cual la resina comienza a solidificar es de 15 minutos; este tiempo es suficiente para la adición del polímero semiconductor y su depósito sobre el electrodo (Tabla 1). Esta relación fue utilizada para preparar la mezcla resina:PEDOT.

3.2 SPE con electrodo de trabajo modificado.

Los SPEs comerciales de la marca Metrohm fueron modificados retirando el WE de grafito y remplazándolo con una pasta de resina-PEDOT, en la Figura 9 se muestra un electrodo

comercial y un electrodo modificado. Al sustituir el electrodo de trabajo el espesor de la película depositada fue similar al del electrodo retirado, por lo que no afectara el volumen de muestra requerido para la medición.

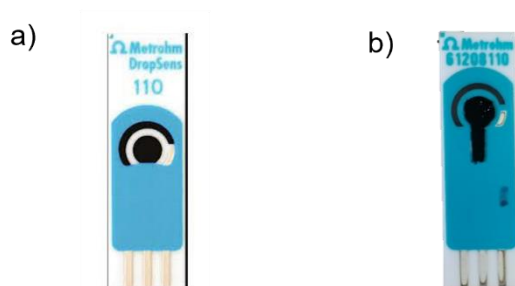


Figura 9. a) Imagen de un SPE comercial de la marca Metrohm. b) Imagen de un SPE con el WE modificado.

Se observó, que el tiempo transcurrido entre la preparación del electrodo y su uso en alguna medición electroquímica afecta la sensibilidad de la medición; por lo que los electrodos preparados fueron utilizados tras 24, 48 y 72 horas después de ser fabricados. En la Figura 10 se presentan los voltamperogramas de electrodos con WE de PEDOT:2NaSTo obtenidos 24, 48 y 72 horas después de ser fabricados. Puede observarse que la respuesta de corriente para los electrodos modificados es ligeramente mayor que la del electrodo sin modificar; sin embargo, se mantiene del orden de mA. El valor de corriente indica una buena conducción de la pasta preparada como se indica en la Tabla 2. Por otro lado, los electrodos modificados presentan una mayor histéresis, esto es, un valor diferente de la corriente en el mismo punto de potencial para el ciclo de incremento y decremento (el perfil del voltamperograma para los electrodos es ancho). Para el electrodo sin modificar, la histéresis es menor y el valor de

la corriente se mantiene cercano al cero en el intervalo entre - 0.5 a 1.0V. La presencia de histéresis no es deseada en un electrodo, ya que, una variación de corriente para un mismo punto de potencial podría interferir o enmascarar la señal de un proceso redox cuando un analito esté presente. El perfil electroquímico de los electrodos que se obtiene al usar una solución del electrolito soporte es similar, independientemente del tiempo transcurrido desde su preparación. Únicamente para un tiempo de 24 horas el voltamperograma registra una señal con pico de corriente en -0.37 -0.40 V la cual está ausente en los demás perfiles. Este pico de reducción podría corresponder a algún proceso redox de la resina epóxica debido a que no se haya curado por completo. Sin embargo, en la ventana entre 0.0 y 1.0 V no se observa señal alguna, es en esta ventana en la que ocurren los procesos de oxidación de los analitos de interés.

Tabla 2. Valores de resistividad de los materiales utilizados en los SPEs.

SPE	Electrodo	Material	Resistividad (Ω/\square)
SPE comercial	WE	Grafito	186
	Contacto	Metálico (No especificado)	20
SPE PEDOT:MAFA	WE	PEDOT-MAFA	>M Ω
	Contacto	Tinta de cobre	210
SPE PEDOT:2NaSTo	WE	PEDOT-2NaSTo	>M Ω
	Contacto	Tinta de cobre	210

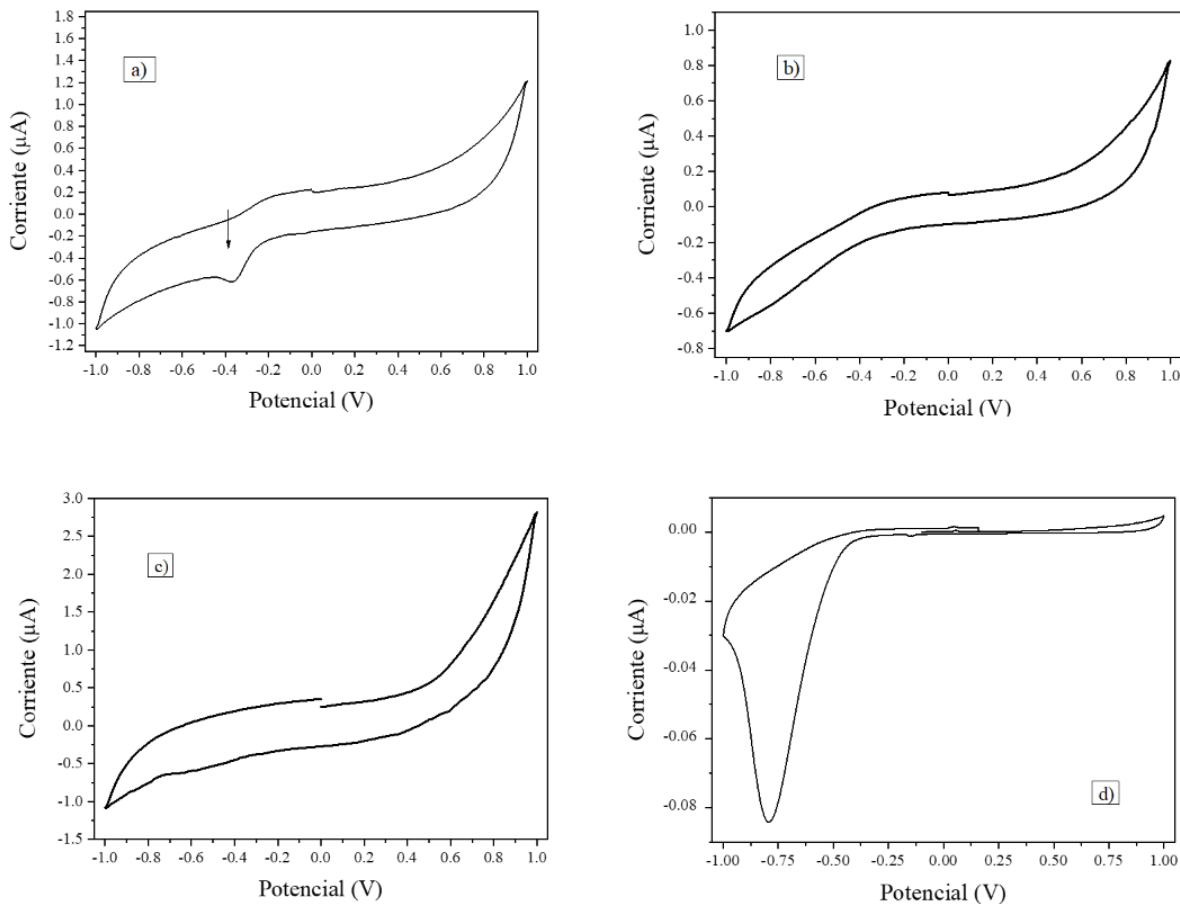


Figura 10. Voltamperogramas de los electrodos modificados con PEDOT:2NaStO registrados a) 24 horas, b) 48 horas y c) 72 horas d) voltamperograma de un SPE comercial.

Los electrodos serigrafados con el WE modificado se utilizaron para medir el proceso redox de ácido ascórbico. En la Figura 11 se presentan los voltamperogramas de una solución acuosa de ácido ascórbico al 0.01 M, con KCl al 0.1 M, obtenidos con el electrodo modificado con PEDOT:2NaStO. Las mediciones se realizaron 24, 48 y 72 horas después de preparar los electrodos. El voltamperograma obtenido con el SPE comercial y sin modificar, muestra una señal con un máximo en 0.37 V, este pico es típico del proceso de oxidación del AA.²⁴ Los voltamperogramas obtenidos con los SPEs modificados muestran un comportamiento

diferente. El electrodo preparado 24 horas antes de su uso genera un voltamperograma con dos señales a 0.15 y 0.3 V. Se ha reportado que pueden existir dos procesos de oxidación en la estructura del AA²⁰⁻²²; sin embargo, para la mayoría de los electrodos no es posible discernir entre las dos señales y únicamente suele presentarse una señal amplia en un intervalo de 0.2-0.6 V. El uso de PEDOT:2NaSTo como material conductor en el WE permite separar estas señales y detectar ambos procesos.

Por otro lado, el electrodo a 48 horas muestra una señal débil en el intervalo entre 0.3 a 0.5 V que corresponde con lo reportado en la literatura.²⁴ A su vez, el electrodo con 72 horas de preparación a pesar de mostrar una respuesta de corriente, no mostró ninguna señal correspondiente al analito. El efecto del tiempo de curado en la detección del analito podría deberse a que la resina modifica las interacciones PEDOT:2NaSTo-AA afectando la sensibilidad del electrodo.

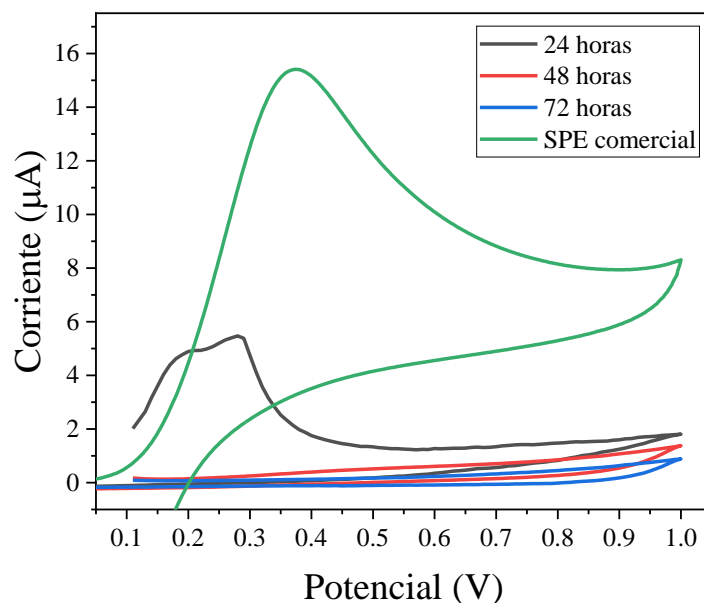


Figura 11. Voltamperogramas de la oxidación de ácido ascórbico con SPEs modificados con PEDOT:2NaSTo y tiempo de curación de 24, 48 y 72 horas.

Los electrodos con el WE modificado con la pasta resina-PEDOT:MAFA fueron utilizados también en la detección de AA. En este caso, únicamente el electrodo que se preparó 24 h antes de su uso mostró una señal correspondiente al analito. En la Figura 12a se presenta el voltamperograma del proceso de oxidación de AA con dicho electrodo; puede observarse una pequeña señal entre 0.05 y 0.15 V que puede ser asignada al proceso de oxidación del analito. En la Figura 12 b se presenta el voltamperograma obtenido con el SPE comercial. En este caso la señal obtenida con el electrodo modificado es de menor intensidad y presentan un desplazamiento a menor potencial. El valor de corriente indica que la conductividad de la pasta resina-PEDOT:MAFA es menor. A su vez, el desplazamiento en el máximo de la señal indica una menor energía para la transferencia de un electrón desde el AA (oxidación) hacia el electrodo; esto puede deberse a un valor diferente de los valores HOMO-LUMO del PEDOT:MAFA en comparación con el grafito del SPE comercial.

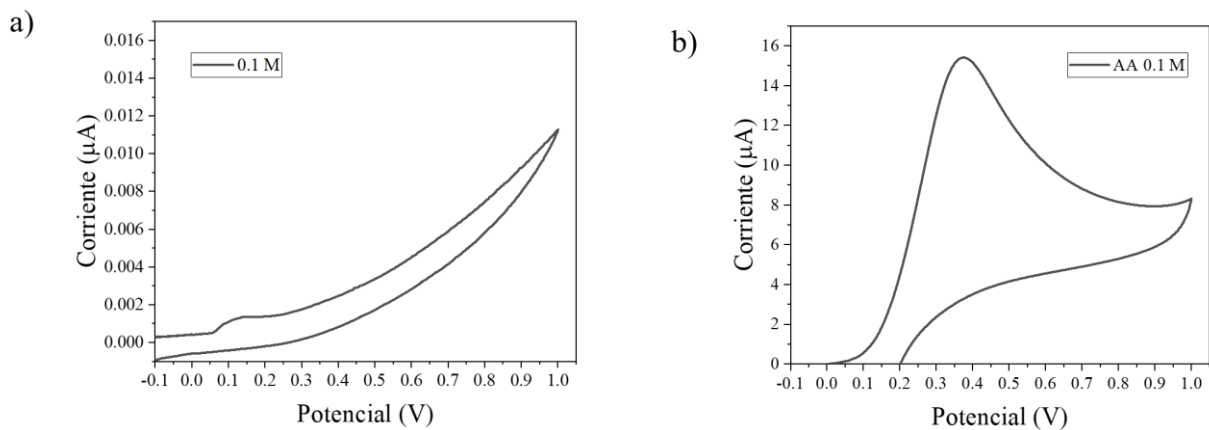


Figura 12. Voltamperogramas del proceso de oxidación del AA con a)SPEs modificados con PEDOT:MAFA, b)SPE comercial.

Debido a que para esta medición la intensidad de la señal del pico de oxidación de AA es muy baja, se incremento la concentración del analito buscando obtener una señal más definida. En la Figura 13, se muestran los voltamperogramas para una concentración de 0.05, 0.1 y 0.2 M. El incremento en la concentración con lleva a que la señal sea más definida aunque no se observa un incremento considerable en el valor de la corriente. Esto puede deberse a que el área de contacto de polímero semiconductor en la superficie del electrodo se ha saturado debido al encapsulamiento con la resina epoxica.

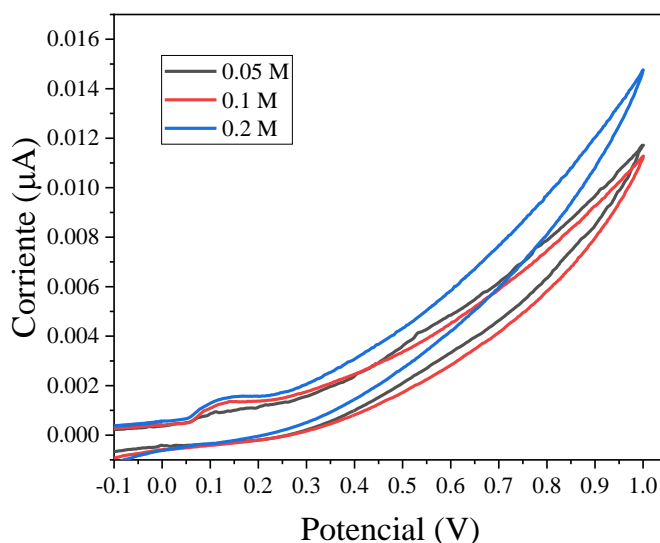


Figura 13. Voltamperogramas de AA a diferentes concentraciones obtenidos con SPEs modificados con PEDOT:MAFA.

3.2.1 Pretratamiento de SPEs modificados con ácido sulfúrico.

Debido a la saturación que puede presentar el área activa del material conductor en un SPE, se han reportado algunos procesos de “pulido” o “limpieza” utilizando un pretratamiento. El tratamiento consiste en aplicar una serie de barridos de potencial utilizando diferentes electrolitos de soporte, como el H_2SO_4 , HCl, TBAP o KCl . Un tratamiento con ácido

sulfúrico suele ser efectivo para eliminar ruido o señales no deseadas en un voltamperograma.²⁷ El pretratamiento con estos electrolitos tienen también un efecto de “activación” cuando se aplican potenciales anódicos o catódicos por diferentes periodos de tiempo.⁷ Por ello, los SPEs modificados con PEDOT:2NaSTo y con PEDOT:MAFA fueron sometidos a un pretratamiento aplicando un barrido de potencial en los electrodos con H₂SO₄ como electrolito soporte. En la Figura 14a, se muestran los voltamperogramas de los electrodos modificados con PEDOT:2NaSTo. Cuando se comparan los perfiles del mismo electrodo antes y después del pretratamiento, se observa que desaparecen algunas señales. Además, la histéresis disminuye considerablemente para la ventana de potencial utilizada y se observa una mejora en la estabilidad de la señal generada (recuadro de la Figura 14a). En cambio, para los SPEs modificados con PEDOT:MAFA (Figura 14b), no hay un cambio importante y solo se observa un incremento en la corriente del orden de 100 mA.

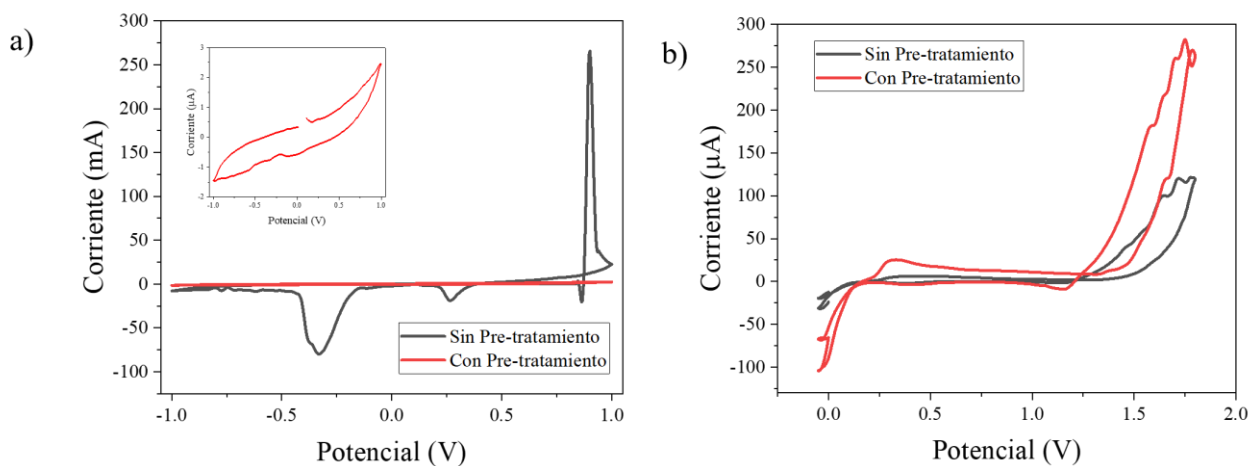


Figura 14. Voltamperogramas de los perfiles de los SPEs modificados con:
a) PEDOT:2NaSTo y b) PEDOT:MAFA antes y después de recibir el pretratamiento.

El comportamiento de la señal de los electrodos con el pretratamiento con H_2SO_4 puede deberse al efecto ya reportado de limpieza de la superficie, así como, al incremento de la conductividad del polímero semiconductor. Ha sido reportado que el PEDOT:PSS y sus derivados comerciales muestran un cambio en sus valores de conductividad como respuesta a un tratamiento con disolventes de alto punto de ebullición o con ácidos fuertes. En el reporte de Hosseini et al. describen el efecto del tratamiento de películas de PEDOT:PSS con H_2SO_4 , mostrando un cambio en la conductividad y la morfología de las películas. Sugieren que la conductividad del material se ve afectada debido a un fenómeno de relajación de las cadenas inducido por la exposición a la especie ácida; dando como resultado una morfología fibrilar.²⁷ Otro de los mecanismos propuestos para la modificación de la conductividad de PEDOT:PSS, sugiere la redistribución de las cadenas de polímero al ser tratado con diversos ácidos como: clorhídrico, fórmico, nítrico o sulfúrico. El tratamiento elimina la interacción entre PEDOT y PSS en algunas zonas de la cadena. Como resultado se obtiene una morfología laminar que promueve la conductividad eléctrica.⁷

Los electrodos modificados con PEDOT:2NaSTo y PEDOT:MAFA que fueron sometidos a un pretratamiento con H_2SO_4 , se evaluaron en la detección de AA por voltamperometría cíclica. En la Figura 15a, se muestran los voltamperogramas obtenidos con los SPEs modificados con PEDOT:2NaSTo. Se observa que con el pretratamiento la señal obtenida es muy ancha y se encuentra entre 0.4 y 0.8 V. Con ello no se pueden identificar de manera precisa las señales de oxidación reportadas para AA, lo que si permitía el SPE con PEDOT:2NaSTo sin el pretratamiento con H_2SO_4 . A su vez, para los SPEs modificados con PEDOT:MAFA el pretratamiento genera una señal de oxidación del AA mucho más definida e intensa y pueden observarse también dos señales a 0.6 y 0.85 V. Para este electrodo el pretratamiento mejora la intensidad de la señal, pero se observa un desplazamiento

considerable de la misma que puede deberse al cambio de pH en la solución que contiene el analito, tal como ha sido reportado por Motshakeri et al. En este reporte se utiliza un electrodo modificado con una película de PEDOT:PSS, que detecta la oxidación de AA y ácido úrico. Al analizar el efecto del pH del medio sobre el comportamiento electroquímico del AA, observaron que el AA es más electroactivo cuando el pH es menor mientras que pierde su capacidad de respuesta al potencial si el pH es más alto. Esto puede ser debido a que el AA genera especies inactivas como el ácido 2,3-dicetogulonico que no puede ser oxidado en el barrido de regreso.²⁸

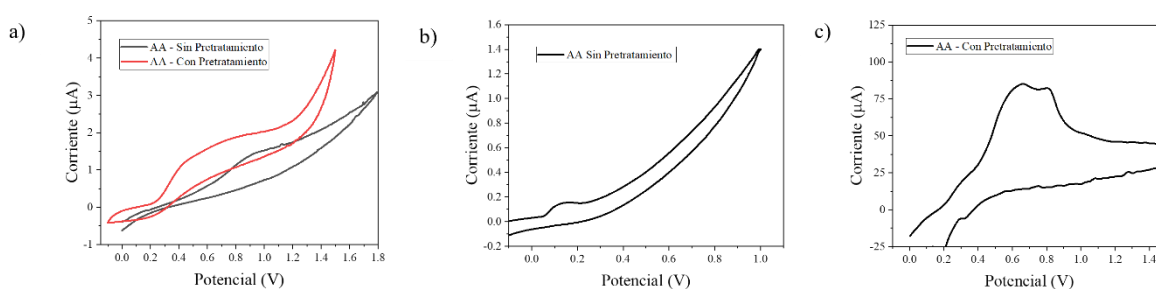


Figura 15. Voltamperogramas del proceso de oxidación del AA obtenidos con SPEs con y sin pretratamiento. a) Voltamperograma con SPE PEDOT:2NaSTo, b) Voltamperograma con SPE PEDOT:MAFA sin pretratamiento, c) SPE PEDOT:MAFA con pretratamiento.

Los resultados al evaluar los electrodos modificados demuestran que es posible emplear los materiales PEDOT:2NaSTo y PEDOT:MAFA como electrodo de trabajo. Sin embargo, utilizar SPEs comerciales para la modificación con estos materiales es caro, por lo que se llevó a cabo la fabricación completa de electrodos serigrafados empleando las pastas resina- y derivados de PEDOT.

3.3 Electrodo serigrafiado con derivados de PEDOT.

La fabricación completa de los electrodos se llevó a cabo utilizando la pasta resina-PEDOT:2NaSTo o PEDOT:MAFA para formar los electrodos de trabajo y contraelectrodo, mientras que para el electrodo de referencia se depositó una tinta conductora de plata (sección 2.4). Se obtuvieron los perfiles electroquímicos de cada electrodo preparado y se sometieron a un pretratamiento con H_2SO_4 . Los electrodos se evaluaron en la detección de AA y otros compuestos usados como medicamentos. Uno de los electrodos preparados se muestra como referencia en la Figura 16.

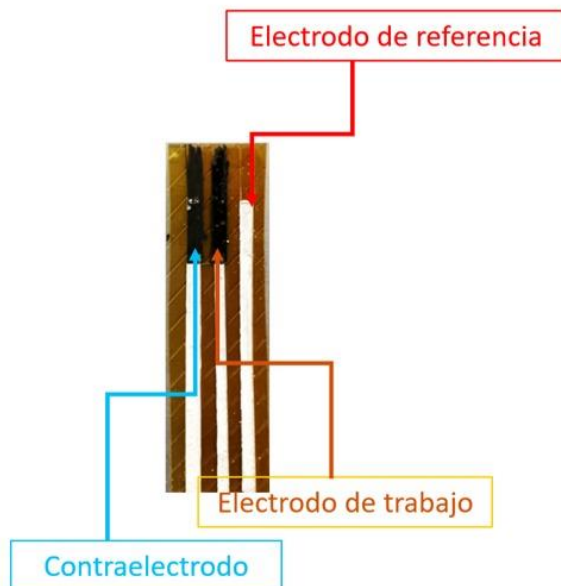


Figura 16. Imagen de electrodo fabricado con PEDOT:2NaSTo o PEDOT:MAFA

3.3.1 Perfil electroquímico de los electrodos preparados

Se utilizó la pasta resina-PEDOT:2NaSTo y PEDOT:MAFA para fabricar el WE y CE en un mismo electrodo, así como combinaciones de ellas, tal como se describe en la Tabla 3. Una vez preparados los SPEs se obtuvieron sus perfiles electroquímicos por voltamperometría cíclica. Los resultados mostraron que al utilizar un material diferente para WE y CE en un

mismo electrodo (SPE-2 y SPE-3) no se registra corriente eléctrica al variar el potencial (Figura 17a y 17b). Esto puede ser debido a la diferencia en la resistividad entre el PEDOT:2NaSTo y el PEDOT:MAFA, o bien a una diferencia en sus valores de función trabajo que afecta la inyección de electrones. A su vez, cuando el WE y CE se fabrican del mismo derivado de PEDOT (SPE-1 y SPE-4) se logra registrar un voltamperograma, Figura 17c y 17d. El voltamperograma del electrodo a base de PEDOT:MAFA muestra una señal inestable y con ruido, mientras que el voltamperograma del electrodo a base de PEDOT:2NaSTo presenta menos ruido y no presenta ninguna señal en el intervalo de 0 a 1.5 V.

Tabla 3. Combinaciones de las mezclas de derivados de PEDOT usados para los SPEs preparados.

SPE	WE	CE
SPE-1	PEDOT:2NaSTo	PEDOT:2NaSTo
SPE-2	PEDOT:2NaSTo	PEDOTMAFA
SPE-3	PEDOT:MAFA	PEDOT:2NaSTo
SPE-4	PEDOT:MAFA	PEDOT:MAFA

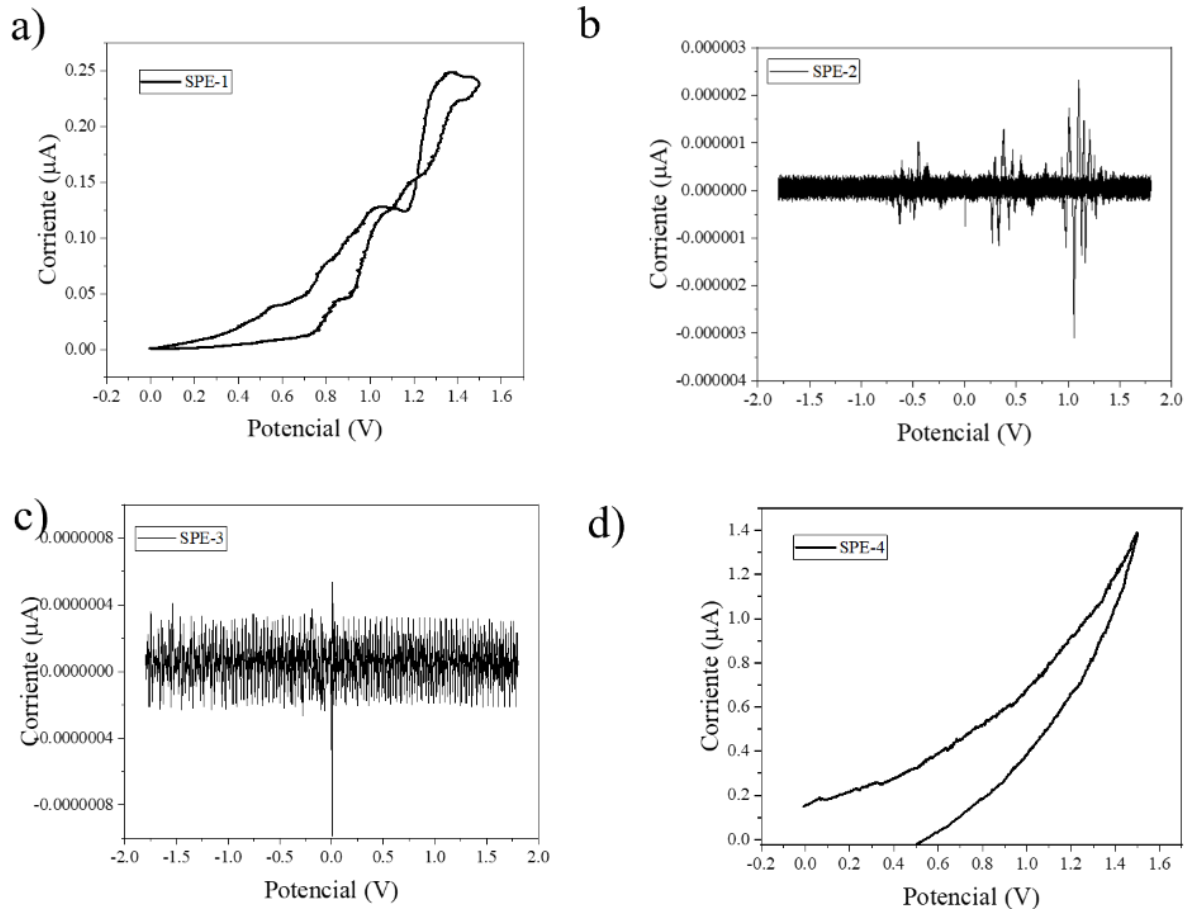


Figura 17. Voltamperogramas de los electrodos fabricados a) SPE-1, b) SPE-2, c) SPE-3 y d) SPE-4.

Los electrodos SPE-1 y SPE-4 fueron sometidos a un pretratamiento con H_2SO_4 , de manera similar al aplicado a los SPEs modificados. Los voltamperogramas presentan una señal más definida para cada electrodo. Puede observarse también que el perfil en ambos casos presenta poca histéresis y no presenta señal en la ventana de potencial de interés para el análisis de proceso redox de analitos biológicos.

3.3 Medición del proceso de oxidación de AA con los electrodos fabricados.

Los electrodos SPE-1 y SPE-4 fueron utilizados para la medición por voltamperometría cíclica de una solución con AA analito. En ambos casos la medición se efectuó con el electrodo con y sin el tratamiento de H_2SO_4 . En la Figura 18 se presentan los voltamperogramas que se obtienen con un electrodo a base de PEDTO:2NaSTo. Para el SPE que no tiene un tratamiento con ácido, se observa claramente el pico de oxidación a 0.2 V y que se puede asignar a la oxidación de AA (Figura 18a). El SPE que se trató con ácido antes de llevar a cabo la medición del AA, mostró una señal de mayor intensidad; pero no se define el pico de oxidación y la señal es ancha en la ventana de 0 a 1 V. Esto no permite determinar de manera correcta el potencial de oxidación del analito.

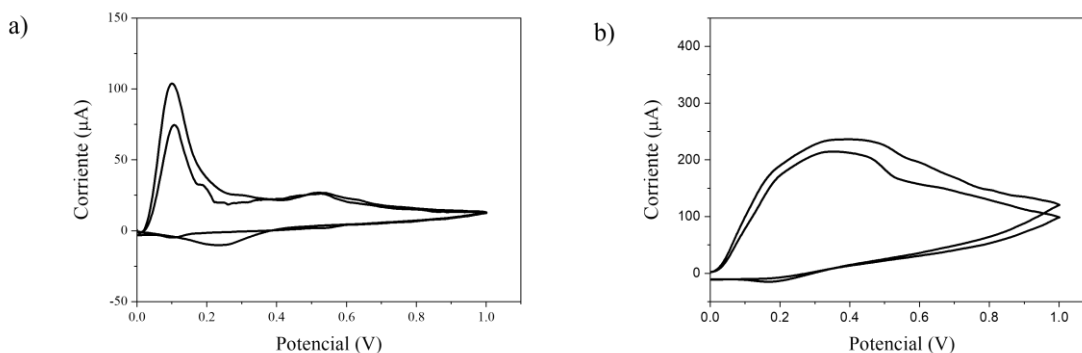


Figura 18. Voltamperogramas de AA con los electrodos fabricados SPE-1 a) sin pretratamiento b) con pretratamiento.

Los SPEs fabricados a base de PEDOT:MAFA y que no se sometieron al tratamiento con ácido, presentan una señal con un máximo alrededor de 0.55 V, Figura 19a. La señal no se encuentra completamente definida y es comparable con el fenómeno de histéresis. Cuando los electrodos son sometidos al pretratamiento con ácido la intensidad de la señal crece hasta

2 ordenes de magnitud. El máximo de se encuentra cercano a 0.6 V, aunque el pico es ancho, Figura 19b.

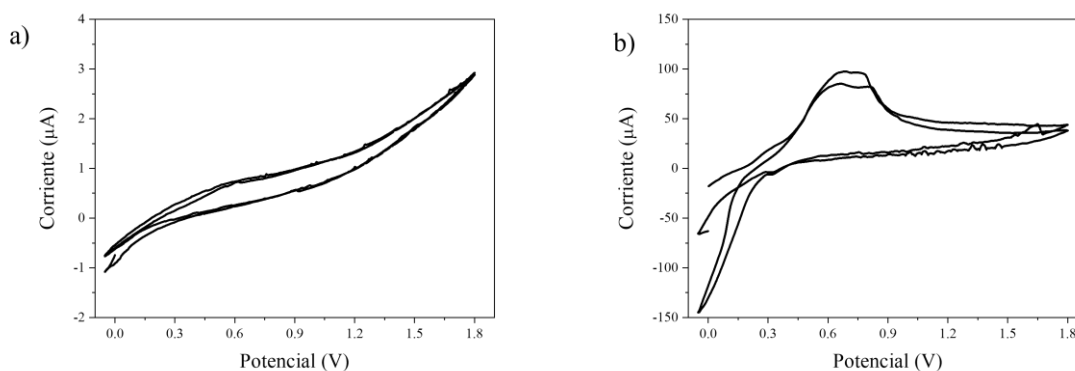


Figura 19. Voltamperogramas de AA con los electrodos fabricados SPE-4 a) sin pretratamiento b) con pretratamiento.

Con ambos electrodos puede identificarse el proceso de oxidación del AA; sin embargo, únicamente con el electrodo a base de PEDOT:2NaSTo se logró una señal clara de este proceso. Cuando se da el tratamiento con ácido, aunque incrementa de manera considerable la intensidad de la señal, ésta se vuelve una señal ancha y no logra definirse el potencial de oxidación. Estos resultados muestran que el intercambio electrónico en la superficie del electrodo se ve afectado por el tratamiento con ácido. En general es sabido que las propiedades de conducción de los polímeros semiconductores se ven afectadas por el tratamiento con ácidos. Especialmente en PEDOT y sus derivados, la conducción se relaciona con un ion y un contraión, el ejemplo más conocido es el PEDOT:PSS, siendo el PSS un contraión.

CONCLUSIONES

Los derivados de Poli(3,4-etilendioxifiofeno) con 2-naftalensulfonato de sodio y p-metilaminofenilarsonato de sodio fueron utilizados en la modificación del electrodo de trabajo de electrodos serigrafiados comerciales, así como, en la fabricación completa de electrodos serigrafiados. Ambos tipos de electrodos se usaron para evaluar los procesos de oxidación de analitos biológicos tales como: ácido ascórbico, ranitidina, ketorolaco, amitriptilina y clonazepam. Los resultados muestran que, para una mayor sensibilidad, el uso de los electrodos debe realizarse inmediatamente después de su fabricación, esperando únicamente el tiempo de curado de la resina, que es de aproximadamente 24 horas. Adicionalmente, la sensibilidad de los electrodos fabricados se incrementa cuando son sometidos a un pretratamiento con ácido sulfúrico.

En la fabricación completa de los electrodos serigrafiados, se observó que se tiene un mejor funcionamiento cuando se utilizó el mismo derivado de PEDOT como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Por otro lado, si en el mismo SPE el WE y el CE se fabricaron con mezclas diferentes no fue posible la detección de una señal, es decir, no fue posible la obtención de un voltamperograma del electrodo.

El pretratamiento con ácido en los electrodos preparados mejora la intensidad de la señal de los analitos; sin embargo, se tiene un detrimento de la selectividad ya que no logran definirse de manera clara los potenciales de oxidación. Esto se debe al efecto que el ácido tiene sobre las propiedades de conducción del polímero semiconductor utilizado.

Bibliografía

1. Chen, A., & Shah, B. (2013). Electrochemical sensing and biosensing based on square wave voltammetry. *Analytical Methods*, 5(9), 2158. <https://doi.org/10.1039/c3ay40155c>
2. Fuchigami, T., Inagi, S., & Atobe, M. (Eds.). (2014). *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry*. John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118670750>
3. Analytical Chemistry Division, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, IPB University, Indonesia, & Tri Wahyuni, W. (2021). A Simple Approach to Fabricate a Screen-Printed Electrode and Its Application for Uric Acid Detection. *International Journal of Electrochemical Science*, 210221. <https://doi.org/10.20964/2021.02.36>
4. Heard, D. M., & Lennox, A. J. J. (2020). Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(43), 18866-18884. <https://doi.org/10.1002/anie.202005745>
5. Wang, J., Pedrero, M., Sakslund, H., Hammerich, O., & Pingarron, J. (1996). Electrochemical activation of screen-printed carbon strips. *The Analyst*, 121(3), 345. <https://doi.org/10.1039/an9962100345>
6. Ishak, N., Afiq Husin, M., Mohd, Y., Sajidah Abd Aziz, A., & Mohd Zain, Z. (2019). Polyaniline on Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Screen Printed Electrode as Dissolved Ammonia Sensor. *Materials Today: Proceedings*, 19, 1682-1686. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.197>
7. Bießmann, L., Saxena, N., Hohn, N., Hossain, M. A., Veinot, J. G. C., & Müller-Buschbaum, P. (2019). Highly Conducting, Transparent PEDOT:PSS Polymer Electrodes from Post-Treatment with Weak and Strong Acids. *Advanced Electronic Materials*, 5(2), 1800654. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800654>

8. Kulikova, T. N., Porfireva, A. V., Vorobev, V. V., Saveliev, A. A., Ziyatdinova, G. K., & Evtugyn, G. A. (2019). Discrimination of Tea by the Electrochemical Determination of its Antioxidant Properties by a Polyaniline – DNA – Polyphenazine Dye Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Letters*, 52(16), 2562-2582.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1618321>
9. Petroni, J. M., Lucca, B. G., & Ferreira, V. S. (2017). Simple and Inexpensive Electrochemical Platform Based on Novel Homemade Carbon Ink and its Analytical Application for Determination of Nitrite. *Electroanalysis*, 29(7), 1762-1771.
<https://doi.org/10.1002/elan.201700117>
10. Rao, V. K., Sharma, M. K., Pandey, P., & Sekhar, K. (2006). Comparison of different carbon ink based screen-printed electrodes towards amperometric immunosensing. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(11), 1135-1143.
<https://doi.org/10.1007/s11274-006-9154-0>
11. Wise, D. L. (1998). *Electrical and optical polymer systems: Fundamentals: Methods, and applications*. CRC Press.
12. Hummel, R. E. (2011). *Electronic properties of materials (Vol. 3)*. New York: Springer.
13. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., & Reuter, K. (2010). *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* (0 ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/b10318>
14. Shirakawa, H. (2001). The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2574-2580.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2574::AID-ANIE2574>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2574::AID-ANIE2574>3.0.CO;2-N)

15. Heraeus Epurio - CleviosTM. (s. f.). Recuperado 2 de octubre de 2020, de https://www.heraeus.com/en/hep/products_hep/clevios/clevios_prod/clevios_1.html
16. Murphy, B., Singh, B., Delaney, A., Warren, S., & Dempsey, E. (2020). Phenothiazine Redox Active Conducting Polymer Films at Nanocomposite Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2), 027525. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6a83>
17. Tavares, A. P. M., Sá, M. H. de, & Sales, M. G. F. (2021). Innovative screen-printed electrodes on cork composite substrates applied to sulfadiazine electrochemical sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114922. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114922>
18. Moczko, E., Istamboulie, G., Calas-Blanchard, C., Rouillon, R., & Noguer, T. (2012). Biosensor employing screen-printed PEDOT:PSS for sensitive detection of phenolic compounds in water. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(11), 2286-2292. <https://doi.org/10.1002/pola.26009>
19. Su, W.-Y., & Cheng, S.-H. (2010). Electrochemical Oxidation and Sensitive Determination of Acetaminophen in Pharmaceuticals at Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Modified Screen-Printed Electrodes. *Electroanalysis*, 22(6), 707-714. <https://doi.org/10.1002/elan.200900455>
20. Santos, P. (2020). *Procesos de oxido-reduccion de analitos biológicos detectados mediante derivados de PEDOT*.
21. Zayas, T. (2001). *Síntesis y caracterización de polielectrolitos iónicos y su aplicación en aguas residuales*.
22. Zayas, T. (2001). *Síntesis y Caracterización de Polielectrolitos Iónicos y Su Aplicación En Aguas Residuales*. ICUAP-BUAP.

23. Pyshkina, O., & Sergeyev, V. (2010). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Synthesis and Properties. *Material Science and Applied Chemistry*, 21, 4.
24. Fatibello-Filho, O., & Vieira, I. da C. (2000). L-ascorbic acid determination in pharmaceutical formulations using a biosensor based on carbon paste modified with crude extract of zucchini (*Cucurbita pepo*). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11(4), 412-418. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000400015>
25. Kakhki, S., Barsan, M. M., Shams, E., & Brett, C. M. A. (2013). New Robust Redox and Conducting Polymer Modified Electrodes for Ascorbate Sensing and Glucose Biosensing. *Electroanalysis*, 25(1), 77-84. <https://doi.org/10.1002/elan.201200402>
26. Kumar, S. S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N., & Yegnaraman, V. (2006). Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10(11), 905-913. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0041-7>
27. Hosseini, E., Ozhukil Kollath, V., & Karan, K. (2020). The key mechanism of conductivity in PEDOT:PSS thin films exposed by anomalous conduction behaviour upon solvent-doping and sulfuric acid post-treatment. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(12), 3982-3990. <https://doi.org/10.1039/C9TC06311K>
28. Motshakeri, M., Travas-Sejdic, J., Phillips, A. R. J., & Kilmartin, P. A. (2018). Rapid electroanalysis of uric acid and ascorbic acid using a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified sensor with application to milk. *Electrochimica Acta*, 265, 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.147>