

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS SONOGEL-POLÍMERO CONDUCTOR-CARBONO COMO MATERIAL DE ELECTRODO EN ELECTROANÁLISIS.

Cubillana-Aguilera. L, Bellido-Milla. D, Hernández-Artiga. MP, Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros. JL, Palacios-Santander. JM.
Equipo de investigación Instrumentación y Ciencias Ambientales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El objetivo principal de este proyecto consiste en la optimización de los parámetros de síntesis y la caracterización, electroquímica y superficial, de materiales Sonogel-Carbono (SNGC) basados en polímeros conductores (CPs), con idea de utilizar dichos materiales para la construcción de dispositivos sensores electroquímicos que puedan ser empleados en electroanálisis.

Hasta ahora, los sensores modificados con polímeros conductores, eran sensores sobre los que se depositaba, bien de forma electroquímica, o bien de forma química, una fina película sobre la superficie. Aunque estos procedimientos están bien estudiados y son bastante reproducibles, el problema que se plantea es la necesidad de, una vez que el dispositivo era usado y se produce la degradación de la película depositada, retirar la capa de polímero y volver a depositar una nueva. En el caso de los materiales desarrollados con la ayuda de este proyecto, el polímero se encuentra formando parte de la estructura del sensor, con lo que no es necesario este paso de retirada y nueva deposición, sino que basta con un pulido mecánico suave de la superficie de los electrodos para obtener un nuevo sensor con las mismas características y con buena reproducibilidad.

Los materiales iniciales SNGC con base de CPs se obtienen en este caso, principalmente, gracias a un nuevo procedimiento de fabricación, basado en el empleo de ultrasonidos de alta energía (la patente ha sido solicitada recientemente por el grupo de investigación FQM-249 de la Junta de Andalucía). La particularidad que presentan estos nuevos materiales es que el proceso de síntesis permite obtener, en una única y corta etapa, materiales Sonogel con CPs como base

estructural de los mismos, además de aumentar considerablemente la conductividad del nuevo material con respecto al material base SNGC (de 46% a 91%). Más aún, la fácil renovación mecánica y/o electroquímica de la superficie de los dispositivos sensores electroquímicos fabricados con estos materiales permiten considerar a este tipo de electrodos como un candidato muy serio para sustituir a los electrodos basados en películas de CPs, que se emplean actualmente en electroanálisis para la determinación de analitos de interés biológico, agroalimentario y/o medioambiental.

Se han obtenido ya materiales basados en poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y, actualmente, se trabaja en la obtención de otros dos nuevos materiales a base de polianilina (PANI) y politiofeno (PT). Este proyecto busca, en primer lugar, la optimización de los parámetros de síntesis de los materiales, los cuales pueden ser: concentración de silano (metiltrimetoxisilano – MTMOS), concentración de catalizador ácido (disolución de HCl), concentración del CP, concentración de otras especies necesarias para la obtención del CP (dopante, oxidante, etc.), tiempo de insonación, energía suministrada por la sonda de ultrasonidos, y cantidad de fuente de carbono adicionada al material, entre otras posibles variables. La idea principal es que el material final posea las mejores prestaciones, desde el punto de vista de la obtención de dispositivos sensores electroquímicos, para ser utilizado como material de electrodo: buena consistencia mecánica, conductividad, renovabilidad, etc. De este modo, se pretende que, cuando se utilicen en determinaciones de analitos de interés, los parámetros analíticos de calidad: límites de detección y cuantificación, intervalo de respuesta

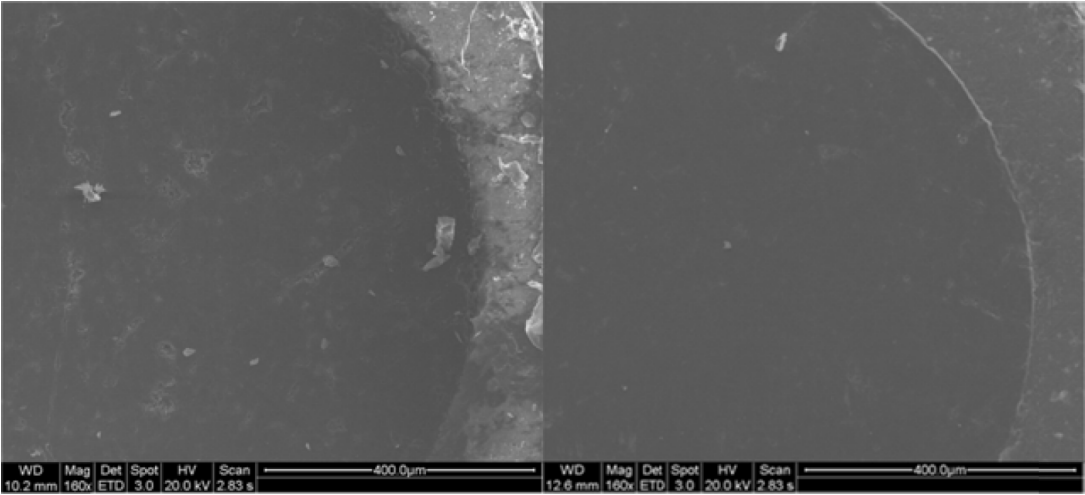


Figura 1. Micrografía SEM para un electrodo sin usar (derecha) y un electrodo usado (izquierda). El material presenta las condiciones óptimas previamente determinadas.

“la consecución del objetivo proporcionará un conocimiento útil sobre las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de los nuevos materiales de detección y sobre su rendimiento analítico.”

lineal, sensibilidad, selectividad y repetibilidad, entre otros, sean los mejores posibles.

Para la caracterización de los materiales compuestos y de los dispositivos sensores obtenidos se emplearon diferentes técnicas. Para la caracterización electroquímica se utilizaron: voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En cuanto a la caracterización estructural de los materiales, principalmente de tipo composicional y superficial, se utilizaron técnicas microscópicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), y diversas técnicas espectroscópicas: Raman, EDS, FTIR, etc.

Finalmente, para evaluar los nuevos sensores electroquímicos en términos de los parámetros analíticos de calidad anteriormente mencionados, se empleó un analito modelo, ácido ascórbico o dopamina.

Es de destacar, además, que estos objetivos abordan cuestiones clave en las áreas de materiales compuestos y sensores, y su consecución proporcionará un conocimiento útil sobre las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de los nuevos materiales de detección y sobre su rendimiento analítico.

Actualmente, hemos enviado para su publicación un artículo científico a la revista Sensors & Actuators B: Chemical, donde se describe la síntesis del material desarrollado con el PEDOT y su caracterización electroquímica y estructural, así como la determinación de ácido ascórbico en una muestra real (preparado farmacéutico comercial), y esperamos que en un período más o menos breve, tengamos la respuesta acerca de su viabilidad para publicación o no.

En cuanto a la patente de invención a la que ha dado lugar el material y el proceso seguido en este proyecto, ya ha sido publicada la solicitud de patente (nº solicitud 201601037), se va a dar respuesta en breve al informe sobre el estado de la técnica recibido, que resulta bastante prometedor y favorable, y se va a solicitar el trámite con examen previo (último paso para la concesión de la solicitud, si lo supera).

En cuanto a las colaboraciones desarrolladas en el grupo de investigación durante la ejecución del proyecto, éstas han sido muy provechosas, puesto que nos han permitido desarrollar ideas paralelas al proyecto y han dado lugar a dos publicaciones y al envío de otra más. Concretamente, la co-

laboración con los miembros del grupo de Rumanía (Prof. S. Lupu), ha dado lugar al desarrollo, en paralelo de un nuevo procedimiento de deposición de películas de PEDOT sobre la superficie de electrodos Sonogel-Carbono, basado en métodos de electrodeposición. Esto ha dado lugar a una publicación conjunta en la revista Sensors & Actuators B: Chemical (2018), y al envío de un capítulo de libro relacionado con biosensores electroquímicos de la editorial Elsevier (propuesto para su publicación y ahora en manos del Editor Jefe de la revista, con una primera valoración muy positiva) y, actualmente, se está preparando una nueva publicación con la misma temática para enviar a una revista de alto impacto (Food Control).

Con respecto a la colaboración con el Grupo de Marruecos (Prof. A. Amine), nuestro grupo está colaborando para el empleo de otro tipo de polímeros (polímeros impresos molecularmente), cuyo proceso de síntesis, similar al de los materiales descritos en este proyecto, se pretende publicar en breve en una revista de gran impacto.

Con el grupo de investigación italiano (Prof. R. Seeber) también se ha publicado recientemente un artículo en la revista Talanta acerca del empleo de sensores basados en Sonogel-Carbono, modificados con PEDOT, en una nariz electrónica y se está preparando otro artículo que esperamos se envíe antes de final de año. Actualmente, tenemos a un doctorando, que ha llevado a cabo gran parte del trabajo experimental del proyecto, desarrollando una estancia con este grupo italiano. Está probando y desarrollando nuevas metodologías analíticas para la determinación de analitos de interés farmacéutico y alimentario, haciendo uso de los sensores Sonogel-Carbono PEDOT desarrollados aquí en la UCA. Los resultados que está obteniendo son prometedores y darán lugar a, al menos, una comunicación en un congreso internacional que se desarrollará en los próximos meses en la ciudad de Bolonia (Italia), aunque también se prevé la publicación de algún artículo científico al respecto.

En los últimos meses hemos recibido a tres alumnos italianos, que trabajan con el grupo del Prof. Seeber, y que han estado trabajando tanto en el uso de estos sensores electroquímicos como en el diseño de procesos de optimización de nuevos sensores modificados con otros polímeros conductores de interés (PANI – polianilina). Se prevé la recepción de nuevos estudiantes en los próximos meses.



La Dra. Laura Cubillana Aguilera es Licenciada en Química por la Universidad de Cádiz, se doctoró en 2007 en la Universidad de Cádiz con una Tesis Doctoral dedicada al desarrollo de nuevos materiales de electrodos y su aplicación al análisis químico, que obtuvo una calificación de Sobresaliente Cum Laude por unanimidad. Es Profesora Titular de Universidad desde 2017 y Vicedecana de Relaciones Institucionales y Movilidad de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz desde 2015.