



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Sensores basados en espumas carbonáceas
para el análisis de antioxidantes presentes
en alimentos**

Autor:

Nicolás García, Daniel

Tutor:

**Rodríguez Méndez, María Luz
Fernández Blanco, Ana Cristina
Departamento de Química
Inorgánica**

Valladolid, Mayo de 2018

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, por haberme dado su confianza y apoyo durante estos años, por acompañarme tanto en los buenos momentos como en los malos.

A mis tutoras por enseñarme, y a los demás compañeros de laboratorio, con los que he compartido estos meses de trabajo, por haber hecho que todo sea más ameno con su compañía.

A todos los amigos que he ido conociendo durante mi estancia en Valladolid y a los que ya estaban antes, por todo lo vivido y lo que nos queda por vivir.

Resumen

Los polifenoles son sustancias producidas por las plantas como metabolitos secundarios, que son absorbidos por los humanos cuando ingerimos dichas plantas o sus derivados. Estos polifenoles son interesantes desde el punto de vista nutricional, ya que actúan como antioxidantes. Su función es oxidarse protegiendo así a las células de nuestro organismo. Uno de estos polifenoles es el catecol, formado por dos grupos hidroxilo unidos a un anillo aromático.

En este trabajo se han desarrollado sensores electroquímicos voltamperométricos para la detección de catecol en disolución acuosa. Para ello, se ha analizado el funcionamiento de sensores fabricados con espumas de carbono con dos tamaños de poro diferentes y se han modificado con ftalocianinas metálicas y nanopartículas de oro, que tienen efecto electrocatalítico, favoreciendo la transferencia de electrones durante las reacciones redox y mejorando la sensibilidad y el límite de detección de los sensores.

Palabras clave

Espuma de carbono, sensor electroquímico, polifenoles, ftalocianinas, nanopartículas.

Abstract

Polyphenols are substances produced by plants as a secondary metabolite, which are absorbed by humans when we take those plants or its derivatives. These polyphenols are interesting from the nutritional point of view because they act as antioxidants whose function is to be oxidized instead of our organism cells. One of these polyphenols is catechol, formed by two hydroxylic groups connected to an aromatic ring.

In this work voltammetric electrochemical sensors have been developed for the detection of catechol in solution. Carbon foams with two different pore sizes are compared, and they have been modified with metallic phthalocyanines and gold nanoparticles, which have electrocatalytic effect that stimulates the electron transfer in order to improve redox reaction and increase the sensibility and the detection limit for the sensors.

Keywords

Carbon foam, electrochemical sensor, polyphenols, phthalocyanine, nanoparticles.

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	2
2. Desarrollo del TFG	3
2.1 Estado del arte.....	3
2.2 Teoría.....	5
2.2.1 Sensores en la industria de la alimentación.....	5
2.2.2 Vino y antioxidantes. Catecol e hidroquinona	8
2.2.3 Sensores	11
2.2.4 Nuevas bases de carbono y materiales sensibles.....	18
2.3 Materiales y metodología experimental.....	24
2.3.1 Materiales.....	24
2.3.2 Metodología experimental.....	25
3. Cálculos y resultados.....	31
3.1 Estudio de las propiedades sensoras de las espumas de carbono ..	31
3.2 Estudio de las propiedades sensoras de espumas de carbono modificadas con materiales electroactivos	36
3.3 Evaluación de la reproducibilidad de las medidas	55
3.4 Estudio de la repetibilidad de las medidas	62
3.5 Comparación entre las diferentes modificaciones realizadas a las espumas de carbono.....	63
4. Conclusiones.....	69
5. Bibliografía	71

Introducción y objetivos

1. Introducción y objetivos

1.1 Introducción

El grupo UVaSENS en el que he realizado el Trabajo Fin de Grado está formado por jóvenes investigadores de diferentes ámbitos, principalmente química e ingeniería, que realizan sus tesis doctorales y de post-doctorado. Además, algunos alumnos venimos a realizar nuestros trabajos de fin de grado junto al grupo de investigación.

Dirigidos por la doctora María Luz Rodríguez-Méndez, realizan su trabajo en el laboratorio de Química Inorgánica de la Escuela de Ingenierías Industriales de la Universidad de Valladolid, situado en la sede Paseo del Cauce. Trabajamos con diferentes proyectos entre los que actualmente destacan trabajos con vino y leche, y relacionados con empresas externas de dichos sectores que buscan nuevas técnicas para analizar sus productos, bien sea por innovación o porque las técnicas de las que disponen no dan respuesta a todos los problemas que puedan surgirles. También es habitual la asistencia y participación del grupo en conferencias, en las que se enfoca el aprendizaje desde otra perspectiva y permiten relacionarnos con gente del sector con las mismas inquietudes y con quienes podemos compartir nuestras experiencias.

En este grupo de investigación trabajamos con materiales y técnicas novedosas, algunas de ellas pertenecen al campo de la nanociencia. Muchos grupos de investigación dirigen su interés hacia este campo, debido a las posibilidades que se prevé que pueden aportar en el futuro. Al trabajar en escala nanométrica los materiales adquieren propiedades diferentes, generalmente mejores, a las que tienen estos materiales en escala macroscópica. Esto se debe a la posibilidad de ordenar la materia átomo a átomo con la estructura deseada por el investigador, aprovechando las interacciones entre los átomos ordenados. Además, los nanomateriales presentan una elevada relación superficie/volumen, lo que hace que aumenten las interacciones entre estos átomos. Las perspectivas futuras de la nanociencia son muy amplias, ya que cuando se hace un descubrimiento inmediatamente se le encuentra una aplicación práctica, lo que impulsa a los investigadores a seguir trabajando en ello.

La investigación de este grupo está dirigida hacia los sensores, un sector en constante mejora debido al menor tamaño que tienen cada vez, así como a los diferentes materiales que se emplean para construirlo y las diferentes aplicaciones para las que se pueden utilizar. Estos sensores se utilizan para su principal cometido, que es construir y trabajar con lenguas electrónicas, que consisten en una red de sensores cuyo objetivo es el

análisis de los componentes de los alimentos. Este instrumento de análisis sería más económico que los empleados en la actualidad, además de presentar otras ventajas como su reducido tamaño, lo que facilitaría su portabilidad. Por ello, trabajamos con diferentes materiales con los que construir cada sensor, estudiando la sensibilidad que tienen para cada sustancia y modificándolos con diferentes materiales sensibles mediante técnicas diversas para estudiar las respuestas y encontrar la configuración más adecuada.

En el grupo se investiga principalmente con dos tipos de sensores: bien basados en electrodos comerciales, sobre los cuales se realizan las diferentes modificaciones, o se construyen desde cero, partiendo de un material conductor sobre el que se realizan los contactos. Cada uno presenta unas ventajas e inconvenientes, los electrodos comerciales son más cómodos de utilizar ya que solo hay que realizar la modificación sobre su superficie, el montaje es más sencillo y son reutilizables, pero no tienen la versatilidad que tienen los contruidos en el laboratorio, que permiten mayores modificaciones en función de lo que quiera realizar el investigador. Como inconveniente tienen la dificultad de la construcción del sensor y la difícil reproducibilidad para que dos sensores sean idénticos, a diferencia de lo que ocurre con los sensores comerciales.

1.2 Objetivos

Basándonos en estos estudios previos del grupo de investigación, el objetivo de este trabajo ha sido desarrollar una red de sensores capaces de detectar catecol en disolución. Los sensores se construirán en el laboratorio, y para ello se tomará como base espumas de carbono, con dos tamaños de poro diferentes. Estas espumas de carbono se van a modificar con distintos materiales electroactivos para encontrar la combinación óptima de espuma de carbono y modificador con mejores características de sensibilidad y límite de detección. Esta red de sensores formará parte de la lengua electrónica que se desarrolla en el grupo de investigación UVaSENS para el análisis de polifenoles en vino o en leche.

Desarrollo del TFG

2. Desarrollo del TFG

2.1 Estado del arte

Los alcoholes son moléculas orgánicas en cuya estructura se sitúan uno o varios grupos hidroxilo (-OH). Su fórmula general es $C_nH_{2n+1}OH$, existiendo una gran diversidad, tanto presentes en la naturaleza, como sintetizados industrialmente. Dentro del grupo de los alcoholes se encuentran los fenoles, que son alcoholes cuya estructura consiste en un anillo bencénico en el que se sustituyen uno o varios hidrógenos por un grupo hidroxilo. Los polifenoles pueden estar constituidos por varios anillos aromáticos, de los cuales más de un hidrógeno ha sido sustituido por grupos alcohol, por lo que existe una gran variedad.

Los polifenoles son un metabolito secundario mayoritario en gran cantidad de plantas empleadas en el consumo humano, siendo muy beneficiosos para la salud debido a su carácter antioxidante [1]. Pueden prevenir problemas cardiovasculares o cáncer, y presentan efectos beneficiosos sobre la mortalidad y morbilidad [2].

Uno de los problemas que encontramos a la hora de analizar dichos polifenoles es la gran diversidad de ellos que existen en la naturaleza y la baja concentración a la que se encuentran, por lo que es necesario recurrir a métodos de análisis sensibles y con bajos límites de detección para realizar una medida correcta [3].

Algunos de los métodos actuales de análisis de polifenoles son la espectroscopia de infrarrojos [3], [4], electroforesis capilar [5], [6], o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [7], [8], que se puede acoplar con un detector de espectrometría de masas [9], [10], entre otros. Estos métodos, denominados “métodos clásicos” presentan ciertas desventajas, como el coste del análisis o el volumen que ocupan los equipos que, además, deben estar conectados a la red eléctrica, debido a ello se buscan métodos de análisis novedosos. Una desventaja común que encontramos en todos estos métodos es que necesitan de la previa extracción de los polifenoles de las muestras. Para ello, se puede realizar una extracción líquido-líquido o sólido-líquido, siendo la primera la más utilizada. Entre otros disolventes se puede utilizar agua subcrítica, fluidos supercríticos o fluidos presurizados, aunque en general es necesario algún disolvente orgánico para realizar la extracción [11]. Estos métodos tienen el inconveniente de ser muy dependientes del tiempo de extracción y la temperatura, debido a los mecanismos de solubilización y degradación del analito que se dan durante el proceso. Además, estos métodos presentan baja eficiencia y son muy contaminantes debido a la elevada cantidad de disolvente orgánico que se

emplea en el proceso [11]. Frente a estos métodos de extracción convencionales, se han desarrollado otros como la extracción asistida por ultrasonidos, o por microondas, que son formas de extracción que facilitan la ruptura de las membranas biológicas para que los polifenoles pasen más fácilmente a la matriz. Otra forma de mejorar estos métodos es encontrar el tiempo, temperatura y cantidad de disolvente óptimos para cada materia prima con la finalidad de ahorrar energía y reactivos orgánicos [8], [12]. En todo caso, esta etapa de extracción puede afectar al análisis final y aumenta el número de etapas del análisis, y, por tanto su duración. A continuación, se definen algunos de los métodos utilizados en el análisis de polifenoles, así como los principales inconvenientes que presentan.

- Colorimetría. Es uno de los métodos más tradicionales de determinación de polifenoles en el vino, ya que el color depende directamente de éstos. Consiste en definir un índice en función del color que presenta el vino mediante técnicas como la espectroscopia para medir la transmitancia, relacionada con la transparencia, a partir del cual hay que realizar diferentes cálculos. Este método presenta la desventaja de ser muy poco preciso, y está muy influenciado por las condiciones del análisis. Por otro lado, además de ser un método complejo para los enólogos, resulta incompleto y hay que recurrir a otras técnicas para determinar parámetros como el tono, claridad y saturación [13].

- Electroforesis capilar. Es una técnica que separa las moléculas de una disolución en función de su relación masa/carga. Se utiliza para ello un tubo largo y delgado, dentro del cual se encuentran el analito y el medio electrolítico que conduce la corriente. Debido a la aplicación de un potencial, las moléculas se separan hacia un lado u otro del capilar [5], [6].

- Cromatografía, siendo el tipo de cromatografía más utilizada la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Sus principales inconvenientes son que el equipo empleado es caro y voluminoso, así como la gran cantidad de reactivo secundario necesario, muchas veces contaminante y caro [14]. La cromatografía a contracorriente de alta velocidad (HSCCC) soluciona en parte las desventajas de HPLC, ya que es un proceso más económico que emplea una menor cantidad de reactivos [15].

- Espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Permite realizar un análisis de polifenoles de la uva o los mostos en el rango de 800 a

2500 nm de forma menos destructiva. Esta técnica permite determinar el contenido fenólico total, y las familias de compuestos fenólicos que se encuentran en la muestra. Además, es un método rápido y más económico que HPLC, pero sigue necesitando de un equipo costoso y de conocimientos específicos para manejarlo, así como un posterior tratamiento de los datos para obtener la información deseada. Además, es muy dependiente de las condiciones en las que se realiza el análisis [16].

Actualmente se desarrollan sensores electroquímicos para el análisis de los polifenoles en el vino, ya que son métodos más rápidos, baratos, simples y sensible [17], [18]. Dentro de las técnicas electroquímicas, la voltamperometría puede ser utilizada para detectar polifenoles, debido a la actividad redox que presentan estos compuestos, demostrando la viabilidad de esta técnica para detectar este tipo de sustancias en disolución [19]-[22].

2.2 Teoría

2.2.1 Sensores en la industria de la alimentación

En la industria se trabaja con variedad de magnitudes y con sustancias que tienen propiedades que necesitamos conocer en cada momento. Desde la temperatura de un proceso, la velocidad a la que se mueve una máquina o si la comida que se manipula tiene algún compuesto nocivo o peligroso. En la industria es necesario conocer determinados valores para los que las personas no estamos capacitados a determinar con precisión con nuestros sentidos.

La industria 4.0 se basa en la introducción de las nuevas tecnologías digitales, internet y posibilidades de conectividad desarrolladas para la industria, consolidando lo que se podría considerar la cuarta revolución industrial, con el objetivo de crear la industria inteligente. Es un concepto que tiene impacto tanto en la organización y producción de las factorías, como en las relaciones con el cliente. Se denomina cuarta revolución industrial porque significará un cambio para el sector al igual que lo significaron las anteriores revoluciones. Con la aparición de la máquina de vapor y sistemas mecánicos de producción surgió la primera revolución industrial. Después fue la segunda revolución industrial, con la introducción de la electricidad, el gas natural y el petróleo, lo que permitió comenzar a producir en serie. La tercera revolución industrial introduce los controladores programables, lo que inició la automatización de la producción. Esta cuarta revolución industrial,

actualmente no está implantada en la industria, pero se prevé que su desarrollo se produzca en los próximos años [23].

Mediante sensores colocados en todo el proceso de producción (desde las materias primas hasta que los productos llegan al cliente) se puede llevar un control tanto de la calidad de las materias primas y el producto en el destino como de las necesidades de producción en cada momento, interconectando las diferentes unidades productivas para adaptarse a cada momento. La industria 4.0 es capaz de dar una mejor y más rápida respuesta al cliente, generando una mayor satisfacción del mismo.

Esta nueva generación de industria, que mantiene todos los sistemas interconectados mediante internet, tiene como punto crítico la seguridad. Al afectar a los negocios e interconectar todos los ordenadores de las empresas, puede ser blanco de ciberataques que tengan la finalidad de sustraer información privada de las empresas, afectar a las cadenas de producción de las empresas de la competencia para dañar sus productos o cambiar la configuración de sus equipos, o afectar a la privacidad y seguridad de los empleados. Para ello es imprescindible implementar medidas de seguridad que eviten estos conflictos [24].

Para esta nueva revolución, los sensores van a tener un impacto muy importante, por lo que numerosos grupos de investigación están trabajando con ellos. En mi caso, trabajo con sensores que se van a desarrollar para la industria de la alimentación, una de las industrias que más se va a beneficiar de la industria inteligente y el control del producto en toda la cadena de producción debido a las características perecederas de los productos.

La alimentación es una necesidad básica en los seres vivos. A través de la alimentación, obtenemos la materia y la energía necesaria para que nuestro organismo pueda realizar correctamente su actividad. La ingesta de alimentos saludables y con un alto nivel de nutrientes influye en la salud y en la calidad de vida, así como la falta de los nutrientes esenciales es perjudicial para nuestro bienestar.

La calidad de los alimentos es un factor fundamental, ya que deben estar en buen estado visual, pero también libres de bacterias o virus, se debe comprobar que no son portadores de ningún patógeno o enfermedad en caso de animales salvajes, así como de medicamentos u hormonas que pudieron haberse suministrado en el caso de animales criados en granjas. Para alimentos cultivados, no se deben encontrar restos de pesticidas y deben estar en un estado de conservación correcto. En determinado tipo de alimentos también es necesario determinado grado de madurez (fruta, derivados lácteos o bebidas fermentadas, entre otros ejemplos), o se deben

consumir antes de una determinada fecha de caducidad/consumo preferente para que no pierdan sus nutrientes o su sabor. En general, los alimentos deben suministrarse en un estado óptimo para su consumo, dentro de los parámetros de confianza establecidos para cada tipo de alimento [25], [26].

La capacidad de los humanos de distinguir la calidad de los alimentos se limita a los sentidos, principalmente al gusto y al olfato. Esto pueden ser indicadores válidos para un análisis rápido del consumidor a la hora de escoger un producto, pero no puede ser un indicador de los parámetros de composición, calidad o valores nutricionales del producto, que en muchas ocasiones la legislación o el propio consumidor exigen que les sean facilitados. Nos vemos en la necesidad de recurrir a diferentes métodos analíticos que proporcionen unos valores numéricos a dichos parámetro y poder garantizar que los alimentos se encuentran en buen estado y que su composición no es peligrosa ni incurre en fraude.

Para ello, el estado, la industria y agentes privados poseen una red de laboratorios oficiales controlados y que cumplen los estándares a nivel europeo, con métodos de análisis validados y acreditados para que los resultados obtenidos sean aceptados por todos los agentes implicados.

Algunos de los métodos que se emplean con mayor frecuencia en la actualidad son técnicas que necesitan grandes equipos y pretratamientos de las muestras, como espectroscopia de UV-Visible o infrarrojo, cromatografía o paneles de expertos que analizan las propiedades organolépticas. En muchas ocasiones resulta difícil analizar alimentos debido a su compleja composición. Debido a ello, la intención fundamental es la de desarrollar sistemas electrónicos que imiten la percepción sensorial humana para el análisis de alimentos. Desde finales de la década de los 90 se han desarrollado unos nuevos instrumentos llamados narices y lenguas electrónicas que analizan la muestra como un todo, dando una señal global tal y como hacen los sentidos humanos [27], [28], [29].

La lengua electrónica consiste en una red de sensores modificados con diferentes materiales quimiosensitivos, capaces de detectar las moléculas que aportan a los alimentos los sabores. También se ha desarrollado narices electrónicas, que funcionan de forma similar para los olores [30], [31]. Cuando se mide una muestra del alimento, los sensores aportan un conjunto de señales que son recibidas y procesadas por un ordenador, que las ordena y es capaz de proporcionar los datos, con los que se puede obtener información de la composición y el estado del alimento. También puede ser capaz de discriminar por tipos dentro de un mismo alimento, por ejemplo, diferenciar de qué tipo de vino y denominación de

origen es la muestra [32]. En la tabla 1 se compara el funcionamiento de la lengua electrónica con respecto a la lengua convencional.

Tabla 1: Comparación entre el funcionamiento de la lengua convencional y la lengua electrónica.

	Elemento de reconocimiento	Datos obtenidos	Tratamiento	Resultados
Lengua convencional	Terminaciones nerviosas	Pulso nervioso	Cerebro	Gusto
Lengua electrónica	Sensores	Señales eléctricas	Ordenador	Análisis cualitativo y cuantitativo

2.2.2 Vino y antioxidantes. Catecol e hidroquinona

El grupo de investigación UVaSENS en el que he trabajado basa su trabajo en el desarrollo de lenguas electrónicas. Una de las aplicaciones para las que se está desarrollando dicha lengua electrónica es para analizar componentes de bebidas, como el vino, y así poder obtener información del tipo de vino, grado alcohólico o su contenido en diferentes componentes.

Analizar una muestra de vino no es sencillo, ya que el vino es un sistema complejo con gran número de componentes, de los que algunos son comunes para todas las variedades y se encuentran presentes en todos los vinos, pero otros dependen del origen y el estado de maduración de la uva.

Algunos de los componentes químicos del vino son, agua en un 85% que actúa como matriz de todas las sales, microelementos y oligoelementos que contiene el vino. Tiene una composición de entre el 5% y el 15% de alcohol etílico, procedente de la fermentación etílica de la glucosa y la fructosa contenida en la uva. También se encuentra la glicerina y el glicerol, en una concentración de entre 5 y 15 g /L que tienen un sabor ligeramente dulce y aportan al vino cuerpo y consistencia. También presenta un contenido menor al 1% de otros alcoholes, como *n*-propanol, isobutanol, metanol o fenoles. Esos alcoholes y los ésteres que forman son los responsables de los diferentes aromas de los vinos. Además, contiene ácidos, como el ácido málico, el ácido tartárico o el ácido acético. Algunos de estos ácidos se encontraban en la uva previamente (constituyen lo que se denomina acidez fija) y otros se forman durante el proceso de fermentación (denominada acidez volátil). Las sales minerales que presenta son aniones fosfato y sulfato, cationes sodio y potasio y oligoelementos como el flúor o el silicio. Por último, encontramos vitaminas como la vitamina B1 (tiamina), vitamina B2 (riboflavina), vitamina B3 (nicotinamida) o vitamina C (ácido ascórbico) [33], [34].

Como se ha comentado, el vino contiene fenoles, que son antioxidantes naturales e influyen en sus propiedades organolépticas siendo los responsables de los beneficios para la salud que presenta. Debido a su carácter antioxidante, el contenido en fenoles es uno de los parámetros a observar a la hora de diferenciar entre tipos de vinos [35].

La oxidación de los vinos está relacionada con los compuestos fenólicos, que pueden oxidarse y reducirse transformándose en otras sustancias que modifican la apariencia (color) y las propiedades (aromas, sabor) de los mostos y los vinos. Estas sustancias presentan un ligero carácter ácido al disociarse, formando iones fenolato. En caso de un monofenol, la semiquinona formada puede reaccionar con otro radical para formar un nuevo fenol. En caso de un orto-difenol la semiquinona puede perder un segundo electrón al oxidarse y formar una orto-quinona. Las quinonas formadas en el proceso de oxidación son inestables, y se pueden combinar espontáneamente con compuestos nucleofílicos como fenoles debido a su carácter fuertemente electrófilo [36].

Los métodos de determinación de la capacidad antioxidante del vino se basan en comprobar cómo un agente externo induce un daño oxidativo, que es inhibido por el agente antioxidante. Esta inhibición será proporcional a la capacidad antioxidante de la muestra. Se puede estudiar la composición de una matriz, estudiando los procesos de oxidación y reducción que se inducen aplicando un potencial eléctrico y midiendo la intensidad de corriente con diferentes sensores para cada componente. Como resultado, se pueden observar los picos de intensidad para potenciales a los que estos componentes se oxidan y reducen. Conociendo los compuestos para los que nuestros sensores son sensibles, la intensidad de pico y el potencial al que surge este pico, podremos obtener información de la composición de los vinos [18], [36], [37].

Catecol

El catecol, también llamado pirocatecol (1,2-dihidroxibenceno) es un compuesto cristalino, con olor fenólico y sabor dulce y amargo. Se encuentra en la naturaleza en forma de trazas, y fue sintetizado por primera vez en 1839 por Reinsch mediante destilación de catequina. Se produce industrialmente como pesticida, como precursor de la química fina y como antioxidante en las industrias de fotografía, caucho y colorantes [38]. En la figura 1 se muestra la molécula de catecol.

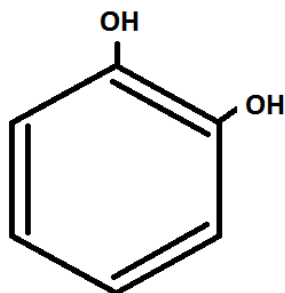


Figura 1: Molécula de catecol.

En la naturaleza se encuentra en forma de trazas en determinados alimentos, en los que también cumple la función de antioxidante. Este carácter antioxidante se debe a que el catecol se oxida, permitiendo que el resto de la matriz permanezca en su estado original.

El mecanismo de oxidación es el siguiente: los carbonos que contienen el grupo hidroxilo son oxidados en una transferencia secuencial de dos átomos de hidrógeno. La velocidad de reacción depende de la capacidad para formar un producto estable. Los polifenoles que contienen grupos alcohólicos en las posiciones 1,2 y 1,2,3 son fácilmente oxidables porque la semiquinona obtenida puede estabilizarse mediante un segundo átomo de oxígeno. En cambio, los monofenoles no se oxidan tan fácilmente porque la semiquinona obtenida no puede estabilizarse [36], [39]. La reacción de oxidación del catecol se esquematiza en la figura 2.

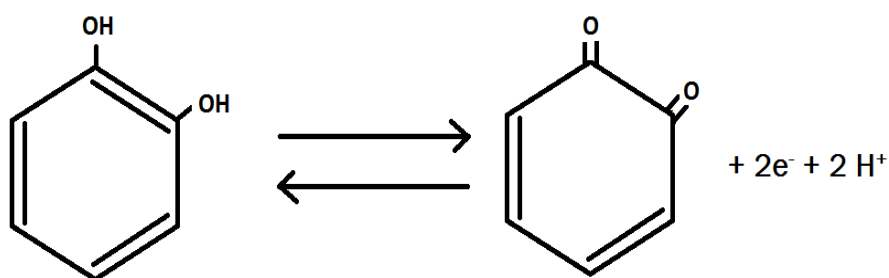


Figura 2: Reacción de oxidación del catecol.

Hidroquinona

La hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno), es un compuesto cristalino de color blanco y textura pulverulenta. Es isómero del catecol (1,2-dihidroxibenceno) ya que presenta la misma fórmula química y solo se diferencia en la posición que los grupos hidroxilo ocupan en la molécula. Al igual que el catecol, la hidroquinona también se encuentra en la naturaleza

en forma de trazas, con función antioxidante. En contacto con la piel o los ojos puede producir irritaciones o dermatitis, y si se ingiere puede provocar náuseas o dolores de cabeza, entre otros síntomas. La molécula de hidroquinona se muestra en la figura 3.

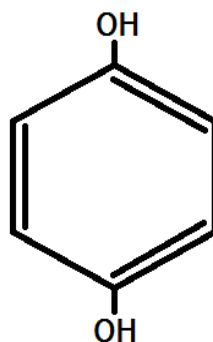


Figura 3: Molécula de hidroquinona.

Industrialmente se utiliza principalmente para la producción de cremas blanqueadoras para la piel actuando como despigmentante en manchas melánicas, como revelador fotográfico y en colorantes [40].

Se puede oxidar de hidroquinona a quinona, perdiendo los dos hidrógenos del grupo hidroxilo y formando dobles enlaces entre el carbono y el oxígeno. Estos compuestos conjugados presentan una elevada estabilidad. La oxidación más común produce la 1,4-benzoquinona mediante agentes oxidantes suaves y esta se reduce fácilmente a hidroquinona nuevamente. Esta reacción de oxidación se esquematiza en la figura 4.

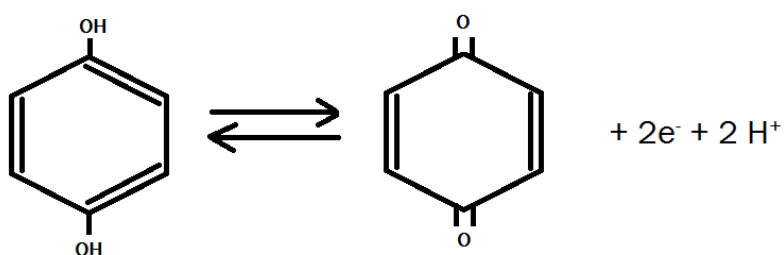


Figura 4: Reacción de oxidación de la hidroquinona.

2.2.3 Sensores

Como ya se ha comentado en la introducción, los métodos actuales de análisis (cromatografía de líquidos o espectroscopia, entre otros) necesitan equipos voluminosos y caros, lo que limita la capacidad de análisis al laboratorio, necesitando un pretratamiento de la muestra. Los métodos de

análisis electroquímicos, entre los que se encuentra la mencionada lengua electrónica, pretenden desarrollar sensores portátiles que permitan tomar medidas rápidamente en cualquier punto de la cadena de producción. Dentro de sus principales ventajas se encuentra su reducido tamaño (un sensor puede ser de un área menor de 1 cm²), y el pequeño equipo necesario para las mediciones: un potencióstato y un ordenador. Creando redes de sensores, cada uno de ellos con mayor sensibilidad hacia un compuesto, se pueden obtener redes de sensores capaces de analizar matrices complejas, como ocurre con los alimentos, que tienen una gran cantidad de componentes diferentes dentro de una matriz [41].

Los sensores son dispositivos capaces de detectar una magnitud física o química del medio, y crear una señal que sea fácilmente legible e interpretable, para que las personas seamos capaces de comprenderla, y mediante diferentes programas informáticos y actuadores, poder controlar determinados procesos industriales con la información que proporcionan.

Según el tipo de variable medida, podemos encontrarnos con sensores físicos o químicos. Los sensores físicos son sensibles a cambios físicos como la temperatura, presión, posición, velocidad, etc. Por otro lado, los sensores químicos son sensibles a un compuesto químico e indican su presencia y/o concentración dentro de una disolución [42].

Para desarrollar su trabajo, los sensores están divididos en dos componentes principales, el receptor y el transductor, como se indica en la figura 5 [43].

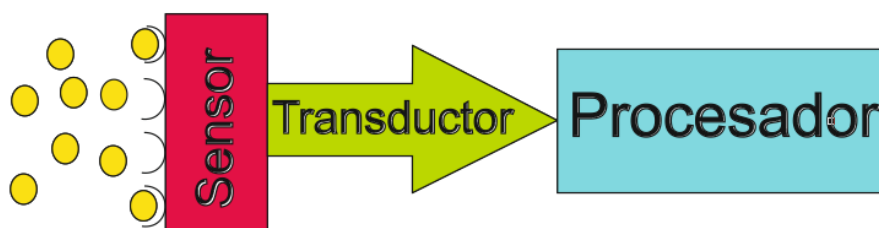


Figura 5. Esquema del funcionamiento de un sensor.

- El receptor consiste en un elemento sensible a la magnitud que se desea medir. Dicho elemento se encuentra en contacto con el medio. Las variaciones en la magnitud a medir hacen que en este elemento se cree una pequeña modificación en alguna propiedad

como el color, la resistencia eléctrica, etc. Esta modificación es proporcional al valor de la magnitud a medir.

- El transductor es el elemento que convierte el cambio que se produce en el elemento sensible en un cambio detectable y cuantificable. Según el tipo de señal que proporcione tendremos un sensor analógico o digital.

- También pueden encontrarse otros elementos, como filtros para obtener una señal más nítida, con menos ruido, y amplificadores de señal, en caso de que obtengamos una señal que sea tan poco intensa que resulte imposible de medir [44].

En función del transductor, y por tanto, del tipo de señal que puede transmitir un sensor se pueden clasificar en:

- Analógicos: la magnitud a medir provoca un desplazamiento de una aguja o un impulso eléctrico o neumático.

- Digitales: proporcionan una señal del tipo digital, en forma de una serie de bits que toman valor de 0 ó 1, que puede ser transmitida a un procesador que nos indica un número a través de una pantalla o se encuentra conectado a un ordenador que nos muestra la lectura. Este tipo de sensores son los que se emplean en la actualidad, debido a la digitalización de la industria comentada anteriormente, que permite su combinación con diferentes dispositivos controladores que hacen que el proceso se pueda monitorizar y controlar automáticamente e incluso a distancia, no siendo necesaria la acción manual del hombre en muchas actividades que puedan ser costosas, molestas o peligrosas.

Como características técnicas, nos interesa que sea pequeño y portátil, que consuma poca energía, que sea económico, de fácil manejo, fiable, robusto y que necesite de poca cantidad de muestra para realizar la medida.

Las principales características que debe presentar un sensor son:

- Sensibilidad, es el cambio en la señal de salida producido para un determinado cambio en la magnitud de entrada. Sensores con una buena sensibilidad son capaces de detectar pequeñas variaciones de la variable de interés, y de discriminar muestras cuya composición sea muy similar [42].

- Selectividad, es la capacidad de reconocer la variable de interés frente a las demás variables que haya en el entorno. Para que solo afecte el compuesto que nos interesa a la lectura, el sensor debe ser selectivo, sobre todo si se va a utilizar en matrices complejas donde hay muchos componentes que puedan interferir en la lectura [42].
- Precisión, son los valores que puede dar la lectura dentro de un margen de tolerancia, esto dará mayor fiabilidad a los sensores [42].
- Repetibilidad, capacidad de reproducir los mismos valores de salida para la misma señal de entrada. Si medimos la misma muestra varias veces, deberá darnos unos valores dentro de las tolerancias del sensor [42].
- Buena relación señal/ruido, para que la lectura no se vea afectada por factores externos.

Los sensores químicos transforman información química procedente de un sistema en fase sólida, líquida o gaseosa, generalmente relacionado con la presencia de uno de los componentes del analito. El sensor reacciona ante uno de los componentes de la mezcla, produciendo una señal que es proporcional a su concentración. Para poder realizar la medida en las muestras que se quieren analizar, previamente se realiza un calibrado del sensor para conocer su respuesta. Esto consiste en realizar medidas para diferentes muestras de concentración conocida. Entonces conoceremos la relación que existe entre la señal que leemos y la concentración que queremos conocer.

Los sensores químicos se emplean en muy diversas áreas, cobrando importancia en industrias como la de la alimentación o el medio ambiente, áreas que requieren conocer las composiciones químicas de las muestras a analizar, para tomar decisiones en función de estos análisis.

Dentro de los sensores químicos, se diferencian varios tipos diferentes en función del elemento transductor. Los más comunes son:

- Sensores ópticos. Al interaccionar el analito con la parte receptora se producen cambios en fenómenos ópticos, como cambios en la absorbancia, reflectancia, fluorescencia, etc [45].

- Sensores resistivos: debido al cambio en una propiedad se produce un cambio en la resistividad del material [46].
- Sensores piezoeléctricos. Se basan en el cambio de masa producido como consecuencia de una reacción química [47].
- Sensores electroquímicos, que pueden ser sensores amperométricos, potenciométricos, conductimétricos o impedimétricos. Los más frecuentes son los basados en las técnicas amperométricas y potenciométricas [45].

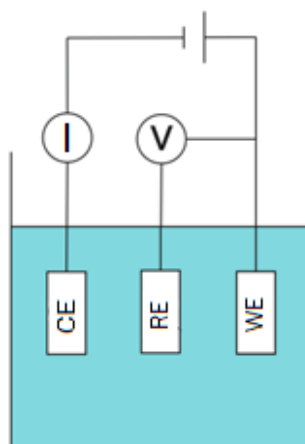
Dentro de los sensores electroquímicos, existen tres técnicas que son empleadas con mayor frecuencia [48].

- Sensores potenciométricos. Se basan en la medida del potencial existente en la celda electroquímica. Se trata de un potencial de equilibrio termodinámico o electroquímico, en el que no existe flujo de corriente. Suelen ser sensores de selectivos de iones, lo que significa que son sensibles a un determinado compuesto.

Dentro de este apartado encontramos los electrodos selectivos de iones que consisten en una membrana que separa dos disoluciones con diferente concentración de iones, una de las cuales es conocida. La diferencia de potencial que se genera entre los dos lados de la membrana es proporcional a la concentración de iones desconocida.

- Sensores amperométricos. Se basan en aplicar un potencial constante dentro de la celda electroquímica y analizar los cambios que se producen en la intensidad de corriente.
- Sensores voltamétricos/voltamperométricos. Consisten en aplicar un potencial variable dentro de la celda electroquímica, y medir la intensidad de corriente para cada potencial. Dentro de las técnicas voltamperométricas hay varias modalidades, de las que se van a comentar las utilizadas en este trabajo:

- **Voltamperometría cíclica.** Consiste en aplicar un barrido de potenciales tanto en sentido creciente como decreciente entre los valores máximo y mínimo, de forma cíclica como se indica en la figura 6, midiendo la intensidad de corriente que circula, que varía



WE: Electrodo de trabajo.

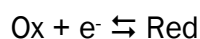
RE: Electrodo de referencia.

CE: Contraelectrodo.

Figura 8: Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.

- Electrodo de trabajo (WE), se trata del electrodo sobre el que se aplica de forma controlada el potencial y facilita la transferencia de electrones desde y hacia la celda, y sobre el cual suceden las reacciones de oxidación/reducción de interés. En este trabajo como electrodo de trabajo se utilizan piezas de espumas de carbono de 2 cm x 1 cm aproximadamente.
- Contraelectrodo (CE), también denominado electrodo auxiliar. Sobre éste electrodo suceden las reacciones complementarias y aporta la intensidad de corriente necesaria para equilibrar la carga en la celda. Como contraelectrodo se utiliza una placa de platino de 2 cm x 1 cm.
- Electrodo de referencia (RE). Se utiliza para conocer con precisión el potencial al que estamos trabajando, porque de lo contrario solo conoceríamos la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Tiene un potencial constante, conocido e invariable. Se ha utilizado como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl que consiste en un hilo de plata sobre el que se deposita AgCl proveniente de la disolución con la que está en contacto, (KCl 3 M + AgCl)

La reacción que sucede dentro de la celda electroquímica es:



Donde Ox es la especie oxidada, y Red la especie reducida. Si aplicamos a la celda un potencial que se oponga y supere al potencial termodinámico, podemos favorecer una de las reacciones bajando su energía de activación.

Esta reacción es reversible dependiendo del sistema en el que suceda y en función del potencial que se aplique a la celda, podemos tener la reacción de reducción o de oxidación.

Los picos que aparecen en los voltamperogramas se deben a que hay una especie que se está oxidando o reduciendo. A potenciales mayores, esa especie se sigue oxidando o reduciendo, pero como la reacción sucede en el electrodo de trabajo, en la zona cercana el reactivo comienza a escasear, y el medio no es capaz de reponer las especies reaccionantes a la misma velocidad que estas desaparecen, por lo que el pico termina desapareciendo [48].

Como hemos comentado, como electrodo de trabajo vamos a utilizar espumas de carbono vítreo, y estas espumas las vamos a modificar con diferentes compuestos electroactivos.

La técnica para modificar los electrodos consiste en depositar determinadas sustancias sobre el electrodo para construir un sensor electroquímico. Estas sustancias hacen que disminuya el potencial al que se oxidan y reducen las especies en estudio, favoreciendo la transferencia de electrones. Esto se puede hacer con materiales tanto orgánicos como inorgánicos, biológicos, organometálicos y también con materiales del campo de la nanociencia como las nanopartículas de oro, plata u otros metales. Se pueden utilizar técnicas como Langmuir-Blodgett, spin-coating o dip-coating, entre otras.

Este trabajo se centra en el estudio y desarrollo de nuevos sensores electroquímicos para la detección de determinados componentes de interés en la industria de la alimentación, en concreto del desarrollo de sensores electroquímicos para detectar antioxidantes del tipo fenólico, como el catecol, que en futuras líneas de investigación se aplicará a muestras de vino.

2.2.4 Nuevas bases de carbono y materiales sensibles

Debido a la mayor demanda de sensores tanto en cantidad como en variedad de aplicaciones, y la tendencia a construirlos en un tamaño cada vez más reducido, hace necesario investigar nuevos materiales con los que desarrollarlos. Dentro de estos nuevos materiales, y con las posibilidades que

la nanociencia nos aporta, podemos escoger entre gran variedad de opciones de reciente descubrimiento, tanto en materiales, entre los que destacan las nanoestructuras formadas a partir del carbono, como en técnicas de manipulado.

El carbono es un material excepcional debido a las diferentes formas alotrópicas en las que se puede encontrar el carbono puro. Los dos materiales más popularmente conocidos son el grafito y el diamante. Las diferencias en su estructura molecular hacen que uno tenga un valor económico elevado, y otro sea de bajo precio. Pero más allá de la diferencia económica, la diferencia que existe en cuanto a las estructuras de estos materiales son principalmente la hibridación de los orbitales moleculares (hibridación sp^3 en caso del diamante y sp^2 en caso del grafito), lo que les otorga diferente cristalinidad a ambas estructuras [50].

Al igual que se buscan nuevos materiales con los que construir los sensores, también se estudian diferentes métodos para mejorar sus características. Entre estos métodos, se encuentra la modificación de los electrodos con diferentes tipos de sustancias, desde compuestos orgánicos a compuestos biológicos. Al modificarlos, podemos conseguir sensores con una mayor selectividad, sensibilidad y eficiencia con respecto al electrodo sin modificar, ya que con estos modificadores se consigue una afinidad mayor por el analito que queremos medir, haciendo que las interacciones entre sensor y analito sean más pronunciadas [51], [52].

Las nuevas nanoestructuras de carbono, como nanotubos de carbono y grafeno son sustancias escogidas a la hora de modificar electrodos, debido a sus propiedades electrocatalíticas que se deben a los defectos localizados en sus estructuras. Estas propiedades electrocatalíticas favorecen la transferencia de electrones entre el electrodo y el medio. Además, la presencia de impurezas metálicas en sus estructuras modifica su capacidad de transporte de masa. Los inconvenientes que muestran estos materiales son su elevado precio y la dificultad de obtenerlos con una pureza elevada [53].

Estos materiales derivados del carbono con los que se trabaja en investigación en la actualidad, cuentan con unas características y propiedades muy interesantes para la ciencia y la tecnología. Los más interesantes para nuestro trabajo se explican a continuación.

El primer material mencionado son los nanotubos de carbono (figura 9A) descubiertos en 1991 por el ingeniero japonés Sumio Iijima, están constituidos por átomos de carbono dispuestos en estructura hexagonal cilíndrica. La forma que pueden adoptar es muy variada, pueden estar

abiertos o cerrados por sus extremos, puede ser un único nanotubo o varios concéntricos, pueden ser de longitudes y diámetros variados. Las propiedades más características de estos materiales son su gran relación longitud/diámetro y su elevada conductividad [53]. Otro material interesante de reciente descubrimiento es el grafeno. El grafeno (figura 9B) tiene una estructura hexagonal, con una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , que conforman una estructura hexagonal plana de un átomo de espesor. Fue descubierto por Geim y Novoselov pegando láminas de celofán al grafito y despegándolo, quedándose adherido al celofán laminas de grafeno [53]. Gracias a este sencillo experimento conocemos uno de los materiales que pueden revolucionar la tecnología en el futuro debido a sus excelentes propiedades mecánicas, conductoras, magnéticas y su excelente relación superficie/volumen, por lo que recibieron el premio Nobel de física en 2010. Por otro lado, los fullerenos (figura 9C) son moléculas esféricas, compuestas por átomos de carbono unidos entre sí con estructura hexagonal. El más conocido es el C_{60} , aunque podemos encontrar una gran variedad de fullerenos (C_{76} , C_{84} o hasta C_{540}). Aparte de su forma característica, los fullerenos ofrecen grandes posibilidades, debido a sus propiedades ópticas y electro-activas, y su capacidad como aceptor electrónico en procesos redox, pudiéndolo implementar en sistemas fotovoltaicos para imitar la fotosíntesis de las plantas [53].

Las espumas de carbono (figura 9D) son materiales formados por filamentos de carbono en forma de red de poros interconectados. Estas espumas muestran excelentes propiedades tecnológicas, como una baja densidad, elevada resistencia química y estabilidad térmica y eléctrica. La propiedad más desfavorable es una baja resistencia mecánica, debida en parte a la estructura porosa del material. Estas propiedades son variables en función de la estructura de la espuma, que se genera durante su formación, y puede ser de dos tipos, reticular o celular, en función de si la espuma es de carbono vítreo o grafitico. Esta diferencia viene dada por el precursor que se ha utilizado para sintetizar la espuma y la forma de sintetizarlo. Las espumas de carbono no pueden considerarse nanomaterial, ya que no tienen ninguna dimensión que sea inferior a los 100 nm [54]. Una de las características que más interesan es su buena conductividad eléctrica, lo que permite que sean utilizados como electrodos en nuestros sensores, ya que permiten el flujo de electrones. Uno de los factores que van a definir a la espuma es el tamaño de poro que presentan. Cuando están introducidos en disolución, la transferencia de materia y electrones entre el interior de la espuma y la disolución va a depender de dicho tamaño de poro, siendo el objetivo del trabajo una mayor superficie activa en el sensor, y se investigará si resulta más favorable cuanto mayor sea el tamaño poro o al revés.

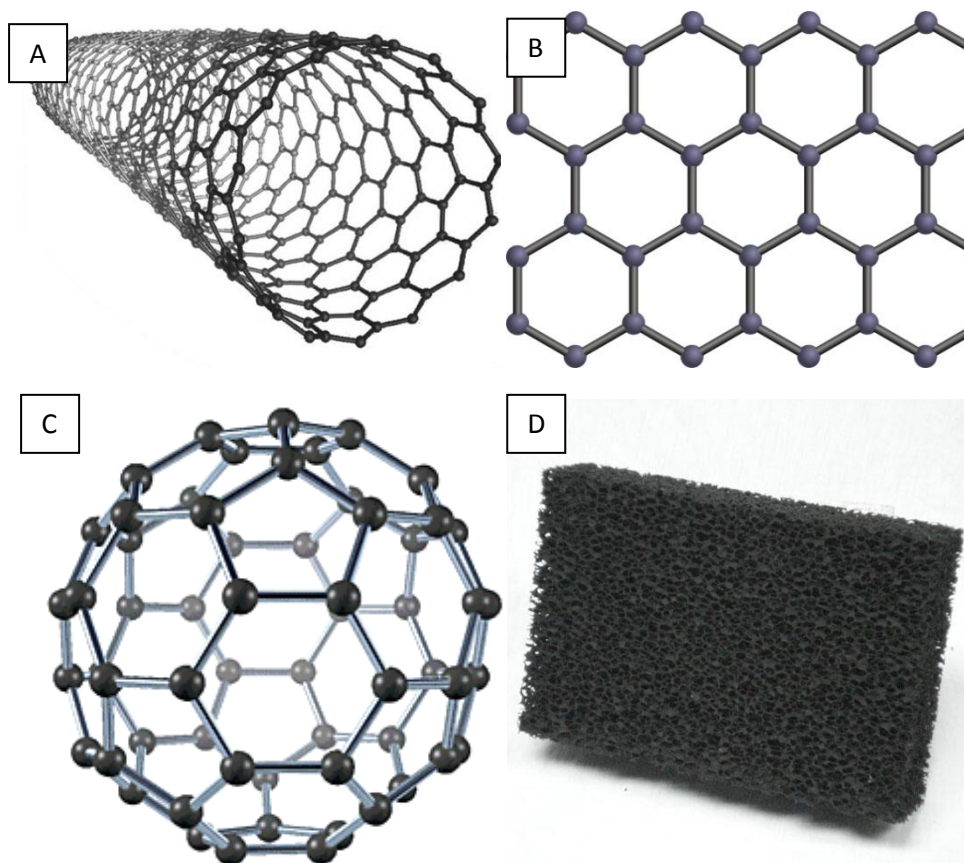


Figura 9: Estructura de materiales de carbono: A) Nanotubo de carbono de pared simple. B) Grafeno. C) Fullerenos C_{60} . D) Espuma de carbono.

En este trabajo, se estudia la modificación de espumas de carbono vitrificado con materiales de interés como material electrocatalítico para detectar fenoles electroquímicamente en disolución, concretamente para la detección de catecol. Las espumas de carbono utilizadas presentan diferente tamaño de poro, lo que nos permite estudiar el efecto del poro en la respuesta obtenida. También se modificarán con diferentes compuestos electrocatalíticos que disminuirán los potenciales de oxidación/reducción del analito de interés, factor que reduciría la energía necesaria para que nuestro sensor funcione, aumentando la selectividad del mismo. Se estudiará la respuesta de nuestro sensor en función de la concentración de la disolución, y se calcularán los parámetros que caracterizan al sensor, como el límite de detección. En nuestro caso, las espumas de carbono presentan elevada área superficial en un tamaño reducido por lo que tendremos un mayor número de sitios activos en el sensor, que se verá mejorado con la modificación de la espuma de carbono con diferentes compuestos electroactivos de interés [55], [56].

Para modificar las espumas de carbono, en primer lugar se han utilizado ftalocianinas metálicas. Las ftalocianinas son moléculas orgánicas compuestas por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos

de nitrógeno, dando lugar a una molécula de estructura cíclica. Estas moléculas están recibiendo gran interés por parte de investigadores de diversos ámbitos en la actualidad debido a sus excelentes propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas, además de su elevada estabilidad térmica y química. Además de ello, se pueden hacer gran cantidad de combinaciones con diferentes metales, cambiando sus propiedades en función del metal, dando lugar a diferentes tipos de ftalocianinas, empleados entre otras aplicaciones como pigmentos y colorantes. Las ftalocianinas también pueden estructurarse de diversas maneras, como por ejemplo formando bisftalocianinas, que son estructuras con dos ciclos de ftalocianina entre los cuales se encuentra el átomo metálico. En este trabajo se han empleado ftalocianinas metálicas como la ftalocianina de cobalto (CoPc) (figura 10A) y la bisftalocianina de lutecio (LuPc₂) (figura 10B), debido a la estabilidad que ofrecen estas ftalocianinas con metales de transición y la actividad electrocatalítica que presentan hacia una amplia gama de sistemas redox [57], [58].

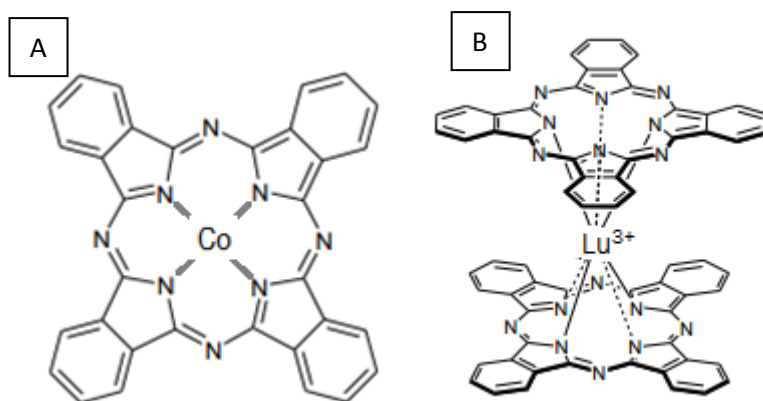


Figura 10: A) Ftalocianina de cobalto. B) Bisftalocianina de lutecio.

Su propiedad más interesante para utilizarlos como modificadores de nuestros sensores es que son electrocatalíticas. Tienen una gran capacidad de transferir electrones. Esto se debe a que contienen 18 electrones conjugados en su estructura plana, lo que hace que el potencial necesario para oxidar o reducir el compuesto que nos interesa decrezca significativamente. Estas ftalocianinas pueden combinarse con diferentes materiales electrocatalíticos, con los que presentan sinergia [59]. Se pueden usar en diferentes tipos de dispositivos:

- Transistores de efecto campo, debido a la elevada concentración de defectos, lo que lleva a amplios umbrales de voltaje [60].

- Celdas solares. Las ftalocianinas presentan elevados coeficientes de extinción molar alrededor de 700 nm, para una eficiente captación de electrones, eficientes reacciones redox y propiedades semiconductoras de tipo-p [61].
- Sensores. La elevada conductividad de las películas delgadas de ftalocianinas hacen que sean elementos sensibles a bajas concentraciones de analito. Esta característica es fundamental a la hora de desarrollar nuevos sensores más eficientes [59].

Otro material empleado para modificar las espumas de carbono han sido nanopartículas de oro (AuNPs). Las nanopartículas son partículas con un tamaño entre 1 y 100 nm de diámetro. Las AuNPs se sintetizan químicamente por diferentes métodos como el método de Brust-Schiffrin [62] o el método Turkevich [63], entre otros.

El método que se ha utilizado para la preparación de nanopartículas de oro en este trabajo ha sido el método de Brust-Schiffrin modificado. Este método sirve para sintetizar nanopartículas de oro en líquidos orgánicos que no son miscibles en agua, como el tolueno. Consiste en la reacción de una solución de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) con bromuro de tetra-octilamonio en una disolución de tolueno, y empleando borohidruro de sodio (NaBH_4) como reductor, obteniendo AuNPs con un tamaño de entre 2 y 3 nm [64].

Las propiedades de las nanopartículas dependen de su tamaño y su forma, siendo deseable que en la disolución la distribución de tamaños sea homogénea e indeseable que se formen agregados de nanopartículas. Sus propiedades se deben a que el número de átomos que se encuentran en la superficie es elevado con respecto al número de átomos totales de la partícula, lo que proporciona una elevada relación superficie/volumen, favoreciendo su actividad electrocatalítica [65], [66], [67].

2.3 Materiales y metodología experimental

2.3.1 Materiales

Material:

- Matraces aforados de 100 mL y 1 L
- Vasos de precipitados de 100 y 250 mL
- Probeta de 50 mL
- Micropipetas de 10:100 μ L y de 100:1000 μ L
- Celda electroquímica de vidrio de 50 mL
- Potenciostato/galvanostato ParSTAT2273 (Princeton Applied Research)
- Balanzas
- Ultrasonidos (IKA vortex)
- Electrodo de trabajo de espuma de carbono reticulado vítreo (McMASTER-CARR), $\frac{1}{4}$ " de espesor y superficie de 2 cm x 1 cm, de 20 poros por pulgada (PPI) y 100 poros por pulgada (PPI)
- Contraelectrodo placa de platino (2 cm x 1 cm)
- Electrodo de referencia de (Ag /AgCl 3M, Nesslab)
- Laca de plata electrolube SCPC3P
- Teflón MT
- Parafilm
- Pegamento Loctitte
- Agua MilliQ (resistencia de 18,2 M Ω /cm), Millipore

Reactivos:

- Cloruro de potasio (KCl), Sigma-Aldrich, pureza > 99%
- Catecol (1,2-dihidroxibenceno), Sigma-Aldrich, pureza > 99%
- Hidroquinona(1,4-dihidroxibenceno), Sigma-Aldrich, pureza > 99%
- Ftalocianina de cobalto (CoPc), (C₃₂H₁₆CoN₈), Sigma-Aldrich, pureza>99%
- Bisftalocianina de lutecio (LuPc₂), (C₆₄H₃₂LuN₁₆), sintetizada en el laboratorio [68]
- Cloroformo estabilizado con etanol, Scharlau, pureza 99,6%

Software:

- PowerSuite
- Origin v6.1
- Excel

2.3.2 Metodología experimental

Disoluciones empleadas

El blanco que se empleará en las medidas será una disolución 0,1 M de KCl en agua desionizada Milli-Q. Se pesan 7,454 g de KCl en un vaso de precipitados de 250 mL. Se añade agua y se agita hasta que todo el sólido se haya disuelto, y se vierte en un matraz aforado de 1 L. Se lava varias veces el vaso con agua y se vierte en el matraz aforado. Por último se enrasa. Esta disolución se utilizará como electrolito soporte para preparar la disolución de catecol.

Para realizar los calibrados utilizaremos una disolución de KCl 0,1 que contiene 10^{-3} M de catecol. Para ello se pesa 0,011 g de sólido sobre un vidrio de reloj. Se disuelve añadiendo disolución 0,1 M de KCl al vaso de precipitados y agitando. Una vez disuelto, se pasa a un matraz aforado de 100 mL, y se lava varias veces el vaso añadiendo el líquido al matraz aforado. Se enrasa, y se forra el matraz con papel de aluminio para que no dé la luz a la disolución. Esta disolución solo se utilizará el día que se prepara.

Se debe preparar una disolución de ftalocianinas metálicas, de concentración 1 g /L y 0,5 g /L con las que se modificarán los sensores. Para ello se pesan con precisión 1 ó 0,5 mg de sólido en un vial, y se añaden con una pipeta 10 mL de cloroformo. Se agita vigorosamente para que se forme una disolución homogénea. Con estas disoluciones de ftalocianinas de cobalto y lutecio y con la disolución de nanopartículas de oro se modificarán las espumas de carbono.

Las nanopartículas de oro han sido preparadas por una compañera de laboratorio mediante el método de Brust-Schiffrin modificado, que nos ha cedido la cantidad necesaria para este trabajo.

Preparación de electrodos de trabajo

Como electrodo de trabajo se utilizan piezas rectangulares de espuma de carbono reticulado, de un tamaño de 2 cm x 1 cm, y de dos porosidades diferentes, 20 y 100 PPI. Se debe hacer una buena conexión con la espuma, para lo que se emplea un trozo de cable al que se quita el plástico, con el que se perfora cuidadosamente la espuma, haciendo contacto entre la espuma y el metal, como se indica en la figura 11. Para favorecer el paso de la corriente eléctrica se añade laca de plata. Es necesario que la unión sea lo más rígida posible, para ello se añade pegamento Loctitte para garantizar la fijación de la unión. Por último, se limita el área electroquímica con teflón, dejando unos márgenes suficientes para evitar que el contacto se moje cuando se introduzca el electrodo en la celda electroquímica.

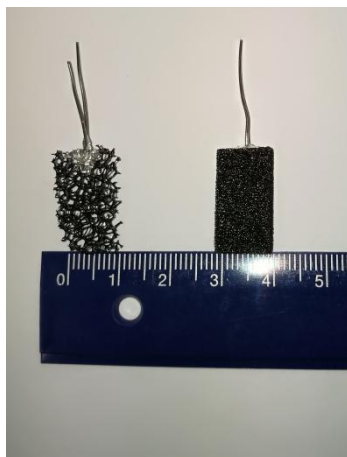


Figura 11: Espumas de carbono utilizadas como electrodos de trabajo, espumas de carbono de 20 PPI (izquierda) y espuma de carbono de 100 PPI (derecha).

Modificación de la espuma de carbono

Para modificar la espuma de carbono, ésta se introduce en el vial que contiene la disolución con el compuesto que se quiere utilizar para realizar la modificación de la espuma de carbono, hasta una altura por debajo de la capa de teflón. Se sujeta el cable a la parte superior del vial con parafilm, haciendo que quede sumergida únicamente la parte de la espuma que no queda rodeada de teflón. Se introduce el vial en el ultrasonidos durante 30 minutos para favorecer que la disolución entre por todos los canales y pasado este tiempo, se saca la espuma del vial, y cuidadosamente se cuelga en la campana extractora para que se evapore el disolvente orgánico, quedando el compuesto pegado a la espuma de carbono. Para asegurarnos de que queda completamente seca, la dejamos secar durante un día.

Medidas electroquímicas

Para el montaje de la celda electroquímica indicado en la figura 12, se miden con una probeta 40 mL de disolución de KCl 0,1 M, y se introducen en la celda, dejándola sujeta al soporte. Después los electrodos se sumergen en el líquido introduciéndolos por los agujeros que tiene por la parte superior el soporte de la celda.



Figura 12: Montaje de la celda electroquímica.

Para realizar las medidas, se utilizan dos técnicas diferentes, voltamperometría cíclica partiendo de un potencial inicial de 0 V, hasta +1,5 V y vuelta hasta -0,6 V, a una velocidad de 100 mV /s durante 5 ciclos, y voltamperometría de onda cuadrada que va desde un potencial de -0,6 V a +1,5 V, con una altura de paso de 2 mV, amplitud de 0,05 V, periodo de 0,02 s y velocidad de barrido de 50 mV /s, y posterior vuelta desde +1,5 V hasta -0,6 V en las mismas condiciones.

Primero se realiza la medida del blanco. El blanco será la disolución que no tiene el analito de interés, en mi caso el blanco es la disolución de KCl 0,1 M que se utiliza para caracterizar la espuma de carbono y las posteriores modificaciones mediante voltamperometría cíclica.

Para estudiar si el sensor tiene respuesta hacia el catecol y cuál es su respuesta, se introducen 40 mL de disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M y se realiza una medida mediante voltamperometría cíclica partiendo de un potencial de 0 V, hasta un potencial de +1,5 V y vuelta a -0,6 V, durante 5 ciclos con una velocidad de barrido de 100 mV /s, y otra medida mediante voltamperometría de onda cuadrada partiendo de - 0,6 V hasta + 1,5 V y vuelta a - 0,6 V con una altura de paso de 2 mV, amplitud de 0,05 V, periodo de 0,02 s y velocidad de barrido de 50 mV /s.

Una vez que se ha comprobado la respuesta del sensor hacia el catecol, se realizan adiciones de una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M sobre 40 mL de la disolución del blanco (KCl 0,1 M), para llevar a cabo el calibrado. Tras cada adición se realiza una medida de voltamperometría de onda cuadrada. Para el calibrado, se añadirán los volúmenes indicados en la tabla 2 de la concentración de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M, para alcanzar las concentraciones de catecol indicadas.

Tabla 2: Valores de volumen de disolución de catecol 10^{-3} M añadido y concentración utilizados para el calibrado de las espumas de carbono.

V total añadido (mL)	C (M)
0	0
1	$2,50 \cdot 10^{-5}$
2	$4,90 \cdot 10^{-5}$
3	$7,27 \cdot 10^{-5}$
4	$9,57 \cdot 10^{-5}$
5	$1,18 \cdot 10^{-4}$
6	$1,40 \cdot 10^{-4}$
7	$1,60 \cdot 10^{-4}$
8	$1,81 \cdot 10^{-4}$

Para estudiar la respuesta de las diferentes espumas, se realiza un calibrado en catecol, representando la el valor de intensidad de los picos de oxidación y reducción frente a la concentración a la que se ven dichos picos. Estos puntos se ajustan a una recta obteniendo la recta de calibrado. La pendiente de la recta de calibrado (M) es el primer parámetro a analizar en los cálculos, ya que indica la sensibilidad de nuestro sensor y se calcula mediante la ecuación 1.

$$M = \frac{\Delta \text{Intensidad}}{\Delta \text{Concentracion}} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Es interesante obtener sensores que a variaciones pequeñas de la concentración den variaciones grandes de intensidad, así obtendremos lecturas más claras y precisas lo que quiere decir que cuanto mayor es M mayor será la sensibilidad de nuestro sensor.

Para calcular el límite de detección (LD) se hace mediante la fórmula de la ecuación 2.

$$LD = \frac{3\sigma}{M} \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Donde σ es la desviación típica de la intensidad medida para el blanco en el potencial al que se oxida o se reduce el catecol, y M es la pendiente de la recta de calibrado.

También se va a calcular la diferencia de potencial al que aparecen los potenciales de oxidación y reducción, ΔE_p , mediante la ecuación 3.

$$\Delta E_p = E_{\text{oxidación}} - E_{\text{reducción}} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Este valor va a indicar la reversibilidad del proceso. Si el valor es menor o igual que $\frac{0,059}{n^{\circ} e^-}$, el proceso podrá suceder en sentido inverso, es decir, será reversible. En caso contrario, podemos encontrarnos con procesos irreversibles o cuasirreversibles [69].

Como ya se ha comentado, en este trabajo se utilizan espumas de carbono de dos tamaños de poro: 20 PPI y 100 PPI. Para las dos porosidades, se van a realizar los siguientes experimentos:

- En primer lugar, se realizan los ensayos con las espumas de carbono sin modificar.
- Se estudiará cómo influye la concentración de la disolución con la que modificamos la espuma de carbono preparando dos sensores diferentes, uno con la disolución a 0,5 g/L y otra a 1 g/L.
- Las espumas de carbono se va a modificar con ftalocianina de cobalto y bisftalocianina de lutecio, así como con nanopartículas de oro, para estudiar el efecto de las diferentes modificaciones de las espumas de carbono, y se combinarán la ftalocianina de cobalto con nanopartículas de oro para estudiar el efecto de ambas juntas.
- Se estudiará la reproducibilidad de las espumas de carbono, limpiando una espuma ya modificada con la que se ha medido previamente, y volviéndola a modificar.
- Se estudiará la repetibilidad de las medidas, midiendo con una misma espuma de carbono varias veces para conocer la diferencia entre las medidas.

Cálculos y resultados

3. Cálculos y resultados

3.1 Estudio de las propiedades sensoras de las espumas de carbono

Como se ha indicado anteriormente, el objetivo de este trabajo es desarrollar sensores voltamperométricos para la detección de catecol, usando como sustrato espumas de carbono, lo que esperamos que permita aumentar la superficie activa, y por tanto, la sensibilidad de los sensores. Por tanto, la primera tarea consiste en analizar la respuesta de las espumas de carbono en ausencia del analito y en presencia del mismo. Para ello, se va a realizar una voltamperometría cíclica tanto en el blanco (KCl 0,1 M) como en la disolución de catecol (KCl 0,1 M con concentración de 10^{-3} M de catecol) para las espumas de carbono con dos tamaños de poro, de 20 PPI y 100 PPI sin modificar. Así se verá la diferencia de la respuesta del sensor en ausencia y presencia de catecol. Comparando estos resultados se verá si el sensor reconoce al catecol, ya que los voltamperogramas serán diferentes y, por tanto, se verán los picos correspondientes a la oxidación y la reducción del catecol. Además, se puede comparar la diferencia en la respuesta que existe entre las espumas de carbono con los dos tamaños de poro que van a estudiarse. Estos resultados se muestran las figuras 13 y 14.

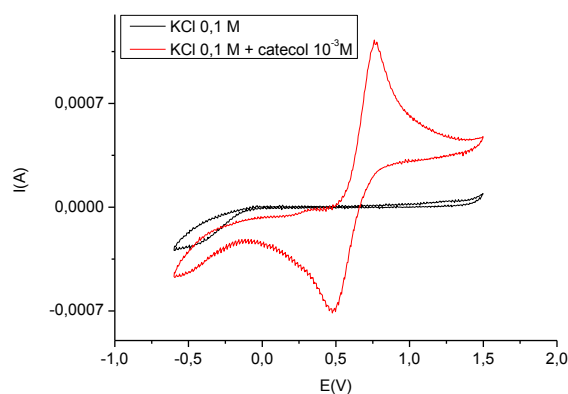


Figura 13: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI sin modificar, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

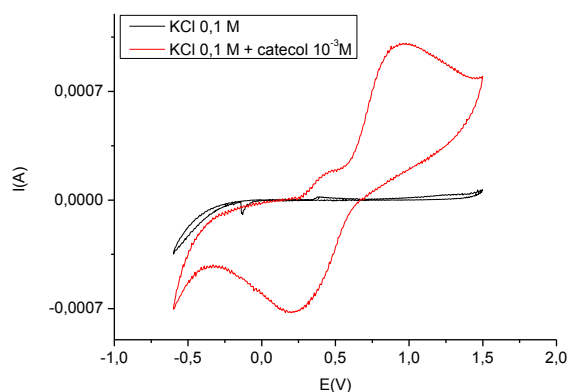


Figura 14: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI sin modificar, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

En las figuras 13 y 14 se ve la respuesta de la voltamperometría cíclica de ambas espumas de carbono en una disolución de KCl 0,1 M (negro) y de una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol a una concentración de 10^{-3} M (rojo). En ellas, se puede observar que en ambos electrodos la respuesta del blanco no presenta picos significativos, con una intensidad cercana a 0 A, y solo para potenciales menores de -0,1 V y mayores de +1,5 V se observa en el voltamperograma que la intensidad aumenta, lo que indica que comienza la descomposición del disolvente.

Por otro lado, en ambas figuras se observa para la respuesta del catecol 10^{-3} M (línea roja) un pico anódico, y otro catódico, correspondientes respectivamente a la oxidación y reducción del catecol que para la espuma de carbono de 20 PPI toman valores de +0,8 V y +0,5 V respectivamente, lo que nos da una ΔE_p de +0,3 V, mientras que, para la espuma de 100PPI los valores del pico de oxidación y reducción son de +0,9 V y +0,25 V respectivamente, lo que da una ΔE_p de +0,65 V. Que se vean tanto el pico anódico como el catódico nos indica que el proceso es reversible, es decir, el catecol se oxida y esta especie oxidada se vuelve a reducir [69]. También pueden verse diferencias entre la respuesta en función del tamaño de poro. Viendo la forma que toman estos picos, para la espuma de 100 PPI los picos son más redondeados que para la espuma de 20 PPI. Como la diferencia de potencial entre los picos del catecol es menor para la espuma de 20 PPI, el proceso va a tener una mayor reversibilidad.

Una vez caracterizadas las espumas, se procede a realizar el calibrado con catecol. Para ello, se utiliza voltamperometría de onda cuadrada, que como ya se ha comentado, proporciona mejores límites de detección ya que elimina las corrientes faradaicas. Para ello, se van añadiendo cantidades crecientes de la disolución de catecol 10^{-3} M, como se había indicado en la tabla 2.

La respuesta para cantidades crecientes de catecol de las espumas de carbono sin modificar para los dos tamaños de poro se muestra en las figuras 15 y 16. En ellas podemos ver como a medida que aumenta la concentración de catecol aparecen picos de oxidación y reducción que aumentan de intensidad con la concentración.

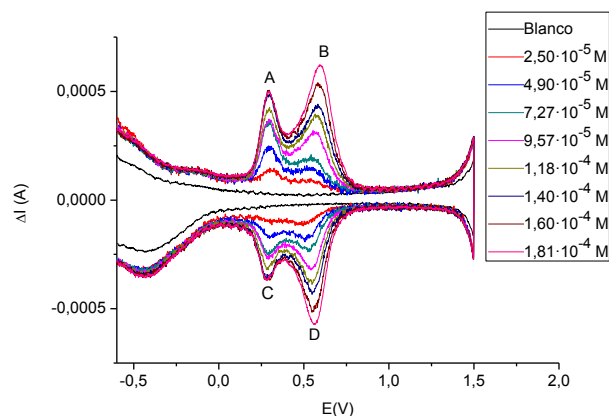


Figura 15: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI sin modificar para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

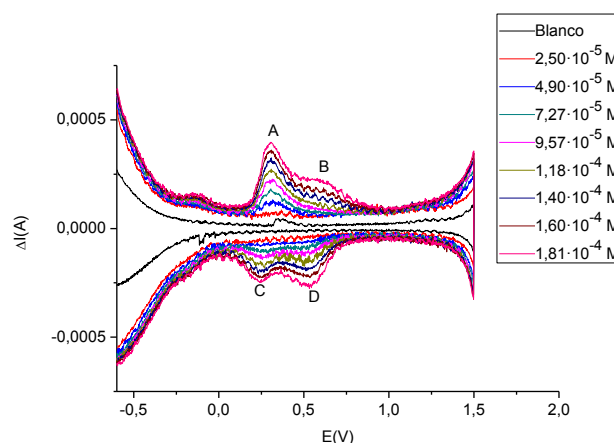


Figura 16: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI sin modificar para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

En las figuras 15 y 16 se observa la aparición de dos picos, en lugar de uno solo como se observaba en las figuras 14 y 15 correspondientes a las voltamperometrías cíclicas. Esto se debe a que, al utilizar la voltamperometría de onda cuadrada, se eliminan las corrientes faradaicas, que en la voltamperometría cíclica no permiten distinguir entre los dos picos y quedan unidos en uno solo. Estos dos picos aparecen porque la oxidación y la reducción del catecol suceden en dos etapas, en cada una se transfiere un electrón. Además, se observa la diferencia con respecto al tamaño de poro, ya que para la espuma de carbono de 20 PPI los picos son más estrechos y se encuentran más separados que para la espuma de carbono de 100 PPI, en la

que los picos toman una forma más redondeada y en la voltamperometría de onda cuadrada se encuentran más juntos.

Se observa que para las primeras adiciones no se detecta cambio en la intensidad, pero a mayores concentraciones aparecen los picos correspondientes a la oxidación y la reducción del catecol. Estos picos no son iguales en las dos espumas de carbono con los dos tamaños de poro, ya que cada pico aparece a diferente concentración de catecol, y no crecen en la misma proporción con las adiciones ni toman la misma forma. Esto hace que haya que estudiar a cada pico por separado. Viendo si la intensidad es proporcional a la concentración podemos construir las rectas de calibrado para cada pico dando cada uno unos valores diferentes de sensibilidad y límite de detección.

En la figura 15 y 16 podemos ver como los picos de oxidación se encuentran a un potencial de +0,25 V y +0,5 V (A y B) para la espuma de 20 PPI, situándose los picos de reducción (C y D) para el mismo potencial que los de oxidación. Para la espuma de carbono de 100 PPI los picos de oxidación se observan a +0,3 V y +0,6 V, (A y B) y no presentan la misma simetría ya que los picos de reducción se sitúan a potenciales ligeramente menores, de +0,2 V y +0,5 V (C y D).

Representando el valor de ΔI máxima en cada pico, tanto de oxidación como de reducción frente a la concentración de catecol para la que se da ese pico, y ajustando los puntos a una recta se obtienen las rectas de calibrado representadas en la figura 17 para la espuma de 20 PPI, y en la figura 18 para la espuma de 100 PPI:

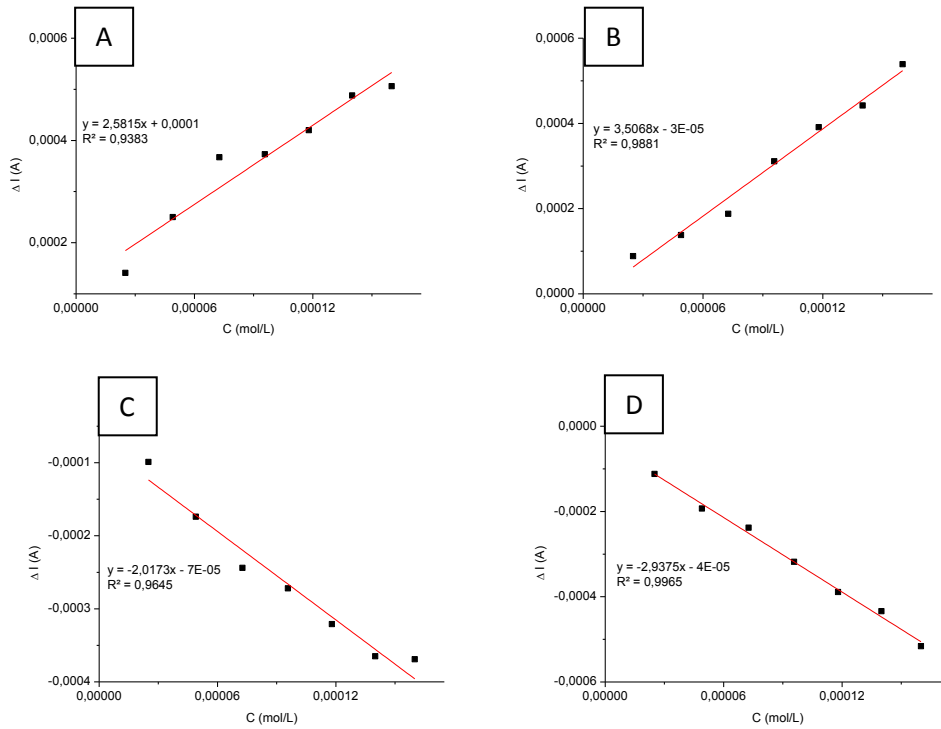


Figura 17: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI sin modificar. A) Pico de oxidación a +0,25 V. B) Pico de oxidación a +0,5 V. C) Pico de reducción a +0,25 V. D) Pico de reducción a +0,5 V.

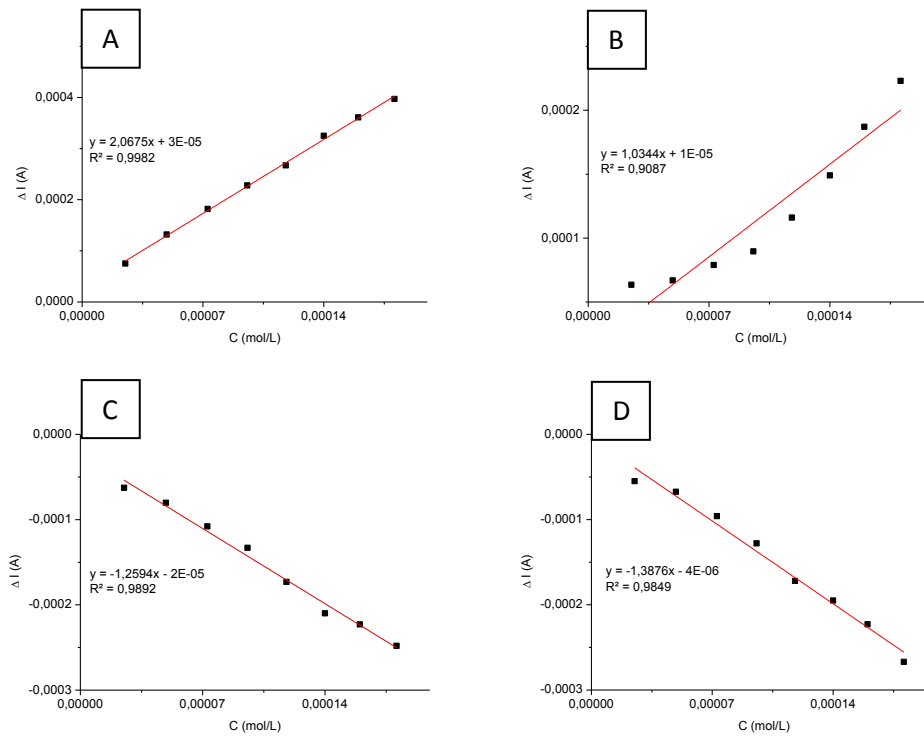


Figura 18: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI sin modificar. A) Pico de oxidación a +0,3 V. B) Pico de oxidación a +0,6 V. C) Pico de reducción a +0,2 V. D) Pico de reducción a +0,5 V.

Como se puede ver en las figuras 18 y 19, todas las rectas presentan coeficientes de determinación (R^2) mayores que 0,9 por lo que se puede considerar que el ajuste es correcto.

Con estos resultados, se puede comparar el efecto de la porosidad en el sensor. Un mayor tamaño de poro en la espuma de carbono hace que tenga un menor número de sitios activos, pero a la vez hace que la difusividad en el poro se vea favorecida, y que las moléculas lleguen con mayor facilidad al interior de la espuma, que es donde ocurre la transferencia electrónica y, por tanto, la oxidación o reducción de las moléculas de interés.

Tabla 3: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono sin modificar.

		Oxidación 1 (A)	Oxidación 2 (B)	Reducción 1 (C)	Reducción 2 (D)
Espuma 20 PPI	LD (M)	$6,63 \cdot 10^{-6}$	$8,43 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$
	M ($\Delta A/M$)	2,58	3,50	-2,01	-2,93
Espuma 100 PPI	LD (M)	$5,96 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$8,96 \cdot 10^{-6}$
	M ($\Delta A/M$)	2,06	1,03	-1,95	-1,38

En la tabla 3 se muestran los valores de los límites de detección y la sensibilidad de la recta de calibrado de las espumas de carbono sin modificar. Los límites de detección son del mismo orden (10^{-6} M) y los valores de sensibilidad son también parecidos, si bien son algo menores para la espuma de 100 PPI. No se puede considerar que la diferencia entre los valores sea significativa, pero sí se observa diferencia entre la respuesta electroquímica para diferentes concentraciones de catecol entre la figura 15 y la figura 16, lo que significa que la oxidación y la reducción del catecol tienen un diferente mecanismo de reacción en función del tamaño de poro de la espuma de carbono.

3.2 Estudio de las propiedades sensoras de espumas de carbono modificadas con materiales electroactivos

Para estudiar el efecto de la modificación de las espumas de carbono con los compuestos electroactivos, se preparan dos disoluciones de ftalocianina de cobalto (CoPc) de concentración 0,5 g/L y 1 g/L.

Se modificarán dos nuevas espumas de carbono para estudiar el efecto de la concentración de la disolución de ftalocianina en nuestro sensor. La finalidad de la modificación es disminuir la energía necesaria para transferir los electrones, así la reacción se producirá con mayor facilidad. Primero se modifica la espuma de carbono con una disolución de CoPc de

concentración 0,5 g /L, y se compara con la espuma de carbono modificada con una disolución de 1 g /L buscando la concentración de la disolución de ftalocianina que sea suficiente para modificar la espuma.

En primer lugar, se realiza una voltamperometría cíclica para comparar la respuesta de las espumas de carbono en KCl 0,1 M con la de la disolución de catecol 10^{-3} M, como se hizo en el caso de las espumas de carbono sin modificar.

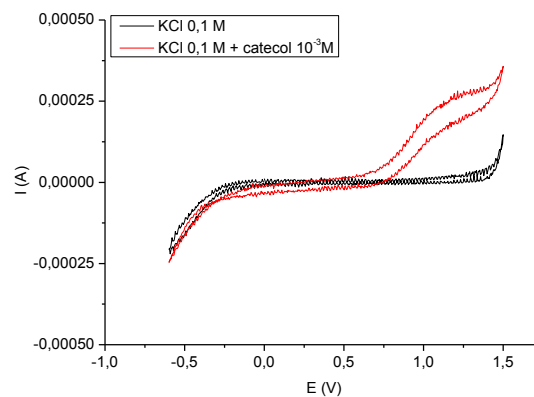


Figura 19: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc 0,5 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

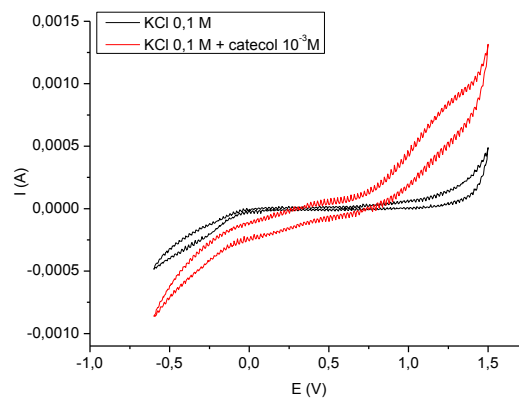


Figura 20: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc 0,5 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

En las figuras 19 y 20, se puede ver que la respuesta correspondiente a la disolución de KCl 0,1 M (negro) es algo diferente al caso en que tenemos las espumas de carbono sin modificar (figuras 13 y 14). Si nos fijamos en el gráfico correspondiente a la disolución de catecol 10^{-3} M (rojo), toma valores de intensidad mayores en la zona de potencial positivo, pero no se observan definidos los picos correspondientes a la oxidación y/o la reducción del

catecol, lo que si indica transferencia electrónica entre la ftalocianina de cobalto y el catecol.

A continuación se realizan adiciones de volúmenes crecientes de disolución de catecol para medir la respuesta electroquímica con voltamperométrica de onda cuadrada, y realizar las rectas de calibrado correspondientes.

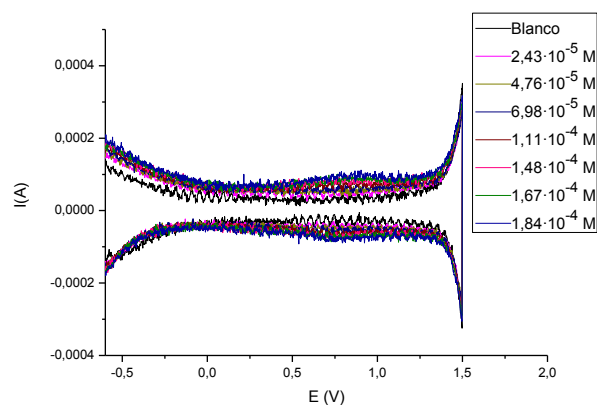


Figura 21: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 0,5 g/L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

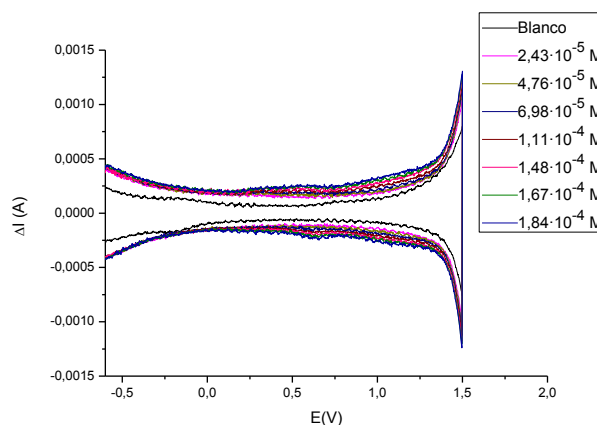


Figura 22: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 0,5 g/L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

En la figura 21 y 22 vemos la respuesta voltamperométrica de onda cuadrada para cantidades crecientes de catecol y se comprueba que no aparecen picos de oxidación ni reducción para ninguna concentración. Este resultado concuerda con las voltamperometrías cíclicas, en las que tampoco se observaban picos correspondientes a la oxidación ni a la reducción del catecol, por lo que con la disolución de ftalocianina de cobalto de concentración 0,5 g/L no se lleva a cabo la modificación de las espumas de

carbono y no se pueden hacer los sensores, ya que no tendrían sensibilidad a bajas concentraciones de catecol. Además, modificar la espuma de carbono con una disolución de 0,5 g /L de CoPc no solo no mejora las características del sensor, sino que además lo empeora porque no permite ver la respuesta que se veía para la espuma de carbono sin modificar.

Posteriormente se modifican las espumas de carbono con ftalocianina de cobalto, utilizando una disolución de mayor concentración, 1 g /L en lugar de 0,5 g /L, con el objetivo de que al aumentar la concentración si se modifiquen las espumas de carbono y se pueda observar un cambio en la respuesta del sensor. Una vez modificada la espuma de carbono con CoPc, se realiza una voltamperometría cíclica para comparar la respuesta de la espuma de carbono para la disolución de KCl 0,1 M y frente a la respuesta de la disolución de catecol 10^{-3} M.

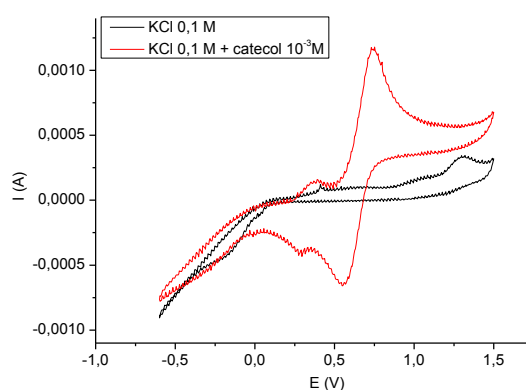


Figura 23: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

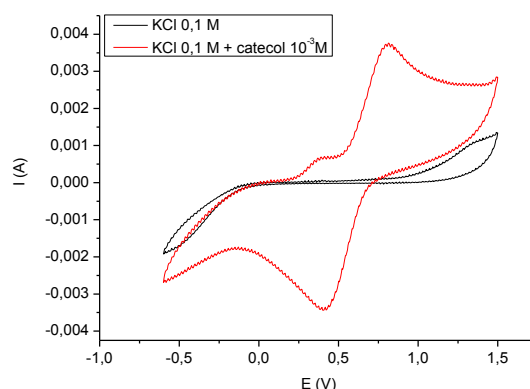


Figura 24: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

En comparación con las figuras 13 y 14, en las que se ve la voltamperometría cíclica para la espuma de carbono sin modificar, en la medida de la disolución de KCl 0,1 M (negro) se observan mayores cambios para la espuma de 20 PPI (figura 23), en la que se observa el pico correspondiente a la ftalocianina a +1,25 V, que para la espuma de carbono de 100 PPI (figura 24), en la que dicho pico aparece menos pronunciado a +1,3 V.

En la respuesta voltamperométrica para la disolución de catecol 10^{-3} M (rojo), para la espuma de carbono modificada con la disolución de ftalocianina de cobalto de 1 g /L se puede ver que aparece el pico de oxidación y de reducción, por lo que será esta la concentración que se utilizará en las demás modificaciones con ftalocianinas metálicas.

Observando en las figuras 23 y 24 los voltamperogramas correspondientes a la disolución de catecol 10^{-3} M (rojo), los picos de los voltamperogramas se hacen mayores. Para la espuma de carbono de 20 PPI, los picos redox no se han desplazado del potencial que presentaban para la espuma sin modificar, ya que permanecen en valores de +0,8 V, el pico de oxidación y el pico de reducción a +0,5 V, con lo que el ΔE_p es de +0,3 V. Para la espuma de 100 PPI los picos si se han desplazado, ya que el pico de oxidación ha bajado a un potencial de +0,8 V frente a los +0,9 V que se situaba para la espuma de carbono sin modificar, y el pico de reducción se sitúa a +0,4 V frente a los +0,25 V en el caso de espuma de carbono sin modificar. Esto nos da un ΔE_p de + 0,4 V, algo inferior al caso de la espuma de carbono sin modificar. Una vez caracterizadas las espumas de carbono con CoPc, se realiza el calibrado como se muestra en las figuras 25 y 26.

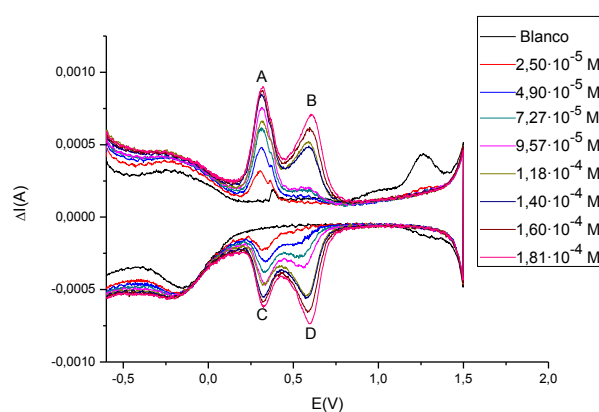


Figura 25: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

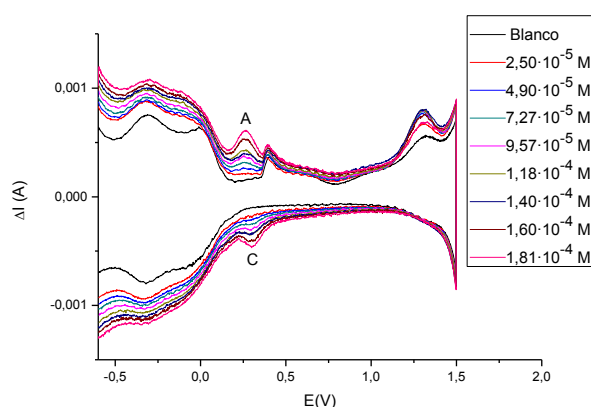


Figura 26: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

En la figura 25 se puede ver que para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc siguen apareciendo dos picos tanto en la zona de oxidación como en la de reducción. Estos picos aparecen a potenciales de +0,3 V y +0,6 V tanto los picos de oxidación como los picos de reducción, con lo que el potencial se ha desplazado +0,05 V y + 0,1 V con respecto al caso de la espuma de carbono sin modificar. Además, podemos ver como el pico situado a +0,6 V crece solo a concentraciones elevadas. Por otro lado, en la figura 26 podemos ver como en la espuma de carbono de 100 PPI solo aparece un pico en cada rama, centrado a +0,25 V, por lo que solo se realiza una recta de calibrado para la oxidación y otra para la reducción.

Al igual que se ha hecho para la espuma de carbono sin modificar, se toman los valores de ΔI en el máximo de los picos para cada concentración de catecol, y se representan frente a la concentración del mismo. Ajustando los puntos a una recta se obtienen las rectas de calibrado.

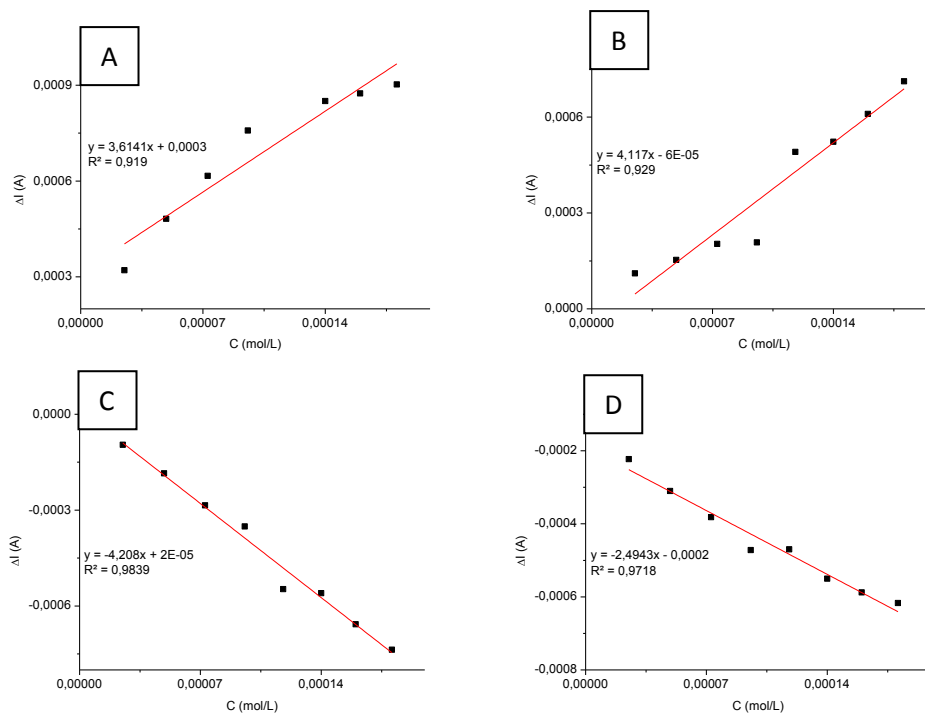


Figura 27: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución CoPc de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,25V. B) Pico de oxidación a + 0,6V. C) Pico de reducción a + 0,25V. D) Pico de reducción a + 0,6V.

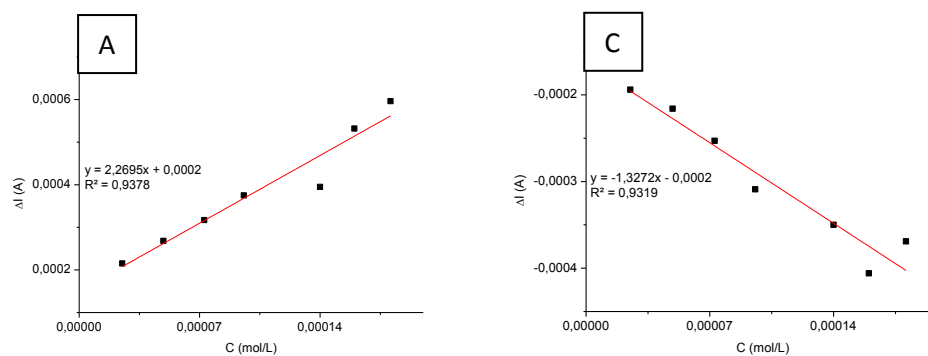


Figura 28: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,25 V. C) Pico de reducción a + 0,25V.

Las figuras 27 y 28 muestran las rectas de calibrado construidas para las espumas de carbono de 20 y 100 PPI modificadas con CoPc. Como en el caso de la espuma de carbono sin modificar, también presentan coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,9 por lo que podemos considerar que el ajuste es bueno.

Tabla 4: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono modificadas con una disolución de CoPc de 1 g /L.

		Oxidación 1 (A)	Oxidación 2 (B)	Reducción 1 (C)	Reducción 2 (D)
Espuma 20 PPI	LD (M)	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	M ($\Delta A/M$)	3,61	4,11	-4,20	-2,49
Espuma 100 PPI	LD (M)	$2,28 \cdot 10^{-5}$	-	$5,21 \cdot 10^{-5}$	-
	M ($\Delta A/M$)	2,26	-	-1,32	-

En la tabla 4 se muestran los valores del LD y la sensibilidad de los sensores estudiados. Vemos que los valores no aumentan significativamente con respecto al caso de la espuma sin modificar (tabla 3), aunque si hay diferencias. Los límites de detección son del orden de 10^{-6} para el caso de la espuma de carbono de 20 PPI, aumentando este a 10^{-5} para las espumas de carbono de 100 PPI. El valor de la pendiente aumenta un poco para la espuma de carbono de 20 PPI, mientras que para la espuma de carbono de 100 PPI permanece prácticamente constante respecto de la espuma de carbono sin modificar.

Aunque la respuesta obtenida en los voltamperogramas de onda cuadrada no es muy diferente entre la espuma de carbono sin modificar y modificada con CoPc, se puede ver que la intensidad obtenida es superior en el caso de las espumas de carbono modificadas con la ftalocianina de cobalto, lo que proporciona una mejoría a nuestro sensor.

A continuación, se modifica la espuma de carbono con otra ftalocianina metálica diferente, en este caso la bisftalocianina de lutecio (LuPc_2). El procedimiento que se sigue para realizar la modificación en las espumas de carbono es el mismo que el que se ha utilizado para el caso de la ftalocianina de cobalto.

En primer lugar, se lleva a cabo la caracterización de la espuma de carbono modificada con bisftalocianina de lutecio mediante voltamperometría cíclica, como se muestra en las figuras 29 y 30.

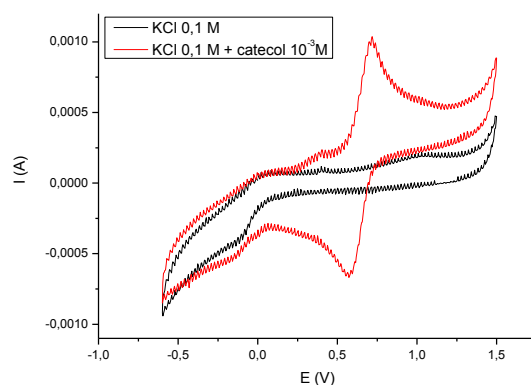


Figura 29: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de LuPc₂ de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10⁻³ M (rojo).

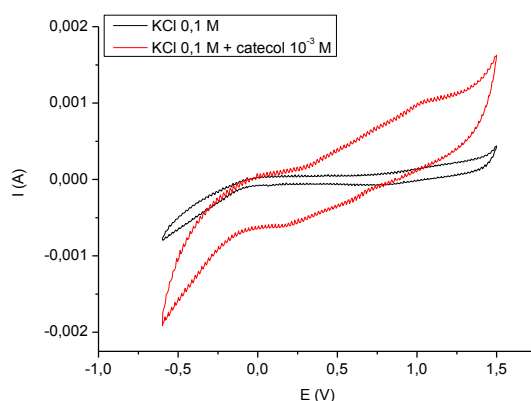


Figura 30: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de LuPc₂ de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10⁻³ M (rojo).

Para el voltamperograma correspondiente a la disolución de KCl de concentración 0,1 M (negro), se observan dos picos que no se observaban para la espuma de carbono sin modificar, uno en la corriente de oxidación para un potencial de aproximadamente +1 V, y otro en la zona de reducción para un potencial de -0,1 V. Este aumento de picos es mayor para la espuma de carbono de 20 PPI (figura 29) que para la espuma de carbono de 100 PPI (figura 30).

Si nos fijamos en el voltamperograma correspondiente a la disolución que contiene catecol con concentración 10⁻³ M, se observa como para la figura correspondiente a la espuma de carbono de 20 PPI (figura 29) el pico

de oxidación aparece a potencial de +0,8 V y el pico de reducción aparece a potencial de +0,6 V, con lo que se puede decir que se han desplazado a potenciales menores con respecto a la espuma de carbono sin modificar. Esto nos da un ΔE_p de 0,2 V, que es menor que la obtenida para la espuma de carbono sin modificar. Para la espuma de carbono de 100 PPI (figura 30) se observa como los picos no son tan pronunciados como para otras modificaciones, apareciendo el pico de oxidación a un potencial de +1 V y el pico de reducción a un potencial de +0,2 V, lo que da un ΔE_p de +0,8 V, mayor que para la espuma de carbono sin modificar. En este caso también se puede concluir que el proceso es más reversible para la espuma de carbono de 20 PPI, pero menos reversible que para el caso de tener la espuma de carbono sin modificar.

Una vez caracterizadas las espumas de carbono, se procede a ver la respuesta frente a cantidades crecientes de catecol utilizando la voltamperometría de onda cuadrada:

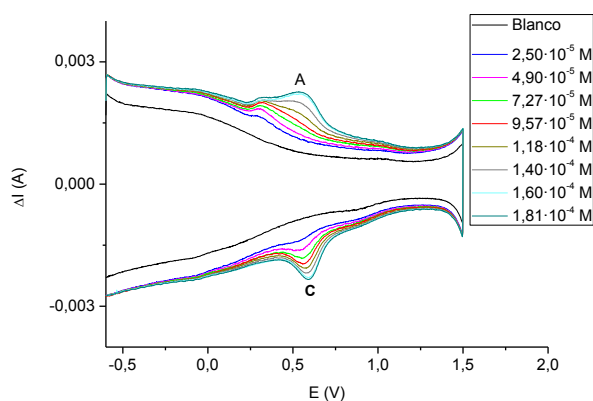


Figura 31: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de LuPc₂ de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

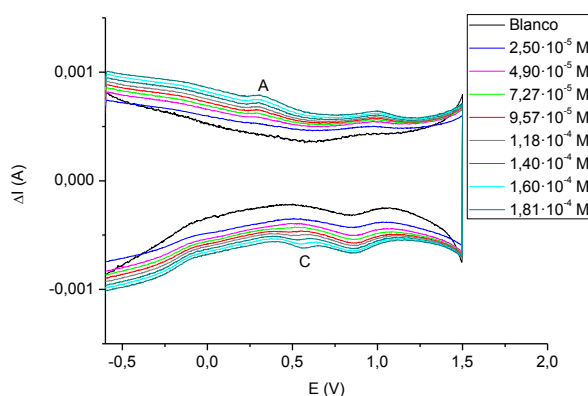


Figura 32: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de LuPc_2 de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

Como se observa en la figura 31, correspondiente a la espuma de carbono de 20 PPI, y en la figura 32, correspondiente a la espuma de carbono de 100 PPI, para la modificación con bisftalocianina de lutecio solo aparecen un pico en la zona de oxidación y otro en la zona de reducción. Para la espuma de carbono de 20 PPI los dos picos aparecen a +0,5 V, y para la espuma de carbono de 100 PPI el pico de oxidación aparece a +0,3 V y el pico de reducción a +0,6 V.

Tomando los valores de ΔI en el máximo del pico para cada concentración de catecol, y representándolo frente a la concentración, se obtienen las rectas de calibrado que se muestran en la figura 33 y 34.

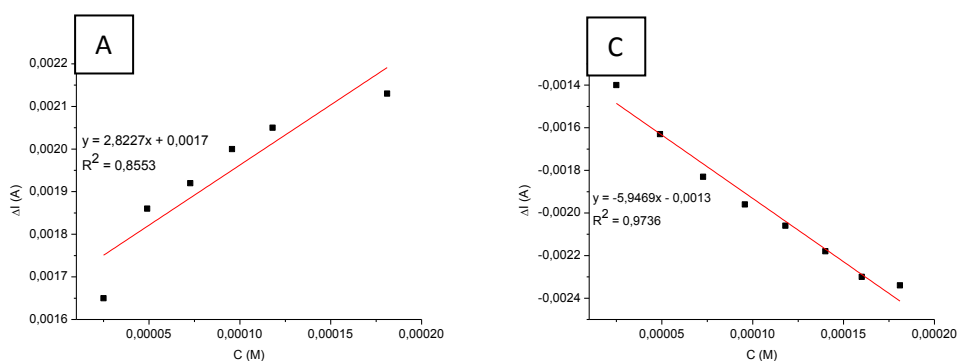


Figura 33: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución LuPc_2 de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,5 V. B) Pico de oxidación a + 0,5 V.

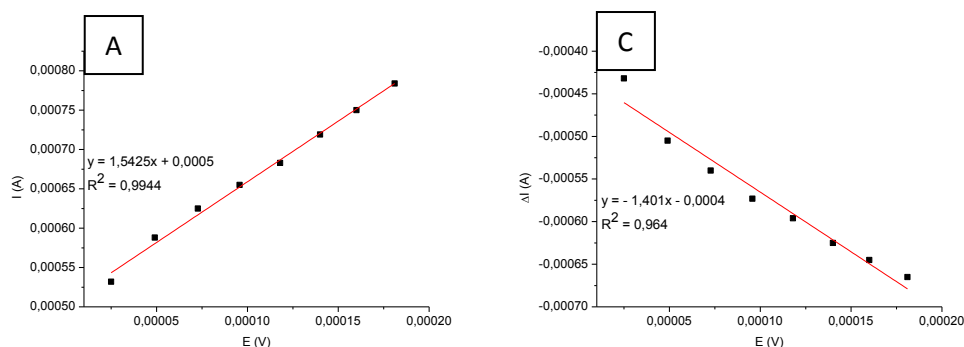


Figura 34: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución LuPc_2 de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,3 V. B) Pico de oxidación a + 0,6 V.

Las rectas tienen un coeficiente de determinación (R^2) superior a 0,95 en todos los casos menos para el pico de oxidación en la espuma de carbono de 20 PPI, lo que nos indica que no tenemos ajuste a la recta del todo bueno, aun así, se muestran los valores numéricos de límite de detección y sensibilidad en la tabla 5.

Tabla 5: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono modificadas con una disolución de LuPc_2 de 1 g /L.

		Oxidación (A)	Reducción (B)
Espuma 20 PPI	LD (M)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	2,82	5,94
Espuma 100 PPI	LD (M)	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	1,54	1,4

Como se observa en la tabla 5, los valores de la pendiente de la recta son del orden de los que se obtenían para la espuma de carbono sin modificar, siendo inferiores para la espuma de 100 PPI, por lo que el sensor construido con la espuma de carbono de 20 PPI tiene mayor sensibilidad. Si nos fijamos en los límites de detección, su valor sube un orden de magnitud con respecto a las espumas de carbono sin modificar, e incluso dos órdenes de magnitud en el caso de la espuma de carbono de 20 PPI para el pico de oxidación. Esto significa que la bisftalocianina de lutecio empeora la respuesta de la espuma de carbono frente al catecol.

Para estudiar otra modificación de las espumas de carbono con un material diferente y ver sus propiedades sensoras frente al catecol, vamos a modificar las espumas de carbono con nanopartículas de oro (AuNPs). Para ello, las espumas de carbono se han modificado mediante el mismo procedimiento que para las ftalocianinas metálicas. Las espumas de carbono

se han introducido en una disolución que contiene AuNPs durante 15 minutos en el ultrasonidos, y a continuación se han dejado secar. Esta disolución de AuNPs, se prepara a partir de la disolución mencionada en el apartado “método experimental” de la página 27, tomando 1 mL y diluyéndolo en 10 mL de tolueno.

La voltamperometría cíclica en la que se ve la respuesta para las espumas de carbono modificadas con AuNPs se muestra en la figura 35 y en la figura 36.

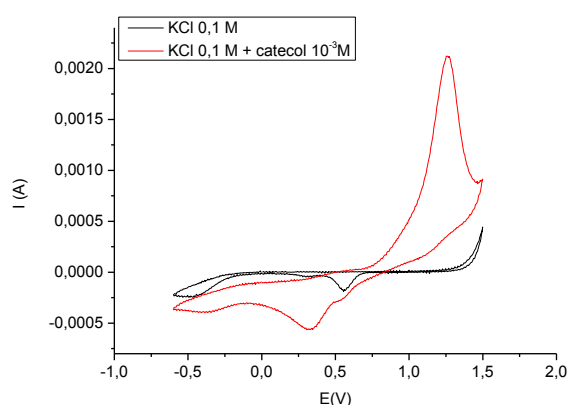


Figura 35: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

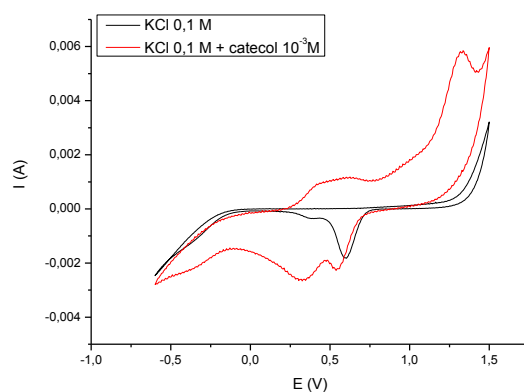


Figura 36: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

En las figuras 35 y 36, se ve como para la disolución de KCl 0,1 M (negro), tanto para la espuma de carbono de 20 PPI como para la de 100 PPI, aparece un pico en la zona de reducción a un potencial de +0,6 V. Este pico corresponde a la presencia de las nanopartículas de oro sobre la superficie de las espumas de carbono.

En las figuras 35 y 36, la respuesta de las espumas de carbono frente a la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo), se ve que aparecen picos de oxidación y reducción, y que estos picos están a potenciales diferentes que para las espumas de carbono modificadas con ftalocianina de cobalto. Para la espuma de carbono modificada con AuNPs de 20 PPI el pico de oxidación aparece a +1,3 V y el de reducción a +0,3 V, al igual que para la espuma de carbono de 100 PPI, lo que nos indica una ΔE_p de +1 V lo que significa que la reacción es menos reversible. Por otro lado, para las espumas modificadas con ftalocianina de cobalto los picos aparecían a +0,8 V el pico de oxidación y +0,5 V el de reducción en el caso de la espuma de carbono de 20 PPI, y a +0,8 V el pico de oxidación y a +0,4 V el pico de reducción para el caso de la espuma de carbono de 100 PPI. Por tanto, se observa cómo al modificar las espumas de carbono los picos de oxidación y reducción se ven modificados.

Seguidamente se realiza el calibrado con catecol de estas espumas de carbono modificadas con nanopartículas de oro, obteniendo los resultados que se muestran en las figuras 37 y 38.

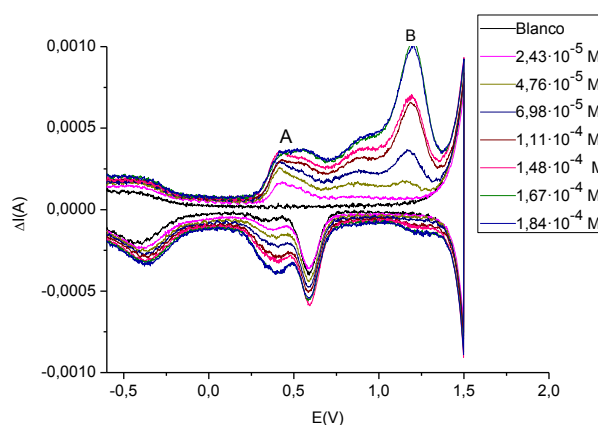


Figura 37: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

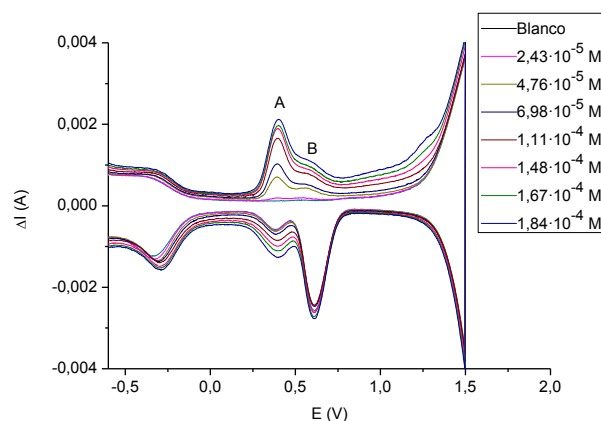


Figura 38: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

En las figuras 37 y 38 se puede observar que con concentraciones crecientes de catecol solo aumentan picos en la rama de oxidación, mientras que en la rama de reducción se observan los picos a +0,6 V y a +0,55 V para la espuma de carbono de 20 PPI y 100 PPI respectivamente, correspondientes a las nanopartículas de oro que ya veíamos en las figuras 36 y 37 en la disolución de KCl 0,1 M (negro). Para la espuma de carbono de 20 PPI los picos de oxidación del catecol aparecen a +0,4 V (pico A) y +1,3 V (pico B), mientras que para la espuma de 100 PPI aparecen a +0,4 V (pico A) y +0,6 V (pico B).

Al igual que se ha realizado en los casos anteriores, se representa el valor de ΔI en el máximo de los picos de oxidación frente a la concentración, y ajustando los datos a una recta se obtienen las rectas de calibrado que se representan en las figuras 39 y 40.

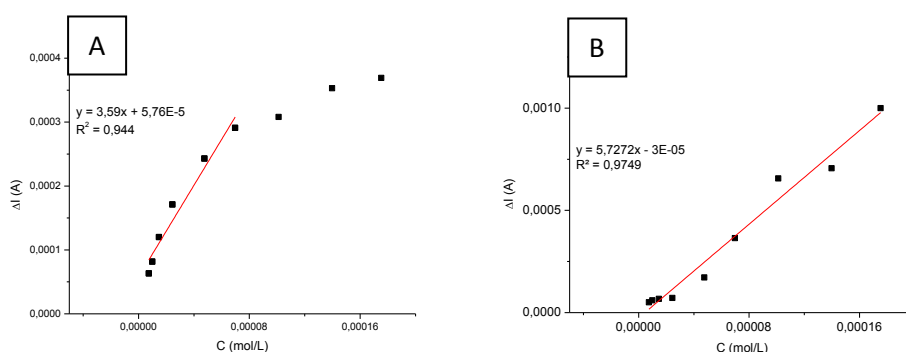


Figura 39: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs. A) Pico de oxidación a + 0,5 V. B) Pico de oxidación a + 1,2 V.

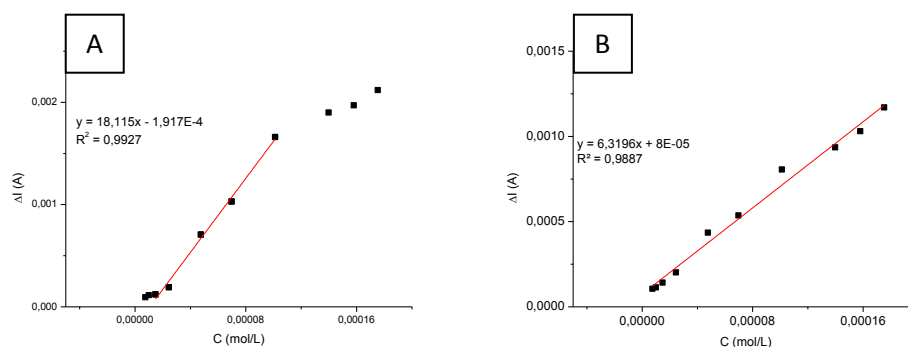


Figura 40: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs. A) Pico de oxidación a + 0,4 V. B) Pico de oxidación a + 0,6 V.

En las figuras 39 y 40 vemos que para el primer pico de oxidación de las espumas de carbono, la recta de calibrado solo se ajusta bien para los primeros puntos mientras que los últimos quedan fuera de la recta. Esto se debe a la saturación del sensor, en el que queda ocupada toda la superficie activa y deja de medir el incremento de intensidad de forma proporcional a la concentración. Se tomarán los valores previos a la saturación para realizar los cálculos. En las gráficas se obtiene un buen ajuste de los datos, con valores del coeficiente de determinación superiores a 0,95.

En la tabla 6 se resumen los valores obtenidos de las rectas de calibrado de las espumas de carbono modificadas con nanopartículas de oro.

Tabla 6: Valores de límite de detección y sensibilidad para las espumas de carbono modificadas con AuNPs.

		Oxidación 1 (A)	Oxidación 2 (B)
Espuma 20 PPI	LD (M)	$3,74 \cdot 10^{-6}$	$6,96 \cdot 10^{-6}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	3,59	5,72
Espuma 100 PPI	LD (M)	$5,76 \cdot 10^{-7}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	18,11	6,31

Los límites de detección obtenidos para las espumas de carbono modificadas con las AuNPs son del mismo orden que para las espumas de carbono sin modificar excepto para la espuma de 100 PPI en la que se consigue reducir un orden, y además se puede ver que los valores de sensibilidad son superiores a los obtenidos para las espumas sin modificar, por lo que podemos decir que las nanopartículas de oro aportan una mejora a los sensores.

Una vez estudiado el comportamiento de las espumas de carbono modificadas con CoPc y con AuNPs, se han combinado los dos compuestos electroactivos para estudiar el efecto de la presencia de ambos en la espuma

de carbono. Para llevar a cabo la modificación de las espumas se prepara una disolución a partir de 1 mL de la disolución de AuNPs mencionada en el apartado “metodología experimental” y 5 mg de CoPc en 10 mL de tolueno.

En primer lugar se ha llevado a cabo la caracterización de las espumas de carbono modificadas con CoPc y AuNPs por medio de la voltamperometría cíclica, obteniendo los resultados que muestran en las figuras 41 y 42.

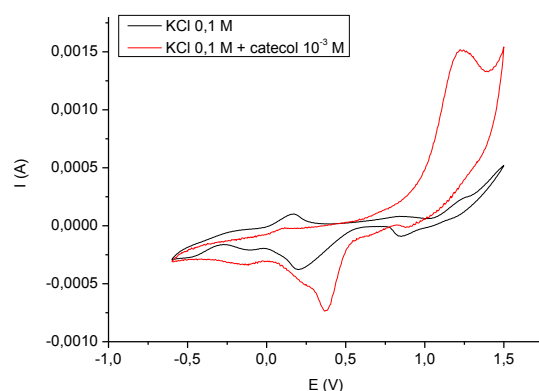


Figura 41: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs+CoPc para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

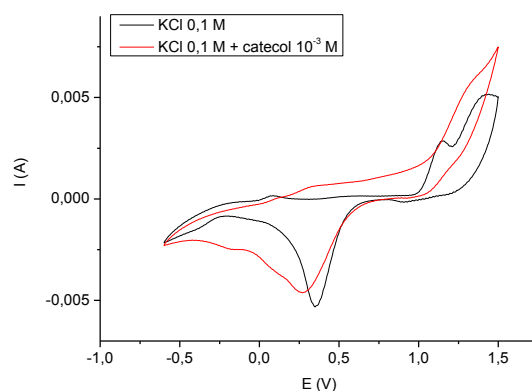


Figura 42: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs+CoPc para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

En estos gráficos se puede ver diferencia con respecto a la ftalocianina de cobalto (figuras 23 y 24) y las nanopartículas por separado (figuras 35 y 36). Se observa que la respuesta ha cambiado apareciendo diferentes picos. En primer lugar, para la medida de la disolución de KCl 0,1 M (negro) se observan los picos de reducción característicos de las nanopartículas de oro a +0,2 V para la espuma de carbono de 20 PPI y a +0,4 V para la espuma de

carbono de 100 PPI. También aparece un pico de oxidación a +1,25 V tanto para la espuma de carbono de 20 PPI como para la de 100 PPI, siendo para la espuma de carbono de 100 PPI más pronunciado.

En la respuesta de los sensores en la disolución de catecol de concentración 10^{-3} M (rojo) se observa que para el pico de oxidación se llega a valores sensiblemente mayores de intensidad, llegando a intensidades de +0,005 A frente a los +0,001 A que se llega en el caso de encontrarse sin modificar y con la modificación con CoPc y los +0,002 A que llega en el caso de la modificación con AuNPs. Para el caso del pico de reducción sucede lo mismo, que adquiere, respectivamente, valores de intensidad mayores que los obtenidos hasta el momento.

Seguidamente se realiza el estudio de la respuesta de la espuma de carbono modificada con nanopartículas de oro y ftalocianina de cobalto frente a diferentes concentraciones de catecol, representado en las figuras 43 y 44.

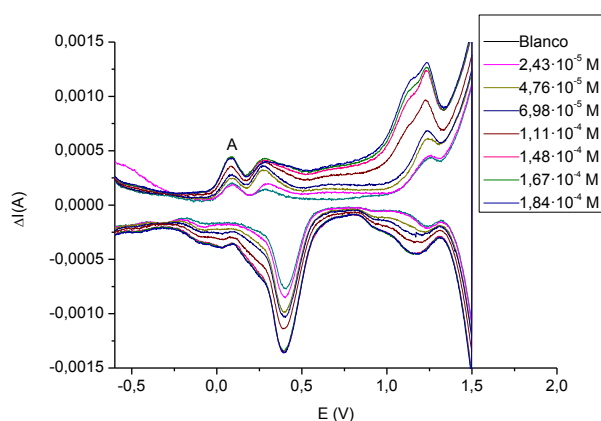


Figura 43: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs+CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

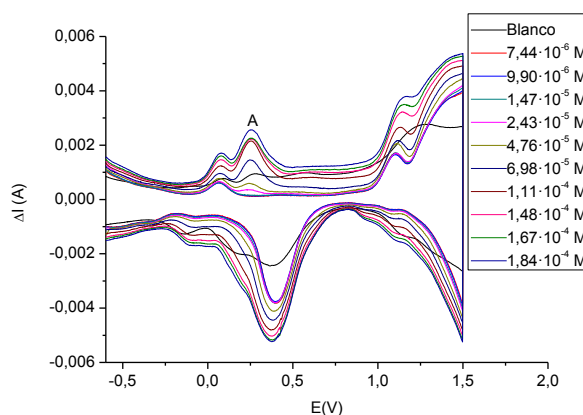


Figura 44: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs+CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

Se puede ver que en este caso tampoco aparece ningún pico que se pueda relacionar con el catecol en la zona de reducción, en la que se observa el pico correspondiente a las nanopartículas de oro. Por tanto, solo se ve un pico a +0,3 V que aumenta su intensidad para concentraciones crecientes de catecol en la zona de oxidación para ambas espumas de carbono, tanto para la espuma de carbono de 20 PPI como para la espuma de carbono 100 PPI.

Seguidamente se representan las intensidades de pico frente a la concentración para obtener las rectas de calibrado representadas en las figuras 45 y 46.

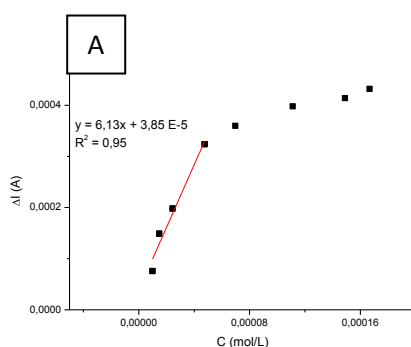


Figura 45: Recta de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs+CoPc para el pico de oxidación a + 0,1 V.

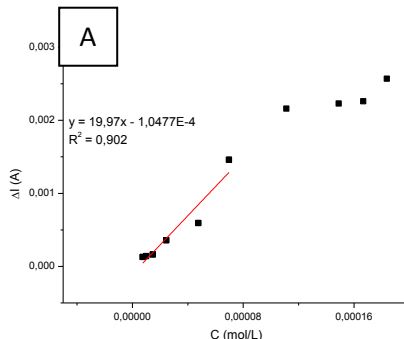


Figura 46: Recta de calibrado espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs+CoPc. Pico de oxidación a + 0,3 V.

En las figuras 45 y 46 se observa cómo, al igual que ocurriría para las espumas de carbono modificadas con nanopartículas de oro (figuras 39 y 40), los sensores llegan a saturarse. Por lo tanto, para realizar los cálculos solo se tomaran los puntos que se ajusten a la recta, teniendo en los dos casos valores del coeficiente de determinación (R^2) superiores a 0,9. Utilizando las rectas de calibrado se han calculado los valores de límite de detección y sensibilidad que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Valores de límite de detección y sensibilidad para las espumas de carbono modificadas con CoPc+AuNPs.

		Oxidación 1 (A)
Espuma 20 PPI	LD (M)	$7,43 \cdot 10^{-7}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	6,13
Espuma 100 PPI	LD (M)	$1,17 \cdot 10^{-6}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	19,97

3.3 Evaluación de la reproducibilidad de las medidas

Debido a que las ftalocianinas metálicas utilizadas son solubles en cloroformo, para estudiar la reproducibilidad de los sensores construidos modificando las espumas de carbono, éstas se limpian con cloroformo en un baño de ultrasonidos durante un tiempo de 15 minutos aproximadamente. Como las disoluciones de las ftalocianinas metálicas son coloreadas, cambiando la disolución de cloroformo se puede ver como no se desprende más ftalocianina de la espuma de carbono. Cuando esto sucede, se saca la espuma de carbono del vial con cloroformo y se deja secar. Después de secarse, esta misma espuma de carbono se vuelve a modificar con la misma ftalocianina de cobalto, y para la misma concentración (1 g /L). Una vez que tenemos modificadas las espumas de carbono se realiza la voltamperometría cíclica para caracterizarla en KCl 0,1 M, como se muestra en las figuras 47 y 48.

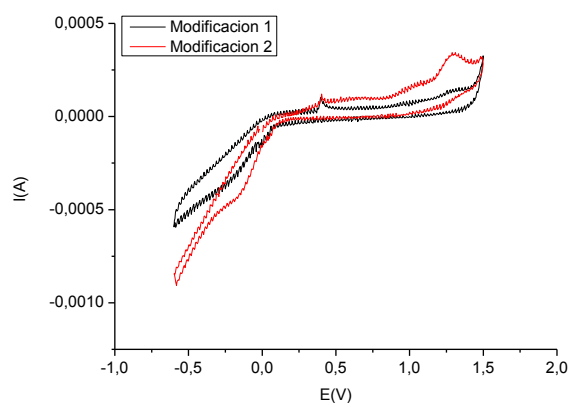


Figura 47: Voltamperometría cíclica obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) en una disolución de KCl 0,1 M,

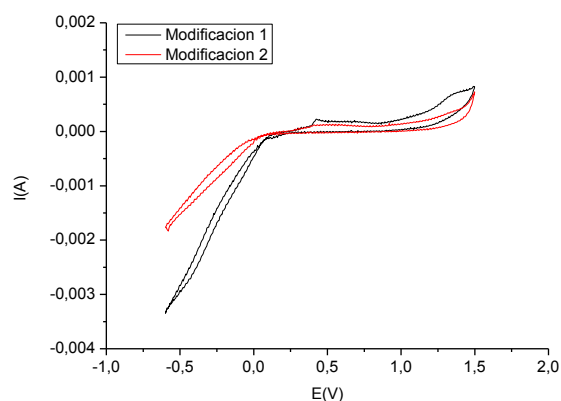


Figura 48: Voltamperometría cíclica obtenida para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con CoPc por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) en una disolución de KCl 0,1 M,

Como se ve en las imágenes, el voltamperograma resultante para la segunda modificación es diferente que el primero por lo que visualmente no se puede asegurar que con la segunda modificación la espuma de carbono quede igual que con la primera modificación.

A continuación, se realiza la voltamperometría cíclica en catecol para caracterizar la espuma de carbono modificada con CoPc por segunda vez.

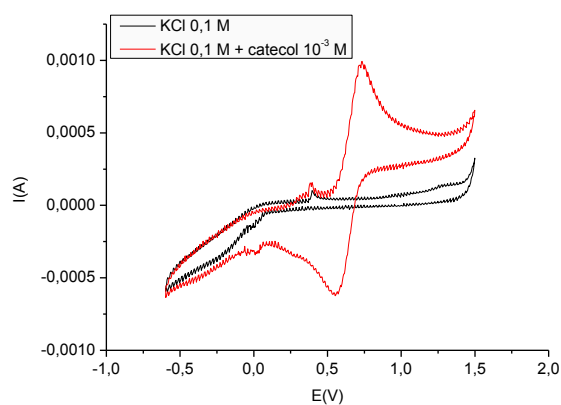


Figura 49: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada por segunda vez, para disolución de KCl 0,1 M (negro) y para disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

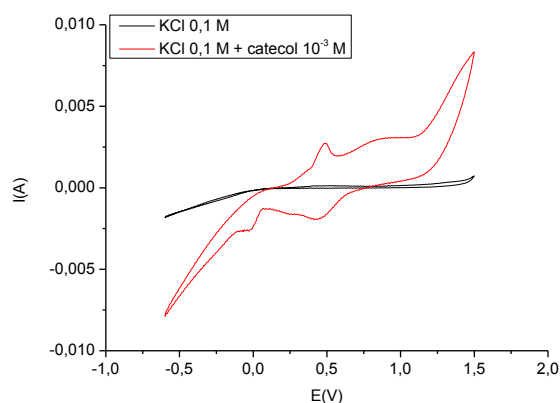


Figura 50: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada por segunda vez, para disolución de KCl 0,1 M (negro) y para disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).

La forma que tienen las gráficas de las figuras 49 y 50, correspondientes a la disolución de KCl 0,1 M (negro) es muy parecida a las que teníamos en el caso de haberlas modificado por primera vez, que se observan en las figuras 23 y 24, aunque no son completamente iguales. Sin embargo, comparando las gráficas correspondientes a la disolución de catecol 10^{-3} M (rojo) con las obtenidas para las espumas de carbono modificadas por primera vez con la misma ftalocianina de cobalto, que también se pueden ver en las figuras 23 y 24, se observan diferencias mayores para la espuma de carbono de 100 PPI, ya que se observa que desaparecen los picos correspondientes a la oxidación y reducción del catecol. Para la espuma de carbono de 20 PPI las diferencias no son tan pronunciadas, ya que se siguen viendo los picos correspondientes a la oxidación y reducción del catecol, aunque con una forma algo diferente. Esto podría significar que la segunda modificación solo es posible para espumas de carbono de 20 PPI, aunque la conclusión se sacará a partir del valor del coeficiente de variación.

A continuación se lleva a cabo la voltamperometría de onda cuadrada para diferentes concentraciones de catecol.

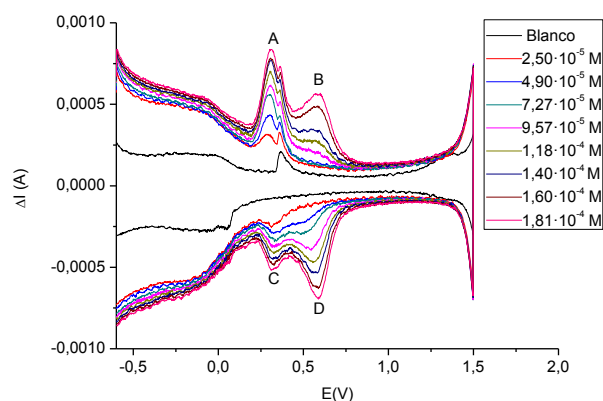


Figura 51: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada por segunda vez con CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

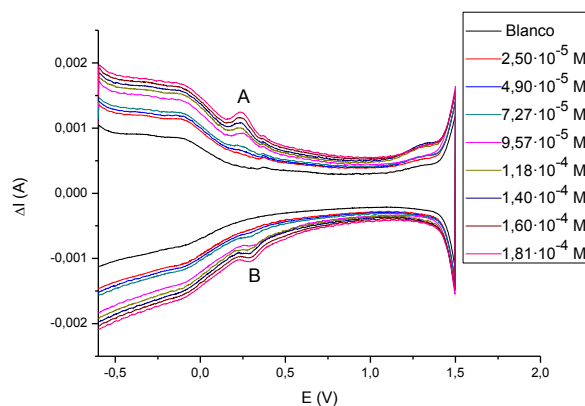


Figura 52: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada por segunda vez con CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.

Las figuras 51 y 52 muestran la voltamperometria de onda cuadrada para diferentes concentraciones de catecol para las espumas de carbono de 20 PPI y 100 PPI, respectivamente. En ellas, si nos fijamos en los picos que aparecen al aumentar la concentración de catecol, a primera vista se observa como los picos son prácticamente iguales, hay dos picos de oxidación y otros dos de reducción en la espuma de carbono de 20 PPI, y uno de oxidación y otro de reducción para la espuma de carbono de 100 PPI, vistos en la figura 25 y 26. Representando la intensidad máxima de cada pico para las diferentes concentraciones de catecol y ajustando los puntos a una recta, obtenemos las rectas de calibrado de las figuras 53 y 54.

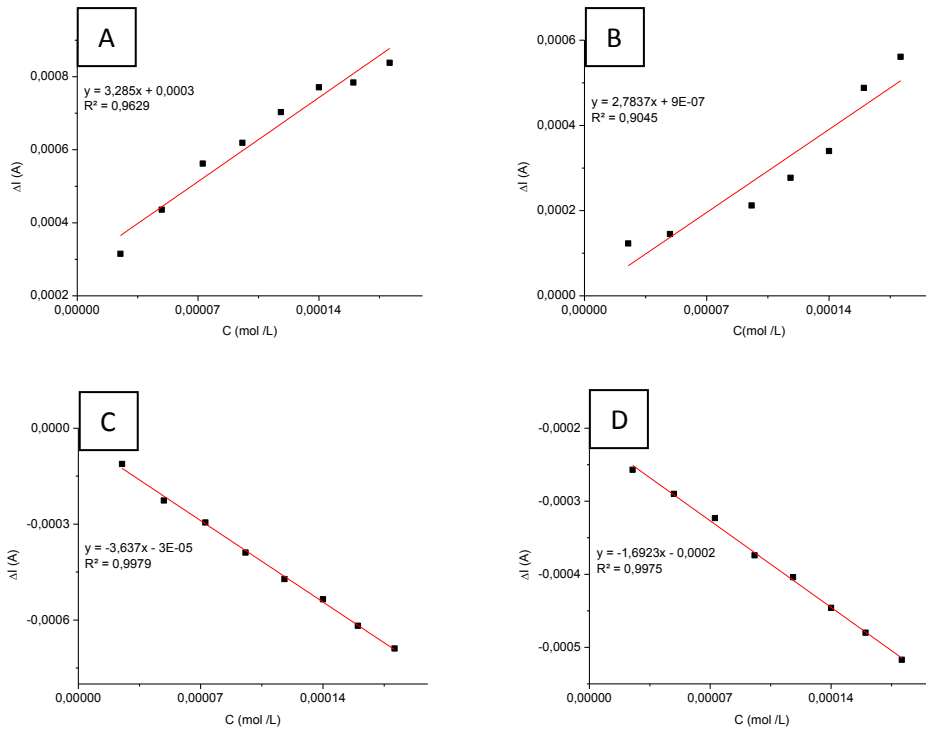


Figura 53: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc por segunda vez. A) Pico de oxidación a +0,3 V. B) Pico de oxidación a +0,6 V. C) Pico de reducción a +0,3 V. D) Pico de reducción a +0,6 V.

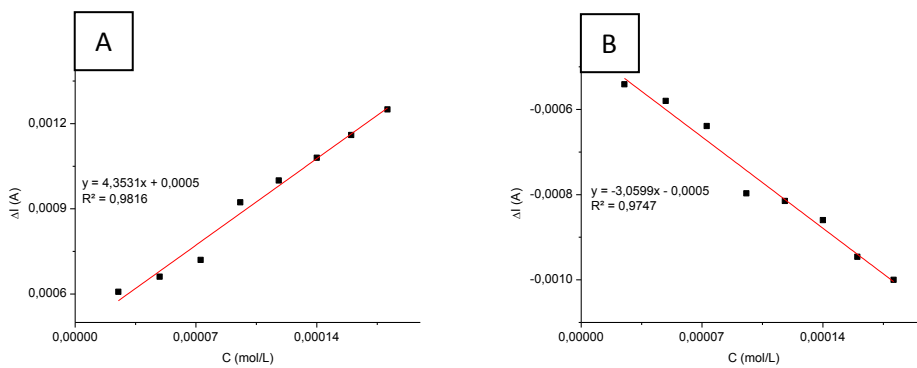


Figura 54: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con CoPc por segunda vez. A) Pico de oxidación a +0,3 V. B) Pico de reducción a +0,6 V.

En las figuras 53 y 54 vemos como tenemos buen ajuste en las rectas de calibrado, teniendo solo un valor del coeficiente de determinación (R^2) inferior a 0,95 para el pico B de la espuma de carbono de 20 PPI.

Tabla 8: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono modificadas con CoPc por segunda vez

		Oxidación 1 (A)	Oxidación 2 (B)	Reducción 1 (C)	Reducción 2 (D)
Espuma 20 PPI	LD (M)	$9,89 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
	Pendiente ($\Delta A/M$)	3,28	2,78	-3,63	-1,69
Espuma 100 PPI	LD (M)	$3,26 \cdot 10^{-5}$	-	$3,75 \cdot 10^{-5}$	-
	Pendiente ($\Delta A/M$)	4,35	-	-3,06	-

Comparando la tabla 8 con la tabla 4, en la tabla 8 se puede ver como los límites de detección empeoran ligeramente para las dos porosidades. En el caso de la pendiente de la recta de calibrado, los valores son muy similares para ambas espumas de carbono.

Con estos resultados no se puede tomar una conclusión que justifique que sea posible realizar segundas modificaciones, ya que los valores difieren con los de la primera modificación y no se puede asegurar que las espumas de carbono puedan ser modificadas por segunda vez.

Para comparar las voltamperometrías de onda cuadrada, se toman las gráficas obtenidas para la última adición de catecol, en la que la concentración es más elevada, de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M, y se representan juntas para la primera y la segunda modificación como se muestra en las figuras 55 y 56.

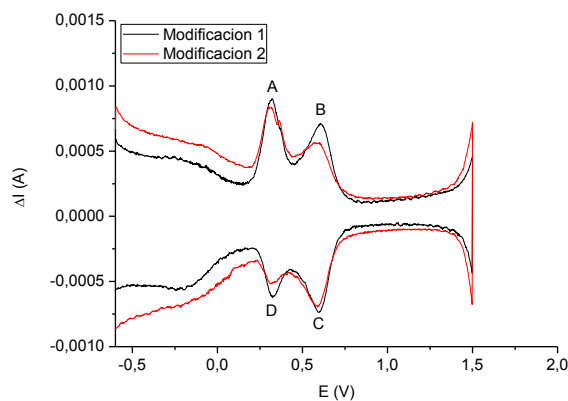


Figura 55: Comparación de voltamperometrías de onda cuadrada para las espumas de carbono de 20 PPI modificadas por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) para concentración de catecol de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M en KCl 0,1 M.

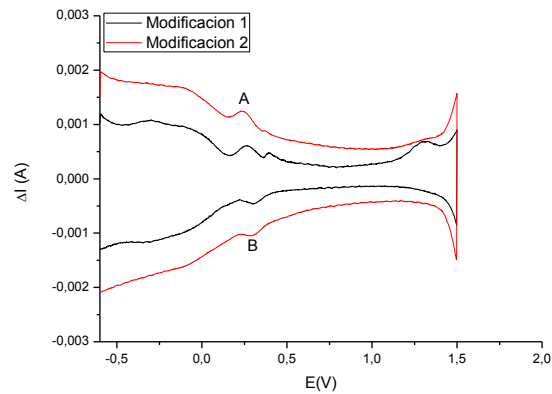


Figura 56: Comparación de voltamperométrías de onda cuadrada para las espumas de carbono de 100 PPI modificadas por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) para concentración de catecol de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M en KCl 0,1 M.

Comparando ambas figuras, se observa cómo la respuesta es más similar para la espuma de carbono de 20 PPI que para la espuma de carbono de 100 PPI. En la figura 55 se observa que para la espuma de 20 PPI en el pico A y C se son más parecidos que los picos B y D. En el voltamperograma de onda cuadrada mostrado en la figura 56 correspondiente a la espuma de carbono de 100 PPI modificado por segunda vez, se ve como en la segunda modificación ha aumentado la corriente faradaica y ha desaparecido el pico que aparecía a +1,3 V.

Si comparamos numéricamente estos resultados utilizando el coeficiente de variación, que se define como el cociente de la desviación típica de las dos medidas entre la media de las dos medidas, como se indica en la ecuación 4:

$$CV (\%) = \frac{\sigma}{|\bar{x}|} \cdot 100\% \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Donde σ es la desviación típica y $|\bar{x}|$ es la media de los valores de intensidad en el máximo de los picos.

Tabla 9: Coeficientes de variación de la intensidad en el máximo de los picos redox para las espumas de carbono modificadas por primera y segunda vez para una disolución de catecol de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M en KCl 0,1 M.

		Oxidación 1 (A)	Oxidación 2 (B)	Reducción 1 (C)	Reducción 2 (D)
Espuma 20 PPI	CV (%)	5,19	16,9	4,8	12,4
Espuma 100 PPI		53,61	-	54,8	-

En la tabla 9 se ve como, al igual que se observaba en las figuras 55 y 56, la reproducibilidad es mayor para la espuma de carbono de 20 PPI que para la de 100 PPI. Dentro de los valores de la espuma de carbono de 20 PPI, se puede ver como la reproducibilidad es mayor para el primer pico de oxidación (A) y para el primer pico de reducción (C).

3.4 Estudio de la repetibilidad de las medidas

En este apartado se estudia la capacidad que tienen los sensores para ofrecer la misma respuesta una vez que ya se ha medido con el sensor. Para ello, con la espuma modificada con bisftalocianina de lutecio se realizan cinco medidas a la disolución de catecol de concentración 10^{-3} M en KCl 0,1 M mediante voltamperometría de onda cuadrada.

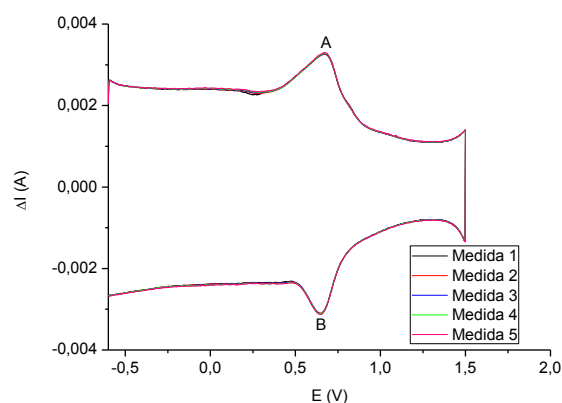


Figura 57: Voltamperometría de onda cuadrada para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con ftalocianina de lutecio para una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M.

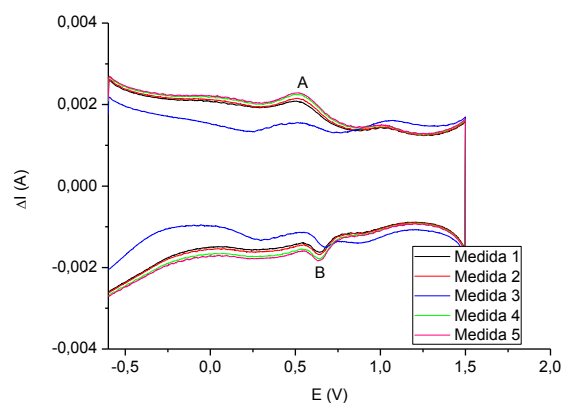


Figura 58: Voltamperometría de onda cuadrada para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con ftalocianina de lutecio para una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M.

En la figura 57 se puede observar como para la espuma de carbono de 20 PPI los voltamperogramas se encuentran prácticamente solapados en todos los puntos, mientras que para la espuma de 100 PPI, representado en la figura 58, los voltamperogramas se encuentran más separados.

Tabla 10: Valores del coeficiente de variación en % para varias medidas realizadas con el mismo sensor a una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M.

		Oxidación 1 (A)	Reducción 1 (B)
Espuma 20 PPI	CV (%)	0,48	0,35
Espuma 100 PPI		14,20	9,53

La tabla 10 muestra los coeficientes de variación calculados, y se observa como para las espumas de carbono de 20 PPI se obtiene un coeficiente de variación menor del 1%, mientras que para las espumas de carbono de 100 PPI las medidas tienen un coeficiente de variación de entorno al 10% aproximadamente, lo que nos muestra que nuestros sensores tienen una buena repetibilidad.

3.5 Comparación entre las diferentes modificaciones realizadas a las espumas de carbono

A continuación, se muestra la respuesta de las espumas de carbono y las diferentes modificaciones en una disolución de KCl 0,1 M, tanto en voltamperometría cíclica como en voltamperometría de onda cuadrada, en las que se pueden ver las diferencias que hay en cada modificación realizada a las espumas de carbono. En primer lugar se muestra la comparación de dos espumas de carbono con respecto a la concentración de ftalocianina de cobalto en la figura 59.

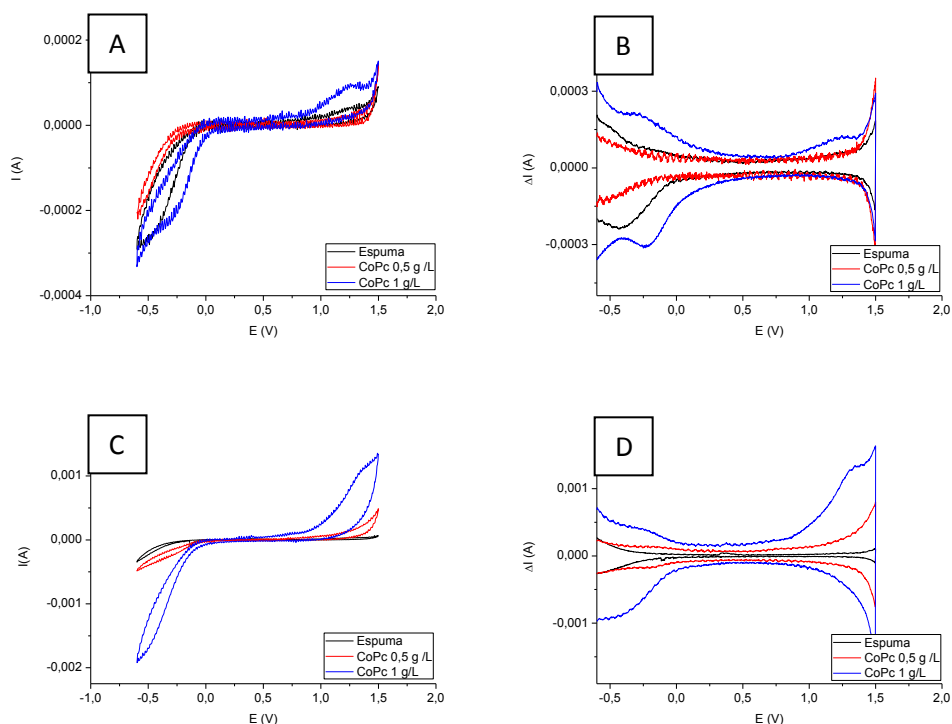


Figura 59: Comparación de espumas de carbono modificadas con diferente concentración de CoPc, para la medida de una disolución de KCl 0,1 M. A) Voltamperometría cíclica para espuma de 20 PPI. B) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma de 20 PPI. C) Voltamperometría cíclica para espuma de 100 PPI. D) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma de 100 PPI.

Se pueden observar, tanto en la voltamperometría cíclica como en las voltamperometría de onda cuadrada, que con respecto a la espuma de carbono sin modificar (línea negra), la espuma modificada con ftalocianina de cobalto de concentración 0,5 g/L (línea roja) tiene una respuesta similar a la espuma de carbono sin modificar, ya que los voltamperogramas correspondientes se solapan prácticamente en todos los puntos; mientras que, en la espuma modificada con ftalocianina de cobalto de concentración 1 g/L (línea azul) se ve que el voltamperograma es diferente porque la espuma de carbono se ha modificado.

En la figura 60 se muestran las diferentes respuestas obtenidas para las espumas de carbono de 20 PPI modificadas con CoPc, con AuNPs, y con AuNPs + CoPc.

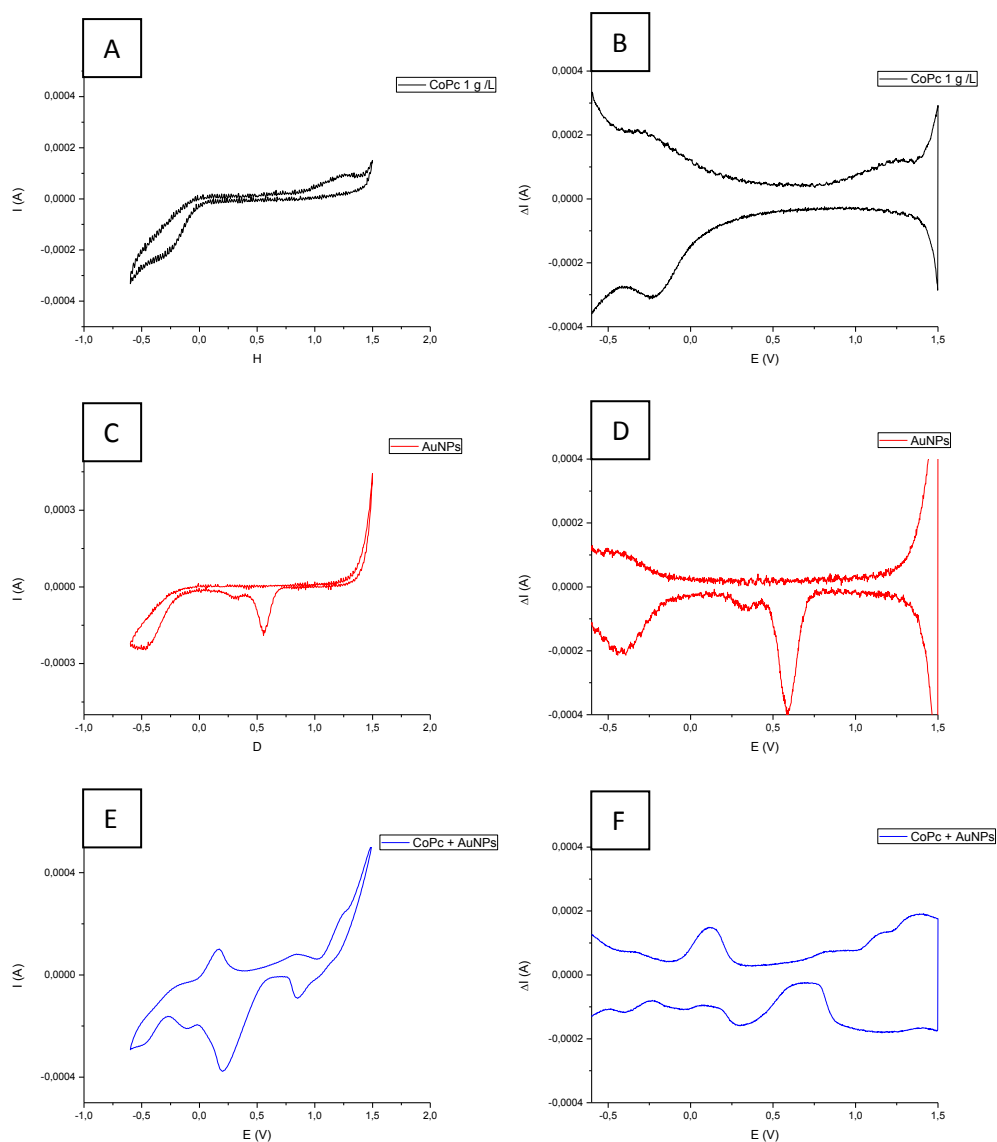


Figura 60: Comparación de espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc y AuNPs para la medida de una disolución de KCl 0,1 M. A) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc. B) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc. C) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con AuNPs. D) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con AuNPs. E) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc + AuNPs. F) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc + AuNPs.

En la figura 60 se observa la sinergia que presentan las nanopartículas de oro con la ftalocianina de cobalto, para las espumas de carbono de 20 PPI. En los voltamperogramas correspondientes a la mezcla de CoPc + AuNPs (líneas azules) se observa que la intensidad de los picos es superior a los casos de tener CoPc y AuNPs por separado. Además, se observa que el pico correspondiente a las nanopartículas de oro se desplaza de los +0,5 V a +0,2 V para el caso de tener CoPc + AuNPs.

A continuación, en la figura 61, se muestra esta comparación para espumas de carbono de 100 PPI.

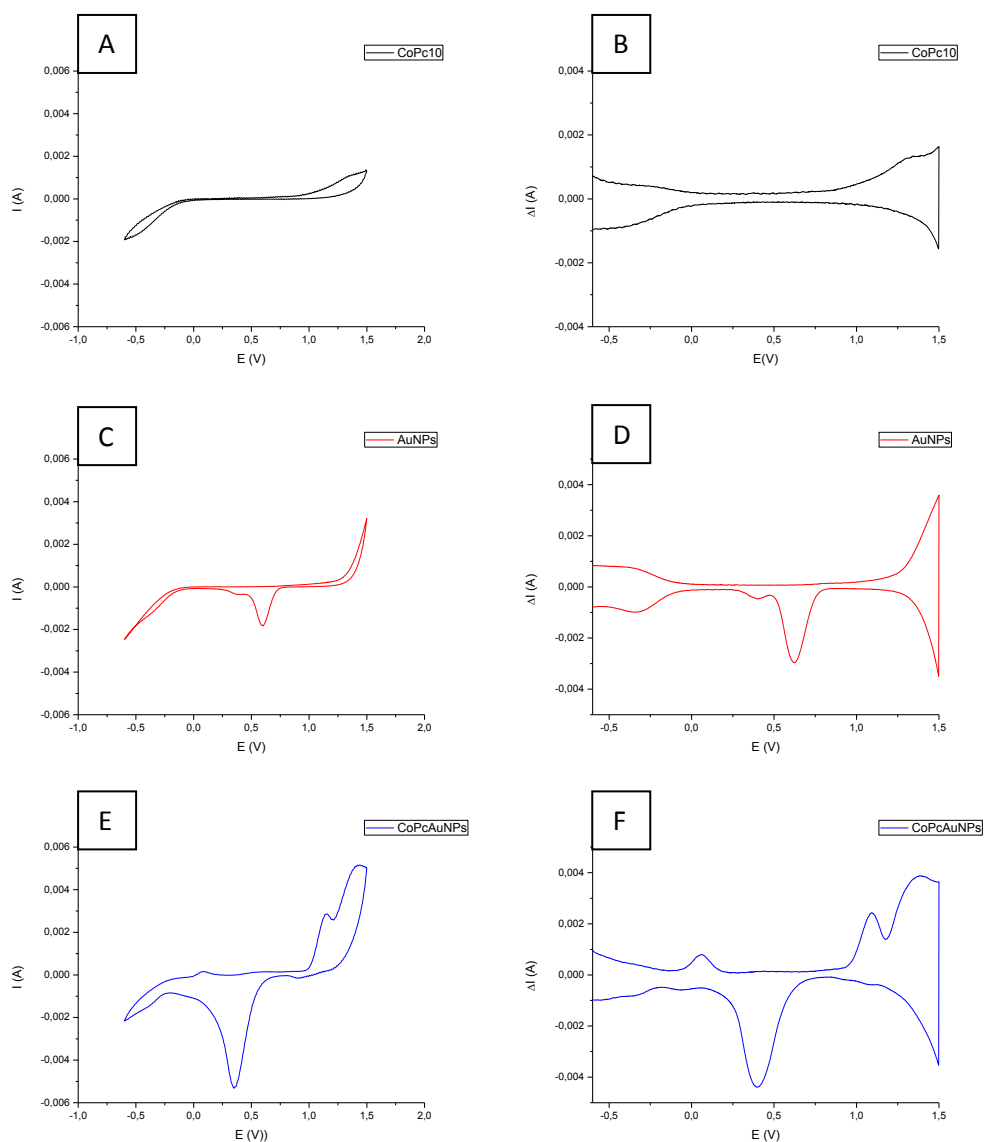


Figura 61: Comparación de espuma de carbono de 100 PPI modificada con CoPc y AuNPs para la medida de una disolución de KCl 0,1 M. A) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc. B) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc. C) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con AuNPs. D) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con AuNPs. E) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc + AuNPs. F) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc + AuNPs.

Se observa, al igual que ocurría para las espumas de carbono de 20 PPI, que la respuesta para espumas modificadas con CoPc + AuNPs es mejor a las modificaciones por separado, mostrando mayores intensidades en los picos de oxidación y reducción. En este caso, el pico correspondiente a las nanopartículas de oro también se desplaza de +0,6 V a +0,4 V.

A continuación, en la tabla 11, se resumen los valores de sensibilidad y límite de detección, tanto para las espumas de carbono sin modificar como para las diferentes modificaciones que se han realizado, en la que se pueden

comparar fácilmente todos los valores obtenidos. En ella podemos ver que el menor límite de detección se obtiene cuando tenemos las espumas de carbono modificadas con AuNPs y CoPc conjuntamente.

Tabla 11: Comparación de los valores de sensibilidad y límite de detección para los diferentes modificadores de las espumas de carbono.

			Oxidación 1 (A)	Oxidación 2 (B)	Reducción 1 (C)	Reducción 2 (D)
Espuma sin modificar	20 PPI	LD (M)	$6,63 \cdot 10^{-6}$	$8,43 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$
		Pendiente ($\Delta A/M$)	2,58	3,50	-2,01	-2,93
	100 PPI	LD (M)	$5,96 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$8,96 \cdot 10^{-6}$
		Pendiente ($\Delta A/M$)	2,06	1,03	-1,95	-1,38
Ftalocianina de cobalto 1 g/L	20 PPI	LD (M)	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
		Pendiente ($\Delta A/M$)	3,61	4,11	-4,20	-2,49
	100 PPI	LD (M)	$2,28 \cdot 10^{-5}$	-	$5,21 \cdot 10^{-5}$	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	2,26	-	-1,32	-
Bisftalocianina de lutecio 1 g/L	20 PPI	LD (M)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$	-	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	2,82	5,94	-	-
	100 PPI	LD (M)	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	-	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	1,54	1,4	-	-
Nanopartículas de oro	20 PPI	LD (M)	$3,74 \cdot 10^{-6}$	$6,96 \cdot 10^{-6}$	-	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	3,59	5,72	-	-
	100 PPI	LD (M)	$5,76 \cdot 10^{-7}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	-	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	18,11	6,31	-	-
Nanopartículas de oro + ftalocianina de cobalto	20 PPI	LD (M)	$7,43 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	6,13	-	-	-
	100 PPI	LD (M)	$1,17 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	19,97	-	-	-
Ftalocianina de cobalto (2° modificación)	20 PPI	LD (M)	$9,89 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$
		Pendiente ($\Delta A/M$)	3,28	2,78	-3,63	-1,69
	100 PPI	LD (M)	$3,26 \cdot 10^{-5}$	-	$3,75 \cdot 10^{-6}$	-
		Pendiente ($\Delta A/M$)	4,35	-	-3,06	-

En la tabla 11 se puede observar que las nanopartículas de oro mejoran considerablemente el sensor, obteniendo valores de sensibilidad muy superiores a los demás casos. Además, se alcanzan valores de límite de

Cálculos y resultados

detección del orden de 10^{-7} M, lo que no se consigue con ninguna otra modificación.

Conclusiones

4. Conclusiones

En este trabajo se han desarrollado sensores electroquímicos basados en espumas de carbono con dos porosidades diferentes para la detección de catecol en disolución acuosa. Los sensores se han construido modificando espumas de carbono con diferentes materiales electrocatalíticos que favorecen la transferencia electrónica entre la disolución y la espuma de carbono, lo que facilita que sucedan las reacciones de oxidación y reducción. Los parámetros principales que se han estudiado para caracterizar estos sensores han sido el límite de detección y la sensibilidad.

Se han conseguido alcanzar límites de detección del orden de 10^{-7} M, y sensibilidades de 19,97 A/M, conseguidos combinando dos de los materiales electrocatalíticos, ftalocianina de cobalto y nanopartículas de oro en piezas de espuma de carbono, por lo que vemos que estos dos materiales juntos nos dan la mejor respuesta mostrando sinergia entre ellos.

También se ha comprobado como los sensores presentan una buena repetibilidad, ya que son capaces de medir varias veces mostrando un resultado prácticamente invariable.

Por otro lado, hemos encontrado que la reproducibilidad es mejor para las espumas de carbono de 20 PPI, que presentan menores coeficientes de variación.

Estos nuevos sensores podrán ir incorporados a la lengua electrónica para la detección del catecol.

Bibliografía

5. Bibliografía

- [1] I. W. Kusuma *et al.*, “Biological Activity and Phytochemical Analysis of Three Indonesian Medicinal Plants, *Murraya koenigii*, *Syzygium polyanthum* and *Zingiber purpurea*,” *J. Acupunct. Meridian Stud.*, vol. 4, no. 1, pp. 75–79, 2011.
- [2] A. Gutiérrez Maydata, “Vino, Polifenoles Y Protección a La Salud,” *Rev. Cuba. Aliment Nutr.*, vol. 16, no. 2, pp. 134–141, 2002.
- [3] J. Chen, B. Gu, E. J. LeBoeuf, H. Pan, and S. Dai, “Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions,” *Chemosphere*, vol. 48, no. 1, pp. 59–68, 2002.
- [4] Q. Chen, J. Zhao, S. Chaitep, and Z. Guo, “Simultaneous analysis of main catechins contents in green tea (*Camellia sinensis* (L.)) by Fourier transform near infrared reflectance (FT-NIR) spectroscopy,” *Food Chem.*, vol. 113, no. 4, pp. 1272–1277, 2009.
- [5] X. Gu, L. Creasy, A. Kester, and M. Zeece, “Capillary electrophoretic determination of resveratrol in wines,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 3223–3227, 1999.
- [6] S. P. Wang and K. J. Huang, “Determination of flavonoids by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1032, no. 1–2, pp. 273–279, 2004.
- [7] A. P. Sobolev *et al.*, “A multi-methodological approach in the study of Italian PDO ‘Cornetto di Pontecorvo’ red sweet pepper,” *Food Chem.*, vol. 255, pp. 120–131, 2018.
- [8] C. Zhang, C. L.-C. Suen, C. Yang, and S. Y. Quek, “Antioxidant capacity and major polyphenol composition of teas as affected by geographical location, plantation elevation and leaf grade,” *Food Chem.*, vol. 244, pp. 109–119, 2018.
- [9] V. Spínola, E. J. Llorent-Martínez, and P. C. Castilho, “Antioxidant polyphenols of Madeira sorrel (*Rumex maderensis*): How do they survive to in vitro simulated gastrointestinal digestion?,” *Food Chem.*, vol. 259, pp. 105–112, 2018.
- [10] N. Fayeulle *et al.*, “Characterization of new flavan-3-ol derivatives in fermented cocoa beans,” *Food Chem.*, vol. 259, pp. 207–212, 2018.
- [11] J. Dai and R. J. Mumper, “Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties,” *Molecules*, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352, 2010.
- [12] N. Caporaso, M. B. Whitworth, M. S. Fowler, and I. D. Fisk, “Hyperspectral imaging for non-destructive prediction of fermentation index, polyphenol content and antioxidant activity in single cocoa

- beans," *Food Chem.*, vol. 258, pp. 343–351, 2018.
- [13] A. I. Negueruela Suberviola, J. F. Echávarri Granado, F. Ayala Zurbano, and A. M. Lomas Esteban, "Colorimetria en vinos," *Zubia.Monografías*, no. 7. pp. 151–166, 1995.
- [14] T. W. Caldas *et al.*, "Phenolic compounds recovery from grape skin using conventional and non-conventional extraction methods," *Ind. Crops Prod.*, vol. 111, pp. 86–91, 2018.
- [15] L. Luo *et al.*, "Preparative separation of grape skin polyphenols by high-speed counter-current chromatography," *Food Chem.*, vol. 212, pp. 712–721, 2016.
- [16] R. Ríos-Reina, D. L. García-González, R. M. Callejón, and J. M. Amigo, "NIR spectroscopy and chemometrics for the typification of Spanish wine vinegars with a protected designation of origin," *Food Control*, vol. 89, pp. 108–116, 2018.
- [17] E. F. Newair, P. A. Kilmartin, and F. Garcia, "Square wave voltammetric analysis of polyphenol content and antioxidant capacity of red wines using glassy carbon and disposable carbon nanotubes modified screen-printed electrodes," *Eur. Food Res. Technol.*, pp. 1–13, 2018.
- [18] K. L. Ng, G. H. Tan, and S. M. Khor, "Graphite nanocomposites sensor for multiplex detection of antioxidants in food," *Food Chem.*, vol. 237, pp. 912–920, 2017.
- [19] R. Muñoz *et al.*, "A different approach for the analysis of grapes: using the skin as sensing element," *Food Res. Int.*, vol. 107, pp. 544–550, 2018.
- [20] A. H. Oghli, E. Alipour, and M. Asadzadeh, "Development of a novel voltammetric sensor for the determination of methamphetamine in biological samples on the pretreated pencil graphite electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 5, no. 13, pp. 9674–9682, 2018.
- [21] A. González-Calabuig and M. del Valle, "Voltammetric electronic tongue to identify Brett character in wines. On-site quantification of its ethylphenol metabolites," *Talanta*, vol. 179, pp. 70–74, 2018.
- [22] A. González-Calabuig, X. Cetó, and M. Del Valle, "A voltammetric electronic tongue for the resolution of ternary nitrophenol mixtures," *Sensors*, vol. 18, no. 1, pp. 1–11, 2018.
- [23] F. Shrouf, J. Ordieres, and G. Miragliotta, "Smart factories in Industry 4.0: A review of the concept and of energy management approached in production based on the Internet of Things paradigm," in *2014 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management*, 2014, pp. 697–701.
- [24] A.-R. Sadeghi, C. Wachsmann, and M. Waidner, "Security and privacy

- challenges in industrial internet of things,” in *Proceedings of the 52nd Annual Design Automation Conference on - DAC '15*, 2015, pp. 1–6.
- [25] Y. P. Tsang, K. L. Choy, C. H. Wu, G. T. S. Ho, H. Y. Lam, and V. Tang, “An intelligent model for assuring food quality in managing a multi-temperature food distribution centre,” *Food Control*, vol. 90, pp. 81–97, 2018.
- [26] L. Manning, “Categorizing food-related illness: have we got it right?,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 57, no. 9, pp. 1938–1949, 2017.
- [27] F. Winqvist, P. Wide, and I. Lundström, “An electronic tongue based on voltammetry,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 357, no. 1–2, pp. 21–31, 1997.
- [28] P. Ciosek and W. Wróblewski, “Sensor arrays for liquid sensing – electronic tongue systems,” *Analyst*, vol. 132, no. 10, p. 963, 2007.
- [29] X. Cetó *et al.*, “Determination of total polyphenol index in wines employing a voltammetric electronic tongue,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 732, pp. 172–179, 2012.
- [30] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, “A brief history of electronic noses,” *Sensors Actuators B*, vol. 19, pp. 18–19, 1994.
- [31] F. Röck, N. Barsan, and U. Weimar, “Electronic nose: Current status and future trends,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 705–725, 2008.
- [32] X. Cetó *et al.*, “Electronic tongues to assess wine sensory descriptors,” *Talanta*, vol. 162, pp. 218–224, 2017.
- [33] M. V. Moreno-Arribas and M. C. Polo, *Wine Chemistry and Biochemistry*. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [34] A. Castro-Marín, A. G. Buglia, C. Riponi, and F. Chinnici, “Volatile and fixed composition of sulphite-free white wines obtained after fermentation in the presence of chitosan,” *Food Sci. Technol.*, vol. 93, no. February, pp. 174–180, 2018.
- [35] P. Alessio, C. S. Martin, J. A. de Saja, and M. L. Rodriguez-Mendez, “Mimetic biosensors composed by layer-by-layer films of phospholipid, phthalocyanine and silver nanoparticles to polyphenol detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 233, pp. 654–666, 2016.
- [36] C. M. Oliveira, A. C. S. Ferreira, V. De Freitas, and A. M. S. Silva, “Oxidation mechanisms occurring in wines,” *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 1115–1126, 2011.
- [37] P. Comuzzo, F. Battistutta, M. Vendrame, M. S. Páez, G. Luisi, and R. Zironi, “Antioxidant properties of different products and additives in white wine,” *Food Chem.*, vol. 168, pp. 107–114, 2015.
- [38] M. K.-B. Manfred Weber, Markus Weber, “Phenol derivatives,” *Ullman's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 26, pp. 503–519, 2012.

- [39] J. C. Danilewicz, J. T. Seccombe, and J. Whelan, "Mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulfur dioxide in model wine and wine," *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 59, no. 2, pp. 128–136, 2008.
- [40] W. Westerhof and T. J. Kooyers, "Hydroquinone and its analogues in dermatology - a potential health risk," *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 4, no. 2, pp. 55–59, 2005.
- [41] M. Son and T. H. Park, "The bioelectronic nose and tongue using olfactory and taste receptors: Analytical tools for food quality and safety assessment," *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 371–379, 2018.
- [42] R. Pallas-Areny and J. G. Webster, *Sensors and signal conditioning - 2^o ed - John Willey and sons, INC.* 2001.
- [43] M. R. Moliné and S. Alegret, "Los sensores químicos: una aportación a la instrumentación analítica," *Educ. Química*, vol. 8, no. 4, pp. 191–196, 1997.
- [44] R. Shiwaku *et al.*, "A printed organic amplification system for wearable potentiometric electrochemical sensors," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [45] P. Kassal, M. D. Steinberg, and I. M. Steinberg, "Wireless chemical sensors and biosensors: A review," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 266, pp. 228–245, 2018.
- [46] J. L. Ramírez, F. E. Annanouch, E. Llobet, and D. Briand, "Architecture for the efficient manufacturing by printing of heated, planar, resistive transducers on polymeric foil for gas sensing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 258, pp. 952–960, 2018.
- [47] G. Lal and D. C. Tiwari, "Investigation of nanoclay doped polymeric composites on piezoelectric Quartz Crystal Microbalance (QCM) sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 262, pp. 64–69, 2018.
- [48] A. G. Reyes, Alejandro Baeza, "Principios de electroquímica analítica," *Principios de Electroquímica Analítica*. pp. 1–77, 2011.
- [49] H. L. Lord, W. Zhan, and J. Pawliszyn, "Fundamentals and Applications of Needle Trap Devices," in *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, Elsevier, 2012, pp. 677–697.
- [50] M. A. Borrell and M. D. Salvador, "Materiales de carbono: del grafito al grafeno," *Textos Acad. Univ.*, vol. 2, p. 92, 2015.
- [51] M. L. Rodríguez-Mendez, C. García-Hernández, C. Medina-Plaza, C. García-Cabezón, and J. A. de Saja, "Multisensor systems based on phthalocyanines for monitoring the quality of grapes," *J. Porphy. Phthalocyanines*, pp. 1–6, 2016.
- [52] B. Ballesteros Moyano, "Nuevos sistemas dador-aceptor y ftalocianina-

- nanotubo: síntesis, caracterización y estudios fotofísicos,” 2008.
- [53] T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Elsevier Ltd, 1999.
- [54] C. Chen, E. B. Kennel, A. H. Stiller, P. G. Stansberry, and J. W. Zondlo, “Carbon foam derived from various precursors,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 8, pp. 1535–1543, 2006.
- [55] D. Lee *et al.*, “Simple fabrication of a highly sensitive and fast glucose biosensor using enzymes immobilized in mesocellular carbon foam,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 23, pp. 2828–2833, 2005.
- [56] M. Il Kim, Y. Ye, B. Y. Won, S. Shin, J. Lee, and H. G. Park, “A highly efficient electrochemical biosensing platform by employing conductive nanocomposite entrapping magnetic nanoparticles and oxidase in mesoporous carbon foam,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 2868–2875, 2011.
- [57] F. Wahab *et al.*, “Sensing Properties of Cobalt-Phthalocyanine-Based Multipurpose Sensor,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 4, pp. 2045–2052, 2017.
- [58] M. L. Rodríguez-Méndez *et al.*, “Improvement of electrocatalytic effect in voltammetric sensors based on phthalocyanines,” *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 20, pp. 413–420, 2016.
- [59] R. Gonzalez-Anton *et al.*, “Subphthalocyanines as electron mediators in biosensors based on phenol oxidases: application to the analysis of red wines,” *Electrochim. Acta*, vol. 255, pp. 239–247, 2017.
- [60] B. Kattel, L. Qin, T. R. Kafle, and W.-L. Chan, “Graphene field-effect transistor as a high-throughput platform to probe charge separation at donor–acceptor interfaces,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 1633–1641, Apr. 2018.
- [61] P. Jarka, T. Taski, W. J. Matysiak, B. Jarzbek, and B. Hajduk, “Manufacture of photovoltaic cells with hybrid organic–inorganic bulk heterojunction,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 33, no. 8, pp. 912–922, 2018.
- [62] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, “Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 801–802, 2000.
- [63] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, “Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15700–15707, 2006.
- [64] A. I. Ruiz Camuerga, “Desarrollo de sensores voltamétricos basados en la combinación de AuNP y ftalocianinas”, TFM, Universidad de Valladolid, 2016.

- [65] K. Zabetakis, W. E. Ghann, S. Kumar, and M. C. Daniel, "Effect of high gold salt concentrations on the size and polydispersity of gold nanoparticles prepared by an extended Turkevich-Frens method," *Gold Bull.*, vol. 45, no. 4, pp. 203–211, 2012.
- [66] L. M. Sousa, L. M. Vilarinho, G. H. Ribeiro, A. L. Bogado, and L. R. Dinelli, "An electronic device based on gold nanoparticles and tetraruthenated porphyrin as an electrochemical sensor for catechol," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 4, no. 12, pp. 1–11, 2017.
- [67] P. Zhao, N. Li, and D. Astruc, "State of the art in gold nanoparticle synthesis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 3–4, pp. 638–665, 2013.
- [68] M. Linaje, M. C. Quintanilla, A. González, J. L. del Valle, G. Alcaide, and M. L. Rodríguez-Méndez, "Improvement of the synthesis of lutetium bisphthalocyanine using the Taguchi method," *Analyst*, vol. 125, no. 2, pp. 341–346, 2000.
- [69] A. Sánchez Calvo, "Estudio de distintos transductores grafénicos en electrodos serigrafados," TFM, Universidad de Oviedo, 2012.

Indices

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de catecol.	10
Figura 2: Reacción de oxidación del catecol.	10
Figura 3: Molécula de hidroquinona.	11
Figura 4: Reacción de oxidación de la hidroquinona.	11
Figura 5: Esquema del funcionamiento de un sensor.	12
Figura 6: Barrido para la voltamperometría cíclica.	16
Figura 7: Barrido de potenciales para onda cuadrada.	16
Figura 8: Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.	17
Figura 9: Estructura de materiales de carbono: A) Nanotubo de carbono de pared simple. B) Grafeno. C) Fullerenos C ₆₀ . D) Espuma de carbono.	21
Figura 10: A) Ftalocianina de cobalto. B) Bisftalocianina de lutecio.	22
Figura 11: Espumas de carbono utilizadas como electrodos de trabajo, espumas de carbono de 20 PPI (izquierda) y espuma de carbono de 100 PPI (derecha).	26
Figura 12: Montaje de la celda electroquímica.	27
Figura 13: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI sin modificar, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).	31
Figura 14: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI sin modificar, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).	32
Figura 15: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI sin modificar para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	33
Figura 16: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI sin modificar para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	33
Figura 17: Rectas de calibrado de la espuma de de carbono de 20 PPI sin modificar. A) Pico de oxidación a +0,25 V. B) Pico de oxidación a +0,5 V. C) Pico de reducción a +0,25 V. D) Pico de reducción a +0,5 V.	35
Figura 18: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI sin modificar. A) Pico de oxidación a + 0,3 V. B) Pico de oxidación a + 0,6 V. C) Pico de reducción a + 0,2 V. D) Pico de reducción a + 0,5 V.	35
Figura 19: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc 0,5 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).	37
Figura 20: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc 0,5 g /L, para una disolución de	

KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	37
Figura 21: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 0,5 g/L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	38
Figura 22: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 0,5 g/L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	38
Figura 23: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	39
Figura 24: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	39
Figura 25: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	40
Figura 26: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	41
Figura 27: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución CoPc de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,25V. B) Pico de oxidación a + 0,6V. C) Pico de reducción a + 0,25V. D) Pico de reducción a + 0,6V.....	42
Figura 28: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de CoPc de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,25 V. C) Pico de reducción a + 0,25V.....	42
Figura 29: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de LuPc ₂ de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	44
Figura 30: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de LuPc ₂ de 1 g /L, para una disolución de KCl 0,1 M (negro) y para una disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	44
Figura 31: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución de LuPc ₂ de	

1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.....	45
Figura 32: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenida para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución de LuPc ₂ de 1 g /L para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.....	46
Figura 33: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con una disolución LuPc ₂ de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,5 V. B) Pico de oxidación a + 0,5 V.	46
Figura 34: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con una disolución LuPc ₂ de 1 g /L. A) Pico de oxidación a + 0,3 V. B) Pico de oxidación a + 0,6 V.	47
Figura 35: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).	48
Figura 36: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).	48
Figura 37: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	49
Figura 38: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	50
Figura 39: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs. A) Pico de oxidación a + 0,5 V. B) Pico de oxidación a + 1,2 V.	50
Figura 40: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs. A) Pico de oxidación a + 0,4 V. B) Pico de oxidación a + 0,6 V.	51
Figura 41: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs+CoPc para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).....	52
Figura 42: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs+CoPc para la disolución de KCl 0,1 M (negro) y para la disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10 ⁻³ M (rojo).....	52
Figura 43: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs+CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	53
Figura 44: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs+CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.	53

Figura 45: Recta de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con AuNPs+CoPc para el pico de oxidación a + 0,1 V.....	54
Figura 46: Recta de calibrado espuma de carbono de 100 PPI modificada con AuNPs+CoPc. Pico de oxidación a + 0,3 V.	54
Figura 47: Voltamperometría cíclica obtenida para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) en una disolución de KCl 0,1 M,	55
Figura 48: Voltamperometría cíclica obtenida para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con CoPc por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) en una disolución de KCl 0,1 M,	56
Figura 49: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 20 PPI modificada por segunda vez, para disolución de KCl 0,1 M (negro) y para disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	56
Figura 50: Voltamperometría cíclica para la espuma de carbono de 100 PPI modificada por segunda vez, para disolución de KCl 0,1 M (negro) y para disolución de KCl 0,1 M que contiene catecol 10^{-3} M (rojo).....	57
Figura 51: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 20 PPI modificada por segunda vez con CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M. ..	58
Figura 52: Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada obtenidas para la espuma de carbono de 100 PPI modificada por segunda vez con CoPc para distintas concentraciones de catecol en una disolución de KCl 0,1 M.....	58
Figura 53: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc por segunda vez. A) Pico de oxidación a +0,3 V. B) Pico de oxidación a +0,6 V. C) Pico de reducción a +0,3 V. D) Pico de reducción a +0,6 V.....	59
Figura 54: Rectas de calibrado de la espuma de carbono de 100 PPI modificada con CoPc por segunda vez. A) Pico de oxidación a +0,3 V. B) Pico de reducción a +0,6 V.....	59
Figura 55: Comparación de voltamperometrías de onda cuadrada para las espumas de carbono de 20 PPI modificadas por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) para concentración de catecol de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M en KCl 0,1 M.....	60
Figura 56: Comparación de voltamperometrías de onda cuadrada para las espumas de carbono de 100 PPI modificadas por primera vez (negro) y por segunda vez (rojo) para concentración de catecol de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M en KCl 0,1 M.....	61
Figura 57: Voltamperometría de onda cuadrada para la espuma de carbono de 20 PPI modificada con ftalocianina de lutecio para una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M.....	62

- Figura 58:** Voltamperometría de onda cuadrada para la espuma de carbono de 100 PPI modificada con ftalocianina de lutecio para una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M.62
- Figura 59:** Comparación de espumas de carbono modificadas con diferente concentración de CoPc, para la medida de una disolución de KCl 0,1 M. A) Voltamperometría cíclica para espuma de 20 PPI. B) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma de 20 PPI. C) Voltamperometría cíclica para espuma de 100 PPI. D) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma de 100 PPI.64
- Figura 60:** Comparación de espuma de carbono de 20 PPI modificada con CoPc y AuNPs para la medida de una disolución de KCl 0,1 M. A) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc. B) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc. C) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con AuNPs. D) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con AuNPs. E) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc + AuNPs. F) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc + AuNPs.65
- Figura 61:** Comparación de espuma de carbono de 100 PPI modificada con CoPc y AuNPs para la medida de una disolución de KCl 0,1 M. A) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc. B) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc. C) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con AuNPs. D) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con AuNPs. E) Voltamperometría cíclica para espuma modificada con CoPc + AuNPs. F) Voltamperometría de onda cuadrada para espuma modificada con CoPc + AuNPs.66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Comparación entre el funcionamiento de la lengua convencional y la lengua electrónica.	8
Tabla 2: Valores de volumen de disolución de catecol 10^{-3} M añadido y concentración utilizados para el calibrado de las espumas de carbono..	28
Tabla 3: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono sin modificar.....	36
Tabla 4: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono modificadas con una disolución de CoPc de 1 g /L.	43
Tabla 5: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono modificadas con una disolución de LuPc ₂ de 1 g /L.....	47
Tabla 6: Valores de límite de detección y sensibilidad para las espumas de carbono modificadas con AuNPs.....	51
Tabla 7: Valores de límite de detección y sensibilidad para las espumas de carbono modificadas con CoPc+AuNPs.	55
Tabla 8: Valores de límite de detección y sensibilidad de las espumas de carbono modificadas con CoPc por segunda vez.....	60
Tabla 9: Coeficientes de variación de la intensidad en el máximo de los picos redox para las espumas de carbono modificadas por primera y segunda vez para una disolución de catecol de $1,81 \cdot 10^{-4}$ M en KCl 0,1 M.	61
Tabla 10: Valores del coeficiente de variación en % para varias medidas realizadas con el mismo sensor a una disolución de catecol 10^{-3} M en KCl 0,1 M.	63
Tabla 11: Comparación de los valores de sensibilidad y límite de detección para los diferentes modificadores de las espumas de carbono.	67

